

**BOR ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
NANOFİLTRASYONLA ARITILABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

İbrahim Hakkı KARAKAŞ

**Y.Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof.Dr.M.Muhtar KOCAKERİM
2008**

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

**BOR ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ NANOFİLTRASYONLA
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

İbrahim Hakkı KARAKAŞ

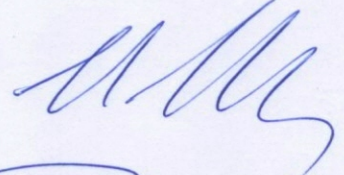
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2008

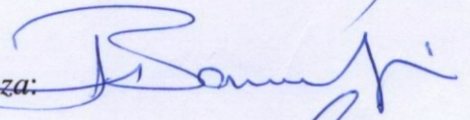
Her hakkı saklıdır.

Prof.Dr. M.Muhtar KOCAKERİM danışmanlığında, İbrahim Hakkı KARAKAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 11.10.08 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

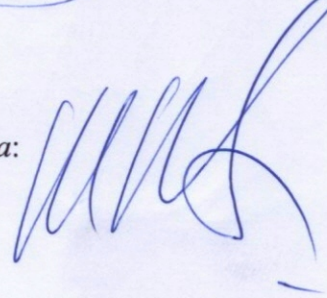
Başkan: Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM İmza:



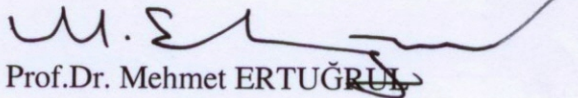
Üye: Prof. Dr. Recep BANCUKÇUOĞLU İmza:



Üye: Doç. Dr. Mehmet COPUR İmza:



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y.Lisans Tezi

BOR ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ NANOFİLTRASYONLA ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

İbrahim Hakkı KARAKAŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM

Türkiye dünya bor rezervi en fazla olan ülkesidir. Türkiye’ de üretimi yapılan cevherlerden kolemanit borik asit üretiminde ve tinkal ise sodyum boratlar üretiminde kullanılmaktadır. Üretimler neticesi oluşan katı ve sıvı atıkların miktarı oldukça fazladır ve çeşitli çevre sorunlarına neden olmaması için atıkların bir şekilde bertaraf edilmeleri veya içerdikleri borun giderilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada nanofiltrasyon ile sentetik atık sulardan bor giderimi incelenmiştir. Bor giderim deneylerinde besleme bor konsantrasyonu, pH, basınç ve akış hızı gibi çalışma parametreleri incelenmiştir. Çalışmalarda kompleks yapıcı olarak DMSO kullanılmış ve DMSO’nun su kompleksleri oluşturduğu kanaatine varılmıştır. DMSO’nun kullanılmadığı denemelerde bor giderimi gerçekleşmemiştir. Oluşan katı bor bileşiğinin ayırımı nanofiltrasyon yardımıyla çeşitli şartlarda çalışılmıştır. Dimetil sülfoksit ile en iyi sonuç olan 3700 ppm lik giriş bor konsantrasyonundan 290 ppm lik çıkış bor konsantrasyonuna ulaşılmış ve bu durumda % 92 lik verim elde edilmiştir. Son aşamada ise, kompleks hale getirilmiş olan boru sudan ayırmak için çapraz akış membran filtrasyonu ve vakum filtrasyonu sırasıyla denenmiş olup nanofiltrasyonun katı sıvı ayırımı için daha uygun olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar atık su içerisindeki borun % 95’ lere varan oranlarda giderildiğini göstermiştir.

2008, 71 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Bor, bor giderimi, membran, nanofiltrasyon, DMSO

ABSTRACT

MS Thesis

THE INVESTIGATION OF TREATMENT OF BORON INDUSTRIES WASTE WATERS BY NANOFILTRATION

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof.Dr.M.Muhtar KOCAKERİM

Turkey has the richest boron reserve in the world. Colemanite and Tincal, which are some of the ores produced in Turkey, are used in the production of Boric Acid and Sodium Perborates, respectively. As a result of this production process, the amount of solid waste and wastewater is quite high and in order for these wastes to not cause different environmental problems, they must either be disposed in some way or the boron they contain must be removed. In this study, the removal of boron from synthetic waters by nanofiltration was investigated. It was investigated operational parameters such as boron feed concentration, pH, pressure and flow rate at boron removal experiments. DMSO was used as complex agent and it was thought that DMSO forms a complex with water. Boron removal was not obtained at experiments, which was not used DMSO. The separation of the solid boron compound was studied in a wide range of conditions by nanofiltration (NF). The best result with DMSO was 290 ppm effluent boron concentration for 3700 ppm influent boron concentration with efficiency of 92%. In the final stage, for the separation of solid-liquid, cross-flow membrane filtration and vacuum filtration were used respectively, and nanofiltration was found to be more efficient. The result of this study showed that the boron recovery efficiency was as high as 95% from the wastewater.

2008, 71 Pages

Key words: Boron, boron removal, membrane, nanofiltration, DMSO

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma boyunca benden yardım, ilgi ve desteğini esirgemeyen, çalıŐmamın her aŐamasında değerli görüŐleriyle katkıda bulunan, danışman hocam Sayın Prof.Dr. M. Muhtar KOCAKERİM'e çok teşekkür ederim.

Lisans eğitimime baŐladıđım günden beri maddi manevi desteğini esirgemeyen ve bu çalışma sırasında bana bütün laboratuvar imkanlarını sağlayan Sayın hocam Prof. Dr. Recep BONCUKÇUOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalıŐmam boyunca beni çalıŐmaya yönelten, teŐvik eden ve bana rehber olan maddi manevi desteğini her zaman arkamda hissettiğim Sayın ArŐ. Gör. Alper Erdem YILMAZ'a ve yine çalıŐmalarım sırasında büyük ilgi ve desteğini gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Tolga YILMAZ'a teşekkür ederim.

Ayrıca Laboratuvar çalıŐmam boyunca her zaman ilgi ve desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Sayın Cihan PALOLUOĞLU, Sayın Nejdet DEĞERMENCİ ve Sayın Sinan KUL'a teşekkür ederim.

Hayatımın her devresinde ilgi ve sabırlarını benden esirgemeyen ve bana her konuda, maddi manevi destek olan aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

İbrahim Hakkı KARAKAŞ

Temmuz, 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELER.....	3
2.1. Borun Kullanım Alanları.....	5
2.2. Bor Bileşikleri.....	8
2.3. Borun Çevreye Olan Etkisi.....	10
2.3.1. İçme ve kullanma sularındaki bor.....	11
2.3.2. Hayvan sulaması için kullanılan sulardaki bor.....	11
2.3.3. Sulama sularındaki bor ile bitki ilişkileri.....	12
2.4. Membran Filtrasyon ve Mekanizması.....	13
2.5. Membran Performansı.....	15
2.6. Membran Performansını Etkileyen Faktörler.....	15
2.7. Membran Karakteristikleri.....	15
2.8. Membranların Yapısı ve Sınıflandırılması.....	16
2.8.1. Ayırma mekanizmalarına göre sınıflandırma.....	16
2.8.2. Morfolojilerine göre sınıflandırma.....	17
2.8.3. Geometrilerine göre sınıflandırma.....	18
2.8.4. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma.....	19
2.9. Membran Teknolojileri ve Basınç Sürücülü Membran Prosesleri.....	20
2.9.1. Mikrofiltrasyon.....	23
2.9.2. Ultrafiltrasyon.....	25
2.9.3. Nanofiltrasyon.....	26
2.9.4. Ters Osmoz.....	28

2.10.	Membran Filtrasyon Teknikleri.....	29
3.	MATERYAL ve YÖNTEM.....	32
3.1.	Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	32
3.1.1.	DMSO-su sisteminin kimyasal ve termodinamik özellikleri.....	32
3.1.2.	Vakum filtrasyonu denemelerinin yapıldığı düzenek.....	34
3.1.3.	Nanofiltrasyon denemelerinin yapıldığı düzenek.....	34
3.2.	Yöntem.....	37
3.2.1.	Bor analizi ölçümleri.....	37
3.2.2.	Akı ve giderim verimlerinin hesaplanması.....	40
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	41
4.1.	Nanofiltrasyon Denemeleri.....	41
4.2.	DMSO ilavesi ile yapılan denemeler.....	42
4.2.1.	DMSO miktarının bor giderim verimine etkisi.....	43
4.2.2.	Bor konsantrasyonun DMSO varlığında bor giderim verimine etkisi... ..	45
4.2.3.	Sıcaklığın DMSO varlığında bor giderim verimine etkisi.....	47
4.2.4.	Başlangıç pH'sının DMSO varlığında bor giderim verimine etkisi.....	49
4.2.5.	Karıştırma hızının ve zamanın DMSO varlığında bor giderim verimine etkisi.....	51
4.2.6.	Vakum filtrasyonu denemeleri.....	54
4.2.7.	Nanofiltrasyon Denemeleri.....	56
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	60
	KAYNAKLAR.....	63
	EKLER.....	65
	Ek 1.....	65
	Ek 2.....	70
	ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Membran akımlarının şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.2.	Asimetrik membran kesitinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.3.	Spiral sarım membranın şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.4.	Basınç sürücülü membran proseslerinin geçirimsizliklerine göre karşılaştırması.....	22
Şekil 2.5.	Mikrofiltrasyonda membran akımlarının şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.6.	Mikrofiltrasyonda tutulan maddelerin boyut dağılımı.....	24
Şekil 2.7.	Ters Osmoz Prosesinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.8.	Osmoz Prensibi.....	29
Şekil 2.9.	Klasik ve ultrafiltrasyonun şematik gösterimi.....	30
Şekil 2.10.	Membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara etki eden kuvvetler.....	31
Şekil 3.1.	Vakum filtrasyonu deney sistemi.....	34
Şekil 3.2.	Nanofiltrasyon deney düzeneğinin genel görünüşü.....	36
Şekil 3.3.	Nanofiltrasyon sistemi akış şeması.....	37
Şekil 3.4.	Boraksa ait spektrofotometrik kalibrasyon eğrisi.....	39
Şekil 4.1.	DMSO miktarının bor giderim verimine etkisi.....	43
Şekil 4.2.	DMSO miktarının çözelti pH'sına etkisi.....	44
Şekil 4.3.	DMSO miktarının bor giderim verimine ve çözelti pH'sına etkisinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 4.4.	Başlangıç bor konsantrasyonunun bor giderim verimine etkisi.....	46
Şekil 4.5.	Başlangıç bor konsantrasyonunun çözelti pH'sına etkisi.....	47
Şekil 4.6.	Çözelti sıcaklığının bor giderim verimine etkisi.....	48
Şekil 4.7.	Ba Çözelti sıcaklığının pH'ya etkisi.....	49
Şekil 4.8.	Çözeltinin başlangıç pH'sının bor giderim verimine etkisi.....	50

Şekil 4.9.	Çözeltinin başlangıç pH'sı ile nihai pH'sı arasındaki ilişki.....	51
Şekil 4.10.	Karıştırma hızının bor giderim verimine etkisi.....	52
Şekil 4.11.	Karıştırma süresinin bor giderim verimine etkisi.....	53
Şekil 4.12.	DMSO ile oluşan bor kristallerinin fotoğrafı.....	53
Şekil 4.13.	DMSO-Bor çözeltisi kristallerinin X-Ray difraktogramı.....	54
Şekil 4.14.	Bor giderme verimi üzerine DMSO miktarının etkisi.....	56
Şekil 4.15.	Basınç değişiminin bor giderim verimine etkisi (4500 ppm bor konsantrasyonu, 4 L/dak akış hızı)	57
Şekil 4.16.	Akış hızının bor giderim verimine etkisi(4500 ppm bor konsantrasyonu, 15 atm sabit basınç)	58
Şekil 4.17.	Başlangıç bor konsantrasyonunun bor giderim verimine etkisi (4 L/dak akış hızı, 15 atm sabit basınç).....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	4
Çizelge 2.2.	Borun kullanım alanları ve yerleri.....	6
Çizelge 2.3.	Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri.....	8
Çizelge 2.4.	Büyük ölçüde tüketilen bor bileşikleri.....	9
Çizelge 2.5.	Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri.....	20
Çizelge 2.6.	Membran proseslerinin kullandıkları sürücü kuvvete göre sınıflandırılması.....	21
Çizelge 2.7.	Basınç sürücülü membran proseslerinin özellikleri.....	22
Çizelge 3.1.	Nanofiltrasyon deneylerinde kullanılan parametreler.....	35
Çizelge 3.2.	Nanofiltrasyon deneylerinde kullanılan membranın teknik özellikleri.....	35
Çizelge 3.3.	Spektrofotometrenin borik asit ve boraks için kalibrasyon değerleri	39
Çizelge 4.1.	Borik asitten hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilen nanofiltrasyon prosesinde bor giderim verimine etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler.....	41
Çizelge 4.2.	Borakstan hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilen nanofiltrasyon prosesinde bor giderim verimine etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler.....	42
Çizelge4.3.	DMSO etkisi (vakum filtrasyonu ile birlikte).....	55
Çizelge 4.4.	Nanofiltrasyon ile vakum filtrasyonunun karşılaştırılması.....	59

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Semboller

J	Akı
ΔP	Membrandaki basınç farkı
μ	Akışkanın vizkozitesi
R_m	Membrandaki hidrolik direnç

Kısaltmalar

DMSO	Dimethylsulfoxide
MF	Mikrofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
RO	Ters Osmoz
PP	Polipropilen
PTFE	Politetrafloretillen
PES	Polieter sülfon
MWCO	Membranlarda Ayırma Sınırı (Molecular Weight Cut Off)

1. GİRİŞ

Yeryüzündeki içme ve kullanma suyunun miktarı sınırlıdır. Zamanla su kaynaklarının azalması, insan nüfusunun artması ve daha da önemlisi artan endüstriyel kirlenme ile suların kirlenmesi yaşamı giderek zorlaştırmaktadır. Endüstriyel üretimin bir sonucu olarak atıkların oluşması kaçınılmazdır. Endüstriyel üretimdeki çeşitliliğe paralel olarak oluşan atıkların karakteristiklerinde de önemli değişiklikler gözlenmektedir. Önemli oranda çevre kirliliğine sebep olan endüstri kollarından biriside bor endüstrisidir.

Bor, toprağın yapısında ve bitkilerde eser miktarda bulunmasına rağmen yoğun olarak dünyada yalnızca birkaç coğrafi bölgede bulunmaktadır. Bu coğrafi bölge dağılımında en önemli payı, dünya bor mineralleri rezervlerinin yaklaşık %72'sine sahip olan ülkemiz almaktadır.

Bor elementi, seramikten deterjan üretimine, kâğıt ve plastik üretiminden kozmetik ürünlerine kadar hemen hemen 250'den fazla endüstri dalında kullanılmaktadır. Çok geniş bir kullanım alanına sahip olması ve bu alanlarda tüketiminin giderek artması bor ve bor endüstrisinin önemini artırmıştır. Ülkemizde bor bileşiklerinin üretimi Eti Maden A.Ş.'nin Bandırma ve Kırka müesseselerinde yapılmaktadır. Bu fabrikalarda yıllık üretilen bor bileşikleri yaklaşık 1.320.000 ton civarındadır. Bu tesislerde bor cevherlerinden borik asit, rafine boraks dekahidrat, rafine boraks pentahidrat, ham susuz boraks, rafine susuz boraks ile sodyumperborat monohidrat ve sodyumperborat tetrahidrat gibi mamuller üretilmektedir. Boraks üretimi sırasında atılan ve boraks şlamı olarak bilinen katı-sıvı karışım, borik asit üretimi sırasında oluşan sıvı atık ve sodyumperborat üretimi esnasında oluşan sıvı atıklar bu endüstriden kaynaklanan sıvı atıklardır. Bu atıklarda oldukça yüksek oranlarda bor bulunmaktadır. Bu tesislerde oluşan atıklar bir kanalda birleştirilerek tesis yakınındaki, suni olarak inşa edilmiş bir gölete verilmektedir. Bu gölette toplanan borlu atık sular, yeraltına sızarak ve yağmur suları ile yüzey sularına karışarak hem yeraltı sularının hem de yüzey sularının kirlenmesi riskini artırmaktadır. Bor ve bileşiklerinin sularda ve toprakta belirli bir

konsantrasyonda bulunmasının canlılara olan faydalarının yanında, bu konsantrasyonun üzerinde bulunmasının insan, hayvan ve bitkilere zararlı etkileri olduğu tespit edilmiştir. Bu da yüksek konsantrasyonlarda bor içeren sularda ve bor endüstrisi atık sularında bulunan borun giderimini gündeme getirmektedir.

Çeşitli endüstri dallarından kaynaklanan atık sularda bulunan borun gerek ekonomik değerinden dolayı geri kazanım şeklinde; gerekse çevreye vereceği zararlardan dolayı giderimi şeklinde alıcı ortama deşarj edilmesinden önce atık sulardan uzaklaştırılması gerekir. Fakat günümüzde atık sulardan borun uzaklaştırılması için kullanılan basit bir yöntem yoktur. Borlu sular antiseptik özelliklerinden dolayı, konvansiyonel biyolojik arıtım yöntemleri, kireçle koagülasyon, demir ve alüminyum tuzlarının ilavesi gibi bilinen fiziksel ve kimyasal arıtım metotlarının bor gideriminde etkisiz olduğu tespit edilmiştir. Atık sulardan borun uzaklaştırılması için ileri arıtım yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Kil, toprak ve diğer materyallerle borun adsorpsiyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bununla birlikte iyon değişimi yöntemi ile bor giderimi üzerine etkili sonuçlar alınan birçok çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, yüksek konsantrasyonlarda bor içeren atık sulardan ileri arıtım proseslerinden biri olan membran filtrasyonu yöntemi ile bor giderimi verimine etki eden parametrelerin belirlenmesidir. Çalışmalarda endüstriyel atık sularda bulunan bor miktarına eşdeğer miktarlarda bor ihtiva eden suni olarak hazırlanmış atık sular kullanılmıştır. Bu atık sular boraks dekahidrat ve borik asit bileşiklerinden hazırlanmıştır. Nanofiltrasyon yöntemi ile optimum bor giderimine başlangıç bor konsantrasyonu, çözeltinin başlangıç pH' sı, akış hızı, basıncın etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bor, periyodik cetvelin ikinci periyodunun 3A grubundadır ve atom numarası 5'dir. Borun B¹⁰ ve B¹¹ olmak üzere iki kararlı izotopunun var olduğu bilinmektedir. Tabii karışım, %18.83 oranında kütle numarası 10 olan bor ve %81.17 oranında kütle numarası 11 olan bor içerir. Yerkabuğunun yapısında %0.001 oranında bulunan borun atom ağırlığı 10.82, özgül ağırlığı 2.84, ergime noktası ise 2300 °C' dir. Bor tabiatta serbest olarak bulunmaz. Bileşiklerden elde edilen bor ise iki farklı şekilde olabilir; birincisi kristal halde parlak siyah renkli ve sert olan, ikincisi amorf halde yeşilimsi sarı renkli, tatsız ve kokusuz toz haldeki bordur. Tabiatta en fazla rastlanan bor bileşikleri borun sodyum ve kalsiyumla teşkil ettiği tuzlar ve borik asittir (Alkan 1985).

Borun, çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde ametal gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir. Borun ayrı bir element olarak keşfi 1808 de Fransa'da Gay-Lussac, İngiltere'de Sir Humprey Davy tarafından aynı zamanda olmuştur. Bu bilim adamları elementel saf boru da elde etmişlerdir. Bor birçok toprak ve bitkide eser miktarda geniş şekilde dağılmış ise de yoğun bir şekilde sadece bir kaç coğrafi bölgede bulunur. Bor mineralleri bileşimlerinde bulunan magnezyum, sodyum ve kalsiyum gibi metallerin oranlarına, içerdikleri su miktarına ve kristal yapılarına göre değişik isimler alırlar. 200'den fazla bilinen bor minerali olmasına rağmen, ekonomik değeri olan ve geniş şekilde yararlanılan bor mineralleri birkaç tanedir (Şahin 1996). Çizelge 2.1'de bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atomik Yapısı:	Kimyasal Özellikler:
<ul style="list-style-type: none"> + Atomik Çapı: 1.17Å + Atomik Hacmi: 4.6cm³/mol + Kristal yapısı: Rhombohedral + Elektron Konfigürasyonu: 1s² 2s²p¹ + İyonik Çapı: 0.23Å + Elektron Sayısı (yüksüz): 5 + Nötron Sayısı: 6 + Proton sayısı: 5 + Valans Elektronları: 2s²p¹ 	<ul style="list-style-type: none"> + Elektrokimyasal Eşdeğer: 0.1344g/amp-hr + Elektronegativite (Pauling): 2.04 + Füzyon Isısı: 50.2kJ/mol +İyonizasyon potansiyeli: -Birinci:8.298 -İkinci:25.154 -Üçüncü: 37.93 + Valans elektron potansiyeli (-eV): 190
Fiziksel özellikler:	
<ul style="list-style-type: none"> + Atomik Kütlesi: 10.811 + Kaynama Noktası: 4275K-4002°C + Kondüktivite: -Elektriksel: 1.0E⁻¹² 10⁶/cm Ω - Termal: 0.274 W/cmK + Yoğunluk: 2.34g/cc @ 300K + Görünüş: Sarı-Kahverengi ametal kristal + Elastik Modülü: - Bulk: 320/GPa + Atomizasyon Entalpisi: 573.2 kJ/mole + Füzyon Entalpisi: 22.18 kJ/mole 	<ul style="list-style-type: none"> + Buharlaşma Entalpisi: 480 kJ/mole + Sertlik: -Mohs:9.3 - Vickers: 49000 MN m⁻² + Buharlaşma Isısı: 489.7kJ/mol + Ergime Noktası: 2573K 2300°C 4172°F + Molar Hacmi: 4.68 cm³/mole + Fiziksel Durumu: (20°C & 1atm): Katı + Spesifik Isısı: 1.02J/gK + Buhar Basıncı: 0.348Pa@2300°C

2.1. Borun Kullanım Alanları

Bor elementi, seramikten deterjan üretimine, kâğıt ve plastik üretiminden kozmetik ürünlerine kadar hemen hemen 250'den fazla endüstri dalında kullanılmaktadır. Çok geniş bir kullanım alanına sahip olması ve bu alanlarda tüketiminin giderek artması bor ve bor bileşiklerinin önemini artırmıştır. Bor ve bor bileşiklerinin son zamanlarda ileri teknolojik gelişmelerde ki; bunların arasında otomobil endüstrisinde yakıt olarak ve nükleer güç tesislerinde moderator ve soğutucu olarak kullanılması bu elemente ve bileşiklerine stratejik değerler kazandırmıştır.(Yılmaz 2004)

Hafifliği, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı sebebiyle; plastiklerde, sanayi elyafı üretiminde, lastik ve kâğıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Camın ısıyla genişlemesini önemli ölçüde indirmediği, camı aside ve çizilmeye karşı koruduğu, titreşim, yüksek ısıya ve ısı şoklarına karşı dayanıklılığı sağladığı için ısıya dayanıklı cam gereçleri ve elektronik ve uzay araştırmalarında kullanılacak üstün nitelikli camların üretiminde de önemli yeri vardır. Bazı bor bileşikleri yüksek sertlik derecesine sahiptir. Bu sebeple, aşındırıcı ve ışık kırarak, metalleri ve süper alaşımları kesme, bileme ve cilalamada kullanılmaktadır. Bor bileşikleri tungsten karbüre göre daha yüksek kesme oranına, sürekli-ağır-iş görme kabiliyetine sahiptir ve soğutuculara ihtiyaç göstermez (Garrett 1998). Çizelge 2.2 de borun kullanım alanları ve yerleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Borun kullanım alanları ve yerleri

KULLANIM ALANI	KULLANIM YERLERİ
Askeri ve Zırhlı Araçlar	Zırh plakalar, seramik plakalar, ateşli silah namluları vb.
Cam Sanayi	Borosilikat camlar, laboratuvar camları, uçak camları, borcam, pyrex, izole cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe, diğer düz camlar, otomotiv camları vb.
Elektronik ve Bilgisayar Sanayi	Mikro çipler, lcd ekranları, cd-sürücüler, akım levhaları, bilgisayar ağlarında; ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, yarı iletkenler, vakum tüpler, dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, kapasitörler, gecikmeli sigortalar, bataryalar, lazer yazıcı tonerleri vb.
Enerji Sektörü	Güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, hücre yakıtları vb.
Fotoğrafçılık ve Görüş Sistemleri	Kamera ve mercek camları, fotoğraf makineleri, dürbünler, banyo ve film imalatları
İlaç ve Kozmetik Sanayi	Dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan vb.
İletişim Araçlarında	Cep telefonları, modemler, televizyonlar vb.
İnşaat Sektöründe	Çimentoya mukavemet artırıcı ve yalıtım amaçlı olarak
Kağıt Sanayi	Beyazlatıcı olarak
Kauçuk ve Plastik Sanayi	Naylon vb plastik malzemeler vb.
Kimya Sanayi	Bazı kimyasalların indirgenmesi, elektrolitik işlemler, flotasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, petrol boyaları, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaları, yapıştırıcılar, soğutucu kimyasallar, korozyon önleyiciler, mürekkep, sabun, pasta ve cilalar, kibrit, kireçlenme önleyicileri, dezenfektan sıvılar, toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlaticılar, mumyalama vb

(Çizelge 2.2'nin devamı)

Koruyucu	Ahşap malzemeler ve ağaçlarda koruyucu olarak, boya ve vernik kurutucularında vb.
Makine Sanayii	Manyetik cihazlar, zımpara ve aşındırıcılar kompozit malzemeler, vb.
Metalürji	Kaplama sanayisinde elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye-aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, kaynak elektrotları, metalurjik flaks, refraktörler, briket malzemeleri, lehimleme, döküm malzemelerinde katkı maddesi, kesiciler kompozit malzemeler vb.
Nükleer Sanayi	Reaktör aksamları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak,
Otomobil Sanayi	Hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamalarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler vb.
Seramik Sanayi	Emaye, sır, fayans, porselen boyaları vb.
Spor Malzemeleri	Kayak aksamları, tenis raketleri, balık oltaları, golf sopaları, darbe koruyucular vb.
Tarım Sektörü	Biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, gübreler, böcek-bitki öldürücüler, yabancı otlar vb.
Tekstil Sektörü	Isıya dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, yalıtım malzemeleri, tekstil boyaları deri renklendiricileri, suni ipek parlatma malzemeleri, vb.
Tıp	Ostreopoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde BNTC terapi yöntemiyle beyin kanserlerinin tedavisinde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında vb.
Uzay ve Havacılık Sanayi	Sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, zeplinler, balonlar vb.

2.2. Bor Bileşikleri

Bor minerallerinin işlenmesiyle ana maddeler olan boraks ve borik asit elde edilir. Bu ana maddelerden çıkılarak, organik ve anorganik çok sayıda bor bileşiği elde edilmiştir (Aytekin 1987). Bor ürünleri birçok endüstri dalının ana hammaddesidir. Üstün özellikleri nedeniyle dünyada en çok kullanılan elementlerden olmakla birlikte elementel olarak kullanım alanı oldukça sınırlıdır. Bazı hallerde doğrudan cevher olarak kullanılır. Borlu ürünlerin üretimi için kullanılan başlıca ticari öneme sahip bor minerallerinin isimleri Çizelge 2.3'de, en çok tüketilen bor bileşikleri B₂O₃ içeriği ve kimyasal formülleriyle birlikte Çizelge 2.4'de verilmiştir (Alkan 1985).

Çizelge 2.3. Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri

Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O
İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 13H ₂ O
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O
İnderit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl
Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O
Sassolit (doğal borik asit)	B(OH) ₃

Çeşitli doğal bor mineralleri arasında ticari önemi olanlar;

Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$): Dünyada en yaygın bulunan bor mineralidir. Dünyanın en büyük tinkal rezervi ise Türkiye’de Kırka/ Eskişehir’de bulunmaktadır. US Borax tarafından Boron/ Kaliforniya ve Tincalayu / Arjantin’de işletilmekte olan yatakların temel minerali tinkaldir.

Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): Boron / Kaliforniya’da bulunan önemli miktardaki Kernit US Borax tarafından burada bulunan rafinasyon tesislerinde işlenmektedir.

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): Çeşitli kalsiyum borat oluşumları arasında en önemlisi kolemanittir. Dünyanın en büyük kolemanit yatakları Türkiye’de bulunmaktadır.

Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$): Üleksit ve probertit oluşumları Kaliforniya ve Türkiye’deki borat yataklarında yer almaktadır. Geçmişte önemli bir hammadde kaynağı olarak kullanılan probertit uzun yıllardan beri işlenmemektedir. Türkiye’de büyük miktarda üleksit rezervleri bulunmaktadır. Güney Amerika And dağlarında ve Çin’de de üleksit yatakları vardır.

Çizelge 2.4. Büyük ölçüde tüketilen bor bileşikleri

Adı	B_2O_3 ,%	Kimyasal formülleri
Borik asit	56,3	H_3BO_3
Bor trioksit	100	B_2O_3
Rafine boraks dekahidrat	36,5	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Ham boraks pentahidrat	46,0	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Rafine boraks Pentahidrat	47,8	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Ham susuz boraks	65,0	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Rafine susuz boraks	69,2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Sodyum perborat tetrahidrat	22,0	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Datolit (CaBSiO_4OH): Datolit yatakları esas olarak Rusya'nın Doğu bölgelerinde bulunmakta olup Sovyetler Birliği'nin dağılmasından önce bu ülkenin temel bor ürünleri kaynağı olarak kullanılmıştır.

Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Arjantin'de kolemanit ile birlikte hidroborasit oluşumu da bulunmakta ve ağırlıklı olarak seramik sanayinde kullanılmaktadır.

2.3. Borun Çevreye Olan Etkisi

Bor parametresi ile ilgili olarak standartlarda suyun çeşitli kullanımları için sınır değerler verilmektedir. Bor özellikle bitkiler için önemli bir parametredir. Çünkü çeşitli şekillerde çevreye yayılan bor ve bor bileşikleri yağmur sularının etkisiyle yeraltı sularına veya doğrudan akarsulara karışarak bu suların kalitesi üzerinde olumsuz etkiler yapabilmektedir.

Bor, doğal koşullarda serbest değil, oksijenle bağlanmış olarak doğada hemen hemen her yerde mevcuttur ve genel olarak ayrışmamış borik asit olarak neredeyse tüm sularında, bitkilerde ve hayvanlarda bulunmaktadır. Borat mineralleri endüstride, tüketici pazarlarında ve tarımda zaruri bitki mikro besini olarak (şeker pancarı, zeytin, yağ, tohum posaları, üzüm vs.), iki yüzün üzerindeki üründe önemli bir bileşen olarak yer almaktadır.

Bor yatakları üzeri veya yakınındaki yerlerin içme ve kullanma sularında bor konsantrasyonu yüksektir. Normal sularında 1 mg/L veya daha az bulunur. Ana maden suları 0.02-4.3 mg/L gibi borca zengindir. Yerkabuğunda % 0.001 oranında, deniz suyunda 0,5-9,6 mg/L düzeyinde bulunmaktadır. Akarsulardaki miktarı, buhar ve sıcak sularında 0.2-1000 mg/L'e kadar ulaşan yüksek konsantrasyonlardadır (Woods, 1994).

Bor çevremize denizler, yanardağlar ve kaplıcalar başta olmak üzere kayalardan, topraktan ve yeraltı sularıyla sonbaharda dökülen yapraklardan, sanayi ürünlerinin

yapımı sırasındaki atıklardan (özellikle deterjan, sabun ve daha az olmak üzere gübre, böcek öldürücü, yapıştırıcı ve kozmetiklerden) ve kömürle işletilen güç kaynaklarının küllerinden gelmektedir.

Cam, porselen ve benzeri ürünlerin yapısındaki bor bileşikleri suda eriyip serbest hale geçemedikleri için çevre kirliliğinden söz edilmemektedir. Yapıştırıcı, yanmaz eşya ve mobilya koruyucusu gibi malzemeler içinde kullanıldığında kısmen çözülür, yani, suda az da olsa eriyip çevreye bulaşır. Çamaşır ve bulaşık deterjanlarıyla, yapay gübre, böcek öldürücü ve sağlık ve güzellik malzemelerindeki bor bileşikleri suda kolayca eriyip ortama yayılmaktadır. Ayrıca kömürlü elektrik santrali gibi tesislerin külleriyle de etrafa saçılmaktadır.

2.3.1. İçme ve kullanma sularındaki bor

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 ve tamamen vücut tarafından söğürülmakta, ancak vücutta birikmeden hemen üre ile dışarı atılmaktadır.

Borun insanlar tarafından çok yüksek dozlarda alınması, bulantı, kramp, sara, koma ve benzeri belirti ve hastalıklara neden olmaktadır. Bazı kaynaklarda yetişkinler için öldürücü doz olarak literatürde farklı değerlere rastlanmaktadır. Yetişkinler için öldürücü doz 5–20 g verilirken, bir diğesinde 20–45 g verilmektedir. Ayrıca, sağlıklı bir insanın her hangi bir zehirlenme belirtisi görülmeden 11–16 gün süre ile günde 3 g borik asit alabileceği belirtilmektedir (Hawley 1981).

2.3.2. Hayvan sulaması için kullanılan sulardaki bor

Borik asitin hayvanlar için öldürücü dozu, hayvanın türüne bağlı olarak hayvanın her kilogramı için 1.2–3.45 g arasında değişmektedir. Hayvanın içtiği suda 2500 mg/L borik

asit bulunması büyümei engellediği için zararlıdır. Süt veren bir inek 40 gün süre ile hastalık belirtisi göstermeden günde 16–20 g boraks alabilir. Ancak bu durumda sütündeki bor derişimi 0.7–3.0 mg/L'ye yükselir (Hawley 1981).

Kronik etkilerin incelenmesi ağızdan bor alımının sıçanlarda büyüme, ölüm oranı ve üremelerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Genç sıçanlarda içme suyundaki % 0.25 B ancak 30 günde büyümei durdurucu etki göstermiştir ve otopsilerinde patolojik lezyona rastlanmamıştır. Yine sıçanlarla yapılan çalışmalar, borun iki kuşak boyunca önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Solunum yoluyla alınan boraks tozlarının deney domuzlarına etkisi incelenmiş ve bir anormalliğe neden olmadığı bulunmuştur. Sıçanlarda havadaki 400-500 mg/m³ B ancak dört hafta sonra idrardaki keratinde bir miktar artışa neden olmuştur.

2.3.3. Sulama sularındaki bor ile bitki ilişkileri

Bitkilerin gelişmesi için gerekli olan bor fazla miktarda bulunduğu zaman bitkiler için son derece zararlıdır. Borun eksik olması genel olarak bitkide çeşitli dokuların oluşumunu ve gelişimini yavaşlatır, bitkilerin su düzenini bozar. Ancak, sulama suyundaki bor derişiminin belirli sınırları aşması durumunda, bitki yaprağında sararma, yanma ve yarılmalar, olgunlaşmış yapraklarda dökülme ve büyüme hızının yavaşlaması ile üründe verimin azaldığı gözlenmektedir.

Bor bitkilerin normal gelişmesi ve optimal derecede ürün vermeleri için gereklidir. Ancak fazla miktarda olması durumunda da zehirli bir elementtir.' Gerekli miktarı ile zararlı miktarı arasında ki fark çok azdır. Topraktaki bor konsantrasyonu; 10-300 mg/kg (ortalama 30 mg/kg) arasında bulunmaktadır (WHO, 1998). Borun topraktan absorpsiyonu ise; toprağın pH' sına, yapısal karakterine vb. özelliklerine bağlıdır.

Köklerle topraktan alınan bor bitkilerin dokularına zarar verebilecek yüksek konsantrasyona ulaşıncı borun fazlası yapraklara taşınır ve buharlaşma sonucu yaprak

kenarında birikir. Yapraklar kenardan ortaya doğru kıvrılır. Olgun yapraklarda yanmalar, olgunlaşmamış yapraklarda döküm, büyümenin azlığı ve üründe verimin azalması gibi belirtiler gösterir. Bitkilere zararlı etkiyi verecek bor miktarı ayna zamanda toprak kalitesinden, drenaj kolaylığından ve iklimsel değişimlerden etkilenmektedir. Çok kuru iklimler ve hafif toprakta birikme olasılığı daha fazladır.

Bor, gerek toprakta gerekse sulama sularında oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunmasına karşın, toprakta tutulma ve yıkanmasının güçlüğü nedeniyle toprakta hızla birikebilmekte ve tarımsal ürünlerin yetişmesini engellemektedir. Bor, ince toprak tabakasında kalına oranla daha çok birikir. Bor derişimi 5 mg/L olan su ile sulanan toprakta bor derişimi 4 mg/L' yi aşabilmektedir.

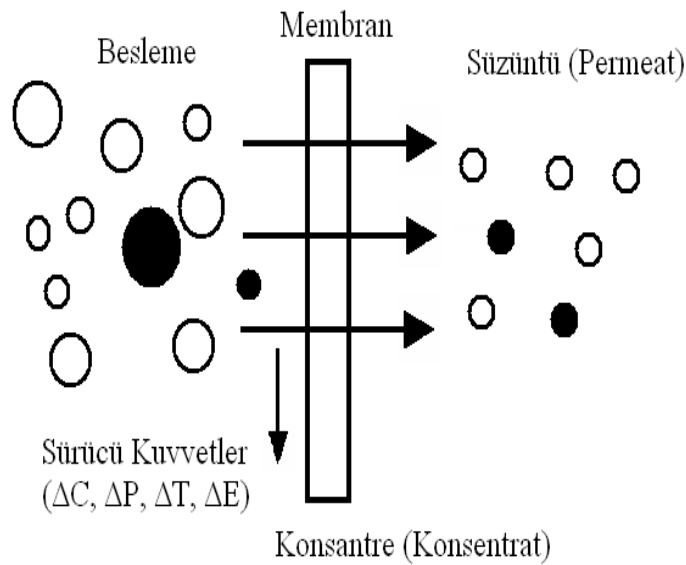
2.4. Membran Filtrasyonu ve Mekanizması

Membran, iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan, belirli türlerin hareketini kısıtlayan, metal, anorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yarı geçirgen bir malzemedir ve gaz ayırımı, katı/sıvı ve sıvı/sıvı ayırımı gibi amaçlar için kullanılır. Membran filtrasyonda, doğada bir yarı geçirgen membrandan basınç farkı nedeniyle molekül taşınımında gerçekleşmekte olan fiziksel prensipten yararlanır. Burada moleküller veya partiküller; büyüklükleri, ağırlıkları ya da yapıları nedeniyle membranda tutulurlar. Membran; por büyüklüğü, porların yüzeyde dağılımı, membran yüzeyinde m² başına porların sayısı, membran yükü ve kimyasal yapısı ile tanımlanır. Bu faktörler ve filtrasyonda oluşan örtü tabakası (kek), membran filtrasyonu sırasındaki madde taşınımını ve verimi, kapasiteyi, geri kazanım oranını etkileyerek membran filtrasyonunun ekonomikliğini de belirler.(Koyuncu 2001)

Membranlar, karışım halindeki maddelerin ayrılması amacı ile kullanılır. Ayırma işlemi iki ana grupta toplanır. Birincisi, çözünmüş maddelerin ayırımı, ikincisi ise tutulmak istenen partiküler maddelerin ayrılmasıdır. Membranlar genel olarak;

1. Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partiküllerin filtrasyonu
2. Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı
3. Sadece iyonik türlerin ayırımı
4. Sulardan veya diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı
5. Konsantre çözelti elde etmek gibi amaçlar için kullanılır.(Koyuncu 1997)

Membranlarda ayırma işleminde, sürücü kuvvetlerin etkisiyle besleme akımı iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım "süzüntü", geçemeyen akım ise "konsantre" olarak adlandırılır. Şekil 2.1' de bu akımların şematik gösterimi verilmiştir. Membranlar sürücü kuvvetlerine göre basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklılığı olmak üzere dört grupta toplanmaktadır (Koyuncu 2001). Konsantre akımın ve süzüntü akımın karakteristiği membran malzemesine ve üretim amacına bağlıdır.(Yalçın 1998)



Şekil 2.1. Membran akımlarının şematik gösterimi

2.5. Membran Performansı

Membranların performansı, akı, alıkoyma veya seçicilik terimleriyle ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır, Akı, $m^3/m^2.gün$ veya $L/m^2.saat$ birimleriyle ifade edilir. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik (alıkoyma) ile yüksek akı veya geçirimsizlik istenir(Mulder 1996). Membrandan geçen akım, membrana uygulanan basınç (ΔP) ile doğru orantılıdır. Akı ve basınç arasında doğrusal bir ilişki vardır. Membrana sabit bir basınç uygulandığında, kararlı hal meydana geldikten sonra sabit bir akım oluşmaktadır. Membrandan geçen akı miktarı Darcy kanununa göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır(Wiesner and Aptel 1996)

$$J = \frac{\Delta P}{\mu.R_m} \quad (2.1)$$

J : Akı

ΔP : Membrandaki basınç farkı

μ : Akışkanın vizkozitesi

R_m : Membrandaki hidrolik direnci göstermektedir.

2.6. Membran Performansını Etkileyen Faktörler

Membran üreticileri, standart şartlar altında sodyum klorür çözeltisi ile yaptıkları performans ölçümleri ile membranların giderme verimi kapasitelerini belirlemektedirler. Membranların performansı, membran tertip tarzına ve besleme suyu kalitesine göre değişmektedir. Ayrıca, basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve çapraz akış hızının da membran performansı üzerinde etkisi bulunmaktadır.

2.7. Membran Karakteristikleri

Membran tipi belirlenirken değerlendirilmesi gereken bir çok faktör bulunmaktadır. Sıcaklık, membran performansını etkileyen başlıca faktörlerden biridir. En çok

kullanılan membran türü olan ve maliyeti diğerlerine daha düşük olan selüloz asetat membranların 35–40 °C'ye kadar dayanıklıdır. Membran polimerleri kimyasal olarak uygulanacak çözeltilere karşı dayanıklı olması önemli bir faktördür. Çözelti içindeki kimyasal maddelere göre, membranda performans düşüklüğü meydana gelir. Örneğin selüloz asetat membranlar özellikle kloroform için dayanıksızdır. Bu sebepten bu tip membranların besleme suyunda klor olmamalıdır. Her bir membran türü için ayrı basınçlar uygulanmaktadır. Normalden yüksek basınç uygulamaları, membranların yapılarını bozmaktadır. Asitlik ve bazikliğin bir belirtisi olan pH, membranın ömrü ve performansı açısından önemlidir. Genelde kullanılan pH aralığı 2-8' dir. Yüksek pH'larda membran kullanımı sınırlıdır. Kırılgan membran yüzeyinin yüksek basınçlardan minimum şekilde etkilenmesi için, yüksek basınçların kullanıldığı membranların mekanik dayanıklılığının da yüksek olması gerekir. Genel olarak membranlar yüksek geçirgenlik, iyi seçicilik, kararlı işletme özelliğine sahip olmalı ve düşük maliyet gerektirmelidir. Ekonomik özellikler membran seçiminde önemlidir (Barlas 2002).

2.8. Membranların Yapısı Ve Sınıflandırılması

Membran proseslerde kullanılan membranları ayırma mekanizmalarına, morfolojilerine, geometrilerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırmak mümkündür. Kullanılan membran tipine göre, membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir.

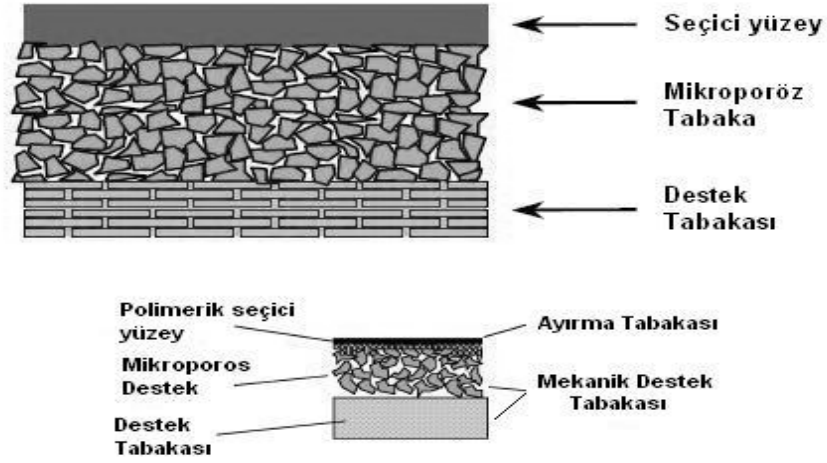
2.8.1. Ayırma mekanizmalarına göre sınıflandırma

Bu sınıflandırmada membranlar ayırma mekanizmalarına göre üç ayrı gruba ayrılmaktadır. Bunlar, poröz, poröz olmayan ve iyon değişimli membranlardır. Ayırma işlemi poröz membranlarda eleme mekanizması, poröz olmayan membranlarda ise çözünme-difüzyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. İyon değişim membranlarında ise elektrokimyasal etkiler söz konusu olmaktadır.

Poröz ve sıvı membran tipleri çevre uygulamalarında suların arıtılmasında kullanılmaktadır. Poröz membranlarda, düşük moleküler ağırlıklı maddeler içeren çözeltiler ile çeşitli hidrolik sıvı akımları membranın gözeneklerinden geçebilmekte, yüksek moleküler ağırlıklı madde içeren çözeltiler ise geçiş yapamamaktadır. Poröz olmayan membranlar gazların saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu membranlar yoğun bir tabaka olarak düşünülebilir. Gaz permeasyonu, pervaporasyon ve ters osmoz membranlarında bu gruba dahildir. İyon değişimli membranlar ise poröz olmayan membranların bir türüdür. Pozitif veya negatif yüklü jellerden meydana gelmektedirler. Eğer bir membran pozitif yüklü ise anyon değişimli, negatif yüklü ise katyon değişimli membran olarak adlandırılmaktadır.(Kural 2000)

2.8.2. Morfolojilerine göre sınıflandırma

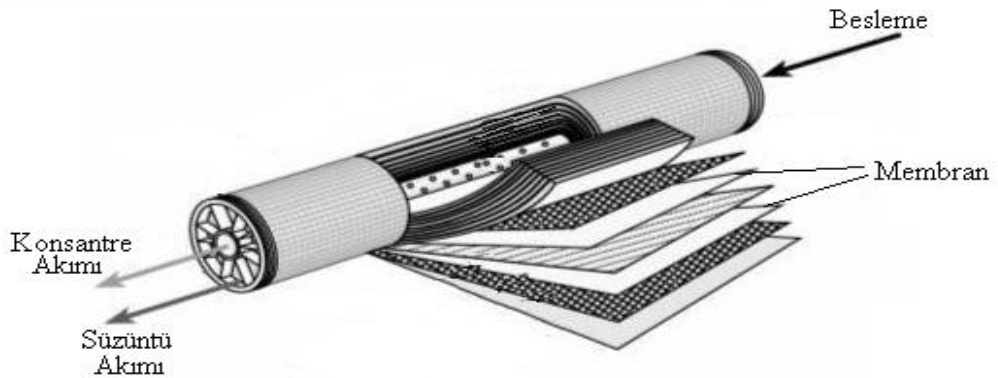
Basınç sürücülü membran proseslerde oluşan süzüntü akısı membran tabakasının kalınlığı ile ters orantılıdır. Bu nedenle yüksek akının sağlanabilmesi için ince fakat daha fonksiyonel olan anizotropik membranlar geliştirilmiştir. Bu membranlar ince bir üst tabaka ve bu ince tabakaya destek sağlayan kalın bir poröz alt tabakadan oluşur. Anizotropik membranlar asimetric ve kompozit membranlar olarak ayrılabilirler. Membranlar morfolojilerine göre simetric, asimetric ve kompozit membranlar olarak üçe ayrılmaktadır. Simetric membranların (boşluklu ve boşluksuz) kalınlıkları 10-200 µm arasında değişmektedir. Bir asimetric membranın kalınlığı yaklaşık olarak 10-200 µm arasında değişmekte olup, bu membranlar 50-150 µm arasında gözenekli bir alt tabaka ile desteklenen 0.5 µm kalınlığında yoğun bir üst tabakadan oluşur. Asıl ayırma işlemini gerçekleştiren bu üst tabakadır. Daha fazla akı özelliğine sahip olan asimetric membranlar, endüstriyel uygulamalarda simetric membranların yerini almıştır. Kompozit membranlar ise asimetric membranların en üst kısmına, ince bir tabakanın yerleştirilmesiyle oluşturulur. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının %1'i kadardır. Şekil 2.2'de bir asimetric membranın kesiti gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Asimetrik membran kesitinin şematik gösterimi

2.8.3. Geometrilerine göre sınıflandırma

Membranlar geometrilerine göre levha ve silindirik tarzlı olmak üzere sınıflandırılırlar. Levha şeklindeki membranlar, spiral sargılı ve plaka-çerçeve, silindirik membranlar ise boru ve boşluklu elyaf şeklinde bulunmaktadır. Plaka-çerçeve tip membranlar genelde küçük ölçekli uygulamalarda kullanılırlar. Spiral sarım membranlar, plaka-çerçeve membranların rulo halinde sarılması ile elde edilirler. Tüp şeklindeki membranların iç çapı 3 mm ‘ den büyük ve boşluklu elyaf membranların ise 3 mm’ den küçüktür. Şekil 2.3 de spiral sarım membranlar şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3. Spiral sarım membranın şematik gösterimi

2.8.4. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma:

Membranlar kimyasal yapılarına göre organik(polimerler) ve anorganik(Metal,cam seramik vb.) olarak sınıflandırılabilirler. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir. Yaklaşık 130 adet polimer, membran üretimi için kullanılabilir. Çizelge 2.5' de ticari olarak üretilen organik membran türlerinin listesi verilmektedir.

İnorganik membranlar, kimyasal ve termal olarak organik membranlara göre daha iyi mekanik dayanıklılığa sahiptirler. Fakat kolay kırılabilirleri ve pahalı olmaları dezavantajlarıdır. Ana yapı maddelerine göre anorganik membranlar, seramik, cam ve metalik membranlar olarak sıralanabilir. Bu membranların avantaj ve dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

Avantajları:

1. Sıcaklık aralığı geniştir, 800°C'ye kadar uygulanabilmektedirler
2. pH aralıkları geniştir (1-13)
3. Yüksek basınca karşı dayanıklıdırlar
4. Kullanım süreleri uzundur
5. İşletme basıncından daha yüksek basınç değerlerinde geri yıkama yapılabilmektedir.

Dezavantajları:

1. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon proseslerinde kullanılabilirler
2. Maliyetleri organik membranlara göre daha yüksektir (Koyuncu 2001).

Çizelge 2.5: Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri (Cheryan1998)

Malzeme	Uygulama Alanı		
	MF	UF	NF ve RO
Alumina	X		
Seluloz Esterler	X		
Seluloz Nitrat	X		
Poliamid, Alifatik(naylon)	X		
Polikarbonat	X		
Polyester	X		
Polipropilen	X		
Politetrafloroetilen(PTFE)	X		
Poliviklorür(PVC)	X		
Sinterlenmiş Paslanmaz çelik	X		
Selüloz	X	X	
Seramik bileşikler	X	X	
Poliakrilonitril(PAN)	X	X	
Polivinil alkol (PVA)	X	X	
Polisülfon(PS)	X	X	X
Polietersülfon(PES)	X	X	X
Selüloz asetat(CA)	X	X	X
Selüloztriasetat(CTA)	X	X	X
Poliamid(PA)	X	X	X
CA ve CTA karışımı	X	X	X

2.9. Membran Teknolojileri ve Basınç Sürücülü Membran Prosesleri

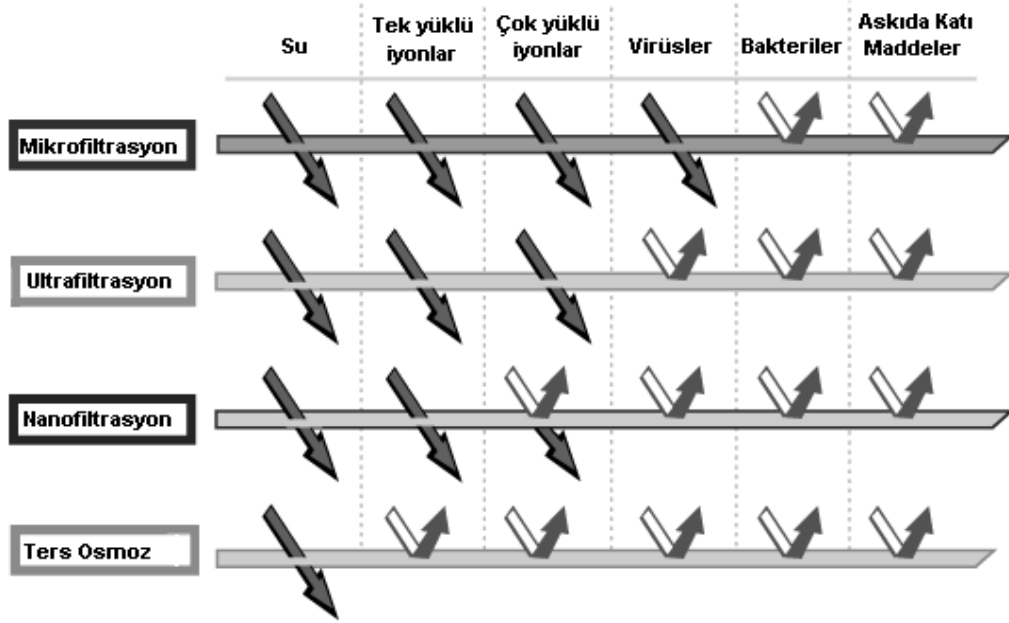
Membranlarla arıtma işlemi sürücü kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşir. Sürücü kuvvetler, akımın membranın bir tarafından diğer tarafına geçişini sağlar. Bu sürücü kuvvetler iki faz arasındaki basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farklarıdır.

Çizelge 2.6' de çeşitli membran prosesleri ve etkin sürücü kuvvetleri verilmektedir(Mulder 1996).

Basınç sürücülü membran prosesleri, diğer membran proseslerinden endüstriyel alanda daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Basınç sürücülü membran prosesleri, por büyüklüklerine göre sırasıyla Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Osmoz (RO) olarak dört gruba ayrılırlar. Bu proseslerin farklı maddeleri geçirgenliklerine göre karşılaştırılması Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Çizelge 2.7'de basınç sürücülü membran proseslerinin özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.6. Membran proseslerinin kullandıkları sürücü kuvvete göre sınıflandırılması (Mulder 1996)

Membran Prosesi	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters Osmoz	Basınç farkı
Pervaporasyon Gaz Ayırma Diyaliz Buhar geçişi	Konsantrasyon
Membran destilasyonu Termo-osmoz	Sıcaklık farkı
Elektrodiyaliz	Elektiriksel Potansiyel farkı



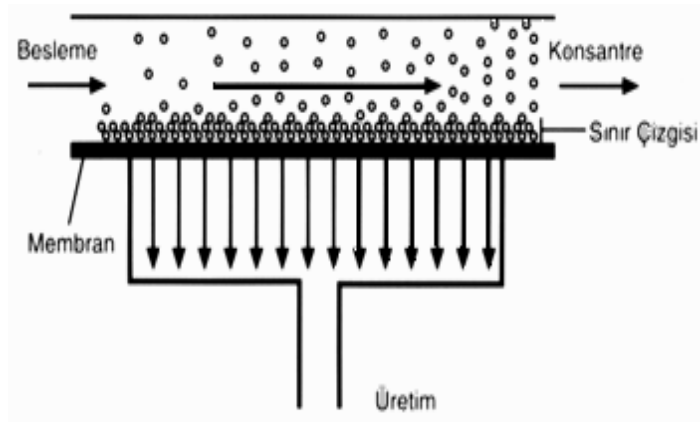
Şekil.2.4. Basınç sürücülü membran proseslerinin geçirimsizliklerine göre karşılaştırması

Çizelge 2.7. Basınç sürücülü membran proseslerinin özellikleri(Mulder,1996)

Membran Prosesi	Ayırma Büyüklüğü	Transmembran Basıncı(Bar)	Ayırma Mekanizması	Akı
Mikrofiltrasyon	0.05-10 μm (mikropartiküller)	0-2	Eleme	Yüksek
Ultrafiltrasyon	1-100 nm (makromoleküller)	1-10	Eleme	Yüksek
Nanofiltrasyon	0.5-5 nm (moleküller)	5-30	Çözünme- Difüzyon	Orta
Ters Osmoz	<1 nm (moleküller)	10-100	Çözünme- Difüzyon	Düşük

2.9.1. Mikrofiltrasyon (MF)

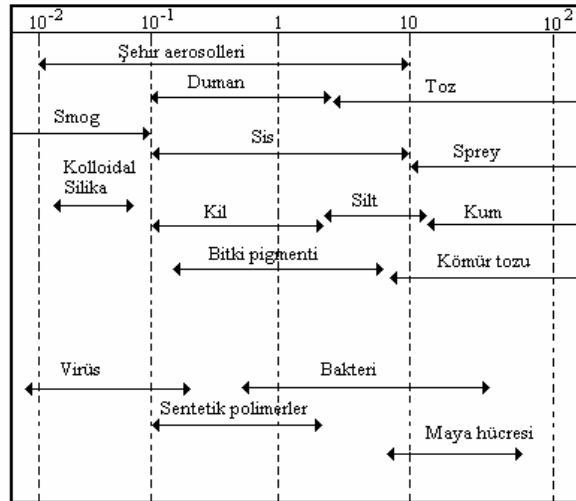
Mikrofiltrasyon (MF) en eski membran teknolojisidir. Ayırma mekanizması tanecik büyüklüğüne bağlı olarak gerçekleşmektedir. MF prosesinde ayırma, eleme mekanizması ile gerçekleşir. Membranın por büyüklüğünden daha büyük boyuta sahip olan partiküllerin daha çok membran yüzeyinde birikmesiyle meydana gelen eleme mekanizmasına "yüzey filtrasyonu" adı verilir ve mikrofiltrasyon proseslerinde en çok karşılaşılan durumlardan birisidir. Partikül boyutunun membran por büyüklüğünden daha küçük olduğu durumlarda, partiküller membran içine geçebilmekte ve membranın porlarında tutulabilmektedirler. Bu tip filtrasyona ise "derin filtrasyon" adı verilmektedir. Her iki tip filtrasyonda, süzüntü akısında azalma görülmektedir. MF uygulamalarında karşılaşılan en büyük problem zamanla akıda meydana gelen azalmadır. Bunun sebebi por içlerinde ve membran yüzeyinde çözelti içinde bulunan maddelerin birikmesi sonucunda oluşan konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmadır. Bu etkileri azaltmak için çapraz akış hızını değiştirme, ultrasonik ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar ve benzeri çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Davis 1992, Aydın 2006). MF' da sadece porlu membranlar kullanılır. Mikrofiltrasyon membranları "Nominal Por Çapı" ile karakterize edilirler. Nominal por çapı, por büyüklüğü dağılımında en çok sayıda bulunan por büyüklüğüdür. Şekil 2.5 de bir mikrofiltrasyon sistemindeki membran akımlarının şematik gösterimi gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Mikrofiltrasyonda membran akımlarının şematik gösterimi

Mikrofiltrasyon oldukça açık bir şekilde klasik kaba filtrasyona benzeyen bir membran prosesidir. Bu proses, lineer dağılıma sahip küçük partiküller ya da kolloidlerin mevcut olduğu çözeltilerin ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır (Pessoa 1991). Por boyutu genellikle 0.02-10 μm arasında olmaktadır. Ancak bu aralıklar çeşitli uygulamalar için farklılıklar göstermektedir. Şekil 2.6'da boyut dağılımı gösterilmektedir (Winston 1992).

Por büyüklüğünün uygunluğundan dolayı MF'de asimetrik membranlara esas olarak ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden mikrofiltrasyon membranlarının büyük çoğunluğu simetrik yapıdadır. MF membranlarının üretimi için daha çok PP (polipropilen), PTFE (politetrafloretilen), polikarbonat malzeme kullanılır. Ayrıca birkaç yıldan beri anorganik (seramik, alüminyum, çelik, elyafı güçlendirilmiş karbon) membranlar da kullanılmaya başlanmış bulunmaktadır. Anorganik malzeme öncelikle yüksek mekanik özellikler, yüksek termik ve kimyasal dayanıklılık istendiğinde tercih nedeni olmaktadır.



Şekil 2.6. Mikrofiltrasyonda tutulan maddelerin boyut dağılımı

MF membranları 0-2 bar basınç farkı ile işletilirler. MF'de akım, membran yüzeyine paralel olarak uygulanmakta membrandan geçemeyen konsantre kısım membran

yüzeyinde birikmektedir. Zamanla membran yüzeyinde oluşan direnç artmaktadır. Membran filtrasyonu ekonomik olmayan bir konuma geldiği zaman, yani akı değeri azaldığı zaman membran temizlenmekte ya da değiştirilmektedir.

2.9.2. Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon fonksiyon dağılımı mikrofiltrasyon ile nanofiltrasyon arasında kalan membran proseslerdir. Membran yüzeyindeki gözenek boyutu 0,05 µm ile 1 nm arasındadır. Ultrafiltrasyon çözelti içerisindeki makromoleküller ve kolloidleri tutmak için kullanılır.(Kural 2000)

Ultrafiltrasyon (UF) membranlarında por büyüklüğü dağılımını belirlemek pahalıdır. Ayrıca ultrafiltrasyonda ayrılacak maddelerin partikül ölçüleri genellikle bilinmediği için burada karakteristik ayırma büyüklüğü; olarak "molekül ağırlığı" kullanılır. Bir membran filtrasyonunda moleküllerin % 90–95 'inin tutulduğu molekül ağırlığı alanı "MWCO (Molecular Weight Cut Off)=Ayırma Sınırı" olarak verilmektedir. UF membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1.000-100.000 D (Dalton)=kg/kmol arasındadır (Rautenbach, 1997).

UF membranları da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilmektedir. Çapraz akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. UF membranlarıyla 1-10 bar basınç farkı arasında çalışılır. UF' de MF' de olduğu gibi sadece porlu membranlar kullanılır. Ultrafiltrasyon membranlarının üretiminde de mikrofiltrasyon membranları için kullanılan aynı malzemeler kullanılmaktadır. UF membranları, bir aktif ve bir destek tabakasından oluşan asimetrik yapıdadırlar (Barlas 2002, Kaleli 2006).

Ultrafiltrasyon membranları genelde yatay akışlı olarak işletilir. Akım membran yüzeyine paraleldir ve yüzeyi yatay olarak süpürür. Böylece, akı azalması önlenmiş olur ve membranın ekonomik ömrü artar. Yatay akış ile membranın devamlı surette

temizlenmesi ve gerekli kimyasal ihtiyacı azaltılmış olur(Scott 1995).

Saf sular ve diğer sıvılar için uygulanan basınç ile akı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Gerçek akışkanlarda artan basınç ile akı asimtotik bir değere ulaşma eğilimi içindedir. Konsantrasyon polarizasyonu, jel tabakası oluşumu, tıkanma gibi faktörler bunda etkindir. Ultrafiltrasyon membranları için akı sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişir(Koyuncu 1997).

2.9.3. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon Membranları, özellikle son yıllarda ortaya çıkmış ve kullanımı hızla artmıştır. Boşluk çapı açısından, ters osmoz ile ultrafiltrasyon membranları arasında bulunmaktadır. Son zamanlarda, ince filmlili selüloz olmayan membranlardaki gelişmeler ile beraber kullanımı daha yaygın hale gelmiştir. Nanofiltrasyon membranları, ters osmozdan daha düşük basınçlarda işletilmektedir. Fakat, ters osmoz'a göre düşük kalitede su vermektedir.(Cadotte *et al.* 1998).

Nanofiltrasyon membranları, fonksiyon dağılımı bakımından ultrafiltrasyon ile ters osmoz arasında bulunmaktadır. Nanofiltrasyon ve ters osmoz her ikisi bir proses olarak, yapıları bakımından, açık yapılı, poröz mikrofiltrasyon/ultrafiltrasyon membranları ile daha yoğun nonporöz pervaporasyon/gaz ayırım membranları arasında kalmaktadır (Mulder 1996).

NF kavramı, 200 kg/kmol molekül ağırlığı ve buna ait 1 nm (10 angstrom) büyüklük ile ilgilidir. NF membranlarının MWCO değerleri genelde 200–1000 D (Dalton) arasındadır. Tek değerlikli tuzların büyük bir kısmı bu proses ile tutulamamaktadır. Daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu dirençten dolayı, MF ve UF' dan daha yüksek basınçlarda işletilirler. NF membranları ile genellikle 5–30 bar arasında çalışılır. NF prosesi ters osmoz (RO) prosesine göre daha düşük işletme basınçlarında çalışmaktadır. Ters osmoz' dan farklı olarak yüksek tuz

konsantrasyonlarında ve daha düşük basınçlarda bile yüksek akı sağlanabilmektedir. Fakat tuz giderme verimi ters osmoz membranlarından oldukça düşüktür. UF ile karşılaştırıldığında ise NF ile daha yüksek miktarlarda organik madde giderimi gerçekleşmektedir (Raman, *et al.* 1994, Eriksson 1988).

NF membranlarının önemli ve farklı bir özelliği de iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan büyük oranda geçerler, Fakat sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar önemli oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilirliği önemli oranda anyonun değerliğine bağlılık gösterir. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır:

Katyonlar : H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

Anyonlar : NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}

Buna göre örnek olarak bakır, kalsiyuma göre daha çok, kalsiyum da sodyuma göre daha çok tutulmaktadır.

NF membranlarının özellikleri, aşağıdaki tipik kullanım alanlarını oluşturmaktadır:

1. Bir değerlikli iyonlar geçerken çok değerlikli anyonların tutulması:

- Proses ve içme sularının yumuşatılması
- İyon değiştirici veya RO tesisleri için ön arıtma olarak.

2. Bir değerlikli tuzlar geçerken organik bileşiklerin tutulması:

- İçme suyu arıtımı
- Tekstil ve kağıt endüstrisi atık sularından renk giderimi
- Peynir altı suyundan laktoz ve proteinlerin tutulması
- Yüzey aktif madde içeren atıksulardaki tuzların giderimi

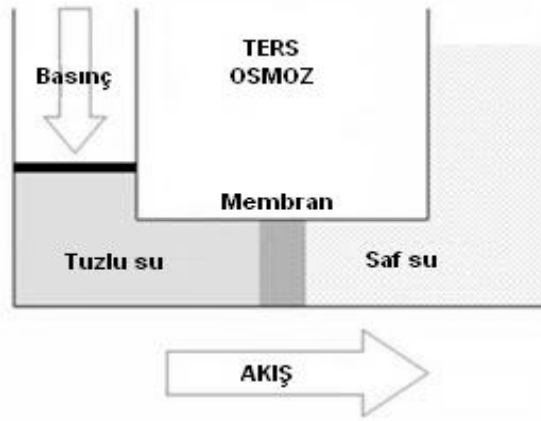
3. Sulu çözeltilerdeki düşük ve yüksek moleküllü maddelerin birbirinden ayrılması:

- Şarabın alkolünün giderimi
- Biyolojik arıtma basamağından önce, atıksudaki zor parçalanmış maddelerin ayrılması

NF prosesi ile sulardan sertlik ve pestisit giderilmesi (Schaep *et al.* 1998), atıksulardan bor gideriminde (Nitzan *et al.* 2006, Piotr *et al.* 2005), kolesterol gideriminde (Allegre *et al.* 2006) tekstil endüstrisinde atıksuların arıtılması ve boyarmadde geri kazanımı (Schäfer *et al.* 1999), gıda endüstrisinde üretim yapılan tankların yıkanması sonucu oluşan atıksuların geri kazanımı (Fritsch *et al.* 1998), kağıt endüstrisinde atıksuların arıtılması ve geri kazanılması (Ahn *et al.* 1998) alanlarında yapılmış çalışmalar bulunmaktadır.

2.9.4. Ters osmoz (Reverse osmosis) (RO)

Ters osmoz (RO) düşük molekül ağırlıklı maddelerin ve organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. RO prosesinde yüksek hidrodinamik direnç gösteren yoğun membranlar kullanıldığı için yüksek basınç altında çalıştırılırlar. (Mulder 1996). Şekil 2.7' de Ters Osmoz prosesinin şematik gösterimi verilmiştir.

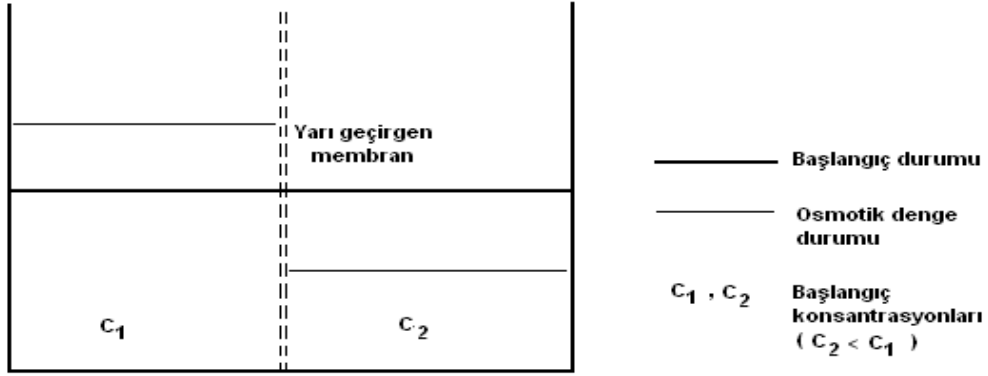


Şekil 2.7. Ters Osmoz Prosesinin şematik gösterimi

Ters osmoz, moleküler ağırlıkları çok düşük inorganik tuzların ve küçük organik moleküllerin çözeltilerden ayrılmasında kullanılır. Nanofiltrasyonun ayırabileceğinden daha düşük moleküler ağırlığa sahip maddeleri nanofiltrasyonda uygulanandan daha yüksek basınç altında ayırma kabiliyetine sahiptir. Ters osmozda kullanılan Membranlar açık yapılı poröz membranlarla, yoğun ve yüksek dirençli poröz olmayan Membranlar

arasında geçiş elemanı olarak tarif edilebilir(Kural 2000).

Ters osmoz prosesini anlayabilmek için, osmoz olayını bilmek gerekmektedir. Osmoz, suyun yarı geçirgen bir membran ile ayrılması sonucu meydana gelir. Su, osmotik basınç ile osmotik denge sağlanana kadar, saf su tarafından konsantre çözelti kısmına doğru akar. Konsantre çözelti kısmına basınç uygulanması durumunda ise su, konsantre çözelti tarafından saf su tarafına doğru geçmektedir. Bu olaya, yani suyun daha fazla konsantre olan çözüldenden, yüksek basınç ile seyreltilmiş çözüldiye doğru akmasına, ters osmoz (RO) denmektedir.



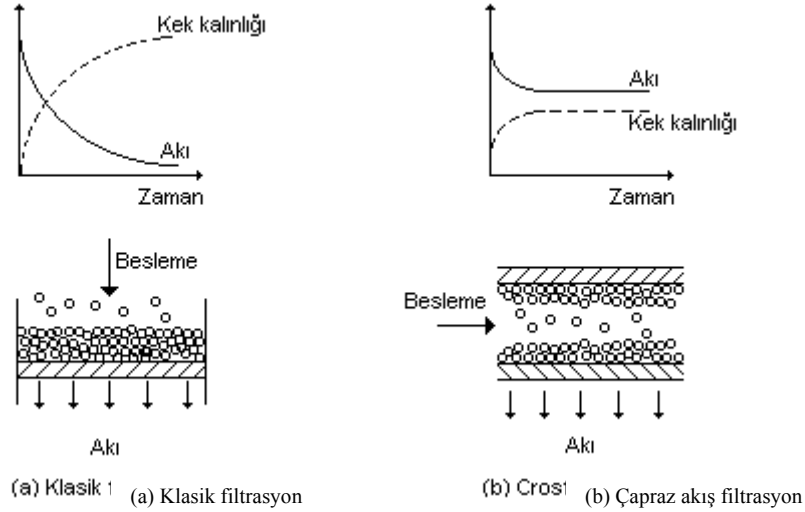
Şekil 2.8 Osmoz Prensibi

RO membranları bütün çözülmüş organik ve inorganik türleri ayırabilmektedir. Ters osmoz olayının teorisi, solvent ve çözüldilerin membran üst tabakasında çözüldüğü ve difüze olduğu "Çözüldüme-Difüzyon Modeli"ne dayandırılmaktadır. RO membranlarında 10-100 bar arasında değişen yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir. Son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı RO membranları da kullanılmaya başlamıştır. Uygulanan basınç, besleme suyuna bağlı olarak 7 bar' a kadar düşürülebilmektedir (Koyuncu 2001).

2.10. Membran Filtrasyon Teknikleri

Basınç sürücülü membran prosesleri iki farklı şekilde işletilirler: Klasik filtrasyon ve

çapraz akış filtrasyonu. Bu iki filtrasyon türüne ait şematik gösterim Şekil 2.9' da gösterilmektedir. Klasik filtrasyonda filtre malzemesi üzerinde kalan partiküller zamanla kalınlığı artan bir kek oluşumu ile karşı karşıya kalırlar. Bu durumda filtreden geçen sıvı miktarı azalırken, oluşan kek miktarı da artmaktadır (Şekil 2.9.a.).



Şekil 2.9. Klasik ve ultrafiltrasyonun şematik gösterimi (Winston 1992)

Oysa ki çapraz akışlı filtrasyonda besleme sıvısı membran yüzeyini yalayarak geçtiğinden, membran üzerinde oluşan kek miktarı belirli bir kalınlığı geçmeyecek ve dolayısı ile de filtre edilen sıvı miktarı belirli bir değerin altına düşmeyecektir. (Şekil 2.9.b.). Bu durum şematik olarak Şekil 2.9. 'de gösterilmiştir.

Klasik filtrasyon uygulamaları;

- Filtrasyona artan ölçekte direnç gösteren parçacık oluşumu
- Süzüntü akış hızında zamanla azalma meydana gelmesi
- Sistemin kesikli olarak çalıştırılma zorunluluğu (geri yıkama sebebiyle periyodik olarak sistemin durdurulma gereği)

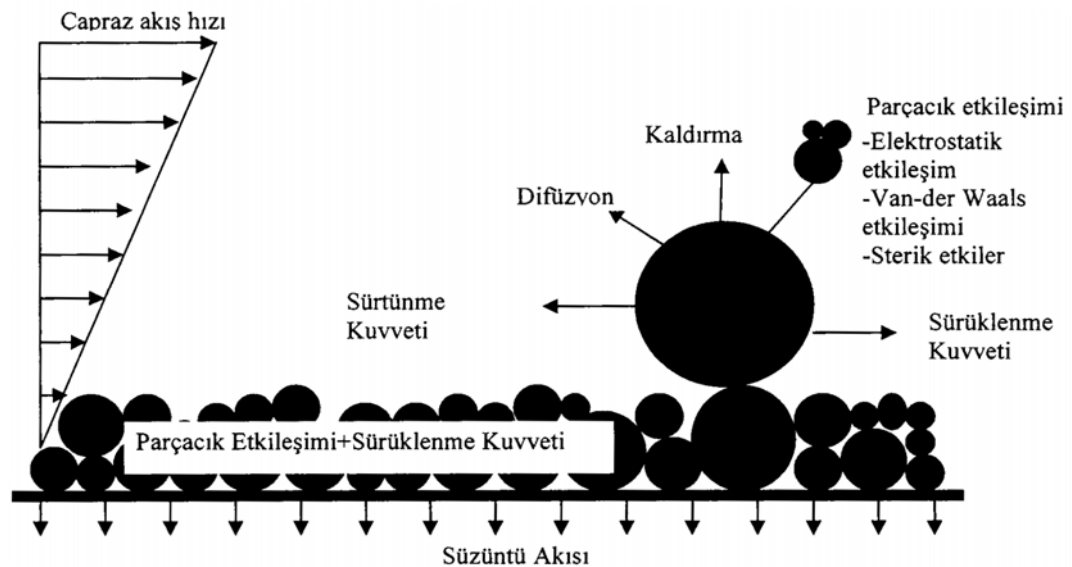
sebeplerinden dolayı uygulamada bazı problemler göstermektedir. Çapraz akış

filtrasyonda ise aşağıdaki hususlar çerçevesinde bu olumsuzluklar giderilebilmektedir:

- Tanımlanamaz bir kek tabakası oluşumu söz konusu olmayıp kek tabakasının kalınlığı kontrol edilebilir.
- Göreceli olarak daha yüksek akı değerleri elde edilebilir ve sistem daha uzun zaman periyotlarında çalıştırılabilir (Aydiner 2006).

Çapraz akış filtrasyonunda membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara bir çok kuvvet etki etmektedir. Bu kuvvetlerin belirlenmesi, membran kirlenmesi, akı kaybı ve giderme veriminin değerlendirilmesine imkân sağlamaktadır. Çapraz akış filtrasyonunda membran yüzeyi üzerinde tutunan parçacıklara etki eden kuvvetler Şekil 2.10' da gösterilmektedir (Ripperger and Altmann 2002).

Her ne kadar çapraz akış filtrasyonu, membran yüzeyi boyunca membrana paralel olarak akan bir sıvı için tasarlanmış ve klasik filtrasyondaki gibi membran üzerinde daha kalın bir kek tabakası oluşmasını önüyor ise de; bu sistemde akı azalması, membran yüzeyine çok yakın sınır tabakasındaki konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesi sebebiyle halen sakınılan bir durum içermektedir.



Şekil 2.10. Membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara etki eden kuvvetler

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışmanın amacı gerek bor endüstrisi atık sularında gerekse üretimleri esnasında bor kullanan diğer endüstrilerin atık sularında bulunan borun nanofiltrasyon yöntemiyle giderimi ve bu prosese etki eden çeşitli parametrelerin belirlenmesidir.

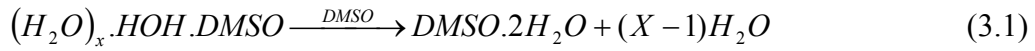
Araştırmalarda % 99,9 saflıkta sodyum tetra boraks deka hidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) bileşiğinden laboratuvar ortamında suni olarak hazırlanmış belirli bor konsantrasyonuna sahip stok çözeltiler ve bu çözeltilerin seyreltilmesi sonucu elde edilen çözeltiler kullanılmıştır.

Araştırmada Merck markalı Dimetil sülfoksit, Merck markalı Borik Asit , Merck markalı borakspentahidrat ve Pall marka 0,1 µm por boyutlu 47 mm çapında membran kullanılmıştır.

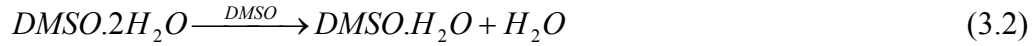
3.1.1. DMSO-su sisteminin kimyasal ve termodinamik özellikleri

DMSO ve su her oranda karışan çözücülerdir. DMSO-su karışımlarının oluşumu ekzotermiktir. Çünkü karışık agregalardaki çekim kuvvetleri saf çözücü molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden önemli derecede daha büyüktür. Nitekim 0.36 DMSO mol kesrine sahip DMSO-su sisteminde, DMSO-su komplekslerinin oluşum entalpisi 22-25 C'lerde -715 cal/mol ve çözeltinin kısmi molal ısısı -1280 cal/mol'dür. Yine 0.40 mol kesri halinde 25 C'de ΔG ; -315 cal/mol'dür. Sulu çözeltilerin oluşumundaki esas yürütücü kuvvet, suyun suyun hidrojen bağı verme, buna karşılık DMSO'nun hidrojen bağı alma fonksiyonlarına sahip olmalarıdır. DMSO-su agregalarında hidroksil iyonunun kimyasal kayması su konsantrasyonunun artmasıyla ve sıcaklığın azalmasıyla lineer şekilde artar. Suyu DMSO'nun küçük miktarlarının ilavesi su agregalarının

organizasyonunu artırır. DMSO'nun mol kesri 0.33 olduğu zaman bu etki bir maksimuma ulaşır ve sıvının bileşimi DMSO.2H₂O ya tekabül eder. Bu son bileşim molar hacmin ve maksimum vizkozitenin maksimum karışma ısısının ve minimum aşırı T.ΔS'nin ideal değerlerden gözlenen maksimum sapmasını esas alır. Bununla birlikte DMSO su sistemi için bir faz diyagramı, bir bileşik oluşumunu göstermez. Daha ziyade x=0.33 de bir ötektik oluşumunu gösterir. DMSO konsantrasyonu 0.33 mol fraksiyonuna yaklaştıkça yapısal değişme şu şekilde ifade edilebilir(Jacob 1971).



Konsantrasyon aralığı 0.3-0.5 mol kesri olduğu zaman bileşimdeki değişmeler şu şekilde gösterilebilir.



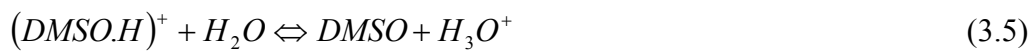
DMSO mol kesri 0.5'i aştığı zaman ise bileşim değişmeleri şu şekilde ifade edilebilir.



Doğal olarak DMSO ve suyun yukarıda zikredilen karışık komplekslerine ilaveten her bir bileşimin moleküllerinin agregalarında vardır. Saf bir DMSO çözeltisinde DMSO molekülleri arasında

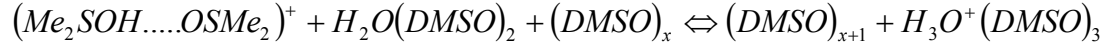


Şeklinde bir denge reaksiyonu vardır. Denge reaksiyonu sabiti 25°C'de 5.10⁻¹⁸ M²'dir. Düşük su içerikli DMSO su çözeltilerinde

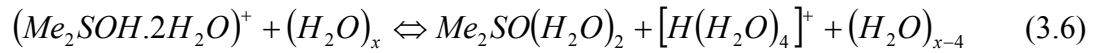


Şeklinde bir proton transfer reaksiyonu vardır ve bu reaksiyonun 25 °C'deki denge sabiti 0.45 M⁻¹ dir. Bununla birlikte dengenin asıl şekli ortamdaki tüm türlerin muhtemel

çözünmesini göz önüne almalıdır.



Yüksek su içerikli DMSO su çözeltilerinde $DMSO.H^+$ 'nin pKa'sını 21°C'de -2.01 olduğu tahmin edilmiştir. Bütün türlerin muhtemel çözünmesini yeniden göz önüne almak suretiyle aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

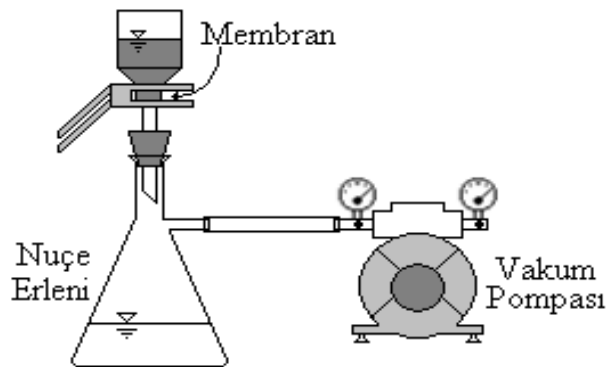


3.1.2. Vakum filtrasyonu denemelerinin yapıldığı düzenek

Vakum filtrasyonu ile yapılan deneylerin düzeneği Şekil 3.1' de gösterilmiştir. Vakum filtrasyonu 0,5 atm sabit basınçta çalışılmıştır.

3.1.3. Nanofiltrasyon denemelerinin yapıldığı düzenek

Nanofiltrasyon sistemin genel görünüşü Şekil 3.2' de, sistemde gerçekleşen akış diyagramı Şekil 3.3'de ve ve denemelerde kullanılan parametreler Çizelge 3.1' de; sistemde kullanılan FM NP030 Microdyn-Nadir GmbH marka plaka tipi membranların teknik özellikleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.



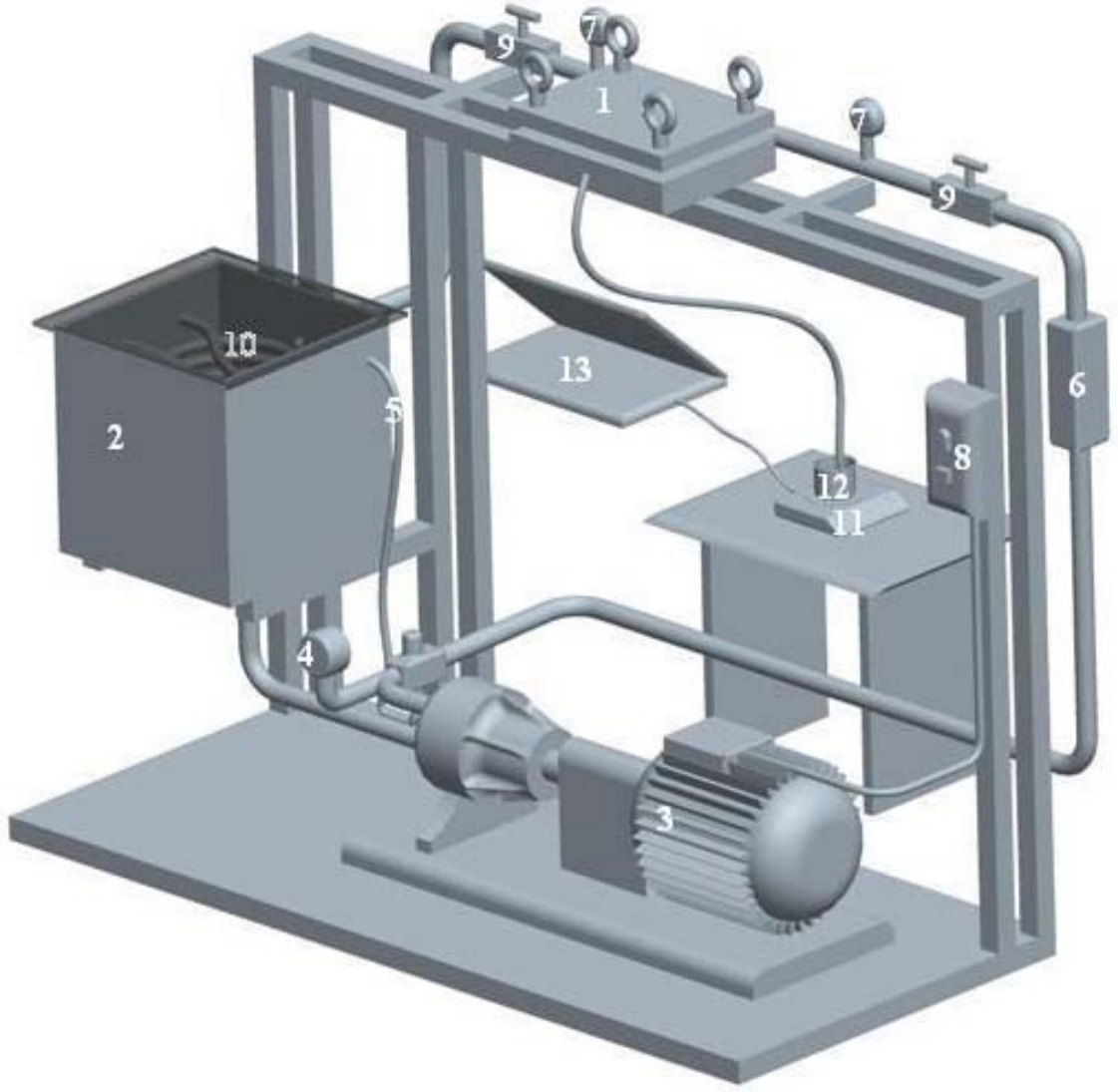
Şekil 3.1. Vakum filtrasyonu deney sistemi

Çizelge 3.1. Nanofiltrasyon deneylerinde kullanılan parametreler

Parametreler	Parametre aralığı
Basınç (atm)	15, 20, 25
Hız (L/dak)	2, 4, 8
Bor konsantrasyonu (mg/L)	1500, 3000, 4500

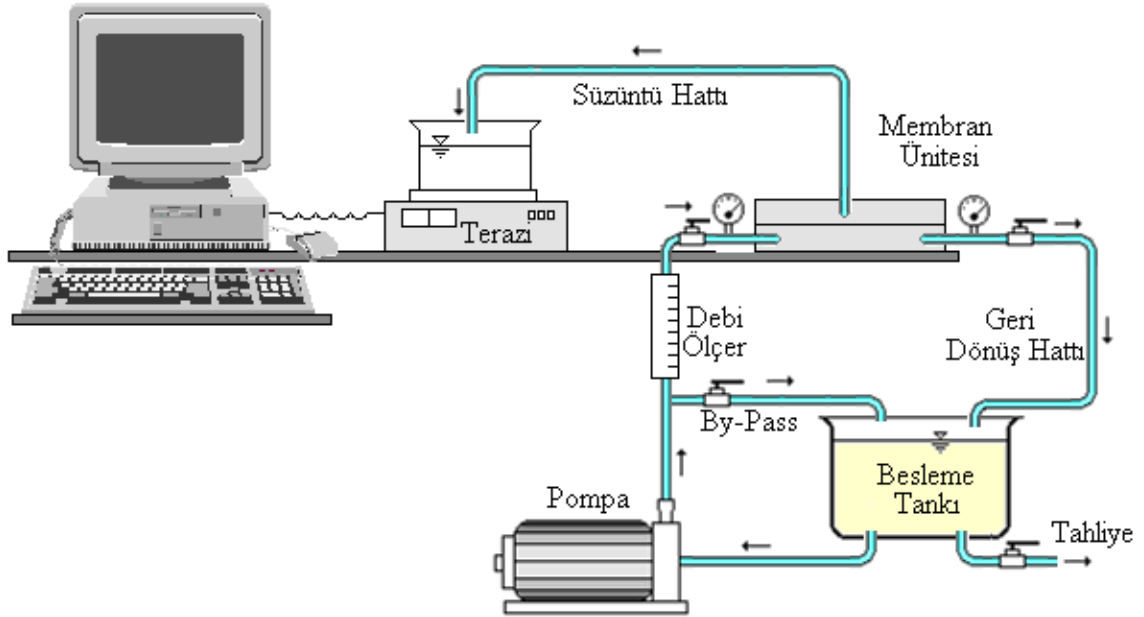
Çizelge 3.2. Nanofiltrasyon deneylerinde kullanılan membranın teknik özellikleri

Membran malzemesi	Hidrofilik polietersülfon
Saf su akısı	>200 L/m ² -h
pH aralığı	0-14
Maksimum sıcaklık	95 °C
Maks. İşletme Basıncı(atm)	40
MWCO (Dalton)	1000
*Giderme Verimi (%)	
NaCl (% 0,5)	5-15
Na ₂ SO ₄ (% 0,5)	25-55
Laktoz (% 4)	25-45



Şekil 3.2. Nanofiltrasyon deney düzeneğinin genel görünüşü

1. Membran hücresi, 2. Besleme tankı, 3. Pompa, 4. Basınçölçer, 5. By-Pass hattı, 6. Akışölçer, 7. Basınçölçer, 8. Kontrol ünitesi, 9. Vana, 10. Isı değiştirici, 11.Terazi, 12. Beher, 13. Bilgisayar



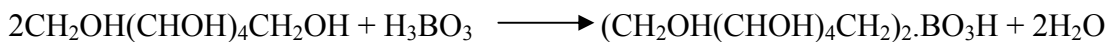
Şekil 3.3. Nanofiltrasyon sistemi akış şeması

3.2. Yöntem

3.2.1. Bor analizi ölçümleri

Nanofiltrasyon metodu ile gerçekleştirilecek denemelerde bor analiz metodu olarak spektrofotometrik metot olan Carmin yöntemi (Franson *et al.*, 1985; Hatcher, 1950) ve potansiyometrik metod kullanılmıştır. Spektrofotometrik metot asidik ortamda borun indikatör olarak kullanılan karmin ile verdiği renk değişiminin belirlenmesine dayanır.

Potansiyometrik yöntemde ise, borik asidin polialkollerle verdiği kompleksten yararlanır. Borik asit çok zayıf bir asittir ($K_a = 5,81 \times 10^{-10}$). Bu haliyle borik asidi bir bazla titre etmek mümkün değildir. Ancak borik asit çözeltisine bir polialkol (bu çalışmada mannitol kullanılmıştır) ilave edildiği zaman aşağıdaki reaksiyona göre oluşan kompleksin asit sabiti 10^{-5} mertebesindedir.



Bu reaksiyonla serbest hale gelen borik asit, pKa değeri yaklaşık 4 olan tek değerli bir asit gibi davranır ve ayarlı KOH çözeltisi ile titre edilebilir. Böylece 1 eşdeğer gram KOH, bir mol borik asite karşılık gelir. Çözeltide bor tayini yapılmadan önce ortamın pH' sı pH metre yardımı ile 7,60' a ayarlanır ve daha sonra ortama 5 g mannitol ilave edilir. Ortamın pH' sı tekrar 7,60' a ulaşıncaya kadar 0,5 N KOH ile titre edilir. Burada, 1 mL 0,5 N KOH 17,41 mg. B₂O₃' e karşılık gelmektedir (Demircioğlu 1972).

Kolorimetrik metot asidik ortamda borun indikatör olarak kullanılan carmin ile verdiği renk değişiminin belirlenmesine dayanır. Carmin indikatörü 920 mg carminin 1 L derişik H₂SO₄ içerisinde çözünmesi ile elde edilmiştir.

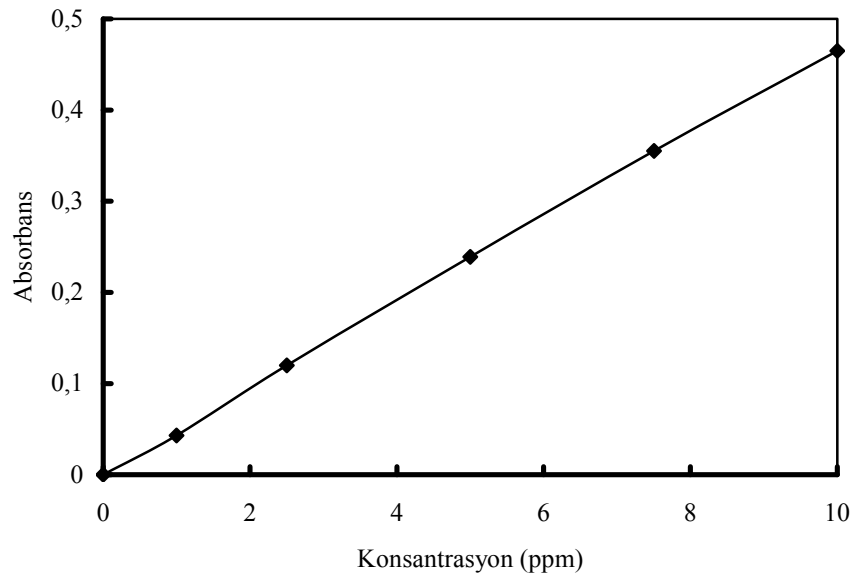
Analiz için 30 ml'lik deney tüpüne alınan 2 ml'lik numune üzerine iki damla (0.1 ml) derişik HCl damlatıldıktan sonra 10 ml H₂SO₄ ilave edilir. H₂SO₄ ilavesinden sonra numune oda sıcaklığına ve dengeye ulaşıncaya kadar beklenir. Daha sonra 10 ml carmin indikatörü ilave edilerek tamamen karışmaları sağlanır. Karıştırma işlemindeki amaç, çözelti içerisinde çok ince de olsa hava kabarcığı kalmamasının sağlanmasıdır. Hazırlanan numune 45-60 dak. bekletilir. Bor bulunan çözeltide carmin indikatörü, çözeltideki bor konsantrasyonuna bağlı olarak parlak kırmızıdan mavimsi kırmızıya veya maviye dönüşür. Bu numuneler spektrofotometrede belirlenen kalibrasyon değerlerine göre analiz edilir.

Reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan her bir numunenin bor analizi için 0-900 nm dalga boyu aralığında çalışan UV 160 A model SHIMADZU marka bir spektrofotometre kullanılmıştır. Spektrofotometrede bor analizi için belirlenen dalga boyu 585 nm'dir. Spektrofotometrenin kalibrasyonu için 105°C'de kurutulmuş 571.6 mg ağırlığındaki borik asitin 1 lt saf suda çözünmesi ile 100 mg/L'lik standart bor çözeltisi hazırlanmıştır. Bu standart bor çözeltisinde 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 ml'lik numuneler alınarak saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Bu standart çözeltiden de 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 ml'lik numuneler alınarak saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Seyreltilen bu çözeltiler yukarıdaki bor analiz metodunda belirtildiği gibi işleme tabi

tutulmuş ve spektrofotometrede şahit numuneye karşı absorbanans değerleri belirlenmiştir. Şahit numune ise, 2 ml'lik saf suya iki damla (0.1 ml) derişik HCl damlatılarak 10 ml H₂SO₄ ilave edilip numune dengeye geldiğinde 10 ml carmin indikatörü eklenmesi ile elde edilir. Spektrofotometrede elde edilen bu değer borik asitten hazırlanan çözeltiler için elde edilen kalibrasyon değerleri Çizelge 3.3' de ve kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Spektrofotometrenin borik asit ve boraks için kalibrasyon değerleri

Borik asit		Boraks	
Absorbans	Konsantrasyon (mg/L)	Absorbans	Konsantrasyon (mg/L)
0.000	0,000	0.000	0,000
0.043	1,000	0.048	1,000
0.120	2,500	0.124	2,500
0.239	5,000	0.245	5,000
0.355	7,500	0.360	7,500
0.465	10,000	0.475	10,000



Şekil 3.4. Boraksa ait spektrofotometrik kalibrasyon eğrisi

3.2.2. Akı ve giderim verimlerinin hesaplanması

Süzüntü akısını ölçmek için Precisa marka 320 XB-1200 C model 0.01 gr hassasiyetli terazi kullanılmıştır. Terazi üzerine konulan bir beherde süzüntü akımından gelen süzüntü toplanarak tartım yapılmıştır. Terazi ile bilgisayar arasında bağlantı kurularak her üç saniyede bir tartım sonuçları bilgisayara aktarılmıştır. Elde edilen tartım sonuçları bilgisayar ortamında düzenlenerek akı L/m^2 .saat birimine dönüştürülmüştür. Akının hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$Akı(J)(L / m^2 .saat) = \frac{g / dak \times 0,001L / g \times 60dak / saat}{0,014m^2} \quad (3.7)$$

Suyun yoğunluğu : 1000 kg/m^3

Membran alanı : $0,014 \text{ m}^2$

Giderim veriminin hesaplanmasında 3.2 no'lu eşitlik kullanılmıştır.

$$\eta(\%) = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

Örnek: Akış hızının 4 L/dak olarak sabit tutulduğu, başlangıç bor konsantrasyonunun nanofiltrasyonla bor giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerde, başlangıç bor konsantrasyonunun 1000 mg/L olan deneme neticesinde nihai kirletici konsantrasyonu $92,5 \text{ mg/L}$ olarak ölçülmüştür. Bu verilere göre giderim verimi;

$$\eta(\%) = \left(\frac{1000 - 92,5}{1000} \right) \times 100 = \%90,75 \text{ olmaktadır.}$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1.Nanofiltrasyon Denemeleri

Bu çalışmada bor endüstrisi atıksularının filtrasyonla arıtılabilirliği incelenmiştir. Filtrasyon prosesi olarak vakum filtrasyonu ve nanofiltrasyon seçilmiş ve bu proseslerin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle farklı konsantrasyonlarda boraks ve borik asit içeren sentetik atıksular hazırlanmıştır. Boraks ve Borik asit ile hazırlanan atıksulardan hiçbir katkı maddesi kullanılmadan yapılan denemelerde çözeltiler farklı konsantrasyon, pH, akış hızı ve basınçlarda nanofiltrasyona tabi tutulmuşlardır. Bu denemelere ait deneysel veriler borik asit için Çizelge 4.1'de ve boraks için Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Borik asitten hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilen nanofiltrasyon prosesinde bor giderim verimine etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler

İncelenen parametre	Parametre aralığı	Sabit tutulan değişkenler
Başlangıç pH'sı	3,0-10,0	Başlangıç bor konsantrasyonu 500, 1000, 1500, 3000 ve 4500, 20 atm efektif basınç, 4 L/dak akış hızı, 20 °C sıcaklık
Akış Hızı, L/dak	2, 4 ve 8	Başlangıç bor konsantrasyonu 1500, 20 atm efektif basınç, 20 °C sıcaklık
Başlangıç bor konsantrasyonu, mg/L	500, 1000, 1500, 3000 ve 4500,	20 atm efektif basınç, 4 L/dak akış hızı, 20 °C sıcaklık
Basınç, atm	10, 20, 30 ve 40	Başlangıç bor konsantrasyonu 1500, 4 L/dak akış hızı, 20 °C sıcaklık

Çizelge 4.2 Borakstan hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilen nanofiltrasyon prosesinde bor giderim verimine etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler

İncelenen parametre	Parametre aralığı	Sabit tutulan değişkenler
Başlangıç pH'sı	3,0-10,0	Başlangıç bor konsantrasyonu 500, 1000, 1500, 3000 ve 4500, 20 atm efektif basınç, 4 L/dak akış hızı, 20 °C sıcaklık
Akış Hızı, L/dak	2, 4 ve 8	Başlangıç bor konsantrasyonu 1500, 20 atm efektif basınç, 20 °C sıcaklık
Başlangıç bor konsantrasyonu, mg/L	500, 1000, 1500, 3000 ve 4500,	20 atm efektif basınç, 4 L/dak Akış hızı, 20 °C sıcaklık
Basınç, Atm	10, 20, 30 ve 40	Başlangıç bor konsantrasyonu 1500, 4 L/dak akış hızı, 20 °C sıcaklık

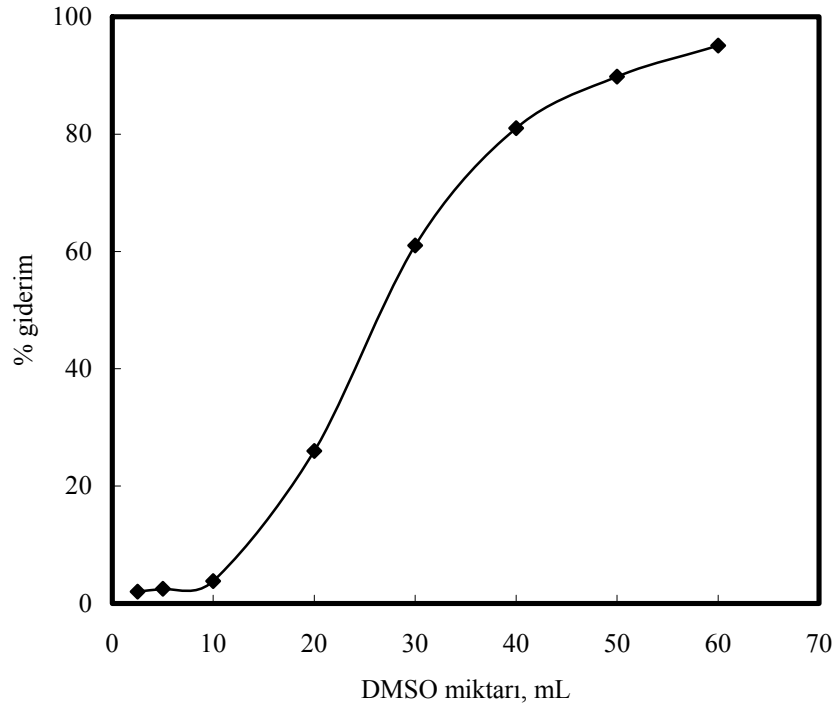
Yukarıdaki çizelgelerde verilen şartlarda borik asit ve boraksın nanofiltrasyon sisteminde giderilemeyeceği görülmüştür. Bu nedenle borun nanofiltrasyon sistemi ile filtre edilebilirliğini sağlamak için ya çözücünün bileşiminin değiştirilerek borik asit ve boraksın çökmesinin sağlanması veya ortama kimyasal madde ilavesiyle mevcut bor molekülleri ile ilave kimyasal madde arasında bir etkileşim sağlanarak partikül boyutunun büyütülmesi gerekir. Bu amaçla bor çözeltilisine dimetil sulfoxit(DMSO) ilave edilerek çözücünün bileşimi değiştirilmiş ve denemeler tekrarlanmıştır.

4.2. DMSO İlavesi ile Yapılan Denemeler

DMSO'nun bor giderim verimine etkisini incelemek için DMSO miktarı, başlangıç bor konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı, başlangıç pH'sı, karıştırma hızı ve karıştırma zamanı gibi parametreler incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

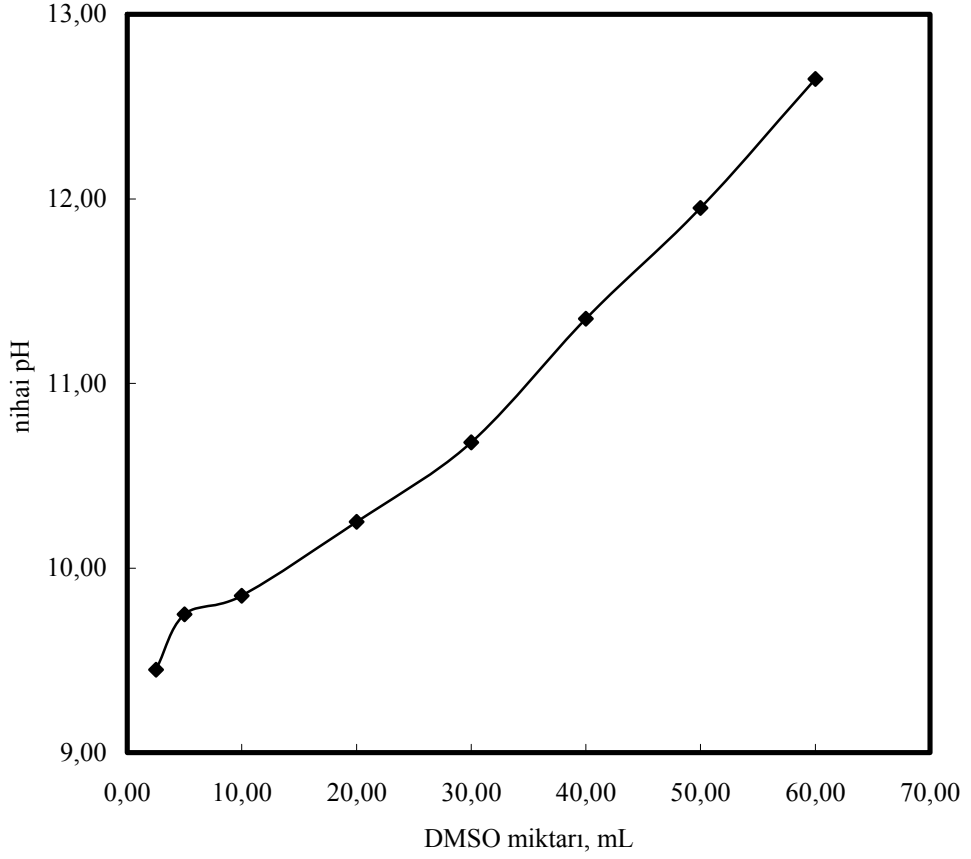
4.2.1. DMSO miktarının bor giderim verimine etkisi

DMSO miktarının bor giderim verimine etkisini incelemek için başlangıç bor miktarı 4500 mg/L, sıcaklık 293 K, çözelti başlangıç pH'sı 9,35(bu değer boraks çözeltisinin kendi pH'sıdır), karıştırma hızı 300 dev/dak , karıştırma süresi 15 dakika olarak sabit tutulup 100 mL'lik çözelti hacminde denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafiksel sonuçlar Şekil 4.1.'de görülmektedir.



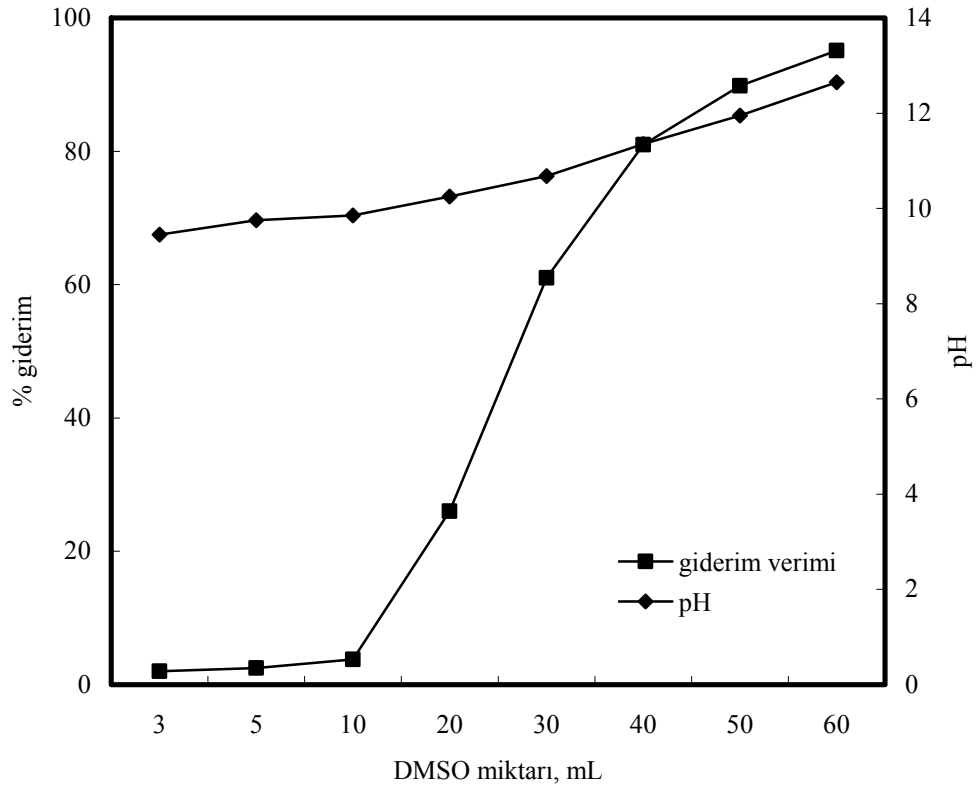
Şekil 4.1. DMSO miktarının bor giderim verimine etkisi

Şekil 4.1.'den de görüldüğü gibi DMSO miktarının artması bor giderim verimini artırmaktadır. Bor giderimindeki artışın ortamdaki su ile DMSO'nun etkileşimi neticesi ile suyun bir kısmının çözücü olarak kullanılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan denemelerin her biri için DMSO ilavesinden sonra çözelti pH'sındaki değişim incelenmiş ve elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. DMSO miktarının çözelti pH'sına etkisi

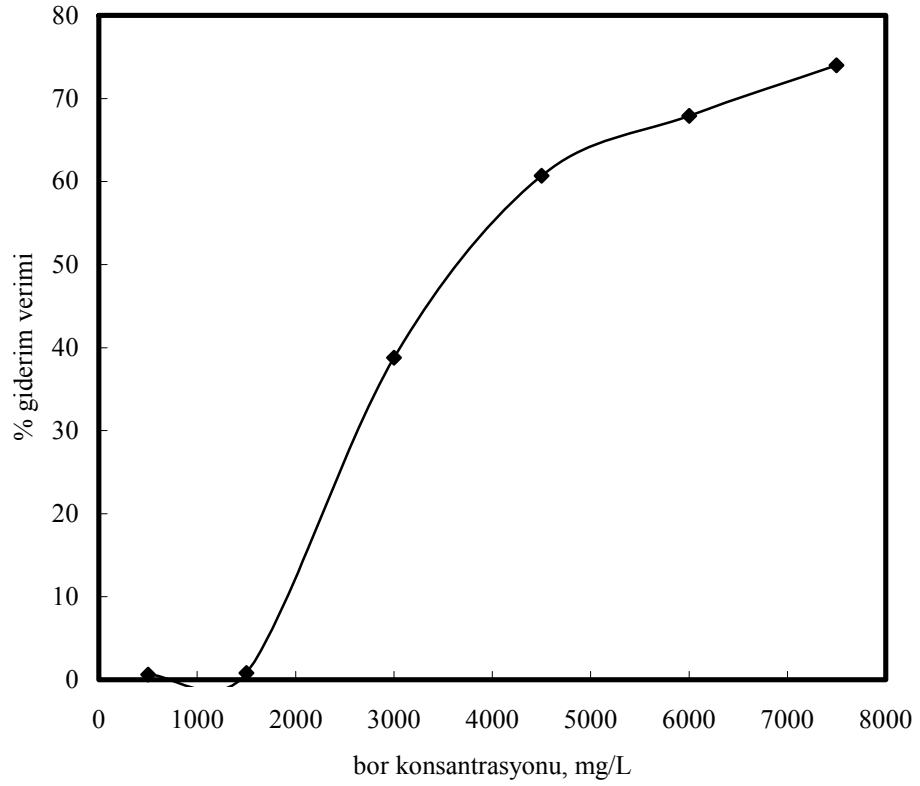
Şekil 4.2'den de görüldüğü üzere DMSO miktarının artışı, reaksiyon sonundaki çözelti pH'sını artırmaktadır. Bu artışın nedeni ise, DMSO'nun kuvvetli bir hidrojen bağı oluşturma özelliğine sahip olmasıdır. Sulu çözeltilere ilave edildiği zaman su ile kuvvetli bir hidrojen bağı oluşturur. Bu durumda çözeltilerde çözücü olarak bulunan su azalır ve boraks çöker. Böylece çözeltilerdeki B_2O_3 kristallenerek katı halde ortamdaki uzaklaşır. Elde edilen bor giderim verimi ve pH sonuçları aşağıdaki Şekil 4.3.'de grafiksel olarak verilmektedir.



Şekil 4.3. DMSO miktarının bor giderim verimine ve çözelti pH'sına etkisinin şematik gösterimi

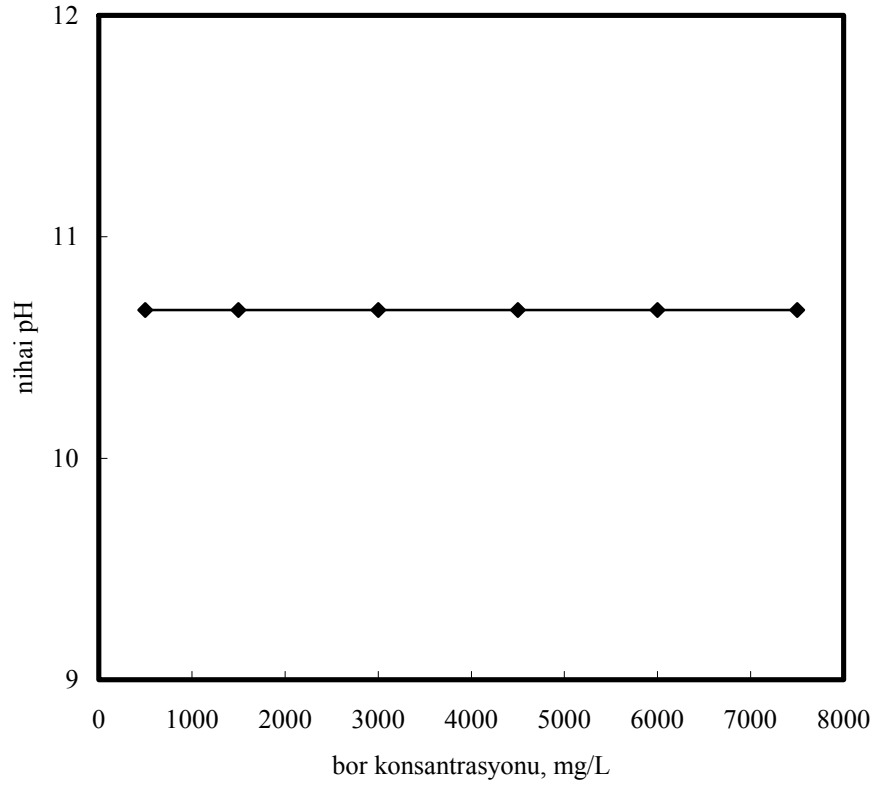
4.2.2. Bor konsantrasyonunun DMSO varlığında bor giderim verimine etkisi

Başlangıç bor konsantrasyonundaki değişimin bor giderim verimine etkisini incelemek için DMSO miktarı 30 mL, sıcaklık 293 K, çözelti başlangıç pH'sı 9,35(bu değer boraks çözeltisinin kendi pH'sıdır), karıştırma hızı 300 dev/dak , karıştırma süresi 15 dakika olarak sabit tutulup 100 mL'lik çözelti hacminde denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafiksel sonuçlar Şekil 4.3.'de verilmektedir.



Şekil 4.4. Başlangıç bor konsantrasyonunun bor giderim verimine etkisi

Yukarıdaki şekilden de görüleceği üzere başlangıç bor konsantrasyonundaki artış bor giderim verimini artırmaktadır. Yüksek başlangıç bor konsantrasyonlarına sahip çözeltilerde bor giderim veriminin yüksek olmasının sebebi, ilave edilen sabit DMSO miktarının bütün konsantrasyon aralıklarında sabit miktarda ortamdaki suyu kendine bağladığı için yüksek konsantrasyonlarda doygunluk değerine daha hızlı ulaşmasını sağlamıştır. Başlangıç bor konsantrasyonunun bor giderimine etkisinin incelendiği denemelerde ortam pH'sının değişimi de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.5.'de grafiksel olarak verilmektedir.

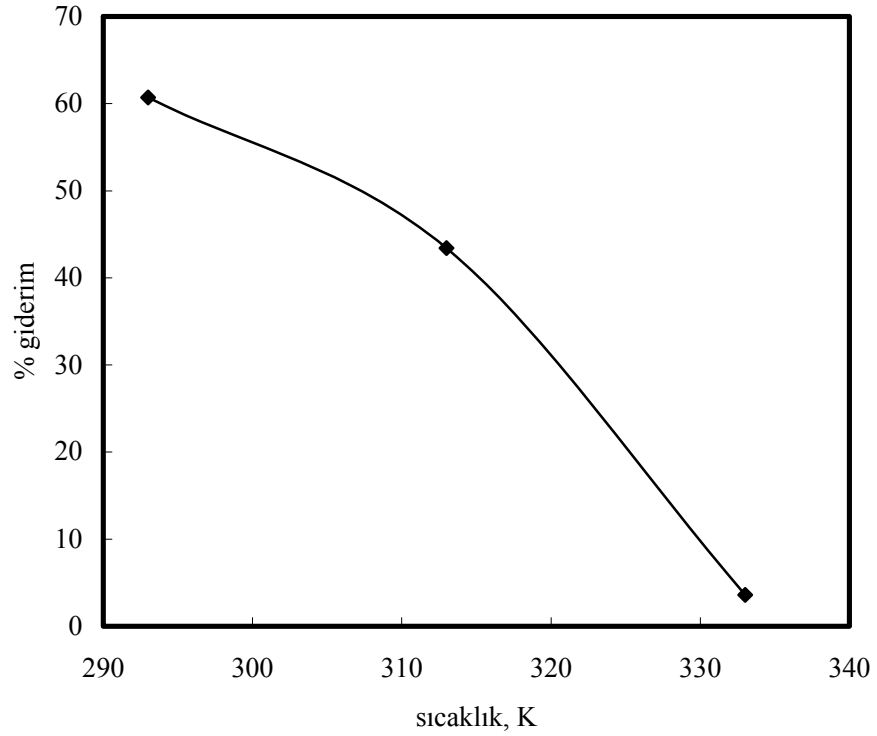


Şekil 4.5. Başlangıç bor konsantrasyonunun çözelti pH'sına etkisi

Şekil 4.5. incelendiğinde, başlangıç bor konsantrasyonunun artmasının çözeltinin nihai pH'sı üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni ise, DMSO miktarının bütün konsantrasyon aralıkları için sabit tutulmasıdır.

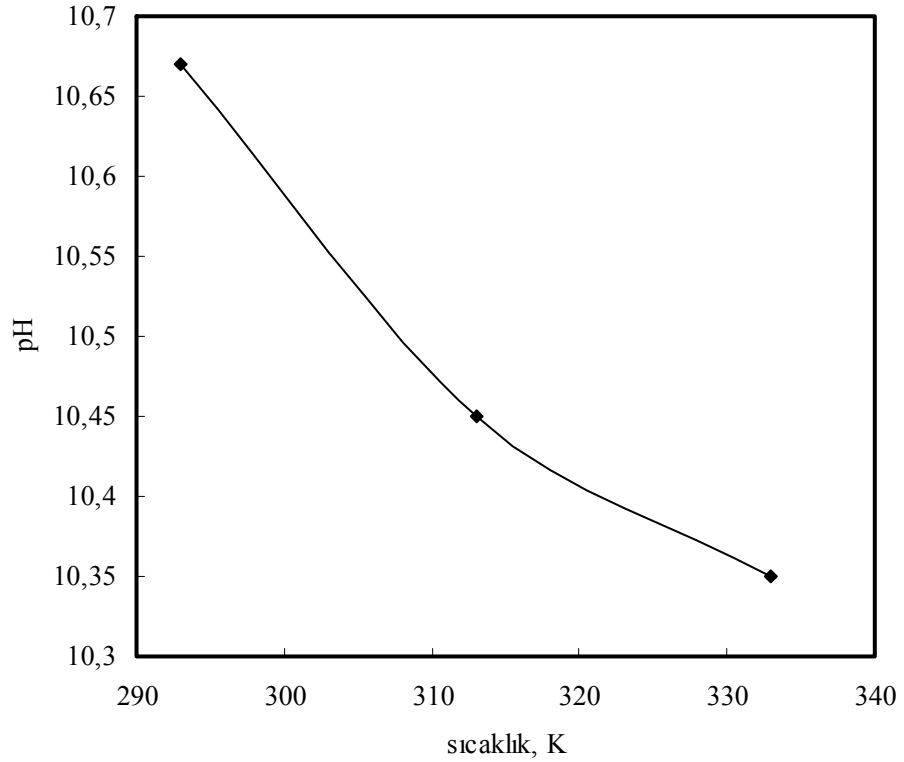
4.2.3. Sıcaklığın DMSO varlığında bor giderim verimine etkisi

Çözelti sıcaklığının değişiminin bor giderim verimine etkisini incelemek için DMSO miktarı 30 mL, başlangıç bor konsantrasyonu 4500 mg/L, çözelti başlangıç pH'sı 9,35 (bu değer boraks çözeltisinin kendi pH'sıdır), karıştırma hızı 300 dev/dak, karıştırma süresi 15 dakika olarak sabit tutulup 100 mL'lik çözelti hacminde denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Şekil 4.6.'de grafiksel olarak verilmektedir.



Şekil 4.6. Çözelti sıcaklığının bor giderim verimine etkisi

Çözelti sıcaklığındaki artış şekilden de görüldüğü üzere bor giderim verimini azaltmaktadır. Bor giderim veriminin artan sıcaklık neticesinde azalmasının sebebi, artan sıcaklık ile çözeltideki boraksın çözünürlüğünün artmasıdır. Sıcaklık artışının çözeltinin doymunluk değerini artırdığı bilinen bir gerçektir. Bu durumdan dolayı sıcaklık artışı bor giderim verimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu parametre incelenirken DMSO ilavesinden sonra ortam pH'sında ki değişim incelenmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.7.'de grafiksel olarak verilmektedir.

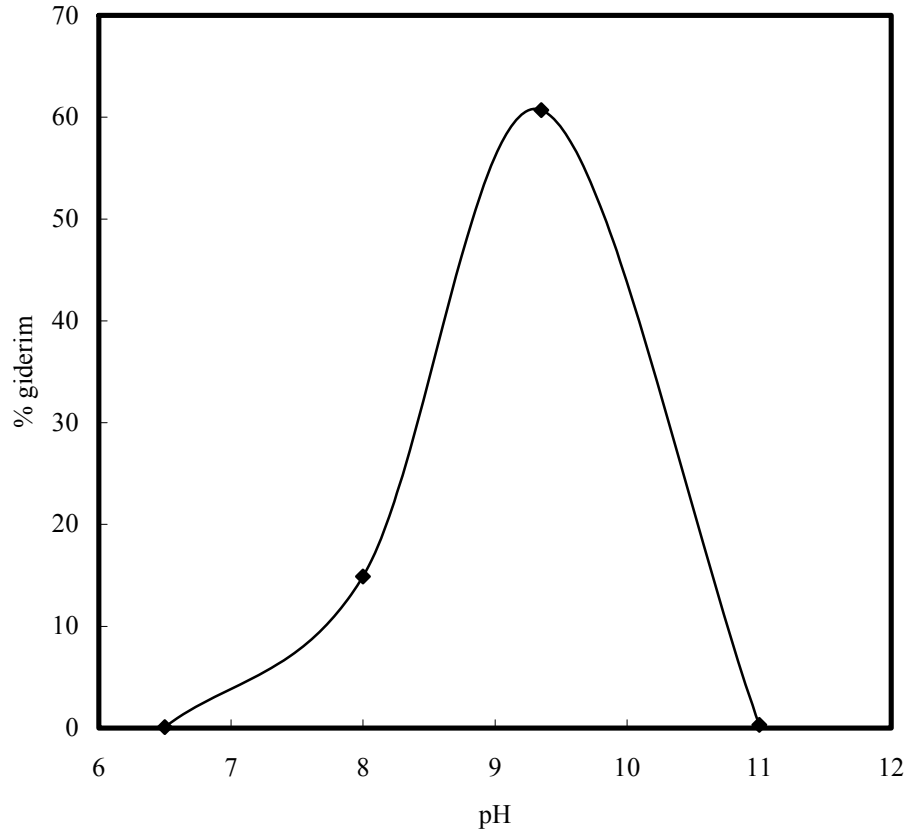


Şekil 4.7. Çözelti sıcaklığının pH'ya etkisi

Şekil 4.7'den görüldüğü gibi sıcaklık artışı çözelti pH'sının düşmesine neden olmuştur. Çözelti sıcaklığı 293 K olduğunda reaksiyon neticesinde pH değeri 10,67 iken çözeltinin başlangıç sıcaklığı 333 K olduğunda pH değeri 10,35'e düşmektedir.

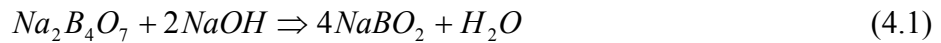
4.2.4. Başlangıç pH'sının DMSO varlığında bor giderim verimine etkisi

Çözeltinin başlangıç pH'sındaki değişimin bor giderim verimine etkisini incelemek için DMSO miktarı 30 mL, başlangıç bor konsantrasyonu 4500 mg/L, çözelti sıcaklığı 293 K, karıştırma hızı 300 dev/dak, karıştırma süresi 15 dakika olarak sabit tutulup 100 mL'lik çözelti hacminde denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemeler gerçekleştirilirken pH aralığı 6,5, 8,0, 9,35 ve 11,0 olarak seçilmiştir. Elde edilen Şekil 4.8.'de grafiksel olarak verilmektedir.



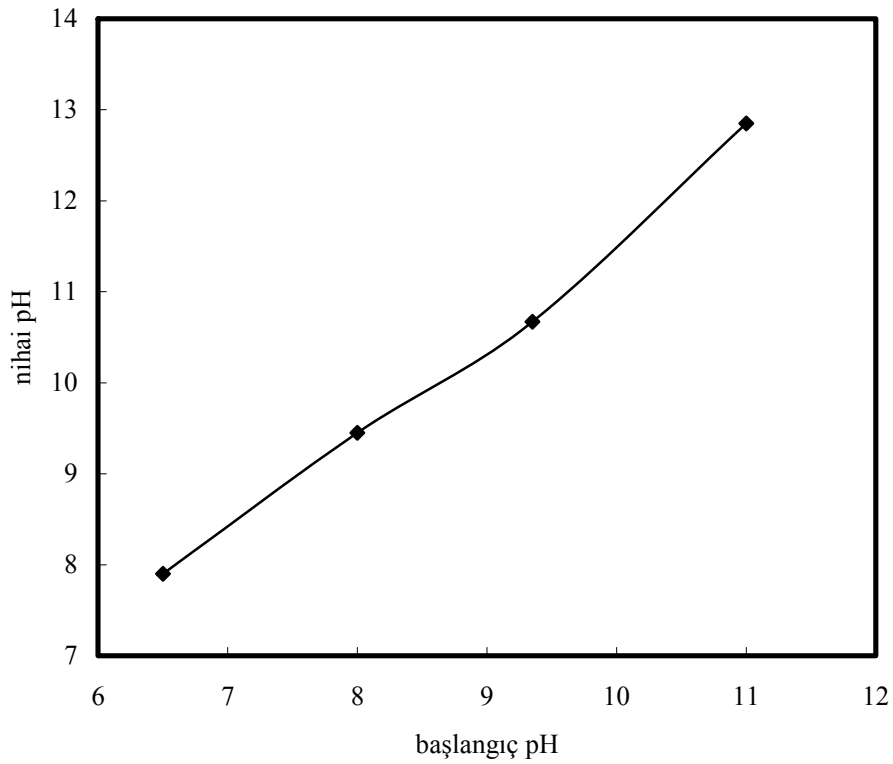
Şekil 4.8. Çözeltinin başlangıç pH'sının bor giderim verimine etkisi

Şekil 4.8.'den de görüldüğü gibi çözeltinin başlangıç pH'sı 6.5 iken bor giderimi gerçekleşmemektedir ve pH değeri 8 olduğunda giderimi yaklaşık %15 civarında gerçekleşmektedir. En yüksek giderim veriminin elde edildiği pH değeri boraks($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) çözeltisinin kendi pH değeri olan 9.35'dir ve bu pH değeri artırıldığında giderim verimi azalmıştır. pH=11'de giderim elde edilememiştir. Çözeltinin kendi doğal pH değerinin altında gerçekleştirilen pH denemelerinde giderim veriminin azalmasının nedeninin, azalan pH değerlerinde boraksın bir kısmının çözünürlüğü daha fazla olan poliborat iyonları oluşmasıdır. 9.3'den daha büyük pH değerlerinde ise;



Reaksiyonuna göre metaborat oluşması ve sodyum metaborat çözünürlüğünün $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'den daha büyük olmasıdır.

Çözeltinin başlangıç pH değerlerindeki değişimin bor giderim verimine etkisi incelenirken DMSO ilavesinden sonra çözelti pH'sındaki değişim de incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki Şekil 4.9.'de grafiksel olarak verilmektedir.

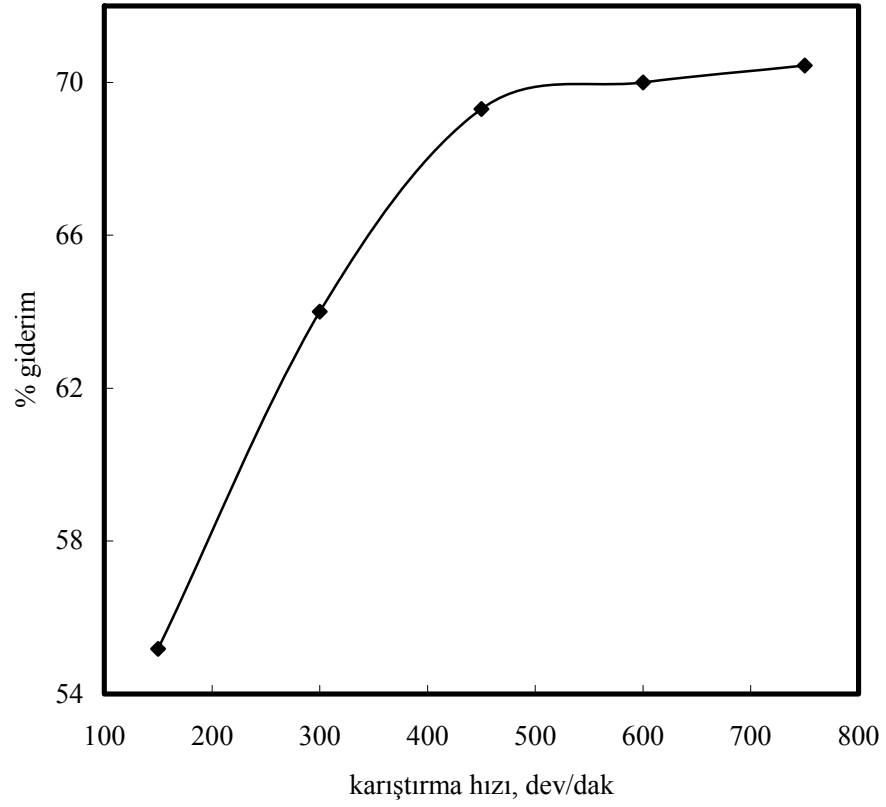


Şekil 4.9. Çözeltinin başlangıç pH'sı ile nihai pH'sı arasındaki ilişki

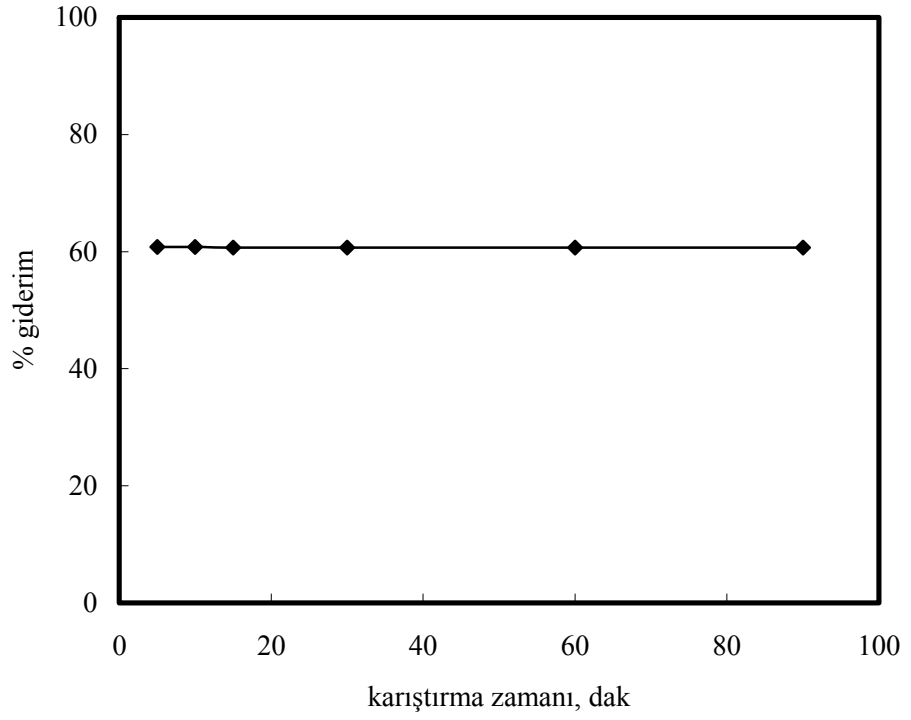
4.2.5. Karıştırma hızının ve zamanın DMSO varlığında bor giderim verimine etkisi

Karıştırma hızındaki değişimin bor giderim verimine etkisini incelemek için DMSO miktarı 30 mL, başlangıç bor konsantrasyonu 4500 mg/L, çözelti sıcaklığı 293 K, karıştırma süresi 15 dakika olarak sabit tutulup 100 mL'lik çözelti hacminde denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemeler gerçekleştirilirken karıştırma hızı 150, 300, 450, 600 ve

750 dev/dak olarak seçilmiştir. Karıştırma zamanının bor giderim verimine etkisini incelemek için yukarıda belirtilen şartlar ve karıştırma hızı 300 dev/dak olarak sabit tutularak denemeler gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süresi olarak ise 5, 10, 15, 30, 60 ve 90 dakikalık deney aralıkları seçilmiştir. Her iki parametre için elde edilen sonuçlar Şekil 4.10 ve 4.11’de grafiksel olarak verilmektedir.



Şekil 4.10. Karıştırma hızının bor giderim verimine etkisi

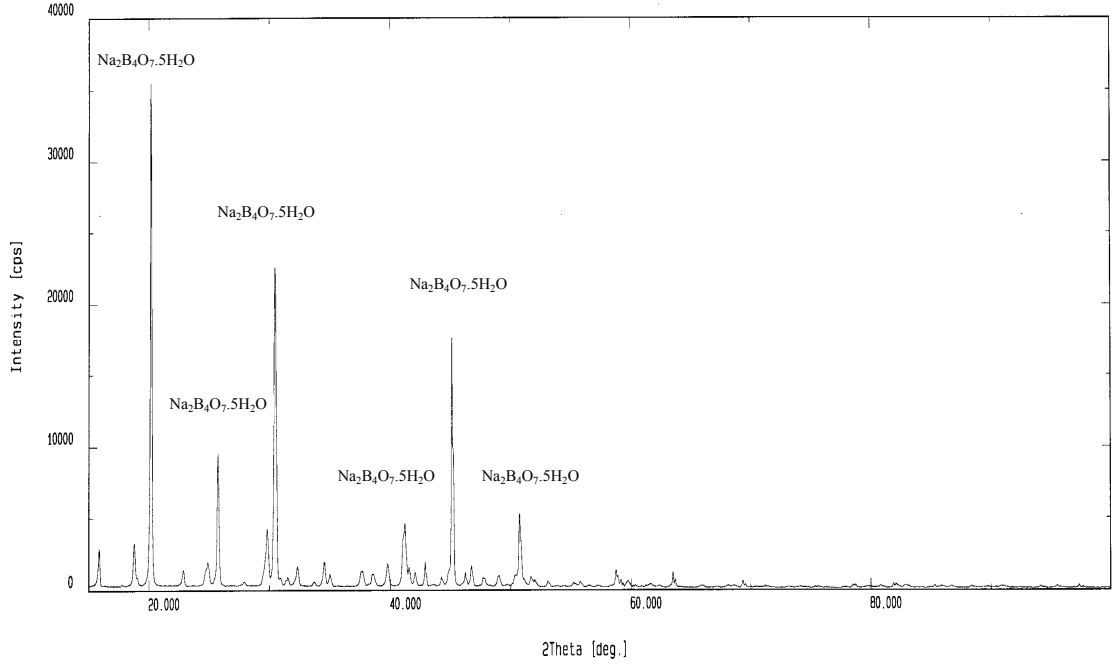


şekil 4.11. Kariştırma süresinin bor giderim verimine etkisi

Ayrıca DMSO ilave edildikten sonra yapılan denemelerden elde edilen çökeleğin normal fotoğrafı şekil 4.12 ve X-Ray difraktogramı şekil 4.13' de verilmiştir



şekil 4.12. DMSO ile oluşan bor kristallerinin fotoğrafı



Şekil 4.13. DMSO-Bor çözeltisi kristallerinin X-Ray difraktogramı

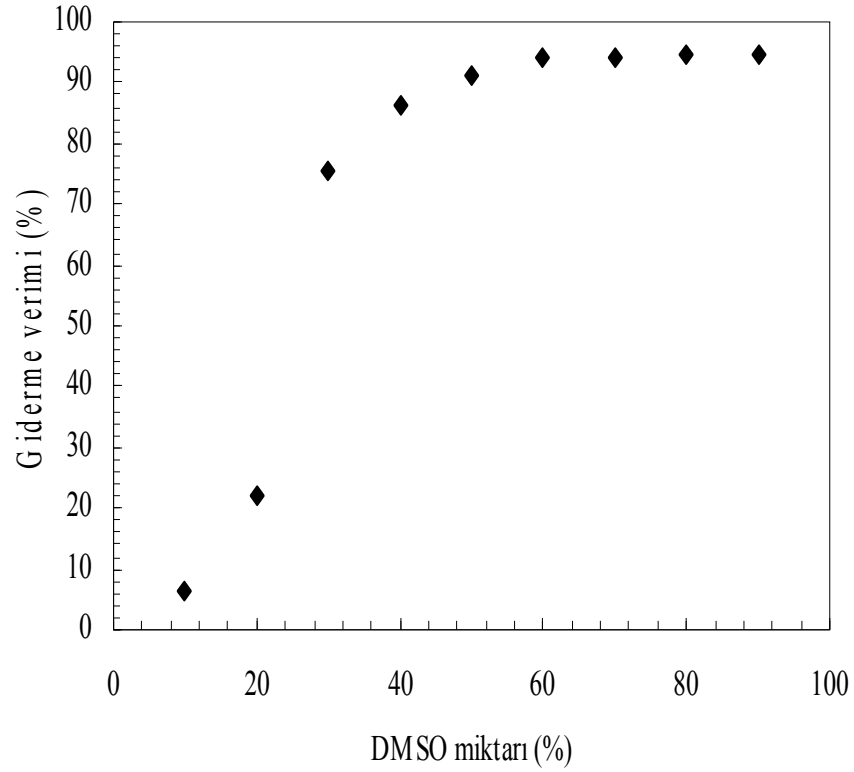
4.2.6. Vakum filtrasyonu denemeleri

DMSO ile bor arasında oluşan kompleks vakum filtrasyonuna tabi tutulmuştur. Vakum filtrasyonunun bor giderimi üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla 3700 mg/L bor ihtiva eden atık sulara değişik miktarlarda DMSO katılarak bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 dak. süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda elde edilen karışım vakum filtrasyonuna tabi tutulmuş ve ortamdan giderilen bor miktarları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3' de tablo olarak verilmiş olup, atık su içerisinde bulunan DMSO oranı ile yüzde bor giderimi arasındaki ilişki Şekil 4.4' de grafiksel olarak verilmiştir.

Çizelge 4.3. DMSO etkisi (vakum filtrasyonu ile birlikte)

DMSO miktarı (mL)	Katılan borlu çözelti miktarı (mL)	Karışım konsantrasyonu (mg/L)	30 dakika sonra vakum filtrasyonunda geçirildikten sonra okunan bor miktarı (mg/L)	Vakum filtrasyonu ile % Bor verimi
10	90	3700	3464	6,378
20	80	3700	2887	21,972
30	70	3700	902	75,621
40	60	3700	505	86,351
50	50	3700	325	91,216
60	40	3700	215	94,189
70	30	3700	210	94,324
80	20	3700	205	94,459
90	10	3700	200	94,594

Çizelgeden de anlaşıldığı üzere DMSO-Bor kompleksinin vakum filtrasyonu ile yapılan denemelerde karışımdaki DMSO miktarı arttıkça vakum filtrasyonunun veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

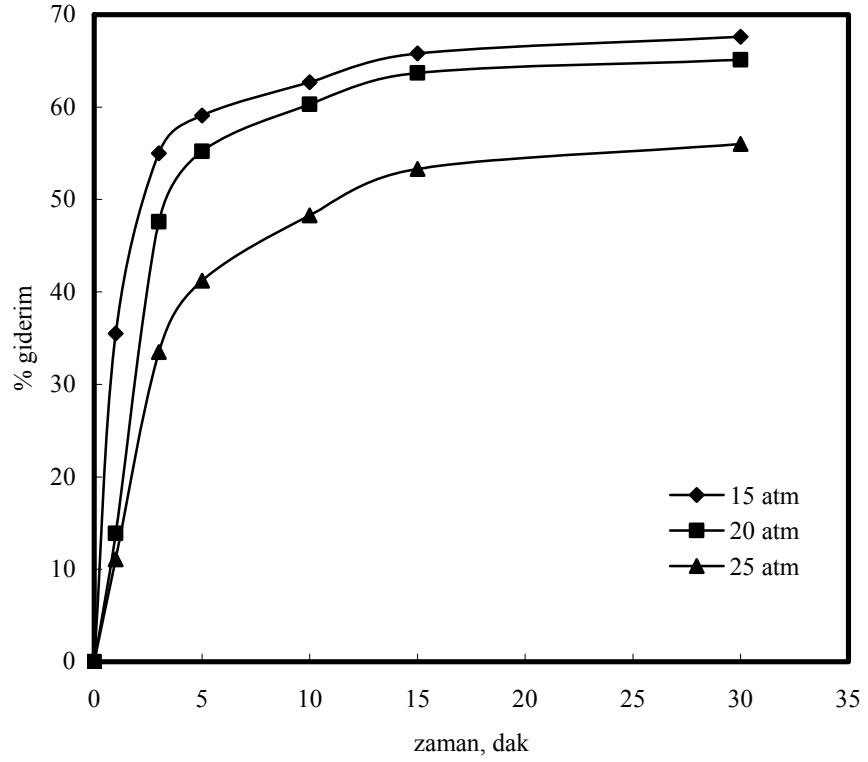


Şekil 4.14. Bor giderme verimi üzerine DMSO miktarının etkisi

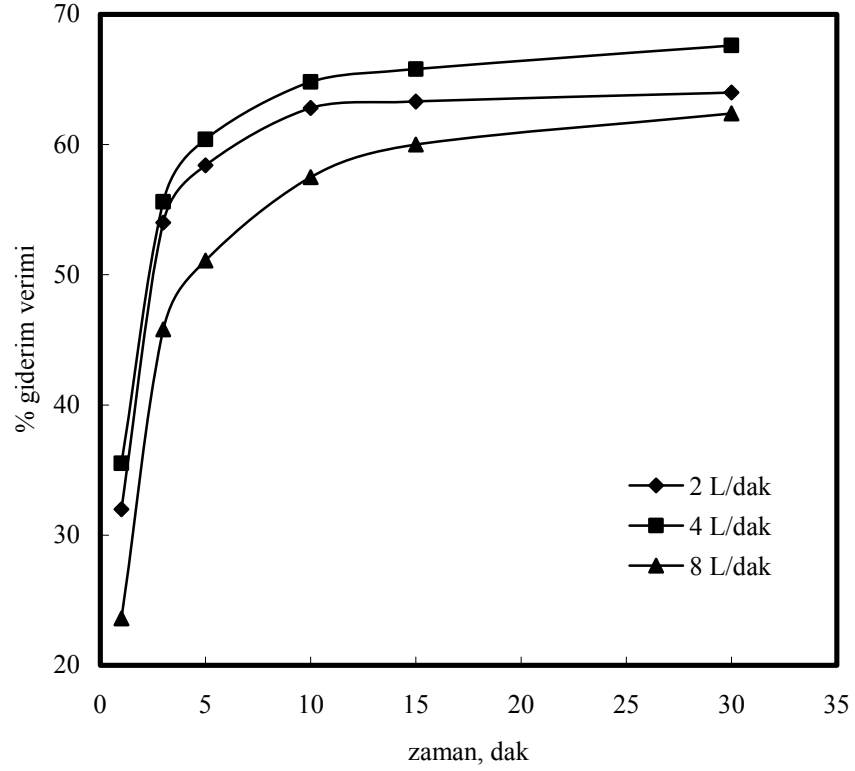
4.2.7. Nanofiltrasyon denemeleri

Çalışmanın bu bölümünde bor ile DMSO arasında oluşan kristallerin ortamdan ayrılması için nanofiltrasyon sisteminin kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, önce 2143, 4286 ve 6429 mg/L bor ihtiva eden sentetik atık sulardan hacimsel olarak %70 alınıp bu çözeltiliye hacimsel olarak %30 DMSO ilave edilerek içerisinde 1500, 3000 ve 4500 mg/L bor ihtiva eden karışımlar hazırlanmıştır. Bu içerikli karışımların çapraz akışlı membran nanofiltrasyonu ile filtre edilebilirlikleri incelenmiştir. Nanofiltrasyon denemeleri 15, 20 ve 25 atm basınç ve bu basınçlar altında 2, 4 ve 8 L/dakika debilerde yapılmıştır.

Denemeler sonucunda elde edilen veriler 15 atm basınç, 4 L/dak akış hızının bor giderimi açısından optimum olduğu tespit edilmiştir. Basınç ve debi denemelerinde elde edilen sonuçlar aşağıda grafiksel olarak gösterilmiştir.

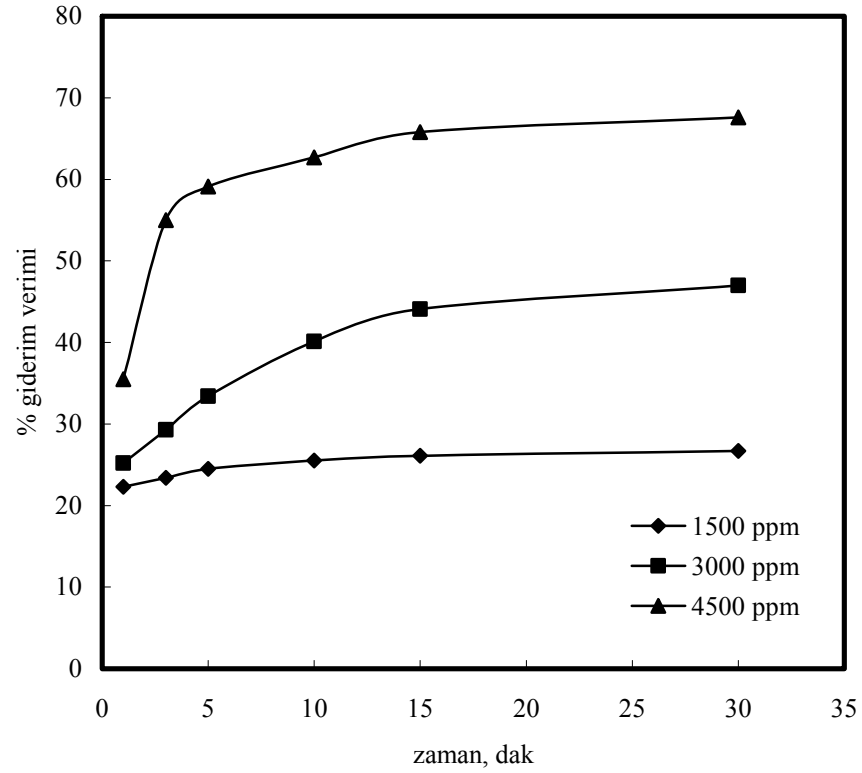


Şekil 4.15. Basınç değişiminin bor giderim verimine etkisi(4500 mg/L bor konsantrasyonu, 4 L/dak akış hızı)



Şekil 4.16. Akış hızının bor giderim verimine etkisi(4500 mg/L bor konsantrasyonu, 15 atm sabit basınç)

Farklı bor konsantrasyonları için sabit DMSO miktarlarında yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde grafiksel olarak gösterilmiştir. Denemeler boyunca uygulanan basınç 15 atm, akış hızı 4 L/dak olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 4.17. Başlangıç bor konsantrasyonunun bor giderim verimine etkisi(4 L/dak akış hızı, 15 atm sabit basınç)

Şekil 4.15 ve 4.17'den elde edilen sonuçlar irdelendiğinde aşağıdaki çizelgede belirtilen sonuçlar, nanofiltrasyon prosesi ile gerçekleştirilen denemelerde elde edilen bor giderim sonuçlarının vakum filtrasyonuna göre çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar Çizelge 4.4.'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.4. Nanofiltrasyon ile vakum filtrasyonunun karşılaştırılması

Konsantrasyon, mg/L	Vakum filtrasyonu%	Nanofiltrasyon%
1500	0,8	26,7
3000	38,8	47
4500	60,7	67,6

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Bor Endüstrisi atıksularının nanofiltrasyonla arıtılabilirliği incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde yapılan denemelerde, bor içeren sentetik olarak hazırlanmış atık suda herhangi bir ek kimyasal kullanılmadan nanofiltrasyonla bor giderimi incelenmiştir. Borik Asit ve boraks için ayrı denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde parametre olarak, başlangıç pH' sı, başlangıç bor konsantrasyonu ve akış hızı belirlenmiştir. Bölüm 4'deki nanofiltrasyon sonuçlarından, basınç ve hızın etkisiyle su içerisinde bulunan borun membrandan geçerek bor konsantrasyonunu artırdığı saptanmıştır. Suyun akış hızı ve basıncın zaten su ile çok kolay çözünen bor' un çözünmesine yardım edip membrandan geçmesine sebep olduğu ve giderimin sağlanamadığı düşünülmektedir.

Borun tutulması için ya bor içeren moleküllerin bir kimyasal ile etkileştirilerek büyütülmesi veya çözücü bileşiminin değiştirilerek çözünürlüğünün azaltılması gerekmektedir. Burada çözücü bileşimini değiştirmek için bor ihtiva eden çözeltiye DMSO ilave edilmesine karar verilmiştir. Sulu ortamda DMSO' nun etkisini anlayabilmek için 3700 mg/L bor ihtiva eden atık sulara değişik miktarlarda DMSO katılarak ortamdaki giderilen bor miktarları incelenmiştir. Bu denemelerde bor ihtiva eden çözeltilere farklı oranlarda DMSO ilave edilmiştir. Bu denemelerin sonucunda hacim olarak %70 bor çözeltisi ve %30 DMSO içeren karışım, kendi kendine çökme ile bor miktarının 3700 mg/L' den 1190 mg/L' e düşürüldüğü gözlemlenmiştir. Aynı zamanda elde edilen veriler incelendiğinde DMSO ilavesinin bir noktadan sonra bor giderim verimini çok az artırdığı tespit edilmiştir. Burada elde edilen bor kristallerinin normal resmi Şekil 4.2 ve X-Ray difraktogramı Şekil 4.3' de verilmiştir. X-Ray difraktogramı çöken kristallerin sodyum tetraborat pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) olduğunu göstermiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde borla suyun birbirinden ayrılması için nanofiltrasyon ve vakum filtrasyonu kullanılmıştır. Kendi kendine çökelmeyle hacim olarak %90 DMSO

ve %10 bor çözeltisi içeren karışım oranlarında 3700 mg/L' den 271 mg/L' e düşürülen bor membranla katı sıvı ayırımı yapılarak daha azaltılmaya çalışılmıştır. Vakum filtrasyonu ile yapılan denemelerde karışımdaki DMSO miktarı arttıkça vakum filtrasyonunun veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Bu denemelerin sonucunda hacim olarak %70 bor çözeltisi ve %30 DMSO içeren karışımın bor konsantrasyonunun, vakum filtrasyonu sonucu 3700 mg/L'den 902 mg/L' e düşürüldüğü gözlemlenmiştir. Yapılan vakum filtrasyonu denemelerinde, yalnızca aşağı doğru çekme işlemi yapan vakum ile $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin su içerisinde çözünmediği ve su içerisinde bulunan küçük kristallerin de membran tarafından tutulduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda elde edilen veriler incelendiğinde DMSO ilavesinin bir noktadan sonra bor giderim verimini çok az artırdığı tespit edilmiştir. Vakum filtrasyonunda suyun hareketi çok yavaş olduğundan borun giderilme verimine olumlu katkı yapmış, hatta kendi kendine çökelmeyle, hacim olarak %90 DMSO ve %10 bor içeren karışım oranlarında 3700 mg/L' den 271 mg/L' e düşürülen bor konsantrasyonu vakum filtrasyonu ile 190 mg/L' e kadar düşürülmüştür. Fakat membranın porları ve üstü çabuk tıkanmış olduğundan istenilen akının sağlanamadığı görülmüştür.

Çalışmanın son bölümünde $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin ortamdan ayrılması için nanofiltrasyon sisteminin kullanılabilirliği incelenmiştir. Nanofiltrasyonda farklı basınç, akış hızı ve pH' larda denemeler yapılmış ve artan basınç miktarına bağlı olarak oluşan kesme kuvvetleri dolayısıyla suyun içerisinde bulunan borun çözünerek membrandan geçtiği yapılan analizler sonucunda bulunmuştur. Dolayısıyla yüksek basınçların akıyı arttırmasına rağmen bor giderim verimini azalttığı görülmüştür. Basınç ve debi denemelerinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 15 atm basınç, 4 L/dak akış hızının bor giderimi açısından optimum olduğu tespit edilmiştir.

Çalışma boyunca yapılan tüm deneylerden elde edilen sonuçlar irdelendiğinde;

- 1- DMSO ile yapılan çalışmalarda; DMSO su sisteminde $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{DMSO})_2\text{H}_2\text{O}$ gibi kompleksler oluşması nedeniyle çözücü olarak görev yapan H_2O molekülleri azaldığı için çözülmüş olan boraksın büyük ölçüde kristal halde

çöktüğü, borik asitin ise bu sistemde DMSO ile kompleks oluşturduğu, borik asit-boraks karışımlarında ise borik asitin DMSO ile kompleks oluşturduğu, boraksın ise kristallendiği kanaatine varılmıştır.

- 2- Nanofiltrasyonun herhangi bir ilave kimyasal kullanılmadan bor giderimi için uygun bir sistem olmadığı görülmektedir. Buna rağmen, farklı bor konsantrasyonları için sabit DMSO miktarlarında yapılan denemelerde, nanofiltrasyonun vakum filtrasyonu ile yapılan denemelere göre daha yüksek verimlere ulaştığı gözlemlenmiştir. Fakat düşük konsantrasyonlarda nanofiltrasyon prosesi vakum filtrasyonuna göre daha uygun bir proses iken, yüksek konsantrasyonlarda ilk yatırım maliyetleri ve işletme maliyetleri değerlendirildiğinde yüksek verimine rağmen çok uygun olmayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahn, K. H., Cha, H. Y., Yeom, I. T., Song, K. G., 1998 Application of nanofiltration for recycling of paper regeneration wastewater and characterization of filtration resistance, *Desalination* 119, 169-176
- Alkan, M., 1985, Bazı Bor Minerallerinin Kükürtdioksitli Sulardaki Çözünürlüğü, Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi, Erzurum
- Allegre, C., Moulin, P., Gleize, B., Pieroni, G., Charbit, F., 2006. Cholesterol removal by nanofiltration: Applications in nutraceuticals and nutritional supplements *Journal of Membrane Science* 269, 109–117
- Aydiner, C., 2006, Hibrit sistem toz aktif karbon/çapraz akış mikrofiltrasyon teknolojisi ile sulu ortamdan ağır metal giderimi ve modellenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aytekin, A., Polat, M., 1987, Bor Madenciliği ve Türkiye için Önemi, Ankara, 96-97.
- Barlas, H., 2002, Suların Arıtımında İleri Teknolojiler ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul
- Cadotte, J., Forester, R., Kim, M., Petersen, R. and Stocker, T., 1988. Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology, *Desalination*, 70, 77-88.
- Cheryan, M., 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel
- Davis, R.H., 1992, *Membrane Handbook*, Chapman&Hall, New York, 0-412-98871-2.
- Eriksson, P., 1988, Nanofiltration extends the range of membrane filtration, *Environmental Progress*, 7(1), 58-62
- Fritsch, J., Zimmerman, B., 1998, Recycling of caustic cleaning solution with nanofiltration, *F&S Filtration&Separation*, 12, 248-253.
- Garrett, D., 1998 *Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use*, San Diego Academic Press.
- Hawley, G.G., 1981, *Condensed Chemical Dictionary*, New York Van Noyes Publications 143-145.
- Jacob, S. W., 1971, *Dimethyl Sulfoxide*, Marcel Dekker Inc. New York.
- Kaleli, B., 2006, Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koyuncu, İ., 1997. 'Membran teknolojisinin Çevre mühendisliğinde kullanım potansiyeli ve Ters Osmoz ile Amonyum iyonu giderimi', Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Koyuncu, İ., 2001, Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kural, E., 2000, Tekstil boyahane atıksularının nanofiltrasyon membranları ile geri kazanımı ve renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 0-923-4248-8.
- Nitzan, G., Raphael, S., Moris S. E., Yael B., Ilan K., Carlos G. D., 2006. Boron removal from water by complexation to polyol compounds, *Journal of Membrane Science* 286, 45–51
- Pessoa, M.T., 1991, Membrane filtration techniques in the recovery of dyes, chemicals and treatment of textile wastewater. *Environmental Pollution* 1-ICEP.1

- Piotr, D., Marian, T., Jerzy, C., Jolanta, T., Joanna, K., 2005. Boron removal from landfill leachate by means of nanofiltration and reverse osmosis *Desalination* 185, 131–137
- Raman, L.P., Cheryan, M., Rajagopalan, N., 1994, Consider nanofiltration for membrane separations, *Chemical Engineering Process*, 68-74
- Rautenbach, R., 1997, *Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer, Germany, 3-540-61573-3.
- Ripperger, S. and Altmann J., 2002, Crossflow microfiltration-state of art, *Separation Purification. Technology*, 6, 19-31.
- Şahin, S., 1996, Mathematical Model of Boron Adsorption by Ion-Exchange, *Models in Chemistry*, 133(1-2) 143-150
- Schaep, J., Van Der Bruggen, B., Uytterhoeven, S., Croux, R., Vandecasteele, C., Wilms, D., Vanhoutte, E., Vanlerberghe, F., 1998, Removal of hardness from groundwater by nanofiltration, *Desalination*, 119, 295-302
- Schäfer, T., Gross, R., Janitza, J., Trauter, J., 1999, Nanofiltration of dye wastewater, *F&S Filtration&Separation*, 13, 9-16
- Scott, K., 1995. *Handbook of industrial Membranes*, 1st Edition, London., UK
- Wiesner, M.R. and Aptel, P., 1996. Mass transport and Permeate Flux and Fouling in Pressure-Driven processes, in *water treatment membrane Handbook*, Chapter 5, Eds. Mallaveilla, J., McGraw-Hill, New York
- Winston, H.W.S. and Kamalesh, K., 1992, *Membrane Handbook.*, Chapman&Hall., New York.
- Woods, W.G., 1994, An introduction to boron: History, sources, uses and chemistry, *Environ. Health Perspect*, 102, 7, 5-12.
- Yalçın, F., 1998. ‘Membran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi’, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yılmaz, M.T., 2004, Bor Endüstrisi atıksularının Fizikokimyasal yöntemlerle arıtılması, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Müh. Bölümü
- Yılmaz, A.E., 2002, Endüstriyel Atıksulardan İyon Değişimi Yöntemi ile Bor Giderimi, Atatürk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.

EKLER**EK 1**

DMSO miktarının bor giderim verimine etkisi

Başlangıç bor konsantrasyonu 4500 ppm, başlangıç çözelti pH'sı 9.35

Karıştırma hızı 300 rpm ve karıştırma zamanı 15 dk, top. Çöz. Hac. 100 ml

ml DMSO	% giderim
2,50	2,00
5,00	2,50
10,00	3,80
20,00	26,00
30,00	61,00
40,00	81,00
50,00	89,80
60,00	95,10

DMSO miktarının çözelti pH'sına etkisi

Başlangıç bor konsantrasyonu 4500 ppm, başlangıç çözelti pH'sı 9.35

Karıştırma hızı 300 rpm ve karıştırma zamanı 15 dk, top. Çöz. Hac. 100 ml

ml DMSO	pH
2,50	9,45
5,00	9,75
10,00	9,85
20,00	10,25
30,00	10,68
40,00	11,35
50,00	11,95
60,00	12,65

DMSO miktarının bor giderim verimine ve çözelti pH'sına etkisinin şematik gösterimi

Başlangıç bor konsantrasyonu 4500 ppm, başlangıç çözelti pH'sı 9.35

Karıştırma hızı 300 rpm ve karıştırma zamanı 15 dk, top. Çöz. Hac. 100 ml

ml DMSO	% giderim	pH
2,50	2,00	9,45
5,00	2,50	9,75
10,00	3,80	9,85
20,00	26,00	10,25
30,00	61,00	10,68
40,00	81,00	11,35
50,00	89,80	11,95
60,00	95,10	12,65

Bor konsantrasyonunun giderim verimine etkisi

70 ml bor çözeltisi+30 ml DMSO, başlangıç pH'sı 9,35

Karıştırma hızı 300 rpm ve karıştırma zamanı 15 dk, top. Çöz. Hac. 100 ml

konsantrasyon	% giderim
500,00	0,6
1500,00	0,8
3000,00	38,8
4500,00	60,7
6000,00	67,9
7500,00	74

Başlangıç bor konsantrasyonunun çözelti pH'sına etkisi

70 ml bor çözeltisi+30 ml DMSO, başlangıç pH'sı 9,35

Karıştırma hızı 300 rpm ve karıştırma zamanı 15 dk, top. Çöz. Hac. 100 ml

konsantrasyon	pH
500,00	10,67
1500,00	10,67
3000,00	10,67
4500,00	10,67
6000,00	10,67
7500,00	10,67

Sıcaklığın bor giderimine etkisi

70 ml bor çözeltisi+30 ml DMSO, başlangıç pH'sı 9,35

Başlangıç bor konsantrasyonu 4500 ppm, başlangıç çözelti pH'sı 9.35

Karıştırma hızı 300 rpm ve karıştırma zamanı 15 dk, top. Çöz. Hac. 100 ml

Sıcaklık K	% giderim
293	60,7
313	43,4
333	3,6

Sıcaklığın pH'ya etkisi

70 ml bor çözeltisi+30 ml DMSO, başlangıç pH'sı 9,35

Başlangıç bor konsantrasyonu 4500 ppm, başlangıç çözelti pH'sı 9.35

Karıştırma hızı 300 rpm ve karıştırma zamanı 15 dk, top. Çöz. Hac. 100 ml

Sıcaklık K	pH
293	10,67
313	10,45
333	10,35

Çözeltinin başlangıç pH'sının bor giderim verimine etkisi

Başlangıç bor konsantrasyonu 4500 ppm, 70 ml bor çözeltisi+30 ml DMSO, Karıştırma hızı 300 rpm ve karıştırma zamanı 15 dk, top. Çöz. Hac. 100 ml

başlangıç pH	% giderim
6,5	0,1
8	14,9
9,35	60,7
11	0,3

Çözeltinin başlangıç pH'sı ile nihai pH'sı arasındaki ilişki

Başlangıç bor konsantrasyonu 4500 ppm, 70 ml bor çözeltisi+30 ml DMSO, Karıştırma hızı 300 rpm ve karıştırma zamanı 15 dk, top. Çöz. Hac. 100 ml

başlangıç pH	nihai pH
6,5	7,9
8	9,45
9,35	10,67
11	12,85

Karıştırma hızının bor giderim verimine etkisi

Başlangıç bor konsantrasyonu 4500 ppm, 70 ml bor çözeltisi+30 ml DMSO, Karıştırma zamanı 15 dk, top. Çöz. Hac. 100 ml

Karıştırma hız, rpm	% giderim
150	55,18
300	64
450	69,3
600	70
750	70,44

Karıştırma zamanının bor giderim verimine etkisi

Başlangıç bor konsantrasyonu 4500 ppm, 70 ml bor çözeltisi+30 ml DMSO, Karıştırma hızı 300 rpm, top. Çöz. Hac. 100 ml

zaman, dak	% giderim
5	60,8
10	60,8
15	60,7
30	60,7
60	60,7
90	60,7

EK 2

Bor giderme verimi üzerine DMSO miktarının etkisi

DMSO miktarı (mL)	Katılan borlu çözelti miktarı (mL)	Karışım konsantrasyonu (mg/L)	30 dakika sonra vakum filtrasyonunda geçirildikten sonra okunan bor miktarı (mg/L)	Vakum filtrasyonu ile % Bor verimi
10	90	3700	3464	6,378
20	80	3700	2887	21,972
30	70	3700	902	75,621
40	60	3700	505	86,351
50	50	3700	325	91,216
60	40	3700	215	94,189
70	30	3700	210	94,324
80	20	3700	205	94,459
90	10	3700	200	94,594

Basınç değişiminin bor giderim verimine etkisi(4500 mg/L bor konsantrasyonu, 4 L/dak akış hızı)

Zaman, dak	15 Atm	20 Atm	25 Atm
0	0	0	0
1	35,5	13,9	11,1
3	55	47,6	33,5
5	59,1	55,2	41,2
10	62,7	60,3	48,3
15	65,8	63,7	53,3
30	67,6	65,1	56

Akış hızının bor giderim verimine etkisi(4500 mg/L bor konsantrasyonu, 15 atm sabit basınç)

Zaman, dak	2 L/dak	4 L/dak	8 L/dak
1	32	35,5	23,6
3	54	55,6	45,8
5	58,4	60,4	51,1
10	62,8	64,8	57,5
15	63,3	65,8	60
30	64	67,6	62,4

Başlangıç bor konsantrasyonunun bor giderim verimine etkisi(4 L/dak akış hızı, 15 atm sabit basınç)

Zaman, dak	1500 ppm	3000 ppm	4500 ppm
1	22,3	25,2	35,5
3	23,4	29,3	55
5	24,5	33,4	59,1
10	25,5	40,1	62,7
15	26,1	44,1	65,8
30	26,7	47	67,6

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Erzurum'un Horasan ilçesinde doğdu. İlk ve orta dereceli eğitimlerini Horasan' da tamamladı. Daha sonra 2000 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimine başladı.