

Membran Distilasyon (MD) Ayırma Yöntemini Kullanarak Bor İçeren Sulu Çözeltilerden
Bor Giderimi ve Geri Kazanımının Araştırılması

Burcu Tan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2018



Investigation of Boron Removal and Recovery from Aqueous Solutions by Membrane
Distillation (MD) Separation Method

Burcu Tan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

May 2018

Membran Distilasyon (MD) Ayırma Yöntemini Kullanarak Bor İçeren Sulu Çözeltilerden
Bor Giderimi ve Geri Kazanımının Araştırılması

Burcu Tan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Uğur Selengil

Bu Tez ESOGU Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından “201115040” no’lu
proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Mayıs 2018

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Burcu TAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Membran Distilasyon (MD) Ayırma Yöntemini Kullanarak Bor İçeren Sulu Çözeltilerden Bor Giderimi ve Geri Kazanımının Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Uğur SELENGİL

İkinci Danışman : Doç. Dr. Ennil BEKTAŞ

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Belgin KARABACAĞLU

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Halit Levent HOŞGÜN

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Uğur SELENGİL

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Dr. Öğr. Üyesi Uğur Selengil danışmanlığında hazırlamış olduğum “Membran Distilasyon (MD) Ayırma Yöntemini Kullanarak Bor İçeren Sulu Çözeltilerden ve Atık Sudan Bor Giderimi ve Geri Kazanımının Araştırılması” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 16/05/2018

Burcu Tan

İmza

ÖZET

Dünyanın en büyük ve en iyi kalitede bor rezervlerine sahip olan, ülkemiz, ABD'den sonra dünyanın en büyük bor üreticisidir. Bor modern teknolojiye farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu üretim ve kullanım sırasında açığa çıkan çevre problemleri yüzünden sulardan bor giderimi ve değerli bir maden olan borun geri kazanımı üzerine son yıllarda çalışmalar artmıştır.

Membran distilasyon (MD) sistemi diğer yaygın distilasyon sistemlerine göre daha küçük boyuttadır ve daha düşük işletme sıcaklıklarına ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca daha düşük basınçlarda çalıştığından ekipman maliyeti düşer ve prosesin güvenliği artar. Üstelik MD işlemi ile kimyasal madde kullanmadan sulardan kirletici giderimi yapılabilir. Sonuç olarak MD sisteminin maliyeti düşük ve çevresel zararı daha azdır. Membran distilasyon-kristalizasyon (MDC) ayırma yöntemi son yıllarda dikkat çeken yeni bir süreçtir. Bu süreç atık suların arıtımı ve atık sularda bulunan kristal yapıdaki değerli maddelerin geri kazanımı için uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, gözenekli hidrofobik bir membranın her iki yüzeyinde sıvı akımlarla temasta olduğu direk temas MDC sistemi ile sulu çözeltilerden bor giderimi ve geri kazanımı incelenmiştir. pH, besleme derişimi ve besleme sıcaklığının bor giderimi üzerine etkileri incelenerek elde edilen bor kristallerinin analizleri yapılmıştır. En yüksek bor giderimi pH 10'da, 50°C'de, 54 rpm'de %50 olarak bulunmuştur. Atıksu için sadece besleme sıcaklığının etkisi çalışılabilmiştir. Deney sonuçlarına göre 30, 40 ve 50 °C besleme sıcaklıkları için ortalama distilat akıları 13, 16 ve 14 L/ m² st ve bor giderim yüzdeleri ise sırasıyla, % 47, 64 ve 48'olarak bulunmuştur. XRD analizinde sulu çözeltide kristallerin en fazla borik asit ve tinkal yapıların da atıksuda ise Na₂B(OH)₄Cl ve Mg₂B₂O₅ yapılarında olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bor, Membran Distilasyonu, Giderim, Geri Kazanım.

SUMMARY

The largest and the best quality borax reserve in the world is in Turkey and USA. Boron and its compounds are widely used in modern technology. Due to environmental problems appear during production and use; the studies on removal and recovery of boron from wastewater have been increased recently.

Membrane distillation process equipment can be much smaller and the required operating temperatures are much lower than conventional distillation process. Lower operating pressure translates to lower equipment costs and increased process safety. In addition, MD operation allows contaminants removal from water without the use of chemical substance which results in less chemical cost and less environmental impact. MDC separation method is a new attractive process recently. This process has been applied to treatment of wastewater and recovers valuable material in crystal form from wastewater.

In this study, the technique of direct contact MDC process, where the liquid phases are in direct contact with both sides of the membrane, has been studied for the boron removal and recovery from aqueous solution. The effects of various parameters (pH, concentration, temperature of feed) on removal of boron were investigated and the boron crystal was analysed. The maximum boron removal was found to be 50% at pH 10, 50°C and 54 rpm. The temperature of wastewater feed could be studied only. According to the test results, average distillate flux was found to be 13, 16 and 14 L/m²st for 30, 40 and 50 °C, respectively. The percent removal of boron is 47, 64 and 48% with increasing temperature. According to XRD, the crystals in the aqueous solution is observed that boric acid and tincal structure and the the crystals in wastewater mostly appear to be Na₂B(OH)₄Cl and Mg₂B₂O₅ structure.

Keywords: Boron, Membrane distillation, Removal, Recovery.

TEŞEKKÜR

Bu alıőmamın yrtlmesi sırasında bilgilerini, sabırlarını ve desteklerini esirgemeyen danıőmanım, Dr. Öğr. Üyesi Uğur SELENGİL ve ikinci danıőmanım Do. Dr. T. Ennil BEKTAŞ'a, destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme, sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalıőmamı destekleyen, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na da teşekkür ederim.

Burcu TAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.BOR	2
3.MEMBRAN PROSESLERİ	8
3.1 Membran Teknolojilerinin Önemi ve Kullanım Alanları	9
3.2 Membranların Tarihsel Gelişimi	10
3.3 Membranların Sınıflandırılması	12
3.3.1 Membranların gözenek çaplarına göre sınıflandırılması	12
3.3.2 Membran modüllerinin geometrik şekillerine göre sınıflandırılması	13
3.3.2.1 <u>Tabaka çerçeve modülü</u>	13
3.3.2.2 <u>Spiral sargı modülü</u>	13
3.3.2.3 <u>Borusal membran modülü</u>	14
3.3.2.4 <u>Kapiler membran modülü</u>	15
3.3.2.5 <u>Hollow fiber modül</u>	15
3.3.3 Membranların yapısına ve morfolojisine göre sınıflandırılması	16
3.3.4 Membranların malzemesine göre sınıflandırılması	17
3.3.5 Membranların ayırma proseslerine göre sınıflandırılması	18

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4 Membran Distilasyon Prosesi	21
3.4.1 Membran distilasyon tipleri	24
3.4.1.1 <u>Direk temaslı membran distilasyonu (DCMD)</u>	24
3.4.1.2 <u>Hava boşluklu membran distilasyonu (AGMD)</u>	25
3.4.1.3 <u>Süpürme gazlı membran distilasyonu (SGMD)</u>	26
3.4.1.4 <u>Vakum membran distilasyonu (VMD)</u>	26
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	27
5. MATERYAL VE YÖNTEM	32
5.1 Bor Çözeltilisinin Hazırlanması ve Bor Analizi	32
5.2 Deney Düzeneği	32
5.3 Deney Yöntemi ve Ön Çalışmalar	33
5.3.1 Deney tasarımı	34
5.3.2 Başlangıç besleme pH'ının MD verimi üzerine etkisi	39
5.3.3 Besleme sıcaklığının MD verimi üzerine etkisi	40
5.3.4 Besleme derişiminin MD verimi üzerine etkisi	42
5.3.5 Besleme akış hızının MD verimi üzerine etkisi	43
5.3.6 MD sisteminin performans deneyi	44
5.3.7 SEM görüntüleri ve XRD çekimleri	45
5.3.8 Atıksu deneyleri	50
5.3.9 Atıksu ile MD çalışması	53
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR DİZİNİ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bor elementinin genel görünüşü	3
2.2. Bor elementinin kimyasal yapısı	3
3.1. Tabaka-çerçeve membran modülleri	13
3.2. Spiral sarılmış membran modülü	14
3.3. Borusal membran modülü	14
3.4. Kapiler membran modülü	15
3.5. Hollow Fiber Modüller	16
3.6. Membranların morfolojilerine göre sınıflandırılması	17
3.7. Ayırma prosesleri ile ayrımı yapılacak bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	20
3.8. Direkt temas membran distilasyonu (DCMD)	24
3.9. Hava boşluklu membran distilasyonu (AGMD)	25
3.10. Süpürücü gazlı membran distilasyonu (SGMD)	26
3.11. Vakum membran distilasyonu (VMD)	26
5.1. Deney sistemi	33
5.2. MDC ile bor giderimi sisteminde farklı pH'larda elde edilen distilat akısı değerleri	38
5.3. Besleme pH'ı ile distilat akısının değişimi	39
5.4. Besleme pH'ı ile distilat akısının değişimi	40
5.5. Bor giderimine besleme pH'ının etkisi	40
5.6. Besleme sıcaklığı ile distilat akısının değişimi	41
5.7. Bor giderimine besleme sıcaklığının etkisi	41
5.8. Besleme derişimi ile distilat akısının değişimi	42
5.9. Bor giderimine besleme derişiminin etkisi	43
5.10. Besleme akış hızı ile distilat akısının değişimi	44
5.11. Bor giderimine besleme akış hızının etkisi	44
5.12. Distilat akısının zamanla değişimi	45
5.13. 100 ppm, pH 2, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristaller	45
5.14. 100 ppm, pH 2, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristallerin XRD analizi	46
5.15. 1000 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristaller	46
5.16. 1000 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristallerin XRD analizi	47
5.17. 100 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristaller	47
5.18. 100 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristallerin XRD analizi	48
5.19. 250 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristaller	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.20. 250 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristallerin XRD analizi	49
5.21. Sulu bor çözeltisi ile yapılan MDC deneyleri sonunda kullanılmış membranın farklı SEM görüntüleri	50
5.22. Atıksu ile farklı besleme sıcaklıklarında yapılan deneylerde zamana karşı distilat akısındaki değişimler	54
5.23. 30°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin XRD analizi	54
5.24. 30°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin SEM görüntüsü	55
5.25. 40°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin XRD analizi	55
5.26. 40°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin SEM görüntüsü	56
5.27. 50°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin XRD analizi	56
5.28. 50°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin SEM görüntüsü	57
5.29. Atıksu ile yapılan MDC deneyleri sonunda kullanılmış membranın SEM görüntüsü	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler	3
2.2. Bitkilerin bor mineraline karşı dayanıklılıklarına göre sulama suyu sınıflandırılması	5
3.1. Membran ayırma proseslerinin sürücü kuvvete göre sınıflandırılması	19
3.2. Membran sürücü kuvveti, konsantre ve süzüntüye bağlı olarak ayırma proseslerinin özellikleri	21
5.1. Parametrelerin gerçek ve kod değerleri	35
5.2. Deneysel tasarım matrisi	35
5.3. Tasarım matrisi	36
5.4. Model katsayılarının değerleri	37
5.5. Başlangıç pH'nın bor giderimi üzerine etkisi	38
5.6. Atıksuyun karakterizasyonu	51
5.7. $Al_2(SO_4)_3$ ile çöktürme deneylerinde pH' ın etkisi	52
5.8. $Ca(OH)_2$ ile çöktürme deneylerinde pH' ın	52
5.9. Ön çöktürme deneyleri I	52
5.10. Ön çöktürme deneyleri II	52
5.11. Ön çöktürme deneyleri III	53
5.12. Ön çöktürme deneyleri IV	53

SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
%	Yüzde
Å	Angström
Gr,g	Gram
kg	Kilogram
km ³	Kilometreküp
L	Litre
m ²	metrekare
mg	Miligram
°C	Santigrat derece
ppm	Milyonda bir
st	Saat
µm	Mikrometre

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AGMD	Hava boşluklu membran distilasyonu
AKM	Askıda katı madde
DCMD	Direk temaslı membran distilasyonu
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MD	Membran distilasyon
MDC	Membran distilasyon kristalizasyon
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
RO	Reverse osmoz
SEM	Taramalı elektron mikroskopu

SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar****Açıklama**

SGMD	Süpürme gazlı membran distilasyonu
TO	Ters osmoz
UF	Ultrafiltrasyon
VMD	Vakum membran distilasyonu
XRD	X Işını difraktometresi



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bor mineralleri, bileşikleri ve türevlerinin üretimi sırasında ve borun birçok endüstriyel alanda kullanımı sonucunda oluşan atık sulardan dolayı çevresel sorunlar yaşanmaktadır. Bir bor ürünü bazı durumlarda başka bir bor ürününün yerini tutabilmesine rağmen, bugün için bor bileşiklerinin görevini aynı kalitede ve ucuzlukta görebilecek diğer bir ikame malzemesi yoktur. Bor bileşiklerinin kullanımı yaygınlaştıkça, beraberinde çevre problemlerini de getirmektedir. Sulama suyu olarak jeotermal suların kullanımı, yüksek bor içeriği sebebiyle çevreye olumsuz etkide bulunmaktadır. Borun endüstri alanındaki kullanımlarının çevreye etkisi incelendiğinde, uygulanan yöntemlerin ortaya çıkardığı atık ürünler zehirlilik, parlayıcılık ve kirlilik gibi olumsuzluklarla karşılaşmaktadır. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde sulama suyu olarak kullanılabilen II. sınıf sular için bor seviyesi 0,3-1 mg/L, içme suyu olarak kullanılabilen I. kalite sınıf suda ise bor seviyesi 1 mg/L sınır değerler olarak verilmiştir. Maden sanayi atık sularının alıcı ortama deşarj standartlarında bor için sınır değer 500 mg/L olarak verilmektedir. Bu çalışmada sulu çözeltiden ve gerçek atık sudan bor giderimi ve geri kazanımı için MDC ayırma yöntemi incelenmiştir.

Sulardan ve atık sulardan bor giderimi için kullandığımız MDC yöntemi, geleneksel ayırma yöntemlerine göre alternatif olan nispeten yeni bir teknolojidir. Membran distilasyon-kristalizasyon süreci, diğer ayırma süreçlerine göre daha düşük sıcaklıklarda ve hidrostatik basınçlarda çalışan, gözenekli hidrofobik bir membrandan sadece buhar moleküllerinin taşındığı ısıl yürütücülü ve kristalizatör içinde aşırı doymun koşula ulaşmış besleme çözeltisinden minerallerin kristaller halinde geri kazanıldığı yeni bir yöntemdir. Eti Maden Kırka Bor Tesisleri'nde toplam yaklaşık 400.000 ton/yıl bor içeren atık su açığa çıkmaktadır. Çevre problemi yaratan bu atıklar aynı zamanda yüksek oranda stratejik öneme sahip bor mineralini de içermektedir. Bu çalışmada, Membran distilasyon-kristalizasyon yöntemi ile bu sulardan bor giderimi gerçekleştirilirken aynı zamanda atık suyun içerdiği bor, kristaller halinde geri kazanılmaya çalışılmıştır.

2. BOR

Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Humphry Davy tarafından borik asitin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. On sekizinci yüzyılın ortalarında İtalya'nın Toskana bölgesinde sıcak sulardan borik asit elde edilmiştir. 1852 yılında ise endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği Şili'de başlamıştır. 1864 yılına gelindiğinde Kaliforniya'daki tuzlu göllerde borun varlığı belirlenmiş ve üretime geçilmiştir (Uçar, 1989; Yılmaz, 2002).

Bor birçok toprak ve bitkide eser miktarda bulunmaktadır ve sadece yoğun bir şekilde birkaç coğrafi bölgede bulunur. Bor mineralleri bileşiminde bulunan kalsiyum, magnezyum, sodyum vb. bileşenlere göre isim alır. 200'den fazla bilinen bor minerali olmasına rağmen, ekonomik değeri olan ve geniş şekilde yararlanılan bor mineralleri birkaç tanedir (Kırıçoğlu, 1999).

Bor içeren birçok mineral bulunmaktadır, fakat bu minerallerin bir kısmı ticari değere sahiptir ve uluslararası pazarlarda işlem görür. Bir borat anyonu, metalik bir katyon ya da hidrojenle birleşerek bu mineralleri oluşturur. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu ülkeler Çizelge 2.1'de verilmiştir (Üçbaş, 1990).

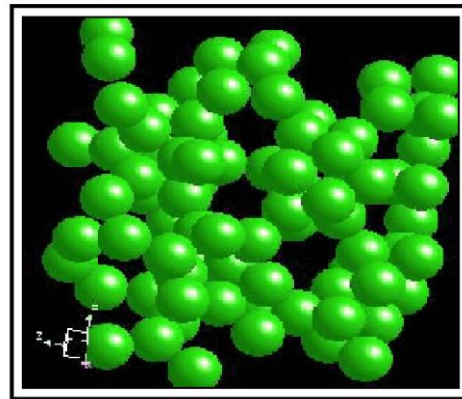
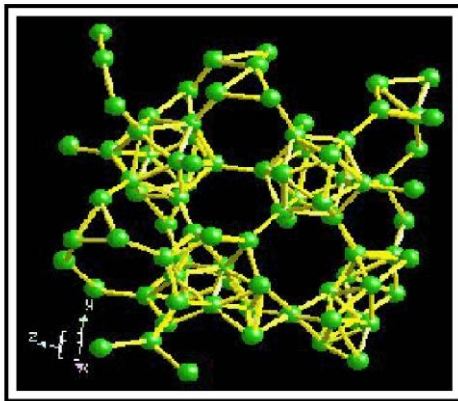
Türkiye, dünyanın en büyük bor yataklarına sahiptir. Hesaplanan rezerv en az 700 yıllıktır ve bu rezerv dünya rezervinin %70'ini kapsamaktadır. Ülkemiz dışında ABD ve Arjantin'de hatırı sayılır miktarda bor üretimi mevcuttur. Ancak ülkemiz bor açısından bu ülkelere göre çok şanslıdır. Zira ABD ve Arjantin bor yatakları And Dağları'nın 3500 m yüksekliklerinde krater göllerindedir. Bu nedenle işletme maliyetleri çok yüksek olup, ton başına 350 dolar civarındadır. Ülkemiz bor yatakları ise Balıkesir Bigadiç, Kemalpaşa, Susurluk/Demirkapı-Sultançayır, Manyas, Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka (dünyanın en büyük rezervi 1 milyar ton) yörelerinde olup, tamamen yüzeyde ve yaşanılan seviyededir (Erdoğan, 2003)

Çizelge 2.1 Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler (TMMOB, 2002)

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	B ₂ O ₃ (%)	Bulunduğu Ülkeler
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	Türkiye-ABD-Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51	ABD-Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	Türkiye-ABD-Meksika
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43	Türkiye-ABD
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	ABD
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	Kazakistan-Çin
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₉ .7H ₂ O	49,8	Türkiye
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ .2H ₂ O	26,7	Kazakistan-Rusya
Borik asit (Sasolit)	H ₃ BO ₃	56,3	İtalya



Şekil 2.1 Bor elementinin genel görünüşü



Şekil 2.2. Bor elementinin kimyasal yapısı

Bor; otomobil camları, laboratuvar cam malzemeleri, uçak camları, ileri teknoloji camları, bor camları, pyrex, optik camları, borosilikat camları (kamera ve mercek camı), saf silikat camları (borosilikat camının ısı ve kimyasal işlemlere tabi tutulmasıyla, silis dışında tüm bileşenlerin ayrılmasıyla elde edilir), pencere camı vb. ürünlerde kullanılır. Ayrıca bordan elde edilen cam elyafı inşaat sektöründe yalıtım malzemesi olarak kullanılmakta olup Avrupa ve Amerika'da oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Son yıllarda hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınav elyaf vb. malzemelerde kullanılmasında ve kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Bu nedenle sertleşmiş plastikler otomobil ve uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metallerin yerine kullanılmaya başlanmıştır.

BNTC (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır ve özellikle beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yardımcı ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca bor osteoporoz ve menopoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride kullanılmaktadır. Bunların dışında bor, kimya sanayilerinde, tarımda, seramik sanayilerinde deterjan yapımında, nükleer teknolojilerde, metalurjide, otomobil üretiminde, gemi yapımında ve diğer alanlarda kullanılmaktadır (Çinkı, 2001).

Bor, bitkilerin gelişmesi için gerekli ve önemli bir elementtir. Fakat suda fazla bulunması halinde bitki gelişmesi için zararlı olur, hatta bitkiyi öldürür. Mikrobeyici olarak sulama suyunda 0,5 mg/L'ye kadar bor bulunması gerekirken, bora karşı çok hassas bitkiler için zararlı olabilmektedir. En az etkilenen bitkiler için ise 4 mg/L' nin üstü zararlı olmaktadır. Bitkilere zararlı etkiyi verecek bor miktarı aynı zamanda toprak kalitesinden, drenaj kolaylığından ve iklimsel değişimlerden etkilenmektedir (Nadav, 1999).

Sulama sularında 1 mg/L sınır derişim olarak önerilmektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde ise sulama suyu olarak kullanılabilen II sınıf sular için 1 mg/l sınır değeri olarak verilmişse de bora hassas bitkilerin sulanmasında bu değerin 0,3 mg/l' ye düşürülebileceği belirtilmiştir (Anonim, 2004). Çizelge 2.2'de bitkilerin bor mineraline karşı dayanıklılıklarına göre sulama suyu sınıflandırılması verilmiştir.

Bitkiler için zararlı etkileri olan borun insan ve hayvanlara karşı etkisi daha azdır. Hayvanlar için öldürücü miktarın hayvan türüne göre 1-2 ile 3,45 g/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Balıkların daha yüksek derişimleri tolere edebileceği, 5000 mg/l borun alabalıkta sadece derinin koyulaşmasına neden olduğu veya küçük tatlı su balıklarında hiçbir etki yapmadığı ileri sürülmüştür (Kalafatoğlu vd., 1997).

Çizelge 2.2 Bitkilerin bor mineraline karşı dayanıklılıklarına göre sulama suyu sınıflandırılması (Anonim, 1991)

Sulama suyu sınıfı	* Duyarlı bitkiler (mg/l)	** Orta derecede dayanıklı bitkiler (mg/l)	*** Dayanıklı bitkiler (mg/l)
1	<0,33	<0,67	<1,0
2	0,33-0,67	0,67-1,33	1,0-2,0
3	0,67-1,0	1,33-2,0	2,0-3,0
4	1,0-1,25	2,0-2,5	3,0-3,75
5	>1,25	>2,5	>3,75

* Örnek: Ceviz, limon, incir, elma, üzüm ve fasulye

** Örnek: Arpa, buğday, mısır, yulaf, zeytin ve pamuk

*** Örnek: Şeker pancarı, yonca, bakla, soğan, marul ve havuç

İnsanlar tarafından başta meyve ve sebzeler olmak üzere yiyecek ve içecekler yoluyla günde 10-20 mg bor vücuda alınabilmektedir. Su veya yiyecekler yoluyla alınan bor kısa sürede vücut tarafından soğrulmakta ancak vücutta birikmeden hemen dışarı atılmaktadır. Bor ve borik asidin kısa sürede yetişkin insanlara yaptığı etkilerin incelendiği bir araştırmada uygulanan 22,5 mg/kg borun derinin pul pul dökülmesine ve merkezi sinir sisteminde ve karaciğer fonksiyonlarında bozulmalara sebep olduğu belirtilmiştir (Kırışoğlu, 1999).

Borun insan vücudu için çok yararlı etkileri olduğu da belirlenmiştir. Düşük düzeyde bor içeren bir diyetin günde 3 mg borla takviye edilmesi başlıca minerallerin ve kemiklerle ilgili hormonların metabolizmasını olumlu etkilemiştir. Borun kalsiyum ve D vitamini olmak üzere vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynadığı, kalsiyum ve magnezyumun azalmasını önleyerek kemik yapısını koruduğu belirlenmiştir. Ayrıca

çocukların öğrenme yetenek ve okul becerilerinin artmasına katkıda bulunduğu bilinmektedir (Cantürk, 2002).

İçme sularında borun bulunması genellikle canlılar için zararlı görülmektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde doğrudan içme suyu olarak kullanılabilecek I. su kalite sınıfına giren suda bor için izin verilen sınır değer 1 mg/l' dir. İçilebilir sularda (TSE 266, 1984) bor için bir sınırlama getirilmemiştir. Aynı şekilde 18 Ekim 1952 gün ve 8236 sayılı Resmi Gazete' de yayınlanan "Gıda Maddeleri ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazımın Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük" de de içme ve kaynak sularında bor için bir sınırlama yoktur (Kalafatoğlu vd., 1997).

Bor normal olarak suda borik asit ve boraks iyonları halinde bulunur. Borik asit, çok zayıf ve özel yapıya sahip monobazik bir asit olup, sulu çözeltide proton vermez fakat elektron alır ve OH⁻ iyonlarını tutar.



Borik asidin oluşumu süresince, B³⁺ kanyonları oksijeni çekerler ve bu çekimin sonucu olarak O-H bağları kırılır ve BO₃³⁻ anyonu oluşur. B³⁺ kanyonunun yarıçapı çok küçüktür (0,23 Å) ve bu yüzden doğada serbest halde bulunmaz. Oksijene karşı büyük çekimden dolayı borun oksijenli bileşikleri boldur.

Bor oluşumları suyun pH'ına bağlı olarak değişir. Asidik sularda (pH<6) B(OH)₃ baskındır (Barth, 2000; http2). Tetra-penta-hegza ve diğer poliboratlara doğal ve alkali sularda rastlanır. Orta pH'lı çözeltilerde alkali metalik boratların çözünmesi diğerlerine göre daha hızlıdır ve genelde boratların çözünme hızı sıcaklık arttıkça artar. Borik asit soğuk sulara göre sıcak sularda daha hızlı çözünür.

Yeraltı sularında bor özellikle soda ile çok bulunabilir. Diğer taraftan Ca²⁺, Mg²⁺ ve Cl⁻ içeren sularda bu kadar çok bulunmaz. Bazı termal sular ve volkanik kaynaklar bol miktarda bor taşır. Genellikle volkanik gazlar ve çökelti bor içeriği olarak zengindirler. Böyle sularda 4-36 mg/l arasında bor saptanabilir. Deniz sularındaki bor nehirlerle,

volkanlarla beslenir, kil mineralleri ve biyolojik aktiviteler çökmesine neden olur (Badruk, 1998; Balkı, 1982; Vengosh, vd., 1999; Jyo, vd., 2001).

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesinde 930000 ton/yıl ürün kapasitesi bulunmaktadır. Bu işletmede üretilen ürünler tinkal, boraks pentahidrat, susuz boraks ve kalsine tinkaldir. Bu işletmede ocaklardan çıkarılan bor madeninin ilk yıkama işleminde kullanılan su ve diğer işlemlere tabi tutulduktan sonraki aşamalarda çıkan su çöktürme havuzlarına gönderilerek havuzlarda bekletilmektedir. 7 adet çökeltme havuzu mevcuttur. Atık göletleri tesislerden çok daha fazla alan kaplamaktadır. Yağışlara bağlı olarak göletlerin taşıdığı tarım arazilerine zarar vermemesi için işletmeyi çevreleyen bir drenaj kanalı ile buna bağlı tali bir su toplama göleti mevcut olup, burada toplanan sular bir pompa vasıtasıyla atık göletlerine verilmektedir. Bu çalışma için 2 numaralı havuzdan numune alınmıştır.

3. MEMBRAN PROSESLERİ

Dünya yüzeyinin neredeyse üçte ikisi suyla kaplı olmasına rağmen, sadece %0,3'lük bir kısmı içilebilir sudur. Geri kalan %99,7'lik kısmı ise deniz suyu, buzullar ve su buharından oluşmaktadır. İnsan vücudunun %60'ı sudan oluşmaktadır ve bunun yanı sıra, diğer canlıların da yaşamak için temiz suya ihtiyacı bulunmaktadır. Su temel olarak insani tüketim amaçlı kullanılabilirdiği gibi ayrıca tarım ve endüstride de önemli bir yere sahiptir.

Hızlı nüfus artışı, aşırı sanayileşme, artan kuraklık ve aşırı tüketim ile birlikte tatlı su kaynakları küresel ölçekte hızla tükenmektedir. Bu problem özellikle ülkemizin de coğrafyasında bulunduğu Balkanlar ve Orta Doğu'da son yıllarda daha da önemli hale gelmekte ve sahip olunan su kaynakları ülkeler arasındaki stratejik ilişkiler ve pazarlıkların ana unsurlarından biri olmaktadır (Koyuncu vd., 2018).

Birleşmiş milletler, suya erişimi ülkelerin doğrudan refah düzeyi ile bağdaştırmakla kalmayıp, temiz suya erişim ile küresel sağlık, gıda güvenliği, eğitim ve küresel ısınmayı da ilişkilendirmiştir (Koyuncu vd., 2018)

Küresel su ihtiyacı 2000 yılında 3500 km^3 iken 2050 yılına gelindiğinde yaklaşık %55 artış göstererek 5500 km^3 'e ulaşması beklenmektedir. Bu artış başlıca endüstri, elektrik ve evsel tüketimdeki artışlara bağlanmaktadır.

Artan talebe karşılık tatlı su kaynaklarını yenileyip arttırmak teknik ve ekonomik açıdan sınırlayıcı olduğu için sürdürülebilir kalkınmayı sağlayabilecek değişik pratik çözümlere ihtiyaç vardır. Bu bağlamda, temiz su kaynaklarını korumanın ilk yolu atık suları geri kazanma ile başlar düşüncesi ile arıtılmış atık suların geri kazanımı ve birçok değişik amaçlı geri kullanımı için son yıllarda çalışmalar ve uygulamalar arttırılmıştır. Atık suların geri kullanımı ile hem tatlı su kaynaklarının tüketimi azaltılmakta hem de deşarj edilen arıtılmış atık suların çevresel etkileri en aza indirilebilmektedir.

Sonuç olarak, yakın zamanda temiz su kaynaklarının nüfus artışına bağlı olarak ihtiyacı karşılayamama olasılığı, evsel ve endüstriyel alanlarda oluşan atık suyun alternatif bir su kaynağı olarak değerlendirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Bu nedenle, var olan temiz su kaynaklarımızın stratejik yönetimi; atıksu arıtımı, geri kazanımı ve yeniden kullanımını da kapsayacak nitelikte olmalıdır. Yüksek kalitede su eldesi ve geri kazanımdaki üstünlüklerinden dolayı membran prosesler su geri kazanım sektöründe en önemli teknolojilerin başında gelmektedir. (Koyuncu vd., 2018)

3.1 Membran Teknolojilerinin Önemi ve Kullanım Alanları

Membran, iki homojen faz arasındaki seçici geçirgen bariyer olarak tanımlanmaktadır. Seçicilik ve özelliğine göre çeşitli kirleticiler için bariyer olması dolayısıyla önemli bir ayırma malzemesidir. Bu malzemenin kullanılmasıyla geliştirilen sistemlerin çıkış suyu kalitesinin çok iyi olması, az yer kaplamaları, az inşaat gerektirmesi, otomasyona olanak tanınması ve çok az kimyasal kullanılması önemli üstünlükler sunmaktadır (Koyuncu vd., 2018).

Membranlar genel olarak içme suyu, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında, gazların ayrılmasında, elektrokimyasal proseslerde, biyomedikal alanda kan ve idrarın diyalizi, oksijen kazandırılması, membran bazlı sensörlerde, kontrollü ilaç salınımı vb. gibi alanlarda kullanılmaktadır. Sonuç olarak membranların uygulama alanları aşağıda özetlenmiştir (Aslan, 2016; Ravanchi vd., 2009; Bodzek vd., 2012; Baker,2012):

- İçme suyu arıtımında
- Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında ve yeniden kullanımında
- Tuzlu su arıtımında
- Deniz suyundan içme suyu eldesinde
- Gaz ayırımında
- Sertlik, organik madde, mikrokirletici vb. gideriminde
- Proses suyu eldesinde
- Biyoenerji, biyogaz üretiminde
- Metal giderimi ve geri kazanımında
- Yarı iletken üretimi ve enerji sektörleri için yüksek saflıkta su eldesinde

- Yiyecek ve içecek sektöründe (süt ve peynir üretimi, bira, şarap ve alkollü içki üretiminde)
- Petrol endüstrisinde olefin/parafin ayrımı, fenol ve aromatik bileşenlerin geri kazanımında, dehidrojenasyonda
- Hemodiyaliz, kan oksijenatörleri, plazma ayrımı, kontrollü ilaç taşınımı vb. gibi medikal uygulamalarda
- Bakteri/virüs ayırmada
- Protein ve enzim ayrımı ve geri kazanılmasında
- Protein çözeltilerinin yoğunlaştırılmasında

3.2 Membranların Tarihsel Gelişimi

Membran teknolojisi, yaklaşık 50 yıldır aktif olarak çok farklı endüstri alanlarında kendine yer bulmaktadır. Ayrıca polimer kimyası, elektrokimya, kimya mühendisliği, çevre mühendisliği ve malzeme mühendisliği gibi bilim ve mühendislik konularında da membran teknolojileri aktif olarak çalışılmaktadır (Lonsdale, 1982).

Membran olayının şematik çalışmaları, on sekizinci yüzyıl filozof bilginlerine kadar uzanmaktadır. Örnek olarak, Abbe Nolet “osmoz” kelimesini bulmuş ve 1748’de zar boyunca suyun geçirgenliğini tanımlamıştır. On dokuzuncu yüzyıl boyunca ve yirminci yüzyılın başlarında, membranların endüstriyel ve ticari uygulamaları bulunmamaktadır fakat fiziksel/kimyasal teorileri geliştirmek için laboratuvar aracı olarak kullanılmıştır. Örnek olarak, 1887’de van’t Hoff’un sınır yasasını geliştirmek için kullandığı membranlar Traube ve Pfeffer tarafından kullanılmış, çözeltinin osmotik basınç ölçümleri ideal seyreltik çözeltilerin davranışlarını açıklamaktadır. Bu çalışma doğruca van’t Hoff denklemine yol göstermektedir. Aynı zamanda, mükemmel bir seçici yarı geçirgen membran kavramı, gazların kinetik teorisinin gelişiminde Maxwell vd. tarafından kullanılmıştır (Baker, 2012).

20. yy başlarından itibaren membran bilimi ve teknolojisi yeni bir aşamaya geçmiştir. Bechold, konsante asetik asit içerisinde nitroselüloz çözeltisi kullanarak ilk sentetik membranları üretmiştir. Bu membranların geçirgenlikleri asetik asit ve nitroselüloz oranları değiştirilerek ayarlanmıştır. Ters osmozun öncüsü olacak çalışmaları ilk kez

Manegold, Michealis ve McBain gibi araştırmacılar 1920'lerde selofan ve selüloz-nitrat malzemeleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Tuz veya elektrolit çözeltileri, bu membranlardan basınç altında geçirilmiş, süzüntüde beslemeye göre daha az miktarda çözünmüş madde elde edilmiştir (Lonsdale, 1982). 1944 yılında ilk kez fonksiyonel hemodiyaliz cihazı üretilerek membranlar ilk kez büyük ölçekte biyomedikal alanda kullanılmıştır (Kolff, 1944).

1950'li yıllara kadar membranların pratikteki uygulamaları çok fazla bulunmamaktaydı. Bu yıllardan sonra membranlar bilimsel olarak geliştirilmesinin yanında, uygulamaya yönelik olarak da gelişmeye başlamıştır. Polimer kimyasındaki gelişmeler sayesinde özel taşınım özelliklerine sahip, mükemmel mekanik ve ısı dayanımları olan sentetik polimerlerin geliştirilmesine olanak sağlamış olup, yeni membranların üretilmesi gerçekleşmiştir. Bu dönem içerisinde membran taşınım özellikleri, termodinamik olarak geri dönüştürülemez proseslere bağlı olarak açıklanmıştır. Ayrıca, çözelti difüzyon modeli gibi membran taşınım modeli de geliştirilmiştir (Merten, 1996). Membran bilim ve teknolojisine yönelik en büyük gelişmelerden birisi, selüloz asetat bazlı yüksek tuz tutunumu ve akıya sahip, orta seviyede hidrostatik basınç gerektiren ters osmoz membranlarının üretilmesi olmuştur (Reid, 1959; Loeb ve Sourirajan, 1964). Denizden içme suyu elde edilebilmesine yönelik en büyük gelişme bu sayede yaşanmıştır.

1970 ve 1980'li yıllarda elektrodializ, pervaporasyon ve gaz ayırımı konularında gelişmeler yaşanmıştır. Yakın zamanda ise kontrollü ilaç salınımı, yakıt hücreleri ve pillerde enerjinin dönüşümü konularında membranlar kullanılmaya başlanmıştır. 2000'li yıllarda ise nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte membran özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla nanopartikül eklentili kompozit membranların üretilmesi gerçekleşmiştir. Mevcut membranlar, büyük ölçüde sınırlarına ulaşmıştır. Bu amaçla, düşük basınçta işletilebilen, yüksek akı ve geçirgenliğe sahip biyomimetik yaklaşımlar kullanılarak membranların geliştirilmesine başlanmıştır. Membran konusunda ağırlık, membran üretiminin yanında proses geliştirilmesine, uygulama ve uzun süreli işletme deneyimi üzerine olmuştur. Ayrıca membran kontaktörlerinin ve membran reaktörlerinin kullanılmasına yakın geçmişte başlanmış ve bu konudaki çalışmalar artık görülmektedir. (Strathmann vd., 2006).

3.3 Membranların Sınıflandırılması

3.3.1 Membranların gözenek çaplarına göre sınıflandırılması

Membranlar gözenek çaplarına göre mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) olmak üzere dört ana sınıfa ayrılmaktadır. Gözenek çaplarına göre ayırma özellikleri de değişmektedir.

MF membranlarının gözenek çapları 0,05 ile 2,0 μm arasında değişmektedir. Bu aralıkta gözenek çaplarına sahip MF membranları askıda katı madde, bulanıklık, bakteri, partikül ve benzeri maddelerin gideriminde oldukça etkilidir. MF membranlarının kullanımı ile ilgili detaylı bilgi sonraki bölümlerde verilmiştir.

UF membranlarının gözenek çapları “gözenek çapı” kavramı yerine, genelde moleküler ağırlık engelleme sınırı ifadesi kullanılmaktadır. UF membranları protein, enzim, virüs, organik madde ve benzerleri ayırma kapasitesine sahiptirler.

NF membranlarının gözenek çapları 0,005 ile 0,001 μm aralığında değişmektedir. Bu membranlar çift değerlikli tuzlar, organik boya, pestisit, sertlik ve benzeri parametrelerin gideriminde oldukça etkindirler. Ters osmoz membranları (TO) ise daha çok gözeneksiz yapılar olarak tanımlanmaktadır. TO membranları ise tek değerlikli tuzları, metal iyonlarını ve benzeri maddeleri ayırma kapasitesine sahiptir.

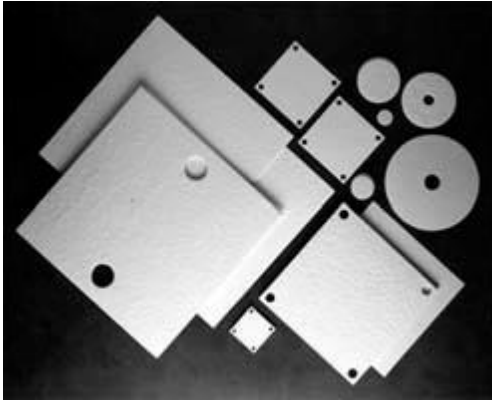
Gözenek boyutu farklılığı membranların uygulama alanını sınırlamamaktadır. Örneğin MF membranı gözenek boyutu açısından en yüksek gözenek boyutuna sahip membranlardır. Fakat sadece mikrofiltrasyon uygulamasında kullanılabilir diye bir kısıtlama yoktur. Örneğin membran distilasyonu prosesinde hidrofobik mikrofiltrasyon membranları kullanıldığı bilinmektedir. Benzer şekilde ters osmoz membranları da ileri osmoz prosesinde kullanılmaktadır.

3.3.2 Membran modüllerinin geometrik şekillerine göre sınıflandırılması

Membranların modül olarak adlandırılan cihazlara yerleştirilmesi gerekmektedir. Membran prosesleri için tercih edilen membran konfigürasyonları, tabaka-çerçeve (plate-frame), spiral sarılmış (spiral wound), borusal, kapiler ve hollow fiber (içi boş fiber) membran modülleridir.

3.3.2.1 Tabaka-çerçeve modülü

Bu modüller küçük ölçekli uygulamalar için geliştirilmiştir ancak alternatifleriyle karşılaştırıldığında pahalıdır. Tabaka-çerçeve membran modülleri, dairesel veya kare levhalar ile destekleyiciler arasında sandviç şeklinde yerleştirilen düz tabaka membranlardan oluşmaktadır (Şekil 3.1). İç kısımdaki tabaka gözenekli olup, permeat için akım kanalları mevcuttur. Destekleyiciler, besleme için akış kanalı oluşturur. Besleme düz tabakadan akarak bir tabakadan diğerine geçer. Günümüzde elektrodializ ve pervaporasyon uygulamalarında ve sınırlı sayıda TO ve UF sistemlerinde kullanılmaktadır (Alkhudhiri et al., 2012; Salt ve Dinçer, 2006; Onsekizoğlu, 2010).

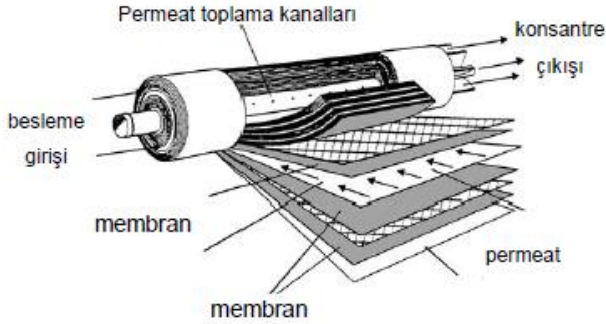


Şekil 3.1 Tabaka-çerçeve membran modülleri

3.3.2.2 Spiral sargı modülü

Spiral sarılmış membran modüllerinde, besleme akış kanalı, membran ve gözenekli destekleyici zarflanarak gözenekli merkezi permeat toplama tüpü etrafına sarılmıştır. Besleme tüp boşluğunda aksenal yönde taşınmaktadır. Permeat ise merkezdeki boruya

doğru radyal yönde hareket etmektedir (Şekil 3.2). Başlıca uygulaması TO'dur. (Salt ve Dinçer, 2006; Onsekizoğlu, 2010).



Şekil 3.2 Spiral sarılmış membran modülü

3.3.2.3 Borusal membran modülü

Bu türdeki membran modülleri tüp şeklinde ve uzun süredir bilinmektedir. Dizaynı basit ve kolaydır. Tubular membranlar bir destek içine yerleştirilmiş borular veya bir destek içine yerleştirilmiş tek boru şeklinde dizayn edilmektedir (Şekil 3.3). Bu modül sisteminin avantajları besleme çözeltisi akış hızının kolayca ayarlanması ve besleme ve ürün kanallarının mekanik olarak kolayca temizlenmesidir. Ancak bu modülde basınç kaybı yüksek, verimlilik düşüktür. (Salt ve Dinçer, 2006; Onsekizoğlu, 2010 tez, Kitiş vd., 2009).



Şekil 3.3 Borusal membran modülü

3.3.2.4 Kapiler membran modülü

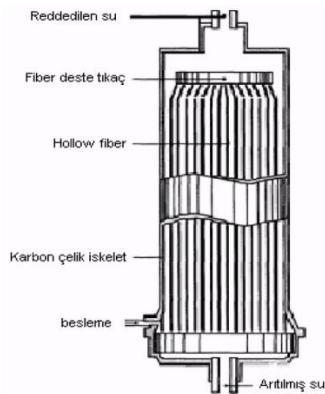
Kapiler membran modüllerinde ise şekil 3.4’de görüldüğü gibi tubular membranlara kıyasla daha fazla sayıda ancak küçük membran çapına sahip olan borular paralel bir biçimde destek materyali içerisine sıralanmıştır (Onsekizoğlu, 2010).



Şekil 3.4 Kapiler membran modülü

3.3.2.5 Hollow fiber modül

Hollow fiber membran modüllerinde de tubular ve kapiler membran modüllerine benzer bir konfigürasyon bulunmakla birlikte, membran borularının çapları farklılık göstermektedir. Hollow-fiber membran modülleri ayrı ayrı lifler halinde bir kartuşa yerleştirilmiş küçük çaplı çok sayıda membranlardan ibarettir (Şekil 3.5). Besleme akımının nispeten temiz olduğu durumlarda kullanılır. Deniz suyundan temiz su eldesinde de bu tip modüller kullanılmaktadır. En büyük avantajı yüksek yoğunluk ve düşük enerji emilimidir. Diğer taraftan kirlenme eğilimi yüksektir, temizlenmesi ve korunması zordur (Alkhudhiri vd., 2012; Salt ve Dinçer, 2006; Onsekizoğlu, 2010).



Şekil 3.5 Hollow Fiber Modüller

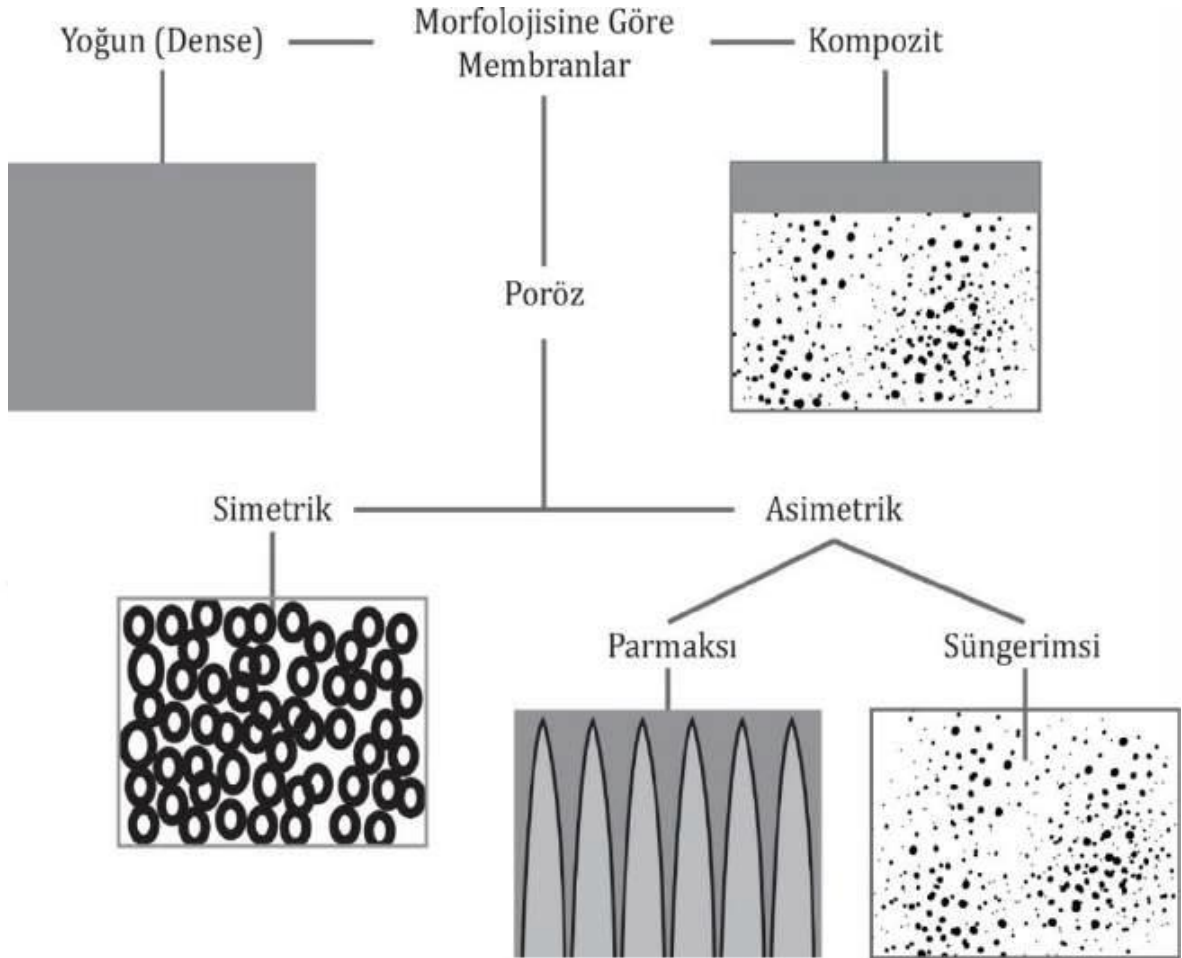
3.3.3 Membranların yapısına ve morfolojisine göre sınıflandırılması

Dışarıdan bakıldığında oldukça düzgün (üniform) görünen membranların yapısına, ileri görüntüleme teknikleri ile bakıldığında çok farklı yapılar gözlenebilmektedir. Bu morfolojiler membranların sınıflandırılmaları ve performansları açısından önem arz etmektedir.

Membranlar morfolojilerine göre yoğun, gözenekli ve kompozit olmak üzere temelde üç sınıfa ayrılmaktadırlar (Şekil 3.6). Yoğun membranlarda su akışı oldukça düşük olup, daha çok ters osmoz ve gaz ayırma membranlarında bu yapılar kullanılmaktadır.

Gözenekli membranlar, yüzeyinde veya iç yapılarında gözenekler içermektedir. Yoğun membranlar gibi çok sıkı polimer yapısında değildirler. Gözenekli membranların içerisindeki gözenekler simetrik veya asimetrik boyut dağılımında olabilir. Simetrik gözenekli membranlarda membranın her bölgesindeki gözenekler eşit büyüklüktedir ve membranın yanal kesiti boyunca neredeyse bütün gözenekler sabit çapa sahiptir. Asimetrik gözenekli membranlarda ise alt tabakadan yüzey tabakasına doğru gidildikçe gözeneklerin çapları azalmaktadır.

Morfolojik açıdan kompozit sınıfa giren membranlar, alt kısımda gözenekli yapıda olup suyla temas eden üst yüzey kısmında yoğun yapıdadırlar. İnce film kompozit membranlarda iki farklı katman yer almaktadır. Katmanlardan biri gözenekli yapıda olup, destek tabakası kısmını oluştururken, diğeri gözeneksiz bir tabakadır ve üst katmanı oluşturmaktadır. Gözenekli destek tabakası genellikle seçici değildir, yüksek gözenekliliğe sahiptir. Gözeneksiz üst katman ise yüksek seçiciliğe sahiptir. Deniz suyu desalinasyon (tuzsuzlaştırma) işleminde membran sistemlerinin artık konvansiyonel hale gelmesinin en önemli etkenlerinden biri de ince film kompozit membranlardır.



Şekil 3.6 Membranların morfolojilerine göre sınıflandırılması

3.3.4 Membranların malzemesine göre sınıflandırılması

Membran üretimi için malzeme seçimi temel olarak ayırma oranı, istenilen membran morfolojisi ve işletme koşulları gibi parametrelere bağlıdır. Ayrıca bunların yanında maliyet, kimyasal dayanım ve mekanik kuvvet, dikkate alınan diğer önemli parametrelerdir (Saleh ve Gupta, 2016). Tüm membranların ayırma proseslerinde, en önemli kısım membran filtrenin kendisidir. Bu sebeple değişik yapı ve fonksiyonellikte çok çeşitli malzemelerden membranlar üretilmiştir. Membran üretiminde kullanılan malzemeler genellikle üç sınıfa ayrılmaktadır.

- Sentetik ürünler : Pek çok polimer ve elastomerler
- Modifiye doğal ürünler : Selüloz bazlı malzemeler
- İnorganikler : Seramik ve metaller

Bu malzemelerin membran üretiminde kullanımına göre membranlar üç sınıfa ayrılmaktadır:

- Organik : Sentetik ve modifiye doğal ürünler kullanılır
- İnorganik : İnorganik malzemeler kullanılır
- Kompozit : Organik-organik, organik-inorganik, inorganik-inorganik karışımlar

Membran üretiminde kullanılan bir malzemenin etkili bir ayırma prosesi sağlayabilmesi için ideal olarak aşağıdaki özellikleri içermesi gerekmektedir:

- Yüksek kimyasal dayanım
- Yüksek mekanik dayanım
- Yüksek termal dayanım
- Yüksek geçirgenlik
- Yüksek seçicilik veya tutma oranı
- Uygun maliyet

3.3.5 Membranların ayırma proseslerine göre sınıflandırılması

Ayırma proseslerinde bir membran, besleme ve süzüntü faz akımları arasında yerleştirilir. Kütle akışı besleme tarafından süzüntü tarafına doğru olmaktadır. Membran ayırma prosesi, besleme akımını konsantre ve süzüntü akımlarına ayırma prensibine göre çalışmaktadır. Sürücü kuvvet, besleme ve süzüntü fazları arasında oluşan basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farklılığı olabilir. Sürücü kuvvete bağlı olarak membran ayırma prosesleri Çizelge 3.1’de gösterildiği gibi sınıflandırılabilir.

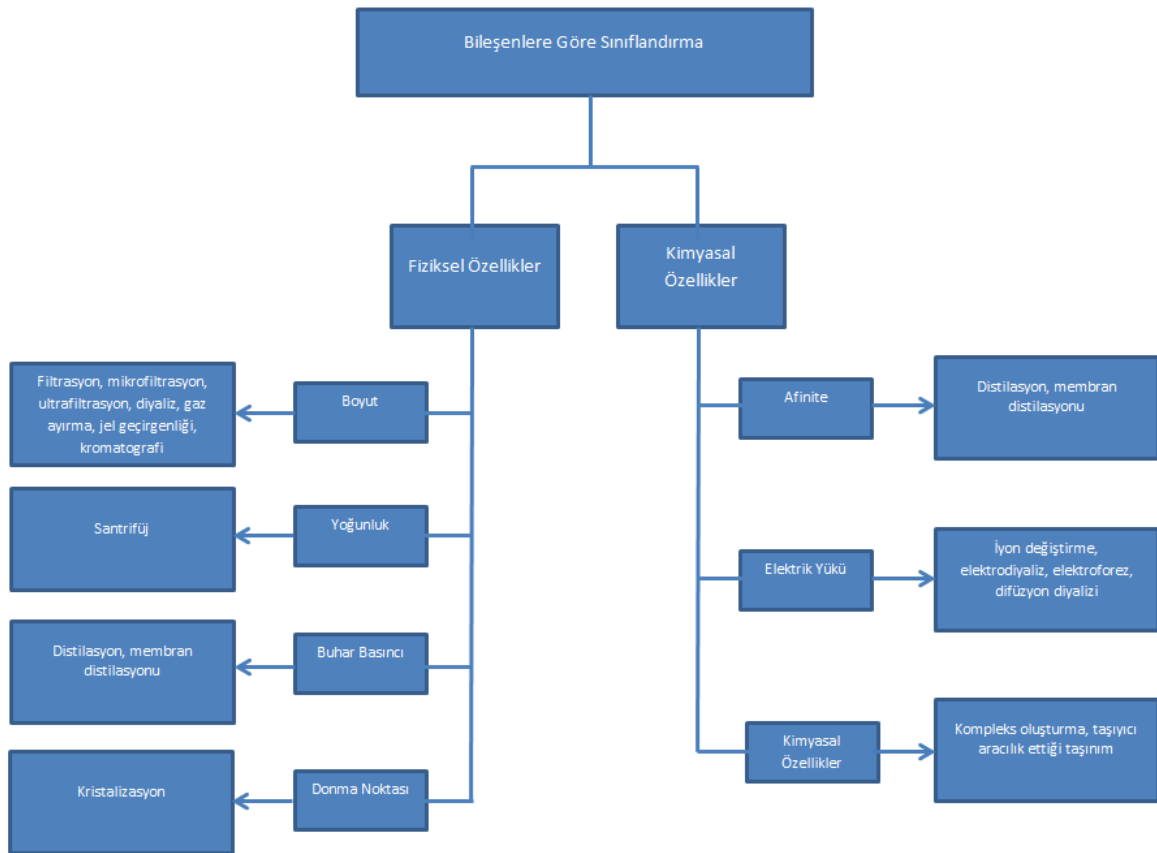
Sürücü kuvvetin basınç olduğu ayırma proseslerine örnek olarak Mikrofiltrasyon, Ultrafiltrasyon, Nanofiltrasyon, Ters osmoz, gaz ayırma, buhar süzme ve pervaporasyon verilebilir. Ayırma mekanizması boyut ya da çekime bağlı olabilir. Elektriksel potansiyel farkıyla işletilen membran ayırma proseslerine ise elektrodializ ve membran elektrolizi örnek verilebilir. Bu sistemlerde ayırma mekanizması elektriksel yüke bağlı olarak çalışmaktadır.

Çizelge 3.1 Membran ayırma proseslerinin sürücü kuvvete göre sınıflandırılması (Saleh ve Gupta, 2016)

Sürücü Kuvvet	Besleme Fazı	Süzüntü Fazı	Membran Prosesi	Ayırma Mekanizması
ΔP (Basınç)	Sıvı	Sıvı	Mikrofiltrasyon	Boyut
			Ultrafiltrasyon	Boyut
	Gaz	Gaz	Nanofiltrasyon	Boyut ve çekim
			Ters Osmoz	Boyut ve çekim
ΔE (Elektrik yükü)	Sıvı	Gaz	Gaz ayırma Buhar geçirgenliği	Boyut ve çekim
	Sıvı	Sıvı	Pervaporasyon	Çekim
		Sıvı	Elektrodiyaliz	Elektrik yükü
ΔC (Konsantrasyon)	Sıvı	Sıvı	Membran elektrolizi	Elektrik yükü
			Diyaliz	Boyut
			Difüzyon diyalizi	Boyut ve çekim
			Membran kontaktör	Çekim
			Osmoz	Çekim
$\Delta C/\Delta P$	Gaz	Sıvı	Sıvı membranlar	Kimyasal özellik
	Sıvı	Gaz	Membran kontaktör	Çekim
$\Delta T/\Delta P$	Sıvı	Sıvı	Termo-osmoz	Buhar basıncı
			Membran distilasyonu	Buhar basıncı

Konsantrasyon gradyanı tarafından işletilen membran ayırma proseslerine örnek olarak diyaliz, difüzyon diyaliz, membran kontaktörleri, osmoz ve sıvı membranlar

verilebilir. Ayırma mekanizması boyut, çekim ya da kimyasal yapıya bağlı olabilir. Hem basınç hem de konsatrasyon gradyanı tarafından kütle akısı düzenlenen membran ayırma proseslerine ise örnek olarak membran kontaktörleri verilebilir. Ayırma mekanizması çekime bağlı olabilir. Hem basınç hem de sıcaklık gradyanı ile çalıştırılan membran ayırma proseslerine ise örnek olarak termo osmoz ve membran distilasyon verilebilir. Ayırma mekanizması buhar basıncına bağlıdır. Sürücü kuvvet ek olarak, ayırma prosesinin seçiciliğini ve akısını belirlemede membranın kendisi önemli bir anahtardır.



Şekil 3.7 Ayırma prosesleri ile ayrımı yapılacak bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Saleh ve Gupta, 2016)

Membranın, yapısı ve malzemesi, uygulama Çizelge 3.2’de membran sürücü kuvvet tipleri, konsantre ve süzüntüye bağlı olarak bazı ayırma proseslerinin özellikleri listelenmiştir. Diğer bir sınıflandırma şekli ise ayrımı yapılacak bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre yapılmasıdır (Şekil 3.7). Ayrımı yapılacak bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki farklar spesifik bir uygulama için belirleyici bir faktördür.

Boyut, yoğunluk, buhar basıncı ve moleküllerin donma noktası gibi fiziksel özellikler membran ayırma işlemini kolaylaştırır. Diğer bir faktör ise çekim ve elektriksel yük gibi kimyasal özelliklerdir. Bu kimyasal özelliklerden olan moleküllerin kimyasal yapısı ayırma prosesinin belirlenmesinde önem arz etmektedir. Dolayısıyla, ayırma yapılacak bileşenlerin özellikleri, uygun ayırma proseslerinin seçiminde kullanılabilir.

Çizelge 3.2 Membran sürücü kuvveti, konsantre ve süzüntüye bağlı olarak ayırma proseslerinin özellikleri (Saleh ve Gupta, 2016)

Ayrırma Prosesinin Tipi	Sürücü Kuvvetin Tipi (Δ)	Konsantre Akımı	Süzüntü Akımı
Ters osmoz	Basınç	Maddeler, su	Su
Nanofiltrasyon	Basınç	Su, çift değerlikli iyonlar, ayrılmış asitler, düşük molakül ağırlıklı moleküller	Tek değerlikli iyonlar, ayrılmış asitler, su
Ultrafiltrasyon	Basınç	Partiküller, bakteri, su	Küçük moleküller, su
Mikrofiltrasyon	Basınç	Askıda katılar, su	Çözünmüş maddeler, su
Diyaliz	Konsantrasyon	Büyük moleküller, su	Küçük moleküller, su
Pervaporasyon	Kısmi basınç	Uçucu olmayan moleküller, su	Uçucu küçük moleküller, su
Elektrodiyaliz	Potansiyel	Çözünmüş iyonik olmayan maddeler, su	Çözültide iyonlaşmış maddeler, su
Membran Distilasyonu	Sıcaklık	Maddeler, su	

3.4 Membran Distilasyon Prosesi

Membran distilasyon (MD) yaklaşık 50 yıldır bilinen ancak endüstriyel uygulamalar için halen geliştirilmeye ihtiyaç duyulan izotermal olmayan bir membran ayırma prosesidir. Membran distilasyon uygulamasında sürücü güç, mevcut sıcaklık gradyeni dolayısıyla iki çözelti arasında oluşan buhar basıncı farkıdır.

Membran distilasyon proseslerinin en önemli avantajlarından biri, hidrofobik karakterdeki membranda yalnızca su buharı ve sınırlı bir düzeyde de uçucu bileşenlerin geçişine izin vermesi, suda çözünen küçük molekül ağırlıklı partiküllerin membran porlarından taşınmasının mümkün olmamasıdır. Bu sayede, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz gibi diğer membran proseslerinde ortaya çıkan ve sistem performansını olumsuz yönde etkileyen film tabakası, membran distilasyon prosesinde ancak çok uzun süreli kullanım sonrasında ortaya çıkabilmektedir. Membran distilasyon membranlarında çok uzun süreli kullanım sonucu ortaya çıkan film tabakası, akı azalmasına neden olan ve hatta ilerleyen aşamalarda ıslanmayla sonuçlanan sorunlardan birisidir. Nitekim, her kullanımdan sonra membranın etkin bir temizlik prosedürü ile temizlenmesi ve besleme çözeltisinin derişikleştirme aşamasından önce durultulması gibi önlemler alınarak film tabakası oluşumunun önüne geçilebilmektedir

Membran distilasyon sisteminin performansını etkileyen faktörlerin başında sıcaklık polarizasyonu gelmektedir. Termal sınır katmanı dirençleri nedeniyle, buhar-sıvı geçişinin gerçekleştiği membran-çözelti ara yüzeyindeki çözeltinin sıcaklığı, besleme yığın sıcaklığından daha düşük düzeydedir. Membran distilasyon prosesinde, besleme ve distilat arasındaki sıcaklık farkı ile akı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Membranın iki ayrı yüzeyine temas eden iki çözelti arasındaki sıcaklık farkı ne kadar büyükse, kütle aktarımı için sürücü güç olan su buharı basıncı farkı da o kadar fazladır.

Membran distilasyon prosesinde sistem performansını olumsuz yönde etkileyen bir faktör de, derişim polarizasyonudur. Besleme içerisinde bulunan moleküllerin membran yüzeyinde konsantr olmaları sonucu ortaya çıkan derişim polarizasyonu etkisiyle, membran-çözelti ara yüzeyindeki derişim, çözeltinin yığın derişiminden farklılık

göstermektedir. Membran distilasyon prosesinde ortaya çıkan derişim polarizasyonu nedeniyle akı azalması gerçekleşebilir.

Membran distilasyon prosesinde kullanılan hidrofobik karakterdeki membranın mikroporöz polimerik yapısı iki faz arasında fiziksel bir bariyer gibi davranmakta ve kütle ile ısı aktarımının gerçekleştiği ara yüzeyleri veya sınır katmanlarını oluşturmaktadır.

Membran distilasyonda kütle aktarımı, 3 mekanizma tarafından yürür. Bunlar; Knudsen, viskoz akış (Poiseuille flow) ve moleküler difüzyondur. Bu üç mekanizmaya etki eden dirençler şu şekilde açıklanabilir; desteklenmiş membranın, momentum aktarımı sonucu oluşan kütle aktarım direnci (viskoz), moleküllerin diğer moleküllerle çarpışmasından kaynaklanan direnç (moleküler difüzyon) ya da membranın kendi gösterdiği direnç (Knudsen). Membran distilasyonda sınır katmanları içerisinde kütle aktarımı, Dusty Gas Modeli'ne göre çözücü difüzyonu ile açıklanmaktadır. Bu modele göre membran kütle transfer katsayısı membran por çapı ve porozitesi ile doğru orantılı olarak, membran kalınlığı ile ters orantılı olarak değişmektedir.

Membran boyunca ısı aktarımı ise temel olarak iki farklı mekanizmaya göre gerçekleşmektedir: polimerik membran materyali boyunca iletim ve uçucu bileşenlerin buharlaşması sırasında kullanılan gizli ısılarıdır (Alkudhiri et al., 2012; Onsekizoğlu, 2010).

3.4.1 Membran distilasyon tipleri

3.4.1.1 Direk temaslı membran distilasyonu (DCMD)

DCMD 'de buharlaşma besleme-membran arayüzeyinde yoğunlaşma ise distilat (permeat)-membran arayüzeyinde oluşmaktadır. Yani sıcak besleme çözeltisi ve soğuk distilat çözeltisi membranın besleme ve distilat bölgesindeki yüzeyi ile direkt temas halindedir. Besleme tarafında oluşan buhar, basınç farkından dolayı membrandan distilat tarafına doğru taşınır. Membranın hidrofobik karakteristiğinden dolayı besleme membranın içine girmez (sadece gaz fazda oluşumlar membran gözeneklerinin içine girebilir). DCMD, laboratuvar denemelerine uygun olduğu için en çok kullanılan MD konfigürasyonudur

(Şekil 3.8). Bu yöntemin ana dezavantajı tasarımında iletim ile ısı kaybının çok olmasıdır. DCMD yönteminde besleme çözeltisinin sıcaklığı kaynama noktasının altındadır. Besleme ve distilat basınçları atmosferik basınca yakındır. Tüm membran distilasyon tiplerinde distilat akışı, membranın distilat tarafında toplanan yoğunlaşmış akımın ölçülmesiyle hesaplanır. DCMD, besleme çözeltisinin tuz, kolloid, protein gibi uçucu olmayan bileşenler içeren su uygulamaları için uygundur. Ayrıca desalinasyon, suyun tekrar kullanımı, gıda prosesleri ve ilaç uygulamalarında da direkt temas membran distilasyon yöntemi kullanılmaktadır (Khayet ve Matsuura, 2011, Alkudhiri et al., 2012, Onsekizoğlu, 2012)



Şekil 3.8 Direkt temas membran distilasyonu (DCMD)

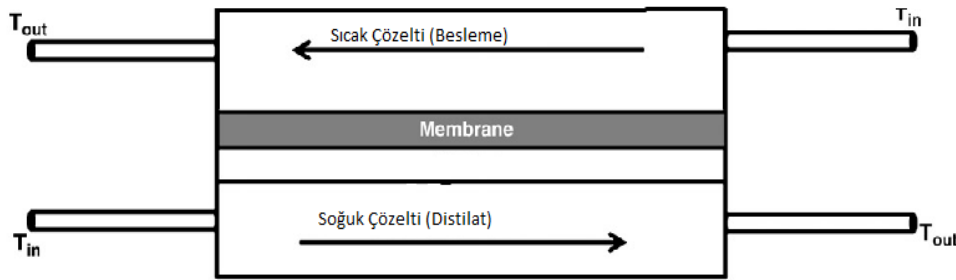
Membran distilasyon-kristalizasyon (MDC) süreci, diğer ayırma süreçlerine göre daha düşük sıcaklıklarda ve hidrostatik basınçlarda çalışan, gözenekli hidrofobik bir membrandan sadece buhar moleküllerinin taşındığı ısıl yürütücülü ve kristalizatör içinde aşırı doymuş koşula ulaşmış besleme çözeltisinden minerallerin kristaller halinde geri kazanıldığı yeni bir yöntemdir. Membran distilasyon-kristalizasyon ayırma yönteminin diğer geleneksel ayırma yöntemlerine göre avantajlarını şöyle sıralayabiliriz.

- 1) Distilasyon prosesine göre daha düşük işletim sıcaklıklarına (besleme 30-80°C; distilat 15-30°C) ve daha düşük buhar boşluklarına gerek duyar.
- 2) Ters osmoz gibi basınç sürücülü membran proseslerine göre daha düşük işletme basınçları kullanılır. Çünkü ters osmozda derişik çözeltiler için ozmotik basıncı yenmek için yüksek basınca ihtiyaç vardır. Ayrıca böyle membran sistemleri ile verimli bir şekilde gerçekleştirilemeyen yüksek derişimdeki çözeltilerin ya da atık suların arıtımı MDC ile daha verimli şekilde yapılmaktadır.

- 3) Uçucu olmayan çözünenlerin %100(teorik) tutulması gerçekleştirilebilir.
- 4) Çok kademeli vakum buharlaştırma yöntemine göre daha az enerji tüketir.
- 5) Membran ve proses çözeltisi arasında indirgenmiş kimyasal etkileşim söz konusudur.

3.4.1.2 Hava boşluklu membran distilasyonu (HBMD)

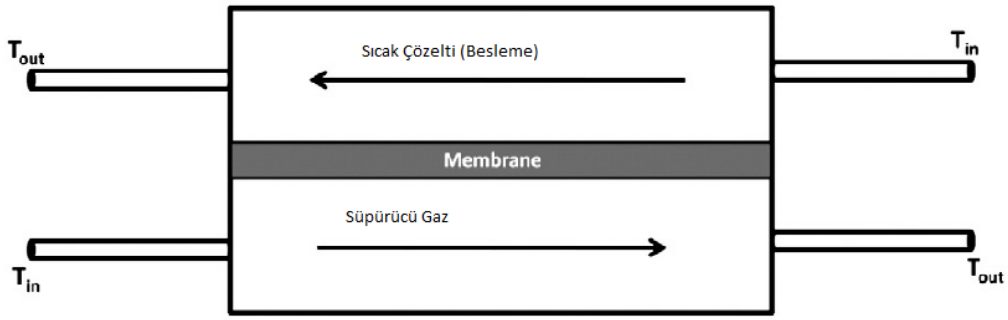
Şematik olarak Şekil 3.9’de gösterilen sistemde besleme çözeltisi membranın sıcak yüzeyi ile direkt temas halindedir. Durgun hava membran ile yoğuşma yüzeyi arasında durur. Bu tasarımın iyi yönü iletimin ısı kaybını azaltmasıdır. Buna rağmen kütle aktarımına ek bir direnç olmaktadır ve bu da dezavantaj olarak kendini göstermektedir. Bu konfigürasyon desalinasyon ve sulu çözeltilerden uçucu bileşiklerin giderimi için kullanılmaktadır (Alkudhiri et al., 2012).



Şekil 3.9 Hava boşluklu membran distilasyonu (AGMD)

3.4.1.3 Süpürme gazlı membran distilasyonu (SGMD)

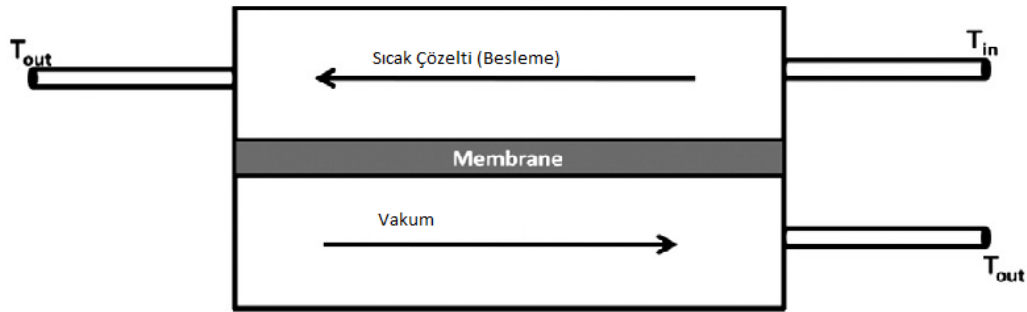
Şekil 3.10’da gösterildiği gibi SGMD’de distilat bölgesinde buhar moleküllerini modül dışına süpürmek ve taşımak için soğuk inert gaz kullanılır. Böylece ısı kaybı azaltılır ancak gaz durgun olmadığı için kütle aktarım katsayısı artar. SGMD, sulu çözeltilerden uçucu bileşiklerin giderimi için uygundur. Ana dezavantajı ise büyük hacimde inert gaz içeren büyük kondenser gerekli olduğundan maliyeti fazladır bu yüzden en az kullanılan membran distilasyon tipidir (Alkudhiri et al., 2012, Onsekizoğlu, 2012).



Şekil 3.10 Süpürücü gazlı membran distilasyonu (SGMD)

3.4.1.4 Vakum membran distilasyonu (VMD)

Distilat bölgesine bir vakum pompası ile vakum uygulanan VMD’de vakum basıncı denge buhar basıncından daha düşüktür. Bu yüzden yoğuşma membran modülünün dışında olur. Isı kaybı ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu tip membran distilasyon sistemleri uçucu bileşenleri ayırmak için kullanılır. Şematik gösterimi Şekil 3.11’de gösterilmiştir (Alkudhiri et al., 2012, Onsekizoğlu, 2012).



Şekil 3.11 Vakum membran distilasyonu (VMD)

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tomaszewska (2000) sunduğu çalışmada ayırma sürecini bir hidrofobik membranın gözenekleri aracılığıyla evaporasyona dayandırmıştır. Sürecin farklı konfigürasyonlarını düşünmüş, membran özellikleri, membranlar aracılığıyla taşınım olayı ve modül tasarımını tartışmıştır. MD'nin suda ve atık su arıtımında ek olarak gıda endüstrisindeki uygulamalarını sunmuştur. Sülfürik asit çözeltisinin konsantrasyonu MD tarafından apatit fosfoalçı (phosphogypsum)'nın ekstraksiyonundan sonra belirlenmiş, lantan bileşiklerinin geri kazanımı için sunulmuştur. MD aracılığıyla metal asit temizleme çözeltisinden HO'nun geri kazanım olasılığı olduğunu göstermiştir.

Phattaranawik vd. (2001) direk temas membran distilasyonu (DCMD) için kütle akısı üzerinde etkisini tanımlamışlardır. Ara levhalar arttığında kütle akısının nasıl arttığı öngörebilmek için yeni bir model önerilmişlerdir ve bu model, ısı transfer katsayılarının her iki tarafta da eşit olduğu, yığın sıcaklık farkının 10°C'den az olduğu ve süzüntü çözeltisi ve distile suyun besleme olarak kullanıldığı durumlardan türetilmiştir. Ara levhası doldurulmuş kanallar için ısı transfer bağıntıları bu çalışmada kullanılan ısı transferi ve kütle transferi arasındaki karşılaştırmadan elde edilmiştir. Öngörülerin deneysel sonuçlar ile birlikte iyi bir uyuma olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca ara levhaların sıcaklık polarizasyonu üzerine etkisi gösterilmiştir.

Tun vd. (2005) membran distilasyonunu (MD) suyu geri kazanmak için ve ürün kristallerinin geri kazanılabildiği kristalizatörde istenilen aşırı doyumluğu oluşturmak için kullanmışlardır. Tuz kristallerinin oluşumu ve yakın doyumluktaki akıyı etkileyen faktörler tartışılmıştır. Akı davranışı, farklı çözünürlük-sıcaklık katsayıları olan sodyum sülfat (Na₂SO₄) ve sodyum klorür (NaCl)'ün iki sulu tuz çözeltileri kullanılarak araştırılmıştır. Her iki tuz için besleme sıcaklığının 50 ve 60°C olduğu ve akıların 20 Lm⁻²h⁻¹ 'e vardığı, yüksek konsantrasyonlarda MD uygulanabilirliği gözlenmişler, hem konsantrasyonun hem de sıcaklık polarizasyonunun MD performansını etkilediği bulmuşlardır.

Akı verisi, ısı ve kütle transfer modellemesiyle veya toplam buhar basıncı itici gücü ve doyumluk derecesiyle ilgili basit deneysel ilişkilerle öngörülmüştür. Doygunluğun kritik derecesinin ötesinde, akı hızının kristal dekompozisyonundan ve membran geçirgenliğini azaltan, membran üzerinde kireç oluşumundan dolayı akı hızının azaldığı gözlenmiştir. MDC'de, sıcaklık ve doyumluk seviyesi hem MD'de hem de kristalizatörde kritik işletme parametreleridir. Susuz sodyum sülfat kristallerini, ortalama 60-80 µm boyutunda nispeten dar bir kristal boyutu dağılımı ile MCD aracılığıyla üretilmişlerdir.

Gryta vd. (2006) tuzlu suyun ayrılması için direk temaslı membran distilasyonunu kullanmışlardır. Membran işlemi süresi boyunca bazı durumlarda membranların ciddi derecede kirlenmesini gözlemlemişler, bu sorunu beslemenin ısıtması ve çözünenlerin artan konsantrasyonu ile ilişkilendirmişlerdir. Membran morfolojisi ve kirlilik tabakasının bileşimi, enerji dispersiyon spektrometrisiyle taramalı elektron mikroskobu ile birleştirilerek kullanılarak çalışılmıştır. Uygun ön işlemlerin uygulanması beslemeden kirleticilerin uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır; bu yüzden bu tür atık suların membran distilasyonu ile arıtılması mümkündür.

El-Bourawi vd. (2006) membran distilasyonunu daha iyi anlamak için taslak belirlemesi ve engelleri aşmak için şimdiye kadar geliştirilen tüm olası çözümleri göz önünde bulundurularak çalışmışlardır. MD gelişmelerinde en önemli katkılarına göre tablolarda sınıflandırılmıştır. MD literatüründen toplanan bilgiler ve tecrübelerden kazanılmış bilgiye dayanarak bazı yararlı teknik tartışmaları da içermektedir. Her ne kadar bazı işletim parametreleri genellikle uzlaşsa da, yine de yeni araştırmalar hemen hemen aynı sonuçlarla ortaya çıktığını belirtmişlerdir.

Qtaishat vd. (2009) yeni geliştirilmiş kompozit distilasyon membranları hidrofilik polisülfonun hidrofobik yüzey değiştirici makromolekülleri (SMMLer) ile birlikte harmanlanmasıyla hazırlamışlardır. Üç farklı tip SMMLeri denenmişler, bu SMMLer flor içeriği, molekül ağırlıkları ve cam değişim sıcaklığı için sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Membranlar, temas açısı ölçümü, gaz permasyon testi, suyun sıvı giriş basıncı ve taramalı elektron mikroskopisi gibi farklı teknikler aracılığıyla karakterize edilmiştir. Son olarak, bu membranlar direk temaslı membran distilasyonu (DCMD) tarafından tuz

giderimi için test edilmiştir. Farklı membran hazırlama şartları membran morfolojisini, yapısını ve DCMD performansını etkilemesi araştırılmışlardır. Parametreler SMMler türünde, döküm çözeltisinde, polisülfon konsantrasyonu, çözücü türü ve çözücü olmayan katkı maddesi konsantrasyonu çalışılmıştır. Membran morfolojisi bağlantı girişimleri DCMD performansı ile yapılmıştır. Artan polimer konsantrasyonu veya çözücü olmayan katkı maddesi konsantrasyonu, gözenekli kompozit hidrofobik/hidrofilik membraların sızıntı akısını azaltmıştır. O zamandan beri, suyun sıvı giriş basıncı artmıştır ve membran gözenek boyutunun oranı, etkin gözenek uzunluğunun (r_e/L_p) üzerindeki gözeneklilik zamanı azalmıştır.

Bunun yanında, SMMlerin stokiometrik oranı, SMMlerin türlerinin karakteristikleri ve kompozit membranlarının sızıntı akısını oldukça etkilediğini bulmuşlardır. Genel olarak, suyun yüksek sıvı giriş basıncıyla birlikte kompozit membranlar daha küçük sızıntı akılarını sergilemiştir. Ayrıca, elde edilen sonuçlar ticari politetrafloretillen membranıyla karşılaştırılmış ve gözlenen polisülfon membranlarla harmanlanmış SMMlerin bazıları, ticari membranlardan daha iyi DCMD akılarını sağlamıştır. Sızıntı akısının 43%, 99.9% NaCl ayırma faktörüyle birlikte sağlanan ticari membranından daha yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Gryta (2009) membran distilasyon işlemini önceden kimyasal bir işleme tabi tutulmuş doğal suyun (musluk suyu) arıtımı için kullanmıştır ve bu süreçte inorganik ve organik bileşiklerin rejeksiyonunu araştırmıştır. İnorganik çözülmüş maddelerin belirlenen rejeksiyonu 100%'e yakındır fakat uçucu organik bileşikler (VOClar) su buharıyla birlikte membran aracılığıyla difüzyonlanmıştır. Distilatta belirlenen trihalometan'lar (THMler)'in içeriği beslemedeki içeriğinden iki-üç kat daha yüksektir, bu nedenle, musluk suyunda bulunan toplam organik bileşiklerin rejeksiyonu 98% seviyesine indirgenmiştir.

Yoğun membranların derecelendirmesini suyun ayrılması boyunca gözlemiştir. Kirlilik katmanının bileşimi ve morfolojisi enerji dispersiyon spektrometrisine bağlı taramalı elektron mikroskopisi kullanılarak çalışılmıştır. Isı değiştiricide gerçekleştirilen termal suyun ön arıtımının etkisi filtrasyonun ardından MD işlemi üzerinde etkinliğini değerlendirmiştir. Bu prosedürü, CaCO₃ kristallerinin küçük miktarları önemli derecede membran yüzeyi üzerinde birikmiş ve yüksek sızıntı akısı 160 saatlik bir süre içinde sürdürmüştür.

Hou vd. (2010) sulu çözeltilerden direk temaslı membran distilasyonu (DCMD) bor giderimini, kendinden hazırlanmış polivinil klorür (PVDF) hollow fiber membranlar ile birlikte çalışmıştır ve pH etkisi, bor konsantrasyonu, sıcaklık ve bor rejeksiyonu üzerinde besleme çözeltilerinin tuz konsantrasyonunu araştırmıştır. Deney sonuçları bor rejeksiyonunun besleme pH'ına ve tuz konsantrasyonuna daha az bağımlı olduğunu göstermektedir. DCMD işlemi yüksek bor giderim verimine sahiptir (<99,8%) ve sızıntı bor, besleme konsantrasyonunda bile izin verilen maksimum seviyenin 750 mg/L gibi yüksek değerler altında kalmaktadır. Bununla birlikte, sızıntı akışı besleme sıcaklık artışıyla birlikte üssel olarak geliştirilmiş, bor rejeksiyonu üzerinde besleme sıcaklığının etkisi ihmal edilebilmiştir. Sonuç olarak, doğal yer altı suyu numunesinin DCMD prosesi tarafından işlem görmüş 12,7 mg/L bor içerdiğini göstermiştir. Besleme ister asitlendirilmiş olsun ister olmasın, sızıntı bor 20 µg/L'nin altında kalmış, fakat ön asitlendirilme sızıntı akışının kararlılığını korumakta yararlı olmuştur. Bütün deneysel sonuçlar DCMD, sulu çözeltilerden bor giderimi için etkili olduğunu göstermiştir.

Salmon (2018), kristallendirmenin katı kristallerin bir sıvı çözeltilerden oluşturulduğu katı-sıvı bir ayırma tekniği olduğunu, genelde, kristalizatörler veya evaporatörler olarak geleneksel cihazları kullanarak endüstriyel akışların ayrıştırılması ve saflaştırılmasında kullanıldığını belirtmiştir. Günümüzde, membran teknolojisi, teknolojiye göre uygulanabilirliği ve düşük enerji tüketimi ile ilgili avantajları nedeniyle konvansiyonel kristalizatörlerin yerini alabilen alternatif teknolojiler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu incelemede, membran distilasyon yoluyla membran kristalizasyonu ele alınmıştır. Uygulamalar ve gelecek perspektifleri dahil olmak üzere, membran performansı, çalışma koşulları, teknik engeller ve teknolojinin yenilikleri sunulmaktadır.

Ali (2018), membran distilasyonunun (MD), düşük dereceli ısı kullanarak yüksek geri kazanım faktörü elde etme potansiyeline sahip, nispeten daha az keşfedilmiş bir membran uygulaması olduğunu belirtmiştir. Mevcut çalışmada, ticari boşluklu bir membran kullanılarak yüksek geri kazanım faktörleri elde etmek için sürekli direk temaslı MD işleminin tasarımını önermektedir. Tasarım, önceden belirlenmiş bir çözelti konsantrasyonu elde etmek için seri olarak bağlanan çoklu MD aşamalarından oluşmaktadır. Besleme ve süzütünün çıkış sıcaklıklarına bağlı olarak, tasarım süzütünden ısı geri kazanımı seçeneğini değerlendirir. Belirli bir çalışma koşulları altında, net termal

enerji tüketimi ve genel süzüntü verimliliğinin optimum olduğu bir modül uzunluğu (optimum modül uzunluğu olarak adlandırılır) vardır. Optimum modül uzunluğu, beslemenin süzüntüye akış hızı oranı (F/P), besleme sıcaklığı ve konsantrasyonunun fonksiyonu olarak analiz edilmiştir. Verilen besleme sıcaklığı ve konsantrasyonu için, F/P oranını değiştirerek optimum modül uzunluğunun ayarlanabileceği görülmüştür. Optimum uzunluğun minimum değeri, dikkate alınan en yüksek F/P oranında gözlenmiştir. Her bir aşama için uygun uzunluk ve buna karşılık gelen kalınlığı değerlendirmek için matematiksel analiz genişletilmiştir. Çalışmasının sonucunda, membran kalınlığı, çözelti konsantrasyonu ve optimum uzunluk arasında güçlü bir bağ olduğunu ortaya koymuştur.

Bouchrit (2015), bu makalesinde, çalışmasında hipersalin solüsyonunu işlemek için direk temaslı membran distilasyonu (DCMD) üzerine odakladığını belirtmiştir. Kütle transferi için, ana geçerli model araştırmıştır. Ölçülen akı, Knudsen moleküler mekanizma modeliyle iyice tahmin edilmiştir. DCMD akısı üzerinde etkisi olan TP ve CP polarizasyon olaylarının altını çizmiştir. Optimum çalışma parametreleri tanımlanmıştır: sıcak ve soğuk akış sıcaklıkları sırasıyla 59 ve 20 °C'ye ayarlanmış ve besleme ve süzüntü hızlarının ikisi de 0,046 m.s⁻¹'e sabitlemiştir. Ters ozmoz tuzlu suyun arıtılması için membran performansına ilişkin olarak, en uygun deney koşulları altında uzun süreli bir deney gerçekleştirmiştir. Besleme RO tuzlu su konsantrasyonundaki artış, akıda 8,43 den 4,06 kg m⁻² h⁻¹'e belirgin bir düşüşe neden olmuştur. RO tuzlu su deneyleri, DCMD prosesinin, tuz çözeltisinin süper doygunluğuna karşılık gelen konsantrasyon faktörüne (CF) ulaşmak için çözeltiyi konsantre etmede dört kez daha eğilimli olduğunu ispatlamıştır. Karakterizasyon metotlarına dayanarak, membran ıslatma ve kirlenme oluşumu gösterilmiş ve yorumlamıştır. Bu olağanüstü olay , membranın besleme tarafında tuz kristalizasyonunu iletir. Başlangıç kristalizasyon olayı, süzüntünün çok hızlı azalmasıyla başladığını, bunların ani gerilemesi 20 saatlik bir çalışma süresi için yaklaşık% 90 olduğunu belirtmiştir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

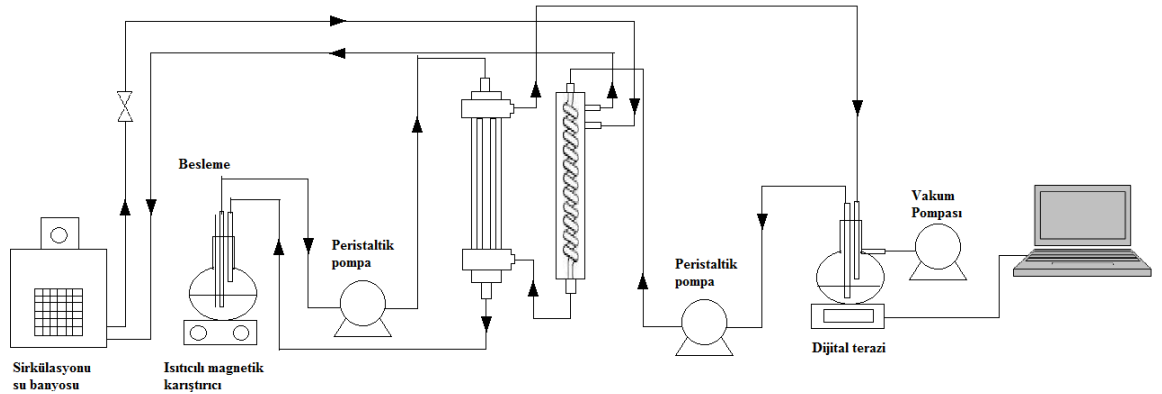
5.1 Bor Çözeltisinin Hazırlanması ve Bor Analizi

Granül şeklinde borik asit kullanılarak hazırlanan çözelti, 100 mg/L için, 0,571 gr H_3BO_3 tartılıp saf su ile 1 lt'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Bor analizleri Karmin yöntemiyle yapılarak, HACH DR 4000 Spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizde, bir erlen içinde 75 mL sülfürik asit içinde bir paket bor reagent kiti çözünmesiye kadar karıştırılmıştır. Biri kör, diğeri bor içeren numune için olmak üzere 35 mL'lik iki ayrı erlene ayrılmıştır. Kör numune için belirlenen erlene 2 ml saf su, diğ erlene analiz etmek istediğimiz bor içeren numuneden 2 ml eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra spektrofotometreye numuneler okutularak sonuçlar elde edilmiştir.

5.2 Deney Düzenegi

Çalışmalarda kullanılan membran, , 0,2 μm gözenek çapında 40 adet kapiler boru içeren polipropilen özelliktedir. Deney düzenegimizde, ana olarak membran, sirkülasyon su banyosu, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, peristaltik pompalar, yoğunlaştırucu ve dijital terazi bulunmakadır. Kullanılan dijital terazi, bilgisayara bağlı olup 30 saniyede bir değerleri bilgisayarda kaydetmektedir. Deney sistemi Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Denei sistemi

5.3 Denei Yöntemi ve Ön Çalışmalar

Membran distilasyon-kristalizasyon sistemi kurulduktan sonra ön denemelere geçmeden önce ilk olarak membranın aktiveleştirme işlemi yapılmıştır. Aktiveleştirme işlemi saf su ile 1 saat yıkama, ardından hacimce %50 izopropanol sulu çözeltisi ile 1 saat yıkama basamaklarından oluşmaktadır.

Aktifleştirilen membrandan önce saf su geçişleri yapılarak düzenli bir akı elde edilmeye çalışılmıştır. Akıyı etkileyen birçok neden (sıcaklık, basınç, akış hızı, modülün yerleşme şekli vb.) olduğu için çok sayıda deneme yapılmıştır. Örnek olarak, membran modülü dikey, yatay ve açılı olarak yerleştirilmiştir. Literatürden Cheng et al., 2010; Singh and Sirkar, 2012 elde edilen veriler ışığında çok yüksek akış hızları denenmiştir. Ancak pompa hortumlarında bu hızda yırtılmalar olmuştur ve et kalınlığı biraz daha büyük hortum alınmıştır. Buna rağmen distilat tarafından beslemeye doğru ters akış engellenememiştir. Ön deneylerde kullanılan düşük akış hızları denemesinde akış yönü distilata doğru kaydırılıp düzenli bir akı elde edilmesi sağlanmıştır. Distilat sıcaklığı 20°C de sabit iken besleme sıcaklığının değiştirilmesi yine akıda ve bor gideriminde değişiklikler yaratmıştır. Beslemenin başlangıç pH'ı ve bor derişimi de performansı etkileyen parametreler olarak bulunmuştur. Ayrıca her yapılan deney sonucunda membranın kirlenmesini engellemek için temizleme işlemi uygulanmıştır. Temizleme işleminde her basamak 30 dakika ve 30°C'de gerçekleştirilmiş ve sistemden sırasıyla; saf su, kütlece %1'lik NaOH sulu çözeltisi, kütlece %1'lik C₆H₈O₇ çözeltisi ve saf su geçirilmiştir. Ön denemeler yaklaşık 3 ay sürmüştür.

5.3.1 Deney tasarımı

Borun sulu çözeltisi ile deneylere başlamadan önce her bir parametrenin incelenmesi aşamasında sabit tutulması gereken diğer parametrelerin nasıl olacağına karar verilebilmesi için 2³ tam faktöriyel deney tasarımı yapılmıştır. Parametre olarak başlangıç pH'ı (4 ve 11), besleme sıcaklığı (30 ve 50°C) ve derişim (20 ve 500 mg/L) belirlenmiştir. Distilat akımının hassas terazide miktarı tartılmış ve her 30 saniyede bilgisayara aktarılmıştır. Akı (J) ve bor tutunma yüzdesi aşağıdaki formüllerden hesaplanmıştır.

$$Akı = \Delta W / [A \Delta t] \quad (5.1)$$

$$\% \text{ Bor tutunma} = [(C_f - C_d) / C_f] * 100 \quad (5.2)$$

Burada ΔW belli zaman aralıklarında ölçülen distilat miktarı, (kg); A, membran yüzey alanı (m²); Δt ise distilat miktarının kaydedildiği süre (sa); C_f, beslemedeki bor derişimi ve C_d ise distilat bor derişimidir.

Çizelge 5.1’de parametrelerin değerleri ve seviyeleri gösterilmiştir ve Çizelge 5.2 ve 5.3’te deneysel tasarım matrisi kurulmuştur.

Çizelge 5.1 Parametrelerin gerçek ve kod değerleri

Değişken seviyesi	Sıcaklık (°C)		Başlangıç pH		Derişim (mg/L)	
	Gerçek(x ₁)	Kod(X ₁)	Gerçek(x ₂)	Kod(X ₂)	Gerçek(x ₃)	Kod(X ₃)
1.seviye	30	-	4	-	20	-
2.seviye	50	+	11	+	500	+

Çizelge 5.2 Deneysel tasarım matrisi

Deney no	Sıcaklık (°C)		Başlangıç pH		Derişim (mg/L)		Y(% giderim)
	Gerçek	Kod(X ₁)	Gerçek	Kod(X ₂)	Gerçek	Kod(X ₃)	
1	30	-	4	-	20	-	75
2	50	+	4	-	20	-	50
3	30	-	11	+	20	-	33
4	50	+	11	+	20	-	75
5	30	-	4	-	500	+	52
6	50	+	4	-	500	+	44
7	30	-	11	+	500	+	33
8	50	+	11	+	500	+	51

Çizelge 5.3 Tasarım matrisi

Deney no	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y(% giderim)
1	-	-	-	+	+	+	-	75
2	+	-	-	-	-	+	+	50
3	-	+	-	-	+	-	+	33
4	+	+	-	+	-	-	-	75
5	-	-	+	+	-	-	+	52
6	+	-	+	-	+	-	-	44
7	-	+	+	-	-	+	-	33
8	+	+	+	+	+	+	+	51

Matriks için regresyon eşitliği (4.3) aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$Y = b_0 + b_1X_{1i} + b_2X_{2i} + b_3X_{3i} + b_{12}X_{1i}X_{2i} + b_{13}X_{1i}X_{3i} + b_{23}X_{2i}X_{3i} + b_{123}X_{1i}X_{2i}X_{3i} \quad (5.3)$$

Burada Y, % giderilen bor miktarını, b₀ % giderilen bor miktarı için elde edilen sonuçların ortalama değerini, b₁, b₂ ve b₃ ise sırasıyla sıcaklık, başlangıç pH'sı ve derişimin etkisini, b₁₂, b₁₃, b₂₃ katsayıları ise iki değişkenin karşılıklı etkileşimini, b₁₂₃ ise üç değişkenin birbiriyle etkileşimini göstermektedir. Katsayılar aşağıdaki eşitliklerden bulunmuştur ve Çizelge 5.4'te verilmiştir.

$$b_0 = \Sigma Y_i / N \quad (5.4)$$

$$b_j = \Sigma (X_{ji} Y_i) / N \quad (5.5)$$

$$b_{nj} = \Sigma (X_{nj} X_{ji}) Y_i / N \quad (5.6)$$

$$X_{ji} = (j=1, 2, 3 \quad i=1, 2, \dots, 8)$$

Çizelge 5.4 Model katsayılarının değerleri

<i>Katsayılar</i>	<i>Değerleri</i>
b_0	51,625
b_1	3,375
b_2	-3,625
b_3	-6,625
b_{12}	11,625
b_{13}	-0,875
b_{23}	0,625
b_{123}	-5,125

Bu katsayıların değerleri Eşitlik (5.3)'de yerine yazılırsa,

$$Y=51,625+3,375X_1-3,625X_2-6,625X_3+11,625X_1X_2-0,875X_1X_3+ 0,625X_2X_3-5,125X_1X_2X_3 \quad (5.7)$$

Bu denkleme göre, bor giderimi üzerine sıcaklığın pozitif bir etkisi, başlangıç pH'sının ve derişimin negatif bir etkisi bulunmuştur. Giderim üzerine en büyük etki sıcaklık ve başlangıç pH'nın birlikte etkileşimidir. Başlangıç pH'ı ve derişim arasındaki etkileşim bor giderimi üzerinde pozitif bir etkiye sahiptir. Diğer taraftan sıcaklık+derişim ve sıcaklık+pH+derişim etkileşimlerinin bor giderimi üzerinde negatif bir etki yarattığı görülmüştür. Dolayısıyla bu verileri temel alarak, incelenecek ilk parametre olan başlangıç pH'nın bor giderimine etkisini inceleyen deneylerimizde besleme sıcaklığı 50°C, derişim ise 100 mg/L bor olarak sabit tutulmuş ve farklı başlangıç pH'larında (2, 4, 6, 8, 10, 12) membrandan geçirilmiştir.

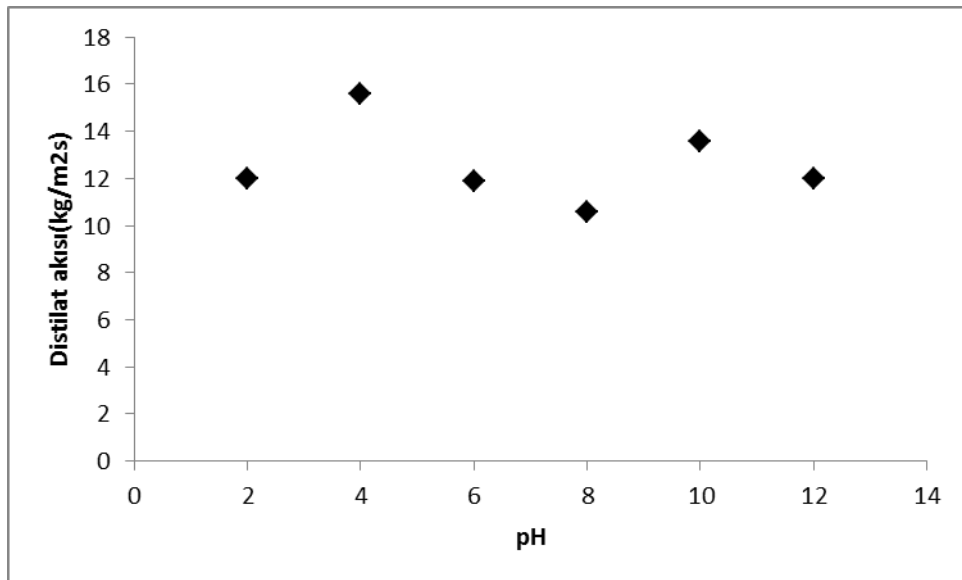
Deney koşulları ve deney sonuçları Çizelge 5.5 ve Şekil 5.1'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre pH 10'da diğer pH'lara göre daha yüksek bir giderim ve ortalama bir distilat akısı elde edilmiştir. Bu nedenle, besleme derişiminin etkisini inceleyeceğimiz bir sonraki parametrede besleme pH'sı 10 'a ayarlanarak deneyler yapılmıştır.

- F= 54 rpm – Akış hızı: 90,7 mL/dk.
- D= 24 rpm – Akış hızı: 40,3 mL/dk
- Her deney öncesi vakum uygulanmıştır.

Burada besleme F, distilat D ile gösterilmiştir.

Çizelge 5.5 Başlangıç pH'nın bor giderimi üzerine etkisi

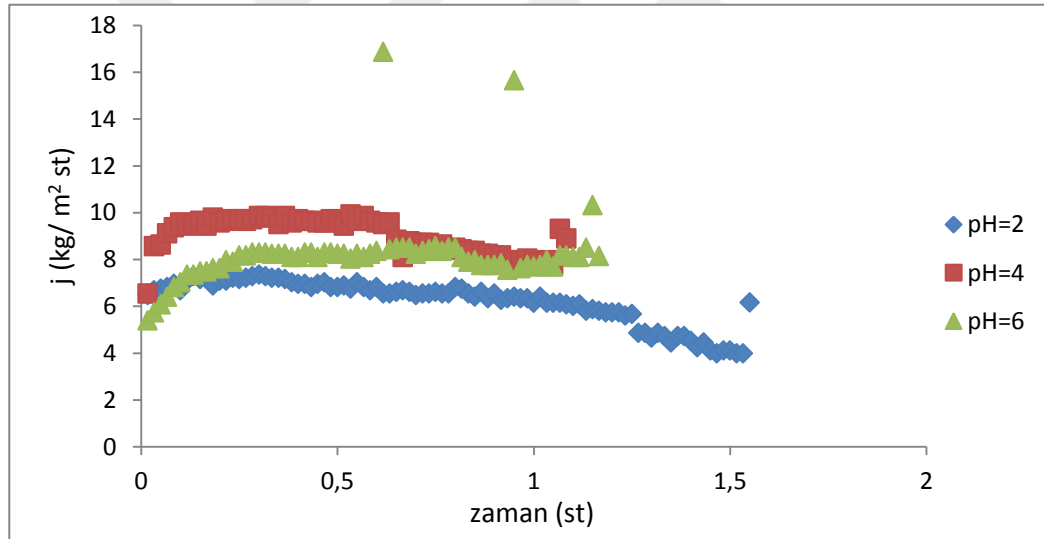
pH	Besleme (C_f) (mg/L)	Distilat (C_d) (mg/L)	Deney süresi (dk)	% Bor tutunma
2	105	75	48	28,5
4	115	90	33	22
6	90	55	36	38
8	95	55	44	42
10	100	50	40	50
12	115	60	44	48



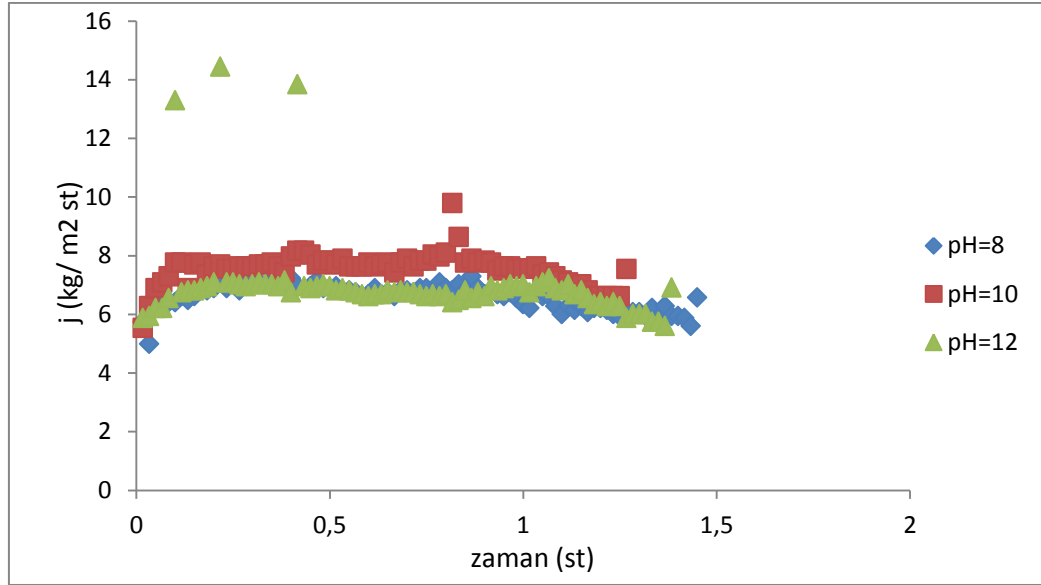
Şekil 5.2 MDC ile bor giderimi sisteminde farklı pH'larda elde edilen distilat akışı değerleri

5.3.2 Başlangıç besleme pH'nın MD verimi üzerine etkisi

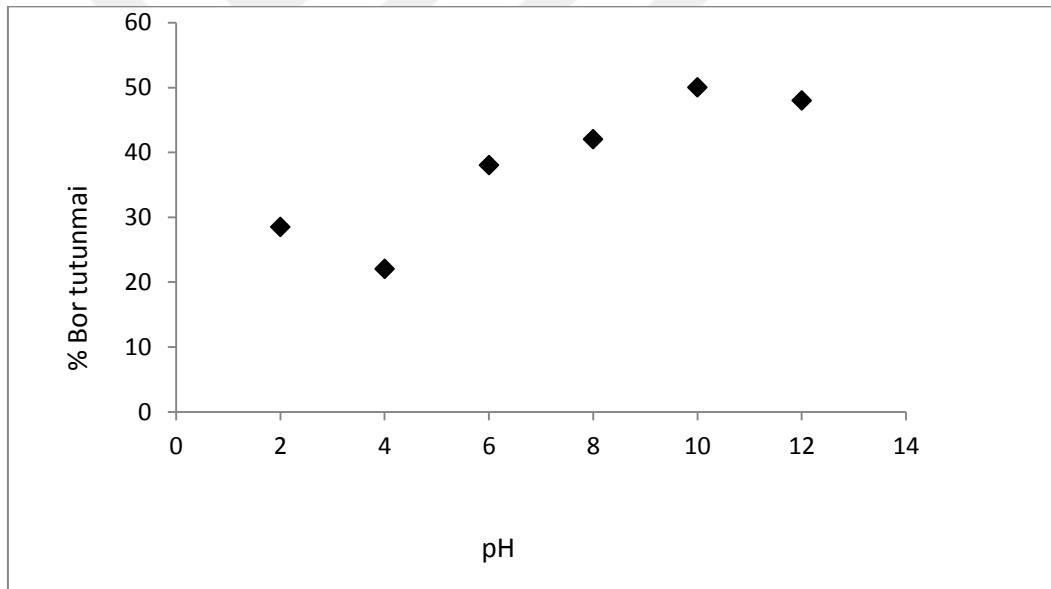
Başlangıç pH'nın bor giderimine etkisini inceleyen deneylerde, 1000 mL hacminde 100 mg/L bor derişimindeki çözelti farklı başlangıç pH'larına (2, 4, 6, 8, 10, 12) ayarlanarak membrandan geçirilmiştir. Bor çözeltilerinin pH'ları farklı derişimlerdeki NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanıp pH metre ile ölçülmüştür. Besleme sıcaklığı 50 °C akış hızı 54 rpm, distilat sıcaklığı ise 20 °C ve akış hızı 24 rpm'dir. Toplanan distilat otomatik olarak hassas terazide tartılarak belli zaman periyodunda sonuçlar bilgisayara aktarılmış ve akılar hesaplanmıştır. Her deney sonunda membrana temizleme işlemi uygulanmıştır. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'den görüldüğü üzere pH 2 ve 12 değerleri arasında değişen değerlerinde distilat akısı 6 ve 9 L/m²saat arasındaki miktarlarda değişiklik gözlenmiştir. Şekil 4.5'te ise en yüksek giderimin pH 10 değerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3 Besleme pH'ı ile distilat akısının değişimi (F: 50 °C, 54 rpm, D: 20 °C, 24 rpm)



Şekil 5.4 Besleme pH'ı ile distilat akısının değişimi (F: 50 °C, 54 rpm, D: 20 °C, 24 rpm)

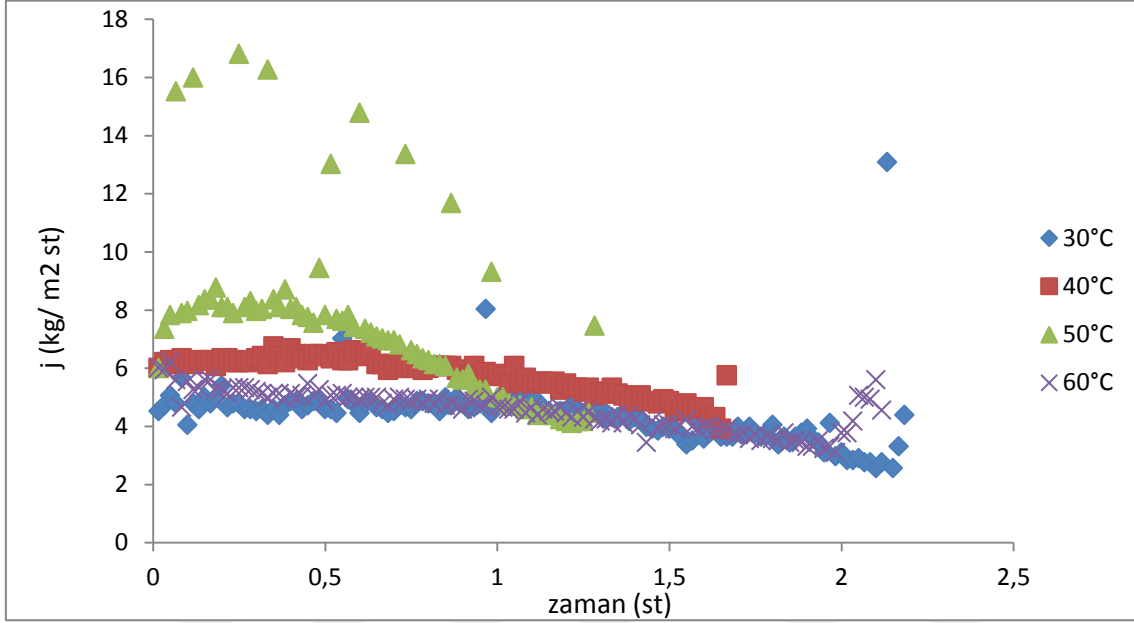


Şekil 5.5 Bor giderimine besleme pH'ının etkisi

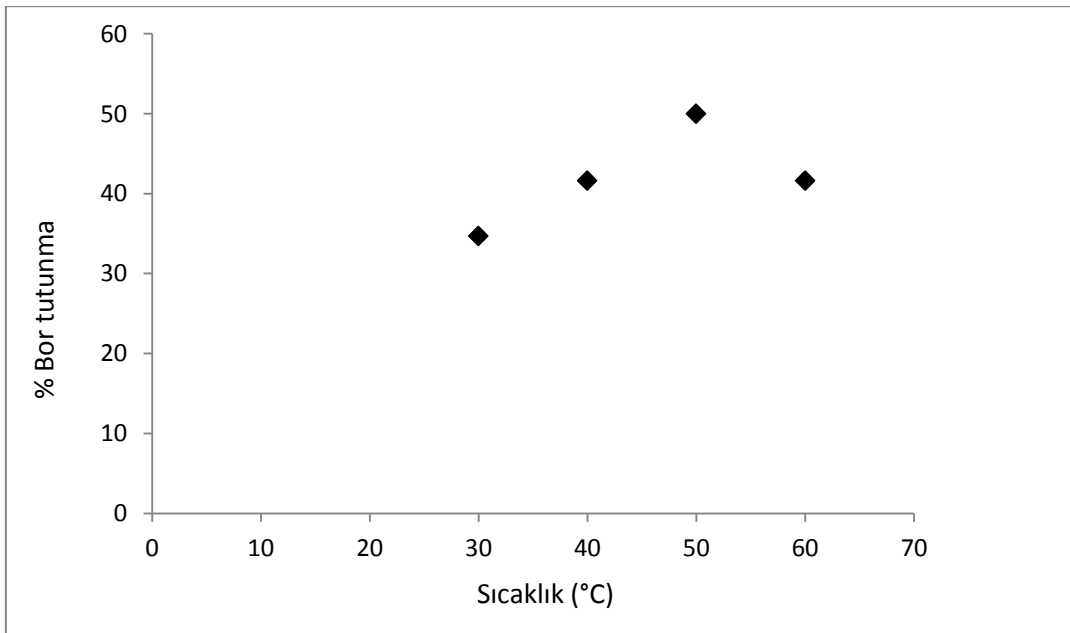
5.3.3 Besleme sıcaklığının MD verimi üzerine etkisi

Besleme sıcaklığının bor giderimine etkisini inceleyen deneylerde, 1000 mL hacminde 100 mg/L bor derişimindeki besleme çözeltisi farklı sıcaklıklara (30, 40, 50, 60 °C) ayarlanarak membrandan geçirilmiştir. Besleme pH'ı 10, akış hızı 54 rpm, distilat sıcaklığı ise 20 °C ve akış hızı 24 rpm'dir. Toplanan distilat otomatik olarak hassas terazide tartılarak belli zaman periyodunda sonuçlar bilgisayara aktarılmış ve akılar

hesaplanmıştır. Her deney sonunda membrana temizleme işlemi uygulanmıştır. Şekil 5.6 ve 5.7'de besleme sıcaklığı ile distilat akışı ve bor giderim yüzdesi arasındaki değişim gösterilmiştir. En yüksek distilat akışı ($7,5 \text{ L/m}^2\text{st}$) ve bor giderimi (%50 Giderim) 50°C 'de elde edilmiştir.



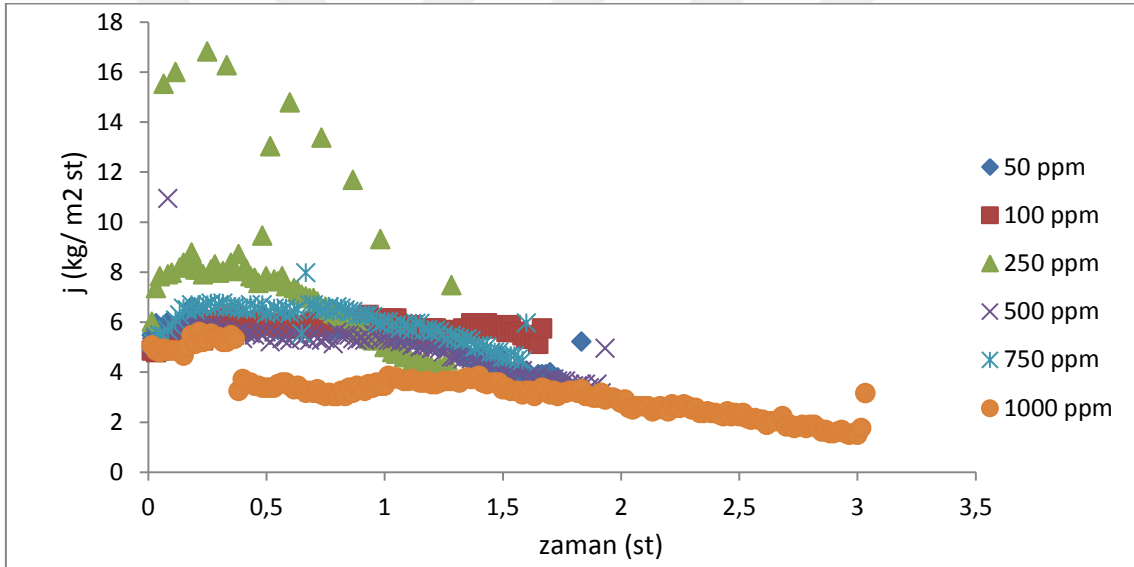
Şekil 5.6 Besleme sıcaklığı ile distilat akışının değişimi (F: pH 10, 54 rpm, D: 20 °C, 24 rpm)



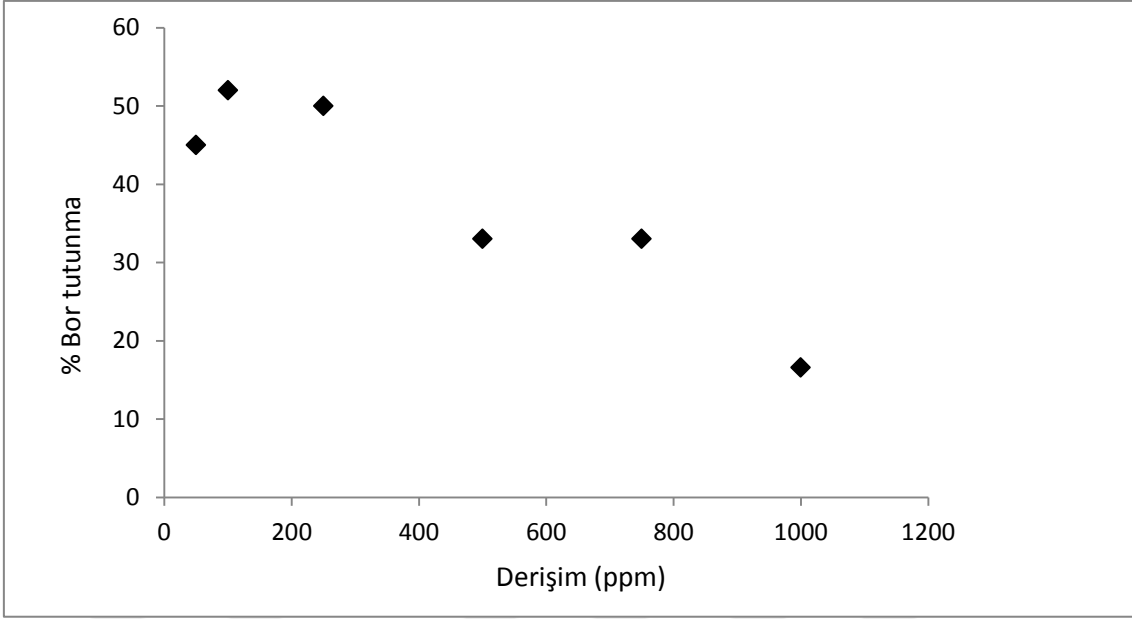
Şekil 5.7 Bor tutunma yüzdesine besleme sıcaklığının etkisi

5.3.4 Besleme derişiminin MD verimi üzerine etkisi

Besleme derişiminin bor giderimine etkisini inceleyen deneylerde, 1000 mL hacminde farklı derişimlerde (50, 100, 250, 500, 750, 1000 mg/L) çözelti membrandan geçirilmiştir. Besleme pH'ı 10, sıcaklığı 50 °C, akış hızı 54 rpm, distilat sıcaklığı ise 20 °C ve akış hızı 24 rpm'dir. Toplanan distilat otomatik olarak hassas terazide tartılarak belli zaman periyodunda sonuçlar bilgisayara aktarılmış ve akılar hesaplanmıştır. Her deney sonunda membrana temizleme işlemi uygulanmıştır. Şekil 5.8 ve 5.9'da besleme derişimi ile distilat akısı ve bor tutunma yüzdesi arasındaki değişim gösterilmiştir. Akılar 5 ve 7 L/m² st arasında değişirken en yüksek bor giderimi 100 mg/L derişiminde % 52 olarak bulunmuştur.



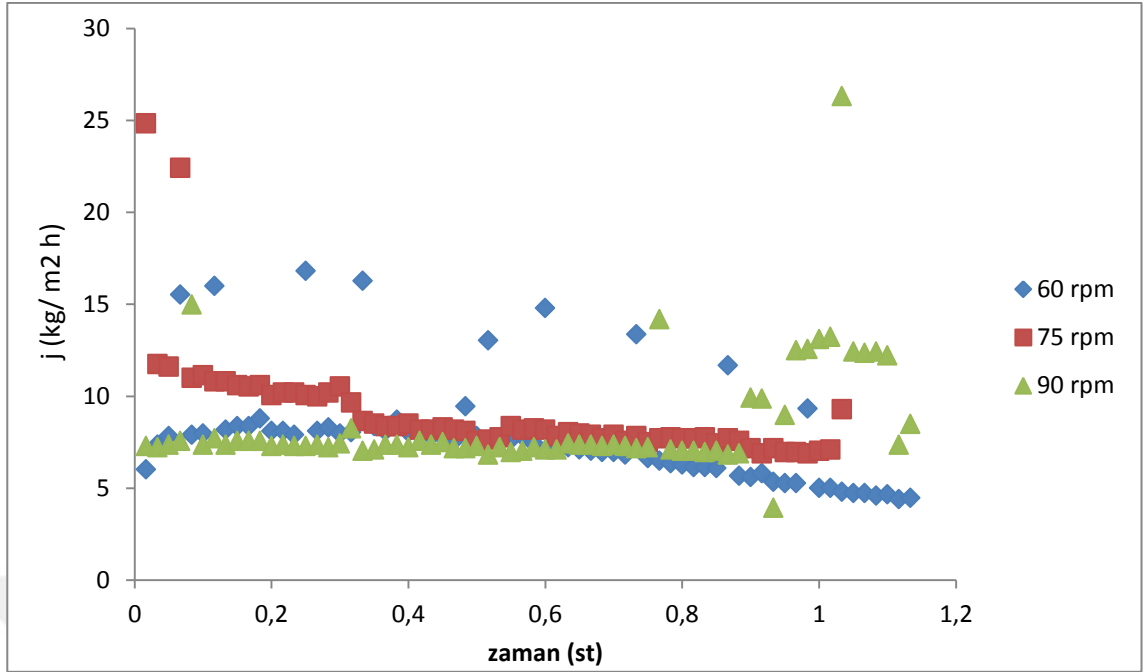
Şekil 5.8 Besleme derişimi ile distilat akısının değişimi (F: pH 10, 50 °C, 54 rpm, D: 20 °C, 24 rpm)



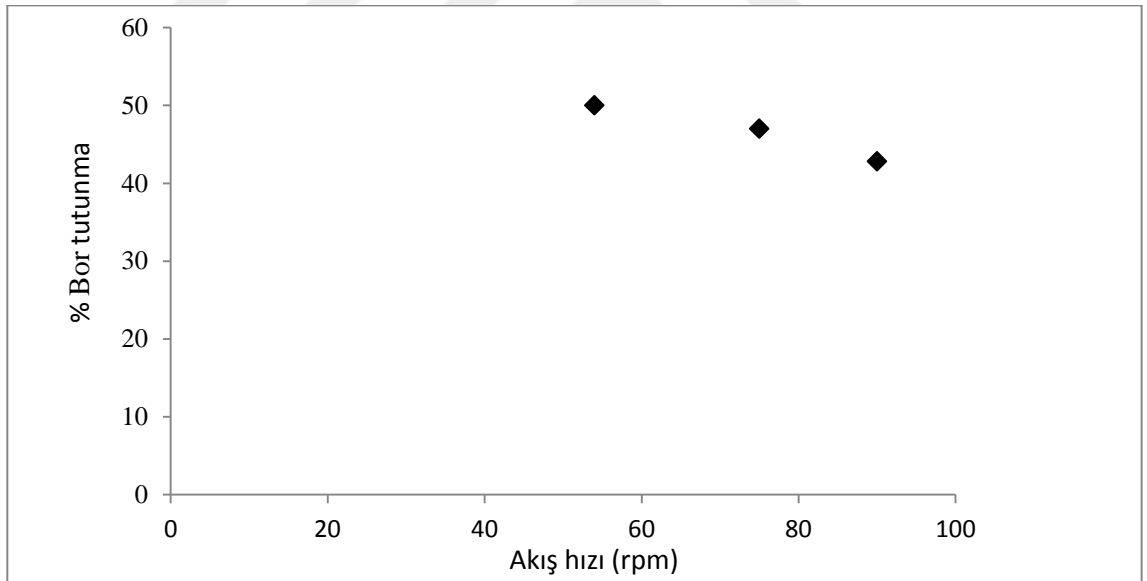
Şekil 5.9 Bor tutunma yüzdesine besleme derişiminin etkisi

5.3.5 Besleme akış hızının MD verimi üzerine etkisi

Besleme akış hızının bor giderimine etkisini inceleyen deneylerde, 1000 mL hacminde 100 mg/L derişimindeki çözelti farklı akış hızlarında (54, 75 ve 90 rpm) membrandan geçirilmiştir. Besleme pH'ı 10, distilat sıcaklığı ise 20 °C ve akış hızı 24 rpm'dir. Toplanan distilat otomatik olarak hassas terazide tartılarak belli zaman periyodunda sonuçlar bilgisayara aktarılmış ve akılar hesaplanmıştır. Her deney sonunda membrana temizleme işlemi uygulanmıştır. Şekil 5.10 ve 5.11'de besleme akış hızı ile distilat akısı ve bor giderim yüzdesi arasındaki değişim gösterilmiştir. Akılar 7 ve 9 L/ m² st arasında değişirken en yüksek bor tutunma yüzdesi 54 rpm'de 50 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.10 Besleme akış hızı ile distilat akışının değişimi (F: pH 10, D: 20 °C, 24 rpm)

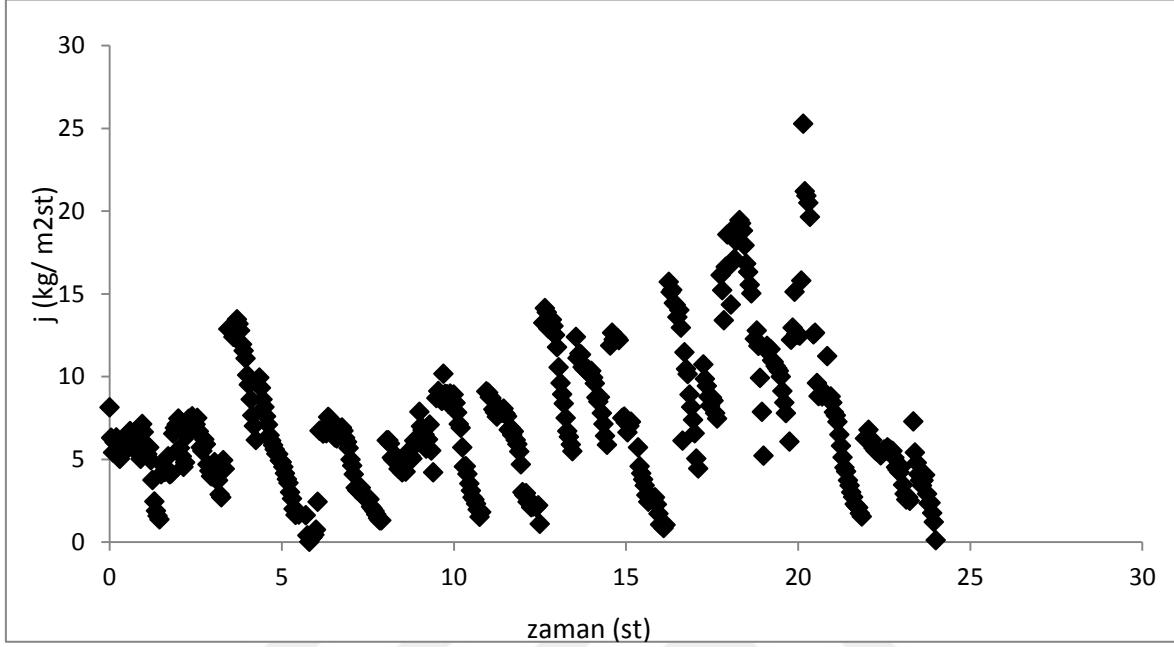


Şekil 5.11 Bor tutunma yüzdesine besleme akış hızının etkisi

5.3.6 MDC sisteminin performans deneyi

Performans deneyinde, 100 mg/L bor derişimindeki çözeltisinin pH'ı 10'a ayarlanarak 50 °C'de membrandan 24 saat kesintisiz geçirilmiştir. Besleme akış hızı 54 rpm, distilat sıcaklığı ise 20 °C ve akış hızı 24 rpm'dir. Toplanan distilat otomatik olarak

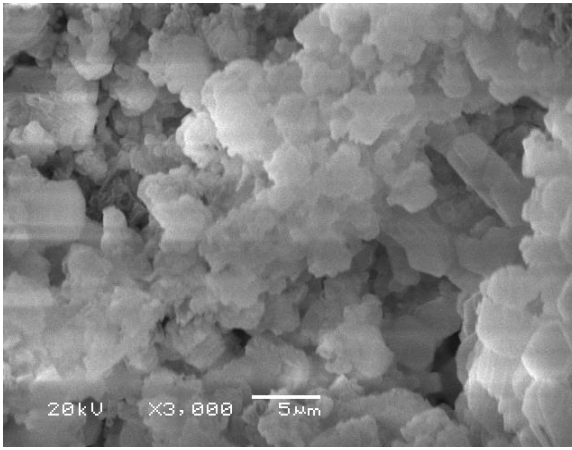
hassas terazide tartılarak belli zaman periyodunda sonuçlar bilgisayara aktarılmış ve akılar hesaplanmıştır. Şekil 5.12’de zamanla distilat akısındaki değişim görülmektedir.



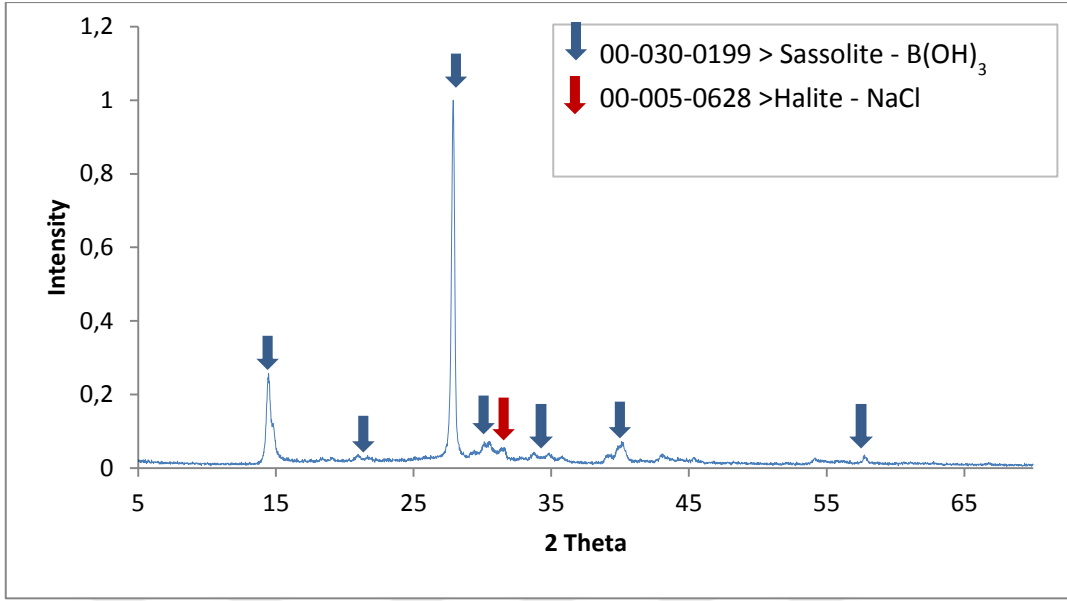
Şekil 5.12 Distilat akısının zamanla değişimi (F: pH 10, 50°C, 54 rpm, D: 20°C, 24 rpm)

5.3.7 SEM Görüntüleri ve XRD Çekimleri

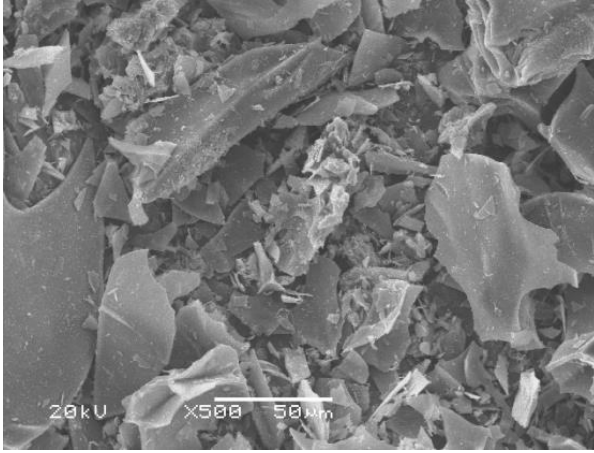
Besleme çözeltisinin ancak buharlaştırma yöntemiyle yapabildiğimiz kristallendirme işlemi sonucu elde edilen bor kristallerinin SEM görüntüleri ve XRD çekimleri Şekil 5.13’de verilmiştir.



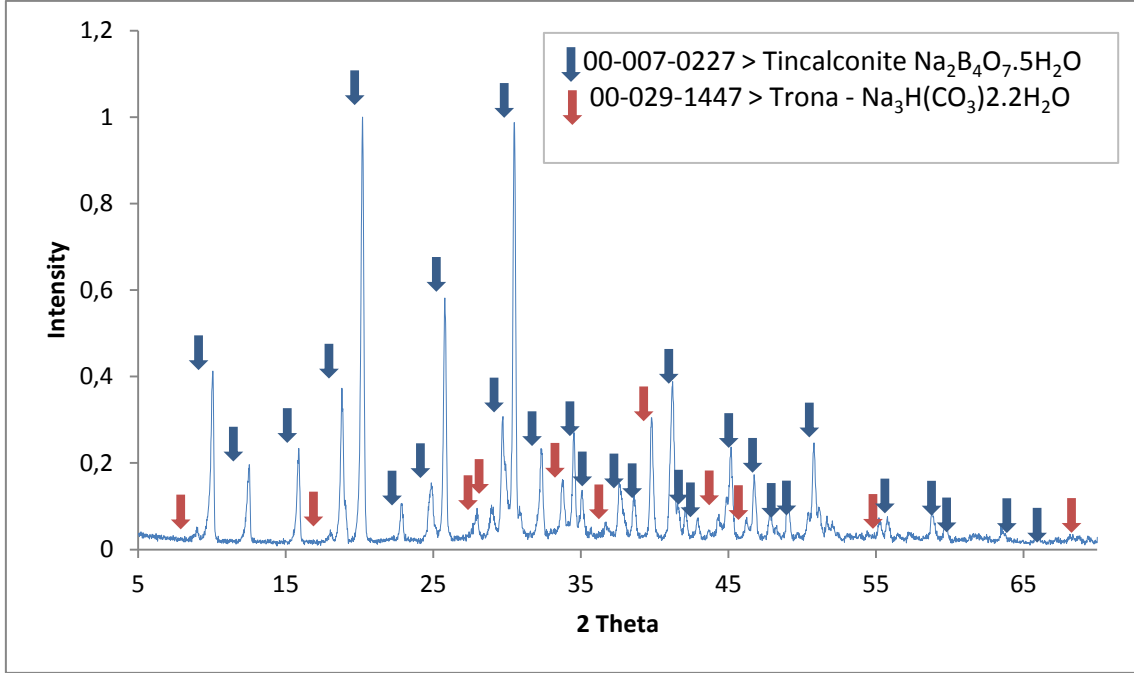
Şekil 5.13 100 ppm, pH 2, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristaller



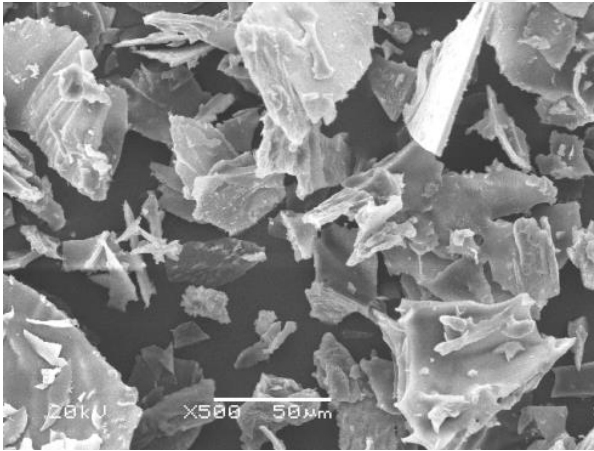
Şekil 5.14 100 ppm, pH 2, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristallerin XRD analizi



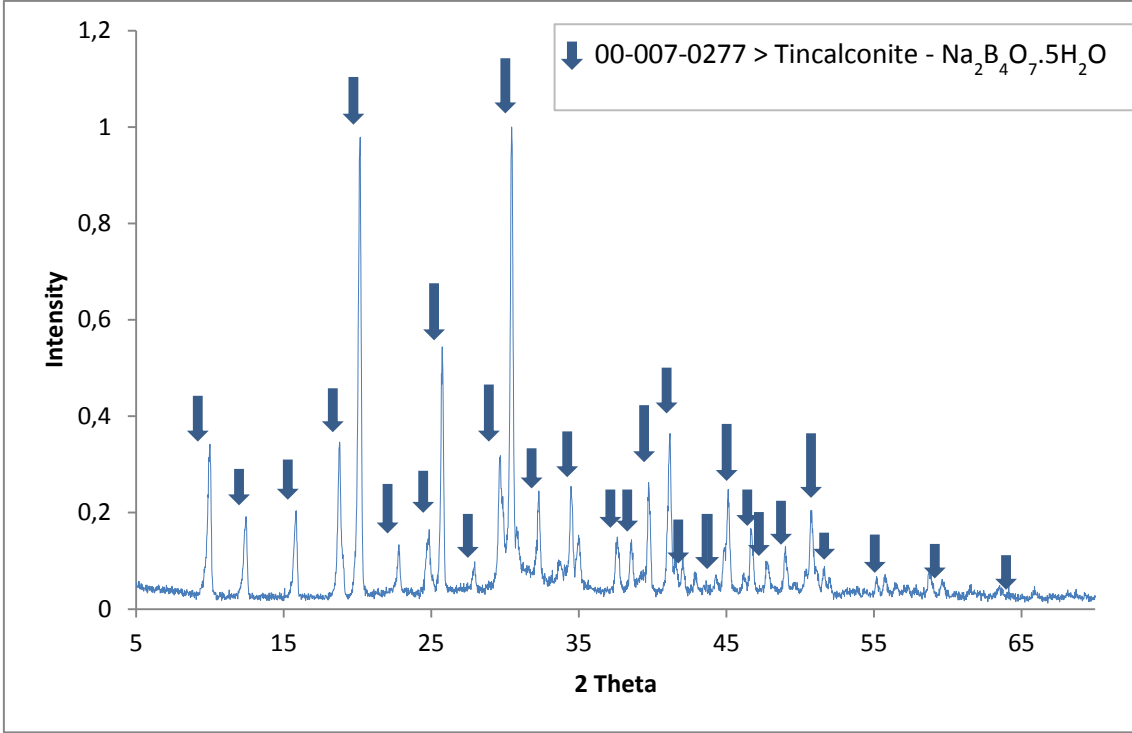
Şekil 5.15 1000 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristaller



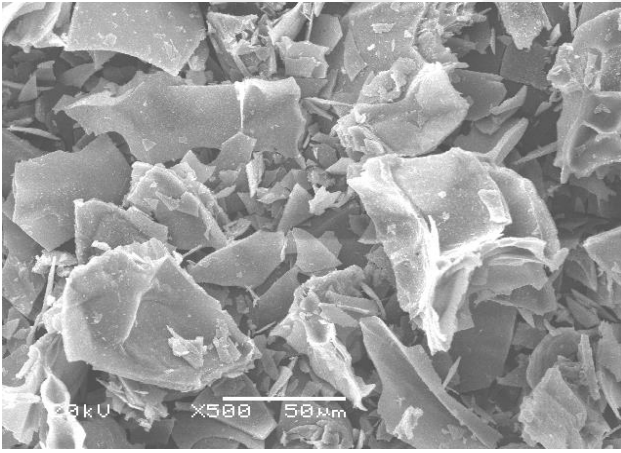
Şekil 5.16 1000 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristallerin XRD analizi



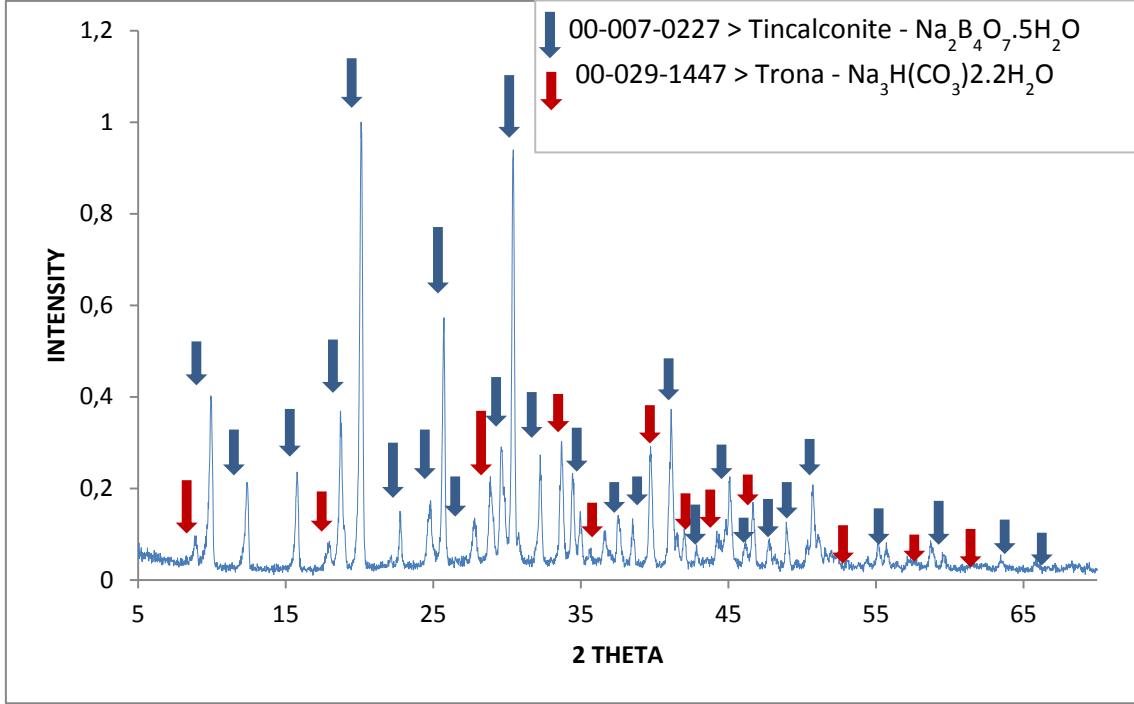
Şekil 5.17 100 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristaller



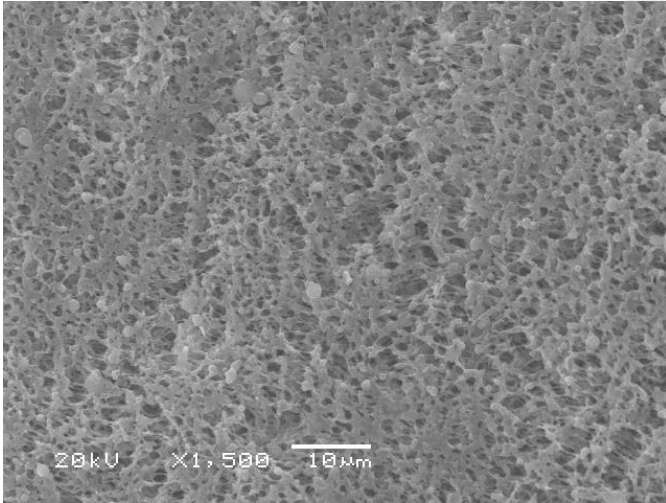
Şekil 5.18 100 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristallerin XRD analizi

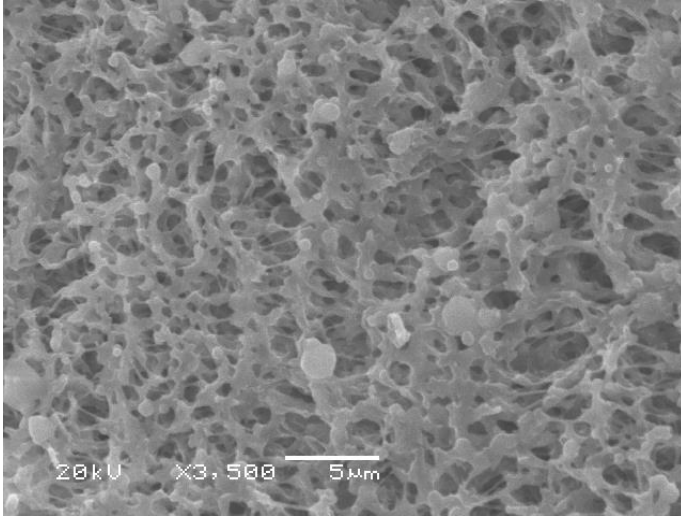


Şekil 5.19 250 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristaller



Şekil 5.20 250 ppm, pH 10, besleme sıcaklığı 50°C koşullarındaki kristallerin XRD analizi





Şekil 5.21 Sulu bor çözeltisi ile yapılan MDC deneyleri sonunda kullanılmış membranın farklı SEM görüntüleri

5.3.8 Atıksu Deneyleri

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi Eskişehir ili, Kırka bucağının 4,5 km batısında bulunur. 1950 yılında başlayan ruhsatlı arama çalışmaları sonucunda bulunan cevher yatağı 2013 yılında Dünya’da %36’lık bir paya sahip olup 930000 ton /yıl ürün kapasitesi bulunmaktadır (Eti Maden İşletmeleri Bor Sektör Raporu, 2012).

Bu işletmede üretilen ürünler; Tincal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Etibor-48 (Boraks Pentahidrat) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Etibor-68 (Susuz Boraks) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), Kalsine Tincal (sıkıştırılmış)dir. Konsantratör ve bor türevleri tesislerinin atıksuları, çevre kirlenmesini önlemek amacıyla yapılmış olan kademeli atık göletlerine verilmektedir. Ayrıca kullanım suları ile kaçak suların çevreyi kirlenmemesi için işletmeyi çevreleyen bir drenaj kanalı ile buna bağlı tali bir su toplama göleti mevcut olup, burada toplanan sular bir pompa vasıtası ile atık göletine verilmektedir.

Eti Kırka Bor İşletmesi’nde ocaklardan çıkarılan bor madeninin ilk yıkama işleminde kullanılan su ve diğer işlemlere tabi tutulduktan sonra ki aşamalarda çıkan su çöktürme havuzlarına gönderilerek havuzlarda bekletilmektedir. 7 adet çökeltme havuzu mevcuttur. Havuzlarda bulunan atıksudaki bor konsantreleri farklıdır. Bunun nedeni çökeltmeden kaynaklı olarak atıksuların farklı oranlarda bor mineralleri içermesindedir.

Kırka bor tesisinin 2 numaralı havuzundan atık su numunesi alınarak ön arıtım işlemlerine başlanmıştır. Öncelikle atıksuyun analizi yapılmış ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Atıksuyun karakterizasyonu

pH=9,79	
Analiz türü	Miktar
Bor Analizi(mg/L)	3800
Sülfat Analizi (mg/L)	900
AKM Analizi (mg/L)	243
ÇKMM Analizi (mL/L)	1,7
KOİ Analizi (mg/L)	600

Analiz sonuçlarına göre atıksuyun konsantrasyonunun çok yüksek olmasından dolayı, membranın tıkanmaması için çözeltiler üzerinde kalsiyum hidroksit ve alüminyum sülfat kullanarak çöktürme deneyleri yapılmıştır. Bu çöktürücülerin her biri ile bor giderimi için 125 mm çapındaki süzgeç kâğıdından 4 adet 250 ml'lik atıksu numunesi süzülmüştür. İki numuneye birkaç damla 4M NaOH ilave edilmiş ve bazikleştirilmiştir. Diğer ikisine ise birkaç damla derişik HCl ilave edilerek asidikleştirilmiştir. 2 g çöktürücü tartılmıştır. Magnetik karıştırıcıda sırasıyla 10 dk 250 rpm, 30 dk 25 rpm'de karıştırılmış ve 1 saat kendi kendine çökmeye bırakılmıştır. Süzme düzeneği hazırlanmıştır İki farklı çapta filtre kullanılmıştır. Süzüntülerin son pH değerlerine bakılmıştır.

Sonuçlar Çizelge 5.7'de verilmiştir. Membrana verilmeden önce yapılması düşünülen bu ön arıtım deneyleri istenilen koşulları sağlamamıştır.

Ca(OH)₂ ile yapılan deneyler sonucunda atıksuyun ön arıtımı başarıyla gerçekleşmiş ve bor derişimi istenilen seviyeye düşürülmüştür. Deneylerde atıksu örneği önce iki aşamalı şekilde filtre kağıdından süzülmüştür. Süzüntülerden alınan 500 ml'lik örnekler farklı miktarlarda Ca(OH)₂ ilavesi ile farklı sıcaklık ve sürelerde 500 rpm karıştırma hızında magnetik karıştırıcıda bekletilmiştir. Elde edilen çözelti tekrar iki aşamalı süzme işleminden geçtikten sonra süzüntüler alınmıştır. Karmin yöntemiyle bor

analizi yapılarak Hach DR-4000 spektrofotometresinde süzüntüde kalan bor derişimi mg/L olarak okunmuştur. En iyi giderim %87,5 değeriyle; 90°C’de, 2 saat karıştırma hızında, 25 g/500 mL çöktürücü dozunda elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.9 ve 5.10’da verilmiştir.

Çizelge 5.7. Al₂(SO₄)₃ ile çöktürme deneylerinde pH’ ın etkisi

pH	Bor analizi (mg/L)	Sülfat Analizi(mg/L)	KOİ Analizi(mg/L)	pH _{son}
4	3150	4000	650	3,15
7	3350	3955	40	4,3
9,8	3325	4000	0	9,21
11	3225	4000	0	10,38

Çizelge 5.8 Ca(OH)₂ ile çöktürme deneylerinde pH’ ın etkisi

pH	Bor Miktarı (mg / L)	SO ₄ Miktarı (mg / L)	KOİ Miktarı (mg / L)	pH _{son}
4	2375	750	>1500	8,19
7	2475	490	1227	8,47
9,8	2500	650	640	10,43
11	3250	680	685	12,53

Çizelge 5.9 Ön çöktürme deneyleri I

Ca(OH) ₂ dozu (gr/500mL atıksu)	Sıcaklık (°C)-Çöktürme süresi (st)	Kalan Bor derişimi (mg/L)	% Bor Giderim
10	80-4	2300	39
25	80-4	850	77

Çizelge 5.10 Ön çöktürme deneyleri II

Ca(OH) ₂ dozu (gr/500mL atıksu)	Sıcaklık (°C)-Çöktürme süresi (st)	Kalan Bor derişimi (mg/L)	% Bor Giderim
15	90-2	700	81
25	90-2	540	85,7
30	90-2	500	86,8

Çizelge 5.11 Ön çöktürme deneyleri III

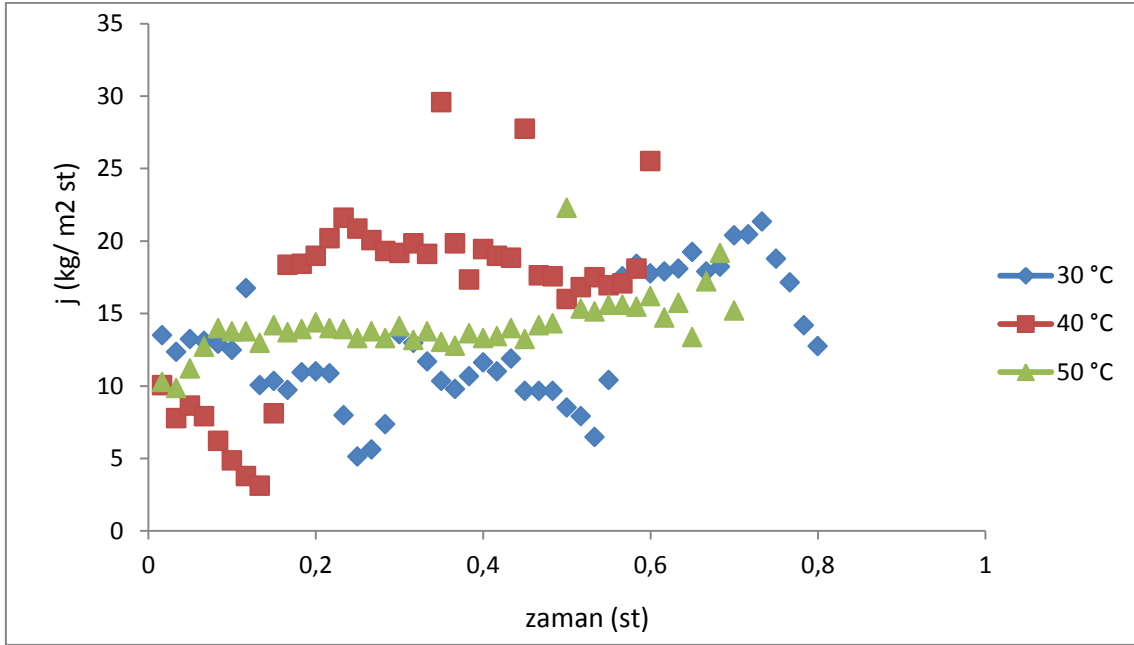
Çöktürme sonrası bekleme süresi	Sıcaklık(°C)-çöktürme süresi(st)-çöktürücü dozu(gr)	Kalan Bor derişimi (mg/L)	% Bor Giderim
15 dak	90-2-25	540	85,7
24 saat	90-2-25	475	87,5

Çizelge 5.12 Ön çöktürme deneyleri IV

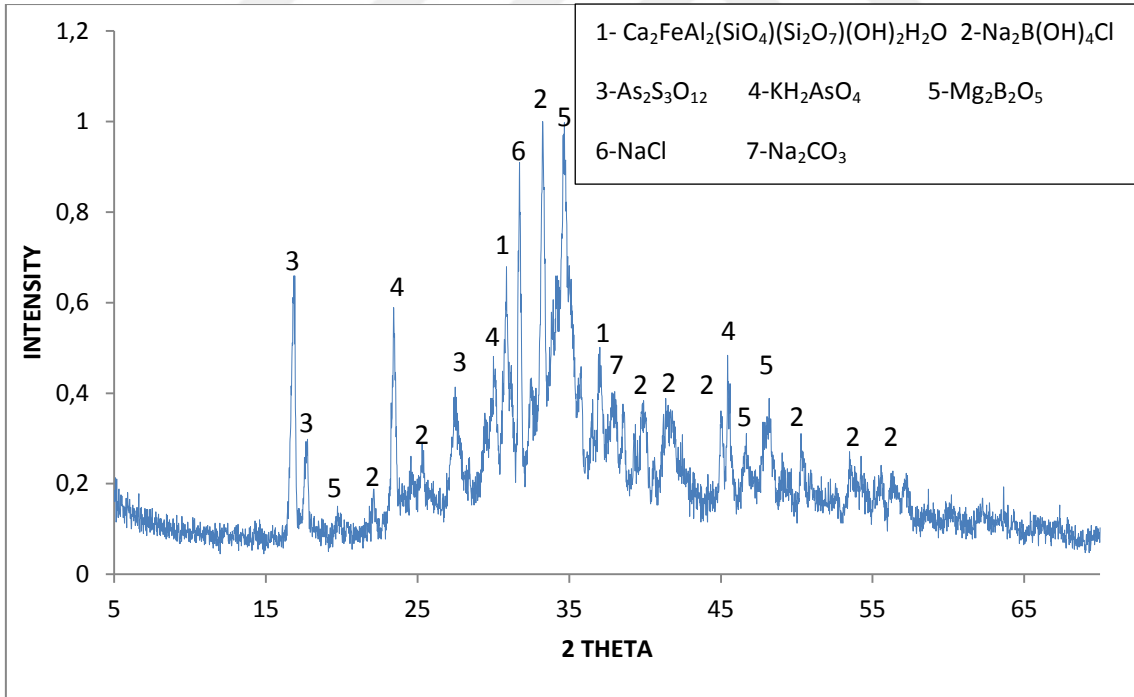
Sıcaklık (°C)	Çöktürücü süresi (st)	dozu(gr)-Çöktürme	Kalan Bor derişimi (mg/L)	% Bor Giderim
70		25-5	600	84,2
80		25-4	850	77
90		25-2	475	87,5

5.3.9 Atıksu ile MD çalışması

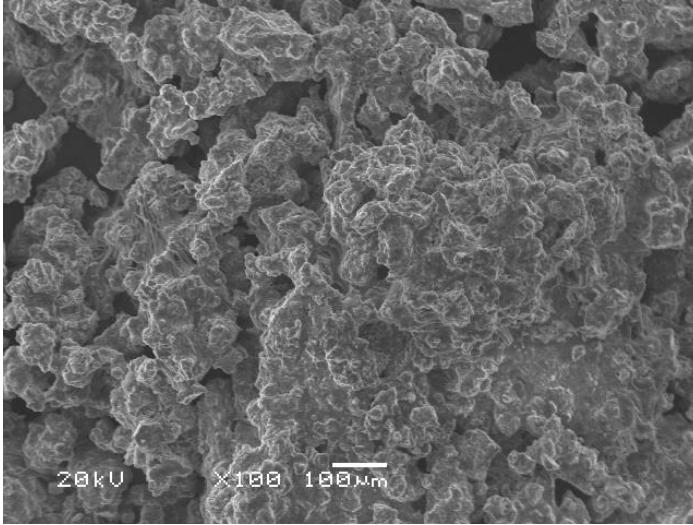
Kırka bor tesisinden alınan atık su numunesinin bor derişimi ön çöktürme işlemleri ile 3800 mg/L'den 500 mg/L civarına kadar düşürölüp MDC sistemine besleme (atık su) akış hızı 54 rpm, distilat akış hızı ise 24 rpm'de verilmiştir. Atıksu 30, 40 ve 50 °C'lerde ısıtılarak distilat akısında (Şekil 5.22) değişimler gözlenmiştir. Deney sonunuda kalan besleme kristallendirilerek elde edilen kristallerin ve kirli membranın SEM ve XRD çekimleri yapılmıştır.



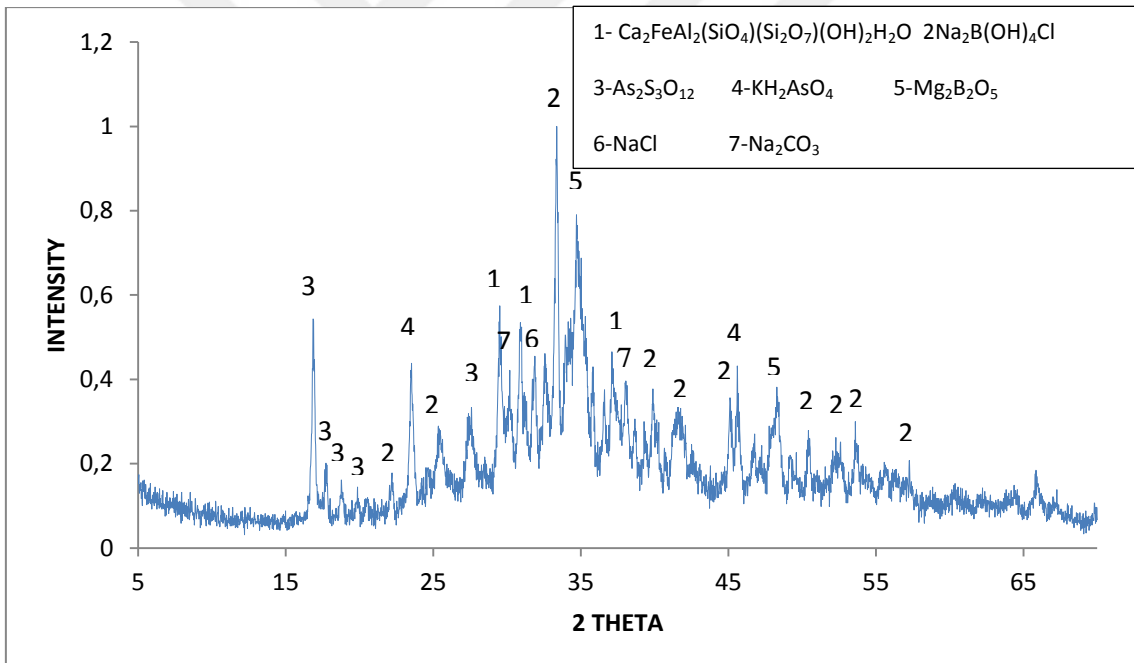
Şekil 5.22 Atıksu ile farklı besleme sıcaklıklarında yapılan deneylerde zamana karşı distilat akısındaki değişimler



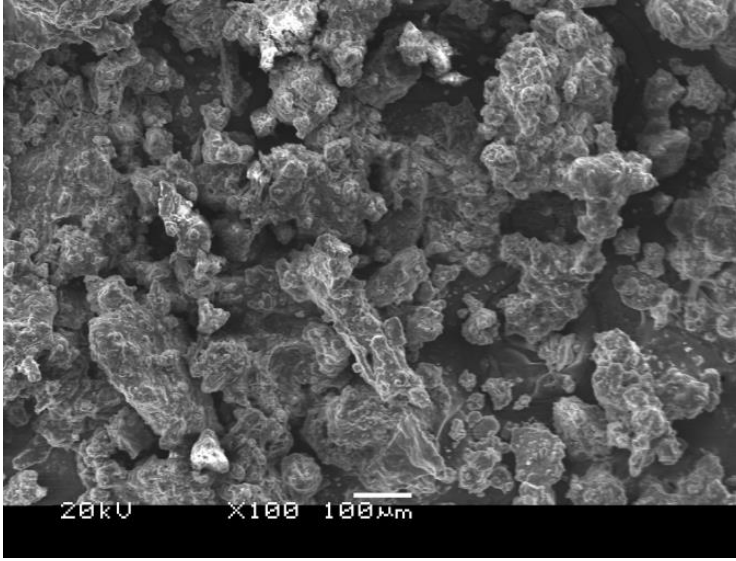
Şekil 5.23 30°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin XRD analizi



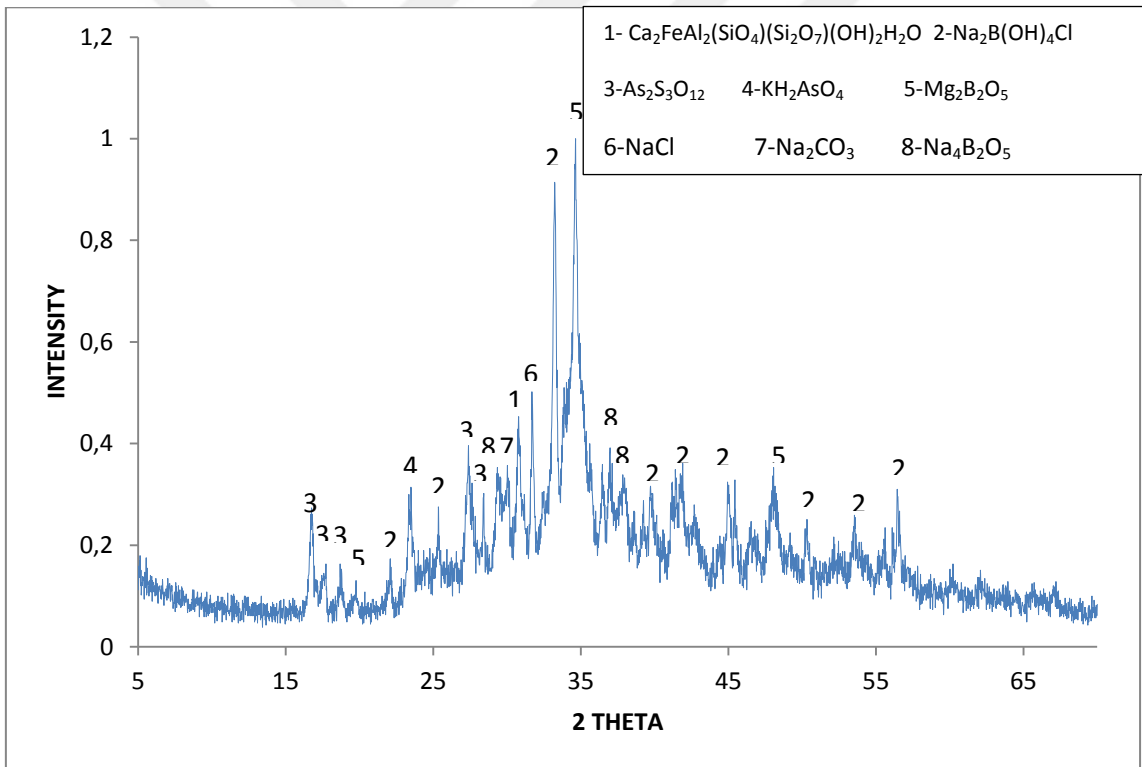
Şekil 5.24 30°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin SEM görüntüsü



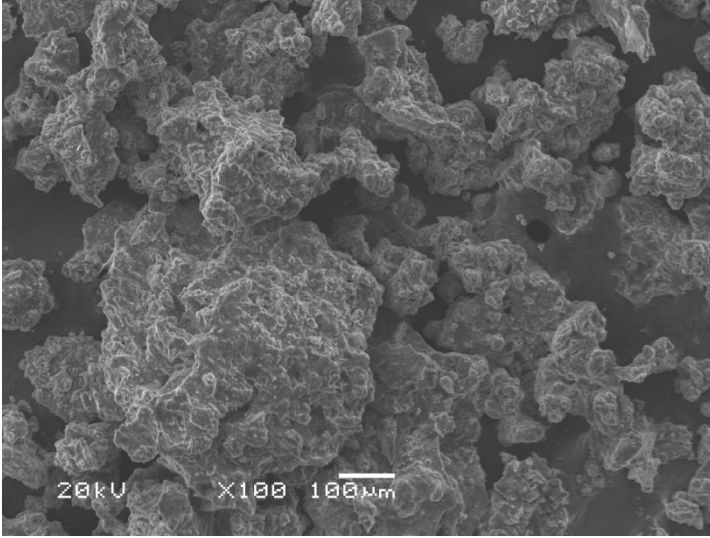
Şekil 5.25 40°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin XRD analizi



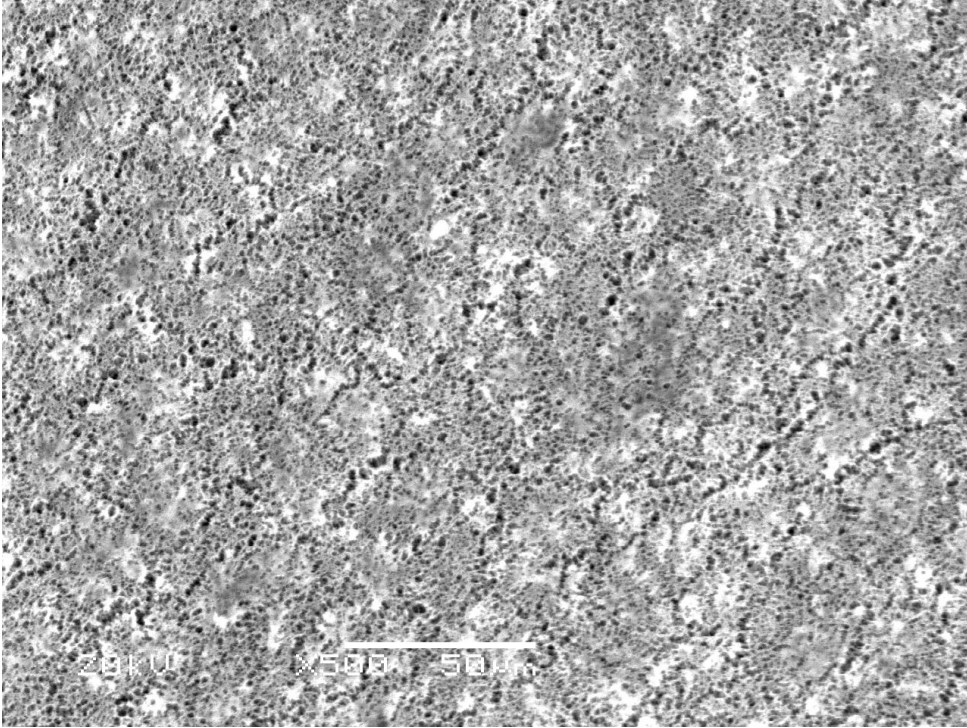
Şekil 5.26 40°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin SEM görüntüsü



Şekil 5.27 50°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin XRD analizi



Şekil 5.28 50°C'deki atıksu ile yapılan MDC deneyinde elde edilen kristallerin SEM görüntüsü



Şekil 5.29 Atıksu ile yapılan MDC deneyleri sonunda kullanılmış membranın SEM görüntüsü

6 BULGULAR VE TARTIŞMA

Başlangıç pH'nın bor giderimine etkisini incelediğimiz deneylerde, bor çözeltisi farklı başlangıç pH'larına (2, 4, 6, 8, 10, 12) ayarlanarak membrandan geçirilmiştir. Deney sonuçlarına göre pH 2 ve 12 değerleri arasında değişen değerlerinde distilat akısında 6 ve 9 L/m²saat arasındaki miktarlarda değişiklik gözlenmiştir. Bor, pH 9'un altındaki sularda borik asit B(OH)₃ üstünde ise borat anyonları B(OH)₄⁻ şeklinde bulunur. Yüksek pH'larda bulunan hidratlanmış daha büyük çaptaki boratlar düşük pH'larda bulunan borik asite göre membran tarafından daha iyi tutulur. En yüksek bor giderimi pH 10'da %50 olarak bulunmuştur.

Besleme sıcaklığının bor giderimine etkisinin incelendiği deneylerde, 1000 mL hacminde 100 mg/L bor derişimindeki çözelti farklı sıcaklıklara (30, 40, 50, 60 °C) ayarlanarak membrandan geçirilmiştir. En yüksek distilat akısı (7,5 L/m²st) ve bor giderimi (%50 Giderim) 50°C'de elde edilmiştir. Membran distilasyon prosesinde, besleme ve distilat arasındaki sıcaklık farkı ile akı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Membranın iki ayrı yüzeyine temas eden iki çözelti arasındaki sıcaklık farkı ne kadar büyükse, kütle aktarımı için sürücü güç olan su buharı basıncı farkı da o kadar fazladır. Diğer taraftan, sıcaklık artışı, evaporasyon hızını da arttırdığından, konsantrasyon polarizasyonu oluşumu da hızlanmaktadır. Bu nedenle membran distilasyon prosesinde, besleme çözeltisinin sıcaklığı ve akış hızı için optimum koşulların belirlenmesi gereklidir.

Besleme derişiminin bor giderimine etkisinin incelendiği deneylerde, 1000 mL hacminde farklı derişimlerde (50, 100, 250, 500, 750, 1000 mg/L) çözelti membrandan geçirilmiştir. Deney sonuçlarına bakıldığında akılar 5 ve 7 L/ m² st arasında değişirken en yüksek bor giderimi 100 mg/L derişiminde % 52 olarak bulunmuştur Besleme çözeltisinin derişiminin artması su buharı basıncını ve sürücü gücü azaltmaktadır. Dolayısıyla derişimdeki artış, distilat akısında ve bor gideriminde azalmaya neden olmaktadır.

Besleme akış hızının bor giderimine etkisinin incelendiği deneylerde, 1000 mL hacminde 100 mg/L derişimindeki çözelti farklı akış hızlarında (54, 75 ve 90 rpm) membrandan geçirilmiştir. Membran distilasyon prosesinde, distilat akısı, akış hızı ile de

ilişkilidir. Yüksek akış hızında oluşan kayma kuvvetleri partiküllerin membran yüzeyinde birikimini engellemekte ve böylece membran yüzeyinde film tabakası (fouling) oluşumu azalmaktadır. Ancak akış hızının incelendiği deneylerde akış hızı, ön çalışmalarda elde edilen veriler ışığında çok yüksek değerlere çıkılamamıştır. Akılar 7 ve 9 L/ m² st arasında değişirken en yüksek bor giderimi 50 rpm'de % 50 olarak bulunmuştur. Yüksek akış hızlarının etkisi hortumun çok çabuk yırtılmasından dolayı incelenememiştir.

Farklı koşullar için besleme çözeltisi kristallendirilerek elde edilen kristallerin SEM görüntülerine bakılacak olursa farklı şekilde oldukları görülmektedir. XRD çekimlerinde ise asidik ortamdaki kristaller borik asit formunda, bazik ortamdaki kristaller ise tinkal formundadır.

Kırka Bor Tesisinin atıksuyundan bor giderimi çalışmalarına başlamadan önce yüksek bor içeriği nedeniyle ön arıtıma tabi tutulmuştur. Kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak kalsiyum hidroksit ile bor derişimi 3800 ppm'den 500 ppm civarına kadar düşürülmüştür. Sulu çözelti ile yapılan çalışmada optimum pH 10 bulunduğundan atıksuyun pH'ı (9,8) değiştirilmemiştir. Deney sistemindeki hortumların yüksek akış hızında zarar görmesinden dolayı da daha önce yapılan deneylerde bulunan optimum akış hızı kullanılmıştır. Dolayısıyla atıksu için sadece beslemenin sıcaklığı çalışılabilmiştir. Deney sonuçlarına göre 30, 40 ve 50 °C besleme sıcaklıkları için ortalama distilat akıları 13, 16 ve 14 L/ m² st olarak bulunmuştur. Bor giderim yüzdeleri ise artan sıcaklıklara göre % 47, 64 ve 48'dir.

Farklı sıcaklıklardaki besleme çözeltisi kristallendirilerek elde edilen kristallerin SEM görüntülerine bakılacak olursa şekillerinin birbirinden çok farklı olmadığı görülmektedir. XRD çekimlerinde ise pik şiddetleri farklı olsa da kristallerin en fazla Na₂B(OH)₄Cl ve Mg₂B₂O₅ yapılarını içerdiği görülmektedir.

Sulu çözelti ve atıksu ile yapılan deneylerin sonunda kullanılan membranların SEM görüntüleri ise atıksuyun doğal olarak membranı daha çok kirlettiği yönündeki sonucunun vermektedir. Membran üzerinde daha çok kristaller birikmiştir. Ancak deneylerde sürekli temizleme işlemleri yapıldığı için kirliliğin çok fazla dezavantajı yaşanmamıştır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Literatür araştırmaları sonucunda başlanılan bu tezin teorisine göre çok olumlu sonuçlar elde edilmesi gerekmekteydi ancak pratik uygulamasında yaşanan zorluklar nedeniyle elde edilen deney sonuçları çok tatmin edici çıkmamaktadır. Buna rağmen yine de atıksu ile bor gideriminde %60 lara yakın bir sonuç elde edilmiştir.

Bu tez çalışma ile ilgili, en iyileme yaparken farklı tipteki bir membranın (Polivinylidene flüoride, seramik vb) denenmesinin sistemin verimini olumlu etkileme düşüncesi bir öneri olarak belirtilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ali A., 2018, Designing and optimization of continuous direct contact membrane distillation process, *Desalination* 426, 97-107
- Alkudhiri, A., Darwish, N., Hilal, N., 2012, Membrane distillation: A comprehensive review, *Desalination*, 287, 2-18.
- Anonim, 1991, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, 7 Ocak 1991, sayı: 20748.
- Anonim, 2004, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık 2004, sayı: 25687.
- Anonim, 2012, Bor Sektörü Raporu, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, http://www.etimaden.gov.tr/files/files/document/sector-raporu-06_06_2013.pdf, erişim tarihi: 15.05.2018
- Aslan, M., 2016, Membran Teknolojileri, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Türkiye Çevre Koruma Vakfı.
- Badruk, M., 1998, Removal of boron from geothermal brines of Kızıldere by means of co-precipitation and ion-exchange methods, Ph.D. Thesis, Dokuz Eylül Üniversitesi, 107p.
- Baker, R. W., 2012, Membrane Technology and Applications. Membrane Technology and Applications içinde . Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Balkı, N., 1982, Simav Çayının bor kirliliği yönünden incelenmesi ve kirliliğe neden olan atıksuların adsorpsiyon ile arıtma yöntemlerinin araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, 65 s.
- Bodzek, M., Konieczny, K., Kwiecinska, A., (2012). Application of membrane processes in drinking water treatment—state of art, *Desalination and Water Treatment*, 35, (1-3), 164-184.
- Bouchrit, R., 2015, Direct contact membrane distillation: Capability to treat hyper-saline solution, *desalination*, 376, 117-129
- Cantürk, M., 2002, Bor atıksularının çöktürme metodu ile arıtımı üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 47s.
- Çinkı, M. M., 2001, Ulusal maden varlığımız ve bor gerçeği, Ankara Ticaret Odası, 196s.
- El-Bourawi, M.S., Ding, Z., Ma, R., Khayet, M., 2006, A framework for better understanding membrane distillation separation process, *Journal of membrane science*, 285, 4-29.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Erdoğan, Ü., 2003, 21. Yüzyıl bor ve su yüzyılı olacaktır, Bilim ve Ütopya, sayı:114, 27-32.
- ETİ Maden, Bor Sektör Raporu, Eti Maden İşlemeleri Genel Müdürlüğü, Mayıs 2013.
- Grayta, M., 2009, Application of Membrane Distillation process for tap water purification, Membrane Water Treatment, Vol.1, (2010), 1-12
- Gryta, M., 2006, Water purification by membrane distillation process, Separation Science and Technology, 41, 1789-1798.
- Hou, D., Wang, J., Sun, X., Luan, Z., Zhao, C., Ren, X., 2010, Boron removal from aqueous solution by direct contact membrane distillation, Journal of Hazardous Materials, 177, 613-619.
- Jyo, A., Aoki, S., Uchimura, M., Yamabe, K. and Sugo, T., 2001, Behavior of chelating fibers having polyol groups in column mode adsorption of boric acid, The Japan Society for Analytical Chemistry, 17, i1211-i1214.
- Kalafatoğlu, İ. E., Örs, N., Sain, S., Yüzer, H. ve Erbil, A. Ç., 1997, Bor bileşikleri içeren atıksuların arıtılması, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Gebze-Kocaeli, 1-9.
- Khayet, M., Matsuura, T., 2004, Pervaporation and vacuum membrane distillation process: modeling and experiments, AIChE Journal, 50, 8, 1697-1712.
- Kırıçoğlu, S., 1999, Endüstriyel atıksular ve termal sulardan iyon değişimi yöntemi ile bor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 54 s.
- Kitiş, M., Yiğit, N.Ö., Köseoğlu, H., Bekaroğlu, Ş.Ş., 2009, Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri-arıtılmış atıksuların geri kullanımı, Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Görevlisi Eğitimi Ders Notları.
- Kolff W. J., Berk H. T., (1944). The Artificial Kidney: A Dialyzer with Great Area. Acta Medica Scandinavica, 117, 121.
- Koyuncu, İ., Taşdemir, R., 2018 Su/Atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları, Cilt 1, Membran teknolojileri ve arıtma, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, 3-4
- Loeb S., Sourirajan S., (1964). Seawater Demineralization by Means of a Semipermeable Membrane, in Advances in Chemistry, ACS Series No. 38, edt. Gould, R., pp. 117-132, Washington D.C.: American Chemical Society.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lonsdale, H.K., (1982). The growth of membrane technology, *Journal of Membrane Science*, 10, 81-181.
- Merten U., (1966). Transport Properties of Osmotic Membranes, in *Desalination by Reverse Osmosis*, edt. Merten, U., pp. 15-54. Cambridge, MA: The M.I.T. Press.
- Nadav, N., 1999, Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion Exchange resin, *Desalination*, 124, 131-135.
- Onsekizoğlu, P., 2010, Elma Suyu Üretiminde Ozmotik Destilasyon ve Membran Destilasyon Uygulamalarının Ürün Kalitesine Etkileri, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Phattaranawik, J., Jiratananon, R., Fane, A.G., Halim, C., 2001, Mass flux enhancement using spacer filled channels in direct contact membrane distillation, *J.Membr.Sci.*, 187, 193-201.
- Qtaishat, M., Khayet, M., Matsuura, T., 2009, Novel porous composite hydrophobic/hydrophilic polysulfone membranes for desalination by direct contact membrane distillation, *J.Membr.Sci.*, 329, 1-2, 193-200.
- Ravanchi, M.T., Kaghazchi, T., Kargari, A., (2009). Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review, *Desalination*, 235, (1-3), 199-244.
- Reid C. E., Breton E. J., (1959). Water and Ion Flow Across Cellulose Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 1, 133.
- Saleh, T. A., Gupta, V. K., (2016). Membrane Classification and Membrane Operations, *Nanomaterial and Polymer Membranes*, 55-79.
- Salmon, I., 2018, Membrane Crystallization via Membrane Distillation, *Chemical engineering & Processing: Process Intensification* 123, 258-271.
- Salt, Y., Dinçer, S., 2006, An option for special separation operations: membrane processes, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 4, 1-23.
- Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., (2006). An Introduction to Membrane Science and Technology, ISBN: ISBN9788880800637. Alkudhiri, A., Darwish, N. Hilal, N., (2012), Membrane distillation: A comprehensive review, *Desalination* 287 (2012) 2–18
- TMMOB, Nisan 2002, Bor stratejik bir madendir, Maden Mühendisleri Odası Bor Raporu, *Bilim ve Ütopya*, sayı:94, 40-46.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tomaszewska, M., 2000, Membrane distillation-examples of applications in technology and environmental protection, Polish Journal of Environmental Studies, 9, 1, 27-36.
- TSE, 1984, İçilebilir suların ve kaynak sularının fiziksel ve kimyasal özellikleri, TSE, 266.
- Tun, C.M., Fane, J.T., Sheikholeslami, M.R., 2005, Membrane distillation crystallization of concentrated salts-flux and crystal formation, J.Membr.Sci., 257, 144-155.
- Uçar, A., Şubat 1989, Kestelek tesis artıklarından borun kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s.
- Üçbaş, Ü.Ü., 1990, Etibank Kırka Tinkal Konsantratöründeki +1mm'lik kaba konsantrenin zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 45 s.
- Vengosh, A., Barth, S., Heumann, K.G. and Eisenhut, S., 1999, Boron isotopic composition of freshwater lakes from central Europe and possible contamination sources, Acta Hydrochim. Hydrobiol., 27 (6), 416-421.
- Yılmaz, A. E., 2002, Endüstriyel Atık sulardan iyon değişimi yöntemi ile bor giderimini etkileyen parametrelerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 87s.