






PVA/ AMBERLİT İRA 743 HİBRİT MEMBRAN İLE ENDÜSTRİYEL ATIK SUDAN BOR GİDERİMİ

¹Mehtap ÖZEKMEKÇİ , ²Derya ÜNLÜ , ³Mehmet ÇOPUR 

¹Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bursa, TÜRKİYE
¹mehtap.ugur@btu.edu.tr, ²derya.unlu@btu.edu.tr, ³mehmet.copur@btu.edu.tr

(Geliş/Received: 24.06.2021 Kabul/Accepted in Revised Form: 06.10.2021)

ÖZ: Bu çalışmada, pervaporasyon prosesi ile endüstriyel atık sudan borun uzaklaştırılması incelenmiştir. Bu işlem için Saf PVA ve Amberlit İRA 743 katkılı PVA membranlar hazırlanmıştır. SEM analizinde, saf membranlarda yoğun ve homojen bir yapı gözlenirken, katkılı membranda Amberlit İRA 743 dağılımı açıkça görülmektedir. Amberlit İRA743 ilavesinin ve çapraz bağlanmanın membranın kimyasal bağ yapısında meydana getirdiği değişimler Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile belirlenmiştir. Membranların suya karşı ilgisi şişme testi ile belirlenirken, yüzey hidrofiliği temas açısı ölçümleriyle araştırılmıştır. Sıcaklığın ve Amberlit İRA 743 yükleme oranının membranın ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın artması suyun akısını artırırken bor giderimine önemli bir etkisi olmamıştır. Amberlit İRA 743 miktarının artması ile suyun akısı azalırken bor giderimi artmıştır. PVA/Amberlit İRA 743 membranların endüstriyel atık sulardan bor gideriminde yüksek ayırma performansı gösterdiği ve %99'dan daha fazla oranda bor giderildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor, Endüstriyel atık su, PVA, Amberlit İRA 743, Pervaporasyon

Boron Removal from Industrial Wastewater with A PVA/ Amberlite İRA 743 Hybrid Membrane

ABSTRACT: In this study, the removal of boron from industrial wastewater was investigated by the pervaporation process. Pristine PVA and Amberlite İRA 743 doped PVA membranes have been prepared for this process. In the SEM analysis, while the dense and homogeneous structure was observed in pristine membranes, Amberlite İRA 743 distributions in doped membrane were seen clearly. The changes in the chemical bond structure of the membrane that is caused by the addition of Amberlite İRA 743 and cross-linking were determined by Fourier transform infrared (FTIR). While the affinity of the membranes on water was determined by the swelling test, the surface hydrophilicity was investigated by contact angle measurements. The effects of temperature and Amberlite İRA 743 amount were investigated on separation performance. While the increase in temperature increased the water flux, it did not have a significant effect on boron removal. While the water flux decreased, the boron removal increased with the increase of Amberlite İRA 743 amount. It has been determined that PVA Amberlite İRA 743 membranes show high separation performance in boron removal from industrial wastewater and more than 99% boron is removed.

Key Words: Boron, Industrial wastewater, PVA, Amberlite İRA 743, Pervaporation

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Türkiye bünyesinde bulunan 3.3 milyar ton bor rezervi ile Dünya bor rezervinin yaklaşık %73'üne sahiptir. Eti maden işletmelerinin rafine bor üretim kapasitesi ise 2.7 milyar tondur (Eti maden, 2016). Rafine bor ürünlerinin üretimi sırasında yüksek miktarda bor içeren atık sular oluşmaktadır. Borlu atık sular yer altına sızarak yağmur suları ile yüzey sularına karışarak hem yer altı hem de yüzey sularının

kirlenmesine neden olur. Bor içeren atık suların yer altı ve yer üstü sularına karışmasıyla birlikte Pb, Cd, Cu ve Ni gibi ağır metallerle kompleksler oluşur ve bu kimyasal yapılar onları oluşturan ağır metallere göre daha zararlı etkiler yaratır (Seiler ve diğ., 1998).

Bor hem canlıların hem de bitkilerin büyümesi için gerekli olmakla birlikte, fazla miktarda maruz kalınması durumunda canlılar üzerine toksik etki göstermektedir. Aynı zamanda uzun süreli bor maruziyeti organizmayı zehirleyerek, insan ve hayvanlarda sinir, kardiyovasküler ve sindirim sistemlerine zarar verebilir. Dünya sağlık örgütü içme sularındaki bor konsantrasyonunu 2011 yılında 2.4 mg/L olarak belirlemiştir (DSÖ, 2011). Türk çevre mevzuatı kriterlerine göre denize deşarj edilecek sudaki bor miktarı 500 mg/L'yi geçmemelidir (Ates ve diğ., 2018). Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda yüksek konsantrasyonlarda bor içeren sulardan ve bor endüstriyel atık sulardan borun giderilmesi önem kazanmaktadır.

Sulardan borun uzaklaştırılması için uygulanan membran prosesleri; ters osmoz (Pastor ve diğ., 2001; Glueckstern ve Priel, 2003; Öztürk ve diğ., 2008; Cengeloglu ve diğ., 2008), ultrafiltrasyon (Tortora ve diğ., 2018), membran distilasyon (Belessiotis ve diğ.,2016); geleneksel ayırma prosesleri ise adsorpsiyon (Kavak, 2009; Ozturk ve Kavak, 2004; Celik ve diğ., 2008), iyon değişimi (Kabay ve diğ.,2007; Kabay ve diğ., 2008), elektrokoagülasyon (Isa ve diğ., 2014; Garcia Segura ve diğ., 2017) ve çöktürmedir (Ates ve diğ., 2018; Yilmaz ve diğ., 2012). Bu prosesler sulardan bor uzaklaştırılması için uygulamada belirli sınırlamalara sahiptir. Adsorpsiyon işleminde sulardan bor uzaklaştırmada maliyet olarak uygun gözükse de, bor uzaklaştırma verimliliği büyük ölçüde sıcaklık, pH ve adsorbent özelliklerinden etkilenmektedir. Aynı zamanda bu yöntemde adsorbent etkinliğini yitirdikten sonra ekstra bir rejenerasyon işlemi gerekir (Hou ve diğ., 2013). Bu durum adsorbentin kapasitesini azaltabilir ve ikinci bir kirliliğe sebep olur. Yüksek bor derişimli sulardan bor gideriminde kullanılan çöktürme prosesi deşarj limitlerine bağlı olarak hem tek başına hem de çok kademeli arıtım proseslerinde bor konsantrasyonunu düşürmek için diğer proseslerle birlikte kullanılabilir (Ates ve diğ.,2018). Bununla birlikte bu yöntemde kullanılan metal hidroksitin, düşük bor giderimi ve çok miktarda geri dönüştürülemeyen atık oluşturması yöntemin uygulanmasını kısıtlamaktadır. Atık sulardan bor giderimi için membran prosesleri de uygulanmaktadır. Uygulanan membran proseslerinden ters osmozda, %91-96 seviyelerinde borun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ancak bu yöntemde, atık suyun deşarj olmadan önce iyon değişimi gibi yöntemler kullanılarak arıtılması ek proses gerektirir (Pasoto ve diğ. 2001; Glueckstern ve Priel,2003; Busch ve Mickols, 2004). Gözenekli membran proseslerinin kullanılması, membran gözeneklerin tıkanması ile tüm sürecin işletme maliyetini artıracak düzenli ve pahalı bir bakım gerektirmektedir. Membran distilasyonla yapılan ayırma işleminde zamanla azalan performans ve yüksek enerji tüketimi, bu prosesin dezavantajlarıdır (Salehi ve Rastomani, 2013). Bununla birlikte, membran distilasyonunun önemli avantajı iyonların, moleküllerin ve kolloidlerin yüksek oranda arıtılmasıdır (Belessiotis ve diğ., 2016).

Pervaporasyon geleneksel ayırma işlemlerine alternatif bir ayırma prosesidir. Son yıllarda pervaporasyon prosesi ile içme ve kullanma suyu elde etmek için atık suların ve deniz sularının arıtılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Prihatiningtyas ve diğ., 2020; Meng ve diğ., 2019). Pervaporasyon, mükemmel ayırma performansı, düşük enerji tüketimi, ekonomik olması, ılımlı operasyon koşulları, ilave kimyasal kullanımı gerektirmemesi ve çevre dostu olması nedeniyle pek çok uygulamada tercih edilmektedir (Peters, 2006; Assabumrungrat ve diğ., 2003; Unlu ve Hilmioglu, 2016). Pervaporasyonda ayırma işlemi yoğun membran kullanılması dolayısıyla çözelti-difüzyon mekanizmasına göre gerçekleşir. Bu mekanizma modeli, besleme çözeltisindeki bileşenlerin membran malzemesinde çözüldüğü ve daha sonra membran boyunca bir konsantrasyon gradyanına doğru difüzlendiği modeldir. Membran malzemesi içinde bileşenlerin çözünürlüklerindeki ve yayılma hızındaki farklılıklar nedeniyle, farklı geçirgenlikler arasında bir ayırma sağlanır. Pervaporasyon prosesi ile borlu suyun arıtılmasında, beslemedeki su, hidrofilik membran ile yüksek etkileşime sahiptir ve membran yüzeyine mükemmel bir şekilde adsorbe olur ve yoğun membran malzemesinde çözünür. Konsantrasyon gradyanı ile membran boyunca difüze olur ve membranın diğer tarafından düşük basınç sebebiyle desorbe olarak ayırma işlemi gerçekleşir. Membran boyunca taşımada itici güç bileşenin

membranın besleme tarafındaki buhar basıncı ile ürün tarafındaki buhar basıncı arasındaki farktır (Huang, 1991).

Bu çalışmada membran malzemesi olarak hidrofilik özellikteki Polivinil alkol (PVA) polimeri tercih edilmiştir. PVA, yapısında bulunan hidroksil (OH) gruplarından dolayı sahip olduğu hidrofilik karakteri sayesinde pervaporatif dehidrasyon ve desalinasyon uygulamalarında sıklıkla kullanılan bir polimerdir. Yüksek kimyasal, termal, ve mekanik dayanım gösterir. Ayrıca iyi film oluşturma özelliğine sahiptir (Yılman ve diğ., 2019). PVA membranda borun tutularak seçiciliğin artırılması için membrana Amberlit IRA 743 katkı maddesi ilave edilmiştir. Amberlit IRA 743 bir anyon değişim reçinesi olup, yapısında aktif N-metil glukamin gruplarına sahip makro gözenekli polistiren bir malzemedir. N-metil-glukamin, yapısında bulunan sorbitol grup sayesinde borik asit ve boratların reçine ile stabil bir kompleks oluşturmasına olanak sağlar (Darwish ve diğ., 2015). Böylece borun Amberlit IRA 743 tarafından tutulması membrandan sadece suyun transfer olması sağlanır.

Bu çalışmada, borun pervaporasyon prosesi ile atık suda gideriminde kullanılmak üzere Amberlit IRA 743 katkılı PVA membranları hazırlanmıştır. Literatürde PVA/Amberlit IRA 743 membranları kullanılarak borun atık sularından pervaporasyon prosesi kullanılarak uzaklaştırılmasına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Materyal (Material)

Membran hazırlamada kullanılan PVA 90,000 molekül ağırlığına sahiptir ve Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Glutaraldehit (%25 sulu çözelti), hidroklorik asit (%37), aseton (%99) ve Amberlit IRA 743 Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan atık su Balıkesir Eti Maden İşletmelerinden temin edilmiş olup, suyun kimyasal analizi ICP-OES ile yapılmıştır. Analiz sonucu Çizelge 1'de verilmiştir. Temin edilen suyun pH değeri 7,91 olup, filtre edildikten sonra deneylerde kullanılmıştır.

Çizelge 1. Atık suyun kimyasal analizi

Table 1. Chemical analysis of wastewater

Bileşenler (mg/L)					
B	Ca	Mg	Si	Fe	Na
2900	317.95	325	6.25	0.06	0.08

Membranların Hazırlanması (Preparation of Membranes)

PVA, saf su içerisinde çözülerek ağırlıkça %5 lik homojen membran dökme çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti içerisine polimer ağırlığının %0.1, %0.2 ve %0.3 ü olmak üzere 3 farklı oranda Amberlit IRA 743 reçinesi eklenerek, manyetik karıştırıcıyla karıştırılıp homojen bir dağılım sağlandıktan sonra elde edilen hibrit çözelti cam yüzeye dökülerek oda sıcaklığında (25±2 °C) kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan membranların suda çözünmesini engellemek için çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Membranlar 30 mL aseton, 10 mL su, 2 mL glutaraldehit ve 2 mL HCl içeren çapraz bağ çözeltisinde 3 saat bekletilerek çapraz bağlanma sağlanmıştır. Membranlar çapraz bağ banyosundan çıkartılıp üzerinde kalan kimyasallar uzaklaştırmak için saf su ile yıkanmıştır.

Membran Karakterizasyonu (Membrane Characterization)

Hazırlanan membranların morfolojik özellikleri Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında ZEISS marka taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Membranlar SEM görüntülerinin alınması için sıvı azotta kırılarak vakum altında altın ile kaplanmıştır.

Membranların fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için Perkin Elmer FTIR spektroskopi cihazı kullanılarak analiz 400-4500 cm^{-1} bant aralığında gerçekleştirilmiştir. Membranların hidrofilitliği Attension/Theta marka cihaz ile temas açılı ölçülerek belirlenmiştir.

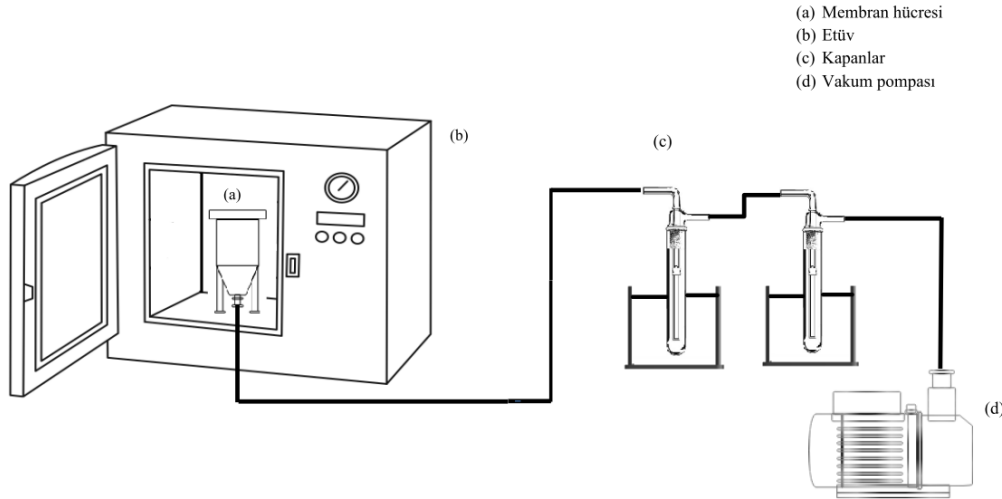
Şişme Testi (Swelling Test)

Hazırlanan membranların suya karşı ilgisini belirlemek için şişme testleri yapılmıştır. Membranlar tartılarak ilk ağırlıkları belirlendikten sonra oda sıcaklığında içerisinde membranların üstlerini kaplayacak miktarda saf su bulunan petri kaplarına konulmuş ve belirli zaman aralıklarla petri kaplarından alınmış ve üzeri filtre kağıdı ile kurulandıktan sonra tartılmıştır. Bu işlem membran ağırlığı sabitlenene kadar devam etmiştir. Şişme derecesi Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlik 1 de, M_s şişmiş olan membranın ağırlığını, M_d ise kuru membranın ağırlığını temsil etmektedir.

$$\%SD = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100 \quad (1)$$

Pervaporasyon Deneyleri (Pervaporation Experiments)

Pervaporasyon deneyleri Şekil 1'de verilen laboratuvar ölçekli pervaporasyon ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon deney düzeneği; (a) 9.6 cm^2 efektif membran alanına sahip ayırmanın gerçekleştiği çelik membran hücresi (b) besleme çözeltisini sabit sıcaklıkta tutmak için etüv (c) geçen buhar ürününü yoğunlaştırmak için kapanlar ve (d) sistemi vakum altında tutan vakum pompasından oluşmaktadır.



Şekil 1. Deney düzeneği

Figure 1. Experimental setup

Pervaporasyon deneylerinde Saf PVA ve Amberlit IRA 743 katkılı PVA membranları kullanılmıştır. Amberlit IRA 743 konsantrasyonunun bor giderimine etkisi oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) %0.1, %0.2 ve %0.3 Amberlit IRA743 katkılı PVA membranları kullanılarak yapılan deneylerle incelenmiştir. Sıcaklığın etkisini incelemek için %0.2 Amberlit IRA 743 katkılı membran kullanılarak 40°C ve 50 °C olmak üzere 2 farklı sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Deney süresi boyunca sıcaklığın sabit kalması için membran hücresi bir etüv içerisine yerleştirilmiştir. Deneye başlamadan 1 saat önce etüv çalıştırılarak deney düzeneğinin belirlenen sıcaklığa gelmesi sağlanmıştır. Deneylerde 30 mL bor içeren atık su çözeltisi

membran hücresine konularak, 5 saat süreyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon sisteminde besleme kısmı tamamen atmosfere kapatılmış olup ürün kısmında ise 10 mbar vakum uygulanmıştır. Membrandan buharlaşarak ayrılan ürün akımı sıvı azot dolu kapların içerisine yerleştirilen kaparlarda yoğunlaştırılarak tekrar sıvı olarak alınmıştır. Kapanlardan alınan sıvı numuneler tartılmış ve suyun akışı Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda numunelerin içerisindeki bor analizi ICP-OES cihazıyla yapılmış ve membranın bor alıkoyma yüzdesi Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \quad (2)$$

$$R (\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (3)$$

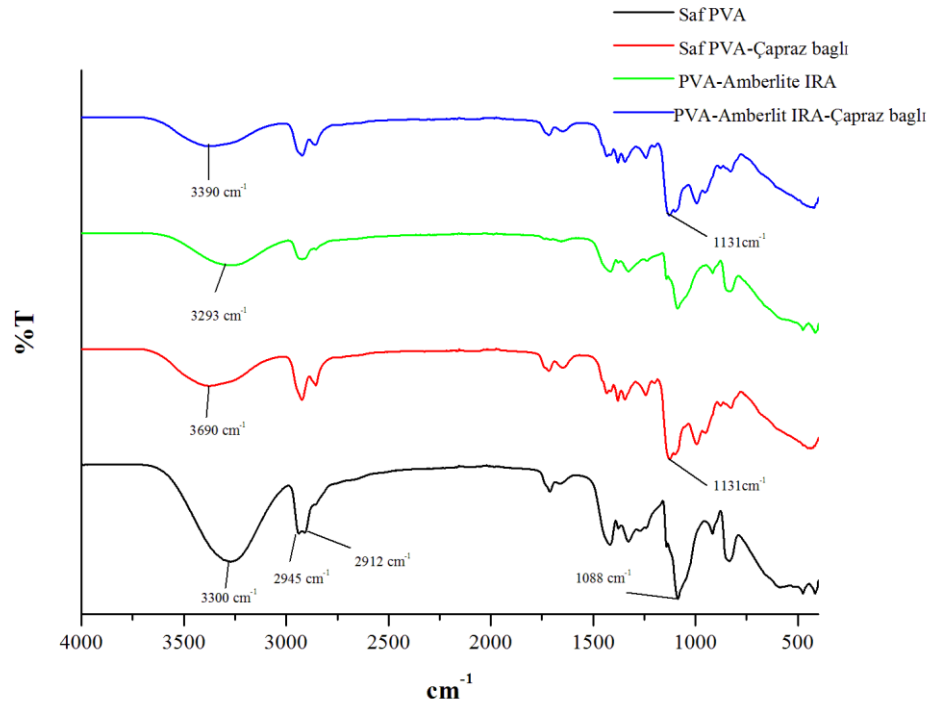
Eşitlik 2'de m membrandan geçen madde miktarını (kg), t; işlem süresini (saat), A; membranın efektif aktif alanını (m²), Eşitlik 3'te C_f beslemedeki bor konsantrasyonunu, C_p ise geçen akımdaki bor konsantrasyonunu göstermektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Membran Karakterizasyonu (Membrane Characterization)

FTIR analizi (FTIR analysis)

PVA ve Amberlit IRA 743 kullanılarak hazırlanan membranlara ait FTIR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. PVA membranlarına ait FTIR analiz sonuçları

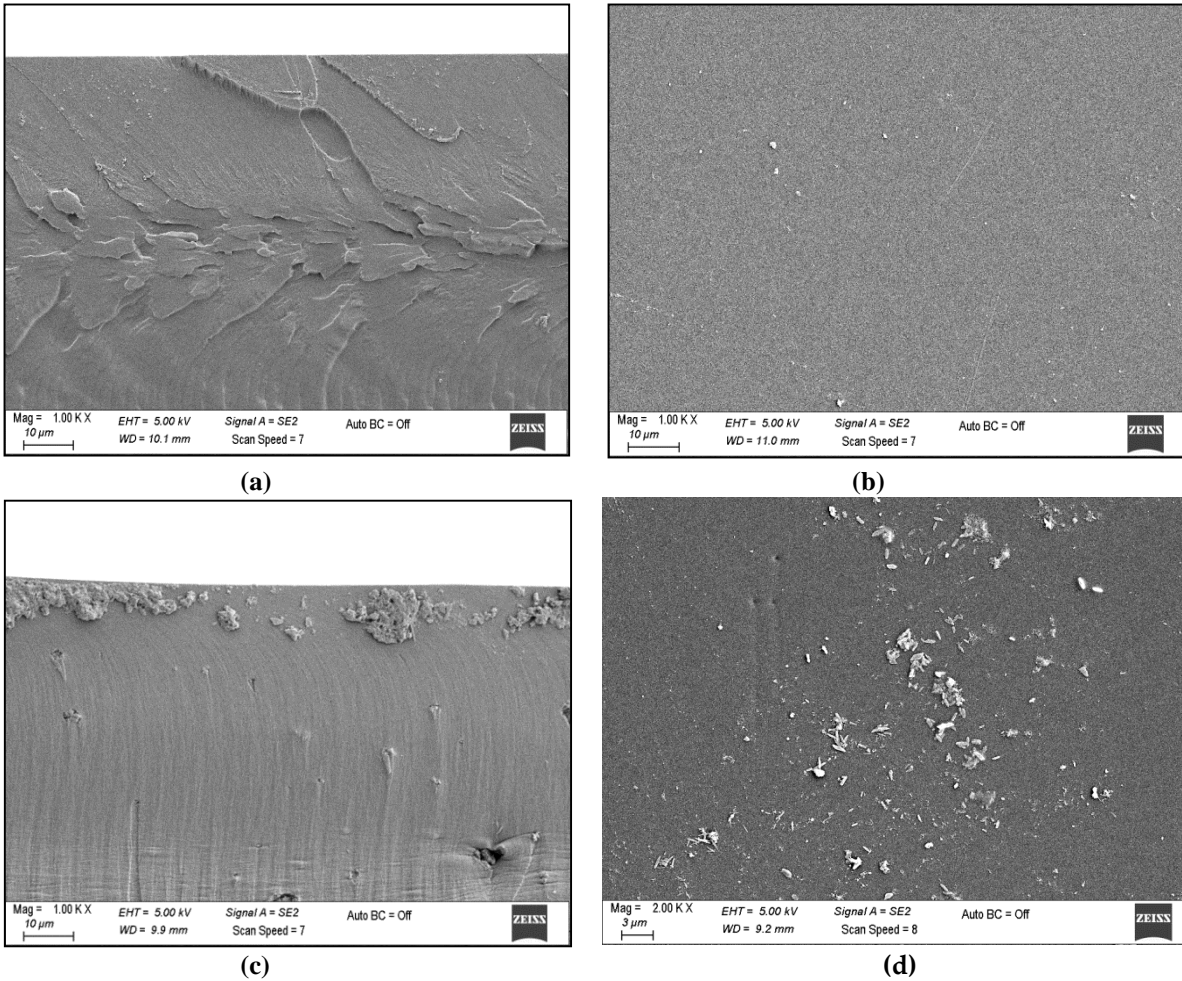
Figure 2. FTIR analysis results of PVA membranes

Verilen spektrumlara göre 3000-3600 cm⁻¹'de yer alan geniş bant aralığı PVA yapısında bulunan molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan OH'nin karakteristik pikidir. PVA

yapısında bulunan CH₂ bandının simetrik ve simetrik olmayan gerilimleri sırasıyla 2945 cm⁻¹ ve 2912 cm⁻¹ 'de yer almaktadır. 1088 cm⁻¹'de yer alan pik PVA matrisinde bulunan C-OH'ın gerilimini temsil eder. FTIR analizi çapraz bağlanma hakkında da bilgi verir. Çapraz bağlama işlemi reaksiyon, PVA'nın yapısında bulunan hidroksil grupları ile glutaraldehit arasında gerçekleşir. Bundan dolayı membranlarda yapılan çapraz bağlama işlemi sonrası OH gruplarına ait pikin yoğunluğunun azaldığı ve piklerin kaydığı görülmektedir. Çapraz bağlamada PVA ve glutaraldehit arasında gerçekleşen reaksiyonda oluşan asetata (C-O-C) ait pik 1130 cm⁻¹'de yer almaktadır (Unlu, 2020; Rudra ve diğ., 2015). %0.2 Amberlit IRA 743 katkılı membranlar incelendiğinde, PVA içerisine eklenen Amberlit IRA 743'ün membranın yapısını değiştirmedeği görülmektedir. Bununla birlikte eklenen Amberlit IRA 743 ile spektrumda piklerin yoğunluğunun azaldığı tespit edilmiştir. Amberlit IRA 743 polimer yapısına eklendiğinde PVA matrisinde kimyasal olarak bir değişiklik meydana getirmemiş, dolayısıyla eklenen Amberlit IRA 743 PVA ile fiziksel olarak etkileşime girmiştir.

SEM analizi (SEM analysis)

Çapraz bağlı saf PVA ve %0.2 Amberlit IRA 743 katkılı PVA membranlarının SEM analizi yapılmıştır. Membranların yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Verilen şekilde a ve b sırasıyla Saf PVA membranına ait kesit ve yüzey görüntüsünü temsil ederken, c ve d sırasıyla %0.2 Amberlit IRA 743 katkılı membrana ait kesit ve yüzey görüntüsüdür.



Şekil 3. PVA membranlarına ait SEM analiz sonuçları

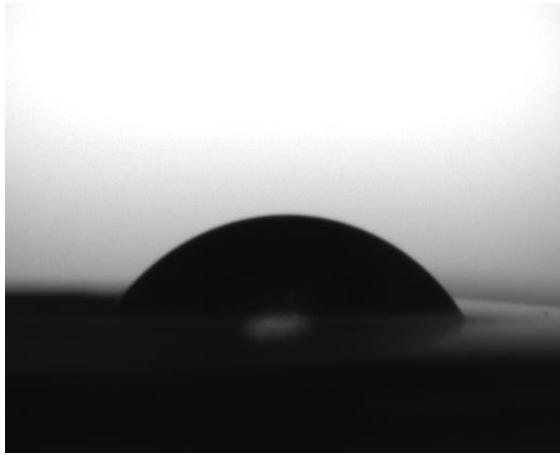
Figure 3. SEM analysis results of PVA membranes

Saf PVA kullanılarak hazırlanan membranın yüzeyi pürüzsüz ve homojen bir yapıya sahip olduğu

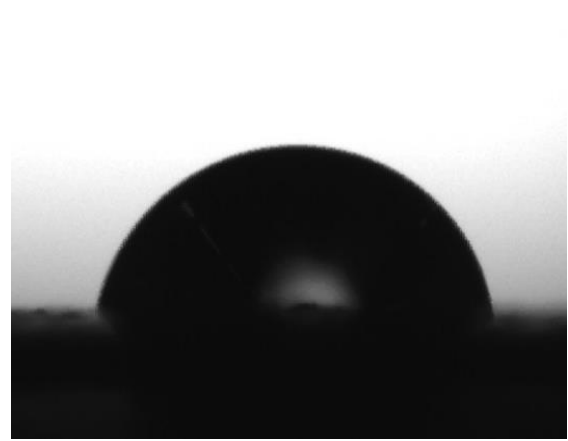
Şekil 3'deki SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Membranın kesit görüntüsünde tek bir polimer tabakasından oluştuğu gözükmemektedir. Amberlit IRA 743 katkı PVA membranın üzerinde Amberlit IRA 743 reçinesine ait tanecikler gözlenmektedir. Bu membranların da saf PVA gibi yoğun ve gözeneksiz olduğu Şekil 3'deki SEM görüntülerinde görülmektedir. Şekil 3'de membranın yüzey ve kesit görüntülerine bakıldığında Amberlit IRA 743'ün membran içerisinde kümeleşmeler oluşturduğu gözükmemektedir.

Temas açısı (Contact angle)

PVA kullanılarak hazırlanan membranlara ait temas açısı sonuçları Şekil 4'te verilmiştir.



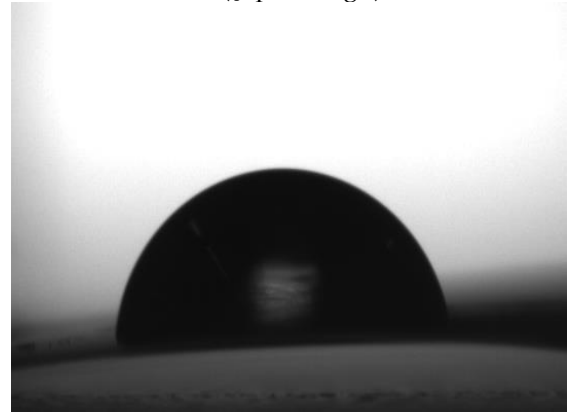
Saf PVA (çapraz bağızsız)-48.68°



Saf PVA (çapraz bağı)-76.36°



%0,2 Amberlit IRA 743 katkı PVA (çapraz bağızsız)-48.89°



%0,2 Amberlit IRA 743 katkı PVA (çapraz bağı)-77.54°

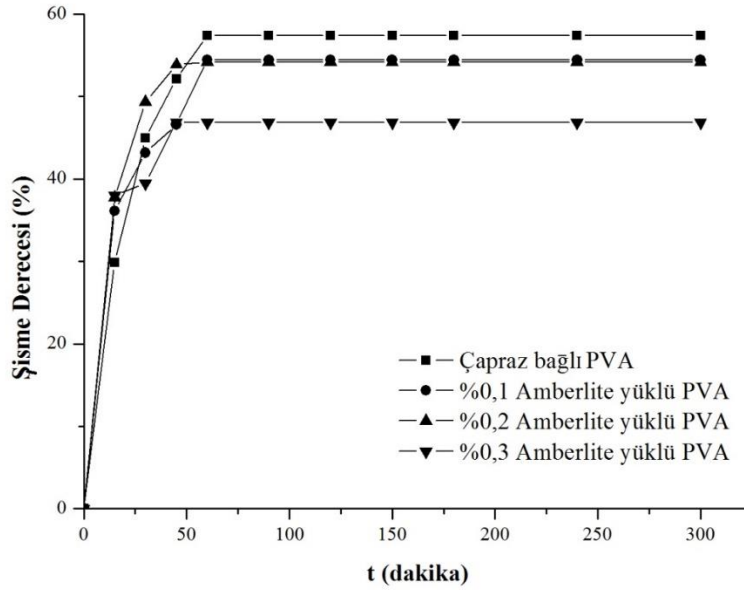
Şekil 4. PVA membranlarına ait temas açısı sonuçları

Figure 4. Contact angle results for PVA membranes

Çapraz bağlanmayan membranların suya karşı ilgisi daha fazla olduğundan temas açıları 48° olduğu görülürken, çapraz bağlanan membranlarda ise temas açısı 76° olarak tespit edilmiştir. Çapraz bağlanan membranların temas açısı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Membranlar glutaraldehitle çapraz bağlandığında PVA yapısında bulunan -OH grupları azalır, dolayısıyla hidrofilitiklik de azalır (Zhang ve diğ., 2019). Amberlit IRA 743 polimer yapısına eklendiğinde PVA matrisinin kimyasal yapısında bir değişiklik meydana getirmediği FTIR analizi ile belirlenmiştir. Bağ yapısında bir değişim olmaması dolayısıyla PVA'nın hidroksil grupları etkilenmemiş, bu nedenle Amberlit IRA 743 katkı ve katkısız membranların temas açıları dolayısıyla hidrofilitelerinde bir fark gözlenmemiştir. Bu sonuç FTIR sonuçlarını da destekler niteliktedir.

Şişme Testi Sonuçları (Swelling Test Results)

Membranın şişme davranışı, kullanılan polimer yapısına ve bileşimine bağlıdır. Hazırlanan membranların su tutma kapasitesi ile membranların suya karşı olan ilgisi orantılıdır. Deneysel çalışmalarda kullanılan PVA ve farklı oranlarda Amberlit IRA 743 katkılı membranlara ait şişme derecesi Şekil 5'te verilmiştir.



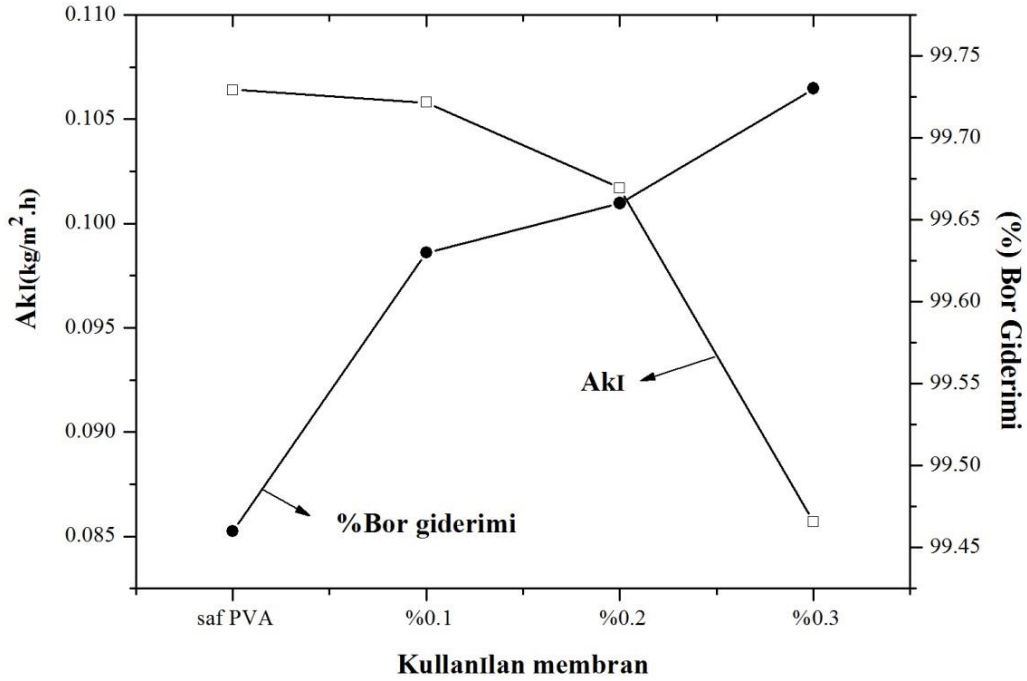
Şekil 5. PVA membranlarının su içerisindeki şişme derecesi

Figure 5. Swelling degree of PVA membranes in water

PVA molekülleri arasına su molekülleri kolayca girebilmekte ve membran çözünmektedir. Bu nedenle çapraz bağlanmamış saf PVA membranı su içerisinde kolayca şişerek membran yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Yapılan şişme testi deneylerinde de çapraz bağlanmamış saf PVA membranı 30 dakika boyunca suda dayanım göstermiş, sonra çözülmüştür. Bu nedenle Şekil 5'te çapraz bağlanmamış saf PVA membranının şişme sonucu gösterilmemiştir. Çapraz bağlanmamış saf PVA'nın şişme derecesi 30 dakika da %198 iken, çapraz bağlı membranda bu değer %57'dir. Dolayısıyla elde edilen bu değerler, çapraz bağlama işleminin, membranın su molekülleri tarafından şişmesini azalttığını gösterir. PVA yapısında bulunan -OH gruplarından dolayı hidrofilik bir polimer malzemesidir (Yilman ve diğ., 2019). Çapraz bağlamada PVA yapısında bulunan hidroksil grupları ile glutaraldehit arasında reaksiyon gerçekleşir. Bu durum PVA yapısında bulunan hidroksil gruplarında azalmaya sebep olur. Bu yüzden çapraz bağlı membranlarda meydana gelen şişme derecesi çapraz bağlı olmayan saf membrandan daha düşüktür (Unlu, 2020; Rudra ve diğ., 2015). Çapraz bağlama işlemiyle membranların suda çözünmeleri engellenmiştir. Amberlit IRA 743 katkılı membranların saf PVA membranına kıyasla şişme derecesi daha düşüktür. Amberlit IRA 743, hidrofobik yapıda olan stiren ve n-metil glukamin içermektedir (Lobinski ve Marczenko, 1999). Dolayısıyla hidrofobik karakterden dolayı Amberlit IRA 743 miktarının artmasıyla birlikte membranda suyun tutulma oranı düşmüş, şişme derecesi de azalmıştır.

Pervaporasyon Deneysel Sonuçları (Pervaporation Experiment Results)

PVA ve Amberlit IRA 743 kullanılarak hazırlanan membranlarla, oda sıcaklığında yapılan deneylere ait akı ve bor giderim sonuçları Şekil 6'da verilmiştir.

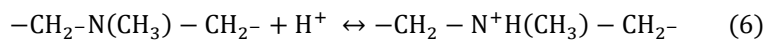
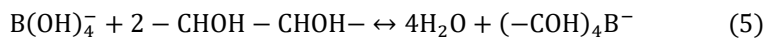
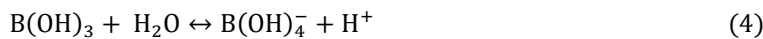


Şekil 6. Amberlit IRA 743 miktarının bor giderimi ve akıya etkisi

Figure 6. Effect of Amberlit IRA 743 te amount on boron removal and flux

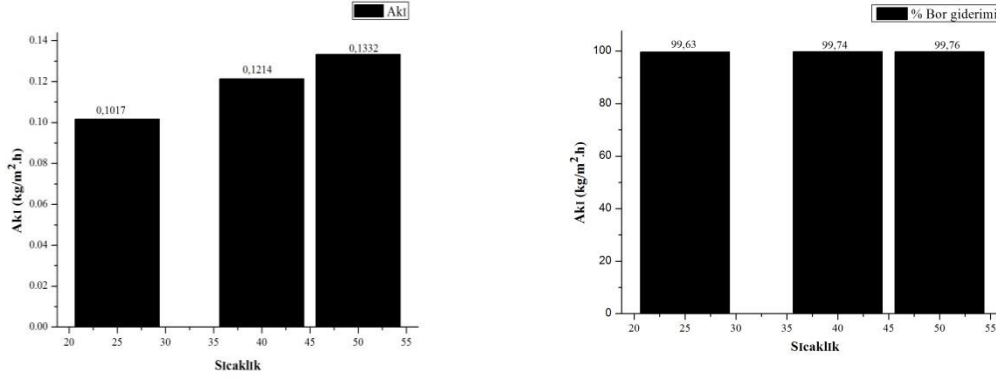
Şekil 6'da görüldüğü gibi 5 saat süreyle gerçekleştirilen deneylerde analiz edilebilecek miktarda numune elde edilmiştir. Bunun yanı sıra yapılan analizler sonucunda hedeflenen ayırma verimine ulaşıldığı için deneyler 5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

PVA hidroksil gruplarına sahip olduğu için hidrofilik bir polimerdir. Dolayısıyla suyla hidrojen bağı yaparak etkileşim kurar ve su geçişine izin verir (Nigiz, 2018; Tırnakçı ve diğ., 2020). Veriler incelendiğinde katılan Amberlit IRA 743 miktarı arttıkça bor giderimi artarken akı düşmektedir. %0.2'den fazla Amberlit IRA 743 kullanıldığında akıda daha fazla azalma meydana gelmiştir. Kullanılan Amberlit IRA 743, hidrofobik doğası gereği, membrandan su geçişini engelleyerek, akıda azalmaya sebep olmuştur. PVA membranı kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde en yüksek bor giderimi %99.73 olup, %0.3 Amberlit IRA 743 katkılı membranda gerçekleşmiştir. Membranda Amberlit IRA 743 konsantrasyonu arttıkça sudan uzaklaştırılan bor miktarı da artmıştır. Bu durum, toplam yüzey alanı ve reçine üzerinde borun bağlandığı bölge sayısının artmasıyla açıklanabilir (Darwish ve diğ., 2015). Amberlit IRA 743 reçinesi kullanılarak borun giderim mekanizması Eşitlik 4-6'da verilmiştir. Borat iyonları reçinede bulunan sorbitol ile kompleks oluşturur. Zayıf bir bazik anyon değiştirici olarak davranan n-metil glukamin yapısında bulunan tersiyer amin grupları ayrışma reaksiyonu sırasında serbest bırakılan protonu yakalayıp çözelti pH'ını kontrol eder (Darwish ve diğ., 2015; Simonnot ve diğ., 2000; Yılmaz ve diğ., 2005).



%0.1 Amberlit IRA 743 ve %0.2 Amberlit IRA 743 katkılı membranda akı değerleri sırasıyla 0.1058 ve 0.1017 kg/m²h olarak belirlenmiştir. %0.3 Amberlit IRA 743 katkılı membranda ise akı 0.0857 kg/m²h

olarak tespit edilmiştir. Hem akı hem de bor giderimi göz önünde bulundurulduğunda % 0.2 Amberlit IRA 743 katkılı membran kullanılarak sıcaklığın bor giderimi ve akı üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi 25°C, 40°C ve 50°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. Sıcaklığın akı ve bor giderimi üzerine etkisi

Figure 7. Effect of temperature on flux and boron removal

Şekil 7 incelendiğinde sıcaklığın artması, suyun akısını artırırken bor giderimine önemli bir etkisi olmamıştır. Pervaporasyon işleminde itici güç besleme basıncı ile çözünen arasındaki kısmı buhar basıncı farkıdır. Artan sıcaklıkla birlikte besleme tarafındaki suyun buhar basıncı da artar. Besleme tarafındaki basınç arttığında ürün akım tarafındaki buhar basıncı sabit kaldığı için itici güç artar. Dolayısıyla suyun akısı da artar. Aynı zamanda, artan sıcaklıkla birlikte polimer zincirlerinin hareketliliği artarak daha esnek hale gelir ve polimer matrisinde daha fazla serbest hacim bölgesi oluşur. Serbest hacim teorisine göre, amorf bir bölgedeki polimer zincirlerinin termal hareketi ile anlık serbest hacimler yaratılır. Sıcaklığın artmasıyla zincir hareketlerinin artmasına dolayısıyla polimerin serbest hacim bölgesinin büyüyen su moleküllerinin daha kolay difüze olmasına olanak sağlar (Zhang ve diğ., 2019; Peters ve diğ., 2006; Xie ve diğ., 2011). Sıcaklık 40 °C’den 50 °C’ye artırıldığında suyun akısı 0.1214 kg/m²h’den 0.1332 kg/m²h’ye artış göstermiştir. %0.2 Amberlit IRA 743 kullanılarak elde edilen membranlar ile oda sıcaklığı (25±2 °C) , 40°C ve 50 C’de yapılan deneylerde bor giderimi sırasıyla %99.66, %99.74 ve %99.76 olarak bulunmuştur. Çalışılan sıcaklık aralığında sıcaklığın bor giderimi üzerine önemli bir etkisi olmamıştır.

Saf PVA membranı ve Amberlit IRA 743 katkılı membranlar kullanılarak yapılan ayırma işlemlerinde geçen akımda bulunan su içerisindeki bileşenler ve konsantrasyonları Çizelge 2’de verilmiştir.

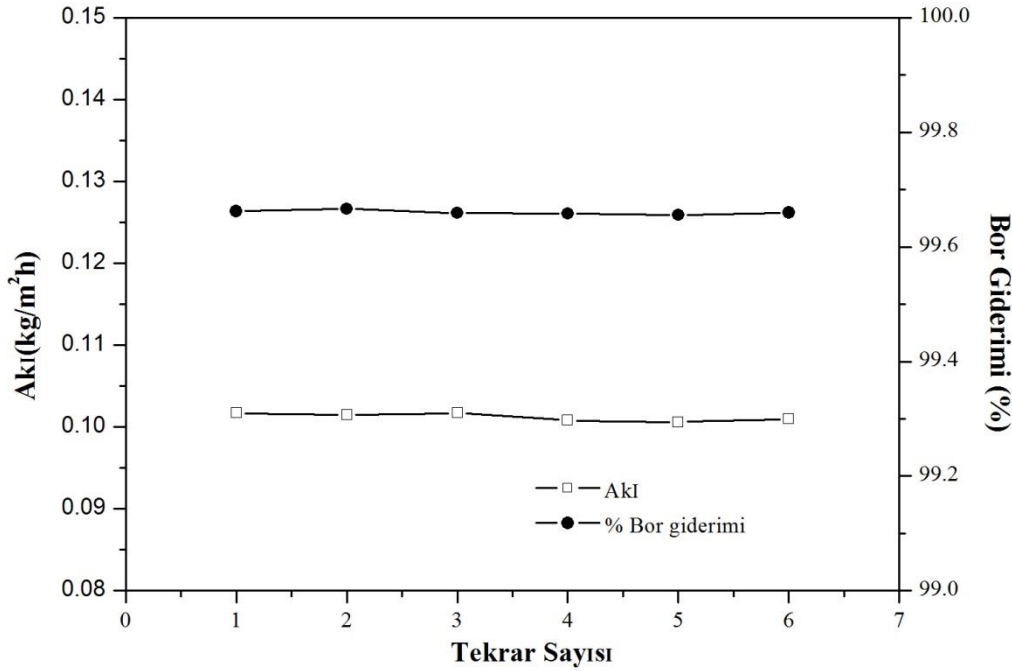
Çizelge 2. Endüstriyel atık su ile geçen suyun deneysel sonuçlarının karşılaştırılması*Table 2. Comparison of experimental results of permeate water with industrial wastewater*

Analiz (mg/L)	B	Ca	Mg	Si	Fe	Na	R_B (%)	R_{Ca} (%)
Atıksu	2900	317.95	325	6.25	0.06	0.08	-	-
Saf PVA geçen su	15.6	2.2	-	-	-	-	99.46	99.31
%0.1 Amberlit IRA 743 katkılı PVA geçen su	10.7	2.12	-	-	-	-	99.63	99.33
%0.2 Amberlit IRA 743 katkılı PVA geçen su	9.8	2.13	-	-	-	-	99.66	99.33
%0.3 Amberlit IRA 743 katkılı PVA geçen su	7.78	2.2	-	-	-	-	99.73	99.31
%0.2 Amberlit IRA 743 katkılı PVA geçen su- 40 °C	7.55	1.94	-	-	-	-	99.74	99.39
%0.2 Amberlit IRA 743 katkılı PVA geçen su- 50 °C	7.02	1.86	-	-	-	-	99.76	99.42

Yapılan deneylerde Amberlit IRA 743 oranı arttıkça bor gideriminin arttığı görülmektedir. Yapılan bu çalışmada, bor ile birlikte atıksu içerisinde bulunan diğer iyonların da ayrılması proses açısından büyük bir önem taşımaktadır. Endüstriyel atık sularındaki Mg, Si, Fe, Na iyonları da pervaporasyon prosesi ile atıksudan tamamen uzaklaştırılmıştır.

Yeniden kullanılabilirliğin ayırma performansına etkisi, %0.2 Amberlit IRA 743 katkılı membran kullanılarak incelenmiştir. Membran aynı deney koşullarında 6 kez kullanılmıştır. Tekrar deneylerinde elde edilen akı ve bor giderimi Şekil 8'de verilmiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre birinci kullanımdan altıncı kullanıma kadar benzer akı ve bor giderimi gözlemlenmiş olup, ilk kullanımda akı ve bor giderimi sırasıyla 0.1017 kg/m²h ve %99.66 olarak elde edilirken altıncı kullanımdan sonra %99.65 bor giderimi ve 0.1010 kg/m² h akı elde edilmiştir. Şekil 8'de verildiği gibi elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Yapılan bu tekrarlanabilirlik testiyle hazırlanan %0.2 Amberlit IRA 743 katkılı membranın iyi bir mekanik ve kimyasal stabilite sergilediği belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda 2900 mg/L bor konsantrasyonunun %99 seviyesinde giderilmesi elde edilmiştir. Yapılan tekrarlanabilirlik testi sonucunda membranların rejenerasyonuna gerek olmadığına karar verilmiştir. Tekrarlanabilirlik testlerinde sistemde kullanılan membran herhangi bir muamale uygulanmadan tekrar kullanılmış, ancak ayırma performansında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Bu da membranın rejenerasyona ihtiyaç duymadığını göstermiştir.



Şekil 8. %0.2 Amberlit IRA 743 katkıli membranin tekrar kullanılabilirliği

Figure 8. Reusability of 0.2% Amberlit IRA 743 doped membrane

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Endüstriyel atık sudan borun giderilmesi için PVA ve Amberlit IRA 743 katkıli PVA hibrit membranları hazırlanmıştır. Sentezlenen membranlarla 2900 mg/L Bor içeren endüstriyel atık sudan borun %99'dan daha fazlası giderilmiştir. Artan Amberlit IRA 743 miktarıyla birlikte bor gideriminin arttığı tespit edilmiştir. Bor giderimi % 0.2 Amberlit IRA 743 katkıli membranda besleme sıcaklığı 50 °C'de %99.76 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan membranlar ayrıca endüstriyel atık suyun içerisinde bulunan diğer iyonların da giderilmesini sağlamıştır. Yapılan deneysel çalışmada yüksek bor giderimi değerleri elde edilmesi ile beraber, düşük akı değerleri elde edilmiştir. Çalışmanın bu yönü geliştirilmeye açıktır. Yapılan bu çalışma, endüstriyel atık sulardan borun gideriminde pervaporasyon prosesinin kullanılabileceğini ortaya koymuş, ayrıca yeni bir membran geliştirilmesi ile literatüre katkıda bulunmuştur.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 191N015 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Assabumrungrat, S., Phongpatthanapanich, J., Praserttham, P., Tagawa, T. and Goto, S., 2003, "Theoretical study on the synthesis of methyl acetate from methanol and acetic acid in pervaporation membrane reactors: effect of continuous-flow modes", Chemical Engineering Journal, Vol. 95, No.(1-3), pp. 57-65.
- Ateş, Ç., Bayraktar, B., Bilen, M., 2018, "Yanıt yüzey yöntemi ile bir bor fabrikası atık suyu kimyasal

- artıma sürecinde optimum koşulların belirlenmesi”, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Vol. 33, No.1, pp. 267-278.
- Belessiotis, V., Kalogirou, S., Delyannis, E., 2016, Thermal solar desalination: Methods and systems,, Joe Hayton publication, Chennai, India.
- Busch, M., Mickols, W. E., 2004, “Reducing energy consumption in seawater desalination”, Desalination, Vol. 165, pp. 299-312.
- Celik, Z. C., Can, B. Z., Kocakerim, M. M., 2008, “Boron removal from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid”, Journal of Hazardous Materials, Vol. 152, No.1, pp. 415-422.
- Cengeloglu, Y., Arslan, G., Tor, A., Kocak, I., Dursun, N., 2008, “Removal of boron from water by using reverse osmosis”, Separation and Purification Technology, Vol. 64, No.2, 141-146.
- Darwish, N. B., Kochkodan, V. Hilal, N., 2015, “Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA 743 resin”, Desalination, Vol. 370, pp.1-6.
- DSÖ, 2011, “Guidelines for drinking-water quality”. WHO chronicle, Vol. 38, No.4, pp. 104-108.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2016, Faaliyet Raporu 2016 yılı, Erişim adresi: <https://www.etimaden.gov.tr/storage/Etik%20Komisyon/2016Yili%20Etik%20FR.pdf>.
- Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S., de Melo, J. V., Martínez-Huitle, C. A., 2017, “Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other Technologies”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 801, pp. 267-299.
- Glueckstern, P., Priel, M., 2003, “Optimization of boron removal in old and new SWRO systems”. Desalination, Vol. 156, No.1-3, pp. 219-228.
- Hou, D., Dai, G., Wang, J., Fan, H., Luan, Z., Fu, C., 2013, “Boron removal and desalination from seawater by PVDF flat-sheet membrane through direct contact membrane distillation”, Desalination, Vol. 326, pp. 115-124.
- Huang, R.Y.M., 1991, Pervaporation Membrane Separation Processes,, Elsevier Science Publishers BV: Amsterdam.
- Isa, M. H., Ezechi, E. H., Ahmed, Z., Magram, S. F., Kutty, S. R. M., 2014, “Boron removal by electrocoagulation and recovery”, Water research, Vol. 51, pp. 113-123.
- Kabay, N., Sarp, S., Yuksel, M., Arar, Ö., Bryjak, M., 2007, “Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins”, Reactive and Functional Polymers, Vol. 67 No.12, 1643-1650.
- Kabay, N., Sarp, S., Yuksel, M., Kitis, M., Koseoğlu, H., Arar, O., Semiat, R., 2008, “Removal of boron from SWRO permeate by boron selective ion exchange resins containing N-methyl glucamine groups”, Desalination, Vol. 22, 3 No.1-3, pp. 49-56.
- Kavak, D., 2009, “Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design”, Journal of Hazardous Materials, Vol. 163 No.1, pp. 308-314.
- Lobinski, R., Marczenko, Z., 1996, Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier Publisher.
- Meng, J., Li, P., Cao, B., 2019, “High-flux direct-contact pervaporation membranes for desalination”. ACS applied materials & interfaces, Vol. 11, No. 31, pp. 28461-28468.
- Nigiz, F. U., 2018, “Dahili Membran Reaktörde Kullanılmak Üzere Yüksek Performanslı Polivinil Alkol Membran Üretimi ve Etanol-Propiyonik Asit Esterleşme Reaksiyonunda Uygulaması”, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Vol. 22, No. 2, pp. 1095-1103.
- Öztürk, N., Kavak, D., 2004, “Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design”, Adsorption, Vol. 10, No. 3, 245-257.
- Öztürk, N., Kavak, D., Köse, T. E., 2008, “Boron removal from aqueous solution by reverse osmosis”, Desalination, Vol. 223, No.1-3, pp. 1-9.
- Pastor, M. R., Ruiz, A. F., Chillon, M. F., Rico, D. P., 2001, “Influence of pH in the elimination of boron by means of reverse osmosis”, Desalination, Vol. 140, No.2, 145-152.
- Peters, T. A., 2006, Catalytic pervaporation membranes for close integration of reaction and separation.

- Phd Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven.
- Peters, T. A., Poeth, C. H. S., Benes, N. E., Buijs, H. C. W. M., Vercauteren, F. F., Keurentjes, J. T. F., 2006, "Ceramic-supported thin PVA pervaporation membranes combining high flux and high selectivity; contradicting the flux-selectivity paradigm", *Journal of Membrane Science*, Vol. 276, No.1-2, pp.42-50.
- Prihatiningtyas, I., Gebreslase, G. A., Van der Bruggen, B., 2020, "Incorporation of Al₂O₃ into cellulose triacetate membranes to enhance the performance of pervaporation for desalination of hypersaline solutions", *Desalination*, Vol.474, No. 114198.
- Rudra, R., Kumar, V. and Kundu, P. P., 2015, "Acid catalysed cross-linking of poly vinyl alcohol (PVA) by glutaraldehyde: effect of crosslink density on the characteristics of PVA membranes used in single chambered microbial fuel cells" *RSC advances*, Vol. 5, No.101, 83436-83447.
- Salehi, M. A., Rostamani, R., 2013, "Review of membrane distillation for the production of fresh water from saline water", *Journal of Novel Applied Science*, Vol. 2, pp.1072-1077.
- Seiler, H. G., Sigel, H., Sigel, A., 1988, *Handbook on toxicity of inorganic compounds*, New York: Elsevier.
- Simonnot, M. O., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C., Sardin, M., Jauffret, H., 2000, "Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective", *Water Research*, Vol.34, No.1, pp. 109-116.
- Tirnakci, B., Salt, Y., Salt, İ., Keyf S., 2020, "Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Pervaporasyon ile Desalinasyon Çalışması", *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Vol. 18, pp. 711-718.
- Tortora, F., Innocenzi, V., di Celso, G. M., Vegliò, F., Capocelli, M., Piemonte, V., Prisciandaro, M., 2018, "Application of micellar-enhanced ultrafiltration in the pre-treatment of seawater for boron removal", *Desalination*, Vol. 428, pp. 21-28.
- Unlu, D., Hilmioglu, N. D., 2016, "Pervaporation catalytic membrane reactor study for the production of ethyl acetate using Zr(SO₄)₂.4H₂O coated chitosan membrane", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 91, No. 1, pp. 122-130.
- Ünlü D., 2020, "Biyoyakıt Bütanolün Metal Organik Kafes (MOF) içeren Karışık Matrisli UiO-66/PVA Membranlar Kullanılarak Pervaporasyon Prosesi ile Dehidrasyonu", *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Vol. 10, No.1, pp. 275-285.
- Xie, Z., Ng, D., Hoang, M., Duong, T., Gray, S., 2011, "Separation of aqueous salt solution by pervaporation through hybrid organic-inorganic membrane: effect of operating conditions", *Desalination*, Vol. 273, No.1, pp. 220-225.
- Yilman, B., Nigiz, F. U., Aytaç, A. and Hilmioglu, N. D., 2019, "Multi-walled carbon nanotube doped PVA membrane for desalination", *Water Supply*, Vol. 19, No.4, pp.1229-1237.
- Yılmaz, A. E., Boncukcuoglu, R., Yılmaz, M. T., Kocakerim, M. M., 2005, "Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 117, No.2-3, pp. 221-226.
- Yılmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., Bayar, S., Fil, B. A., Kocakerim, M. M., 2012, "Boron removal by means of chemical precipitation with calcium hydroxide and calcium borate formation", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 29, No.10, pp. 1382-1387.
- Zhang, R., Liang, B., Qu, T., Cao, B., Li, P., 2019, "High-performance sulfosuccinic acid cross-linked PVA composite pervaporation membrane for desalination", *Environmental technology*, Vol. 40, No. 3, pp. 312-320.