

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRODİYALİZ YÖNTEMİ İLE  $SO_4^{-2}$  VE**  
 **$BO_3^{-3}$  ÜN ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN**  
**GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

**FERAH DEVECİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2007**

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRODİYALİZ YÖNTEMİ İLE  $SO_4^{-2}$  VE  
 $BO_3^{-3}$  İN ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN  
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

**FERAH DEVECİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**  
**Prof. Dr. Anatoly DIMOĞLU**

**GEBZE**  
**2007**



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ  
ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/06/2007 tarih ve 2007/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/07/2007 tarihinde tez savunma sinavi yapılan **Ferah DEVECİ**'nin tez çalışması **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANISMANI) : Prof. Dr. Anatoly DIMOGLU

ÜYE : Doç. Dr. Nihal BEKTAS

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Tülay HEKİMBASI

**ONAY**

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 18/06/2007 tarih ve 2007/21 sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Atıksu aritimında, elektrokimyasal teknolojilerin kullanılması oldukça yenidir. Ülkemizde ise henüz kullanılmamaktadır. Endüstriyel atıksulara yeni uygulanmaya başlanan bu teknolojiler büyük endüstrilerde atıksu arıtma verimini %90-95 değerlerine kadar yükselterek atıksudaki değerli maddenin geri kazanılmasını sağlamaktadır. Elektrokimyasal tekniklerle atıksu arıtımı farklı yöntemlerle yapılabilir. Bu yöntemler; katodik indirgeme, elektroadsorpsiyon, anodik yükseltme, elektrodializ, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyondur.

Elektrodializ 21.yüzyılda yaygın olarak kullanılması tasarlanan arıtma proseslerinden bir tanesidir. Klasik arıtma prosesleri ile çok zor arıtılabilen atıksular bu teknolojilerle daha yüksek düzeylerde arıtılabilmektedir. Dolayısıyla bu yöntem teknolojik ve endüstriyel işlemleri basitleştirir ve arıtma sistemleri için gereken alanı azaltır. Ayrıca hiçbir kimyasala da ihtiyaç yoktur.

Bu çalışmada sentetik numune kullanılarak, elektro-dializ yöntemiyle paslanmaz çelik elektrot kullanarak sabit sıcaklıkta, farklı gerilimde, farklı akım yoğunluklarında, ve farklı sürelerde  $\text{BO}_3^{-3}$  ve  $\text{SO}_4^{-2}$  giderimi incelenmiştir.

## SUMMARY

Useing of the electro-chemical technologies in treatment of wastewater is fairly new. These technologies have not been commonly used in Turkey yet. In recently, these methods increase the wastewater treatment efficiency to the value of %90-95 that complex endusties can recycle the wastewater. The electro-chemical technologies with wastewater treatment can be done different methods. This methods are called cathodic reduction, electro-adsorption, anodic oxidation, electro-dialysis, electro-coagulation and electro-flotation.

Electro-dialysis is one of the treatment thought to be used largely in the 21<sup>st</sup> century. Wastewaters hardly treated by conventional systems can be cleaned more easily by these thecnologies. So this system simplifies thecnologic and industrial plants and reduces needed area for treatment systems.

In this study removing  $\text{BO}_3^{3-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  was investigated with electro-dialysis method, by using antioxidant steel at constant temperature and different potential(voltage), in different current densities and different times for synthetic samples used.

## TESEKKÜR

Öncelikle bu tezi hazırlama imkanını bana veren ve bütün aşamalarında yardım ve desteğini benden esirgemeyen sayın Prof. Dr. Anatoly DIMOGLU' na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerinden dolayı sayın Doç. Dr. Nihal BEKTAS, Yrd. Doç. Dr. Salim ÖNCEL, Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ ve ETİ MADEN İŞLETMELERİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ Bandırma Bor Ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü AR-GE Biriminin tüm çalışanlarına en içten teşekkürlerimi sunarım. Özel ilgi ve yardımlarından dolayı çok değerli arkadaşım YASEMIN DEMİR' e ve her anlamda yardımcı ve destekçi olan aile fertlerime nihayetsiz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER DIZINI

	<u>Sayı</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TESEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DIZINI	VII
SEKİLLER DIZINI	X
ÇİZELGELER DIZINI	XII
1.GIRIS	1
1.1. Amaç ve Kapsam	1
1.2. Kaynak Arastirmasi	2
1.2.1. Membran Teknolojisi ve Diyaliz	2
1.2.2. Membran Tipleri	4
1.2.2.1. Mikrogözenekli Membranlar	5
1.2.2.2. Homojen Membranlar	6
1.2.2.3. Iyon Degistirici Membranlar	6
1.2.2.4. Asimetrik Membranlar	7
1.2.2.5. Seramik, Metal ve Sivi Membranlar	8
1.2.2.6. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar	9
1.2.3. Membran Modülleri	10
1.2.3.1. İçi Bos Lif Modülü	10
1.2.3.2. Kapiler Modül	10
1.2.3.3. Levha-Çerçeve Modülü	11
1.2.3.4. Spiral-Sargi Modülü	12
1.2.3.5. Borusal Modül	12
1.2.4. Membran Prosesleri	13
1.2.4.1. Mikrofiltrasyon (MF)	14
1.2.4.2. Ultrafiltrasyon (UF)	15
1.2.4.3. Nanofiltrasyon (NF)	15
1.2.4.4. Ters Osmoz (RO)	15
1.2.4.5. Gaz Karisimlarinin Ayrilmasi (GS)	22
1.2.4.6. Pervaporasyon (PV)	23
1.2.4.7. Buhar Permeasyonu (VP)	26
1.2.4.8. Elektrodializ (ED)	26
1.2.4.9. Membran Reaktörler (MR)	28
1.2.4.10. Yakit Hücreleri (FC)	31
1.2.4.11. Geçirgen Membran (MC) ve Membran Destilasyonu (MD)	32

	1.2.4.12. Diyaliz (D)	33
	1.2.4.13. Donnan Diyaliz	34
1.2.5. Hibrid Membran Prosesleri		37
	1.2.5.1. Membran-Geleneksel Hibrid (MCH)	38
	Prosesleri	
	1.2.5.2. Membran-Membran Hibrid (MMH)	39
	Proses Uygulamaları	
1.2.6.	Sodyum Sülfat	40
	Tanım ve	
	1.2.6.1 Sınıflandırma	40
	1.2.6.2. Tüketim Alanları	41
	Sodyum Sülfat	
	Tüketimindeki	
	1.2.6.3. Değişiklikler	41
	1.2.6.4. Üretim	42
1.2.7. Bor Elementi		44
	1.2.7.1. Atomik Yapısı	44
	1.2.7.2. Kimyasal Özellikler	44
	1.2.7.3. Fiziksel özellikler	45
1.2.8. Bor Madenciliginde Önemli Tarihler ve Türkiye' de		46
	Bor Madenciliginin Tarihçesi	
1.2.9. Rezervler		50
1.2.10. Bor Ürünleri		52
	1.2.10.1. Ham Bor Ürünleri	52
	1.2.10.2. Rafine Bor Ürünleri	52
	1.2.10.3. Kısa Vadede Üretilmesi	
	Planlanan Bor	52
	Ürünleri (Özel Bor	
	Kimyasalları)	
1.2.11. Tüketim ve Ticaret		53
1.2.12. Bor Ürünlerinin Üretimi		55
	1.2.12.1. Ülkemizdeki Maden	
	İşletme Tesisleri	59
1.2.13.		
Kullanıldığı		
Yerler	Potansiyel Bor Tüketim Alanları	68
<b>2. DİĞER ARASTIRMACILAR TARAFINDAN YAPILAN</b>	<b>KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR</b>	<b>71</b>
<b>3. MATERYAL-METOT</b>		<b>73</b>
3.1. Analiz Yöntemleri		73
3.1.1. Sülfat Analiz Yöntemi		73
	3.1.1.1. Gravimetrik Metot	73
3.2.2. Bor Analiz Yöntemleri		77



3.2.2.1. Gravimetrik Metotlar	77
3.2.2.2. Titrasyon Yöntemi	79
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve İyon Degistirici Membranlar	79
3.4. Kullanılan Aletler	80
3.5. Sülfat ile İlgili Labaratuar Çalışmaları	81
3.5.1. Sülfatla İlgili 1. Diyafram Deneyi	81
3.5.2. Sülfatla İlgili 2. Diyafram Deneyi	83
3.5.3. Sülfatla İlgili 1. İyon Degistirici Membran Deneyi	84
3.5.4. Sülfatla İlgili 2. İyon Degistirici Membran Deneyi	84
3.5.5. Sülfatla İlgili 3. İyon Degistirici Membran Deneyi	85
3.6. Bor İle İlgili Labaratuar Çalışmaları	86
3.6.1. Bor İle İlgili 1. İyon Degistirici Membran Deneyi	86
3.6.2. Bor İle İlgili 2. İyon Degistirici Membran Deneyi	87
4. BULGULAR	87
4.1. Sülfatla İlgili Diyafram Deneyi	87
4.1.1. Sülfatla İlgili 1. Diyafram Deneyi	87
4.1.2. Sülfatla İlgili 2. Diyafram Deneyi	89
4.2. Sülfatla İlgili İyonik Membran Deneyi	92
4.2.1. Sülfatla İlgili 1. İyon Degistirici Membran Deneyi	92
4.2.2. Sülfatla İlgili 2. İyon Degistirici Membran Deneyi	94
4.2.3. Sülfatla İlgili 3. İyon Degistirici Membran Deneyi	96
4.3. Borla İlgili İyonik Membran Deneyi	98
4.3.1. Bor İle İlgili 1. İyon Degistirici Membran Deneyi	98
4.3.2. Bor İle İlgili 2. İyon Degistirici Membran Deneyi	100
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	102
KISALTMALAR	104
KAYNAKLAR	106

## SEKILLER DIZINI

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1.1. Membran tipleri	4
1.2. Kompozit bir membranin kesit görünümü	8
1.3. Tipik bir İçi Bos Lif modülü (a), tek bir lifin kesit görünümü (b)	11
1.4. a) Levha-çerçeve modülünün sematik gösterimi, b) Endüstriyel ve pilot ölçekte Levhaçerçeve Modülü.	11
1.5. a) Spirala-sargı modülü, b) Spirala-sargı modülü çapraz kesiti	12
1.6. a) Borusal modül ve b) Ultrafiltrasyon borusal modül tasarımları	13
1.7. RO, NF, UF ve MF proseslerinin parçacık çapları ve basınca göre karşılaştırılması	16
1.8. Osmoz, Osmotik denge ve Ters Osmozun sematik gösterimi	18
1.9. Sabit basınç için su akısındaki değişim	20
1.10. Su akısının besleme tuzluluğuyla orantisi	20
1.11. pH' ya göre Hidrolik Hiz	22
1.12. Amonyak reaktörü atık gaz akımından hidrojen geri kazanımı için oluşturulmuş membran sisteminin basitleştirilmiş akis seması	23
1.13. Pervaporasyon prosesinin sematik gösterimi	24
1.14. Pervaporasyon deney düzenegi	25
1.15. Farklı sıcaklıklar için beslemedeki su içeriğiyle su ve etilasetat akılarının değişimi	25
1.16. CM - cation exchange membrane, D - diluate chamber, e1,e2 - electrode chambers,	28
1.17. Çeşitli ayırma süreçlerinin kullanılan aralıkları	31
1.18. Bir FC' nin sematik gösterimi	32
1.19. MC örnekleri ve uygulamaları	32
1.20. Kandan üre ve diğer toksik metabolitleri uzaklaştırmak için kullanılan içi bos lif membranlı suni böbrek diyalizeri.	34
1.21. I. Basamak; Besleme çözeltisindeki metalin membrana doğru hareketi	36
1.22. II. Basamak; Besleme çözeltisindeki metalin (katyon) membrandaki sabit yüklü gruba bağlanması	36
1.23. III. Basamak; Donnan potansiyel etkisi ile katyonun, membrandan ayrılarak alıcı tarafa geçmesi	37
1.24. Katyon deşirici membrandan iyonların taşınmasının genel gösterimi	37
1.25. Seramik membranların kullanıldığı destilasyon-pervaporasyon hibrid sistemi	39
1.26. Yağlı atık suyun işlenmesinde kullanılan UF-MD hibrid prosesinin sematik gösterimi	40
1.27. Türkiye' de Bor Dolanımı	59
1.28. Etibank Emet konsantratör tesisi akım seması	61
1.29. Etibank Kirka Boraks İşletmesi Müessesesi konsantratör tesisi akım seması	62
1.30. Bigadiç konsantratör tesisi akım seması	63
1.31. Kirka bor türevleri tesisi akım seması	64
1.31. Bandırma boraks tesisi akım seması	64
1.32. Bandırma borik asit tesisi akım seması	65

1.33. Bandırma sodyum perDorai tesisi akim semasi	66
1.34. Bandırma sodyum perborat tesisi akim semasi	68
3.1. Elektrodializ reaktörü	81
3.2. Reaktörün sekli	82
4.1. Sülfatla Ilgili 1. Diyafram Deneyi Sonuçlari	88
4.2. Sülfatla Ilgili 1. Diyafram Deneyi Soçlarına Göre % Sülfat Giderimi	89
4.3. Sülfatla Ilgili 2. Diyafram Deneyi Sonuçlari	90
4.4. . Sülfatla Ilgili 2. Diyafram Deneyi Sonuçlarına Göre % SO4 Giderimi	91
4.5. Sülfatla Ilgili 1. Iyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçlari	92
4.6. Sülfatla Ilgili 1. Iyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçlarına Göre %SO4 Giderimi	93
4.7. Sülfatla Ilgili 2. Iyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçlari	94
4.8. Sülfatla Ilgili 2. Iyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçlari	95
4.9. Sülfatla Ilgili 3. Iyon Degistirici Membran Dene yi Sonuçlari	96
4.10. Sülfatla Ilgili 3. Iyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçlarına Göre % SO4 Giderimi	97
4.11. Bor Ile Ilgili 1. Iyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçlari	98
4.12. Bor Ile Ilgili 1. Iyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçlarına Göre % Bor Giderimi	99
4.13. Bor Ile Ilgili 2. Iyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçlarına Göre % Bor Giderimi	100

**ÇİZELGELER (TABLOLAR) DIZINI**

<b><u>Çizelgeler</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1.1. Endüstride kullanılan bazı polimerik membran türleri ve kullanıldığı prosesler	5
1.2. Mikrogözenekli ve ultragözenekli membran hazırlama yöntemleri	6
1.3. Bazı membran ayırma prosesleri	14
1.4. Ayırıcı membran süreçler ve temel itici kuvvetler	34
1.5. Bazı hibrid membran prosesleri	38
1.6. Düzenlenmiş Dünya Bor Rezervleri Tablosu	51
1.7. Türkiye Bor Rezervleri	51
1.8. Ticari Öneme Sahip Baslıca Bor Mineralleri	53
1.9. Dünya Toplam Bor Rezervleri	55
1.10. Türkiye' nin Ham ve Rafine Bor Üretim Kapasitesi	58
3.1. Deneylerde kullanılan iyon degistirici membranlara ait özellikler	80
3.2. Sülfatla İlgili 1. Diyafram Deneyi Sonuçları	83
3.3. Sülfatla İlgili 2. Diyafram Deneyi Sonuçları	83
3.4. Sülfatla İlgili 1. İyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçları	84
3.5. Sülfatla İlgili 2. İyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçları	85
3.6. Sülfatla İlgili 3. İyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçları	85
3.7. Bor İle İlgili 1. İyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçları	86
3.8. Bor İle İlgili 2. İyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçları	87

# 1.GIRIS

## 1.1 AMAÇ VE KAPSAM

Atıksu aritiminda, elektrokimyasal teknolojilerin kullanilmasi oldukça yenidir. Ülkemizde ise; endüstriyel ölçekte henüz kullanılmamaktadır. Endüstriyel atıksulara yeni uygulanmaya baslanan bu teknolojiler büyük endüstrilerde atıksu aritma verimini % 90-95 degerlerine kadar yükselterek atıksuyun geri kazanilmasini saglamaktadır. Elektrokimyasal tekniklerle atıksu aritimi farklı yöntemlerle yapılabilir. Bu yöntemler; katodik indirgeme, elektroadsorpsiyon, anodik yükseltgeme, elektrodializ, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyondur.

Bu tezin amacı; elektrokimyasal aritma yöntemlerinden biri olan elektrodializ yöntemiyle ilgili araştırmalar yapmak. Bu yöntemi kullanarak, boron ( $\text{BO}_3^{-3}$ ) ve sülfat ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) giderimini incelemektir.

Türkiye, sahip olduğu bor rezervleri ve cevherlerinin kalitesi ile dünyanın en önde gelen ülkesidir. Buna rağmen; üretim seviyesi ürünlerinin çeşitliliği ve yapılan dış satışlar sahip olunan potansiyel yanında çok düşük ve büyük oranda cevher üzerinedir. Bu çalışmada; bor mineralleri, bileşikleri, yatakları ve oluşumları anlatılmış, dünyada ve özellikle Türkiye' deki üretim teknolojilerinden kısaca bahsedilmiş ve tesislerden örnekler verilmiştir. Borat üretimi, tüketimi ve kullanım alanlarına değinilerek borun önemi vurgulanmaya çalışılmıştır.

Bor ve borlu yakıtlar, 1950' li yılların başında ABD Savunma Programında geleceğin yakıtı olarak adlandırılmış ve nükleer silahlanma dışında 2. önemli stratejik malzeme olarak nitelendirilmiştir. 1958-1961 yılları arasında ABD ve NATO tarafından bor, stratejik bir maden olarak ilan edilmiş, pazarlaması kontrol altına alınmış ve COCOM olarak nitelendirilen tedbirler kapsamında Varsova Pakti ülkelerine ihracı yasaklanmıştır. 1963 yılında bor NATO' nun stratejik maddeleri

listesinden çıkarıldıysa da, ABD' nin bor alanındaki bazı stratejik çalışmaları gizlilik içinde yürüttüğü bilinmektedir.

Bor madeninin önemi, ülkeleri bu konuda çıkarlarını düşünmeye ve planlı davranmaya sevk etmektedir. Bor hakkında sürdürülen araştırmaların, bor bileşiklerinin yüksek teknoloji ürünlerdeki yeni kullanım alanlarını keşfetmesi, bu madeni gelecekte, petrol gibi üzerinde uluslararası mücadelelerinin yaşandığı bir ürün konumuna getirebilecektir.

Bor madeninin kullanım miktarındaki asıl önemli artış, bor' un yakıt taşıyıcısı olarak kullanılmasıyla sağlanabilecektir. Birçok pil, akümülatör vs. enerji üretim aygıtında yakıt olarak kullanılan hidrojenin elde edilme, nakil ve depolama yöntemleri bu aygıtların verimliliğinin artırılması karşısındaki en önemli sorunlardır. Çünkü hidrojen çok düşük sıcaklıklarda sıvılaşmakta, (-252 santigrad derece), gaz halindeyken çok yer kaplamakta, patlayıcı bir gaz olması sebebiyle taşıma ve depolama işlemleri sırasında tehlike arz etmektedir.

Bor madeninin gelecekte bu kadar önemli olması, onun kullanımının da en optimal düzeyde tutulmasını gerektirir. Saouçta yeraltı zenginlikleri sınırlı kaynaklardır. Bundan dolayı bormadeninin geri kazanımı gelecek açısından önemlidir. Yaptığım bu çalışmanın ehil ellerde daha da geliştirilerek endüstrimiz için bir çığır açacağı inancındayım.

## **1.2. KAYNAK ARASTIRMASI**

### **1.2.1. Membran Teknolojisi ve Diyaliz**

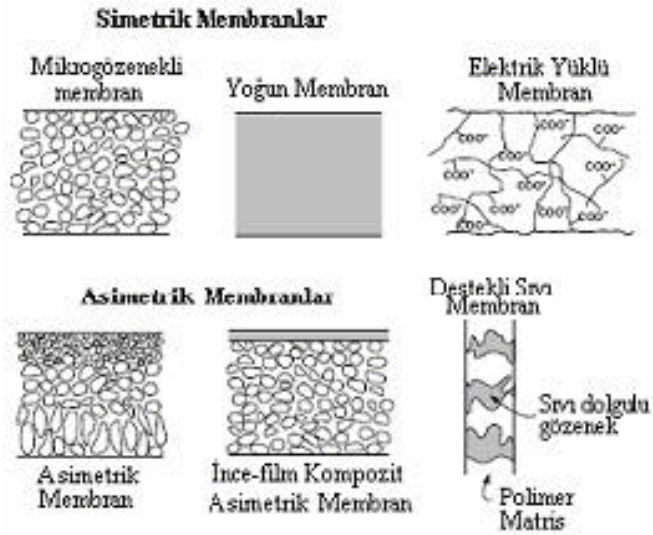
Membran teknolojisi, klasik ayırma metotlarına göre ekonomikliği ve uygulama kolaylığı bakımından son yıllarda ayırma işlemlerinde oldukça fazla uygulama alanı bulmaktadır. Genel olarak membran, kati veya sivi film halinde, belli bir kalınlığı olan bir faz, bariyer yada engel olarak tanımlanabilir. Baska bir deyişle, membran, iki çözelti arasında bir ayırma bölgesi olarak da ifade edilebilir.

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemi gözenekli membranlar boyut, şekil, ve yük ayırma göre, gözeneksiz membranlar ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir. Membran prosesleri destilasyon gibi geleneksel ayırma prosesleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte hibrid olarak kullanılabilen, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma prosesleridir. Membran kullanımının genel olarak saflaştırma, derişiklendirme ve fraksiyonlara ayırma gibi 3 farklı amacı vardır ve sanayinin birçok kolunda genişleyen bir kullanım alanına sahiptir. Bir membran ayırma sistemi girdi akımını permeat ve retentat olarak adlandırılan iki akıma ayırır. Permeat yarı geçirgen membrandan geçen akıdır. Retentat akımı ise membrandan geçemeyen kısmı oluşturur. Kullanılan membranın kalınlığı mikron seviyesinden birkaç milimetreye kadar değişebilir. Membran prosesleriyle meyve suyunun berraklaştırılması ve derişiklendirilmesi (Ters Osmoz-RO), deniz suyunun içme suyu elde edilmesi (RO), tuz giderme (Elektrodializ-ED), endüstriyel atıkların arıtılması (RO), protein çözeltilerinin derişiklendirilmesi (Ultrafiltrasyon-UF), su ve atık su işlemleri (UF ve Mikrofiltrasyon-MF), kolloidal süspansiyonların saflaştırılması, protein üretiminde fermentasyon besiyerleri ve steril filtrasyondan primer hücre geri kazanımı (MF), substrattan bakteri ayırma, meyve suyu, bira, sarap berraklaştırma (MF), fermentasyon besiyerlerinin derişiklendirilmesi (Nanofiltrasyon-NF), deniz suyu ön muamelesi, yer altı suyu işleme (NF), organik çözücülerin dehidrasyonu, (Pervaporasyon-PV ve Buhar Permeasyonu-VP), organik çözücülerin ayrılması (PV, VP), azeotropik karışımların ayrılması (PV), alkollü içki dealkolizasyonu (PV), denge limitli reaksiyonlarda dönüşümü artırma, reaksiyon karışımından bir bileşeni kontrollü uzaklaştırma (Membran Reaktör-MR), asit, tuz ve meyve suyu çözeltilerinin derişiklendirilmesi, sulu çözeltilerden alkol ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması (Membran Destilasyonu-MD), yakıt hücresi uygulamaları (Yakıt Hücresi-FC), havadan oksijen ve azotun ayrılması ile havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (Gaz Ayırma-GS), kandan atık metabolitlerin uzaklaştırılması (Diyaliz-D), sulu çözeltilerden iyonik yapıdaki değerli metallerin

geri kazanımı ya da derisiklendirilmesi (Donnan Diyalizi-DD) gibi çok sayıda endüstriyel uygulama gerçekleştirilebilir[1].

### 1.2.2. Membran Tipleri

Membranlar çok farklı kimyasal dogaya sahip olabilmelerine ragmen mikrogözenekli, homojen, iyon degistirici ve asimetric olmak üzere dört gruba ayrilabilir. Baslica membran tipleri Sekil 1' de sematik olarak gösterilmistir. Bazı polimerik membran türleri ve endüstriyel kullanım alanlari ise Çizelge 1'de verilmistir, [2].



**Sekil 1.1.** Membran tipleri, [2].



Polimer	Morfoloji		Membran prosesi
	Tip	Kalınlık (µm)	
Selüloz asetatlar	Gözeneksiz, asimetric	~ 0.1	GS, RO
	Mezogözenek, asimetric	~ 0.1	UF
	Makrogözenek, simetric	50-300	MF
Selüloz nitrat	Makrogözenek, simetric	100-500	MF
Perflorosülfonik asit	Gözeneksiz, simetric	50-500	ED, FC
Rejenere selüloz	Mezogözenek, asimetric	~ 0.1	UF, D
Poliakrilonitril	Mezogözenek, asimetric	~ 0.1	UF
Polietersülfon	Mezogözenek, asimetric	~ 0.1	UF
	Makrogözenek, simetric	50-300	MF
Politetrafloroetilen	Makrogözenek, simetric	50-500	MF
Poliamid, alifatik	Makrogözenek, simetric	100-500	MF
Poliamid, aromatik	Mezogözenek, asimetric	~ 0.1	UF
Poliytilen	Makrogözenek, simetric	50-500	MF
Poliimidler	Gözeneksiz, asimetric	~ 0.1	GS, NF
Polipropilen	Makrogözenek, asimetric	50-500	MF
Polisiloksanlar	Gözeneksiz, asimetric/kompozit	~0.1<1-10	GS,PV,NF (hidrofobik)
Polisülfonlar	Gözeneksiz, asimetric	~ 0.1	GS
	Mezogözenek, asimetric	~ 0.1	UF
Polivinilalkol, çapraz bağı	Gözeneksiz, asimetric/kompozit	<1-10	PV (hidrofilik)

**Çizelge 1.1.** Endüstride kullanılan bazı polimerik membran türleri ve kullanıldığı prosesler, [2].

### 1.2.2.1. Mikrogözenekli Membranlar

Mikrogözenekli bir membran yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrele benzerler. Bununla beraber, 0.01-10 µm çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar. Elde edilmiş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikrogözenekli yapılar mevcuttur. Bunlar arasında en ilgi çekici olanları sinterlenmiş membranlar, gerdirilmiş membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranlarıdır. En büyük gözenekten daha büyük olan parçacıklar membrandan geçemezler. En büyük gözenekten daha küçük ve en küçük gözenekten daha büyük parçacıklar membrandan kısmen geçerler. En küçük gözenekten daha küçük olanlar ise membrandan tamamen geçerler. Sonuç olarak, mikrogözenekli bir membrandan çözünen maddelerin ayrılması moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur. Mikro veya ultra gözenekli membran hazırlamak için kullanılan yöntemler Çizelge 1.2' de özetlenmiştir.

Yöntem	Açıklama
Ekstraksiyon	Katı gözenek yapılandırıcılarının ekstraksiyonu
Faz dönüşümü	Polimer, çözücü ve çözücü olmayan bileşenlerden oluşan üçlü karışımın faz ayrımı.
Sinterleme	Yarı kristalin polimer tozunun eritilmesi.
Çekme(germe)	Ekstrüde edilmiş yarı kristalin filmin gerdirilmesi.
Isıl katkılı faz ayrımı	Çözücü ve polimer karışımının ısı ayrılma noktasına soğutulması ve çözücü fazının ekstraksiyonu.
Radyasyon ve asitle aşındırma	Polimer filmlerin radyasyona tabi tutulmasını takiben kostikle aşındırılması.

**Çizelge 1.2.** Mikrogözenekli ve ultragözenekli membran hazırlama yöntemleri, [2].

### 1.2.2.2. Homojen Membranlar

Homojen membranlar yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Bu tip membranlar boyunca tasınım sadece difüzyon değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler membranin kimyasal doğası, membranin tipi ve kalınlığına bağlıdır. Yoğun membranlar, permeantların basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla tasındığı yoğun bir filmde oluşur. Karışımı oluşturan bileşenlerin ayrılması membran içindeki difüzyon hızı ve çözünürlükleriyle belirlenen göreceli geçiş hızlarıyla ilişkilidir. Birçok gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranı yoğun membrandır. Yoğun membranlar, film hazırlama için kullanılan yöntemlerden herhangi biriyle hazırlanabilir. Bunlar; eriyik ekstrüzyonu, basınçla kalıplama ve çözelti dökümüdür. Çoğunlukla polimer çözeltisinin cam tabaka veya sivi yüzeyi üzerine yayıldıktan sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilirler. Bu membranların makroskopik tipi düz bir film şeklinde, ince duvarlı ama geniş çaplı tüp şeklinde olabilir.

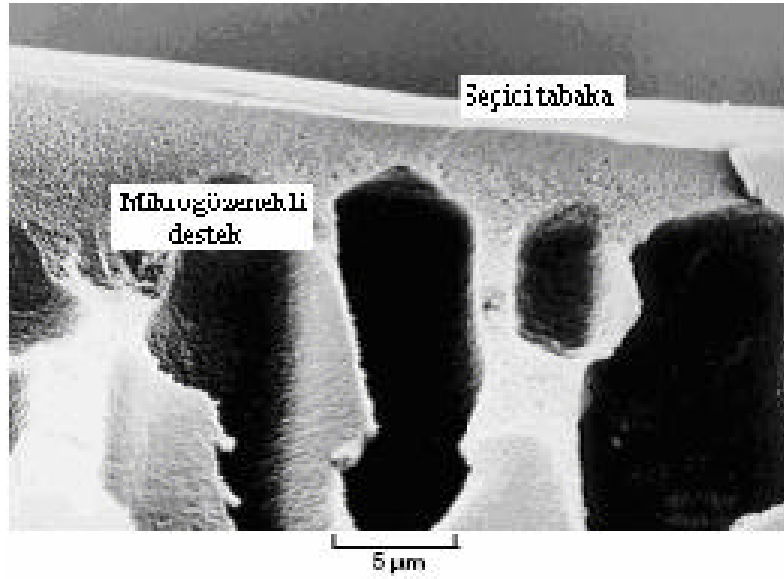
### 1.2.2.3. İyon Değistirici Membranlar

Bu tip membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar tasir. Sabit yükün isaretine bağlı olarak anyonik, ya da katyonik olarak adlandırılırlar. Katyon değistirici membranlar, katyonların geçişine izin verip,  $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ ,  $-PO_3^{2-}$ ,  $-PO_3H$ ,  $C_6H_4O$  gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar

içerir. Anyon degistirici membranlar ise, anyonlari geçirip,  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NRH}_2^+$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$ ,  $-\text{SR}_2^+$  gibi katyonlari geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir. Ayırma islemi çözeltideki iyonların yük ve derisiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma islemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların disaridatutulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin islenmesinde kullanılır, [2].

#### 1.2.2.4. Asimetrik Membranlar

Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli degisimleroldugunugöstermektedir. Integral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki türhazirlanabilir. Integral asimetrik membran faz dönüşüm yöntemiyle hazirlanir. Bir membranda tasanim hizi membran kalinligıyla ters orantilidir. Ekonomik nedenlerden dolayı yüksek tasanim hizi istendigi için membran mümkün oldugunca ince olmalıdır. Geleneksel film imalat teknolojisi yaklaşık 20 µm kalinliga kadar mekanik açıdan güçlü ve hatasiz film üretimi gerçeklestirebilir. Çok daha ince bir film tabakasi kullanabilmek için hazirlanan kompozit asimetrik membranlar çok daha fazla kalin gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşur. Yüzey tabakasi ve alt destek yapisi tek bir islemler veya ayrı olarak gerçekleştirilebilir. Sekil 1.2' de kesit görünümü verilen kompozit bir membranda tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Ayırma özellikleri ve permeasyon hızları yüzey tabakasinda belirlenir. Alt tabaka mekanik destek islevi görür. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır. Bu tip membranlar, ince yogun bir tabaka ve kalın bir makrogözenekli substrat üreten faz dönüşüm yöntemiyle hazirlanabilir. Asimetrik membranların faz dönüşümü prensibine göre hazirlanabilecegi dört yöntem vardır: kuru, yas, isil ve polimer katkili yöntemler. Bu yöntemlerin tümü ortalama derisimdeki polimer çözeltilisinin faz ayrimini içerir; ortam, polimerin sürekli fazi ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler olusturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelere çözücünün uzaklastirilması asimetrik membranın makrogözenekli yapisini olusturan bosluklar meydana getirir. Faz dönüşümü; membran çözeltilisinin termodinamik olarak kararsiz hale gelmesine ve sonuçta faz ayrimina gitmesine neden olan, ya su gibi çözücü olmayan bileşenin hareketi, ya da sıcaklık degisimiyle (isil katkı) sağlanır.



**Sekil 1.2.** Kompozit bir membranin kesit görünümü [2].

#### 1.2.2.5. Seramik, Metal ve Sivi Membranlar

Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilir. Bununla beraber son yıllarda diğer malzemelerin kullanımında artış görülmektedir. İnorganik membranlar mikrogözenekli veya gözeneksiz (yogun) olabilirler. Mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yogun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikrogözenekli membranlar daima, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenmiş ince bir film olarak hazırlanırlar. Bazı yoğun metalik membranlar da bu şekilde hazırlanabilirler. Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısı kararlılığının gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir. Sivi membranlar iki gruba ayrılabilir; emülsiyonlar ve destekli sivi membranlar. Emülsiyonlar surfaktan sivi membranlar olarak da adlandırılırlar. Destekli sivi membranlar ise bir destek üzerinde toplanmış surfaktan türleriyle yapılandırılır [2]. Sivi membranlar daha çok kolaylaştırılmış taşıyıcı tasarımları için geliştirilmişlerdir. Sivi membranların hazırlanması için kullanılan en önemli teknik hidrofobik mikrogözenekli polimer yapıyı sivi membran fazıyla doldurmaktır. Mikrogözenekli yapı mekaniksel gücü sağlar, siviyle dolmuş gözenekler ise seçici bir

ayırma engeli gibi davranır. İkinci bir teknikte ise, dayanıksız sivi membranlar emülsiyon tipi karışımlardaki yüzey aktif maddelerle kalın bir yağ filmi olarak dengede tutulurlar.

### **1.2.2.6. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar**

Nanoteknolojiler genel olarak şekil ve boyutları nanometre ölçeğinde oluşturularak gerçekleştirilen uygulamalardır ve ortaya çıkan özellikler büyük ölçektekinden önemli ölçüde farklılık gösterirler. Nanometre ölçeğinde çapa sahip 1 mm uzunluğundaki karbon nano tüpler (CNT) çok iyi derecede yapısal ve iletkenlik özelliklerine sahiptir. CNT'lerle takviye edilmiş iletken lifler yüksek yüzey alanına sahip membranlarda kullanılabilir ve kimyasal ve biyolojik maddelerin tanımlanması ve filtrasyonu için sensor sistemleri olarak değerlendirilebilmektedir. Nanoboyutlu polihedral oligomerik silseskuoksanlar (POSS) hibrid bir inorganik-organik bileşim teşkil ederler. Polyester, poliamid ve selülozik polimerleri kuvvetlendirir ve camsi geçiş sıcaklıklarını artırırlar. Biyomedikal uygulamalara yönelik olarak yüksek oksijen geçirgenliği ve yeterli mekanik ve taşıma özellikleri elde etmek üzere; oktafonksiyonel silseskuoksan (POSS) türeyle takviye edilen ve çapraz bağlanan hidrofobik polidimetilsiloksan (PDMS) ve hidrofilik polietilen glikol (PEG) içeren üç bileşenli membranlar üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Hazırlanan membranlar tipik amfifilik çapraz bağlı membranların özelliklerini göstermiştir. Nanoteknolojiyle, biyolojik molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılacak filtreler geliştirilmiştir. Bu tip filtreler 10 nm'den daha küçük boyutlarda son derece küçük gözeneklere sahip polikarbonat membrandan oluşturulmuştur. Membranın her iki tarafındaki pH değiştirilerek gözenekler benzer boyutlu olsalar bile farklı proteinlere karşı "açık" veya "kapalı" olması sağlanabilmektedir. Gözenekli bir poliviniliden diflorid (PVDF) yapı üzerine desteklenen 300 nm kadar kalınlıkta seçici bir tabakaya sahip 2-6 µm kalınlıkta polianilin membranlar veya nanoboyutlu nikel parçacık dolgu karbon membranlar kullanılarak gazların ayrılması, Nafion-sDDS (N-sDDS) nano kompozit membranlar kullanılarak doğrudan metanol yakıt pili uygulamaları, mikrogözenekli poliakrilonitril substrat membran üzerine polietilenimin ve poliakrilik asitin elektrostatik birikimiyle hazırlanan nanoboyutlu polielektrolit kompozit membranlar

kullanılarak pervaporasyonla izopropanol dehidrasyonu çalismalari gerçekteştirilmistir.

### **1.2.3. Membran Modülleri**

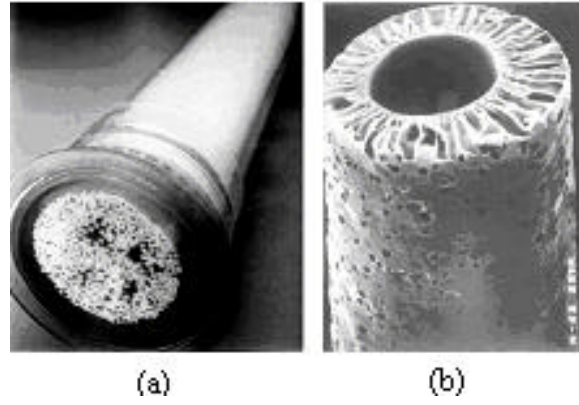
Membranlarin modül olarak adlandırilan cihazlara yerlestirilmesi gereklidir. Membran modülleri; kapiler, içi bos lif, levha-çerçeve, spiral sargi ve borsal olarak hazirlanabilirler. Spiral sargi ve içi bos lif modüller en çok kullanılanlaridir. Levha-çerçeve modüller filtre press prensibinden esinlenerek olusturulmustur. Spiral sargi membranlar birim hacim basina yüksek bir membran alanı verir. Borulu isi degistiricilere benzer sekilde imal edilen içi bos lif modüllerde en iyi alan hacim oranına ulasilmaktadır.

#### **1.2.3.1. İçi Bos Lif Modülü**

Tipik bir içi bos lifin iç çapı 50  $\mu\text{m}$ , dış çapı ise 100-200  $\mu\text{m}$  aralıgındadır. Besleme sivisi liflerin disından gönderilmektedir. Bu çap aralıgındaki liflerden hazirlanan modüller çoğunlukla yüksek basınçlı gaz ayirmalarında ve ticari RO uygulamalarında, 200-500  $\mu\text{m}$  aralıgındaki çapa sahip liflerden olusan içi bos lif modülleri ise düşük basınçlı gaz ayirmaları ve UF uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak, lif çapı 200  $\mu\text{m}$ ' den daha büyükse besleme liflerin içinden gönderilmektedir. Besleme akiminin nispeten temiz olduğu durumlarda kullanilir. Deniz suyundan saf su eldesinde de bu tip modüller kullanılmaktadır. Bu modüllerdeki membran alanı 0.2-1  $\text{m}^2$  arasındadır.

#### **1.2.3.2. Kapiler Modül**

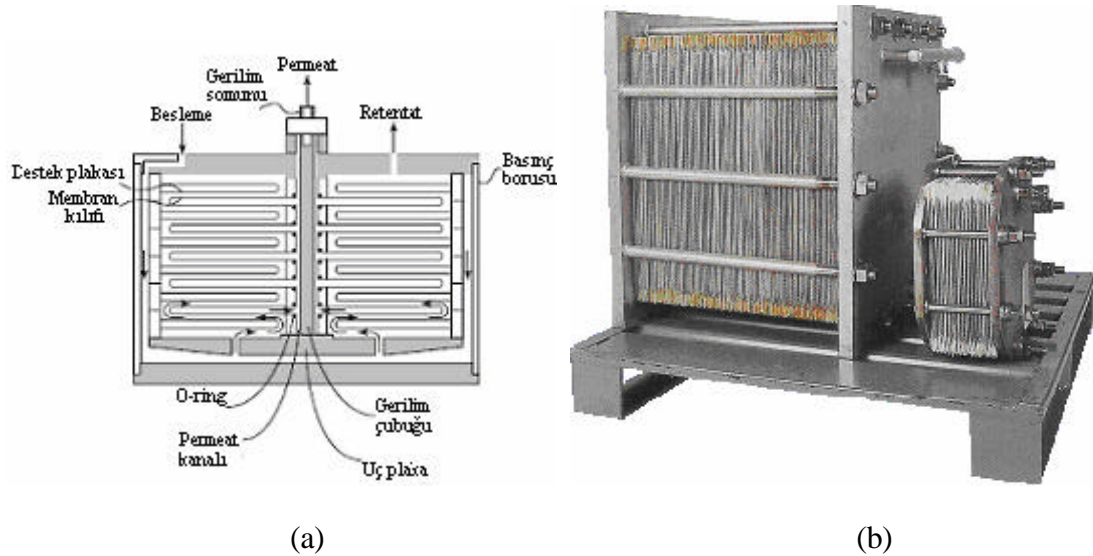
İçi bos lif modüllere benzer yapıdadır. Ancak lif çapları 500-3000  $\mu\text{m}$  aralıgındadır ve besleme liflerin içinden gönderilmektedir. UF ve PV uygulamalarında kullanılmaktadır. Bütün işlemlerde proses akımları, gözenekleri tikayan büyük parçacıkları ve polimerik lifleri bozan veya çözen kimyasalları uzaklastirmak için ön muameleye tabi tutulmaktadır.



**Sekil 1.3.** Tipik bir İçi Bos Lif modülü (a), tek bir lifin kesit görünümü (b) [2].

### 1.2.3.3. Levha-Çerçeve Modülü

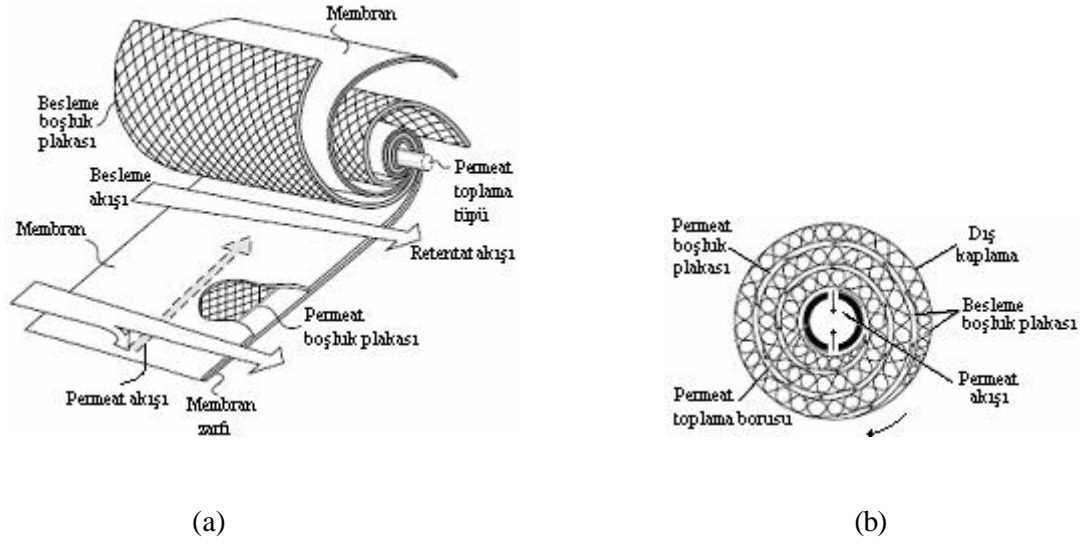
Levha-çerçeve modülleri küçük ölçekli uygulamalar için geliştirilmiştir, ancak alternatifleriyle karşılaştırıldığında pahalidir. Her bir plaka için gerekli olan contalardan meydana gelen sızıntılar ciddi bir problemdir. Günümüzde sadece ED ve PV uygulamalarında ve sınırlı sayıda RO ve UF sistemlerinde kullanılmaktadır.



**Sekil 1.4.** a) Levha-çerçeve modülünün sematik gösterimi, b) Endüstriyel ve pilot ölçekte Levhaçerçeve Modülü, [2].

#### 1.2.3.4. Spiral-Sargi Modülü

Spiral-sargi modülünün baslica uygulaması RO'dur. Spiral-sargi modüller, iç gözenekli permeatoplama tüpü etrafına düz tabaka membranlar, ara plakalar (spacer) ve gözenekli tabakaların sandviçlenmesiyle oluşturulur. Permeat, toplama tüpüne radyal olarak akar. Besleme ara plakalar tarafından oluşturulan kanallarda (sandviç boyunca) aksel olarak akar.

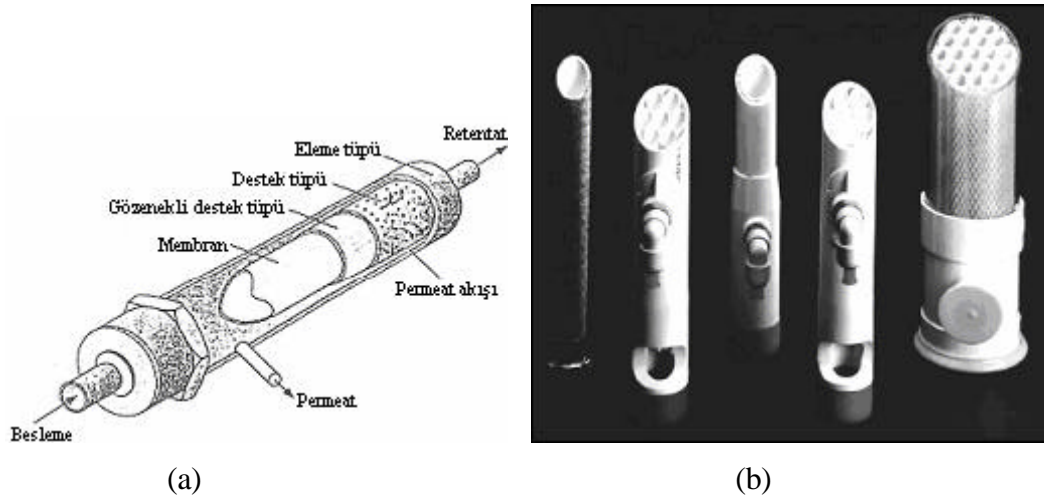


**Sekil 1.5.** a) Spiral-sargi modülü, b) Spiral-sargi modülü çapraz kesiti (oklar permeat akışını göstermektedir), [1].

#### 1.2.3.5. Borusal Modül

Potansiyel kirlilikleri uzaklaştırmak için beslemenin ön muameleye tabi tutulmadığı ve yamodülün buharla sterilize edilmesi gerektiği bazı durumlarda borusal modüller kullanılır. Bu tip üniteler kolaylıkla temizlenebilir ve buharla sterilize edilebilir; bununla beraber içi boş lif ve spiral-sargi modülleriyle karşılaştırıldığında basınç kayıpları yüksek, verimlilik düşüktür. Borusal membran modülleri genellikle UF uygulamalarıyla sınırlıdır [2].

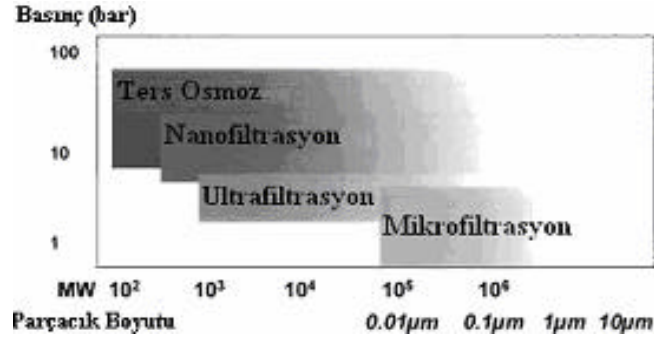




**Sekil 1.6.** a) Borusal modül ve b) Ultrafiltrasyon borusal modül tasarımları [2]

#### 1.2.4. Membran Prosesleri

Gelismis ve halen gelişmekte olan birçok membran ayırma prosesi mevcuttur. Bunlar arasında tam anlamıyla gelişimini tamamlamış ve endüstriyellesmiş olan membran prosesleri MF, NF, RO ve ED' dir. PV, gaz karışımlarının ayrılması, kolaylaştırılmış tasınım, membran kontaktörler gibi membran ayırma yöntemleri, endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, laboratuvar ve pilot ölçekte halen gelişimlerine devam etmektedirler. MF, UF ve NF' da ayırma şekli birbirine benzerdir ve molekül eleme prensibine dayanır. RO membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması membrani oluşturan zincirlerin isil hareketine dayanır. ED' de ise sulu çözeltilerden iyonların ayrılması için elektriksel potansiyel farkı itici kuvvet olarak kullanılır. RO, UF, NF ve MF işlemlerinin karşılaştırması Sekil 1.7' de gösterilmiştir.



**Sekil 1.7.** RO, NF, UF ve MF proseslerinin parçacık çapları ve basınca göre karşılaştırılması [2].

MF' den RO' a gidildikçe ayırmada yük ve kimyasal benzesme gibi kriterler öne çıkmakta ve dolayısıyla işletme parametrelerinde de değişimler meydana gelmektedir; MF düşük basınçlarda yüksek geri kazanım sunduğu halde RO yüksek basınçlarda dahi düşük geri kazanım göstermektedir.

Membran prosesi	İtici güç	Retentat	Permeat	Ayırma Mekanizması
Mikrofiltrasyon (MF)	$\Delta P$	sıvı	sıvı	boyut
Ultrafiltrasyon (UF)	$\Delta P$	sıvı	sıvı	boyut
Nanofiltrasyon (NF)	$\Delta P$	sıvı	sıvı	boyut/afinite
Ters Osmoz (RO)	$\Delta P$	sıvı	sıvı	boyut/afinite
Gaz ayırma (GS)	$\Delta P$	gaz	gaz	afinite/boyut
Pervaporasyon (PV)	$\Delta P$	sıvı	buhar	afinite
Sıvı membranlar (LM)	$\Delta c$	sıvı	sıvı	kimyasal özellik
Diyaliz (D)	$\Delta c$	sıvı	sıvı	boyut
Elektrodializ (ED)	$\Delta E$	sıvı	sıvı	yük
Membran Destil. (MD)	$\Delta T, \Delta p$	sıvı	sıvı	buhar basıncı

**Çizelge 1.3.** Bazı membran ayırma prosesleri [2].

#### 1.2.4.1. Mikrofiltrasyon (MF)

MF' de boyutu 0.1' den 20  $\mu\text{m}$ ' ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Çoğunlukla borsal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabilirdiği gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF

genelde permeat akiminin ürün olarak elde edildiği birsaflastırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derisiklendirilmesinde kullanılmaktadır.

#### **1.2.4.2. Ultrafiltrasyon (UF)**

UF membranları, RO membranları için de geçerli bir ayırma prensibine sahiptir ancak gözenek boyutları çok daha büyüktür (0.001-0.1  $\mu\text{m}$ ). Membran boyunca kütle akisini sağlayan itici güç basınçtır ve 30-80 psig gibi düşük basınçlarda işletilebilirler. Genellikle borusal, kapiler ve spiral-sargı modülleri kullanılır. UF membranlar, makromoleküller, kolloidal parçacıklar ve dispersiyonların ayrılarak saf ürün elde edilmesinde veya ürünün derisiklendirilmesinde kullanılırlar. UF' nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyva suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur [2].

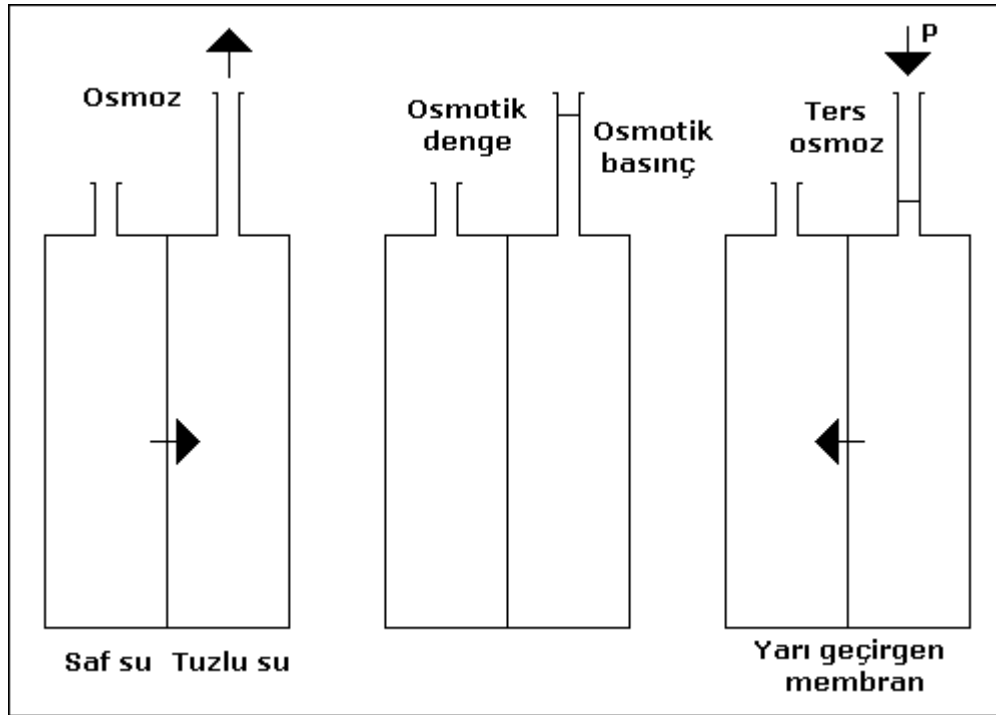
#### **1.2.4.3. Nanofiltrasyon (NF)**

RO ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar NF membranlar (gözenek boyutu 0.002  $\mu\text{m}$ ) olarak adlandırılırlar. Genellikle 200'den büyük molekülagirliğine sahip organiklerin (laktoz, sukroz ve glikoz gibi) karışımından uzaklaştırılmasında uygundur. NF membran seker ve bazı multivalent tuzları ( $\text{MgSO}_4$  gibi) tutar, ancak çoğu monovalent tuzu ( $\text{NaCl}$  gibi) geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumusatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. Yaklaşık  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2$  gün' lük akı için 70 psig' de kullanılabilirler. NF cihazlarında yaygın olarak spiral sargı membran modülleri kullanılmaktadır.

#### **1.2.4.4. Ters Osmoz (RO)**

Osmoz süreci, iki farklı sıvı veya iki değişik derisimli sıvı arasına bir membran yerleştirilerek sadece çözgen moleküllerinin geçmesine izin veren bir süreçtir. Membranın her iki tarafında kimyasal potansiyel eşit olduğunda difüzyon durur. Böylece osmoz süreci sona erer. Osmoz sürecinin göstergesi "osmotik basınç"

tir. Sekilde gösterildiği gibi, uygulanan basınç ile çözgen geçisi sağlanabilir (Sekil 1.8).



**Sekil 1.8.** Osmoz, Osmotik denge ve Ters Osmozun sematik gösterimi [2].

Osmotik basınç sadece çözeltinin bir özelliğidir. Kullanılan membran yarı geçirgendir. Bu nedenle osmotik basınç, çözelti ve saf çözgenin yapısı arasında gerçek farkın bir ölçüsü olarak dikkate alınmalıdır. Membranın bir kesimindeki çözeltideki osmotik basınç artırılırsa akış ters çevrilir. O zaman saf çözgen çözelti içine geri dönecektir. Bu olay su ve atıksuyun arıtılmasında "ters osmoz" un temelini oluşturur. Ters osmoz, filtrasyona bir dereceye kadar benzer. Süreç hiperfiltrasyon olarak da adlandırılmıştır. Fakat aralarında bazı önemli farklar vardır; (a) Adi filtrasyonda çok küçük olan osmotik basınç ters osmozda asiri derecede önemli rol oynar, (b) Düşük su içeriğine sahip filtre keki, çözeltinin osmotik basıncı çözgen azalması ile arttığından dolayı ters osmoza uygulanamaz ve (c) Ayırıcı filtreler öncelikle hacim esası üzerinde çalışır, fakat desalinasyonun yarı geçirgen ters osmoz membranları diğer faktörlere de önemli ölçüde bağlıdır.

### ***Osmoz ve Osmotik Basınç:***

Osmotik basınç, konsantrasyon ve mutlak sıcaklık ile orantılıdır.

$$P_{\text{OSMOTİK}} = (n / V_M) (R) (T)$$

Burada;

n : mol sayısı,

$V_M$  : molar hacim,

R : ideal gaz sabiti ve

T : mutlak sıcaklık.

Bu eşitlik sadece seyreltik çözeltiler için geçerlidir. Daha derişik çözeltiler için, yukarıdaki denklem osmotik basınç katsayısı ( $K_{\text{OSMOTİK}}$ ) ile düzeltilmelidir.

$$P_{\text{OSMOTİK}} = (K_{\text{OSMOTİK}}) (n / V_M) (R) (T)$$

"Robinson" ve "Stokes" pekçok elektrolit için osmotik basınç katsayılarını gösteren bir cetvel düzenlemişlerdir. Pekçok elektrolit için basınç katsayısı 1'den küçüktür ve genellikle derişim artışı ile azalır. Böylece, seyreltik çözeltiler için bulunan osmotik basınç genellikle gözlenenenden daha yüksek basınç değerleri verir. Osmotik basınç doğrudan hesaplanabileceği gibi, donma noktası alçalmasından veya buharlaşma basıncı düşüşünden de hesaplanabilir. "Van't Hoff" un "eriyik bombardımanı" teorisi ideal gaz yasası ve osmotik basınç denklemi arasındaki analog üzerine kurulmuştur. "Van't Hoff" un yarı geçirgen membranla eriyik moleküllerinin çarpışmasından oluşan osmotik basıncı dikkate almış ve çözgen moleküllerinin bir etkisi olmadığını kabul etmiştir. Bu modele göre, çözeltinin osmotik basıncı, ideal gaz eğer çözelti ile aynı hacmi kaplıyorsa ideal gazın basıncına eşittir. Buna, çözgen moleküllerinin hiçbir etkisi olmadığını, membran ile sürekli olarak temas halinde olduklarından dolayı itiraz edilebilir. Osmoz olayının değişik bir açıklaması, çözgen moleküllerinin dikkate alınması ile yapılmıştır. Buna göre, osmoz ve osmotik basınç çözgen molekülleri ile yarı geçirgen membranın farklı bombardımanı sonucu oluşur. Eriyik molekülleri, eşit olmayan bombardımana neden olur ve çözgen basıncındaki farklılık eriyik miktarının artması ile artar. Ters osmoz membrani ultrafiltrasyonda

oldugu gibi bir elek rolü oynamaktadır. "Hassler", temeli, membran karsısına çözen damitilmesine dayanarak çalisan bir desalinasyon sistemi gelistirmistir. Selüloz asetat desalinasyon membranlari çözelti difüzyon mekanizmasi isleyisi ile görev görür. Bu membranlar arasina akan su ve tuz basit bagimsiz homojen difüzyon denklemleri ile açıklanir. Günümüzde ters osmoz membranlari için kuramsal gelismeler bu modeller üzerine kurulmustur.

***Su ve Eriyik Difüzyonu:***

Eger bir çözelti üzerinde herhangi bir dis etki ve çift yönlü akis yok ise;

$$F_I^0 = (L_{II}^0)(K_{OSMOTIK})(\Delta G_I) + \text{TOPLAM } J(L_{II}^0)(K_{OSMOTIK})(\Delta G_J)$$

denklemleri, basınç ve derisim faktörlerini içeren bir difüzyon denklemleri ile sadelesir. "Merten", basınç gradyaninin çözen akisi için önemli oldugunu gösterip, derisim gradyaninin eriyik akisi ile saptandigini ortaya koymustur. Homojen çözelti difüzyon modeline göre, membrandaki suyun difüzyon katsayisi,  $D_{T-W}^0$ , suyun derisimi,  $C_W$  ve suyun molar hacmi,  $V_M$ , basınçtan bagimsiz olurlarsa, geçirgenlik akisi asagidaki denklemleri ile ifade edilebilir;

$$F_W^0 = \left\{ \frac{[(D_{T-W}^0)(C_W)(V_M)]}{[(R)(T)(d_M)]} \right\} (\Delta P - \Delta P_{OSMOTIK})$$

Böylece, birim membran alanindaki debi, dogrudan "driving" basinci ile orantilidir.

$$\frac{[(D_{T-W}^0)(C_W)(V_M)]}{[(R)(T)(d_M)]}$$

terimler su geçirgenlik katsayisi içine yerlestirilirse;

$$F_w^0 = (W_p) (\Delta P - \Delta P_{\text{OSMOTİK}})$$

denklemleri elde edilebilir. Membran arasına eriyik akisi çözelti difüzyon modeli ile ifade edilirse, "driving" kuvveti tamamen membran boyunca derişim gradyanına esittir.

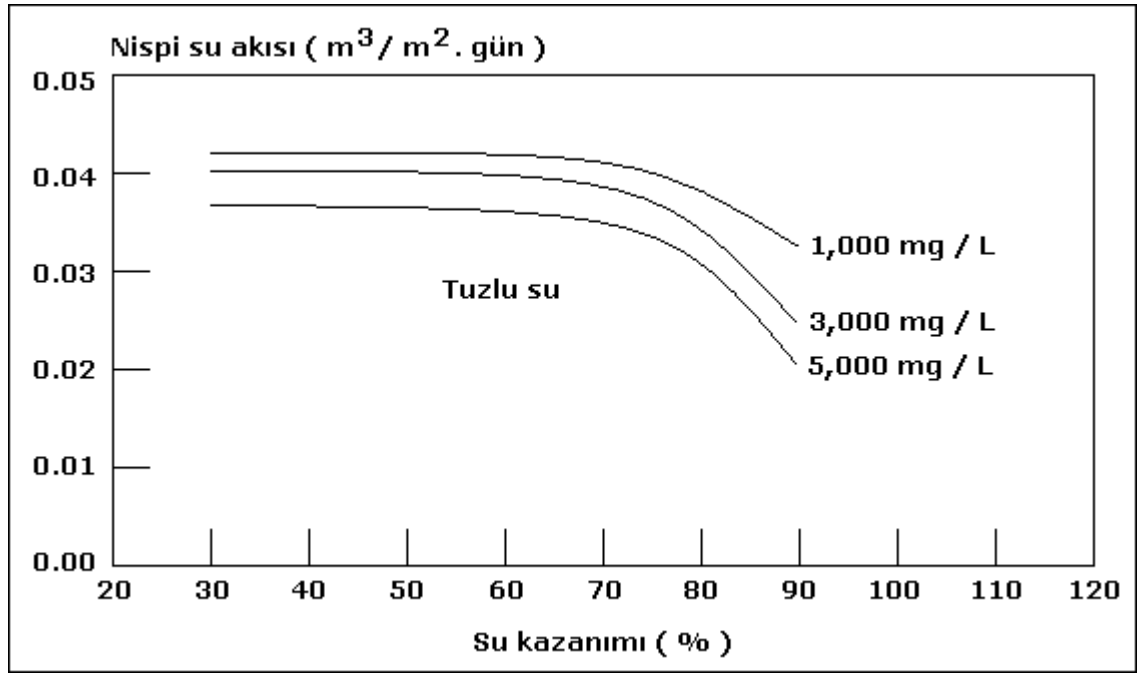
$$F_I^0 = (D_{T-I}^0) (dC_{I-M} / dx) = (D_{T-I}^0) (\Delta C_{I-M} / d_M)$$

Burada;  $C_{I-M}$  ve  $\Delta C_{I-M}$ : membran içindeki "i" türlerinin derişimi ve  $d_M$ : membran kalınlığı.

Genellikle, selüloz asetat membranları için ilgili aralıkta sabit olan dağılım katsayısı,  $K_D$ , birleştirilerek membranın yanındaki  $C_I$ , çözelti derişim terimlerinde açıklanabilir. Buna göre;

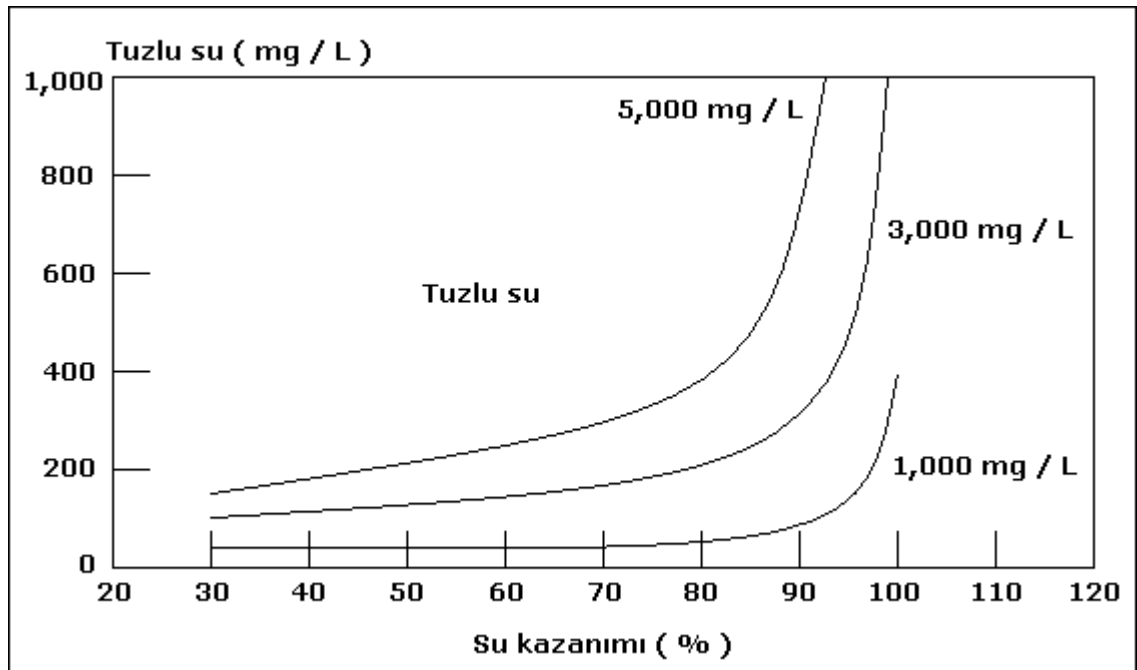
$$F_I^0 = (D_{T-I}^0) (K_D) (\Delta C_I / d_M) = (K_p) (\Delta C_I)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;  $K_p$ , "i" türleri için geçirgenlik katsayısıdır. Suyun geçirgenlik katsayısı,  $W_p$  ve eriyiğin geçirgenlik katsayısı,  $K_p$  uygulanan yönteme ve membran tipine bağlıdır. Eriyik akisi sadece derişime bağlı iken, su akisi net basınç farkına bağlıdır. Böylece, besleme suyu çözelti basıncı artarken, membran arasına su akisi artar ve eriyik akisi esas olarak sabit kalır. Temizlenen suyun miktarı ve kalitesi net "driving" basıncın artması ile artar. Bu denklemler, uygulanan sabit basınçta besleme suyu eriyik derişimi artarken, üretilen suyun kalitesinin azaldığını da gösterir. Bu etki beslemedeki osmotik basınç artması nedeniyle. Verilen beslemeden gittikçe artan miktarlarda su ekstrakte edildikçe eriyik derişimi daha düşük hale gelir ve su akisi durur. Yüksek besleme derişimleri nedeni ile yüksek su kazanımı sonucunda sudaki eriyik de artar.



**Sekil 1.9.** Sabit basınç için su akısındaki değişim [2].

Sekil 1.9, kazanım suyunun bir fonksiyonu olarak, sabit basınç için su akısındaki değişimleri göstermektedir. Besleme tuzluluğu bir parametre olarak düşünülmüştür. Su akısı, besleme tuzluluğunun artması ile azalır.



**Sekil 1.10.** Su akısının besleme tuzluluğuyla orantısı [2].



Tekrar edilecek olursa, ürün su kalitesi, besleme tuzluluğu ve kazanım hızı artışı ile azalır. Ters osmoz olayında tuzun giderilmesi,  $R_I^O$  ile gösterilirse;

$$R_I^O = (C_{I-C} - C_{I-P}) / (C_{I-C})$$

Burada;  $C_{I-C}$ : gelen ayırılacak " i " türünün derisimi ve  $C_{I-P}$ : üründeki " i " türünün derisimi.

Bu atılma;

$$[(1 - R_I^O) / (R_I^O)] = [(K_P)(C_{W-P})] / [(W_P)(\Delta P - \Delta P_{OSMOTİK})]$$

şeklinde eriyik geçirgenliğinin su geçirgenliğine oranı olarak ifade edilebilir.

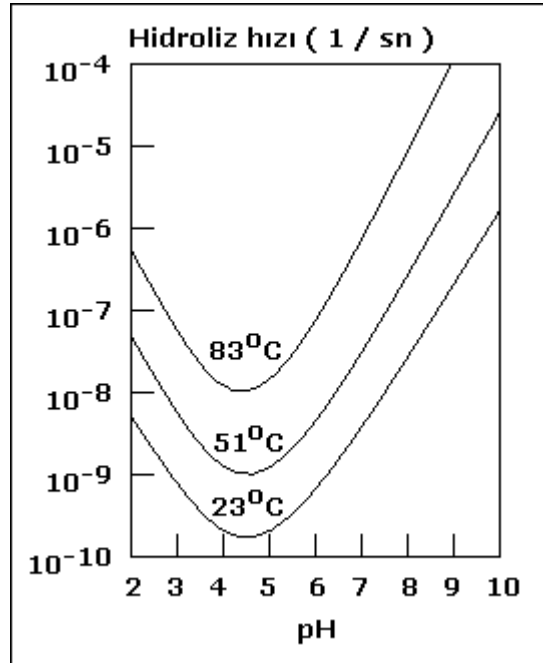
#### ***Selüloz Asetat Membraninin Özellikleri:***

Membran "Loeb - Sourirrajan" tekniği ile üretilen asetat selüloz filmi olarak hazırlanır. Bu membran en disında ince bir kabuktan oluşup, iç kısmında gözenekleri içeren kalın bir tabaka ile çevrilidir. Tipik membran kalınlığı yani poroz tabakası 100 mikrondur. Yüzeydeki ince tabakanın kalınlığı ise 0.2 mikrondur. Membrana özel bir solvent emdirme işlemi uygulanır. Ağırlıkça % 15 - 25 selüloz asetat, aseton, su ve magnezyum perkloratın 0 derecede bulunduğu solvent sisteminde çözülür. Bu işlem "casting" işlemi olarak adlandırılır. Bazen su ve magnezyum perklorat yerine formamid de kullanılmaktadır. Membran doygunluğu sırasında ağırlıkça % 60 - 70 su adsorplayip bunu gözeneklerde tutundurur. "Casting" halindeki bu membranlar yüksek molekül ağırlıklı organik maddeleri geçirmezler. Sodyum klorürün sadece çok az bir kısmı geçer. Yarı geçirgenlik 60 - 70 derece sıcaklıklarda artırılır. Bu işlem sırasında membran seçimli olarak geçirgenlik görevi yapar. Bu yarı geçirgenlik birkaç faktörün oluşması ile kontrol edilir; ( a ) kullanılan selüloz asetat filminin asetil içeriği, ( b ) "casting" çözeltisine magnezyum perklorat, çinko, klor gibi maddelerin katılması, ( c ) "casting" çözeltisinin eriyiklerinin oranı ve seçilmesi, ( d ) havayı kurutma hızı ve ( e ) ısıtma sıcaklığı. Isıtma sıcaklığı ve zaman suya

ve tuz geçirgenligine büyük ölçüde etki eder ve yüksek basınçlarda membrani sıkıştırıp ısıtma özelliği arttıkça akı azalır.

### **Besleme Sıcaklığı ve pH**

Tuz ve su akıları sıcaklığa bağlıdır. Su geçirgenlik katsayısı ve eriyik geçirgenlik katsayısı sıcaklık artışı ile artar. 15 - 30 derece sıcaklık aralığında su akısı yaklaşık her derecede % 3.5 artar. Besleme suyu sıcaklığı membranın sıkışması ile de artar.



**Sekil 1.11.** pH' ya göre Hidrolik Hiz [2].

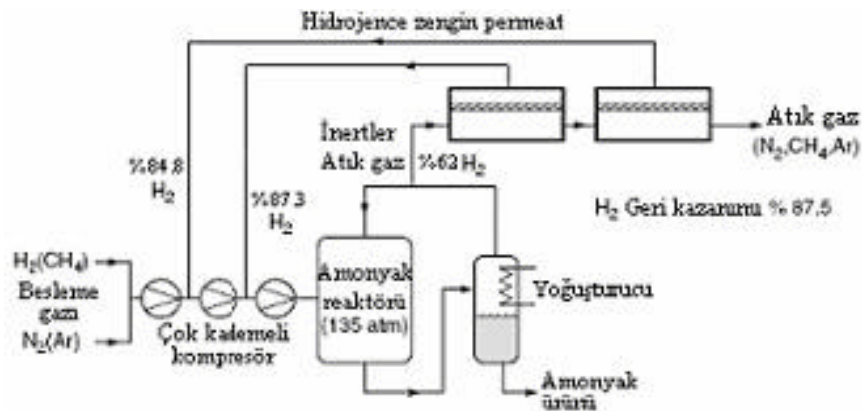
#### **1.2.4.5. Gaz Karışımlarının Ayrılması (GS)**

Bir gazın polimerdeki geçirgenliği, genelde gazın boyutunun küçülmesi ve gazın çözünürlüğünün yükselmesi ile artar. Akı ve seçicilik temelinde membranlar gözenekli, gözeneksiz ve asimetric olarak sınıflandırılabilir. Gözenekli membranlarla gaz ayırımı yüksek akı ve düşük seçicilik verirken, gözeneksiz membranlar düşük akı ve yüksek seçicilik verir. Gözeneksiz membranların en büyük avantajı, permeantların

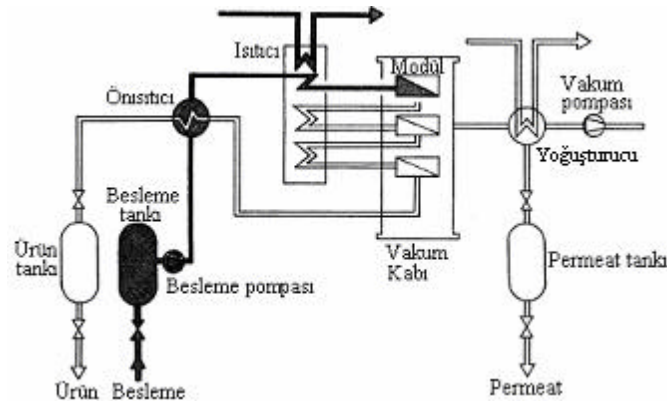
boyutları aynı olsa bile membrandaki çözünürlükleri farklıysa ayrılabilirlerdir. Asimetrik membranlar ise ince bir ayırıcı üst tabaka ve çok daha kalın bir fiziksel destek tabakasından oluşur [2 ve 3]. Genellikle ince film kompozit polimerik membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etilselüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{S}$  ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar) veya  $\text{CH}_4$  veya  $\text{NH}_3$ ' den  $\text{H}_2$  ayrılması (polisülfon membranlar) gibi uygulamalar mevcuttur. Kullanılan membran modülleri genellikle içi boş lif ve spiral-sargı modülleridir. Bir amonyak tesisi atık gaz akimından hidrojen geri kazanımı için oluşturulmuş tipik bir membran sistemi Şekil 1.12.'de gösterilmiştir.

#### 1.2.4.6. Pervaporasyon (PV)

Bir polimerik membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği PV, ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. PV için örnek bir proses akış diyagramı Şekil 1.13' de gösterilmiştir.



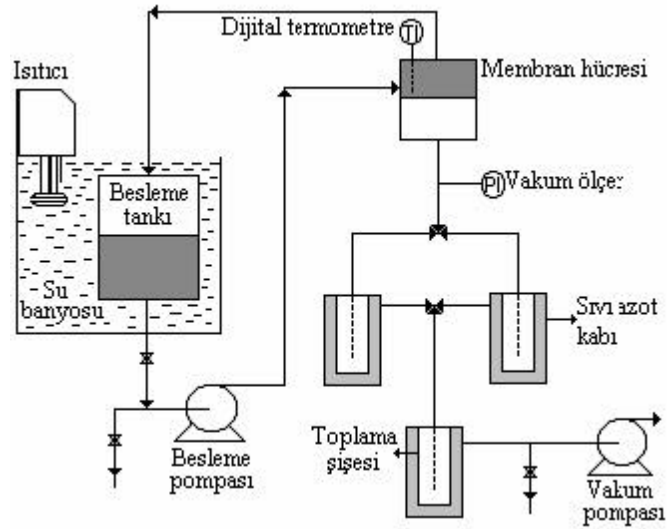
**Şekil 1.12.** Amonyak reaktörü atık gaz akimından hidrojen geri kazanımı için oluşturulmuş membran sisteminin basitleştirilmiş akış şeması [2].



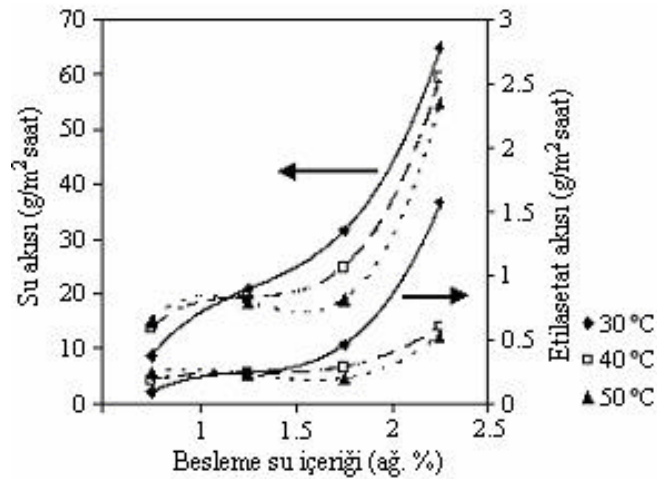
**Sekil 1.13.** Pervaporasyon prosesinin sematik gösterimi [2].

PV prosesinde besleme karışımı, besleme bileşenlerinden birini seçici olarak geçiren membranin bir yüzüyle temas halinde tutulmaktadır. Membranin alt tarafına vakum (vakum pervaporasyonu) veya indirgenmiş basınç (süpürücü gaz pervaporasyonu) uygulanmaktadır.

Permeat buhari yoğusturucuda yoğusturulur ve ürün akımı olarak geri kazanılır. Bileşenin kısmi basıncı denge buhar basıncının altına düştüğünden bileşen membrandan geçer ve bundan dolayı membrandan buhar olarak ayrılır. Gerçekleşen ayırma, membrandan geçen karışım bileşenlerinin permeasyon hızıyla orantılıdır. Bu yüzden PV kaynama noktası yakın olan bileşenlerden oluşan karışımların veya destilasyon veya diğer ayırma işlemleriyle ayrılması güç olan karışımların ayrılmasını mümkün kılar. PV difüzyon kontrollü bir proses olduğu için akı genellikle düşüktür. Bu nedenle membrandan seçici olarak geçen bileşenler beslemede düşük yüzdeli olduğunda daha ekonomik olmaktadır. PV uygulamaları temiz teknoloji olarak da adlandırılmaktadır ve genel olarak üç kategoriye ayrılabilir: i) organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması, ii) sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması, iii) organik karışımların ayrılması. Sekil 10’ da pervaporasyon için laboratuvar ölçeğinde YTÜ’ de kurulmuş bir düzenek bulunmaktadır [3].



**Sekil 1.14.** Pervaporasyon deney düzenegi [2].



**Sekil 1.15.** Farklı sıcaklıklar için beslemedeki su içeriğiyle su ve etilasetat akılarının değişimi [2].

Bu düzenekte elde edilmiş bazı deneysel veriler Sekil 1.15' de gösterilmiştir [2].

*Aki (J), membrandan geçen madde miktarının membran alanıyla maddenin geçme süresine bölünmesiyle bulunur. Diğer bir önemli parametre olan seçicilik(a) ise permeata seçici olarak geçen madde ağırlık kesrinin diğer geçen madde(ler)nin*

*agirlık kesrine oraninin, beslemede aynı maddelerin agirlık kesirlerinin oranına bölümünden hesaplanır.*

#### **1.2.4.7. Buhar Permeasyonu (VP)**

VP, sıvı karışımların ayrılması için kullanılan başka bir membran prosesidir. Ayırma verimi, karışımı oluşturan bileşenlerin gözenekli olmayan membran içindeki çözünürlükleri ve membran boyunca taşınım hızlarındaki farklılıklarla belirlenir. Besleme akımı membrana doygun buhar olarak beslenir. Permeat membrandan buhar olarak alınır ve düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılır [20]. Metanol ve trimetilborat karışımlarının ayrılmasına yönelik olarak Sulzer Chemtech tarafından geliştirilen ve destilasyon ve buhar permeasyonunu içeren hibrid bir buhar permeasyon prosesinin ticari uygulaması mevcuttur.

Buhar permeasyonunda besleme karışımı membranla temas etmeden önce buharlaştırılır ve membran içinde faz değişimi yoktur. Membran boyunca bir sıcaklık düşüşü meydana gelmez. İtici kuvvet besleme ve permeat tarafları arasındaki kısmi buhar basıncı farkıdır. Alkol, ester, eter ve keton gibi çözücülerden suyun ayrılmasında uygulanabilmektedir [2 ve 3].

#### **1.2.4.8. Elektrodializ (ED)**

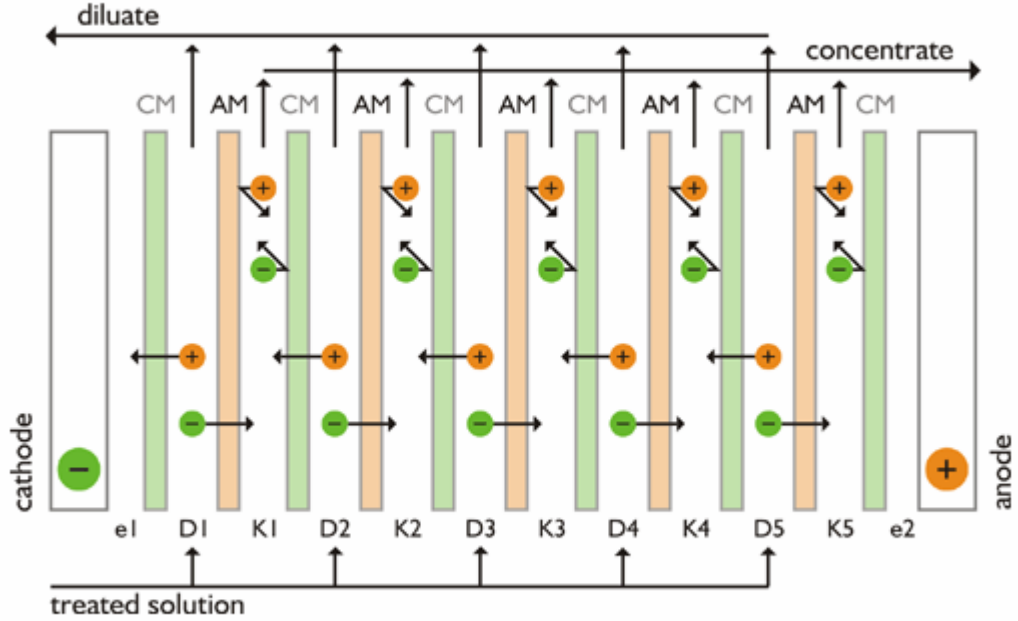
Donnan dializ sistemine dışarıdan bir akım uygulamak sureti ile ayırma işleminin gerçekleştirilmesi, elektrodializ olarak ifade edilebilir. Bu tür ayırma işleminde uygulanan potansiyel, iyonların ayrılmasında yürütücü kuvvet olarak önemli göreve sahiptir.

Anot ve katot kutupları arasına anyon değiştirici ve katyon değiştirici membranlar yerleştirilerek elektrodializ düzeni elde edilir. Kutuplar arasına belli bir potansiyel uygulanması halinde, besleme çözeltisindeki katyonlar katoda doğru, anyonlar ise anoda doğru hareket ederler. Anyon değiştirici membranlar anyonların,

katyon degistirici membranlar ise katyonlarin geçmesine izin vererek, besleme çözeltilisindeki anyon ve katyonlar birbirinden ayrılmis yani çözeltili temizlenmis olur. Buna ilave olarak, ayrılmak istenen katyon ve anyon bakımından daha konsantre olan bir çözeltili de elektrodializ islemi sonunda elde edilmektedir. Bu şekilde geri kazanılmak istenilen iyonlar (özellikle değerli metallerin iyonlari) daha konsantre halinde ayrilirken besleme çözeltilisinin aritimi da gerçekleştirilmiştir.

Anyon ve katyonların su ortamından uzaklaştırılması işlemlerinde donan dializ ve elektrodializ metotlarının kullanılması son on yılda daha yaygın bir hale gelmiştir. Donnan ve elektrodializ metotları genel olarak, deniz suyunun saflastırılması (Strathmann, 1985), çözeltili ortamından tuz ve asitlerin geri kazanımı (Andres ve ark.,1994; Huang ve ark., 1986; Dumy ve ark.,1991), suların temizlenmesi (Gering ve ark., 1988), metallerin endüstriyel atıksulardan geri kazanımı işlemlerinde kullanılmaktadır (Sionkowski ve ark., 1995; Thampy ve ark.,1995).

Yukarıda belirtildiği gibi, donnan dializ ve elektrodializ metotlarının su aritiminde çok geniş uygulama alanı olması yanında, spesifik olarak, kromun, su ortamından uzaklaştırılması için söz konusu dializ metotlarının kullanıldığı değişik çalışmalar da mevcuttur (Djane ve ark., 1999; Çengelolu ve ark., 2003). Wodzki ve ark. (1996) tarafından, donnan dializ metodunun, elektrodializ metoduna göre daha yavaş bir ayırma işlemi sağlaması en önemli dezavantaj olarak gösterilirken, ekonomik ve basit teknoloji ile kullanılabilir olması ve enerji tasarrufu sağlaması ise önemli avantajlar arasında gösterilmektedir [4].



**Sekil 1.16.** CM – Katyon degistirici membran, D – diluate odalari,

e1,e2 – elektrotodalari, AM - Anyon degistirici membran, K – konsantre odalari [4].

#### 1.2.4.9. Membran Reaktörler (MR)

Membran ayırma süreçleri üçüncül aritimda önemli bir rol oynarlar. Elektrodializ ve ters osmoz süreçleri tuzlu sudan tuzun uzaklastirilmasında kullanılırlar. Ultrafiltrasyon diger bir üçüncül aritim yöntemidir. Bir membran ayirdigi fazlar arasında moleküler ya da iyonik türlerin akısına bir engel olusturur. Bu kuru bir kati, bir jel ya da immobilize olmus bir sividir. Bir ayirici olarak kullanılabilmesi için, bir membranin bazi molekülleri digerlerinden daha hizli geçirmesi gerekir. Membran; bazi moleküller için yüksek geçirgenlige, bazi moleküller için ise düşük geçirgenlige sahiptir. Dönüsümsüz termodinamik yasaları ile membran geçirgenligi ile ilgili matematiksel ifadeler yazilabilir. Bu yaklasim ile,



membranin bir "kara kutu" gibi davrandığı kabul edilip entropi üretim hızı incelenmiştir. Entropi üretimini bir membran boyunca taşınım için bir "itici kuvvet"tir.

Genel olarak bir membran boyunca bileşenlerin akışı;

$$F_i^0 = L_{ii}^0 \phi(\Delta G_i) + \sum_j L_{ij}^0 \phi(\Delta G_j)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, ilk terim " i " bileşeninin membran boyunca itici kuvvet teriminde akış hızını ifade etmektedir.  $(\phi)(\Delta G_i)$ , bu membran boyunca serbest enerji değişiminin bir fonksiyonudur.  $L_{ii}^0$ , " i " türleri için difüzyon akış katsayısıdır. İkinci terim diğer bileşenlerin serbest enerji itici kuvvet fonksiyon terimlerinde, " i " bileşeninin çift taraflı akışını ve aynı zamanda difüzyon akış katsayılarını ifade eder.  $L_{ij}^0$  katsayıları için iki koşulun sağlanması gerekir ; ( a )  $L_{ij}^0 = L_{ji}^0$  ve ( b ) termodinamik yasalara göre,  $L_{ii}^0 - L_{ij}^0 \geq 0$ . İki taraflı akışın tanımlanması termodinamik yasalar ile yaklaşımın büyük bir avantajı olmaktadır. Örneğin, ters osmoz yolu ile bu geçiş bir elektriksel yük toplanmasına (akış potansiyeline) neden olur ve elektrodializdeki elektrik akımının akışı su akışına neden olur. Aşağıdaki çizelgede ayırıcı membran süreçleri ve temel itici kuvvetler sunulmuştur.

Süreç	Membranin fonksiyonu	Öncelikli itici kuvvet
Ters osmoz	Suyun seçici transferi	Basınç
Ultrafiltrasyon	Moleküler boyut, biçim ve elastikiyet bazında seçicilik	Basınç
Elektrodializ	Seçici iyon tasinimi	Elektriksel potansiyel gradyan
Dializ	Seçici çözelti tasinimi	Konsantrasyon
Jel geçirirliiği kromatografisi	Yüksek moleküllü çözelti geçişinin engellenmesi	Konsantrasyon
Sivi geçirirliiği	Sivilerin seçici tasinimi	Konsantrasyon
Pil ayiricida ayirim	Kolloidler kalırken seçici iyon tasinimi	Elektriksel potansiyel gradyan
Elektrod ile oksijen saptanması	Depolarizasyonun kontrol hizi	Konsantrasyon kısmi basinci
Elektrod ile belirli iyon saptanması	Iyon kompleksinin seçici tasinimi	Konsantrasyon (aktivite)

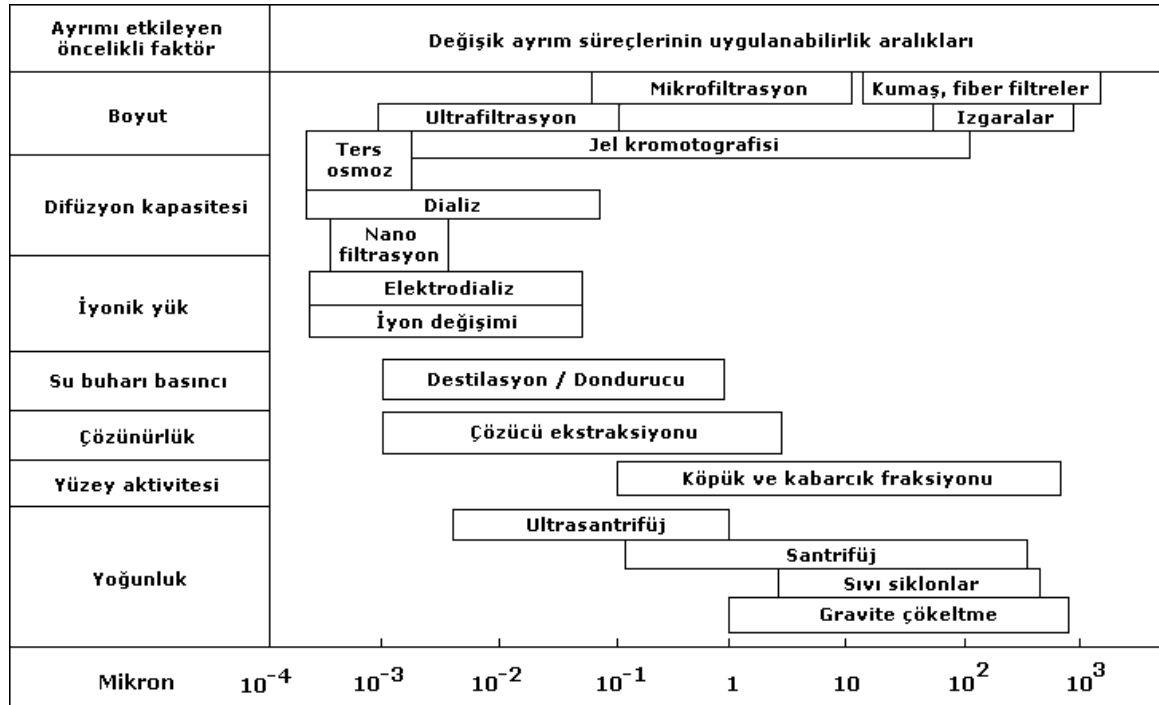
**Çizelge 1.4.** Ayirici membran süreçler ve temel itici kuvvetler

MR'lerin klasik reaktörlerle karşılaştırıldığında en dikkat çekici özelliği reaksiyon ve ayırmanın aynı anda gerçekleştirilmesidir. Reaksiyon ortamında üretilen bir yada birkaç ürün/yan ürün seçici geçirgen membran yardımıyla ortamdaki ayrılarak reaksiyon dengesinin sağa kaymasını sağlar; böylelikle dönüşüm artar. Bu proses verimliliğini de olumlu yönde etkiler [2 ve 3].

Membranların reaktör sistemine kattığı fonksiyonel özellikler şunlardır:

- Reaksiyon ortamından ürünlerin seçilerek ayrılması,
- Giriş akımındaki bir bileşenin reaksiyona girmeden uzaklaştırılması,
- Reaktanların kontrollü teması,
- Katalizörü tutma, içinde veya üzerinde sabitleme,
- Katalizör olarak görev yapma,
- Reaksiyon kabı gibi görev yapma,
- Isı aktarımına katkı,
- Sivi reaksiyon ortamını sabitleme [5].

Su ve atıksu arıtımında genelde kullanılan üç membran süreci vardır; ( a ) ters osmoz, ( b ) elektrodializ ve ( c ) ultrafiltrasyon. Elektrodializ tuzlu sulardan tuzun ayrılmasında kullanılır. Ters osmoz da aynı amaç için kullanılır. Ultrafiltrasyon düşük moleküler ağırlıklı tuzların uzaklaştırılmasında kullanılmaz, ama su içindeki makromoleküllerin uzaklaştırılmasında oldukça etkindir. Aşağıda, Şekil 1.17’ de çeşitli ayırma süreçlerinin kullanılan aralıkları verilmiştir [2 ve 3].

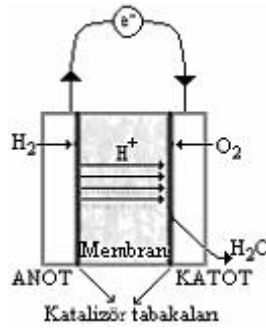


Şekil 1.17. Çeşitli ayırma süreçlerinin kullanılan aralıkları [2].

#### 1.2.4.10. Yakıt Hücreleri (FC)

Polimerik membranlar, arabalarda ve diğer önemli uzay ve askeri uygulamalarda kullanılabilen etkili ve ucuz yakıt hücrelerinin geliştirilmesinde önemli bir potansiyele sahiptir. Alkali, proton geçirici membran (PEM), doğrudan metanol, fosforik asit, eriyik karbonat ve kati oksit FC’ ler olmak üzere değişik FC’ler kullanılabilir. PEM’ in kullanıldığı bir yakıt hücresi Şekil 1.18’ de gösterilmiştir. Anotta hidrojen iyonize olur. İyonizasyonla üretilen elektronlar dış çevrim boyunca hareket ederler ve hidrojen iyonları oksijenle bir araya geldikleri katoda geçerler. Bu reaksiyon platin katalizörle hızlandırılır. Hidrojen iyonları katoda doğru bir polimerik membran boyunca yol alır ve burada su oluşturmak üzere

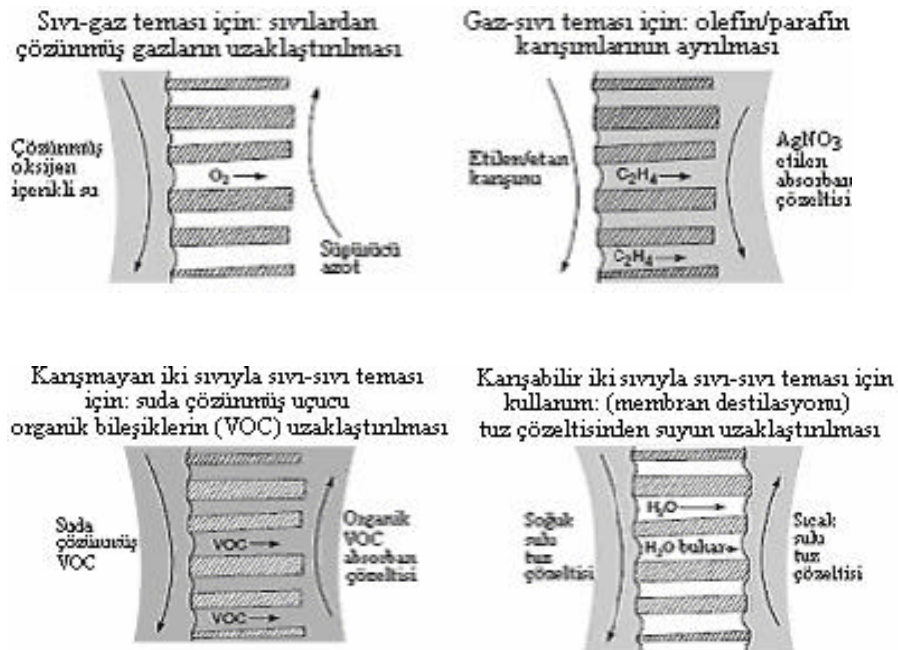
oksijenle birlesir. Nafyon benzeri perflorosulfonat ile FC' ler için etkili membranlar yapilabilmektedir.



**Sekil 1.18.** Bir FC' nin sematik gösterimi [2].

#### 1.2.4.11. Geçirgen Membran (MC) ve Membran Destilasyonu (MD)

Geleneksel sivi-sivi ekstraktörleri ve kolonlarda yasanan köpüklenme, emülsifiye olma, tasma gibi bazı güçlükler temas aracı olarak kullanılan MC uygulamalarında yasanmamaktadır. Kullanılan membranlar, bir bileşenin nispeten serbest geçişine izin verirken diğerine izin vermeyen engeller olarak hareket ederler. MC, membran ile iki faz arasında bir ara yüzey islevi görür, ancak permeantların membrandan geçişini kontrol etmez. Sekil 1.19' da MC' lerin kullanımına değişik örnekler verilmiştir.

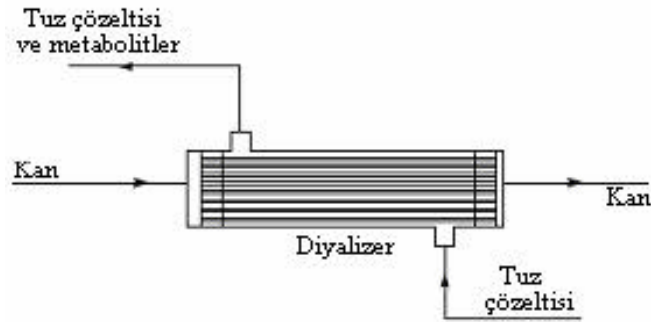


**Sekil 1.19.** MC örnekleri ve uygulamaları [2].

Basit sivi/gaz absorber/siyirici veya sivi/sivi ekstraktörlerle karsilastirildiginda MC'lerin en büyük avantajı hacim basına yüksek bir yüzey alanı vermesidir. Diğer bir avantajı, zit yönde akan fazların fiziksel ayırımını sağlayabilmeleridir. Dezavantajı, membran ara yüzeyinin dogasıyla ilgilidir. Membran aynı zamanda iki faz arasındaki tasınımaya engel teskil eder ve ayırma hizini yavaslatır. Bu tip proseslerde genellikle polisülfon, ya da polipropilen malzemedен imal edilen içi bos lif, ya da düz tabaka membranlardan yararlanılmaktadır. MC; fermentasyon, ilaç, atık suların islenmesi, yarı iletken üretimi, protein ekstraksiyonu ve atık gazdan uçucu bileşenlerin uzaklastırılması gibi uygulamalarda sivi-sivi ve gaz-sivi işlemleri için kullanılabilir. Bir sivi-sivi temas aracı uygulaması olan MD, destilasyon ve RO gibi geleneksel ayırma proseslerine düşük maliyet ve enerji tasarrufuyla alternatif oluşturan nispeten yeni bir teknolojidir. Diğer ayırma prosesleriyle karsilastirildiginda a) iyonların, makromoleküllerin, kolloidlerin, hücrelerin ve diğer uçucu olmayan maddelerin ayrılması, b) geleneksel destilasyondan daha düşük işletim sıcaklıkları, c) membran ve proses çözeltisi arasında indirgenmiş kimyasal etkileşim, d) daha az membran mekanik özellik gereksinimi, e) destilasyon prosesine göre indirgenmiş buhar boşlukları, f) basınç sürücülü membran proseslerine göre daha düşük işletim basıncı avantajlarına sahiptir.

#### **1.2.4.12. Diyaliz (D)**

Diğer bir membran ayırma prosesi diyaliz, endüstriyel olarak kullanılmamasına rağmen böbrek yetersizliği olan hastalardaki kandan toksik metabolitlerin uzaklastırılması gibi çok önemli bir işlevi vardır ve büyük ölçeklerde kullanılmaktadır. Zaman içerisinde birçok değişiklik geçiren D günümüzde yaklaşık 1 m<sup>2</sup>' lik membran alanına sahip modüller içinde içi bos lif membranlardan imal edilirler. D prosesi Şekil 1.20' de gösterilmiştir. İzotonik tuz çözeltisi, diyalizat, liflerin disından çapraz akımla pompalanırken, kan liflerin merkezinden sirküle ettirilir.



**Sekil 1.20.** Kandan üre ve diğer toksik metabolitleri uzaklaştırmak için kullanılan içi boş lif membranlı suni böbrek diyalizeri [2].

Kandaki üre, kreatinin ve diğer düşük molekül ağırlıklı metabolitler lif duvarından difüze olurlar ve tuz çözeltisiyle uzaklaştırılırlar. Ayırma için itici güç derişim gradyenidir. İşlem oldukça yavastır ve gerekli miktarda metabolitin uzaklaştırılması birkaç saatte gerçekleşir ve haftada bir veya iki kez tekrarlanması zorunludur. Diyalitik ayırmalar belirli şartlar altında çözünen ve membran arasındaki yüklerin geri itilmesi ile gerçekleşebilir. Buna Donnan diyalizi (DD) adı verilir. DD membranların belirli yüklü iyonların geçişini engellemesi esasına dayanır. D' nin bir başka türü de uçucu gazların bir sıvıdan bir diğerine aktarılması esasına dayanır ve gaz teması adını alır [2 ve 3].

#### 1.2.4.13. Donnan Diyaliz

Donnan diyaliz metodu ile iyon transferinde katyon ya da anyon seçici membranlar kullanılmaktadır. Donnan diyaliz metodunda iyonların membran içinden taşınımı, "Donnan Denge" şartları sağlanana kadar devam etmektedir (Ogumi ve ark., 1984; Ogumi ve ark., 1992). Donnan denge sabiti aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Ho ve ark., 1992).

$$K = \frac{(a_{il})^{1/z_i}}{(a_{ir})^{1/z_i}}$$

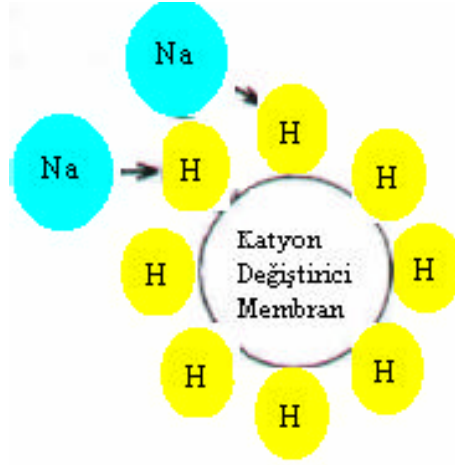
Burada;  $a_{il}$ , aktiviteyi,  $z_i$ , iyon değerliğini,  $l$  ve  $r$  membranın her iki yanındaki (sağ ve sol) çözeltileri,  $K$  ise donnan denge sabitini göstermektedir. Bu eşitlik, membrandan geçen her hareketli iyonuna uygulanabilir. Sonuç olarak;  $K$  sabiti, geçirgen olan iyonik türlerin ve verilen belli bir yükteki bütün iyonların denge

sartları sağlanana kadar taşınma işleminin devam edeceğini göstermektedir. Donnan dializ mekanizması oldukça basittir. Bir donnan dializ ünitesinde, ara bölmeye membran olarak katyon ya da anyon değiştirici membran yerleştirilmiştir. Membran, yapısında hem sabit bir yüke hem de hareketli bir karşıt yüke sahiptir.

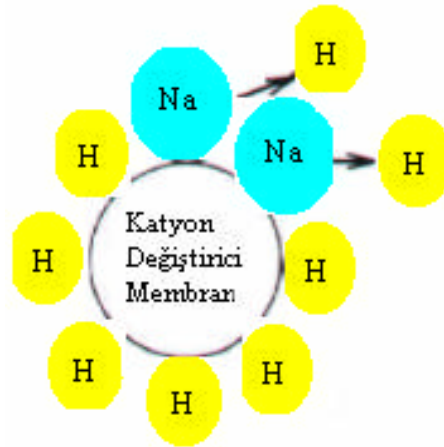
Membranın sol tarafında, besleme çözeltisi dediğimiz, ayırmak istenilen iyonlardan oluşan bir çözelti, sağ tarafında da alıcı çözelti dediğimiz, ayırmak istediğimiz iyonların geçtiği bir çözelti bulunmaktadır. Bir katyon ayırdığımızı düşünürsek, besleme çözeltisindeki katyon, sabit negatif yük ile birleştirilmiş hareketli membran katyonu ile yarışır. Önce katyon membrana bağlanır, sonra donnan potansiyel etkisi ile membrandan geçerek alıcı tarafa taşınır. Böylece membran içindeki hareketli iyonların toplam sayısı her zaman sınırlıdır. Burada membran yüzeyi ve çözelti arasında hem farklı değerlikteki iyonlar hem de konsantrasyon etkisinden dolayı bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Donnan denge şartları sağlanana kadar bu taşınma ve potansiyel farklılığı devam etmektedir.

Besleme ve alıcı çözeltiler arasında ayırma, kayıp olmadan yani çevreden yalıtılmış kapalı bir sistemde yapılmaktadır. Bu süreçte, katyonlar negatif yüklü katyon değiştirici membran içinden, anyonlarda pozitif yüklü anyon değiştirici membran içinden kolaylıkla taşınırlar. Donnan dializ metodundaki taşınma işlemi Kir (2002) tarafından bir örnekle açıklanmıştır. Kir (2002)'a göre, SA3S homojen katyon değiştirici membran polisülfon yapıda ve  $-SO_3^-$  şeklindedir. Söz konusu membran, 1 M HCl içinde bekletildiği zaman  $-SO_3H$  formuna dönüşür. Yani, katyon değiştirici membran olur.

Ayırma işlemi sırasında meydana gelen olaylar sırası ile Şekil 1.21 – 1.22' de, katyon değiştirici membrandan iyonların taşınmasının genel gösterimi ise Şekil 1.23' te verilmiştir.

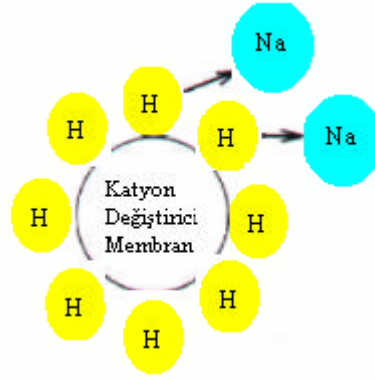


**Sekil 1.21. I. Basamak;** Besleme çözeltilisindeki metalin membrana doğru hareketi[3].

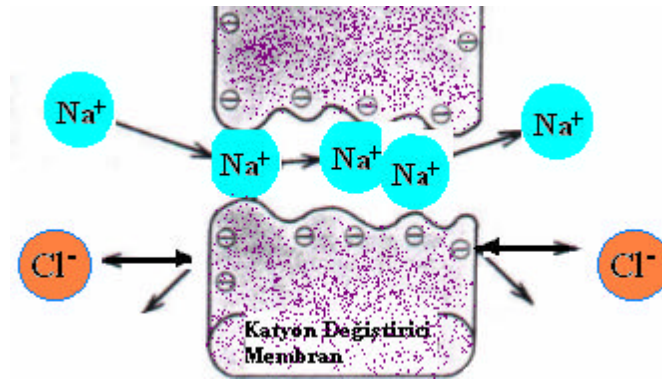


**Sekil 1.22. II. Basamak;** Besleme çözeltilisindeki metalin (kasyon) membrandaki sabit yüklü gruba bağlanması[3].





**Sekil 1.23.** *III. Basamak*; Donnan potansiyel etkisi ile kationun, membrandan ayrılarak alıcı tarafa geçmesi (Aynı anda  $H^+$  iyonlarının da besleme çözeltisi tarafına geçer. Bu karşılıklı geçişler donnan dengesi sağlanana kadar devam eder) [3].



**Sekil 1.24.** Kasyon değiştirici membrandan iyonların taşınmasının genel gösterimi [3].

### 1.2.5. Hibrid Membran Prosesleri

Membran teknolojileri; yüksek seçicilik, düşük enerji tüketimi, ortalama bir maliyet-performans oranı ve modülerlik gibi avantajlar getirmelerine rağmen bazı sınırlamalar içermektedir. Örneğin, atık suyun islenmesi için tasarlanan bir membran sistemi suyun osmotik basıncı, viskozitesi, sıcaklığı ve askıda kati maddelerin derişimiyle sınırlanır. Bundan dolayı çoğu durumda, bir membran prosesiyle

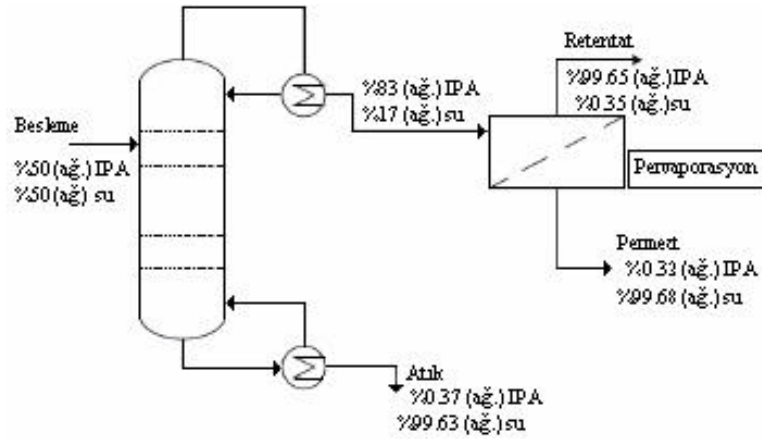
birlikte geleneksel bir prosesi içeren (MCH), ya da bir membran prosesiyle yine başka bir membran prosesinden oluşan (MMH) membran bazlı hibrid prosesler kullanılmaktadır. Hibrid membran prosesleri düşük sermaye ve üretim maliyeti gerektiren ve daha ilimli işletme koşulları çerçevesinde enerji tasarrufu sağlayan proseslerdir. Bu tip avantajlarının yanı sıra hibrid membran prosesleriyle, geleneksel proseslerle ayrılması zor veya imkansız karışımların ayrılması mümkün olabilmektedir. MMH prosesleri ise, bir membran prosesininin kullanılmasının yetersiz kaldığı ve problemin çözümü için yine bir başka membran prosesiyle birlikte kullanılmasının zorunlu olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Bazı hibrid membran prosesleri Çizelge 1.5’de verilmektedir.

Hibrid Proses	Proses 1	Proses 2
MCH	Destilasyon Esterleşme Fermentasyon L-L faz ayrımı Biyolojik oksidasyon Hava-sıyırma Buharlaşma Basınçlı, salınlı adsorpsiyon (PSA) Flokülasyon Toz aktif karbon (PAC)	Pervaporasyon Buhar permeasyonu Membran gaz ayırma (MGS) Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Ters osmoz Membran destilasyonu Membran biyoreaktör (MBR)
MMH	Membran destilasyonu Elektrodializ Nanofiltrasyon Pervaporasyon	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon

**Çizelge 1.5.** Bazı hibrid membran prosesleri [2].

### 1.2.5.1. Membran-Geleneksel Hibrid (MCH) Prosesleri

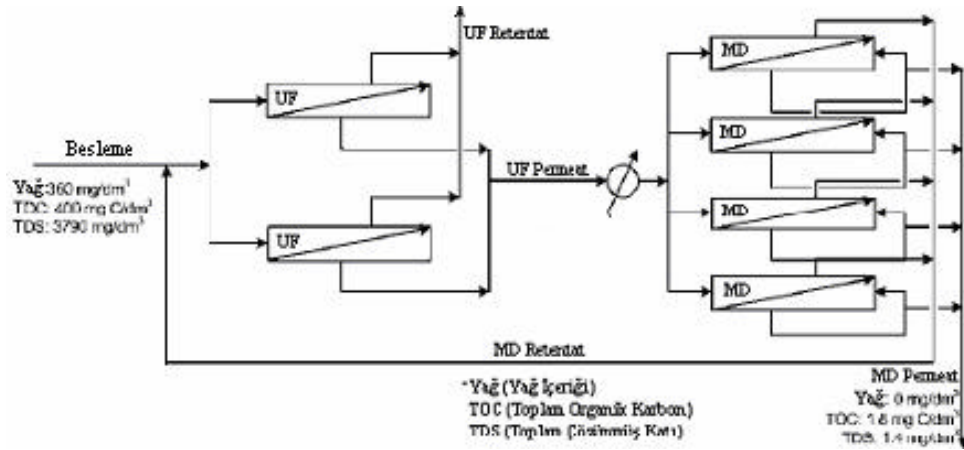
Geleneksel proseslerin tasarımı ve maliyet kestirimi üzerine yapılan çalışmaların dayanığında özellikle MCH prosesleriyle ilgili olarak membran proses testleri, farklı hibrid konfigürasyonları, sistem optimizasyonu ve ekonomik hesaplamalar gibi birçok çalışmayapılmıştır. Şekil 1.25’de verilen pervaporasyon ve destilasyon içeren bir MCH prosesi bu tip uygulamalara örnek olarak verilebilir. Seramik membran kullanılan bu süreçte geleneksel prosese göre % 49 daha düşük toplam maliyet ve % 48 enerji tasarrufu sağlanmaktadır.



**Sekil 1.25.** Seramik membranların kullanıldığı destilasyon-pervaporasyon hibrid sistemi [3].

### 1.2.5.2. Membran-Membran Hibrid (MMH) Proses Uygulamaları

Bazı MMH prosesleri daha yüksek verimlilik ve üretkenlik getirmeleri nedeniyle geleneksel proseslerin yerini almıştır. MCH prosesleriyle karşılaştırıldığında MMH prosesleriyle ilgili bilgiler sınırlı olmasına rağmen bu konuyla ilgili araştırma ve endüstriyel uygulama sayısı hızla artmaktadır. Şekil 1.26'da yağlı atık suyun hibrid bir UF-MD prosesine işlenmesi sematik olarak gösterilmiştir. Sistem, poliviniliden florid membran içeren borusal bir UF modülü ve polipropilen membran içeren kapiler bir MD' den oluşmaktadır. Burada gösterilen MMH prosesinin UF biriminden çıkan permeat çok az yağ içermekte, daha sonra kullanılan MD işlemiyle atık sudan yağ tamamen uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca, toplam organik karbon (TOC) ve toplam çözünmüş kati (TDS) değerlerinde çok yüksek bir düşüş meydana gelmektedir.



**Sekil 1.26.** Yağlı atık suyun islenmesinde kullanılan UF-MD hybrid prosesinin sematik gösterimi [3].

## 1.2.6. Sodyum Sülfat

### 1.2.6.1. Tanım ve Sınıflandırma

Sodyum sülfat nötr bir tuzdur ve doğal kaynaklardan (göl ve deniz suları), tabii minerallerden, yeraltından ve kimyasal proseslerden yan ürün olarak üretilmektedir. Anhidr sodyum sülfat beyaz kristal yapıda, kristal sodyum sülfat, seffaf kristaller şeklindedir. Saf Glauber tuzu teorik olarak % 44  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içerir. % 56 kristal suyu oluşturur ve 10 mol kristal suyu içerir. Sodyum sülfat içeren cevherlerin çeşitli ünit operasyon ve proseslerle zenginleştirilmesi gerekir. Bazı durumlarda deterjan ve tekstil sanayiinde  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  olarak da kullanılmaktadır. Sodyum sülfat üretim kaynakları ve yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadır. Doğada baslıca mineralleri mirabilit, glauberit, tenardit, astrakonit ve jöveit'dir. Göl sularından üretilen sodyum sülfat cevheri glauber tuzu şeklinde ve kristal yapıdadır.

*Doğal Sodyum Sülfat Mineralleri:*

Mirabilit veya Glauber tuzu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ )

Tenardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Glauberit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ )

Bloedit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ )

- a) Kristal Sodyum Sülfat : ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 10 \text{H}_2\text{O}$ ) % 42-44  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  olup, hegzagonal sistemde iri seffaf kristaller seklindedir.
- b) Anhidr Sodyum Sülfat : Saltcake sodyum sülfat ortalama % 96  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içermekte olup, beyaz Anhidr Kristalleri veya toz halindedir. Bulk dansitesi 1.20-1.50 gr/m<sup>3</sup> arasında degisir.
- c) Hafif Tip Sodyum Sülfat : % 98  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren parlak beyaz toz halinde, yoğunluğu 0.5-0.7 gr/m<sup>3</sup> arasında degisir.
- d) Rafine Agir Tip Sodyum Sülfat : % 99.5 sodyum sülfat içerir, akici beyaz kristaller halindedir ve yoğunluğu 1.4-1.6 gr/m<sup>3</sup> dür.

#### **1.2.6.2.Tüketim Alanlari**

Tüketim Japonya ve Fransa'da büyük ölçüde azalma göstermistir. Aynı sekilde Avusturya, Almanya, Hong-Kong, İtalya, Portekiz, İspanya ve Türkiye'de de azalma göstermistir. Bunun enbüyük nedeni süper konsantre deterjanlarda meydana gelen talep ve tüketim artislaridir. Yalnız Meksika'da oldukça önemli bir sodyum sülfat artisi gözlenmistir. ABD, Orta Amerika ve Karayiplerde yapılan fiyat kontrolleri süper konsantre deterjanlarda üretim azalmalari getirmis ve bu da sodyum sülfatin deterjan endüstrisindeki rolünü korumustur. Önümüzdeki yıllarda sodyum sülfat tüketiminde daha fazla bir azalma teleffuz edilecektir. Ancak kısmi talep artisleri olabilecekse de genel anlamda uzun yıllar sodyum sülfat tüketiminde düşme trendi yasanacaktır.

#### **1.2.6.3. Sodyum Sülfat Tüketimindeki Degisiklikler**

En büyük sodyum sülfat pazarlarından biri olan Amerika'da bile sodyum sülfat tüketimindebüyük bir gerileme vardır. Tüketim 1991 yılı itibariyle 1.57 milyon tondan 0.7 milyon tonun altına düşmüştür. Aynı sekilde kagit endüstrisi tüketiminde

de gözle görülen düşme meydana gelmiştir. Finlandiya'da kâğıt endüstrisindeki sodyum sülfat kullanım azalması sonucu Finlandiya dış satıma yönelmiştir. Ancak kükürt ve sodyum hidroksit fiyatlarındaki yükseliş trendi, sodyum sülfatın tekrar kâğıtsanayinde kullanım miktarlarını arttırmaya başlamıştır.

#### 1.2.6.4. Üretim

A- Doğal kaynaklardan yapılan üretim yan ürüne göre daha kalitelidir.

B- Yan Ürün Üretimleri

Bundan başka, Rayon - Nadicromat  $K_2SO_4$  - Manniteim (proses) Pigment - Nitrat – Resancinal vb. daha birçok sanayide yan ürün olarak elde edilmektedir.

*A- Doğal kaynaklardan yapılan üretim :*

a) Glauber Tuzu (kristal sodyum sülfat üretimi ve rafine sodyum sülfat üretimi) : Burada kristal sodyum sülfat yıkanarak bazı safsızlıklardan (çamur, yapışık NaCl, Mg, Ca tuzları gibi) ayrılır. Eriyik haline getirilir. 3 tesirli vakum evaporatif kristalizatöründe anhidr kristalleri şekline dönüştürülür. Santrifüjledikten sonra, akışkan yataklı kurutucuda kurutulur.

b) Glauberit ve Tenardit'ten hareket edilir. % 67  $Na_2SO_4$  , % 19  $CaSO_4$  -% 12 toprak içeriğinden dissolüsyon yöntemiyle eritilir. Sodyum sülfat vakum kristalizatörlerinde Glauber tuzu olarak alınır ve daha sonra bu ürün 3 tesirli evaporatif kristalizasyonu ile rafine sodyum sülfat haline getirilir.

*B- Yan Ürün Olarak Üretim :*

a) Sodyum Bikromat yan ürünü: Krom cevherinin soda ile veya soda ve kireçtasi ile yüksek sıcaklıkta döner reaksiyona sokulması ile sodyum bikromat elde edilir. Daha sonra sodyum kromatin asitlendirilmesi ile (sülfirik asit ile) sodyum bikromat ve yan ürün olarak da sodyum sülfat oluşur. Bu sodyum sülfattaki safsızlıklar ayrı bir operasyona tabii tutulmadığı durumda, sodyum sülfatin rengi açık kirli sarı olmakta ve kullanım sahası olamamaktadır.

b) Suni Ipek (Rayon ve Asetat ipligi) yan ürünü: Asetat ipligi üretimi esnasında banyo suyunda çinko asetat ile birlikte sodyum sülfat tesekkül etmektedir. Sodyum sülfatin kristalizasyonu ile elde edilen kristal sodyum sülfatin ( $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{ H}_2\text{O}$ ) eritilmesi ve vakum altında evaporatif kristalizasyonu ile rafine sodyum sülfat elde edilmektedir.

c) Amonyum Klorür yan ürünü: Amonyum sülfatin sodyum klorür ile reaksiyonu sırasında

amonyum klorür (nisadir) ve sodyum sülfat tesekkül eder. Kristalizasyon ile sodyum sülfat ayrılır ve safsızlıklarından arındırılarak anhidr sodyum sülfat üretilir. Tasfiye edilmemesi durumunda amonyum tuzları ve sodyum klorür içerdigi için kullanılamaz.

d) Diğer yan ürün prosesleri:

- 1- Borik asit üretimi
- 2- Formik asit üretimi
- 3- Hidrolik asit üretimi
- 4- Stronsiyum karbonat üretimi
- 5- Lityum karbonat üretimi
- 6- Askorbik asit üretimi

### 1.2.7. Bor

Bor, periyodik tabloda **B** simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor tabiiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiminin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalleşen bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [6, 22, 23, 25].

Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir.

#### 1.2.7.1. Atomik Yapısı

? Atomik Çapı	: 1.17Å
? Atomik Hacmi	: 4.6cm <sup>3</sup> /mol
? Kristal yapısı	: Rhombohedral
? Elektron Konfigürasyonu	: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>
? İyonik Çapı	: 0.23Å
? Elektron Sayısı (yüksüz)	: 5
? Nötron Sayısı	: 6
? Proton sayısı	: 5
? Valans Elektronları	: 2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>

#### 1.2.7.2. Kimyasal Özellikler

? Elektrokimyasal Esdeğer	: 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

### 1.2.7.3. Fiziksel özellikler

- ? Atomik Kütle : 10.811
- ? Kaynama Noktası : 4275K 4002°C 7236°F
- ? Termal Genleşme Katsayısı : 0.0000083cm/cm/°C (0°C)
- ? Kondüktivite :
- ? Elektriksel :  $1.0E^{-12} 10^6/cm \Omega$
- ? Termal : 0.274 W/cmK
- ? Yoğunluk : 2.34g/cc @ 300K
- ? Görünüş : Sari-Kahverengi ametal kristal
- ? Elastik Modülü :
- Bulk : 20/GPa
- ? Atomizasyon Entalpisi : 573.2 kJ/mole @ 25°C
- ? Füzyon Entalpisi : 22.18 kJ/mole
- ? Buharlaşma Entalpisi : 480 kJ/mole
- ? Sertlik :
- Mohs : 9.3
  - Vickers : 49000 MN m<sup>-2</sup>
- ? Buharlaşma İsi : 489.7kJ/mol
- ? Ergime Noktası : 2573K 2300°C 4172°F
- ? Molar Hamci : 4.68 cm<sup>3</sup>/mole
- ? Fiziksel Durumu : (20°C & 1atm): Kati
- ? Spesifik İsi : 1.02J/gK
- ? Buhar Basıncı : 0.348Pa@2300°C

### **1.2.8. Bor Madenciliginde Önemli Tarihler ve Türkiye' de Bor Madenciliginin Tarihçesi**

Insanlar element borla bu yüzyilin baslarında tanışmış olmalarına rağmen bilesiklerinden binlerce yıldır yararlanmaktadır. Mısırlıların, Babillilerin, Mezopotamya uygarlıklarının ve Çinlilerin boraks kullandıklarına dair kayıtlar vardır. Avrupa'ya 13. yüzyılda Marko Polo tarafından getirilmiş, Avrupa'daki ilk bor oluşumuna ise 1827 yılında İtalya'da rastlanmıştır. Güney Amerika'da bor minerallerinin keşfi 1850' li yıllara rastlanmaktadır. Türk bor yatakları ise ilk çağlardan bu yana bilinmelerine rağmen ilk olarak 19. yüzyilin ortalarından sonra ciddi olarak ele alınmışlardır. Fakat bu yataklar çok uzun yıllar yabancı şirketler tarafından işletilmiş ve ancak 1935 yılında MTA ve Etibank'ın kurulmasından sonra kıymetleri ve büyüklükleri anlaşılmaya başlanmıştır. Daha sonraları 1950' de Bigadiç'de ve 1956'da Emet'de kolemanit yatakları bulunmuş, 1958'de Emet'deki, 1968'de de eskiden beri bilinen Kirka-Sarikaya'daki yataklar Etibank'a devredilmiştir. 1979'daki devletleştirme ile tüm bor yataklarının işletme imtiyazı Etibank'a verilmiştir. ABD'de bor mineralleri ilk olarak 1864'de San Fransisko'daki kuru göllerden üretilmeye başlanmış, ilk tıncal oluşumuna 1872'de Nevada'da rastlanmıştır. 1887'de Calico'da kolemanit bulunmuş ve 1925'de Kaliforniya'nın Kern ilinde ABD'deki en büyük boraks oluşumu olan Kramer (Boron) yatağı keşfedilmiştir. ABD ve Türkiye bugün bu yataklardan yaptıkları üretimlerle toplam dünya üretiminin % 90' ini karşılamakta ve dünya bor pazarında rekabet etmektedirler.

**1702** Borik Asit'in ilk kez İtalya'da laboratuvar ölçeğinde üretimi

**1830** İtalya'da ilk borik asit üretimi

**1852** Sili'de ilk ticari bor madeni işletmeciliği

**1861** İlk Osmanlı Maden Yasası

**1864** Kaliforniya'da ilk ticari bor üretimi

**1865** Aziziye / Susurluk bölgesindeki pandemit adlı kalsiyum boratın işletme hakkının Compaigne Industrielle Desmazures şirketine verilmesi, böylelikle Türkiye'

de ilk bor madenciliginin başlaması şirketin Türkiye orijinal madeni kullanarak Fransa'da bir boraks rafineri tesisi kurması,

**1872** Nevada ve Kaliforniya'da ilk üleksit cevherinin bulunması ve üretimin başlaması

**1881** Death Valley Boraks rezervinin bulunması

**1885** Borate / Kaliforniya bor rezervinin bulunması "Twenty Mule Team" yıllarının başlangıcı

**1887** Compaigne Industrielle des Mazures' e Aziziye rezervi işletme hakkının 50 yıllık süre ile verilmesi

**1887** Sultançayır rezervinin Charles Hanson & Co. Şirketi tarafından işletmeye alınması

**1887** İngiltere' de kurulan The Borax Company şirketinin Compaigne Industrielle des Mazures Aziziye rezervinde çoğunluk hissesini alması

**1899** Borax Consolidated Limited (BCL) şirketinin kurulması

**1899** Desmazures' e ait sahaların BCL tarafından alınması

**1913** Kramer Bor yataklarının bulunması

(I. Dünya savaşı yılları, ABD 110.000 t/y boraks ile dünyanın en büyük üreticisi idi)

**1935** Türkiye' de maden arama ve işletme faaliyetlerini yapmak üzere Etibank ve MTA'nin kurulması

**1951** Bigadiç Kolemanit rezervlerinin özel şirketler tarafından işletilmeye başlanması

**1954** BCL' in Türkiye' deki madencilik faaliyetlerini geliştirmek amacıyla Türkiye Boraks Madencilik A.Ş.'ni kurması

**1954** Sultançayırı maden ocagının kapatılması

**1958** Etibank Emet yataklarından ilk cevherin üretimi

**1959** Türkiye' nin ilk cevher ihracatı

**1960** Türk Boraks Madencilik A.S. ve Türk ortakları tarafından Kirka Sodyum Borat yataklarının bulunması

**1964** Etibank' in 20.000 t/y boraks dekahidrat kapasiteli ilk tesisinin işletmeye alınması

**1968** Etibank' in 6.000 t/y kapasiteli ilk borik asit tesisinin devreye alınması

**1968** Bakanlar Kurulu kararı ile Türk Boraks Madencilik A.S. nin tüm maden arama ve işletme haklarının Etibank' a devri

**1975** Bandırma Sodyum Perborat Tesisinin İşletmeye Alınması

**1978** 2172 sayılı yasa ile Bor rezervlerinin tüm madencilik ve işletme haklarının Etibank' a verilmesi

**1984** Kirka I. Bor Türevleri Tesisinin işletmeye alınması

**1987** Bandırma II. Borik Asit Tesisinin işletmeye alınması

**1996** Kirka II. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması

**2001** Kirka III. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması

**2004** Emet Borik Asit Tesisinin devreye alınması

**1702** Borik Asitin ilk kez İtalya' da laboratuvar ölçeğinde üretimi

**1830** İtalya' da ilk borik asit üretimi

**1852** Sili' de ilk ticari bor madeni işletmeciliği

**1861** İlk Osmanlı Maden Yasası

**1864** Kaliforniya' da ilk ticari bor üretimi

**1865** Aziziye/Susurluk bölgesindeki pandemit adli kalsiyum boratin işletme hakkının Compaigne Industrielle Desmazures şirketine verilmesi, böylelikle Türkiye’ de ilk bor madenciliginin başlaması şirketin Türkiye orijinli madeni kullanarak Fransa’da bir boraks rafineri tesisi kurması,

**1872** Nevada ve Kaliforniya’da ilk üleksit cevherinin bulunması ve üretimin başlaması

**1881** Death Valley Boraks rezervinin bulunması

**1885** Borate / Kaliforniya bor rezervinin bulunması “Twenty Mule Team” yıllarının başlangıcı

**1887** Compaigne Industrielle des Mazures’ e Aziziye rezervi işletme hakkının 50 yıllık süre ile verilmesi

**1887** Sultançayır rezervinin Charles Hanson & Co. Şirketi tarafından işletmeye alınması

**1887** İngiltere’de kurulan The Borax Company şirketinin Compaigne Industrielle des Mazures Aziziye rezervinde çoğunluk hissesini alması

**1899** Borax Consolidated Limited (BCL) şirketinin kurulması

**1899** Desmazures’ e ait sahaların BCL tarafından alınması

**1913** Kramer Bor yataklarının bulunması

( I. Dünya savaşı yılları, ABD 110.000 t/y boraks ile dünyanın en büyük üreticisi idi)

**1935** Türkiye’de maden arama ve işletme faaliyetlerini yapmak üzere Etibank ve MTA’nin kurulması

**1951** Bigadiç Kolemanit rezervlerinin özel şirketler tarafından işletilmeye başlanması

**1954** BCL’ in Türkiye’ deki madencilik faaliyetlerini geliştirmek amacıyla Türk Boraks Madencilik A.S. ni kurması

**1954** Sultançayiri maden ocaginin kapatilmasi

**1958** Etibank Emet yataklarından ilk cevherin üretimi

**1959** Türkiye' nin ilk cevher ihracati

**1960** Türk Boraks Madencilik A.S. ve Türk ortaklari tarafından Kirka Sodyum Borat yataklarinin bulunmasi

**1964** Etibank'in 20.000 t/y boraks dekahidrat kapasiteli ilk tesisinin isletmeye alinmasi

**1968** Etibank' in 6.000 t/y kapasiteli ilk borik asit tesisinin devreye alinmasi

**1968** Bakanlar Kurulu karari ile Türk Boraks Madencilik A.S.nin tüm maden arama ve isletme haklarinin Etibank' a devri

**1975** Bandirma Sodyum Perborat Tesisinin Isletmeye Alinmasi

**1978** 2172 sayili yasa ile Bor rezervlerinin tüm madencilik ve isletme haklarinin Etibank'a verilmesi

**1984** Kirka I. Bor Türevleri Tesisinin isletmeye alinmasi

**1987** Bandirma II. Borik Asit Tesisinin isletmeye alinmasi

**1996** Kirka II. Boraks pentahidrat tesisinin isletmeye alinmasi

**2001** Kirka III. Boraks pentahidrat tesisinin isletmeye alinmasi

**2004** Emet Borik Asit Tesisinin devreye alinmasi [6, 15, 16, 17, 22, 23, 24, 25].

### **1.2.9. Rezervler**

Dünya bor rezervlerine iliskin kesin veriler elde etmek son derece güçtür. Yapilan her yeni arama ve her yeni sondaj rezerv degerlerini biraz daha artirmaktadir. Dolayisiyla yayinlanan her yeni veri bir öncekini tutmamaktadır.

Bunun yanısıra her ülke kendi rezervleri için oldukça iyimser rakamlar ileri sürerken diğerlerinin için tutucu davranmaktadır. Bu nedenle farklı kaynaklardan alınan veriler karşılaştırılmış ve gerçeğe yakın bir rezerv çizelgesi oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla Mineral Facts and Problems, Industrial Minerals and Rocks ve Etibank kayıtları incelenmiş ve düzeltilmiş rezerv değerleri Çizelge 1.6' de verilmiştir. Bu arada Türkiye bor rezervlerinin bölgelere göre dağılımında Çizelge 1.7' de görülmektedir.

Ülke	Türkiye	ABD	G.Amr.	SSCB	Çin	Toplm.
Rezerv	515,5	230	100	150	40	1035
%	49,8	22,2	9,7	14,5	3,8	100,0

**Çizelge 1.6.** Düzenlenmiş Dünya Bor Rezervleri Tablosu (milyon ton  $B_2O_3$ ) [26].

Bölge	Rezerv (TLivönan)	%	Tenor (% $B_2O_3$ )	Rezerv ( $B_2O_3$ )
Bigadiç-Balıkesir	657	36,4	30-40	197 - 263
Kırka-Eskişehir	520	28,8	25-26	130 - 135
Emet-Kütahya	620	34,4	30-40	186 - 248
Kestelek-Bursa	8	0,4	30-35	2,5- 2,8
Toplam	1805	100,0		515,5-648,8

**Çizelge 1.7.** Türkiye Bor Rezervleri (milyon ton) [26].

## **1.2.10. Bor Ürünleri**

### **1.2.10.1. Ham Bor Ürünleri**

- ? Üleksit
- ? Tinkal
- ? Kolemanit
  - Hisarcik
  - Espey
  - Kestelek
  - Bigadiç
- ? Ögütölmüs Kolemanit

### **1.2.10.2. Rafine Bor Ürünleri**

- ? Borik Asit
- ? Boraks Pentahidrat
- ? Boraks Dekahidrat
- ? Etibor-48
- ? Sodyum Perborat Tetrahidrat
- ? Sodyum Perborat Monohidrat
- ? Susuz Boraks

### **1.2.10.3. Kısa Vadede Üretilmesi Planlanan Bor Ürünleri (Özel Bor Kimyasalları)**

- ? Susuz Borik Asit
- ? Disodyum Oktaborat Tetrahidrat
- ? Çinko Borat



### 1.2.11. Tüketim ve Ticaret

Bor mineralleri degisen oranlarda  $B_2O_3$  içeren minerallerdir. Bor minerali rezervleri dünyada baslica üç kusakta olusmustur.

- ABD' nin Güneybatı bölgesi Mojave Çölü
- Güney-Orta Asya Alp Kusagi (Türkiye dahil)
- Güney Amerika And Kusagi

Çesitli dogal bor mineralleri arasında ticari önemi olanlar;

Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
<b><u>Tinkal</u></b>	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Probertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$
<b><u>Üleksit</u></b>	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$
<b><u>Kolemanit</u></b>	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$
Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$
Inyoit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$
Inderit	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$
Asarit	$Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$
Datolit	$Ca_2B_2Si_2O_9 \cdot H_2O$
Sassolit (dogal borik asit)	$B(OH)_3$

**Çizelge 1.8.** Ticari Öneme Sahip Baslica Bor Mineralleri [23].

**Tinkal:** Dünyada en yaygın bulunan bor mineralidir. US Borax tarafından Boron/ Kaliforniya ve Tincalayu / Arjantin’de işletilmekte olan yatakların temel minerali tinkaldır. Dünyanın en büyük tinkal rezervi ise Türkiye’ de Kirka/ Eskisehir’ de bulunmaktadır.

**Kernit:** Boron / Kaliforniya’ da bulunan önemli miktardaki Kernit US Borax tarafından burada bulunan rafinasyon tesislerinde işlenmektedir.

**Kolemanit:** Çeşitli kalsiyum borat oluşumları arasında en önemlisi kolemanittir. Dünyanın en büyük kolemanit yatakları Türkiye’de bulunmaktadır. Death Valley/ ABD’ de de halen işletilmekte olan bir kolemanit oluşumu mevcuttur.

**Üleksit:** 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 Üleksitin rezervleri bulunmaktadır. Güney Amerika And dağlarında ve Çin’ de de üleksit yatakları vardır.

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

**Hidroborasit:** Arjantin’ de kolemanit ile birlikte hidroborasit oluşumu da bulunmakta ve ağırlıklı olarak seramik sanayinde kullanılmaktadır.

**Szajbelite (Asharite):** Bu mineral oluşumu ağırlıklı olarak Kazakistan’ da bulunmaktadır.

**Göl Suları:** Okyanus ve deniz sularında da belirli bir miktarda bor bulunmaktadır. Deniz suyu ortalama 4.6 ppm civarında bor içermektedir. Kaliforniya Searles Lake suyu bugüne kadar bor üretiminde kullanılan tek su kaynağı olarak bilinmektedir. Bunun nedeni sadece içerdiği bor miktarı değil (mevcut rezervlerin 3000 ppm olduğu belirtilmektedir) aynı zamanda diğer minerallerin de ekonomik olarak geri kazanabilir miktarlardaki varlığıdır.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında 885 milyon ton olan dünya toplam bor rezervi ve ülkelere göre dağılımı aşağıdaki tabloda belirtilmektedir (Çizelge 1.9).

Ülke	Toplam Rezerv	%
Türkiye	563.000	64
ABD	80.000	9
Rusya	100.000	11
Çin	36.000	4
Sili	41.000	4
Bolivya	15.000	2
Peru	22.000	3
Arjantin	9.000	1
Kazakistan	15.000	2
TOPLAM	885.000	100

**Çizelge 1.9.** Dünya Toplam Bor Rezervleri (000t B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [23].

### 1.2.12. Bor Ürünleri Üretimi

Genellikle açık ocak madenciliği ile yapılan ham bor ürünleri üretimi basit olarak;

Açık Ocak Madenciliği

?

Kırma

?

Yıkama

?

Eleme

?

Konsantre Cevher

asamaları ile ifade edilebilir.

Rafine ürün üretimi için ise temel olarak aşağıdaki işlemler uygulanır;

### **Konsantre Cevher**

Çözme (Borik Asit ve Sodyum perborat üretimleri için reaksiyon)

Filtrasyon

Kristalizasyon

Santrifüj

Kurutma

(Torbalama)

Rafine Ürün

Asagidaki basit sematik anlatimda da görülecegi gibi; herhangi bir rafine bor ürününü herhangi bir tabii bor kaynagindan elde etmek mümkündür.

### Göl Sulari (BRINES), TINKAL, KERNIT

Rafine Sodyum Boratlar-----> + NaOH Perboratlar

Ergitme

Susuz Boraks

### TINKAL, KERNIT, ULEKSIT, KOLEMANIT, ASHARIT, DATOLIT

Asit ile Reaksiyon

Borik Asit

Ergitme, Kalsinasyon

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ABD' de bor mineralleri üretimi;

- Açık Ocak
- Yeraltı Madenciligi

- Göl Sularından üretim

yöntemleri ile yapılmaktadır.

US Borax tarafından işletilen Boron / Kaliforniya rezervlerinde tinkal ve kernit açık ocak yöntemi ile üretilmekte ve tamamı aynı bölgedeki tesislerde rafine ürün üretiminde kullanılmaktadır.

ABC (American Borate Company) tarafından işletilmekte olan Billie Mine' da yeraltı işletmeciliği ile ağırlıklı olarak kolemanit ve bir miktar üleksit-probertit üretimi yapılmaktadır.

Searles Lake sularından çözelti madenciliği yöntemi ile bor ürünlerinin rafine ürün olarak kazanımı ise IMC Chemicals tarafından gerçekleştirilmektedir.

Türkiye' de üretilen bor mineralleri tinkal, kolemanit ve üleksittir.

Bunlardan Kirka' da bulunan ve dünyanın en büyük rezervi kabul edilen tinkal, yine Kirka' daki 3 adet boraks pentahidrat tesisi ile Bandırma' da bulunan boraks dekahidrat + boraks pentahidrat tesisi ve sodyum perborat tesisinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Bigadiç, Emet ve Kestelek' te bulunan Kolemanit rezervleri dünyanın en büyük rezervleridir. Üleksit ise Bigadiç ve Kestelek'te önemli miktarlarda bulunmaktadır. Kolemanit borik asit tesislerinde hammadde olarak kullanılmakta ayrıca öğütülmüş olarak da satışı yapılmaktadır. Türkiye aynı zamanda dünyanın en büyük ham cevher üreticisi ve ihracatçısı konumundadır.

Türkiye' de mineral işleme ve rafine ürün üretimi,

<u>Tinkal</u>	<u>Kolemanit</u>
?	?
Boraks Dekahidrat	Borik Asit
Boraks Pentahidrat	
Susuz Boraks	

## Sodyum Perborat

semasi ile özetlenebilir.

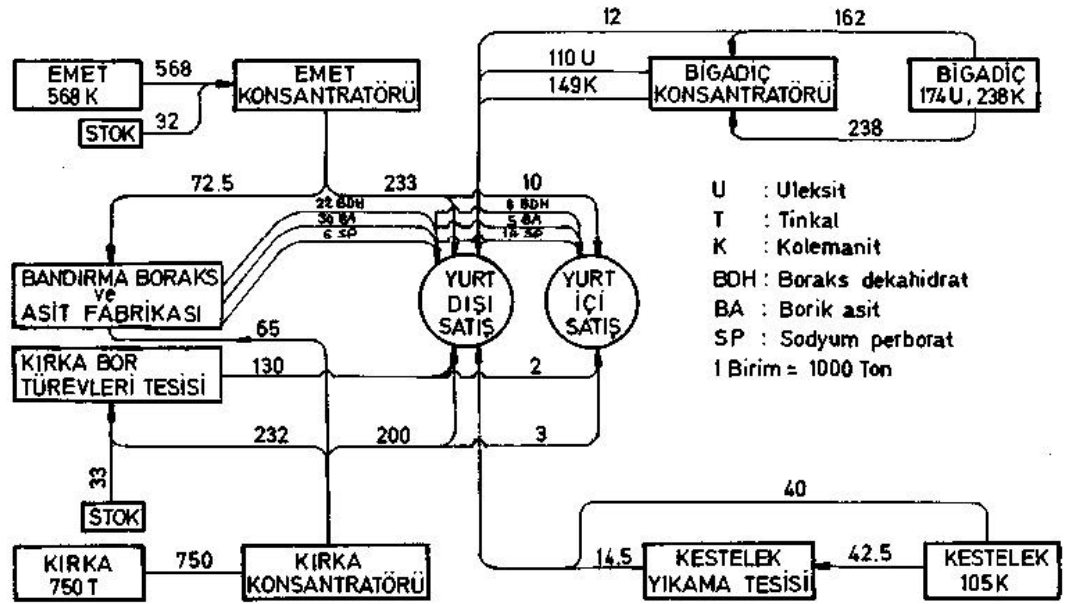
Bu ürünlerden sodyum perborat dışında kalanlar birbirini ikame eden ürünlerdir. Örneğin; borik asit kolemanitten üretildiği gibi tinkalden de üretilebilir. Seramik sektöründe borik asit, susuz boraks ve kolemanit birbirinin yerine kullanılabilirdiği gibi, cam elyafı üretiminde kolemanit ve borik asit, cam yünü üretiminde üleksit ve boraks pentahidrat birbirini ikame edebilir.

Türkiye' nin bor üretim kapasitesi ise aşağıdaki verilmektedir. Dünyanın en büyük rezervlerine sahip olan ülkemizin toplam 1.870.000 ton cevher ve 817.000 ton rafine bor ürünü kurulu kapasitesi bulunmaktadır [24].

Yer	Ürün	Kurulu Kapasite (000 t/y)	
		Cevher	Rafine Ürün
Kirka	Tinkal	800	
	-BDH <sup>(1)</sup>		17
	-BPH		480
	-SB <sup>(1)</sup>		60
Bandırma	-BDH+BPH		55
	-SPB		20
	-Borik Asit		85
Bigadiç	Kolemanit	200	
	Üleksit	200	
	Öğütülmüş Kolemanit	70	
Emet	Kolemanit	500	
	-Borik Asit		100
Kestelek	Kolemanit	100	
<b>TOPLAM</b>		<b>1870</b>	<b>817</b>

**Çizelge 1.10.** Türkiye' nin Ham ve Rafine Bor Üretim Kapasitesi, 2004 [24].

Not<sup>(1)</sup>: Üretim Yapılmıyor.  
 BDH : Boraks Dekahidrat  
 BPH : Boraks Pentahidrat,  
 SB : Susuz Boraks  
 SPB : Sodyum Perborat



Sekil 1.27. Türkiye’ de Bor Dolasimi [26].

### 1.2.12.1. Ülkemizdeki Maden İşletme Tesisleri

#### Emet Kolemanit işletmesi:

Kütahya ilinin Emet ilçesinde bulunan sahalar 1958 yılında Etibank tarafından devralınmıştır. Su anda müesseseye bağlı olarak çalışan iki yeraltı bir açık ocak vardır. Yeraltı ocakları Emet yakınlarında Espey' de, açık ocak ise Emet' e 12 km uzaklıktaki Hisarcık yakınındadır. Yeraltı işletmesindeki iki ocakta, ilerletimli, kısmi rambelli göçertmeli uzun ayak yöntemiyle üretim yapılmaktadır. Ocaklarda kısmen mekanizasyona gidilmiştir.

Cevher Eski Espey ocagından bantlı konveyörle dışarı alınmaktadır. Yeni Espey ocagından ise dışarıyavagonlarla taşınmaktadır. Yeraltı ocaklarından yılda 75 bin ton kadar cevher üretilmektedir ve bu cevherin tenörü % 40 B203 dolayındadır. Hisarcık Açık İşletmesinde ise yılda 500-600 bin ton cevher üretimi yapılmaktadır ve cevherin tenörü % 27 B203 kadardır. Cevher delme-patlama yöntemiyle gevsetilmekte ve daha sonra ekskavatörle kamyonlara yüklenmektedir. Ocakta örtükazi ve üretimayni anda olmaktadır. Örtükazıda iki, üretimde ise bir ekskavatör kullanılmaktadır. Aslında ocak dahafazla üretim yapabilecek kapasitede olmasına

ragmen, konsantratörün kapasitesinin düşük olmasinedeniyle üretim sınırlanmaktadır.

*Kirka Boraks Isletmesi:*

Eskisehir' in Seyitgazi ilçeki Kirka bucagindabulunan isletme sahaları 1968 yılında Etibank tarafından, İngiliz Boraks Consolidated Ltd. şirketinden devralınmıştır. Sahadaki tıncal cevherinin çıkarılması ve işlenmesi amacıyla 1969 yıllarında proje çalışmalarına başlanmıştır. 1970 yılında da bir konsantratör kurulması için faaliyete geçirilmiştir. Kirka Boraks işletmesinin maden ve konsantratör tesislerinin yapımı 1974 yılında tamamlanmıştır. Kirka maden İşletmesinin cevher üretim kapasitesi yılda % 26-27 B 2 0 3 tenörlü 600 000 ton cevherdir. Üretim esnasında ekskavatör kamyon kombinasyonu kullanılmaktadır.

*Bigadiç Kolemanit İşletmesi:*

Balıkesir Bigadiç ilçesinin 15 km kadar kuzeyinde Yeniköy yakınlarında bulunan işletme 1976 yılında faaliyete geçmiştir. Bigadiç havzasındaki kolemanit arsenik içeriği çok düşük, hatta eser haldedir. Bu özelliği nedeniyle cevherin kalitesi ve önemi artmakta ve bor piyasasında aranır hale gelmektedir. 1976 yılında, eskiden özel sektörde işletilmekte olan yeraltı ocagından cevher istihsaline başlanmıştır. Daha sonra 1977' de yapılan etüt sonucunda en rentabl işletme yönteminin açık ocak işletmeciliği olduğu anlaşılmıştır. Bunun üzerine 1977 yılı ortalarında örtükazi işlemlerine başlanmıştır. Bugün çalışan 6 yeraltı ve 1 açık ocak vardır ve ocaklardan yılda ortalama 450 000 ton tuvönan cevher üretilmektedir.

*Kestelek Kolemanit İşletmesi:*

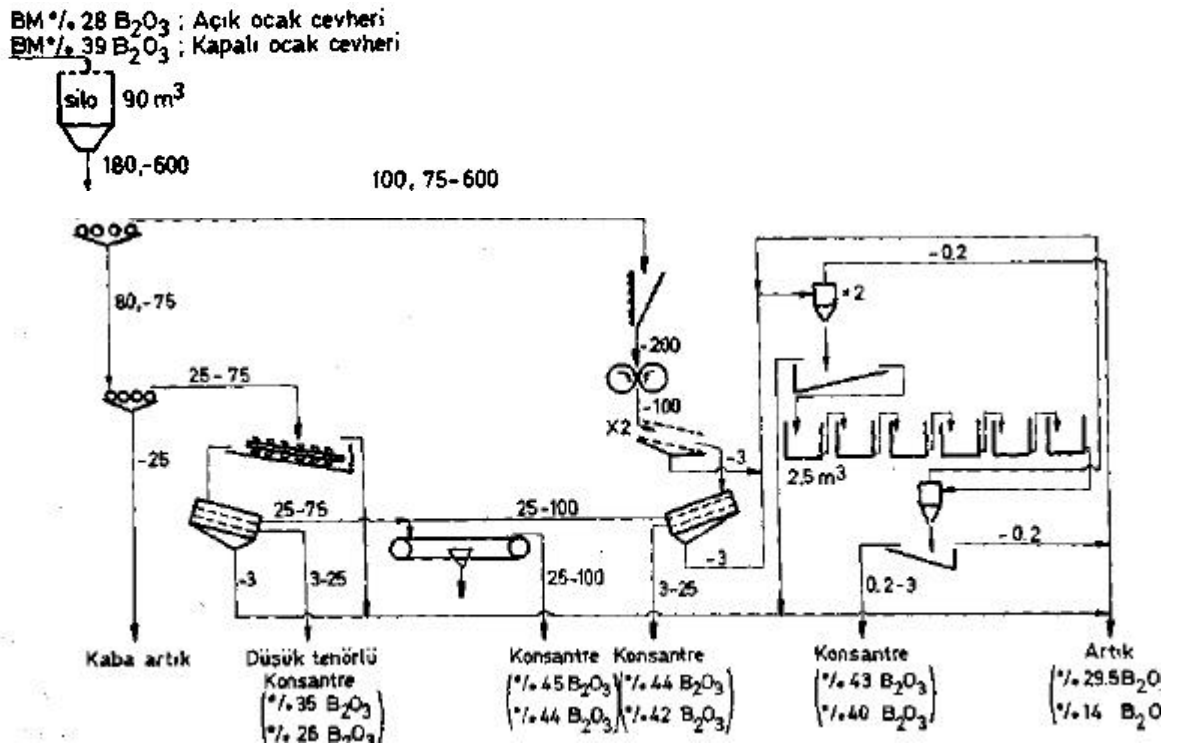
Bu işletmede diğer işletmelere nazaran çok küçük seviyede bir üretim söz konusudur. Üretilen cevher yataklanma durumuna göre kolemanit, üleksit ve probertit olabilmektedir.



### Konsantratör Tesisleri:

#### *Emet-Hisarcik Konsantratörü:*

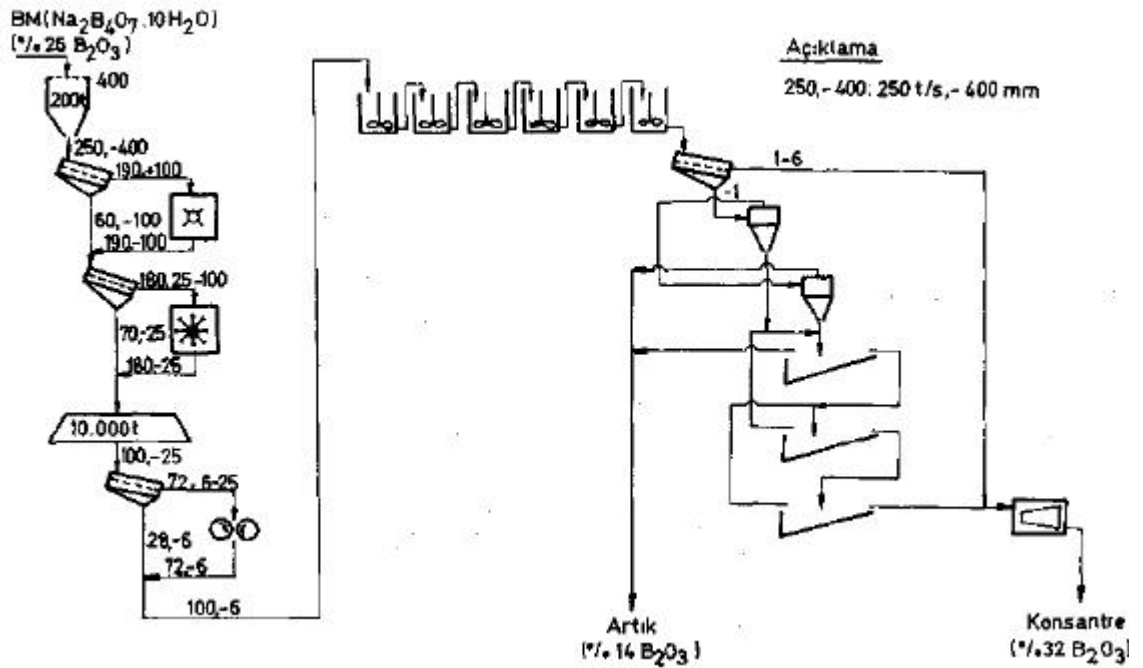
Yeraltı ve açık ocaklardan gelen % 40 ve % 27  $B_2O_3$  tenörlü kolemanit cevheri tesiste ayrı ayrı işlenmektedir. İşlenmektedir. Silodan alınan cevher 75 mm'lik bir kalibreli elekden geçirilerek ikiye ayrılmakta ve —75 mm' lik kısım 25 mm' lik ikinci bir kalibreli eleğe verilmektedir. Bu eleğin altı atılırken, üstü kütük yıkayıcıda yıkılarak çift katlı bir eleğe beslenmektedir. Bu elekten alınan 3-25 ve 25-75 mm' lik ürünler konsantre olarak depolanırken, —3 mm' lik kısım atılmaktadır. 75 mm' lik kalibreli eleğin üstü kırılarak —100 mm boyutuna indirilmekte ve iki adet tüplü yıkayıcıdan geçerek çift katlı bir titresimli eleğe verilmektedir. Elekten alınan 25-100 ve 3-25 mm'lik ürünler konsantre olarak depolanırken elek altı olan —3 mm'lik kısım siklon-klasifikatör ve skrayberlerden oluşan yıkama devresine pompalanmaktadır. Burada —0,2 mm' lik kısmın uzaklaştırılması ile 0,2-3 mm' lik bir ince konsantre elde edilmektedir. Devrenin genel akışı Şekil 1.28' de görülmektedir. Tesiste yılda 300 bin ton % 40-50 tenörlü kolemanit konsantresi üretilmektedir.



**Sekil 1.28.** Etibank Emet konsantratör tesisi akım seması [26].

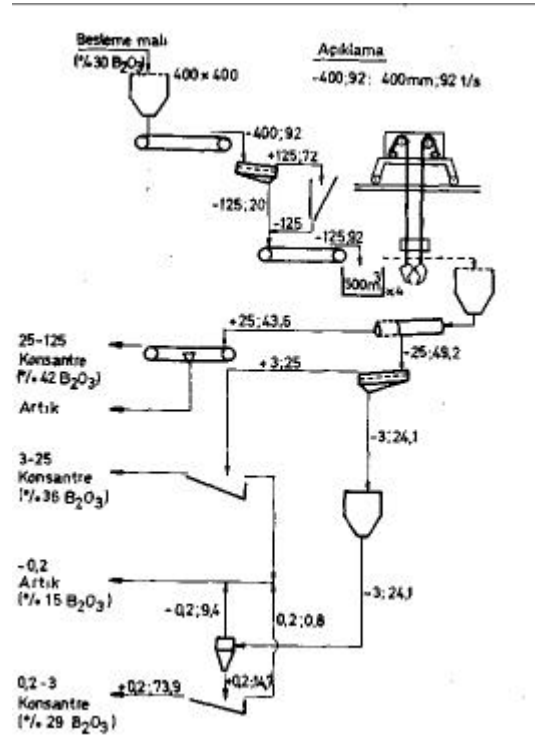
### Kirka Konsantratörü:

Açık ocaktan konsantratöre gelen % 26-27 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü tinkal cevheri kırıclarda —25 mm' ye kadar kırılır. Daha sonra stok binasına tasınan cevher buradan bir titresimli eleğe verilir. Elekte tikinerlerden alınan su ile yıkanır. Cevher içindeki manyetik parçalar tamburla tutulurlar. Titresimli eleğin altı —6 mm boyutundadır ve alt kısımdaki havuzda toplanır. Elek üstü ise + 6 — 25 mm boyutlarındadır ve tekrar kırılmak üzere I I I. kademe kirmadepresine gönderilir. Burada kırılancevher de —6 mm boyutundadır ve havuzda bulunantitresimli elek altıyla birleştirilerek skraybereverilir. Burada cevherdeki kil ve diğer bir kısım empüriteler çözünerek ayrılırlar. Daha sonra vibrör eleğe gelen malzemenin —1 mm' lik parçalar ayrılarak alttaki havuzda toplanırlar. Elek üstü ise santrifüjlere verilir. Biri yedek olmak üzere üç santrifüj vardır. Sızıntı sular aşağıda bir havuzda toplanırlarken, sarsintili santrifüjde nemi % 4' e inen malzeme dona karsi izole edilmiş olan silolara verilir. Havuzda toplanan —1 mm'lik kısım ise klasifikatörlerde yıkandıktan sonra yine santrifüjlere verilir. Konsantratör tesisi yılda 400 000 ton % 34 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü tinkal cevheri üretecek kapasitededir. Tesisin genel akis semasi, Sekil 1.29' da görülmektedir.



**Sekil 1.29.** Etibank Kirka Boraks İşletmesi Müessesesi konsantratör tesisi akim semasi [26]

### Bigadiç Konsantratörü:



**Sekil 1.30.** Bigadiç konsantratör tesisi akım seması [26].

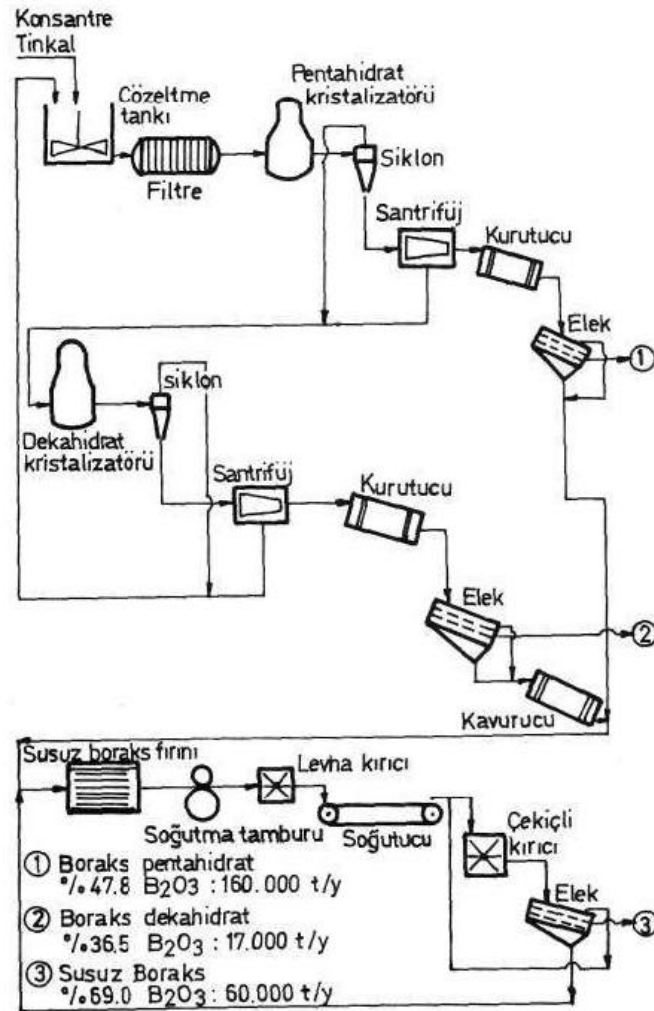
Açık ocaktan gelen tuvönan cevher, konsantratörde kırılarak havuzlara verilmektedir. Burada, cevherin içindeki kil yumusamakta ve havuz içindeki hareketli paletler vasıtasıyla cevherden ayrılmaktadır. Buradan alınan cevher bir kez de tromelde yıkanarak titresimli eleğe verilmektedir. Titresimli elekte —125 +25 ve —25 +3 mm ile —3 mm olarak sınıflandırılan cevherden ilk iki sınıf silolaraverilirken, —3 mm klasifikatöre verilmektedir. Klasifikatörde —0,2 mm' lik kısmın uzaklastirilmesiyle elde edilen —3 +0,2 mm' lik cevher de siloya nakledilmektedir. Tesis yılda 400 bin ton konsantre üretecek kapasitededir (Sekil 1.30).

### Rafinasyon Tesisleri:

#### *Kırka Bor Türevleri Tesisi:*

Proje çalışmalarına 1972 yılında başlanan tesisin açılışı 1984 yılında yapılmıştır. Projeye göre% 34,5 B 2 0 3 tenörlü tınkal konsantresi işleyerek yılda 160

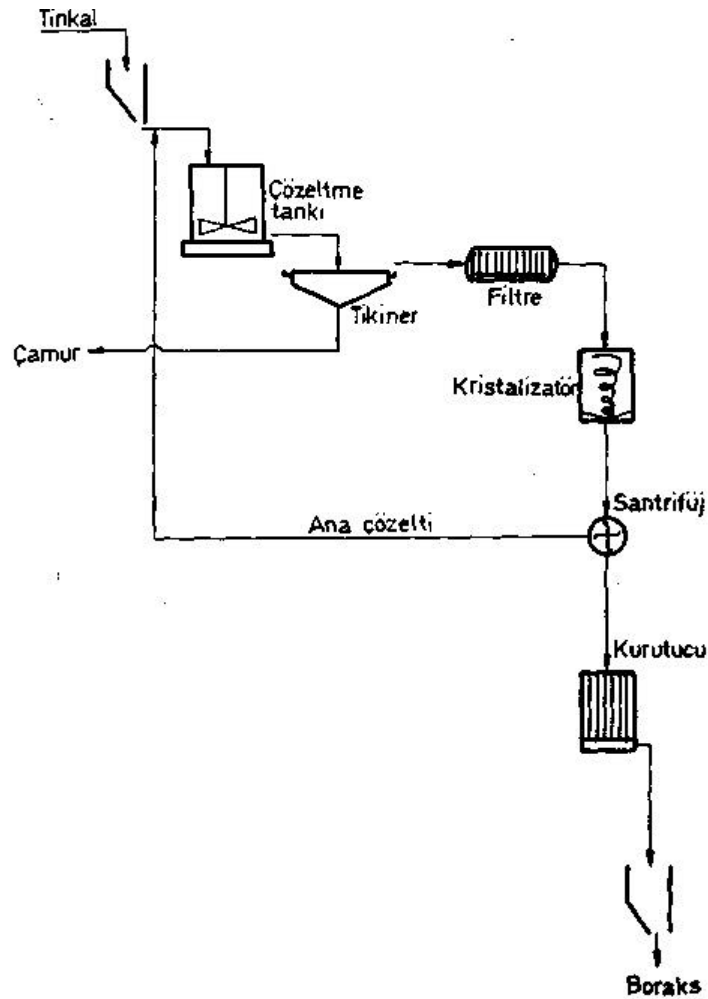
bin ton boraks pentahidrat, 17 bin ton boraks dekahidrat ve 60 bin ton susuz boraks üretmesi planlanmıştır. Tesisde üretim 98°C'de yapılan çözündürmeyi takiben uygulanan filtrasyon ve kristalizasyon ile bor türevleri elde edilmesine dayanmaktadır. Bu amaçla suda çözündürülen cevher önce filtrasyonla çözünmeyen artıklardan ayrılmakta, elde edilen temiz solüsyon pentahidrat ve dekahidrat kristallerinden geçirilerek boraks dekahidrat ve borakspentahidrat kristallendirilmektedir. Bu kristaller santrifüjlenip kurutulmakta ve elenerek satısa sunulmaktadır. Elek altından alınan ürünler susuz boraks fırınında ergitilmekte ve elde edilen camsi yapıdaki susuz boraks kırılıp elenerek satısa sunulmaktadır (Sekil 1.31).



**Sekil 1.31.** Kirka bor türevleri tesisi akim semasi [26].

*Bandirma Boraks Tesisi:*

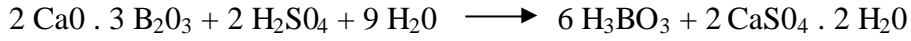
Kurulus çalismalarına 1964 yilinda baslanmisve 1968 yilinda hizmete girmistir. Kapasitesi 55 bin ton/yil' dir. Uygulanan proses Kirka' dan gelentinkal cevherinin 98 C' deki sicak suda çözümdürülmesi, çözünmeyenlerin tikinerlerde ve filtrelerde ayrilmasi ve elde edilen temiz çözültiden 35 °C' de boraksin kristalizasyonu olarak özetlenebilir. Elde edilen boraks kristalleri daha sonra santrifüjlenerekkurutulmakta ve 50 kg'lik torbalarda satisa sunulmaktadır (Sekil 1.32).



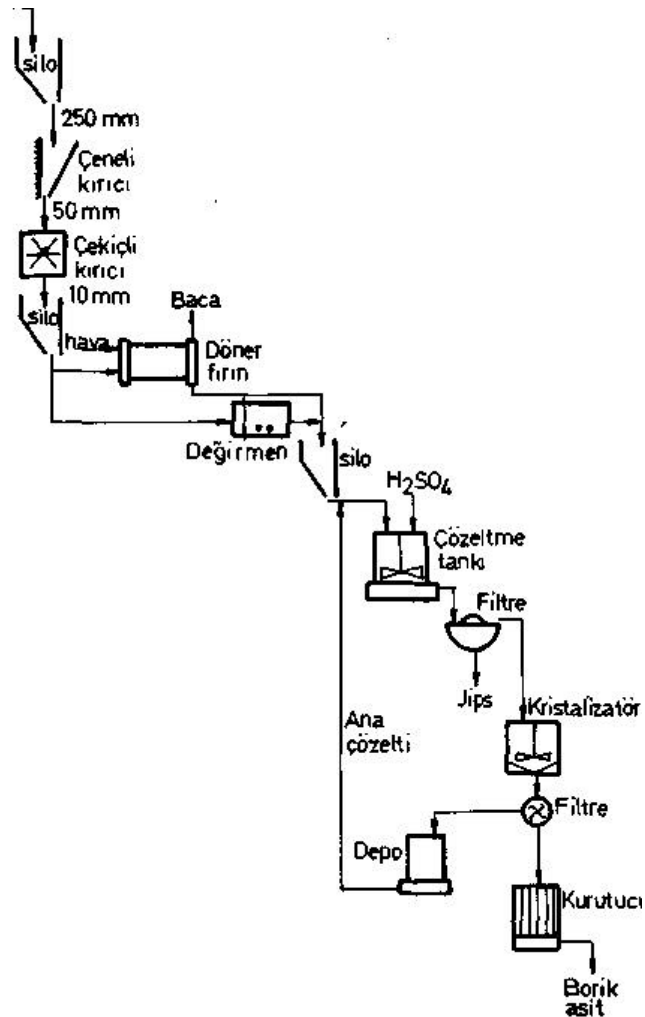
**Sekil 1.32.** Bandirma boraks tesisi akim semasi [26].

### Bandirma Borik Asit Tesisi:

Kurulus çalismalarına boraks tesisiyle baslanmis ve ayni yil devreye girmistir. Kapasitesi 35 000 ton/yil olan tesiste kalsine kolemanit cevheri ile sülfürik asit birlikte reaksiyona sokularak asagidakireaksiyona göre borik asit üretilmektedir.



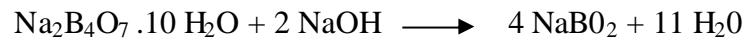
Kesikli yöntemle çalisan tesiste % 43  $\text{B}_2\text{O}_3$  tenörlükolemanit konsantresi kirilip öğütölmekte ve kalsine edilerek reaktöre verilmektedir. Reaktörde  $100^\circ\text{C}$ ' de %96' lik sülfürik asitle reaksiyona girencevher borik asitolusturarakçözelmektedir. Bulamaçfiltrelenerek çözünmeyenlerden ayrilmaktave kristalizatöre verilmektedir. Olusan borikasit kristalleri santrifüjlerde çözeltiden ayrilarak kurutulmakta ve 50 kg' lik torbalar halinde satisa sunulmaktadır. (Sekil 1.33).



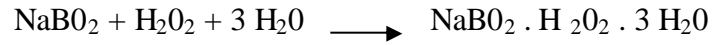
Sekil 1.33. Bandirma borik asit tesisi akim semasi [26].

*Bandirma Sodyum Perborat Tesisi:*

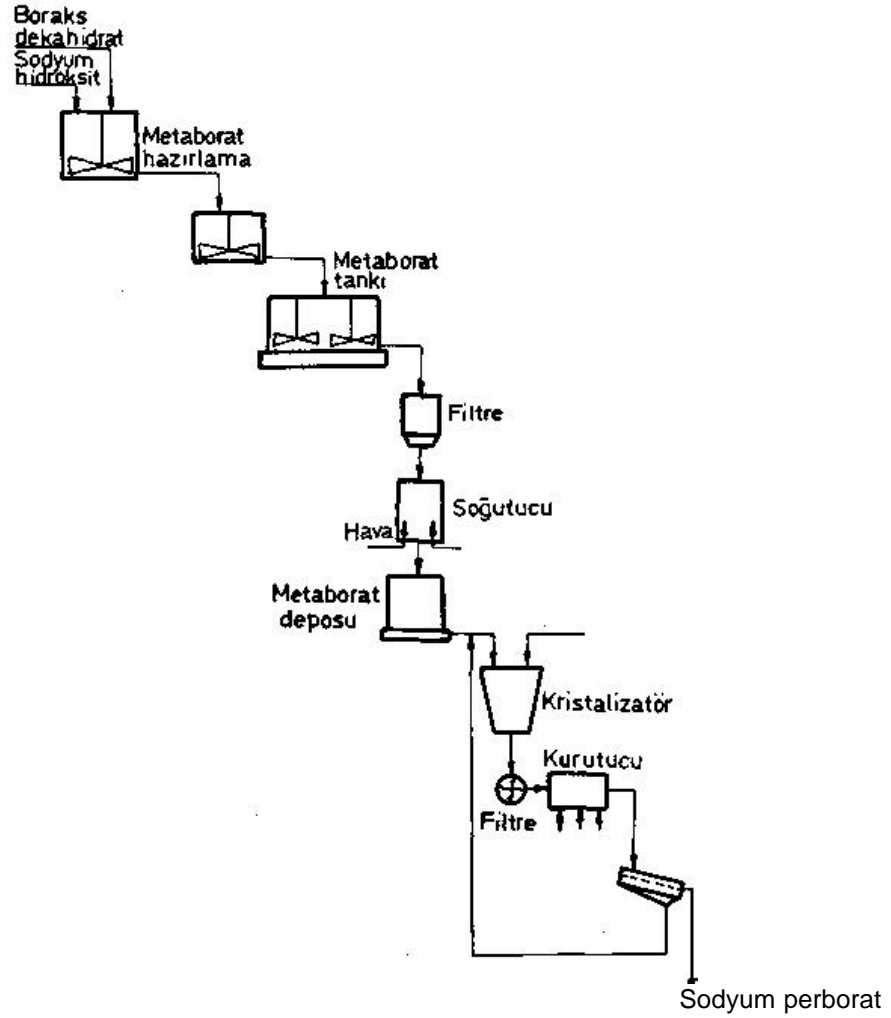
Sodyum perborat fabrikasının insasına 1972 yılında başlanmış ve tesis 1975 yılında tamamlanarak hizmete girmiştir. Yılda 20 bin ton sodyum perborat üretim kapasitesine sahiptir. Uygulanan prosese göre boraks önce sodyumhidroksitle reaksiyona sokularak ilk asamada metaborat elde edilmektedir.



Daha sonra yapılan katıları uzaklaştırma işleminin ardından metaborat çözeltisi kristalizatörde hidrojen peroksit ile reaksiyona sokularak sodyum perborat kristalleri elde edilmektedir.



Kristalleri içeren çözelti santrifüjlenmekte, kristaller kurutucuya verilmekte ve daha sonra elenerek 50 kg'lık torbalar halinde satışa sunulmaktadır (Şekil 1.34).



**Sekil 1.34.** Bandırma sodyum perborat tesisi akım semasi [26].

### 1.2.13. Potansiyel Bor Tüketim Alanları

Bu bölümde bor ürünlerinin potansiyel kullanım alanları konusunda kısa bir tanıtım yapılmaktadır.

#### *Insaat Malzemeleri:*

Ülkemizde tekstil cam elyafi üretiminde kullanılan bor ürünleri ayrıca;

- ? çati kaplama malzemeleri,
- ? selülozik izolasyon malzemeleri,
- ? çimento katkı maddesi

olarak da kullanılmaktadır.



Atik gazete kagitlari ve pamuk v.b. kirpintilarinin borik asit veya borik asit + boraks karisimi ile muamelesi ile ve basit prosesler ile elde edilen selülozik izolasyon malzemelerinin ABD ve özellikle Iskandinav ülkelerinde genis bir kullanım alanı vardır.

*Alev Geciktiriciler:*

Özellikle ABD' de alev geciktirici olarak çinko borat tüketimi giderek artmaktadır.

Bunun yanında çeşitli boraks+borik asit karisimlerinin da su ile karsilasmayacaklari ortamda alev geciktirici olarak kullanilmalari mümkündür.

*Tarım:*

Bor birçok bitki için mikro besleyici özelliğindedir. Meyve ve sebzelere mikro besleyici olarak bor takviyesi bitkilerin gelişimi ve optimum miktar ve kalitede ürün için önemlidir.

Suda çözünürlüğü yüksek, bor içeriği zengin, farklı ebatlarda bor kristalleri bu amaçla kullanılabilir. Enstitümüzce bu konuda bir çalışma başlatılmıştır.

*Ahsap Koruma Ürünleri:*

Ahsap malzemenin emprenye edilmesi ile hem böceklenme v.b. önlenmek suretiyle ömrü uzamakta, hem de alevlenme geciktirilebilmektedir.

Suda çözünen ve çözünmeyen çeşitli bor bileşikleri ve karisimlerini bu amaçla kullanmak mümkündür.

Ülkemizde bu ürünlerin üretimi henüz yapılmamakta ancak Enstitümüzce bu konuda laboratuvar bazında çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların endüstriyel uygulamalar ile paralel sürdürülmesi gerekmektedir.

### *Cam ve Cam Elyafı Sanayi:*

Ülkemizde üretilen ham bor ürünlerinin tamamına yakın kısmı ABD, Avrupa ve Uzak Dogu' daki cam ve cam elyafı üreticilerine satılmaktadır.

Uygulama alanına göre çeşitli tipleri bulunan ve değişik oranlarda bor içeren cam elyafı birçok alanda uygulama alanı bulmaktadır:

- Plastik ve kompozit malzemeler,
- Takviyeli plastikler, lastikler, otomotiv, uçak ve diğer sanayi sektörleri ,
- Otomobil gövdesi, soğutma sistemi bileşenleri, özel amaçlı araçlar,
- Tekne, gemi, denizaltı, gemi bordası, havalandırma bacası
- Yapı endüstrisinde veranda, cam paneller, beton dökme yapıları, binalarda ısı ve ses yalıtımı,
- Transformator, motor, jeneratör, elektronik cihazlar
- Olta, golf sopası, ok yayı, hokey sopası, yüzme havuzu, oyun alanı aletleri, kayak malzemeleri, tenis raketi gibi spor malzemeleri
- Okul, toplantı salonu mobilyası, sandalye, metro ve otobüs koltukları,
- Yakıt ve kimyasal madde depolama tankları, gübre ve kimyasal madde depolama siloları, boru, vantilatör,
- Koruyucu kapak, bilgisayar ve ısı aletleri koruması, fotografik cihazlar
- Dekoratif paneller, klimalar
- Roket motorları, nozzle, helikopterler, sivilleştirilmiş gaz depolama tankları

### *Seramik Endüstrisi:*

Seramik Sanayi' nde Bor mineral ve ürünleri çoğunlukla seramik siri ve porselen emaye yapımında frit üretimi aşamasında kullanılmaktadır.

Dünya seramik sektöründeki gelişme ve yeniliklere bağlı olarak bu alanda, çeşitli üretim aşamalarında bor ve bor ürünleri tüketimine yönelik Ar-Ge çalışmaları da devam etmektedir.

## 2. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

- 1) Bader (2006)' ya göre; deniz suyunun enjeksiyonu yönteminde yakıt uygulama alanlarında basınç tutma bütün dünyada etkili bir yer tutmaktadır. Bazi yakıt uygulaması alanlarında deniz suyu enjeksiyonu mevcut kapasitesi günlük bir milyon varilden fazladır (1 varil su 42 galona esittir). Yakıt uygulama alanlarının ve deniz suyu formasyonunun arasındaki tipik uyumsuzluk kalsiyum ve/veya stronsiyum ve/veya baryum formlarında ortaya çıkabilecek görülmedik siddette sülfat oranı problemlerine neden olur. Enjeksiyon işleminden önce deniz suyundan sülfatın titiz bir şekilde ayrıştırılması için sivi-fazi çöktürülmesi (LPP) ve membran distilasyonu (MD) bir yenilikçi teknoloji geliştirilir. Bu MD-LPP teknolojisinin avantajları: (1) daha az enerji ve katkı maddesi; (2) uygun tasarruf yöntemleri ile minimum atık oluşmasını; (3) iskarta akis ve türlerinden ekonomik değerler çıkartma; ve (4) hızlı ekonomik açılımı içerir. MD-LPP teknolojisinden üretilen sülfatsız deniz suyu sulama ve basınç sağlanması gereken alanlarda kullanılan yakıtta güvenli bir şekilde enjekte edilebilir. Bu inisiyatifi ele alan sülfatsız deniz suyu enjeksiyonu yaklaşık geniş ölçekli tortu bırakılmasına, birikinti oluşmasına ve saldırıda radyoaktif türlerin sabit durması gibi geniş sülfat ölçek problemlerini önleyecektir. Bu tür bir yaklaşım tipik reaktif yaklaşım olan uygun olmayan deniz suyunun kasıtlı enjeksiyonundan çok daha ekonomiktir ve daha uzun ömürlüdür ve birçok başarısız durumda sülfat miktarı zararlarını uzun ömürlü olarak iyileştirmektedir. Bunun ötesinde bunların kaçınılmaz sülfat miktarı problemlerini sülfatı seçerek ayırmak suretiyle deniz suyunun ıslah edilmesi yöntemiyle çözümede bazı filitrasionsuz (NF) ve LPP birleşmeli ters osmos (RO) veya sikistirilmiş faz çökertilmesi gibi basınca dayalı membranların entegrasyonu yaklaşımlarına daha ileri yenilikçi yaklaşımlarda sağlanmaktadır [30].
- 2) Menlik ve ark. (1999)' a göre; Borun ayrışma miktarı ve tuzdan arındırılmış sudaki artakalan içeriğine karsin borun besleme konsantrasyonuna ve bir solüsyondaki tuz içeriği diğer bir anlamı ile elektrodiyali çalışıldı.

Elektrodiyalizde heterojen [MK-40 and MA-40 (Russia)], homojen [MK-100 ve MA-100 (Ukraine)] ve IONICS [CR67-HMR ve anyon-204-8XZL-366 (5188C) (USA)] membran kullanılarak bor içeren suyun islah edilmesi analizi yapıldı. Eger ayrismaya konu olan borun suda besleme konsantrasyonu 4.5 mg/l' e ulasirsa, hatta her bir membran çiftinin optimum sartlarinda dahi bor konsantrasyonunun 0.3 ile 0.5 mg/l araligindan vasagiya düşmesine izin verilmez. Bu sartlar altinda, çözeltinin spesifik bir PH degeri ve tuzsuzluk (desalination) oranı artisinin 0.2 g/l olması gerekir [31].

- 3) Turek ve ark. (2006)' a göre; Atık su içeren, içeriğinde 63.5-76.5 mg/L B bulunan borun electrodialytic ayrisması labratuarda incelenmiştir. Membrandan membrana olan mesafesi 19mm olan AMX ve CMX Neosepta membranları ile akuple edilmiş bir tane ED ünitesi kullanılmıştır. Suyun süzülmesi esnasında oluşan sivi iki asamada işlenmiştir. Birinci asamada, az bir miktar ön-asitlendirilmiş çöp sızıntı suyu toplam tuzluluğun % 80 ini almak için parçali olarak desalinite edilmiştir. İkinci asamada, alkali sartlar altında (pH = 9–10), bor' un %97 oranına varan miktarı ayrılmıştır. Yüksek hareket kabiliyeti (mobility) veya nispeten yüksek hidroxit ionlarının içeriği sebebi ile açıklanabilecek, başlangıç pH degeri yüksek seyreltili eriyigin membran boyunca güvenilir bir akis sağlamadığı görüldü. Bu sebepten dolayı, öncelikli olarak OH<sub>-</sub> iyonları zayıf difüzyon tabakasından membran boyunca transport edilmiştir. Akisi seyreltmedeki bu Sodyum hidroksit solüsyonu dosajı (orani) gerekli olan PH degerini sağlamada gerekliydi. Bor' un akis verimi % 25' e ve borun membrandan membrana akisi 150 µg/cm<sup>2</sup>.h' ye ulasti. Çöp sızıntı suyu islah isleminin tahmini maliyeti önerilen iki asamali electrodiyaliz ile \$1.27/m<sup>3</sup>' e denk gelir [32].

## 3. MATERYAL-METOT

### 3.1. ANALIZ YÖNTEMLERİ

#### 3.1.1. Sülfat Analiz Yöntemi

##### 3.1.1.1. Gravimetrik Metot

Sülfat, Baryum klorür ( $BaCl_2$ ) ilavesi ile hidroklorik asit (HCL) içerisinde baryum sülfat olarak çökler. Çökme kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir ve filtre edilerek yıkanır, yakılır veya kurutulur ve baryum sülfat ( $BaSO_4$ ) olarak tartılır. Bu yöntem 10 mg/l den fazla sülfat içeren su ve atıksu numuneleri için uygundur [27].

Askıda kati maddeler, silika, Baryum klorür çökeltisi, nitrat ve sülfat pozitif hatalardaki temel faktörlerdir. Askıda kati maddeler hem numunede hem de çökelti çözeltisinde bulunabilir. Çözünmez silikat çözünebilir hale gelebilir ve sülfat analizi sırasında sülfata oksitlenebilir. Yakma sıcaklığının yeterince yüksek olduğu durumlarda su uzaklaştırıldığı halde baryum nitrat, baryum klorür ve su baryum sülfat tarafından bir noktaya kadar emilir.

Alkali metal sülfatlar sık sık düşük sonuçlara neden olurlar. Alkali sülfatların baryum sülfat tarafından emilmesi, baryumdan daha düşük atom numarasına sahip olan bir elementin çökelti içerisinde yer almasına neden olur. Alkali metallerin hidrojen sülfatları da aynı şekilde davranırlar ve ısı ile bozunurlar. Krom ve demir gibi ağır metaller sülfatın tamamen çökmesi ve ağır metal sülfatlarının oluşumuna girerek düşük sonuçlara neden olurlar. Baryum sülfat az anvak çok önemli çözünürlüğe sahiptir ki bu asitli ortamda artar. Her ne kadar baryum karbonat ve fosfatın çökmesini önlemek için asidik bir ortam gerekli ise de çözelti etkisini minimize etmek için konsantrasyonunu sınırlamak oldukça önemlidir.

Numune  $+4^{\circ}\text{C}$  de, agzi kapali ve günes isigi almayacak sekilde bekletilmelidir. 28 günde analiz edilmelidir.

*Kullanilan Reaktifler ve Hazirlanisi:*

- ? Metil kirmizisi indikatör çözeltisi: 100 mg metil kirmizisi sodyum tuzu distile suda çözülür ve 100 ml ye tamamlanir.
- ? Hidroklorik asit: HCl, 1+1
- ? Baryum klorür çözeltisi: 100 gr baryum klorür ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 1 litre suda çözülür. Kullanilmadan önce bir membran filtresinden veya hard-finish filtre kagidindan süzülür. 1 ml' de yaklasik olarak 40 mg  $\text{SO}_4^{=}$  kelebilir.
- ? Gms nitrat – nitrik asit çözeltisi: 8.5 gr gms nitrat ve 0.5 ml konsantre nitrik asit 500 ml distile suda çözülür.
- ? Silikon akiskani

*Kullanilan Cihazlarin Listesi:*

- ? Su banyosu
- ? Etüv, termostatik kontrollü olani
- ? Kl firini, sicaklik göstergeli
- ? Desikatör.
- ? Analitik terazi, 0.1 g airligini ölçebilen.
- ? Membran filtre; 0.45  $\mu\text{m}$  gözenek byklgne sahip.
- ? Vakumlu etüv

Filtre cihazı, seçilen filtreye uyumlu, membran filtre tutacağı silikon akiskan ile kaplanmalıdır.

*Numune Hazirlama:*

rnek alınirken hava almamasına dikkat edilir. Analize ya hemen baslanilir veya analiz daha sonra yapilacaksa çinko asetat çözeltisi ile saklanilir.

Her 100 ml örneğe için 2 N çinko asetat çözeltisinden 2 damla konulur. Eger sülfür konsantrasyonunun 64 mg/L'den daha yüksek olması bekleniyorsa çinko asetat çözeltisinin hacmi arttırılır. Son pH en az 9 olmalıdır. Eger gerekiyorsa biraz daha NaOH ilave edilir. Sise tamamen doldurularak agzi kapatılır.

*Girisimde Bulunan Silisin Uzaklastirilmesi:*

- ? Silis konsantrasyonu 25 mg/l yi asiyor ise örnek platin bir bap içinde buhar banyosunda hemen hemen kuruyuncaya kadar buharlastirilir.
- ? 1 ml hidroklorik asit ilave edilir ve bakiyenin asitle tamamen karismasi saglanir.
- ? Kuruyuncaya kadar evapore etmeye devam edilir.
- ? Etüv de 180 °C de tamamen kurutulur. Eger organik madde mevcut ise bir burnein alevinde kül haline getirilir.
- ? 2 ml destile su ve 1 ml hidroklorik asit ile nemlendirilerek bir buhar banyosunda kuruyuncaya kadar evapore edilir.
- ? 2 ml hidroklorik asit ilave edilir ve sicak su içinde çözünebilen kalinti alinir.
- ? Çözünmeyen silis azar azar ilave edilen sicak distile suda yikanir.
- ? Filtrasyon ve yıkama ayni anda yapilir.
- ? Kalinti atilir.

*Baryum Sülfatin Çöktürülmesi:*

- ? Temizlenmiş örneğin hacmi 250 ml' lik bir hacimde 50 mg/l  $SO_4^{=}$  olacak şekilde ayarlanir.
- ? Örneği optimum seviyede konsantre etmek pratik degilse düşük konsantrasyonlardaki  $SO_4^{=}$  tolere edilebilir. Bu durumda 150 ml lik toplam hacim limit olarak alinir.
- ? Bir pH metre ile veya metil kirmizisi indikatörünün portakal rengi kullanilarak pH, HCl ile 4.5–5'e ayarlanir.
- ? 1-2 ml HCl ilave edilir. Kaynayana kadar isitilir ve yavas yavas karistirilirken tam bir çökeltme elde edilinceye kadar soguk  $BaCl_2$  çözeltisi ilave edilir.

- ? Daha sonra 2 ml daha eklenir. Eger çökeltme miktarı az ise toplam 5 ml BaCl<sub>2</sub> çözeltisi eklenir.
- ? Çökelti 80 – 90 °C de 2 saatten daha az olmayacak şekilde, genellikle bir gece boyunca parçalanır.

*Membran Filtrenin Hazırlanması:*

- ? Filtreler bir filtre kağıdı üzerine veya saat camı üzerine konularak sabit ağırlığa gelinceye kadar 80°C de, en azından 80kPa bir vakumla çalışan vakumlu bir etüvde veya 103–105 °C sıcaklıktaki bir etüvde kurutulur. Desikatörde soğutulmuş sadece membran filtreni ağırlığı tartılır.

*Filtrasyon ve Tartım İşlemleri:*

- ? BaSO<sub>4</sub> oda sıcaklığında filtre edilir.
- ? Çökelti soğuk distile suyla azar azar Cl serbest kalıncaya kadar yıkanır.
- ? Eger membran filtre kullanılıyor ise çökeltinin filtrasyonun yapıldığı sistemin ağız kısmına yapışmasını önlemek için filtre edilmeden önce birkaç damla silikon ilave edilir.
- ? Filtre ve çökelti, filtrenin hazırlanmasında kullanılan yöntemle aynı şekilde kurutulur.

500 ml' lik bir cam siseye standart iyot çözeltisinden numunede tahmin edilen sülfür miktarından daha fazlası ilave edilir. Distile su ilave edilir (maksimum 20 ml) ve ardından 2 ml 6N HCl ilave edilir. Son olarak 200 ml numune ilave edildikten sonra iyot çözeltisinin rengi değişirse standart çözeltiden renk gelene kadar tekrar ilave edilir. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile geri titrasyon yapılarak son noktaya yaklaşıldığında birkaç damla nisasta çözeltisi ilave edilir ve mavi renk kaybolana kadar işleme devam edilir.



*Hesaplama:*

1 ml 0,025 N iyot çözeltisi 0,4 mg S<sup>2-</sup> ile reaksiyona girmektedir:

$$SO_4 \text{ (mg /L)} = \frac{\text{BaSO}_4 \text{ mg} \times 411.6}{\text{Numune Hacmi (ml)}}$$

$$411.6 = \text{Ma} (SO_4^{=}) / \text{Ma}(\text{Ba SO}_4) = 96 / 233$$

### 3.2.2. Bor Analiz Yöntemleri

#### 3.2.2.1. Gravimetrik Metotlar

En çok kullanılan metotlar alkalimetrik metotlardır. Bu metotların temelinde bor komplekslerinin çok atomlu alkollerle ve sakaritlerle kompleks bileşikler oluşturmalarıdır. Bu kompleks bileşikler alkalilerle titre edilirler. Çözülmeyen bileşiklerin az olmasından dolayı bu metotlar yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır [27].

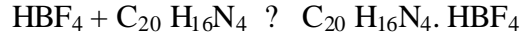
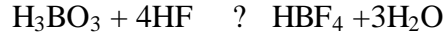
##### *1. METOT:*

Ca<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Bu metotta eter borik asitle reaksiyona giriyor ve bor-metil-eter oluşuyor ve sonra CaO ve MgO ile reaksiyona giriyor. Platin bir kaptaki magnezyum asetat çözeltisi alınıyor ve bu 800-900 santigrat derecede ısıtılıyor. Su buharlasınca geriye kuru MgO kalıyor ve platin kase tartılıyor. Sonra bor içeren numune platin kaseye konuyor ve tekrar 800-900 santigrat derecede ısıtılıyor. Oda tartılıyor ve ikisinin farkı alınıyor. O fark bor anhidriti veriyor. Magnezyum asetatın miktarı MgO'ye göre hesaplanıyor. Yani MgO ile bor anhidrit aynı miktarda olacaktır.



##### *2. METOT*

100 mg'dan daha yüksek konsantrasyonda borik asitle H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile reaksiyona giriyor.



125-250 ml borik asid 60 ml distile su ile seyreltiliyor. Bu çözeltiye %15'lik Nitron çözelti ve %5'lik asetik asit çözeltisinden 15 ml ilave ediliyor. 1-1.3 gram %48'lik HF ilave ediliyor. Sonra bu çözelti 15-20 saat oda sıcaklığında tutuluyor. Akabinde 2 saat buz banyosundan sonra bir çökelti oluşuyor. Çökelti AKM (askıda kati madde) cihazında filtre kağıdında geçiriliyor ve 5 defa yikaniyor. Yıkama işlemi  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HBF}_4$  ile yapılıyor. Etüvde  $110^\circ\text{C}$ ' de kurutuluyor ve tartılıyor. (Filtre kağıtları önceden aynı sıcaklıkta etüvde tutulup kuru ağırlığı tartılıyor.) İki tartım arasındaki fark miktarı belirliyor. 0.1545 ile çarpılırsa gram olarak borik miktarı bulunuyor. 0.02704 ile çarpılırsa sadece bor miktarı gram olarak bulunuyor [27].

### 3. METOT

Boru çöktüren çözelti hazırlanır:

- ? 5 gram dipotasyum sakarit
- ? 40 gram amonyum klorür
- ? 15 gram  $\text{BaCl}_2$  distile suyun içinde çözülüyorlar ve amonyaklı bir çözelti ile ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )  $\text{pH} = 8.6 - 8.8$  tutulup çözelti 1 L' ye tamamlanıyor. Bor asidi içeren bir çözeltiden (50 mg/mg bor içeren çözelti) 2'ye 1 hacim yani 2 hacim çözelti ve 1 hacim borik asit alınır ve karıştırılır. 18 saat oda sıcaklığında bekletilir. Sonra oluşan çökelti filtre edilir. 2 kez distile su ile ve 3-4 kez %25'lik etanol ile yikanır. 4 saat etüvde  $105^\circ\text{C}$ ' de kurutulur. Tartılır ve tartım farkları alınır. Çıkan değer 0.0201 ile çarpılarak bor miktarı gram olarak bulunur.

### 4. METOT

Hafif amonyum içeren çözeltilerden bor tartrat asidi ve  $\text{BaCl}_2$  ile çöktürme yapılır.

$Ba_5B_2C_{12}H_8O_{20} \cdot 4H_2$  oluşur. Bu çökelti suda çok zor çözünür. Bu çözeltiler 5-20 µg borun tayini için kullanılabilir.

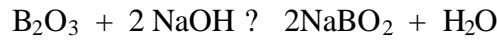
### 3.2.2.2. Titrasyon Yöntemi

Bor içeriğine göre belli bir hacim pipet yardımıyla erlen içine alınır. 100-150 ml saf su ilave edilir. 2-3 damla metil oranj (% 0.1'lik) damlatılır. Kırmızı olursa NaOH ile sarı olursa asitle nötrleştirilir. Yani hepsi sarı olur. 10 damla fenol fitalein (% 1'lik) damlatılır. Sonra yaklaşık 15 gram mannit ilave edilir. 0.1 N NaOH ile renk soğan kabuğu rengine dönene kadar titre edilir. Daha sonra 5 gram daha mannit ilave edilir. Renk açılırsa( çok açık sarı) NaOH ile titrasyona devam edilir. Renk açılmazsa titrasyon bitirilir [29].

*Hesaplama:*

1 ml 0.1 N NaOH 0.003481 gram  $B_2O_3$ ' e denktir.

$B_2O_3$  g/L = Sarfiyat \* 0.003481 \* faktör (1.0213) \* 1000ml / ml numune



## 3.3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE İYON DEĞİSTİRİCİ MEMBRANLAR

Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler *Merck* firmasından temin edilmistir.

Deneylerde kullanılan iyon degistirici membranlara ait özellikler Tablo 3.1.' de verilmistir (İyon degistirici membranlar *ÖKOTEK ÇEVRE TEKNOLOJISI VE KİMYA SANAYİ LTD. STİ.*' den temin edilmistir).

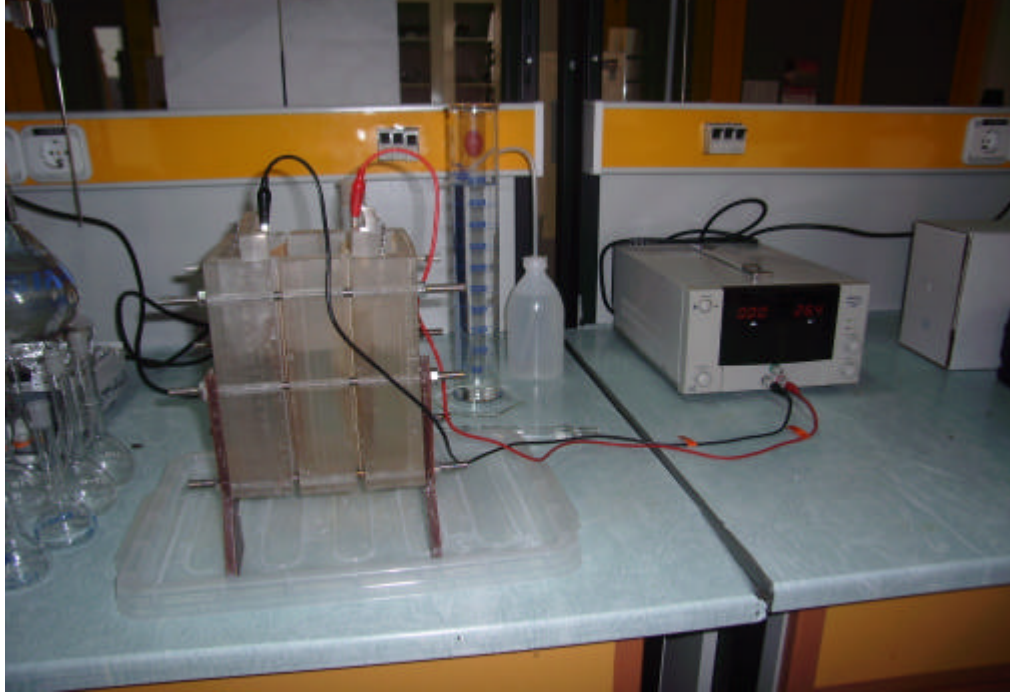
<b>Membran Tipi</b>	<b>Kasyon MC-3470</b>	<b>Anyon MA-3475</b>
<b>Genislik</b>	1.09 m 43 inç	1.22 metre 43 inç
<b>Uzunluk</b>	3.1 metre 122 inç	3.1 metre 122 inç
<b>Kalinlik (mils)</b>	15	16
<b>Degisim Kaapasitesi(meq/gm)</b>	1.4	0.9
<b>Mullen Burst test min.</b>		
(psi)	150	150
(bar)	10.3	10.3
<b>Alan direnci (Ohm/cm)</b>		
0.1N NaCl	25	50
1.0 NaCl	10	25
<b>Seçici Geçirgenlik</b>		
0.5 N NaCl /1.0 N NaCl	96	99
<b>Su Geçirgenligi (ml/hr/ft<sup>2</sup>@ 5 psi)</b>	25	25
<b>Sicaklik stabilizasyonu ,max.</b>	80°C (176° F)	80°C (176° F)
<b>Kimyasa I stabilite,pH</b>	1'den 10'a	1'den 10'a
<b>Akim Yogunlugu , max.(amper/ft<sup>2</sup>)</b>	50	50
<b>Iyonik form</b>	sodyum	klor

**Çizelge 3.1.** Deneylerde kullanılan iyon degistirici membranlara ait özellikler

### 3.4. KULLANILAN ALETLER

- ? Elektro-diyaliz prosesi
- ? pH metre (HACH ONE LABORATORY pH / ISE METER)
- ? Dogru Akim Güç Ünitesi ( NETES DC POWER SUPPLY 3306 D)

Elektrodializ reaktörünün resmi Sekil 3.1' de verilmistir.

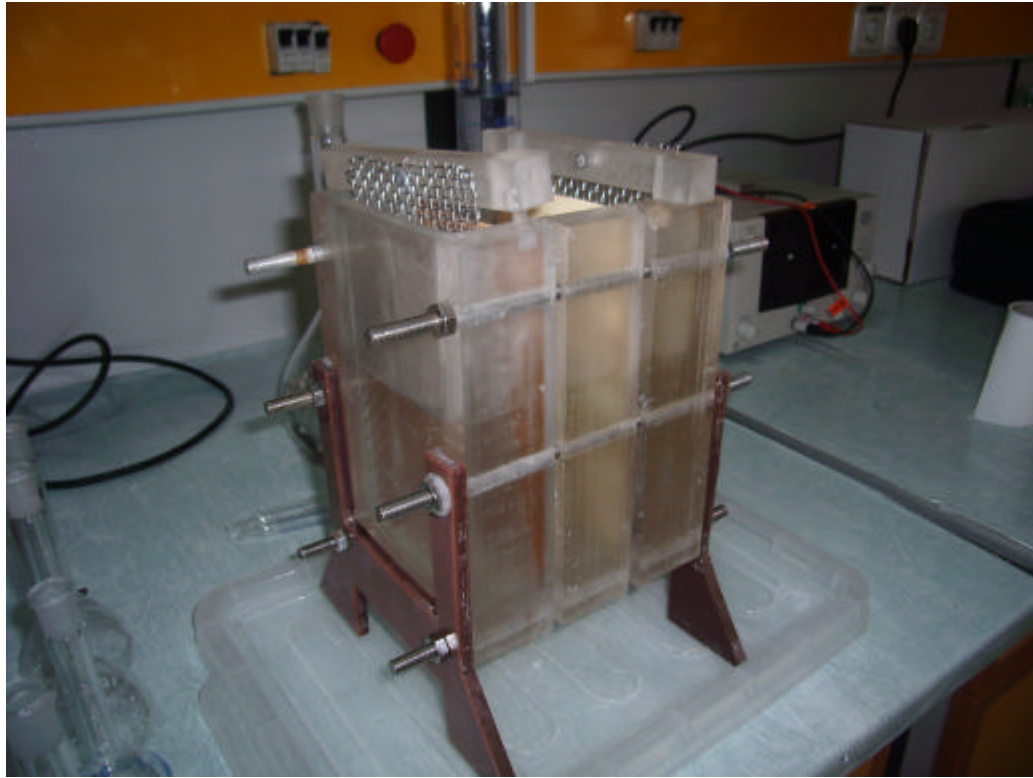


**Sekil 3.1.** Elektrodializ reaktörü

## **3.5. SÜLFAT İLE İLGİLİ LABARATUVAR ÇALISMALARI**

### **3.5.1.Sülfatla İlgili 1. Diyafram Deneyi**

Litrede 10 g  $\text{SO}_4^{2-}$  olacak şekilde Na  $\text{SO}_4$  (susuz) alındı. Na  $\text{SO}_4$  hassas terazide tartıldı ve saf su ile balon jodede 1 L' ye tamamlandı. Çözünmenim hızlı olması için karıştırıcı kullanıldı.



**Sekil 3.2.** Reaktörün şekli

Reaktörümüz üç bölmelidir ve 2 adet diyafram (çadır bezi) onu 3 bölüme ayırır. Elektrot olarak paslanmaz çelik elektrotlar kullanıldı. Bu reaktörün anot ve katot kısmına 500'er ml saf su ve orta bölmesine hazırlanan  $\text{NaSO}_4$  çözeltisini aynı anda olacak şekilde döküldü. Elektrotlar güç kaynağına (NETES DC POWER SUPPLY 3306 D) bağlandı ve reaktör çalıştırıldı. Akım geçişini hızlandırmak için her bölmeye birkaç kristal  $\text{NaCl}$  (tuz) ilave edildi. Başlangıçta voltaj 28.7 V, akım ise 0.04 Amperi göstermektedir. Her 20 dakikada bir olmak üzere bir saatlik bir çalıştırma sonucunda anot ve orta bölmeden 25'er ml olmak üzere 6 numune alındı. 60. dakikada bir de katottan 5 ml numune alındı. Bir saat sonraki bu zaman zarfında pH değerleri pH metrede (HACH ONE LABORATORY pH / ISE METER) ölçüldü. Numunelerdeki sülfatın tayini Gravimetrik Metot ile yapıldı. (Standart Methods for The Examination of Water and Wastewater 20 th Edition) Bütün ölçüm değerleri Çizelge 3.2' dedir.

	N. MIKTARI	pH	Potansiyel (Volt)	AKIM (Amper)	BaSO <sub>4</sub> miktarı (g)
BASLANGIÇ ANI			28.7	0.04	
ANOT 0'		6.5	28.7	1.3	0
ANOT 20'	25 ml		28.7	2.8	0.462
ANOT 40'	25 ml		22.6	2.8	1.592
ANOT 60'	25 ml	1.8	18.3	0.04	4.560
O. BÖLME 0'			28.7	0.04	10
O. BÖLME 20'	25 ml		28.7	1.3	9.492
O. BÖLME 40'	25 ml		22.6	2.8	7.26
O. BÖLME 60'	25 ml	12	18.3	2.8	6.16
KATOT 0'		6.5	28.7	0.04	0
KATOT 60'	25 ml	12	18.3	2.8	0.078

**Çizelge 3.2.** Sülfatla İlgili 1. Diyafram Deneyi Sonuçları.  
*I<sub>ort</sub>=2Amp. , V<sub>ort</sub>=25V , t=60*

### 3.5.2. Sülfatla İlgili 2. Diyafram Deneyi

Bu defa sülfat miktarı çok yüksek olan endüstriyel atık su ile aynı deney tekrar edildi. Deney sonuçları Çizelge 3.3' de verilmistir.

	N. MIKTARI	pH	Potansiyel (Volt)	AKIM (Amper)	BaSO <sub>4</sub> miktarı (g)
BASLANGIÇ ANI			21.5	0.5	
ANOT 0'		6.5	21.5	0.5	0
ANOT 10'	2 ml		7.7	0.55	8.3
ANOT 30'	2 ml		5.2	0.55	12.94
ANOT 60'	2 ml	0.3	4.8	0.55	16.81
O. BÖLME 0'	2 ml		21.5	0.5	55.98
O. BÖLME 10'	2 ml		7.7	0.55	48.85
O. BÖLME 30'	2 ml		5.2	0.55	48.07
O. BÖLME 60'	2 ml	8.7	4.8	0.55	47.66
KATOT 0'		6.5	21.5	0.5	0

**Çizelge 3.3.** Sülfatla İlgili 2. Diyafram Deneyi Sonuçları  
*I<sub>ort</sub>=0.5Amp. , V<sub>ort</sub>=12V , t=60*

### 3.5.3. Sülfatla İlgili 1. İyon Değistirici Membran Deneyi

Reaktör söküldü ve diyaframlar çıkarıldı. Çıkarılan diyaframlar yerine MC 3475 katyonik membran ve MA 3475 anyonik membranlar takıldı.

Bu deney tamamen Sülfatla İlgili 1. Diyafram Deneyi'nin tekrarıdır. Sadece reaktöre diyafram yerine anyonik ve katyonik membran takılmıştır. Deney ve analiz sonuçları Çizelge 3.4' teki gibidir. Analizler yine Gravimetrik Metotla yapılmıştır.

	N. MIKTARI	pH	Potansiyel (Volt)	AKIM (Amper)	BaSO <sub>4</sub> miktarı (g)
BASLANGIÇ ANI			26.4	0.03	
ANOT 0'		6.5	26.4	0.03	0
ANOT 20'	5 ml		18.3	0.65	0.082
ANOT 40'	5 ml		10.7	0.65	0.165
ANOT 60'	5 ml	2.03	9.1	0.65	0.65
O. BÖLME 0'			26.4	0.03	10
O. BÖLME 20'	5 ml		18.3	0.65	9.3
O. BÖLME 40'	5 ml		10.7	0.65	8.65
O. BÖLME 60'	5 ml	3.05	9.1	0.65	7.96
KATOT 0'		6.5	26.4	0.03	0
KATOT 60'	5 ml	11.8	9.1	0.65	0.024

**Çizelge 3.4.** Sülfatla İlgili 1. İyon Değistirici Membran Deneyi Sonuçları.  
*I<sub>ort</sub>=0,5Amp. ,V<sub>ort</sub>=20V , t=60'*

### 3.5.4. Sülfatla İlgili 2. İyon Değistirici Membran Deneyi

Litrede 20 g SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> olacak şekilde Na SO<sub>4</sub> (susuz) alındı. Yaklaşık 29.59 g Na SO<sub>4</sub> hassas terazide tartıldı ve saf su ile balon jöjede 1 L' ye tamamladı. Çözünmenin hızlı olması için manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Konsantrasyon iki katına çıkarılarak bir önceki deney tekrar edildi. Deney ve analiz sonuçları Çizelge 3.5.' teki gibidir. Analizler yine Gravimetrik Metotla yapılmıştır.



	N. MIKTARI	pH	Potansiyel (Volt)	AKIM (Amper)	BaSO <sub>4</sub> miktarı (g)
BASLANGIÇ ANI			26.4	0.02	
ANOT 0'		6.5	26.4	0.02	0
ANOT 20'	25 ml		15.2	0.64	0.177
ANOT 40'	25 ml		9.2	0.64	0.836
ANOT 60'	25 ml	2.03	8.1	0.64	2.563
O. BÖLME 0'			26.4	0.02	20.8
O. BÖLME 20'	25 ml		15.2	0.64	20.4
O. BÖLME 40'	25 ml		9.2	0.64	19.85
O. BÖLME 60'	25 ml	3.05	8.1	0.64	17.9
KATOT 0'		6.5	26.4	0.02	0
KATOT 60'		11.8	8.1	0.64	

**Çizelge 3.5.** Sülfatla İlgili 2. İyon Değistirici Membran Deneyi Sonuçları.  
 $I_{ort}=0,6Amp.$  ,  $V_{ort}=15V$  ,  $t=60$

### 3.5.5. Sülfatla İlgili 3. İyon Değistirici Membran Deneyi

Sadece orta bölmenin pH' si 10.6' ya yükseltildi ve bir önceki deney tekrar edildi. Deney ve analiz sonuçları Çizelge 3.6' teki gibidir. Analizler yine Gravimetrik Metotla yapılmıştır.

	N. MIKTARI	pH	Potansiyel (Volt)	AKIM (Amper)	BaSO <sub>4</sub> miktarı (g)
BASLANGIÇ ANI			31.7	0.01	
ANOT 0'		6.5	31.7	0.01	0
ANOT 20'	25 ml		31.7	1.56	0.288
ANOT 40'	25 ml		27.1	6.38	3.026
ANOT 60'	25 ml	2.03	26.7	6.38	11.864
O. BÖLME 0'		10.06	31.7	0.01	21
O. BÖLME 20'	25 ml		31.7	1.56	20.66
O. BÖLME 40'	25 ml		27.1	6.38	18.518
O. BÖLME 60'	25 ml	3.05	26.7	6.38	8.967
KATOT 0'		6.5	31.7	0.01	0
KATOT 60'		11.8	26.7	6.38	1.182

**Çizelge 3.6.** Sülfatla İlgili 3. İyon Değistirici Membran Deneyi Sonuçları.

$I_{ort}=5Amp.$  ,  $V_{ort}=28V$  ,  $t=60$  ,  $pH=10.6$

### 3.6. BOR İLE İLGİLİ LABARATUVAR ÇALISMALARI

#### 3.6.1. Bor İle İlgili 1. İyon Degistirici Membran Deneyi

Litrede 1 g BOR olacak sekilde  $H_3BO_3$  (susuz borik asit) alındı. Yaklasik 5.725g  $H_3BO_3$  hassas terazide tartildi ve saf su ile balon jojede 1 L 'ye tamamladı. Çözünmenim hizli ve olması için ultrasonik çözücü kullanıldı.

Membranlar tarafından 3 bölüme ayrılan reaktörün anot ve katot kısmına 500'er ml saf su ve orta bölmeye de 500 ml hazırladığım borikasitli çözeltisini (pH' sini NaOH ile 10'a ayarladım) aynı anda olacak sekilde bölmelere döktüm. Elektrot olarak paslanmaz çelik elektrotlar kullanıldı. Elektrotlar güç kaynağına(NETES DC POWER SUPPLY 3306 D) bağlandı ve reaktör çalıştırıldı. Akım geçişini hizlandırmak için her bölmeye birkaç kristal NaCl ( tuz) ilave edildi. Başlangıçta voltaj 31.8 V, akım ise 0.03Amperi göstermektedir. 30 dakikada bir olmak üzere bir saatlik bir çalıştırma sonucunda anot ve orta bölmeden 25'er ml olmak üzere 4 numune alındı. 60. dakikada bir de katottan 25 ml numune alındı. Bir saat sonraki bu zaman zarfında pH değerleri pH metrede (HACH ONE LABORATORY pH / ISE METER) ölçüldü. Numunelerdeki borun tayini ETI MADEN İSLETMELERİ BANDIRMA BOR VE ASİT FABRIKALARI LABARATUVARI' nda titrasyon analiz yöntemi ile yapıldı. Deney verileri Çizelge 3.7' dedir.

	N. MIKTARI	pH	POTANSİYEL (Volt)	AKIM (Amper)	BOR MIKTARI (g)
BASLANGIÇ ANI			31.8	0.03	
ANOT 0'		6.5	31.8	0.03	0
ANOT 30'	25 ml		31.8	0.9	0.038
ANOT 60'	25 ml	2.6	31.8	0.5	0.272
ORTA BÖLME 0'		10	31.8	0.03	1
O. BÖLME 60'	25 ml	9.2	31.8	0.9	0.497
KATOT 0'	25 ml	6.5	31.8	0.5	0
KATOT 60'	25 ml	12	31.8	0.03	0.015

**Çizelge 3.7.** Bor İle İlgili 1. İyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçları.  
*I*<sub>ort</sub>=7Amp. , *V*<sub>ort</sub>=31.8V , *t*=60, *pH*=10

### 3.6.2. Bor İle İlgili 2. İyon Değistirici Membran Deneyi

Litrede 10 g BOR olacak şekilde  $H_3BO_3$  (susuz borik asit) alındı. Yaklaşık 57.2 g  $H_3BO_3$  hassas terazide tartıldı ve saf su ile balon jode 1 L 'ye tamamladı. Çözünmenim hızlı olması ve suda borik asidin homojen yayılması için ultrasonik çözücüde 1 saat bekletildi.

Bir önceki deney konsantrasyonu 10 katına çıkarılarak (Yani 1 litrede 10 g bor olacak şekilde) ve voltaj 20' ye düşürülerek tekrar edildi. Analizler titrasyon metodu ile tapıldı. Deney verileri Çizelge 3.8.' dedir.

	N. MIKTARI	pH	Potansiyel (Volt)	AKIM (Amper)	BaSO4 miktarı (g)
BASLANGIÇ ANI			20	0.01	
ANOT 0'		6.5	20	0.01	0
ANOT 30'	25 ml		20	0.27	0.11
ANOT 60'	25 ml	3.4	20	0.52	0.128
ORTA BÖLME 0'		10.03	20	0.01	10.07
O. BÖLME 60'	25 ml	10.03	20	0.52	9.272
KATOT 0'	25 ml	6.5	20	0.01	0
KATOT 60'	25 ml	11.7	20	0.052	0.011

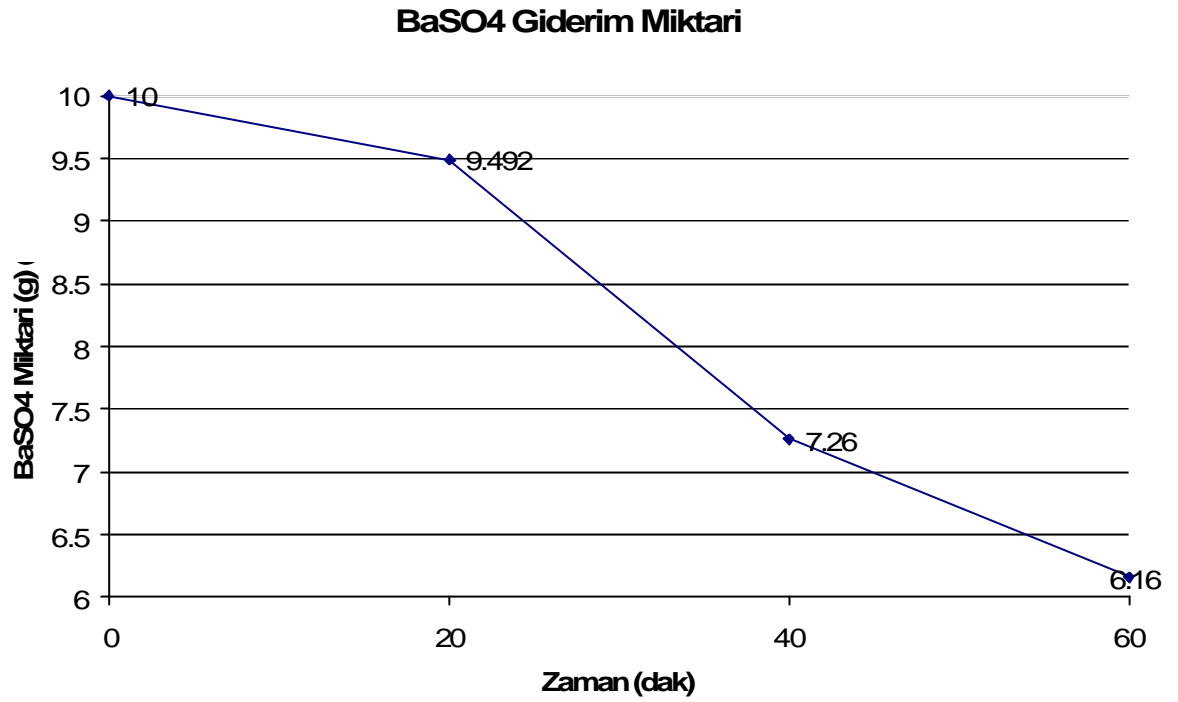
**Çizelge 3.8.** Bor İle İlgili 2. İyon Değistirici Membran Deneyi Sonuçları.  
*I<sub>ort</sub>=3Amp. ,V<sub>ort</sub>=20V , t=60,pH=10*

## 4. BULGULAR

### 4.1. SÜLFATLA İLGİLİ DİYAFRAM DENEYİ

#### 4.1.1. Sülfatla İlgili 1. Diyafram Deneyi

Orta bölmede, başlangıçta 10 gram olan sülfat miktarı ilk 20 dakikada V= 28.7 volt, I= 1.3 Amp.' lik elektro-diyaliz işlemi sonucunda 9.492 grama düşmüştür. (Sekil 4.1.)



**Sekil 4.1.** Sülfatla İlgili 1. Diyafram Deneyi Sonuçları.  
 $I_{ort}=2\text{Amp.}$  ,  $V_{ort}=25\text{V}$  ,  $t=60$

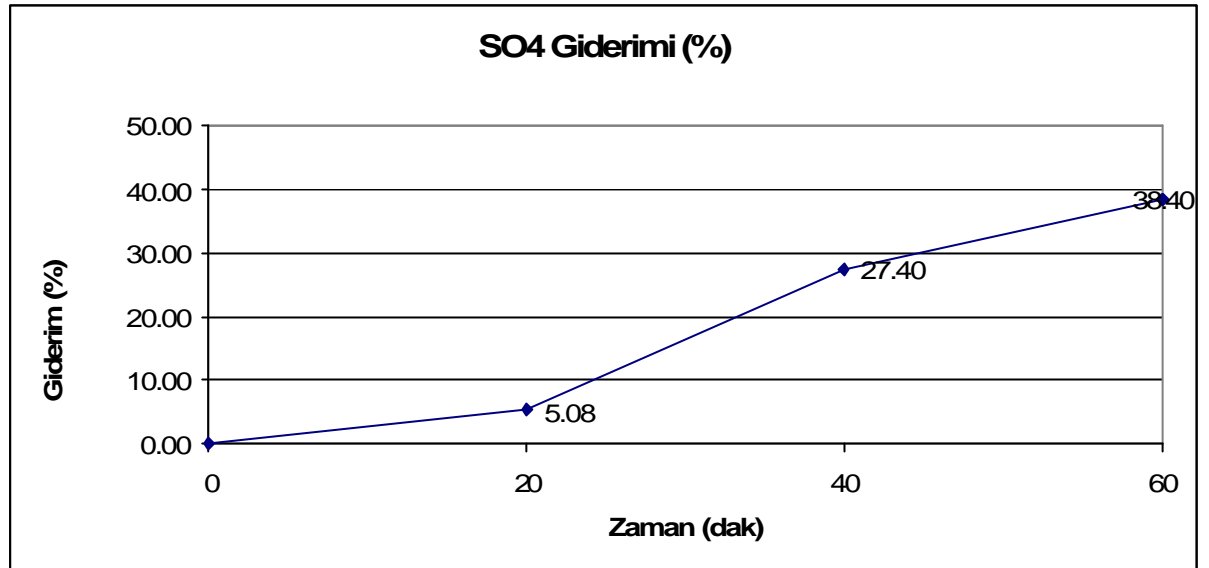
Enerji sarfiyatı:

$W = V \cdot I$  formülü ile hesaplanarak

$W = 37.31$  watt olarak bulunmuştur.

40. dakikada  $V = 22.6$  volt,  $I = 2.8$  Amp.  $W = 63.28$  watt enerji sarfiyatı sonucu sülfat miktarı 7.26 grama düşmüştür.

60. dakikada  $V = 18.3$  volt,  $I = 2.8$  Amp.  $W = 51.24$  watt enerji sarfiyatı sonucu sülfat miktarı 6.16 grama düşmüştür.



**Sekil 4.2.** Sülfatla İlgili 1. Diyafram Deneyi Soçlarına Göre % Sülfat Giderimi  
 $I_{ort}=2Amp.$  ,  $V_{ort}=25V$  ,  $t=60$

Bu deney sonucunda orta bölmede giderim hesaplandı. Hesaplama

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad \text{Esitligi kullanildi.}$$

Burada;

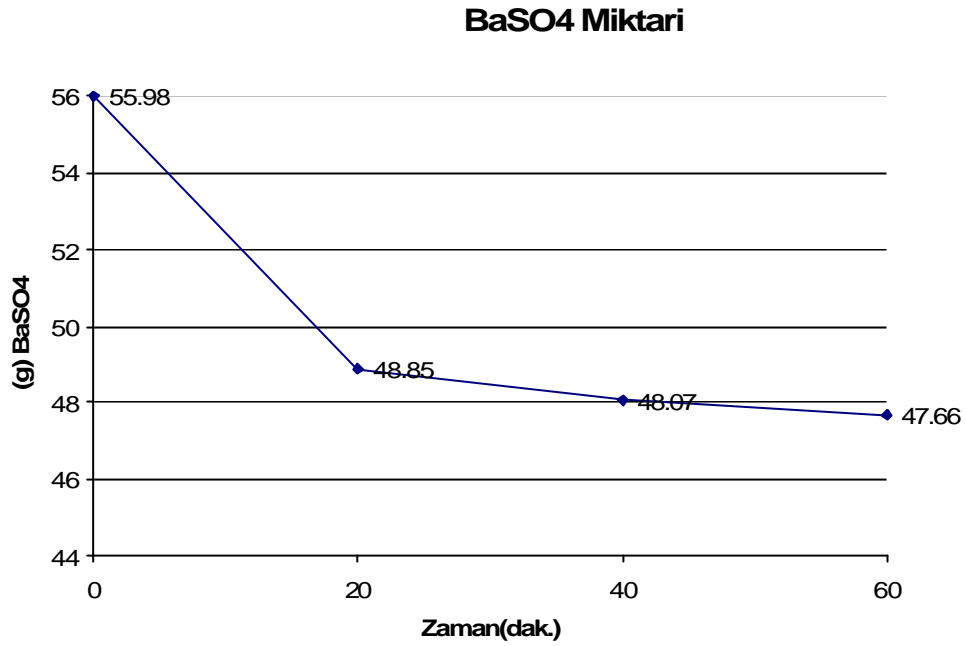
$C_0$  = Baslangıç konsantrasyonu

$C_t$  = T anındaki konsantrasyonu göstermektedir.

Buna göre orta bölmede 1 saat sonundaki giderim % 38.4 olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi çok düşük bir enerji sarfiyatı ile elektro diyaliz prosesiyle diyafram kullanılarak 1 saatlik işlem sonunda % 38.4' lük sülfat giderimi söz konusu olmaktadır. (Sekil 4.2.)

#### 4.1.2. Sülfatla İlgili 2. Diyafram Deneyi

Orta bölmede, başlangıçta 55.98 gram olan sülfat miktarı ilk 20 dakikada  $V = 7.7$  volt,  $I = 0.55$  Amp.' lik elektro-diyaliz işlemi sonucunda 48.85 grama düşmüştür. (Sekil 4.3.)



**Sekil 4.3.** Sülfatla İlgili 2. Diyafram Deneyi Sonuçları  
 $I_{ort}=0.5Amp.$  ,  $V_{ort}=12V$  ,  $t=60'$

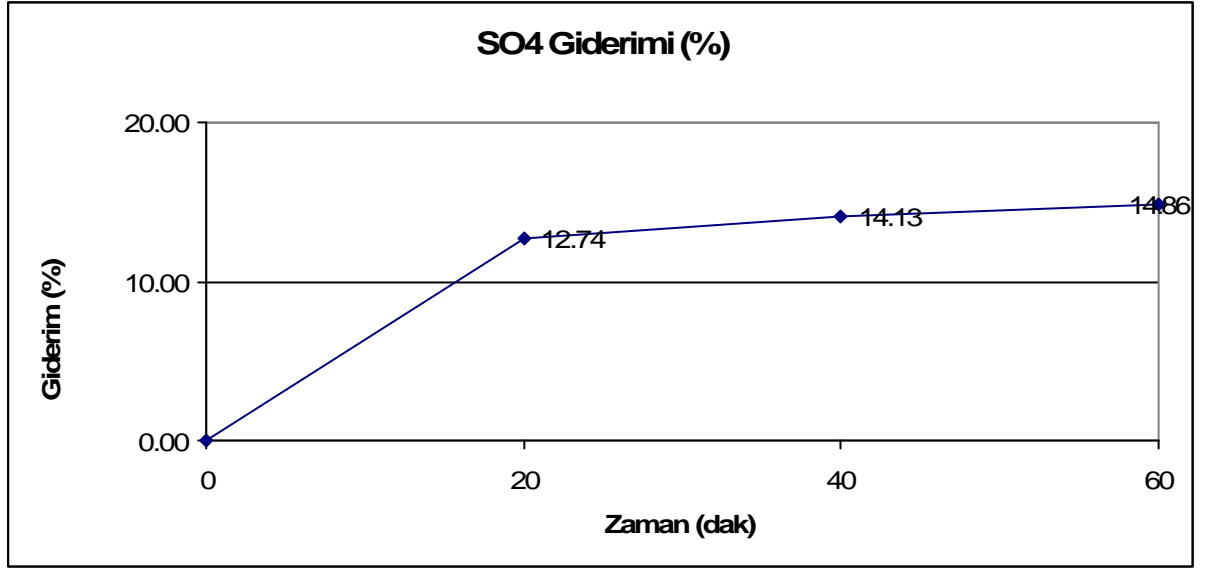
Enerji sarfiyatı:

$W = V \cdot I$  formülü ile hesaplanarak

$W = 4.235$  watt olarak bulunmuştur.

40. dakikada  $V = 5.2$  volt,  $I = 0.55$  Amp.  $W = 2.86$  watt enerji sarfiyatı sonucu sülfat miktarı 48.07 grama düşmüştür.

60. dakikada  $V = 4.8$  volt,  $I = 0.55$  Amp.  $W = 2.64$  watt enerji sarfiyatı sonucu sülfat miktarı 47.66 grama düşmüştür.



**Sekil 4.4.** Sülfatla İlgili 2. Diyafram Deneyi Sonuçlarına Göre % SO<sub>4</sub> Giderimi.

*I<sub>ort</sub>=0.5Amp. , V<sub>ort</sub>=12V , t=60*

Bu deney sonucunda orta bölmede giderim hesaplandı. Hesaplama

% Giderim=  $\frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$  Esitliği kullanıldı.

Burada;

C<sub>0</sub>= Başlangıç konsantrasyonu

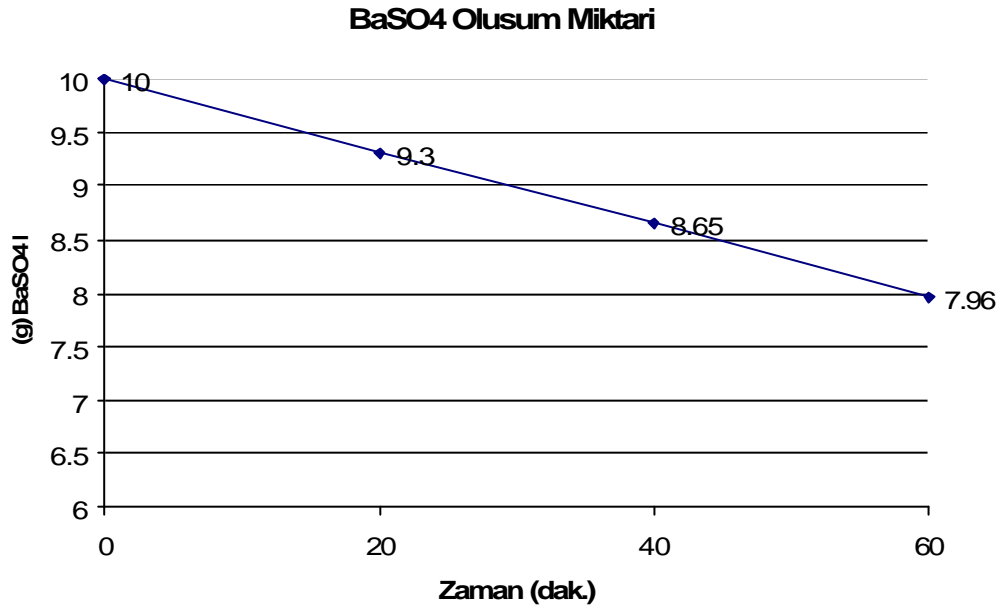
C<sub>t</sub>= T anındaki konsantrasyonu göstermektedir.

Esitliği kullanıldı. Buna göre orta bölmede 1 saat sonundaki giderim % 14.86 olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi çok düşük bir enerji sarfiyatı ile elektro-diyaliz prosesiyle diyafram kullanılarak 1 saatlik işlem sonunda % 14.86'lık sülfat giderimi söz konusu olmaktadır (Sekil 4.4.).

## 4.2. SÜLFATLA İLGİLİ İYONİK MEMBRAN DENEYİ

### 4.2.1. Sülfatla İlgili 1. İyon Değiştirici Membran Deneyi

Orta bölmede, başlangıçta 10 gram olan sülfat miktarı ilk 20 dakikada  $V=18.3$  volt,  $I=0.65$  Amp.' lik elektro-diyaliz işlemi sonucunda 9.3 grama düşmüştür. Burada diyafram yerine iyon seçici membranlar kullanılmıştır (Şekil 4.5.).



**Şekil 4.5.** Sülfatla İlgili 1. İyon Değiştirici Membran Deneyi Sonuçları.  
 $I_{ort}=0,5Amp.$  ,  $V_{ort}=20V$  ,  $t=60$

Enerji sarfiyatı:

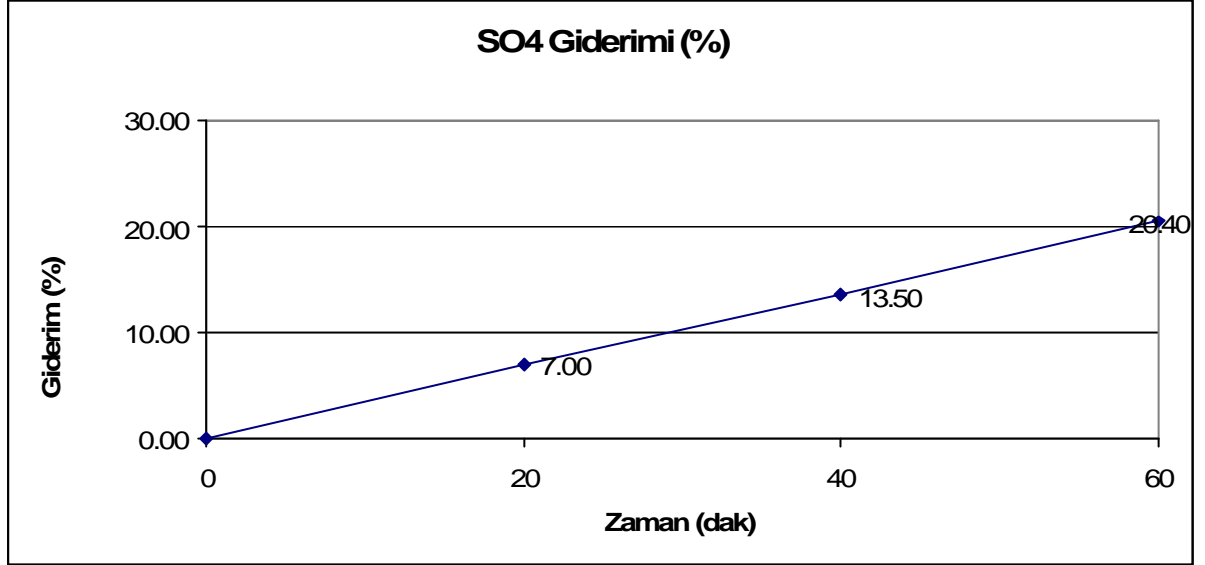
$W= V \cdot I$  formülü ile hesaplanarak

$W= 11.895$  watt olarak bulunmuştur.

40. dakikada  $V= 10.7$  volt,  $I= 0.65$  Amp.  $W=6.955$  watt enerji sarfiyatı sonucu sülfat miktarı 8.65 grama düşmüştür.



60. dakikada  $V= 9.1$  volt,  $I= 0.65$  Amp.  $W=5.915$  waat enerji sarfiyati sonucu sülfat miktarı 7.96 grama düşmüştür.



**Sekik 4.6.** Sülfatla İlgili 1. İyon Değistirici Membran Deneyi Sonuçlarına Göre %SO<sub>4</sub> Giderimi

$I_{ort}=0,5Amp.$  ,  $V_{ort}=20V$  ,  $t=60$

Bu deney sonucunda orta bölmede giderim hesaplandı. Hesaplama

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad \text{Esitligi kullanildi.}$$

Burada;

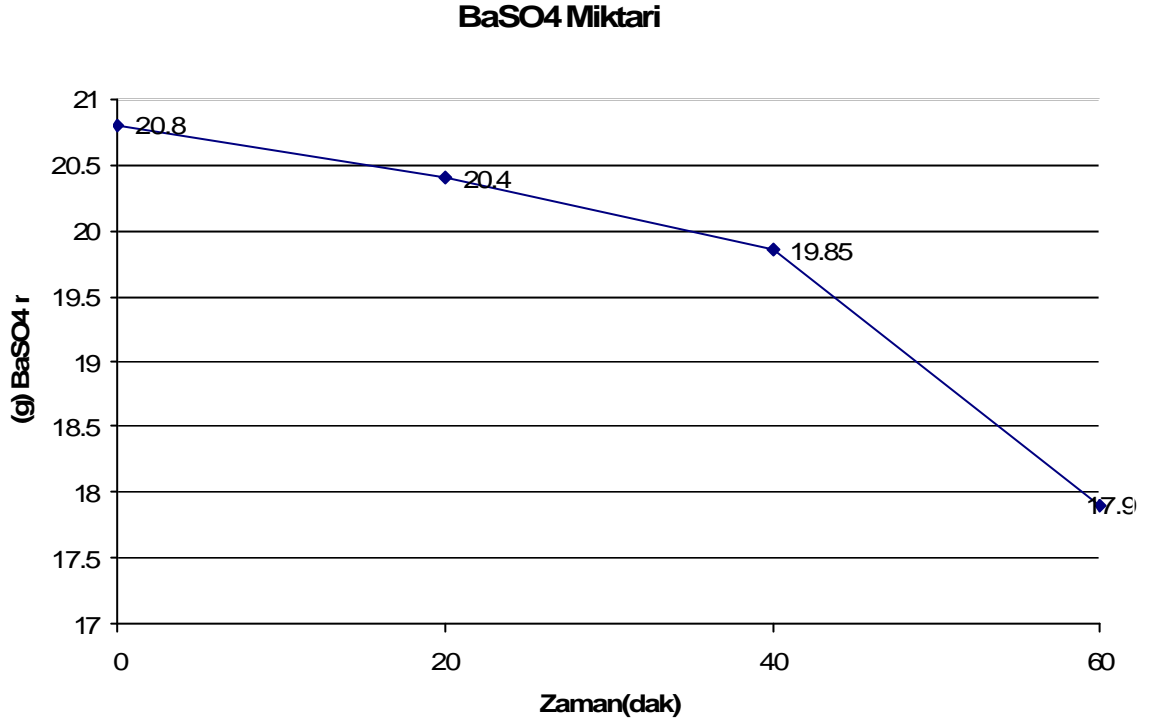
$C_0$ = Baslangıç konsantrasyonu

$C_t$ = T anındaki konsantrasyonu göstermektedir.

Esitligi kullanildi. Buna göre orta bölmede 1 saat sonundaki giderim % 20.4 olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi çok düşük bir enerji sarfiyati ile elektro diyaliz prosesiyle iyon seçici membran kullanılarak 1 saatlik işlem sonunda % 20.4' lük sülfat giderimi söz konusu olmaktadır.(Sekil 4.6.)

#### 4.2.2. Sülfatla İlgili 2. İyon Değistirici Membran Deneyi

Orta bölmede, baslangıçta 20.8 gram olan sülfat miktarı ilk 20 dakikada  $V=15.2$  volt,  $I=0.64$  Amp.' lik elektro-diyaliz işlemi sonucunda 20.4 grama düşmüştür. Burada diyafram yerine iyon seçici membranlar kullanılmıştır.(Sekil 4.7.)



**Sekil 4.7.** Sülfatla İlgili 2. İyon Değistirici Membran Deneyi Sonuçları.

$I_{ort}=0,6Amp.$  ,  $V_{ort}=15V$  ,  $t=60$

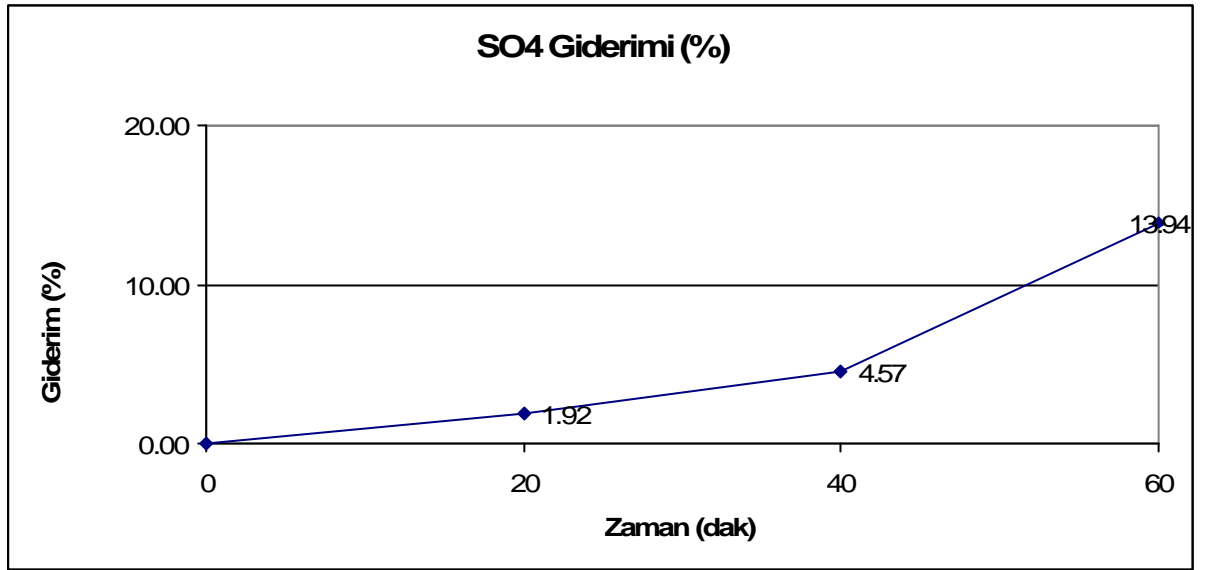
Enerji sarfiyatı:

$W= V* I$  formülü ile hesaplanarak

$W= 9.728$  watt olarak bulunmuştur.

40. dakikada  $V= 9.2$ volt,  $I= 0.65$  Amp.  $W=6.955$  waat enerji sarfiyatı sonucu sülfat miktarı 19.85 grama düşmüştür.

60. dakikada  $V= 9.1$  volt,  $I= 0.64$  Amp.  $W=5.824$  waat enerji sarfiyatı sonucu sülfat miktarı 17.9 grama düşmüştür.



**Sekil 4.8.** Sülfatla İlgili 2. İyon Değistirici Membran Deneyi Sonuçları.  
Göre % SO<sub>4</sub> Giderimi .Iort=0,6Amp. ,Vort=15V , t=60

Bu deney sonucunda orta bölmede giderim hesaplandı. Hesaplama

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad \text{Esitligi kullanildi.}$$

Burada;

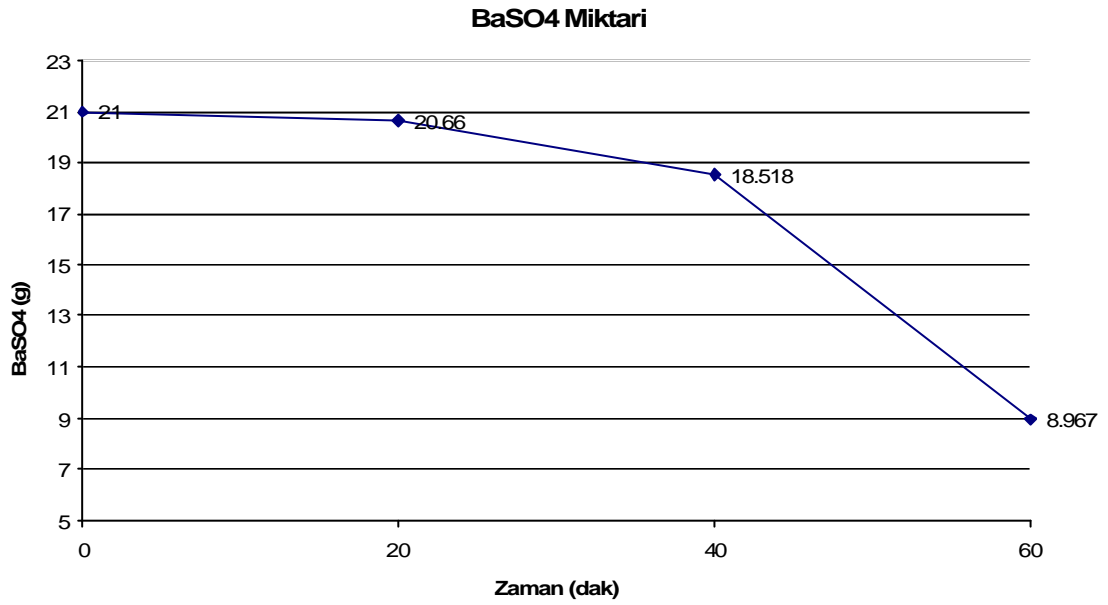
C<sub>0</sub>= Başlangıç konsantrasyonu

C<sub>t</sub>= T anındaki konsantrasyonu göstermektedir.

Esitligi kullanildi. Buna göre orta bölmede 1 saat sonundaki giderim % 13.94 olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi çok düşük bir enerji sarfiyatı ile elektro-diyaliz prosesiyle iyon seçici membran kullanılarak 1 saatlik işlem sonunda % 13.94'lük sülfat giderimi söz konusu olmaktadır (Sekil 4.8.).

### 4.2.3. Sülfatla İlgili 3. İyon Değistirici Membran Deneyi

Orta bölmede, başlangıçta 21 gram olan sülfat miktarı ilk 20 dakikada  $V=31.7$  volt,  $I=1.56$  Amp.' lik elektro-diyaliz işlemi sonucunda 20.66 grama düşmüştür. Burada diyafram yerine iyon seçici membranlar kullanılmıştır.



**Sekil 4.9.** Sülfatla İlgili 3. İyon Değistirici Membran Deneyi Sonuçları.

$I_{ort}=5\text{Amp.}$  ,  $V_{ort}=28\text{V}$  ,  $t=60$  ,  $pH=10.6$

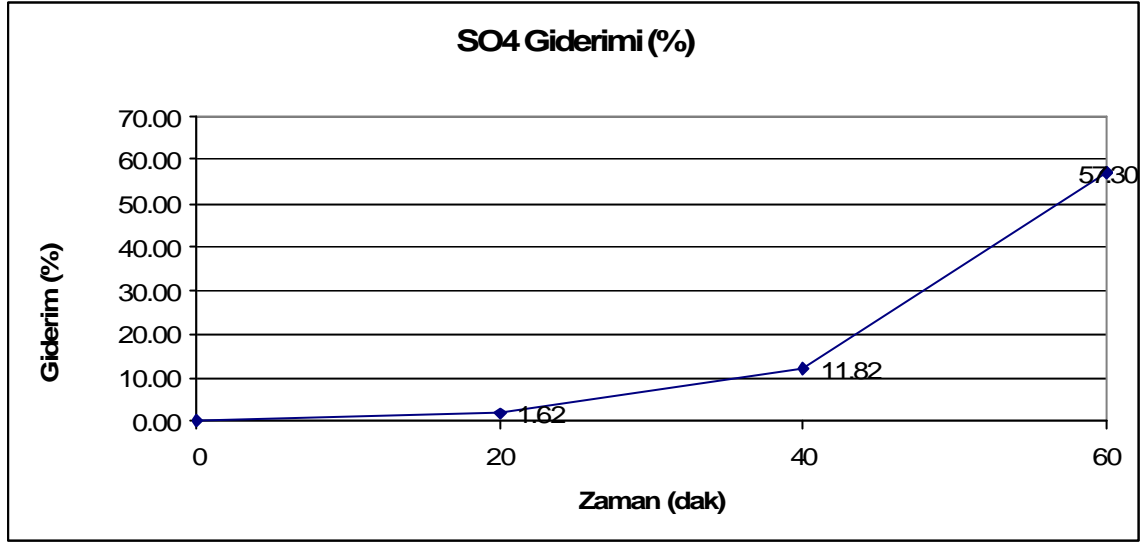
Enerji sarfiyatı:

$W=V \cdot I$  formülü ile hesaplanarak

$W=49.452$  watt olarak bulunmuştur.

40. dakikada  $V=27.1$  volt,  $I=6.38$  Amp.  $W=172.898$  watt enerji sarfiyatı sonucu sülfat miktarı 18.518 grama düşmüştür.

60. dakikada  $V= 26.7$  volt,  $I= 6.38$  Amp.  $W=170.346$  watt enerji sarfiyati sonucu sülfat miktarı 8.987 grama düşmüştür (Sekil 4.9.).



**Sekil 4.10.** Sülfatla İlgili 3. İyon Değistirici Membran Deneyi Sonuçlarına Göre %  $SO_4$  Giderimi.  $I_{ort}=5Amp.$  ,  $V_{ort}=28V$  ,  $t=60$  ,  $pH= 10.6$

Bu deney sonucunda orta bölmede giderim hesaplandı. Hesaplama

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad \text{Esitligi kullanildi.}$$

Burada;

$C_0$ = Başlangıç konsantrasyonu

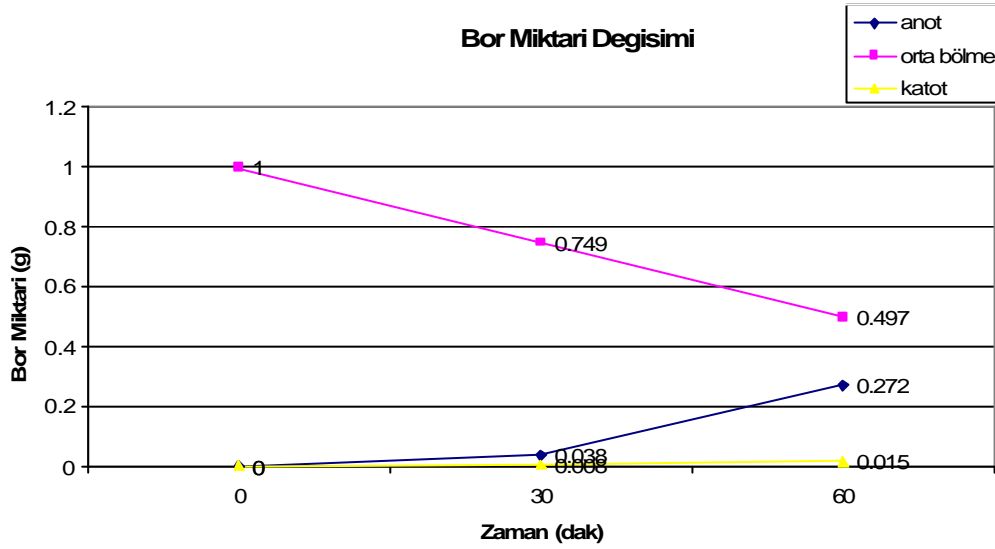
$C_t$ = T anındaki konsantrasyonu göstermektedir.

Esitligi kullanıldı. Buna göre orta bölmede 1 saat sonundaki giderim % 57.3 olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi çok düşük bir enerji sarfiyati ile elektro diyaliz prosesiyle iyon seçici membran kullanılarak 1 saatlik işlem sonunda % 57.3' lük sülfat giderimi sözkonusu olmaktadır (Sekil 4.10.).

### 4.3. BORLA ILGILI IYONIK MEMBRAN DENEYI

#### 4.3.1. Bor Ile Ilgili 1. Iyon Degistirici Membran Deneyi

Orta bölmede, baslangıçta 1 gram olan bor miktarı ilk 30 dakikada  $V= 31.8$  volt,  $I= 0.02$  Amp.' lik elektro-diyaliz işlemi sonucunda 0.749 grama düşmüştür. Burada iyon seçici membranlar kullanılmıştır (Sekil 4.11).



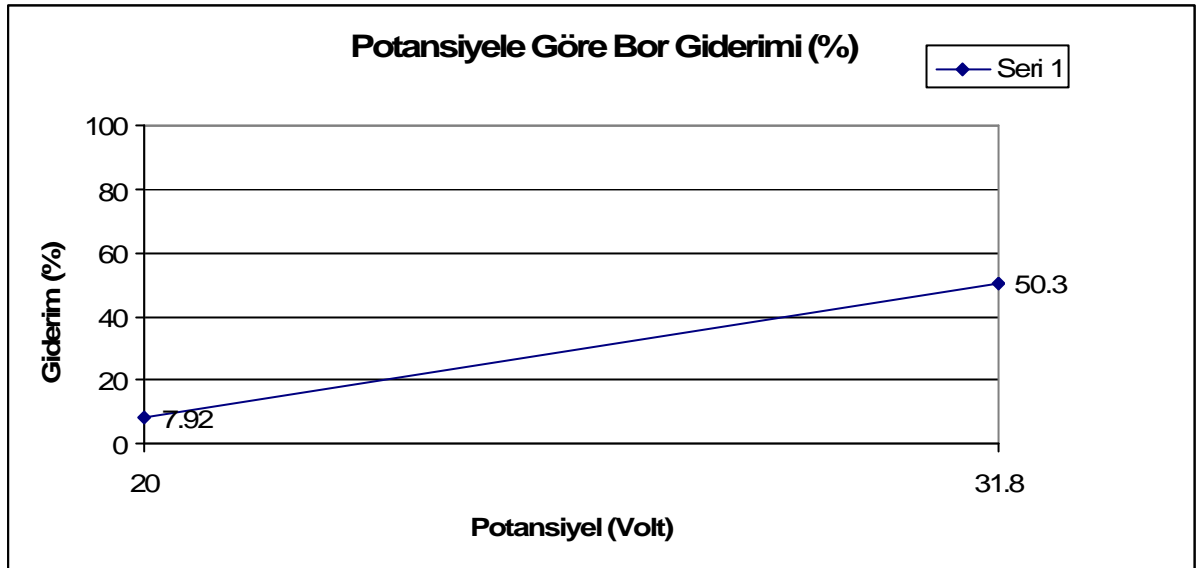
**Sekil 4.11.** Bor Ile Ilgili 1. Iyon Degistirici Membran Deneyi Sonuçları.  
 $I_{ort}=7Amp.$  ,  $V_{ort}=31.8V$  ,  $t=60$  ,  $pH=10$

Enerji sarfiyatı:

$W= V \cdot I$  formülü ile hesaplanarak

$W= 0.636$  watt olarak bulunmuştur.

60. dakikada  $V= 31.8$  volt,  $I= 0.15Amp.$   $W=4.77$  watt enerji sarfiyatı sonucu bor miktarı 0.487 grama düşmüştür.



**Sekil 4.12.** Bor İle İlgili 1. İyon Değiştirici Membran Deneyi Sonuçlarına Göre % Bor Giderimi.  $I_{ort}=7Amp.$  ,  $V_{ort}=31.8V$  ,  $t=60$ ,  $pH=10$

Bu deney sonucunda orta bölmede giderim hesaplandı. Hesaplama

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad \text{Esitliği kullanıldı.}$$

Burada;

$C_0$ = Başlangıç konsantrasyonu

$C_t$ = T anındaki konsantrasyonu göstermektedir.

Esitliği kullanıldı. Buna göre orta bölmede 1 saat sonundaki giderim % 50.3 olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi çok düşük bir enerji sarfiyatı ile elektro diyaliz prosesiyle iyon seçici membran kullanılarak 1 saatlik işlem sonunda % 50.3'lük bor giderimi söz konusu olmaktadır.(Sekil 4.12.)

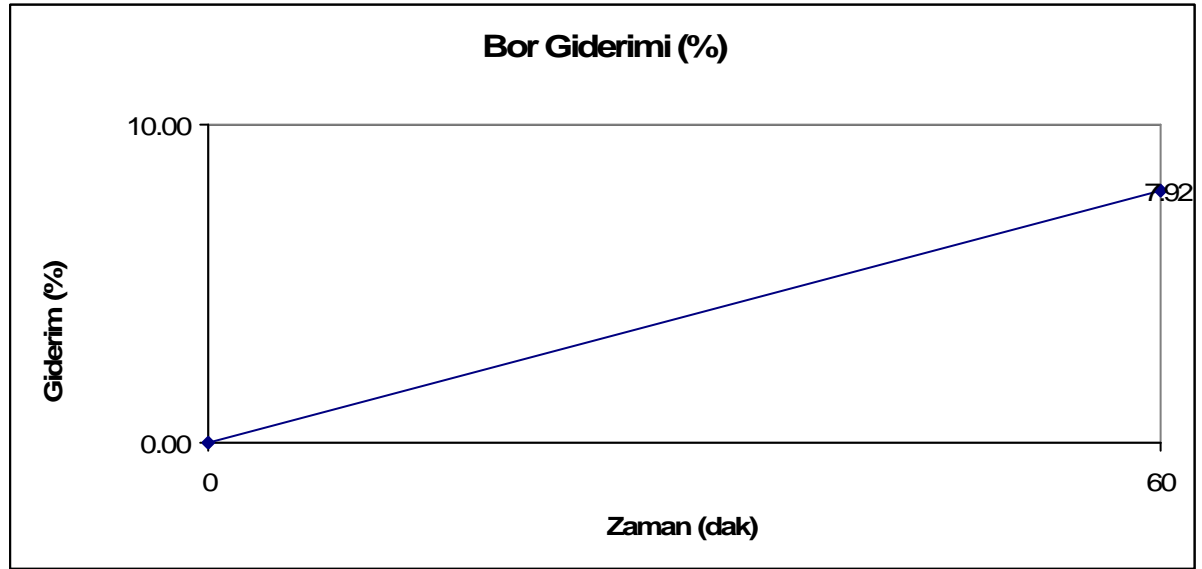
### 4.3.2. Bor İle İlgili 2. İyon Değistirici Membran Deneyi

Orta bölmede, başlangıçta 10.07 gram olan bor miktarı ilk 30 dakikada  $V= 20$  volt,  $I= 0.27$  Amp.' lik elektro-diyaliz işlemi sonucunda 9.671 grama düşmüştür. Burada iyon seçici membranlar kullanılmıştır. Enerji sarfiyatı:

$W= V \cdot I$  formülü ile hesaplanarak

$W= 5.4$  watt olarak bulunmuştur.

60. dakikada  $V= 20$  volt,  $I= 0.52$  Amp.  $W=10.4$  waat enerji sarfiyatı sonucu bor miktarı 9.272 grama düşmüştür.



**Sekil 4.13.** Bor İle İlgili 2. İyon Değistirici Membran Deneyi Sonuçlarına Göre %

Bor Giderimi.  $I_{ort}=3Amp.$  ,  $V_{ort}=20V$  ,  $t=60$  ,  $pH=10$

Bu deney sonucunda orta bölmede giderim hesaplandı. Hesaplama

$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$  Esitliği kullanıldı.



Burada;

$C_0$ = Baslangiç konsantrasyonu

$C_t$ = T anındaki konsantrasyonu göstermektedir.

Esitligi kullanildi. Buna göre orta bölmede 1 saat sonundaki giderim % 7.92 olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi çok düşük bir enerji sarfiyatı ile elektro-diyaliz prosesiyle iyon seçici membran kullanılarak 1 saatlik işlem sonunda % 7.92' lik bor giderimi söz konusu olmaktadır (Sekil 4.13).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sülfat ile ilgili diyafram deneyin grafik ve tablolarından da anlasıldığı üzere diyafram kullanılarak yapılan elektro-diyaliz deneyi sonucunda ortalama % 50' lik bir giderim sağlandı. Bu giderim bir saatlik bir işlem sonucunda ve ortalama 40 watt' lik bir enerji sarfiyatıyla gerçekleşti. Sülfat ile ilgili iyonik membran ile yapılan 1. 2.. ve 3.. deneylerde ise çıkarılan diyaframlar yerine MC 3475 katyonik membran ve MA 3475 anyonik membranlar takıldı. Sülfat ile ilgili iyonik membran ile yapılan 1. deneyde %20.4'lük bir giderim söz konusu olurken 2. deneyde konsantrasyon 2 katına çıkarıldı ve giderimin % 13.94' olduğu gözlemlendi. 3. deneyde ise sanayi atık suyu kullanıldı, konsantrasyon yaklaşık 5.5 kat fazlaydı 1 saat sonraki sülfat giderimi % 57.3 olarak hesaplandı.

Bor ile ilgili iyonik membran ile yapılan 1. deneyde düşük konsantrasyon denendi ama voltaj 31.8 V' a ve pH 10' a ayarlandı. 1 saatlik işlem sonucunda %50.3' lük bor giderimi söz konusu oldu. 7. deneyde ise konsantrasyon 10 katına çıkarıldı ve potansiyel 20V' a düşürüldü, pH 10' a ayarlandı.1saatlik işlem sonucunda bor giderimi % 7.92 olarak hesaplandı. Deneylerin tümünde paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Görüldüğü üzere yüksek konsantrasyonlu atık sulardan  $SO_4^{-2}$  ve  $BO_3^{-3}$  giderimi elektro-diyalizle mümkün olabilmektedir.

Bor için pH ayarı da giderimde önemli olmaktadır. Çünkü ; pH=10' da borik asit disosiyasyon olmaktadır ve iyon geçişi hızlanmaktadır.

Yüksek konsantrasyonlu giderimler için yüksek voltajlar gerekmektedir. Ama bu yüksek voltajlar tahmin edileceği gibi abartılı olmamaktadır. Maliyetleri hesaplandığında çok cüzi miktarlara denk geleceklerdir.

Maliyeti çok düşük bir teknoloji, endüstrinin hemen hemen her alanında kullanılabilir.

Yapilabilecek daha genis kapsamli çalismalar ile, üç bölmeli diyaliz düzeneklerinin çalisma sartlari daha da detaylandirilarak konunun daha da genis kapsamli incelenmesi ve gerçek ölçekte kullanilabilirliǒinin arastirilmesi ileriki çalismalar için oldukça faydali olacaktır.

Buna ilave olarak, ekonomik degeri olan diger metallerin, anyon ve katyonların su ortamından ayrilip geri kazanimi için çalismamızda kullandigimiz üç bölmeli elektrodializ düzeneklerinin kullanilabilme potansiyelinin arastirilmesi da önerilebilir.

**KISALTMA LİSTESİ**

AM	Anyon Degistirici Membran
CNT	Karbon Nano Tüpler
D	Diyaliz
DC	Dogru Akim
DD	Donnan Diyalizi
CM	Katyon Degistirici Membran
ED	Elektrodiyaliz
FC	Yakit Pili
GS	Gaz Ayrilmasi
J	Aki (g veya kg / (m <sup>2</sup> .h))
LM	Sivi Membranlar
MF	Mikrofiltrasyon
MBR	Membran Biyoreaktör
MCH	Membran+Geleneksel Hibrid Prosesi
MD	Membran Destilasyonu
MGS	Membran Gaz Ayirma
MMH	Membran+Membran Hibrid Prosesi
MR	Membran Reaktör
MW	Molekül Agirligi
NF	Nanofiltrasyon
PAC	Toz Aktive Karbon
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEG	Polietilenglikol
PEM	Proton Degistirici Membran
POSS	Nanoboyutlu Polihedral Oligomerik Silseskuiloksanlar
PV	Pervaporasyon
PVA	Polivinilalkol
PVDF	Poliviniliden diflorid
RO	Ters Osmoz
TDS	Toplam Çözünmüs Kati

TOC	Toplam Organik Kati
UF	Ultrafiltrasyon
VOC	Uçucu Organik Bilesik
VP	Buhar Permeasyonu
?P	Basınç Farki
?c	Derisim Farki
?E	Elektriksel Potansiyel Farki
?T	Sıcaklık Farki

## KAYNAKLAR

[1] [www.deu.edu.tr](http://www.deu.edu.tr), 007

[2] Salt, Y., Diñer, S., An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes *Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa-İSTANBUL Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma, 2006/4

[3] Tor, T., 2003, Sudaki Kromun Membranlar Kullanılarak Uzaklaştırılması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

[4] [www.mega.cz](http://www.mega.cz), 2007

[5] <http://www.asahi-kasei.co.jp/membrane.html>, 2007

[6] Kimya Mühendisleri Odası, "Boraks", Kimya Mühendisliği Dergisi, Sayı 60, Cilt 6, 1973.

[7] MTA, "Bor Mineralleri-10", MTA Yayınları, Sayı 187, Ankara, 1982.

[8] Doonan, D.J., Brotherton, R.J., Wentorf, R.H., Rudolph, R.W., Dunks, G.B., Smith, H.D., "Boron Compounds", Kirk-Othmer, s. 67-201, 1980.

[9] Ferguson, A., Mitchell, Y., Kamatari, O., "Boron Minerals and Chemicals", CEH Marketing Research Report, 1982.

[10] Kistler, R.B., Ward, C.S., "Boron and Borates", Industrial Minerals and Rocks, S. 473-494, 1975.

[11] Lyday, P.A., "Boron", Minerals Yearbook, 1983.

[12] Lyday, P.A., "Boron", Minerals Yearbook, 1984.

- [13] Izdar, E., Köktürk, U., "Türkiye Borat Yataklarının Jeolojisi ve Yeni Saha Potansiyelleri ile İlgili Bazı Görüşler", Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik IV. Kongresi, s. 411-434, Ankara, 1975.
- [14] Helvacı, C, Firman, R.J., "Geological Setting and Mineralogy of Emet Borate Deposits, Turkey", Applied Earth Science, Cilt 85, s. 142-152, 1976.
- [15] İleri, S. "Bor Bileşikleri", Yeryuvarı ve İnsan, s.48-66, 1976.
- [16] Absalom, S., "Boron", Mineral Facts and Problems, 1980.
- [17] Bor İhtisas Komisyonu, "Bor İhtisas Komisyonu Raporu" TBTA-K-MAG, ANKARA, 1985.
- [18] U.S.Borax-Chem.Corp., "Boron Operation of U.S. Borax", Public Relation Dept. of U.S.Borax, 1979.
- [19] Smith, P.R., Walters, R.A., "Production of Colemanite at American Borate Corp.'s Plant Near Lathrop Wells, Nevada", AIME Annua) Meeting, Denver, Colorado, 1978.
- [20] Garret, D.E., "Borax Processing at Searles Lake", Industrial Minerals and Rocks, s. 119-122, 1960.
- [21] "International Mining" s. 163, Ağustos 1985.
- [22] <http://www.maden.org.tr/yeni3/yayinl.../borraporu.html>, 2007 (Eti Holding A.S.)
- [23] <http://www.alternaturk.org/borkullanim.php>, 2007

- [24] ([http://www.mta.gov.tr/etut/madenler/kullanim\\_alanlari.htm#bor](http://www.mta.gov.tr/etut/madenler/kullanim_alanlari.htm#bor), 2007
- [25] Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordero, B.M., “Analytical Applications of Separation Techniques through Membranes”, *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130, 1999.
- [26] Ipekoglu Ü., Polat M., Bor Endüstrisine Genel Bakis, MART 1987, Cilt XXVI Sayı 1
- [27] Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20<sup>th</sup> Edn., APHA, AWWA, WEF 4500- SO<sub>4</sub><sup>=</sup> B, Gravimetrik Method with Ignition of Residue
- [28] Newadruk A.A., Karalova Z.K. ‘Borun Analitik Kimyasi’ Nauka, Moskova, 1964
- [29] Eti Maden Bor Asit Fabrikalari Labaratuvar Föyü
- [30] Bader M.S.H., Sulfate Removal Technologies For Oil Fields Seawater Injection Operations, Bader Engineering, Inc., PO Box 10675, College Station, TX 77842, USA, Received 3 April 2005; accepted 26 April 2006
- [31] Menlik L., Vysotskaja O., Komilovich B., Boron Behavior During Desalination Of Sea And Underground Water By Electrodialysis, (1999) 125-130
- [32]. Turek M., Dydo P., Trojanowska J., Bandura B., Electrodialytic Treatment Of Boron-Containing Wastewater, Silesian University of Technology, Faculty of Chemistry, ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice, Poland, Received 5 February 2006; accepted 20 February 2006
- [34] Linder R.E., Strader L.F., Rehnberg G.L., Tox J., *Environ. Health*, 31 (1990) 136-145.



- [35] WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Second Edition, 1993.
- [36] Jansen J.A., Schou, J.S., Aggerbeck B., Gastrointestinal Absorption And In Vitro Release Of Boric Acid From Water-Emulsifying Ointments, Food Chem. Toxicol., 22 (1984) 49-53.
- [37] Okay O., Guclu H., Soner E., Balkas T., Boron Pollution In The Simav River (Turkey) And Various Method Of Boron Removal, Wat. Res. 19(7) (1985) 857-862.
- [38] Recepoglu O., Beker U., A Preliminary Study Of Boron Removal From Kizildere/Turkey Geothermal Waste Water, Geothermics 20(1/2) (1991) 83-89.
- [37] Song D., Huang L., The Design Of A 200 M<sup>3</sup>/D Deboronation System And Its Field Trials On Xisha Islands. Wat. Treat. 2 (1987) 141-147.
- [38] Lapp T.W., Cooper G.R. Chemical Technology And Economics In Environmental Perspectives. In Removal Of Boron From Wastewater, Environmental protection agency once of toxic substances, Institute Kansas City. 1976.
- [39] Choi W.-W., Chen K.Y., Evaluation Of Boron Removal By Adsorption On Solids. Environmental Science And Technology, 13(2) (1979) 189-196.
- [40] Peterson W. D., Removal Of Boron From Water. US Patent 3,856,670; CA, 83, 102888b 1975.

- [41] K.M. Popat, P.S. Anand and B.D. Dasare Synthesis and characterization of boron-selective porous condensate cation exchanger., *Reactive Polymers* 8 (1988) 143-151.
- [42] Lapp T.W., Cooper G.R. *Chemical Technology and Economics in Environmental Perspectives. In Removal of boron from wastewater. Environmental Protection Agency Office of Toxic Substances. Institute Kansas City, 1976.*
- [43] Smith B.M., Todd P., Bowman C.N., Boron removal by polymer-assisted ultra filtration. *Separ. Sci. Techn.* 30(20) (1995) 3849-3859.
- [44] Nadav N., Priel , Glueckstern M. P., Boron removal from the permeate of a large SWRO plant in Eilat, *Desalination*, 185 (1-3) (2005) 121-129
- [45] Dydo P., Turek M., Ciba J., Trojanowska J., Kluczka J., Boron removal from landfill leachate by means of nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination*, 185 (1-3) (2005) 131-137
- [46] Ayyildiz H.F., Kara H., Boron removal by ion exchange membranes, *Desalination*, 180 (1-3) (2005) 99-108.
- [47] Scott K., *Electrochemical processes for clean technology*, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 1995.
- [48] Müller K., *Electroflotation from the double layer to trouble waters. In: Oliver J et al (eds), Electrochemistry in Transition. Plenum Press, New York, 1992.*

[49] Rajeshwar K., Ibanez J.G., Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement. Academic Press, San Diego 1997.

[50] Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L., Electrocoagulation (EC)-science and applications, J. Hazard. Mat. B84 (2001) 29–41.

[51] Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M., Olive oil mill wastewater treatment by means of electrocoagulation. Separ. Purif. Technol. 2004, v.36, 23-31

[52] Dimoglo A., Akbulut H.Y., Cihan F., Karpuzcu M., Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies, Clean Techn. Environ. Policy, 2004, v.6, N. 4, 288-295.