



**DOĞRUDAN TEMASLI MEMBRAN  
DİSTİLASYONUNDA AMONYAK TAŞINIMININ  
İNCELENMESİ**

**Pınar ATA**

**Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**2023**

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**DOĞRUDAN TEMASLI MEMBRAN DİSTİLASYONUNDA AMONYAK  
TAŞINIMININ İNCELENMESİ**

(Investigation of Ammonia Transport in Direct Contact Membrane Distillation)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pınar ATA

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Erzurum  
Ocak, 2023

## KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Pınar ATA tarafından hazırlanan “Doğrudan Temaslı Membran Distilasyonunda Amonyak Taşınımının İncelenmesi” başlıklı çalışması 25 / 01 / 2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Ertuğrul ERKOÇ  
*Bursa Teknik Üniversitesi* Aslı Islak İmzalıdır

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE  
*Atatürk Üniversitesi* Aslı Islak İmzalıdır

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Hatice BAYRAKÇEKEN  
*Atatürk Üniversitesi* Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim  
Kurulunun .... / ... / ....  
tarih ve ..... sayılı  
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

**Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN**  
**Enstitü Müdürü**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE danışmanlığında sunulan “Doğrudan Temaslı Membran Distilasyonunda Amonyak Taşınımının İncelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

| Tez Bölümleri        | Tezin Benzerlik Oranı (%) | Maksimum Oran (%) |
|----------------------|---------------------------|-------------------|
| Giriş                | 25                        | 30                |
| Kuramsal Temeller    | 11                        | 30                |
| Materyal ve Yöntem   | 11                        | 35                |
| Bulgular ve Tartışma | 0                         | 20                |
| Sonuç                | 7                         | 20                |
| Tezin Geneli         | 6                         | 25                |

*Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.*

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

| Tez Yazarı (Öğrenci)       | Tez Danışmanı              |
|----------------------------|----------------------------|
| Pınar ATA                  | Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE |
| 25.1.2023                  | 25.1.2023                  |
| İmza: Aslı Islak İmzalıdır | İmza: Aslı Islak İmzalıdır |

\* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../.... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../.... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmamın süresince engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile her anlamda bana yardımcı olan, öğrencilerine ve çevresine sergilediği ufuk ile büyük bir örnek teşkil eden, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE'ye ve deneysel çalışmalarına yardımcı olan Doktora öğrencileri Duygu Adıgüzel, Hülya Şenol ve Ahmet Bora Yavuz' a teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kariyer ve kazanımlarıma paydaş olan aileme, çocuklarıma ve eşime teşekkür ederim.

Pınar ATA



## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ DOĞRUDAN TEMASLI MEMBRAN DİSTİLASYONUNDA AMONYAK TAŞINIMININ İNCELENMESİ

Pınar ATA

**Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE**

**Amaç:** Bu çalışmanın amacı, doğrudan temaslı membran distilasyon ile sentetik olarak hazırlanan amonyak içerikli bir çözeltiden amonyağın uzaklaştırılması üzerine farklı proses şartlarının etkisini araştırmaktır.

**Yöntem:** Hidrofobik mikro gözenekli poli etilen tetra florür membranın kullanıldığı sistemde amonyağın transferi üzerine sıcaklık, başlangıç besleme amonyak konsantrasyonu, besleme ve sıyırma çözelti hızları ve membran gözenek boyutu gibi faktörlerin etkileri araştırılmıştır.

**Bulgular:** Besleme sıcaklığı, besleme ve sızıntı akış hızları artıkça amonyum kazanımı, akı ve dönüşümün arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca başlangıç besleme konsantrasyonu artıkça akının arttığı fakat amonyum kazanımını ve dönüşümün azaldığı tespit edilmiştir.

**Sonuç:** Sıcaklıktaki 15 derecelik bir artış amonyağın uzaklaştırma verimini yaklaşık % 10, akış hızlarında 1,6 katlık bir artış amonyağın uzaklaştırma verimini yaklaşık % 7 artırmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Amonyum, membranlı distilasyon, mikro gözenekli hidrofob membran

**Ocak 2023, 50 Sayfa**

## ABSTRACT

### MASTER THESIS

## INVESTIGATION OF AMMONIA TRANSPORT IN DIRECT CONTACT MEMBRANE DISTILLATION

Pınar ATA

**Supervisor: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE**

**Purpose:** The aim of this study is to investigate the effect of different process conditions on the removal of ammonia from a solution with ammonia content prepared synthetically by direct contact membrane distillation.

**Method:** The effects of factors such as temperature, initial feed ammonia concentration, feed and stripping solution rates and membrane pore size on ammonia transfer in the system where hydrophobic microporous poly ethylene tetra fluoride membrane is used were investigated.

**Findings:** It was found that ammonium recovery, flux and conversion increased as the feed temperature, feed and leakage flow rates increased. In addition, it was found that the flux increased as the initial feed concentration increased, but the ammonium gain and conversion decreased.

**Results:** A 15-degree increase in temperature increased the removal efficiency of ammonia by about 10%, and a 1.6-fold increase in flow rates increased the removal efficiency of ammonia by about 7%.

**Keywords:** Ammonium, membrane distillation, microporous hydrophobic membrane

**January 2023, 50 pages**

## İÇİNDEKİLER

|  |      |
|--|------|
| KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....  | i    |
| ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU .....   | ii   |
| TEŞEKKÜR .....   | iii  |
| ÖZET .....   | iv   |
| ABSTRACT .....   | v    |
| İÇİNDEKİLER.....   | vi   |
| TABLolar DİZİNİ.....   | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....  | ix   |
| KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ .....  | xi   |
| GİRİŞ.....   | 1    |
| KURAMSAL TEMELLER.....   | 4    |
| Distilasyonlu Membran Prosesi .....  | 4    |
| Doğrudan temaslı distilasyonlu membran.....  | 5    |
| Hava boşluklu distilasyonlu membran .....  | 6    |
| Gaz sürükleyici distilasyonlu membran .....  | 6    |
| Vakumlu distilasyonlu membran .....  | 7    |
| Membran özellikleri .....  | 8    |
| MATERYAL ve YÖNTEM .....   | 13   |
| Materyallerin Temini ve Hazırlanması .....   | 13   |
| Deney Setinin Kurulumu .....   | 13   |
| Sıcaklığın Etkisi.....   | 15   |
| Başlangıç Besleme Amonyak Konsantrasyonunun Etkisi.....  | 15   |
| Akış Hızının Etkisi.....   | 16   |
| Membran Gözenek Boyutunun Etkisi.....  | 16   |
| Veri Analizi.....  | 16   |
| Amonyakın Kimyasal Analizi .....   | 17   |
| Besleme ve Sıyırma da Amonyak Konsantrasyonu.....  | 18   |
| Amonyakın Uzaklaştırma Verimi .....  | 18   |
| Membrandan Taşınan Amonyak Akısı .....   | 19   |
| BULGULAR ve TARTIŞMA .....   | 20   |
| Sıcaklığın Amonyak Uzaklaştırma / Kazanımı Üzerine Etkisinin İncelenmesi .....                         | 20   |
| Besleme ve Sızıntı Akış Hızlarının Amonyak Uzaklaştırma / Kazanımı Üzerine Etkisinin İncelenmesi ..... | 23   |

|   |    |
|---|----|
| Başlangıç Besleme Konsantrasyonun Amonyak Uzaklaştırma Üzerine Etkisinin İncelenmesi .....    | 26 |
| Membran gözenek boyutunun amonyak uzaklaştırma / kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi ..... | 29 |
| SONUÇLAR.....   | 33 |
| KAYNAKÇA .....  | 34 |
| ÖZGEÇMİŞ.....   | 37 |



## TABLolar DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| <b>Tablo 1.</b> Faktörler ve Seviyeleri..... | 15 |
|--|----|



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1. Distilasyonlu membran prosesinin genel görünümü.....  | 5  |
| Şekil 2. Doğrudan temaslı distilasyonlu membran.....   | 5  |
| Şekil 3. Hava boşluklu distilasyonlu membran.....  | 6  |
| Şekil 4. Gaz sürükleyici distilasyonlu membran.....  | 7  |
| Şekil 5. Vakumlu Distilasyonlu Membran.....  | 7  |
| Şekil 6. Deney setinin akım şeması.....  | 13 |
| Şekil 7. Deney setinin fotoğrafı.....  | 14 |
| Şekil 8. İyon metre (Thermo orioan ).....  | 17 |
| Şekil 9. İyonmetre için kalibrasyon eğrisi.....  | 17 |
| Şekil 10. Otomatik büret.....  | 18 |
| Şekil 11. pH metre.....  | 19 |
| Şekil 12. Farklı sıcaklıklarda besleme tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi.....                                      | 20 |
| Şekil 13. Farklı sıcaklıklarda sızıntı tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi.....                                      | 21 |
| Şekil 14. Farklı sıcaklıklarda amonyak uzaklaştırma veriminin zamanla değişimi.....  | 22 |
| Şekil 15. Farklı sıcaklıklarda beslemeden sızıntı faza taşınan amonyak akısının zamanla değişimi.....                                  | 23 |
| Şekil 17. Farklı akış hızlarında sızıntı tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi.....                                    | 24 |
| Şekil 18. Farklı akış hızlarında amonyak uzaklaştırma veriminin zamanla değişimi.....  | 25 |
| Şekil 19. Farklı akış hızlarında beslemeden sızıntı faza taşınan amonyak akısının zamanla değişimi.....                                | 26 |
| Şekil 20. Farklı başlangıç besleme amonyak konsantrasyonlarında besleme tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi.....     | 26 |
| Şekil 21. Farklı başlangıç besleme amonyak konsantrasyonlarında sızıntı tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi.....     | 27 |
| Şekil 22. Farklı başlangıç besleme amonyak konsantrasyonlarında amonyak uzaklaştırma veriminin zamanla değişimi.....                   | 28 |
| Şekil 23. Farklı başlangıç besleme amonyak konsantrasyonlarında beslemeden sızıntı faza taşınan amonyak akısının zamanla değişimi..... | 28 |
| Şekil 24. Farklı membran gözenek boyutunda besleme tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi.....                          | 29 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Şekil 25.</b> Farklı membran gözenek boyutunda sızıntı tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi .....     | 30 |
| <b>Şekil 26.</b> Farklı membran gözenek boyutunda amonyak uzaklaştırma veriminin zamanla değişimi .....                   | 31 |
| <b>Şekil 27.</b> Farklı membran gözenek boyutunda beslemeden sızıntı faza taşınan amonyak akısının zamanla değişimi ..... | 32 |



## KISALTIMA VE SİMGELER DİZİNİ

### Kısaltmalar

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| DCMD                             | : Doğrudan temaslı membran distilasyon |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | : Sülfat asidi                         |
| HCl                              | : Hidrojen klorik asit                 |
| MD                               | : Membran distilasyon                  |
| NaOH                             | : Sodyum hidroksit                     |
| NH <sub>3</sub>                  | : Amonyak                              |
| NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> | : Amonyum bikarbonat                   |
| PP                               | : Polipropilen                         |
| PTFE                             | : Poli tetra floro etilen              |
| PVDF                             | : Poli vinilidin di florid             |
| SGMD                             | : Gaz sürükleyici membran distilasyon  |
| VMD                              | : Vakumlu membran distilasyon          |
| $\beta$                          | : Seçicilik                            |

### Simgeler

|                  |                            |
|------------------|----------------------------|
| %                | : Yüzde                    |
| cm               | : Santimetre               |
| Dak.             | : Dakika                   |
| h                | : Saat                     |
| Ka               | : Kütle transfer katsayısı |
| Kg               | : Kilogram                 |
| kPa              | : Kilopascal               |
| L                | : Litre                    |
| m <sup>3</sup>   | : Metreküp                 |
| mg               | : Miligram                 |
| mm               | : Milimetre                |
| mmol             | : Mmili mol                |
| N                | : Akı                      |
| °C               | : Santigrat derece         |
| T <sub>in</sub>  | : Giriş sıcaklığı          |
| T <sub>out</sub> | : Çıkış sıcaklığı          |

## GİRİŞ

Doğada birçok farklı biçimde ortaya çıkan azot elementi, su içerisinde çoğunlukla amonyak şeklindedir. Amonyak ile kirlenmiş sular, arıtma işlemine eklenecek daha fazla kimyasal ihtiyacı oluşturur ve bu su kalitesine ciddi şekilde zarar verebilir. Modern endüstriler, amonyağın neden olduğu su kaynaklarının kirlenmesinden sorumludur. Fiziksel sıyırma ve biyolojik yöntem gibi geleneksel amonyak giderme yöntemleri, artan atık su kriterlerini karşılayamamakta ya da sorunu yüksek verimlilik ve kabul edilebilir maliyetle çözememektedir. Bu nedenle, bu sorunu çözmek için yeni ve etkin yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır (Ding *et al.* 2006). Değerli bir ürün ve özellikle gübrelerde temel bir besin maddesi olarak, amonyak azotu, dünya nüfusunu sürdürmek için gıda üretimine katkıda bulunur. Bununla birlikte, kullanılmayan amonyak atık suya geçer, çevreye ve sağlığa zararlı olan suyollarının alg çiçeklenmelerine veya ötrofikasyonuna neden olabilir.

Atık sulardaki azot, 5 ila 1000 mg-N / L arasında değişen bir konsantrasyona sahip farklı azotlu bileşikler şeklindedir. Çevreye olan etkinin yanı sıra, lağım başlarında uçucu amonyağın salınması da lağım işçileri için bir güvenlik sorunu oluşturur. Bu nedenle amonyağın atık sudan uzaklaştırılması zorunludur (Yang *et al.* 2019).

Hem atmosferdeki hem de sudaki artan kirlilik seviyesi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Fazla miktardaki amonyak atmosfere salınır ya da sıvı formda atık sularla deşarj edilir ve bu durum zararlı kirleticilerden biri olarak kabul edilir. Atmosfere olan amonyak emisyonunun temel sebebi hayvan idrarı, gübreler ve azotlu gübreler gibi tarımsal faaliyetlerden gelmektedir. Büyük ölçüde gübre üretimi, seramik, çimento, petrol rafinerisi ve termik santraller de oluşan amonyak veya azot bileşikleri belediye atık suyundaki azot kirliliğinin temel nedenidir. Kirlenmiş atık sudaki amonyağın konsantrasyonu, kirlilik kaynaklarına göre büyük ölçüde değişebilir. Aktif kimyasal türler olarak, atmosferdeki amonyak oksitlenir ve yağmurlarla yıkandığında nitrik asit oluşturur. Bu durum asidik yağmurlar oluşturarak toprak ve yeraltı sularındaki asitlenmeye neden olmaktadır. Son yıllarda dünya genelinde amonyak kirlenmesi sorunu farkındalığı artmakta ve doğal ortamdaki amonyak miktarını korumak için yeni standartlar oluşturulmaktadır. Atık sulardaki amonyak giderimi ile alakalı birçok farklı teknoloji mevcuttur. Bu teknolojilerin avantajları ve dezavantajları vardır. Amonyak giderim teknolojilerinin uygulanabilirliği genel olarak işlenecek atık suyun kirlenme seviyesi, tesis güvenliği ve düzenleyici hususlar, tesis sahası, pH seviyesi, atık su bileşimi, ısıtma kaynağı ve ayırma işlemi yapmak için gerekli malzemeler gibi

çeşitli faktörlere bağlıdır. Hava ile sıyırma prosesi ile amonyak giderme yöntemleri bazı durumlarda pahalı ve verimsiz olabilir. Sorun, sıyırma için kullanılan havanın kirlenmesi ve miktarının fazla olmasıdır. Teknolojik ve tesis tasarımındaki gelişmeler hava sıyırma teknolojisini diğer amonyak giderme teknolojilerinden daha verimli ve uygun maliyetli bir teknoloji haline getirebilir. Diğer yandan, biyolojik bazlı amonyak giderme yöntemleri, bakterileri yeniden oluşturmak için büyük tanklar, uzun kalma süreleri, sıkı kontrol edilen çalışma koşulları ve uzun geri kazanım süreleri gerektirir. Biyolojik bazlı herhangi bir sistemin işletme maliyeti de çoğunlukla kimyasalların gerekli olması nedeniyle düşündürücüdür. Biyolojik amonyak giderme teknolojisi bazı özel uygulamalar için en iyi seçenek olabilir. Bununla birlikte, membran bazlı gaz emme / sıyırma işlemleri, geleneksel yöntemlere kıyasla birçok avantajı nedeniyle 1980'lerden bu yana araştırılmaktadır. Bunlar, birim hacim başına daha büyük ara yüzey alanı ve daha fazla kontrol edilebilir gaz ve sıvı akış hızları içerir. Burada sürekli olarak yüksek verimlilik gösteren etkili ayırma tekniklerine ihtiyaç duyulduğunun belirtilmesi gerekir (Bonmati ve Flotats, 2003). Bu durumda, daha yüksek performansa yol açan, amonyak giderimini gerçekleştirmek için gerekli olan asit çözeltisinin miktarını azaltacak hatta ortadan kaldıracak alternatif bir proses yada yöntem gereklidir. Membran distilasyon (MD) yöntemi alternatiflerden biri olabilir.

Son zamanlarda, sulu çözelti işlemlerinde membran distilasyonu (MD) artan bir ilgi kazanmıştır. Amonyak, toluen, fenol, oksijen, trikloretilen gibi özellikle uçucu bileşenlerin sudan veya atık sudan MD ile uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalar yaygın olarak yapılmaktadır. Genellikle, geçirgen bileşenler membran modülünden sıyırma ya da süpürme gazıyla veya geçirgen bileşenlerle çok hızlı bir şekilde tepkimeye girebilecek bir çözücü kullanarak membrandan alınır. Bu çalışmalarda, ayırma işlemini esas olarak kütle transfer katsayısı, kütle transfer akısı, giderim etkinliği, besleme ve temizleme gazı hızı, konsantrasyon ve pH gibi kütle transferini etkileyen faktörler belirlenmiştir. Basınçla çalışan mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz gibi membran ayırma işlemleriyle karşılaştırıldığında MD, uçucu olmayan bileşenlerin ayrıştırılmasında daha güvenli ve daha verimli bir ayırma işlemdir. Daha düşük donanım maliyetleri ve daha yüksek işlem güvenliği açısından daha düşük işletme basıncı gerektirir (Chiam and Sarbatly 2013).

Membran distilasyonu, 1960'lı yılların sonlarında uçucu bileşeni sudan ayırarak potansiyel bir tuzdan arındırma tekniği olarak bulunmuş ve membran bazlı bir ayırma işlemi olarak kabul edilmiştir. Diğer membran bazlı ayırma işlemlerinde olduğu gibi MD, sıvı ve gaz fazı arasında fazlar arası destekleyici olarak geçiş yapmak için mikro gözenekli hidrofobik membrandan yararlanır ve ayrıca uçucu bileşen, konsantrasyon farkı ile membran kalınlığı

boyunca hareket eder. Burada, kütle transfer işlemi gerçekleştirmek için membranın iki tarafı arasında sıcaklık farkı oluşturulmaktadır. (Ding *et al.* 2006).

Amonyak birçok endüstriyel alanda ve tarımsal atık sudaki başlıca kirleticidir (El-Bourawi *et al.* 2007). Amonyakın atık sulardan giderimi ve endüstride tekrar kullanılabilmesinin sağlanması çok önemlidir. Amonyak giderme teknolojilerinin uygulanabilirliği genellikle kirlilik seviyesi, tesis güvenliği, ısıtma kaynağı ve kimyasalların mevcudiyeti gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bazı durumlarda, geleneksel yöntemler pahalı ve verimsiz olabilir (Bonmati ve Flotats, 2003).

Son yıllarda, MD, potansiyel olarak düşük enerji gereksinimi nedeniyle, amonyak gibi uçucu bileşiklerin uzaklaştırılmasında büyük ilgi görmektedir. MD endüstriyel atıksuların geri dönüşümü ve yeniden kullanımı için bir potansiyele sahiptir ve özellikle yüksek sıcaklıkta fakat nispeten düşük seviyelerde uçucu organik bileşikler ve amonyak içeren atık sular için faydalı olabilir. Membran distilasyon işlemi termal olarak tahrik edilen bir işlemdir ve sadece buhar molekülleri mikro gözenekli hidrofobik membrandan taşınır. Membran, sıcak besleme çözeltisini sıvı veya gaz fazı içeren soğuk sızıntıdan ayırmak için bir bariyer görevi görür (Banat ve Simandi, 1998 ). Mikro gözenekli membranın hidrofobik yapısı sıvının gözeneklerine girmesini önler ve gözeneklerin girişinde sabit bir ara yüz oluşur. Gözeneklerin girişindeki konsantrasyon ve sıcaklık farkı, daha uçucu bileşiklerin buhar moleküllerinin beslemeden sızıntıya geçmesi için itici güç olan bir buhar basıncı gradyanı oluşturur. Sızıntı tarafına transfer olan moleküller, konfigürasyona bağlı olarak buhar fazında yoğunlaştırılır veya uzaklaştırılır (El-Bourawi *et al.*, 2007; Lawson ve Lloyd, 1997 (Xie *et al.* 2009; Yang *et al.* 2017).

## KURAMSAL TEMELLER

### Distilasyonlu Membran Prosesi

Distilasyonlu membran, düşük maliyeti ile enerjiyi tasarruflu kullanması açısından dünya genelinde ters osmoz ve distilasyon gibi bilinen ayırma yöntemlerinin yanında, daha yeni bir teknoloji olarak yer almaktadır.

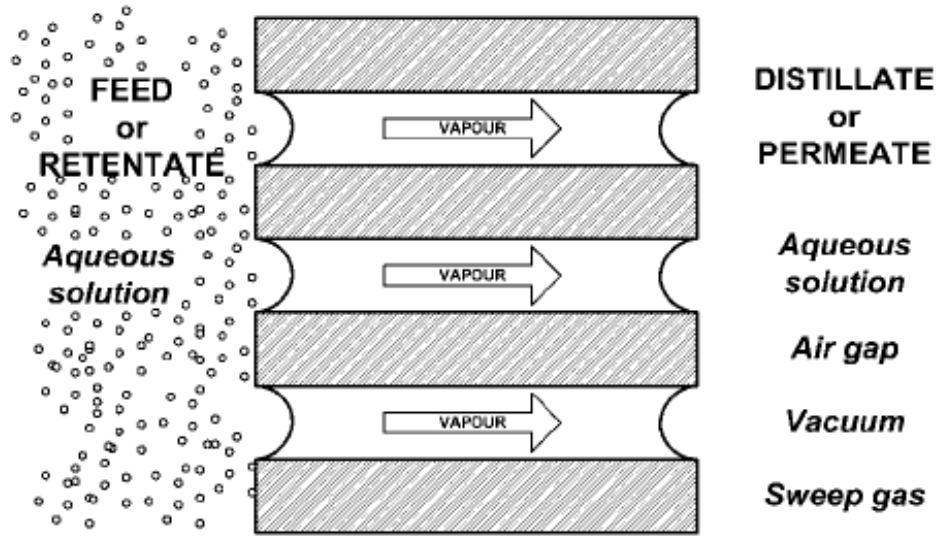
Bir membran filtrasyonunun, distilasyonlu membran kabul edilebilmesi için aşağıdaki özellikleri taşıması gerekmektedir;

- ✓ Membran poroz bir yapıya sahip olmalıdır.
- ✓ Membran proses sıvıları tarafından ıslatılabilir olmamalıdır.
- ✓ Membran porlarının içinde kapiler birikme olmamalıdır.
- ✓ Membran, proses sıvıları içindeki başka bileşenlerin sıvı-buhar dengesini değiştirmemelidir.
- ✓ Membranın en az bir tarafı proses sıvısı ile doğrudan temas etmelidir.
- ✓ Bu membran operasyonunun yürütücü gücü her bileşenin buhar fazda kısmı basınç gradyanıdır.

Temel distilasyonu membran ilkesi, 1963 yılının başlarında Birleşik Devletlerde Bodell'in patent başvurusuna olumlu yanıt verilmesi ile özgün bir hal kazanmıştır (Bodell, 1963). Distilasyonlu Membran yöntemi ile ilgili ilk deneysel sonuçlar Findley tarafından 1967 yılında yayınlanırken, Lawson ve Lloyd tarafından 1997 yılında distilasyonlu membrana dair ilgi çekici ve kapsamlı tarihi bir ilave yapılmıştır (Findley, 1967, Lawson ve Lloyd, 1997 ).

Distilasyonlu membran ismi, prosesin konvansiyonel distilasyona benzerliğinden gelmektedir. Her iki yöntemde ayırma ilkesi olarak sıvı-buhar dengesine dayanmakta ve buharlaşma gizli ısısından faydalanarak, karakteristik faz değişimine ulaşmaya ihtiyaç duymaktadır (Lawson ve Lloyd, 1997 ).

Distilasyonlu membran prosesinde, mikroporoz yapıdaki hidrofobik membran bir tarafında ısıtılmış sıvı bir çözelti ile (besleme ya da filtre edilmeyen kısım) temas halindedir. Membranın hidrofobik doğası sıvı fazdaki kütle transferini engeller ve por girişinde bir sıvı-gaz arayüzeyi meydana getirir. Şekil 1 de gösterildiği gibi uçucu bileşenler buharlaşır, dağılır ve/veya membran porları boyunca yayılırlar ve diğer tarafta (süzüntü ya da damıtılmış sıvı) yoğunlaşır yada sistemden uzaklaştırılırlar (Curcio and Drioli 2005).

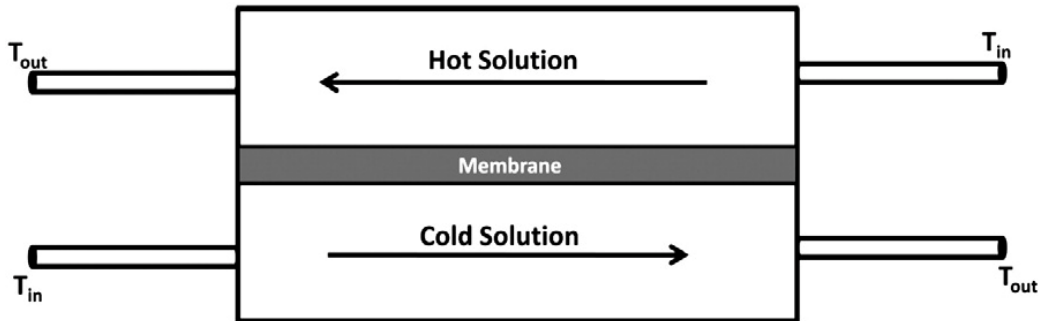


Şekil 1. Distilasyonlu membran prosesinin genel görünümü

Distilasyonlu membran prosesi özelliğine bağlı olarak dört sınıfta değerlendirilir:

#### Doğrudan temaslı distilasyonlu membran

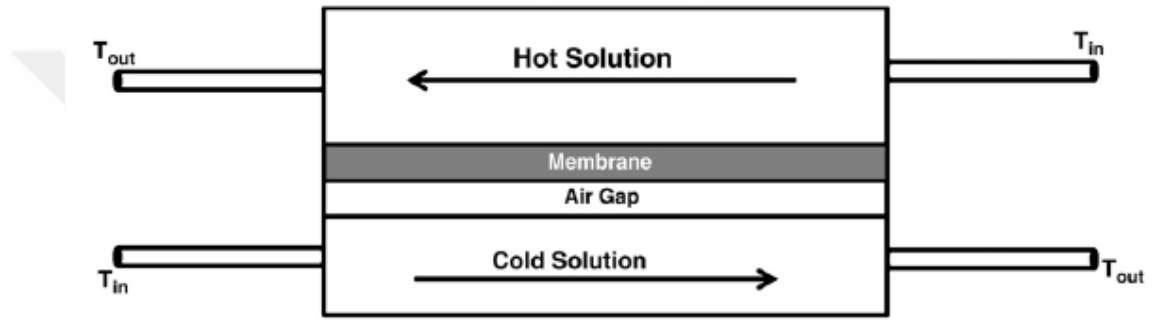
Bu yapıda (Şekil 2), sıcak çözelti (besleme), sıcak membran tarafında yüzeyle doğrudan temas etmektedir. Bu nedenle buharlaşma besleme-membran yüzeyinde yer olmaktadır. Buhar, membran boyunca, basınç farkı nedeniyle süzüntü tarafına hareket eder ve membran modülünün içinde yoğunlaşır. Hidrofobik karakteristik nedeniyle, sıvı besleme membrana nüfuz edemez, membran porlarının içinde sadece buhar/gaz faz bulunur. Doğrudan temaslı distilasyonlu membran bu yapıların içinde en basit olanıdır. Yaygın olarak tuzun arıtılması işlemi, gıda sektöründe sıvı çözeltilerin zenginleştirilmesi, asit üretimi gibi geniş alanlarda kullanılmaktadır. Bu tasarımın en büyük dezavantajı kondüksiyon ile ısı kaybıdır (Alves and Coelho 2006, Gunko et al., 2006, Godino et al., 1997, Hsu et al., 2002, Calabro et al., 1994, Alkudhiri et al., 2012).



Şekil 2. Doğrudan temaslı distilasyonlu membran

### Hava boşluklu distilasyonlu membran

Hava boşluklu distilasyonlu membran, Şekil 3'te gösterilmiştir. Besleme çözeltisi yalnızca membran yüzeyinin sıcak tarafı ile direkt temas halindedir. Durgun hava membran ile yoğunlaştırma yüzeyinin arasına yerleştirilmiştir. Buhar, membran hücresinin içinde soğuk yüzey üzerine yoğunlaşmak için hava boşluğundan geçer. Bu tasarımın faydası kondüksiyon ile olan ısı kaybını azaltmasıdır. Bununla birlikte kütle transferi için olumsuz olarak kabul edilebilecek ek bir direnç meydana gelir. Bu tasarım tuzdan arındırma (Banat ve Simandl 1998, Walton et al., 2004 ) ve uçucu bileşenlerin sıvı çözeltilerden uzaklaştırılması işlemleri için uygundur (Alkudhiri et al., 2012, Banat ve Simandl 1998, Walton et al., 2004, Garcia-Payo et al., 2000, Kimura et al., 1987, Banat ve Simandl 1999).

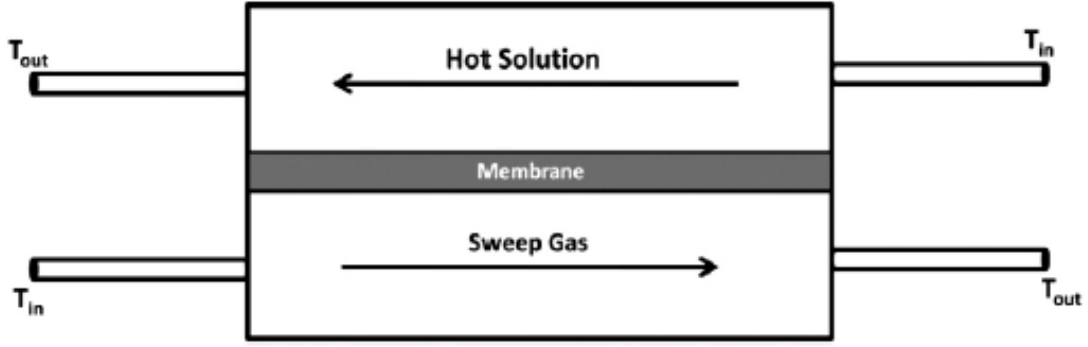


Şekil 3. Hava boşluklu distilasyonlu membran

### Gaz sürükleyici distilasyonlu membran

Gaz sürükleyici distilasyonlu membran Şekil 4'te gösterilmiştir. Buharın membran modülünün dışında yoğunlaşması için, membranın süzüntü tarafında inert gaz kullanılarak buhar sürüklenir. Burada hava boşluklu distilasyonlu membranda olduğu gibi ısı kaybının azaltmak için bir gaz bariyer vardır ve bu bariyer kütle transferi katsayısını artırır, fakat hava boşluklu distilasyonlu membrandan farklı olarak bu kısım hareketsiz değildir. Bu tasarım sıvı çözeltilerden uçucu bileşenleri uzaklaştırmak için kullanışlıdır (Walton, et al., 2004). Bu tasarımın temel dezavantajı ise az miktarda bir süzüntü hacmi, büyük miktardaki sürükleyici gaz hacmi içinde difüze olmakta ve büyük bir kondensere ihtiyaç duymaktadır.

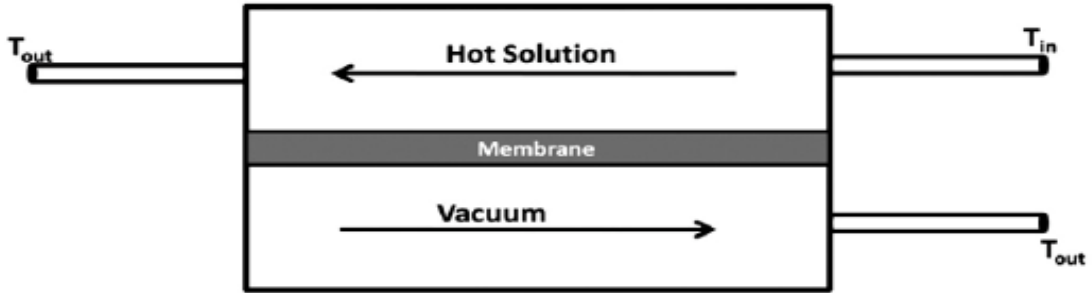
Hava boşluklu distilasyonlu membran ile gaz sürükleyici distilasyonlu membranın birlikte kullanılmasıyla termostatik gaz sürükleyici distilasyonlu membran olarak adlandırılan bir yapıyı oluşturulur (Şekil 4). Bu durumda sürükleyici inert gaz, membran ile yoğunlaştırıcı yüzey arasındaki boşluktan geçer, buharın bir kısmı yoğunlaştırıcı yüzey üzerine yoğunlaşır (hava boşluklu distilasyonlu membran) ve geri kalan kısım ise harici yoğunlaştırıcı ile membran hücresi dışında yoğunlaşır (gaz sürükleyici distilasyonlu membran) (Alkudhir et al., 2012, Khayet ve Matsuura 2011, García-Payo et al., 2002).



**Şekil 4.** Gaz sürükleyici distilasyonlu membran

#### **Vakumlu distilasyonlu membran**

Bu modülün şematik çizimi Şekil 5’te gösterilmiştir. Bu tasarımda, süzütünün membran tarafında vakum oluşturmak için bir pompa kullanılmaktadır. Yoğunlaşma membran modülünün dışında yer almaktadır. Kondüksiyon ile meydana gelen ısı kaybı ihmal edilebilir düzeyde olduğu için mükemmel bir avantaj sağlamaktadır (Lawson ve Lloyd1997). Bu tarz distilasyonlu membranlar uçucu sıvı çözeltileri ayırmak için kullanılmaktadır (Alkhudhiri et al., 2012; Bandini et al., 1999; Bandini et al., 1992; Lawson ve Lloyd 1996).



**Şekil 5.** Vakumlu Distilasyonlu Membran

Distilasyonlu membran kullanımının getirdiği birçok fayda vardır. Örneğin bu sistemin kullanıldığı proseslerinin ekipmanları çok daha küçük olabilir, böylelikle tesislerde yer açısından tasarruf sağlar. Distilasyonlu membran yöntemi çok daha düşük işlem ısısına ihtiyaç duyar, çünkü proses sıvılarının kaynama ısısının üzerinde ısıtılmasına ihtiyaç duymaz. Daha fazlası, düşük proses sıcaklıkları, daraltılmış ekipman yüzey alanı ile birlikte kullanıldığında, ekipman yüzeyinden çevreye akan ısı kaybında azalma meydana gelir. Distilasyonlu membranda besleme sıcaklığının aralığı genellikle 60 – 90 °C aralığında olmasına rağmen, 30 °C gibi düşük sıcaklıklarda da kullanılabilir. Güneş enerjisi, jeotermal enerji gibi sistemlerle birlikte kullanılarak düşük maliyet ve enerji ihtiyacı imkânı sunar. Düşük işlem sıcaklığına sahip olması, konsantre meyve suyu üretiminde daha iyi bir aroma ve renk sağladığı için, distilasyonlu membranları gıda sektöründe de ön plana çıkarmaktadır (Calabro et al., 1994).

Bununla birlikte tıp alanında, yüksek sıcaklıkla sterilize olması istenmeyen biyolojik sıvılar içinde kullanılabilir.

Distilasyonlu membranları, ters osmoz, ultrafiltrasyon, ve mikrofiltrasyon gibi diğer basınç yürütücülü sistemlerle kıyasladığımızda, distilasyonlu membranlar daha güvenilirdir. Sudan uçucu olmayan organik bileşenlerin ve iyonik bileşenlerin arıtılmasında ters osmozdan daha etkindir. Distilasyonlu membranların ısı vasıtasıyla yürüyen bir proses olduğundan, işlem basıncı genellikle 0 ile 200 kPa civarındadır ve ters osmoz gibi basınç yürütücü diğer yöntemlerle kıyaslandığında nispeten düşüktür. Düşük işlem basıncı ile düşük maliyet ve yüksek güvenlik sağlamaktadır. Distilasyonlu membran sistemlerinin diğer bir avantajı çözünen maddenin uzaklaştırılma süresidir. Distilasyonlu membranlar sıvı-gaz denge ilkesi üzerinden çalıştığından iyonlar, makromoleküller, kolloidler, hücreler ve diğer uçucu olmayan bileşenlerden %100 (teorik olarak) arıtım sağlamaktadır. Ters osmoz gibi diğer basınç yürütücü sistemler henüz bu kadar yüksek seviyede arıtım gösterememektedir. Distilasyonlu membranın ters osmoz, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyondan üstün diğer bir yanı ise ayırma işleminde membranın çok küçük bir rol oynamasıdır. Distilasyonlu membran proseslerinde, membran sadece sıvı-gaz arayüzünde bir destek rolü üstlenir ve çözelti bileşenlerini kimyasal temelde ayırmaz. Bu nedenle, distilasyonlu membranlar politetrafloretilen, polipropilen ve polivinilidin florür gibi kimyasal olarak dirençli polimerlerden üretilebilir. Bu yöntemde kullanılan membranın por yapısı daha büyük olduğu için membranın kirlenmesi, diğer membran ayırma yöntemlerine göre daha küçük bir problemdir (Alkudhir et al., 2012).

### **Membran özellikleri**

Membranlı distilasyonda kullanılan membranlar daha çok sıvı/buhar ara yüzeyi için fiziksel bir destek malzemesi olarak görünmekle beraber; membranın özellikleri pekçok açıdan prosesi etkilediği için membran seçimi oldukça önemlidir. MD prosesinde membran gözeneklerine sadece buharın girmesi gerektiğinden membran hidrofobisite bu proseste en önemli kriterlerden biridir. MD membranlar mükemmel bir kimyasal direnç, iyi bir termal stabilite ve düşük yüzey enerjisine sahip polytetrafluoroethylene (PTFE), polypropylene (PP), veya (polyvinylidene fluoride) (PVDF) gibi hidrofobik polimerlerden hazırlanır. Hidrofobikliği temas açısı belirler. PTFE veya PVDF içerikli membranların temas açısı 90°'den daha büyüktür. Yüzey aktif maddelerin veya organik çözücülerin olması sıvının yüzey gerilimini önemli derecede azaltacak ve membranın ıslanmasına neden olacaktır. Islanan membran kullanılmadan önce tamamiyle kurutulmalı ve temizlenmelidir.

Membran porozitesi süzüntü akısını etkileyen bir diğer parametredir. Daha yüksek membran porozitesi membran içinde daha büyük difüzyon alanına neden olur. Ayrıca yüksek

porozite membranının ısı iletme potansiyelini zayıflatır. Daha yüksek porozite genellikle daha büyük gözenek boyutunda elde edilir. Schneider yaptıkları çalışmada maksimum gözenek çapının 0.5-0.6 µm olması gerektiğini önermişlerdir (Schneider ve van Gassel 1984). Membran distilasyon prosesi için en uygun membranlar polivinildiflorid (PVDF), politetrafluoetilen (PTFE) ve polipropilen (PP) yapısında olup, por çapları 0.2–1.0 µm aralığındadır. Membran porozitesi %60–80 arasında ve kalınlığı destek materyalinin varlığına bağlı olarak 80–250 µm düzeyindedir. Genel olarak düşük kalınlık ve yüksek poroziteye sahip membranlarda daha yüksek akı elde edilebilmektedir. (Ozay and Dizge 2015).

Wang ve Chung, farklı membran distilasyon sistemleri kullanarak deniz suyundan içme suyu elde etmek için bir pilot tesis kurmuşlar ve 3 ay süre boyunca sorunsuz şekilde bu tesisin işletildiğini, membran distilasyon sisteminin yüzey suyu saflaştırma, nem giderme ve küçük moleküllü kirleticilerin ayrıştırılması gibi durumlarda da kullanılabileceği rapor etmişlerdir (Wang and Chung 2015).

Mokthar ve arkadaşları (Mokthar et al. 2015) kauçuk sanayinden kaynaklanan atıksuların arıtımında membran distilasyon sistemlerin kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışmalar süresince atık suyun toplam organik karbonu, iletkenlik, toplam çözünmüş katı, sülfat, renk ve bulanıklık gibi nicelikler izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu atıkların membran distilasyonu ile arıtılabileceği ve deşarj kriterlerini sağladığını göstermiştir.

Hitsov ve arkadaşları (Hitsov et al. 2015) membran distilasyon sistemlerinin keşfinin 50 yıl öncesine dayanmasına rağmen halen endüstride yeteri kadar uygulama alanı bulamadığı ve bunun aşılabilmesi için membran sistemlerinin ve membran içerisinde gerçekleşen olaylarla ilgili ortaaya konan modellerin iyi anlaşılması gerektiğini vurgulanmıştır.

Criscuoli ve arkadaşları (Criscuoli et al. 2008) farklı boya konsantrasyonları içeren atıksuların vakumlu membran distilasyon prosesi ile arıtımını incelemişlerdir. Çalışma sonucu, ters osmoza göre çok düşük işletme basıncında renk giderimi yapılabildiğini göstermiştir.

Tomaszewska(2000), ayırma sürecini bir hidrofobik membranın gözenekleri aracılığıyla evaporasyona dayandırmıştır. Çalışmada membran distilasyonun su, atık su arıtımı ve gıda endüstrisindeki uygulamaları sunulmuştur. Membran distilasyon prosesi ile fosfat endüstrisinde kullanılan sülfürik asit çözeltisinin konsantre edilmesi, lantan bileşiklerinin geri kazanılması ve piklik işlemlerinde kullanılan HCl çözeltisinin geri kazanılması ile ilgili bir derleme sunulmuştur.

El-Bourawi ve arkadaşları (El-Bourawi et al. 2006) membran distilasyonunun, distilasyon veya ters ozmoz gibi geleneksel ayırma işlemleriyle gerçekleştirilen ayırmalar için

ortaya çıkan bir teknoloji olduğunu rapor etmektedirler ve düşük dereceli atıkları veya güneş ve jeotermal enerji gibi alternatif enerji kaynaklarını kullanabilen düşük maliyetli bir ayırma işlemi olabileceğini savunmaktadırlar. Bu proses pek çok araştırmacının ilgisini çekmesine rağmen ne yazık ki, ticari açıdan kabul görmemiş ve endüstriyel çapta uygulanmamıştır. Temel problemlerin membran ve modül tasarımı, membran gözeneklerinin ıslanması, düşük akı, seçicilik ve belirsiz enerji ve ekonomik maliyetler olduğu belirtilmiştir.

Salmon ve Luis (Salmon and Luis 2018) çalışmalarında, membran teknolojisinin teknolojiye uygulanabilirliği ve düşük enerji tüketimi ile ilgili avantajları nedeniyle konvansiyonel kristalizatörlerin yerini alabilen alternatif teknoloji olarak rapor edilmiş ve membran distilasyonlu membran kristalizasyonu ele almışlardır.

Vakum membran distilasyonu ile farklı konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerden amonyağın uzaklaştırılması işlemi üzerine yapılan bir çalışmada, yüksek besleme sıcaklıkları, düşük akıntı basıncı, yüksek giriş konsantrasyonu ile pH seviyesinin amonyak uzaklaştırma verimliliğini artırdığı gözlenmiştir. pH seviyesinin en baskın faktör olurken, besleme sınır tabakasındaki sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonunun kütle taşınımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek besleme akış hızı, sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonları etkilerini azaltmaktadır. Yüksek besleme sıcaklıkları ve düşük akıntı basınçlarının önemli derecede toplam transmembran akısını ve amonyak uzaklaştırma hızını yükseltmesine rağmen ilgili amonyak ayırıştırma faktörünü düşürmüştür. Bu çalışmada, 8'den fazla ayırma faktörü ile % 90'dan daha yüksek amonyak uzaklaştırma verimliliği elde edilmiştir (Findley 1967).

Kütle transfer katsayısı ( $K_a$ ) ve seçicilik ( $\beta$ ) bakımından sudan amonyağın uzaklaştırılmasında kullanılan üç tür membran distilasyonunun (VMD, DCMD ve SGMD) ayırma performansını karşılaştırılmıştır. Her üç MD konfigürasyonu için deneysel olarak elde edilen sonuçlardan  $K_a$  ve  $\beta$  değerlerini belirleyen eşitlikler türetilmiştir. Benzer çalışma koşulları altında üç MD konfigürasyonunun karşılaştırılmasında VMD'nin en yüksek  $K_a$  değerini ve en düşük  $\beta$  değerini, DCMD'nin en yüksek  $\beta$  ve orta  $K_a$  değerini, SGMD'nin ise orta  $\beta$  ve en düşük  $K_a$  değerini verdiği bulunmuştur (Lawson ve Lloyd 1997).

Intrchom ve arkadaşları (Intrchom et al. 2020) hareketsiz karbon nanotüp membranlar kullanılarak, doğrudan temaslı membran distilasyonu ile amonyak ayırıştırılması incelenmişlerdir. Hareketsiz karbon nanotüpler daha polar karboksilik karbon nanotüplerden hazırlanmıştır. Hareketsiz karbon nanotüpler ile amonyağın uzaklaştırılmasının, poli tetra floro etilen (PTFE) membranlara göre daha iyi olduğu belirlenmiş ve ayrıca akı, kütle transfer katsayıları ve seçicilik açısından da iyi sonuçların alındığı rapor edilmiştir. PTFE

membranlarda amonyağın su buharına göre seçiciliği artan sıcaklıkla azalmasına rağmen, hareketsiz karbon nanotüplü membranlarda bu azalma gözlemlenmemiş ve amonyağın uzaklaştırılmasındaki artış kimyasal adsorpsiyona dayandırılmıştır.

Vakumlu distilasyon prosesi ile sıvı akıntılardan amonyak gazının ayrıştırılması üzerine bir çalışmada, düz levhali vakumlu distilasyon modülünün deneysel olarak doğrulanmış çok bileşenli bir model geliştirilmiş ve model membran performansı, membran akısı, amonyak akısı, amonyak seçiciliği ve termal enerji tüketimi açısından simüle edilmiştir. Artan besleme sıcaklığı ve azalan vakum basıncı amonyağın akısını artırmakta fakat seçimliliği azaltmaktadır. Ayrıca membrandan ısı transferinin besleme sıcaklığı, gözenek boyutu, gözeneklilik ve vakum basıncı gibi faktörlerden etkilendiği gözlemlenmiştir. Bunlara ilaveten vakumlu membran distilasyon ile spesifik düşük bir enerji tüketimi ile amonyağı ekstarkte edilebileceği ve sızıntı tarafında konsantrasyonun edilebileceği gösterilmiştir (Scheepers et al. 2020).

Tek aşamalı vakumlu membran damıtma (VMD) ile içi boş fiber membran boyunca amonyak- buhar ikili taşınımını tanımlamak için sayısal bir model geliştirmeyi amaçlayan bir çalışmada, sızıntı akımındaki amonyak konsantrasyonunun sabit pH da besleme sıcaklığı ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğu ancak, besleme konsantrasyonuna duyarlı olmadığını görülmüştür (Yang et al. 2019)

He ve arkadaşları (He et al. 2018) biyogaz üretiminin yan ürünü olarak, yüksek amonyak içerikli biyogaz bulamacının ciddi bir çevre sorunu olduğundan dolayı içeriğindeki amonyağın geri kazanılmasının önemli olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada, vakumlu membran damıtma yoluyla biyogaz bulamacından amonyak geri kazanımında su buharı transferinin rolünü araştırılmıştır. Amonyak ayırma performansı, toplam kütle transfer katsayıları, amonyak ayırma faktörleri ve amonyak akıları ile açıklanmıştır. Besleme sıcaklığı, akış hızı, biyogaz bulamacının başlangıç pH'ı ve vakum basıncı gibi çeşitli çalışma parametrelerinin amonyak ayırma performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Amonyak ayırma performansına, biyogaz bulamacının başlangıç pH'sının hakim olduğu tespit edilmiştir.

Zico ve arkadaşları (Zico et al. 2021) nüfus artışı özellikle besinler üzerindeki baskıyı artırdığını ve boşa harcanan kaynakların temel unsurlarını geri dönüştürmek için çaba sarf edilmesi gerektiğini ve bu bağlamda, gübre pazarındaki ana girdilerden biri olarak amonyak geri kazanımının önemine değinmişlerdir. Düzenli depolama sızıntı suyu, yaygın olarak üretilen amonyak bakımından zengin bir atık su olarak düşünülmektedir. Amonyagın sızıntı suyundan geri kazanılmasında güneş enerjisiyle çalışan doğrudan temas membranlı distilasyon sisteminin performansı araştırılmıştır. Çalışma koşulları sızıntı pH'sı, sıcaklık (T), sızıntı / sıyırma çözültüsü H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu için optimize edilmiştir. pH 10.8, T = 43 °C ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

konsantrasyonu  $0.18 \text{ mol L}^{-1}$  şeklinde belirtilmiş ve bu koşullarda % 98 amonyak uzaklaştırma ve % 59 amonyak geri kazanımına ulaşılmıştır. Ayrıca her  $1 \text{ m}^3$  arıtılmış atıktan  $1,5 \text{ kg}$  amonyağın geri kazanılabileceği, aylık  $21 \text{ ton}$  amonyak veya  $93,5 \text{ ton}$  amonyak sülfat üretimi yapılabileceği ve elde edilen amonyum sülfat çözeltisi gübre olarak kullanılabilir formatda olduğu rapor edilmiştir. Güneş enerjisiyle ısıtmayı kullanan membran distilasyon sistemi, güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi nedeniyle iyi bir ekonomik performans göstermiştir.

Shi ve arkadaşları (Shi et al., 2020) çalışmalarında, vakum membran distilasyonu ile pH ayarı yapılmadan biyogaz bulamacından amonyak geri kazanımını teknik ve ekonomik açıdan değerlendirmişlerdir. Çalışmada işletme parametrelerinin amonyak ayırma performansı üzerindeki etkilerinin optimum çalışma koşulları için ortogonal dizin kullanılmıştır. Optimum koşullar altında maksimum amonyak ayırma faktörünün  $8.05$ 'e kadar ulaşabileceği gösterilmiştir. Geri kazanılan amonyağın  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  üretimi için ekonomik değerlendirmesini farklı pH ayarlama yöntemleri ve ısı kaynaklarına göre de incelenmiş ve çalışmada yeşil ve sürdürülebilir bir azotlu gübre üretim süreci sağlayabileceği rapor edilmiştir.

Bu çalışmada doğrudan temaslı membran distilasyon ile sentetik olarak hazırlanan amonyak içerikli bir çözeltiden amonyağın uzaklaştırılması üzerine sıcaklık, başlangıç besleme amonyak konsantrasyonu, besleme ve sıyırma çözelti hızları ve membran gözenek boyutu gibi faktörlerin etkileri araştırılacaktır.

## MATERYAL ve YÖNTEM

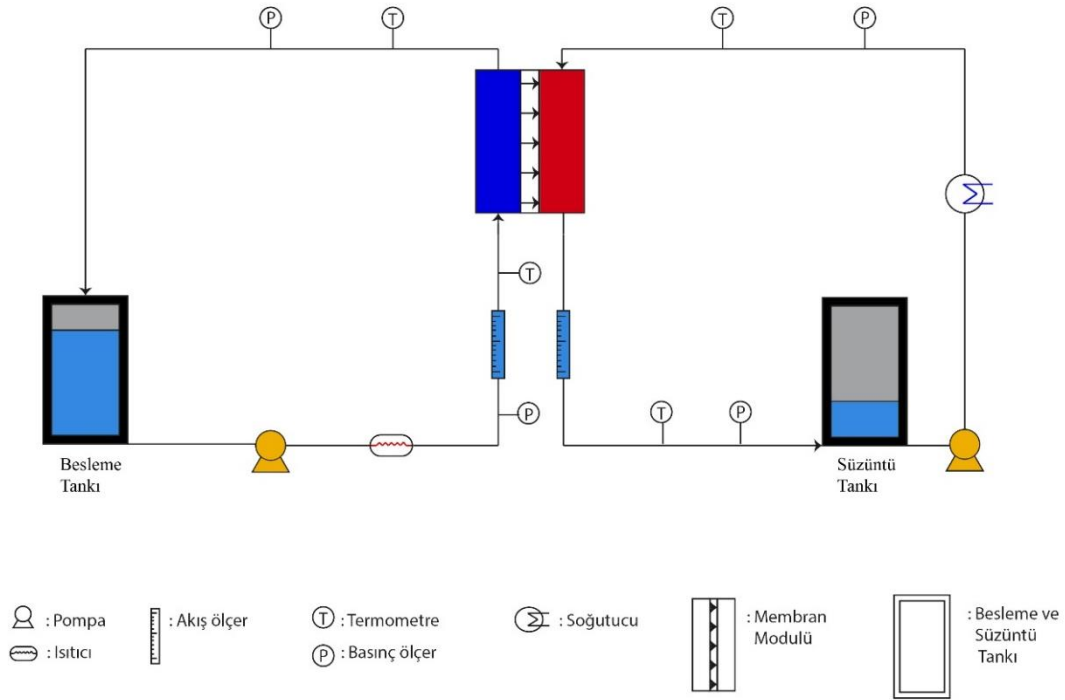
### Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler hidroklorik asit (HCl), amonyak (NH<sub>3</sub>), sodyum hidroksit (NaOH) ve metil oranj (methyl orange) indikatörü MERCK firmasından temin edilmiştir.

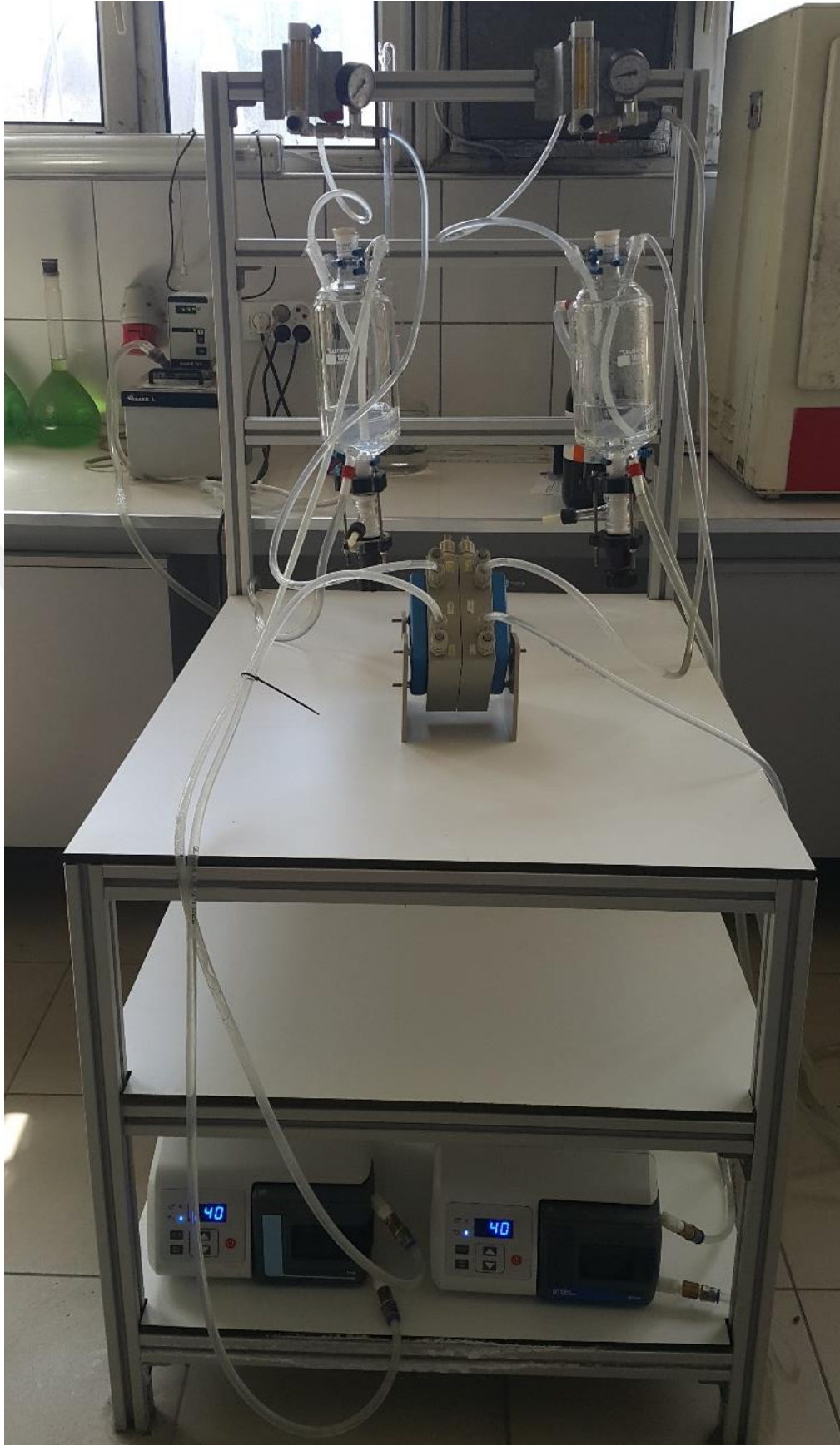
### Deney Setinin Kurulumu

Deney seti, membran modülü, çözelti tankları, ısıtma ve soğutma ekipmanları, akış ölçerler, sıcaklık ölçerler ve peristatik pompalardan oluşmaktadır. Deney setinde levha tipli membran modülü kullanılmıştır. Membran modülü PCCell den temin edilmiştir. Sistemde besleme ve sıyırma çözeltileri için 1 L lik ısıtma ve soğutma ceketli tanklar kullanılmıştır. Isıtma ve soğutma için termostatlar (Julabo) ve besleme ve sıyırma çözeltilerinin akış hızlarının belirlenmesi için iki adet akış ölçer mevcuttur. Membran distilasyon modülünde besle ve sıyırma tarafındaki basınç düşüşleri basınçölçerler ile ölçülmüştür. Deney setinin akım şeması ve fotoğrafı Şekil 6 ve 7 de verilmiştir.

MEMBRAN DİSTİLYASYON SİSTEMİ



Şekil 6. Deney setinin akım şeması



**Şekil 7.** Deney setinin fotoğrafı

Çalışmada laboratuvar ölçekli modifiye edilmiş doğrudan temaslı membran distilasyonu (DCMD) düzeneği, farklı gözenek çapına sahip Politetrafloroetilen (PTFE) hidrofobik

membran ile kullanılmıştır. Çalışmada sıcaklık, beslemenin başlangıç amonyak konsantrasyonu, besleme ve sıyırma akış hızları ve membran gözenek boyutu amonyağın membran distilasyonunda taşınımını etkileyen faktörler olarak belirlenmiştir. Çalışmada incelenen faktörler ve seviyeleri Tablo 1’de gösterilmiştir.

**Tablo 1.** Faktörler ve Seviyeleri

| Faktörler                        | 1.seviye | 2. seviye | 3. seviye | 4. seviye |
|----------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Besleme sıcaklığı (°C )          | 60       | 65        | 70        | 75        |
| Başlangıç amonyak kon. (mmol/L)  | 15       | 30        | 45        | 60        |
| Akış hızları (m <sup>3</sup> /h) | 0,003    | 0,004     | 0,005     | -         |
| Membran gözenek boyutu (µm )     | 0,2      | 0,45      | 1         | -         |

### **Sıcaklığın Etkisi**

Sıcaklığın amonyak uzaklaştırma / kazanımı üzerine etkisini incelemek için Tablo 1’de belirtilen dört farklı besleme sıcaklığında deneyler yapılmıştır. 60 mmol / L konsantrasyonda amonyum hidroksit çözeltisi hazırlanarak besleme tankına ve başlangıç sızıntı çözeltisi olarak saf su sızıntı tankına yüklenmiştir. Sıcaklık deneylerinde besleme ve sızıntı akış hızları peristatik pompalar ve akış ölçerler yardımı ile 0,003 m<sup>3</sup>/h ayarlanmıştır. Bütün deneylerde sızıntı sıcaklığı 12 ° C de sabit tutulmuştur. 0,45 µm gözenek çaplı hidrofobik mikro gözenekli membran ve spacerlar membran modülüne yerleştirildikten sonra pompalar çalıştırılarak deneysel çalışma başlatılmıştır. Deneyler boyunca belirli zaman aralıklarında besleme ve sızıntı tankından 1 mL örnek alınarak amonyak derişimleri belirlenmiştir.

### **Başlangıç Besleme Amonyak Konsantrasyonunun Etkisi**

Başlangıç besleme konsantrasyonunun amonyak uzaklaştırma / kazanımı üzerine etkisini incelemek için Tablo 1’de belirtilen farklı besleme konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Belirli konsantrasyonda amonyum hidroksit çözeltisi hazırlanarak besleme tankına yüklenmiştir. Başlangıçta sızıntı çözeltisi olarak saf su sızıntı tankına yüklenmiştir. Besleme sıcaklığı ve sızıntı sıcaklıkları termostatlar yardımı ile sırası ile 60 ve 12 °C ye ayarlanarak deneyler boyunca sabit tutulmuştur. Besleme ve sızıntı akış hızları peristatik pompalar ve akış ölçerler yardımı ile 0,003 m<sup>3</sup>/h ayarlanmıştır. 0,45 µm gözenek çaplı hidrofobik mikro gözenekli membran ve spacerlar membran modülüne yerleştirildikten sonra pompalar çalıştırılarak deneysel çalışma başlatılmıştır. Deneyler boyunca önceden belirlenmiş periyotlarda besleme ve sızıntı tanklarından 1 mL örnekler alınarak amonyak izlenmiştir.

## **Akış Hızının Etkisi**

Akış hızının amonyak uzaklaştırma / kazanımı üzerine etkisini incelemek için Tablo 1'de belirtilen farklı besleme ve sızıntı akış hızlarında deneyler yapılmıştır. 60 mmol / L konsantrasyonda amonyum hidroksit çözeltisi hazırlanarak besleme tankına yüklenmiştir. Besleme sıcaklığı ve sızıntı sıcaklıkları termostatlar yardımı ile sırası ile 60 ve 12 °C ye ayarlanarak deneyler boyunca sabit tutulmuştur. Başlangıç sızıntı çözeltisi olarak saf su kullanılarak sızıntı tankına yüklendi. Besleme sıcaklığı ve sızıntı sıcaklıkları termostatlar yardımı ile sırası ile 60 ve 12 °C ye ayarlanarak deneyler boyunca sabit tutuldu. 0,45 µm gözenek çaplı hidrofobik mikro gözenekli membran ve spacerlar membran modülüne yerleştirildikten sonra pompalar çalıştırılarak deneysel çalışma başlatıldı. Deneyler boyunca önceden belirlenmiş periyotlarda besleme ve sızıntı tanklarından 1 mL örnekler alınarak amonyak izlenmiştir.

## **Membran Gözenek Boyutunun Etkisi**

Membran gözenek boyutunun amonyak uzaklaştırma / kazanımı üzerine etkisini incelemek için Tablo 1'de belirtilen farklı membran gözenek boyutlarında deneyler yapılmıştır. 60 mmol / L konsantrasyonda amonyum hidroksit çözeltisi hazırlanarak besleme tankına yüklenmiştir. Başlangıç sızıntı çözeltisi olarak saf su sızıntı tankına yüklenmiştir. Besleme sıcaklığı ve sızıntı sıcaklıkları termostatlar yardımı ile sırası ile 60 ve 12 °C ye ayarlanarak deneyler boyunca sabit tutulmuştur. Başlangıç besleme amonyak deneylerinde besleme ve sızıntı akış hızları peristatik pompalar ve akış ölçerler yardımı ile 0,003 m<sup>3</sup>/h ayarlanmıştır. Deneyler boyunca önceden belirlenmiş periyotlarda besleme ve sızıntı tanklarından 1 mL örnekler alınarak amonyak izlenmiştir.

## **Veri Analizi**

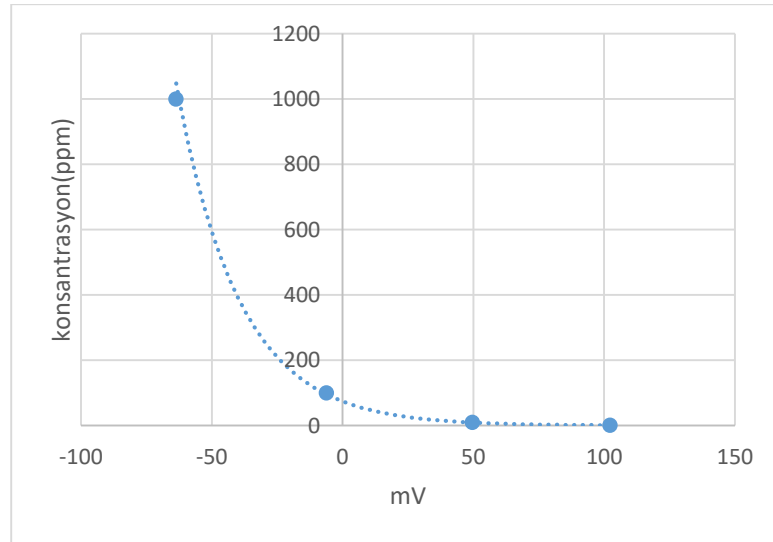
Deneyler süresince besleme ve sızıntı tanklarından alınan örneklerde amonyak miktarı iyonmetre ve kimyasal yöntemlerle belirlenmiştir.

Şekil 8 de verilen Thermo marka Orion A+ iyon seçici elektrod kullanılmıştır. İyon seçici elektrot ile ölçüm yapmak için önce bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu kalibrasyon eğrisini elde etmek için elektrot çeşitli miktarlarda NH<sub>4</sub>Cl'den hazırlanmış bir seri çözeltiye daldırılarak milivolt değerleri okunmuştur. Çözeltiler 1000 mg/L NH<sub>4</sub>Cl çözeltisinden seyreltme yolu ile 1, 10, 100 ve 1000 mg/L'lik numuneler şeklinde hazırlanmıştır. Ölçüm için 150 mL'lik bir erlene 1 mg/L'lik 100 ml NH<sub>4</sub>Cl içeren çözelti boşaltılmış, bir magnet ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve daha sonra elektrot batırılmış ve 10 N'lik 1 ml NaOH ilave edilmiştir. Birkaç dakika bekledikten sonra okunan mV değeri kaydedilmiş, daha sonra

daha yüksek konsantrasyon değerine sahip çözeltilerle aynı işlemlerle okumalar yapılmış ve Şekil 9 'da gösterilen kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.



Şekil 8. İyon metre (Thermo orioan )



Şekil 9. İyonmetre için kalibrasyon eğrisi

### Amonyakın Kimyasal Analizi

Belirli konsantrasyonlarda HCl çözeltisi hazırlanmış ve primer standart madde ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ile ayar yapılmıştır. Ayarlı HCl çözeltileri Şekil 10 da gösterilen otomatik büretlere

konulduktan sonra numunelerdeki amonyak miktarı Şekil 11’ de gösterilen pH metre ve metil oranj indikatörü yardımıyla tespit edilmiştir.

### Besleme ve Sıyırma da Amonyak Konsantrasyonu

Besleme ve sıyırma tanklarından belirli periyotlarda numuneler alınarak, iyonmetre ve kimyasal yöntemle amonyak konsantrasyonları EŞitlik 1’ e göre hesaplanmıŐtır.

$$C (\text{Amonyak}) = \frac{n_t}{V_t} \quad (1)$$

Bu denklemde,  $n_t$ , herhangi bir zamanda amonyak miktarı (mol),  $V_t$ , herhangi bir zamanda besleme ve sıyırma hacmidir (L).

### Amonyagın Uzaklaştırma Verimi

Amonyagın uzaklaştırma verimi eşitlik 2 kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{Uzaklaştırma verimi} = \frac{C_{s,t}}{C_{b,0}} * 100 \quad (2)$$

denklemde,  $C_{s,t}$  herhangi bir zamanda sıyırma tankındaki amonyak konsantrasyonu (mol / L),  $C_{b,0}$ , baŐlangıŐtaki besleme tankına yüklenen amonyak konsantrasyonudur (mol / L).



Şekil 10. Otomatik büret



Şekil 11. pH metre

### Membrandan Taşınan Amonyak Akısı

Besleme tarafından sıyırma tarafına transfer olan amonyak akısı eşitlik 3 yardımı ile hesaplandı.

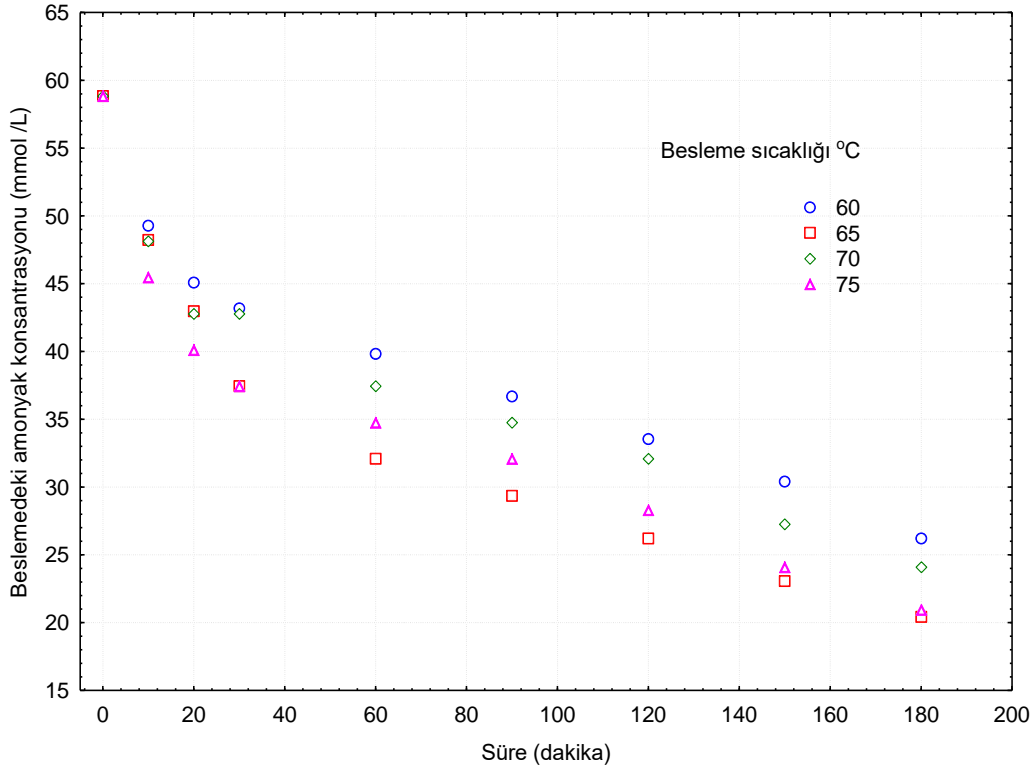
$$N_{NH_3} = \frac{n_{s,t}}{A * t} \quad (3)$$

Burada,  $N_{NH_3}$ , membrandan taşınan amonyak akısı ( $\text{mmol} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$ ),  $n_{s,t}$  herhangi bir zamanda sızıntı tankındaki amonyak miktarı ( $\text{mmol}$ ),  $A$ , membran modülüne yerleştirilen aktif membran alanı ( $0,0104 \text{ m}^2$ ),  $t$ , zaman ( $\text{h}$ ).

## BULGULAR ve TARTIŞMA

### Sıcaklığın Amonyak Uzaklaştırma / Kazanımı Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Besleme sıcaklığının amonyak uzaklaştırılma/kazanımı üzerine etkisi 60-75 °C aralığında incelenmiş ve sonuçlar şekil 12- 15 de verilmiştir.

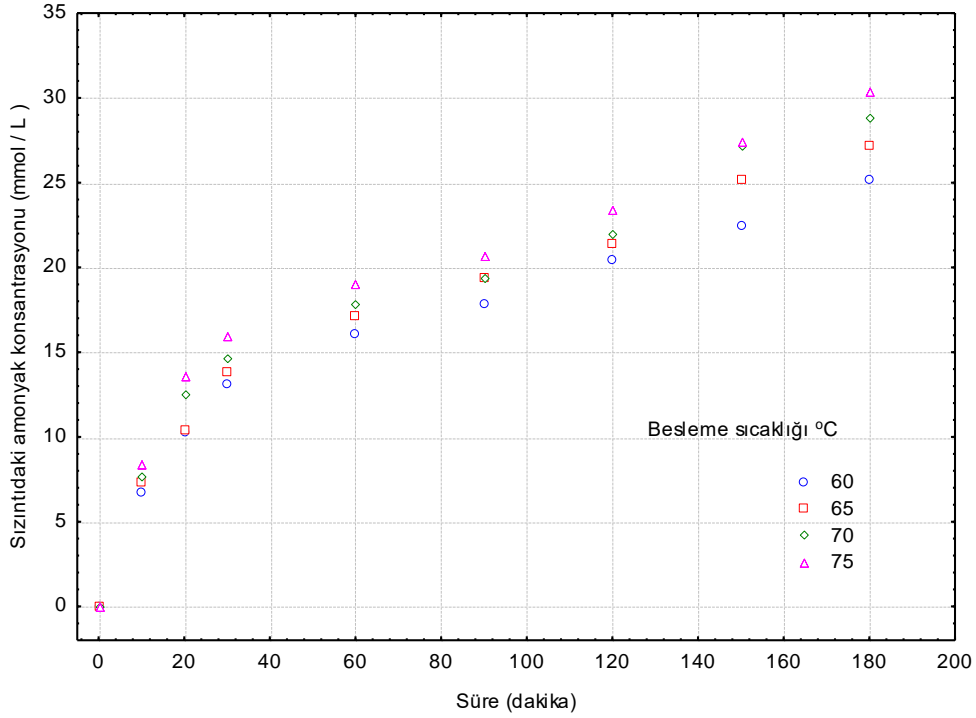


**Şekil 12.** Farklı sıcaklıklarda besleme tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi

Membran distilasyonunda beslemeden sızıntı faza bileşenlerin kütle transfrine karşı besleme direnci, membran direnci ve sızıntı direnci gibi üç direnç tanımlanabilir (Alkudhiri et al., 2012). Membran gözeneklerinde türlerin taşınımı için Knudsen yayınma, moleküler yayınma, adveksiyon ve yüzey adsorpsiyonu gibi mekanizmalar ile gerçekleşebilir. Artan sıcaklık bu mekanizmaların tamamında akının artışına olumlu katkı sunmaktadır (Alkudhiri et al., 2012; Scheepers et al., 2020). Şekil 12 incelendiğinde her bir sıcaklıkta beslemedeki amonyak konsantrasyonunun zamanla azaldığı görülmektedir. Bu şekil herhangi bir zamanda artan sıcaklıkla beslemedeki amonyak konsantrasyonunun daha fazla azaldığını ortaya koymaktadır. Artan sıcaklıkla sulu fazda çözünmüş formdaki amonyak daha fazla buharlaşır ve bu durum buhar faz amonyak konsantrasyonunda bir artışa neden olur. Buhar fazda amonyak konsantrasyonunun artması, membran distilasyonunda transfer olacak amonyak için sürücü kuvvetin artmasına neden olur. Ayrıca, artan sıcaklık amonyağın hem sıvı fazda hemde buhar

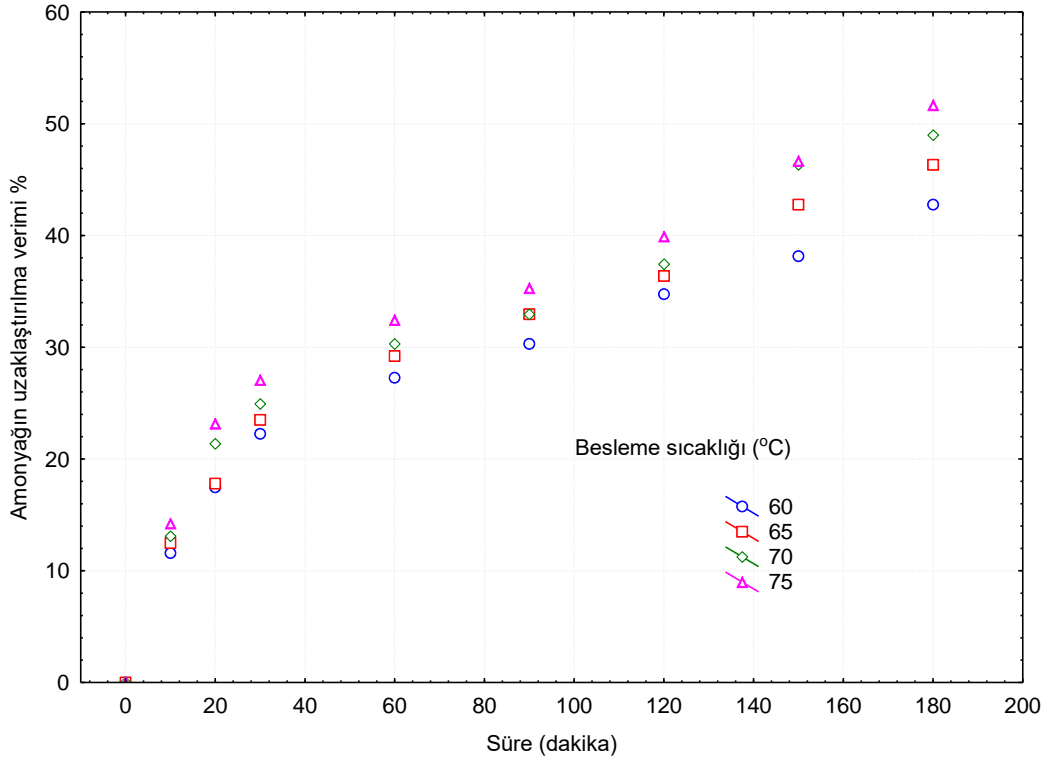
fazda difüzyon katsayısının artmasına ve sıvı fazın viskozitesinin azalmasına neden olarak hem sıvı fazda hemde buhar fazda amonyağın kütle transferini hızlandırır.

Şekil 13 sızıntı tankında amonyağın zamana bağlı değişimini göstermektedir. Şekil 13 incelendiğinde, her bir sıcaklıkta sızıntıdaki amonyak konsantrasyonunun zamanla ve besleme sıcaklığının artışıyla arttığı görülmektedir. Artan sıcaklık suyun buhar basıncının artmasına ve subuharının amonyakla transferini artırmaktadır. Bu durum sızıntı fazda amonyağın daha fazla konsantre olmasının önündeki en büyük engellerden biridir.



**Şekil 13.** Farklı sıcaklıklarda sızıntı tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi

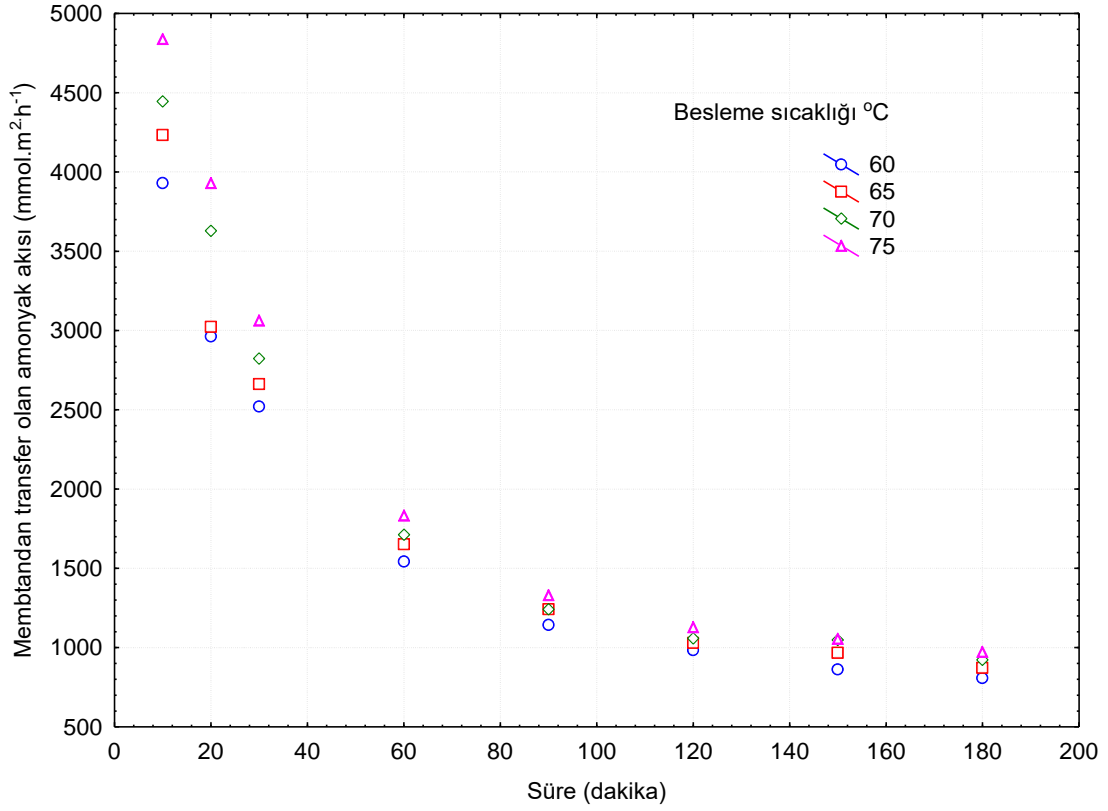
Şekil 14 incelendiğinde, her bir sıcaklıkta amonyağın beslemeden sızıntı faza uzaklaştırma veriminin zamanla arttığı görülmektedir. Bu şekil herhangi bir zamanda artan sıcaklıkla beslemedeki amonyağın sızıntı faza uzaklaştırma veriminin daha fazla arttığını ortaya koymaktadır. Şekil 14 de farklı sıcaklıklarda amonyak uzaklaştırma veriminin zamanla değişimi incelendiğinde ilk 15 dakikadan sonra değişim hızının sabit kaldığı görülebilir. Bu şekilden artan zamanla amonyağın daha fazla uzaklaştırılabileceği söylenebilir.



**Şekil 14.** Farklı sıcaklıklarda amonyak uzaklaştırılma veriminin zamanla değişimi

Şekil 15 incelendiğinde her bir sıcaklıkta amonyağın beslemeden sızıntı faza taşınan / transfer olan akısının zamanla azaldığı görülmektedir. Bu şekil herhangi bir zamanda artan sıcaklıkla beslemedeki amonyağın sızıntı faza taşınan / transfer olan akısının daha fazla arttığı görülmektedir. Artan sıcaklık amonyağın hem sıvı hem de buhar fazda difüzyon katsayısının artmasına ve aynı zamanda sıvı fazın viskozitesinin azalmasına neden olduğu için hem sıvı fazda hem de buhar fazda amonyağın kütle transferini hızlandırmaktadır.

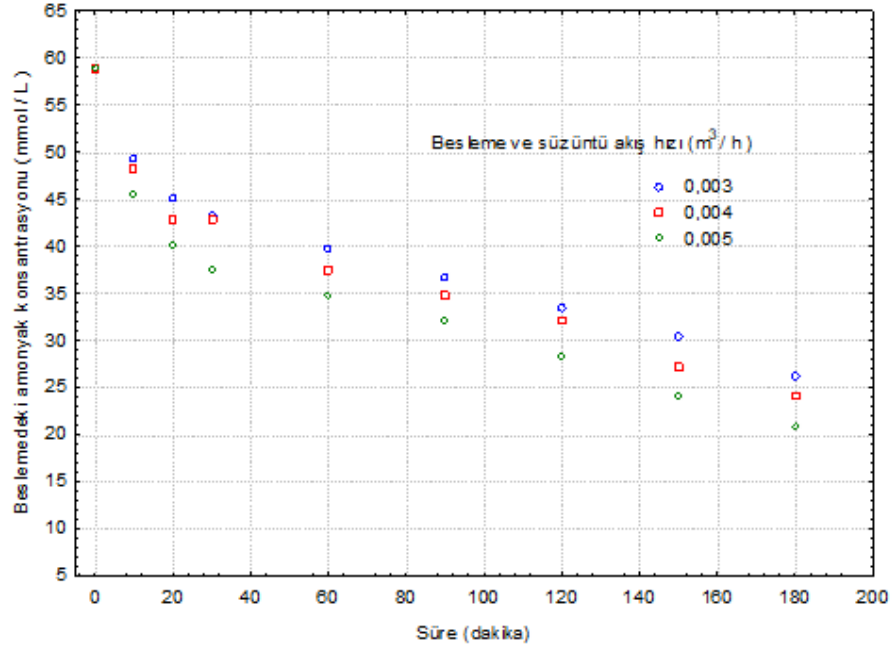
Tüm membran distilasyon konfigürasyonlarında, besleme sıcaklığının artmasıyla birlikte membran distilasyonda beslemeden sızıntıya transfer olan bileşenlerin akısında üstel bir artış olduğu konusunda mutabık kalındığını göstermektedir. Bunun nedeni, besleme çözeltisinin buhar basıncının sıcaklıkla üstel olarak artmasıdır, bu da transmembran buhar basıncını artırır (El-Bourawi et al., 2006; El-Bourawi et al., 2007 )



**Şekil 15.** Farklı sıcaklıklarda beslemeden sızıntı faza taşınan amonyak akısının zamanla değişimi

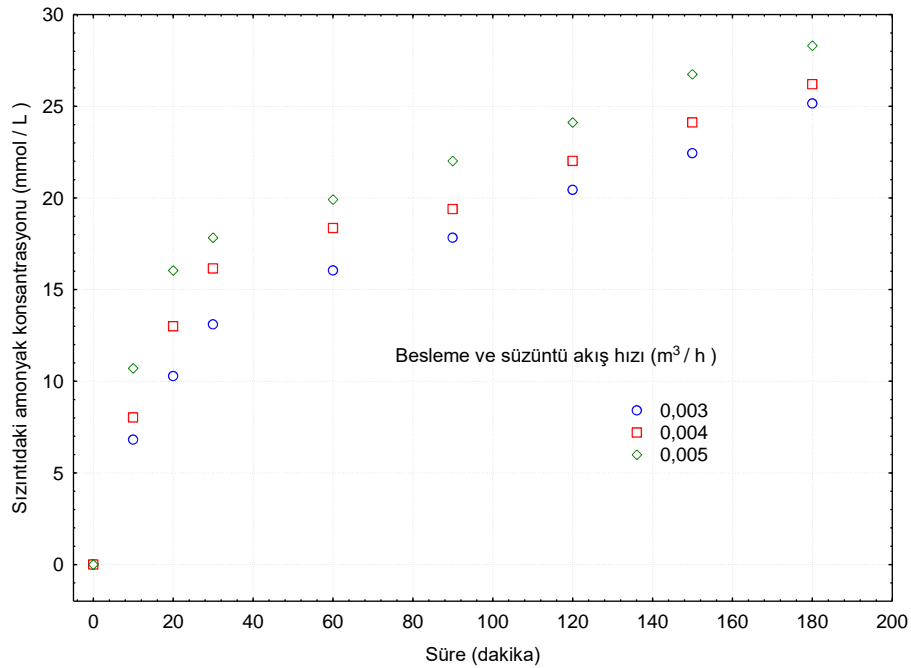
### **Besleme ve Sızıntı Akış Hızlarının Amonyak Uzaklaştırma / Kazanımı Üzerine Etkisinin İncelenmesi**

Besleme ve sızıntı akış hızlarının amonyak uzaklaştırma / kazanımı üzerine etkisi Şekil 16 - 19 da sunulmuştur. Şekil 16 incelendiğinde, her bir akış hızında beslemedeki amonyak konsantrasyonu zamanla azalmıştır. Şekil 16'dan herhangi bir zamanda artan akış hızında beslemedeki amonyak konsantrasyonunun daha fazla azaldığı görülmektedir. Artan akış hızı ile sıvı fazda çözülmüş amonyağın sıvı faz yığından sıvı buhar faz ara yüzetine daha hızlı taşınmasına neden olmaktadır. Artan akış hızı sıvı tarafındaki konsantrasyon sınır tabakasının incelmesine neden olarak amonyağın daha hızlı taşınmasına neden olacaktır.



**Şekil 16.** Farklı akış hızlarında besleme tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi

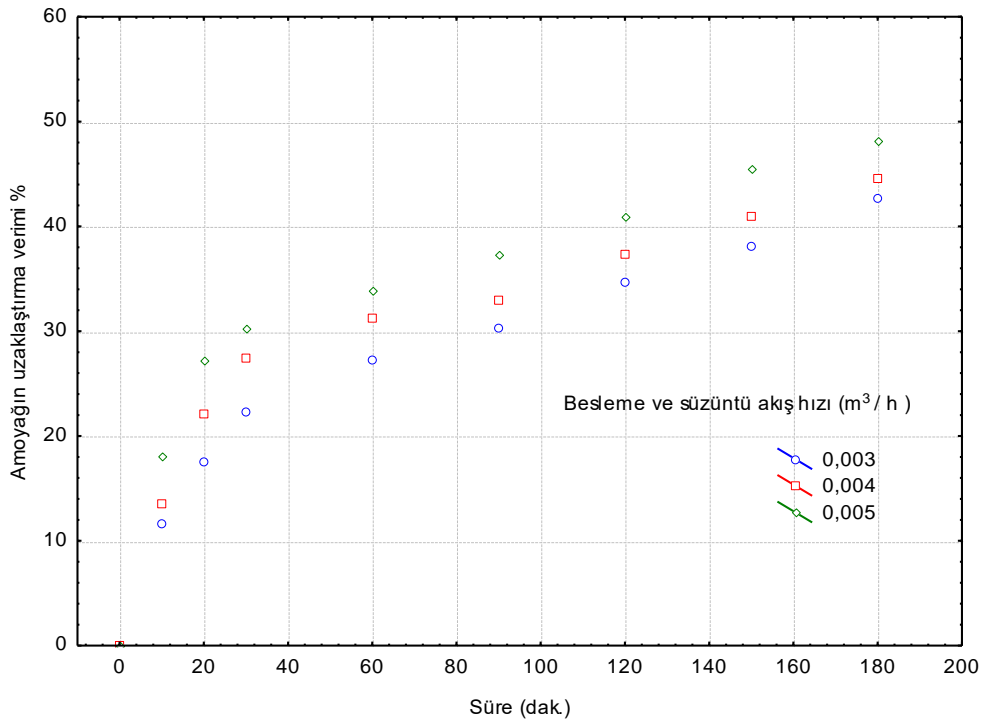
Şekil 17 incelendiğinde her bir akış hızında sızıntıdaki amonyak konsantrasyonunun zamanla arttığı görülmektedir. Aynı zamanda, artan akış hızı ile sızıntıdaki amonyak konsantrasyonu artmaktadır. Artan akış hızı ile sıvı, buhar ve katı tarafındaki durgun akışkan tabakaları yani konsantrasyon sınır tabakalarının kalınlığı azalmaktadır. Yani besleme tarafının ve sızıntı tarafının kütle transferine karşı direnci azalmaktadır ve bu durum amonyağın kütle transferine olumlu katkı olarak yansımaktadır (Alkudhiri et al., 2012; Scheepers et al., 2020).



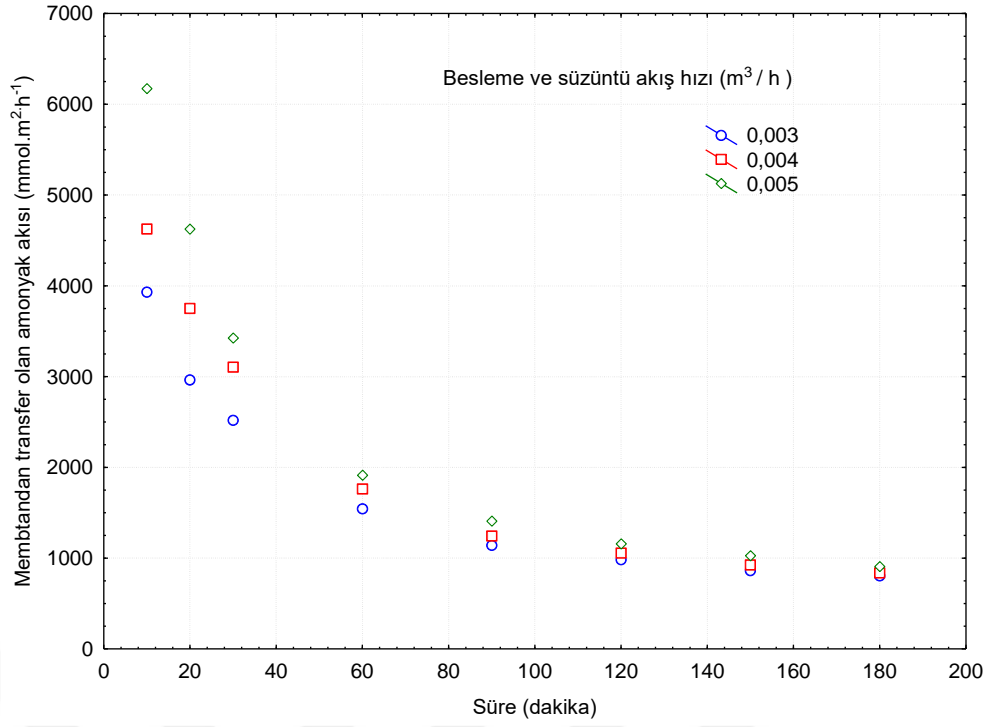
**Şekil 17.** Farklı akış hızlarında sızıntı tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi

Şekil 18 farklı akış hızlarında amonyak uzaklaştırma veriminin zamanla değişimini göstermektedir. Herbir akış hızı için, amonyağın beslemeden sızıntı faza uzaklaştırma veriminin zamanla arttığı görülmektedir. Bu şekil, herhangi bir zamanda artan akış hızı ile beslemedeki amonyağın sızıntı faza uzaklaştırma veriminin arttığını ifade etmektedir. Artan akış hızı, sıvı yığınının sıvı buhar arayüzeyine, sıvı buhar ara yüzeyinden buhar yığınınına ve buhar yığınınından buhar katı ara yüzeye ne amonyağın daha hızlı taşınmasına neden olmaktadır. Şekil 19 incelendiğinde her bir akış hızında amonyağın beslemeden sızıntı faza taşınan / transfer olan akısının zamanla azaldığı görülmektedir. Bu şekil herhangi bir zamanda artan sıcaklıkla beslemedeki amonyağın sızıntı faza taşınan / transfer olan akısının daha fazla arttığını ortaya koymaktadır. Ayrıca bu şekilden zaman ilerledikçe akış hızın amonyağın kütle transfer akısına etkisinin azaldığı görülmektedir. Deneysel çalışmalar kesikli akış modunda gerçekleştirildiğinden dolayı, deney sonlarına doğru beslemedeki amonyağın konsantrasyonu azalmakta ve membranın kalınlığı boyunca amonyak için sürücü kuvvet azalmaktadır. Bu durum deney sonlarındaki amonyak akısının azalmasına neden olmaktadır.

Bazı membra distilasyon sistemlerinde, transfer olan bileşenlerin akısının besleme ve sıyırma çözeltilerinin akış hızı ve besleme ve sıyırma kompartmanlarında ki karıştırma hızı ile arttığı ve daha yüksek besleme akış hızlarında asimptotik bir değere yöneldiği gözlenmiştir (Banat & Simandl 1994; Khayet et al., 2003)



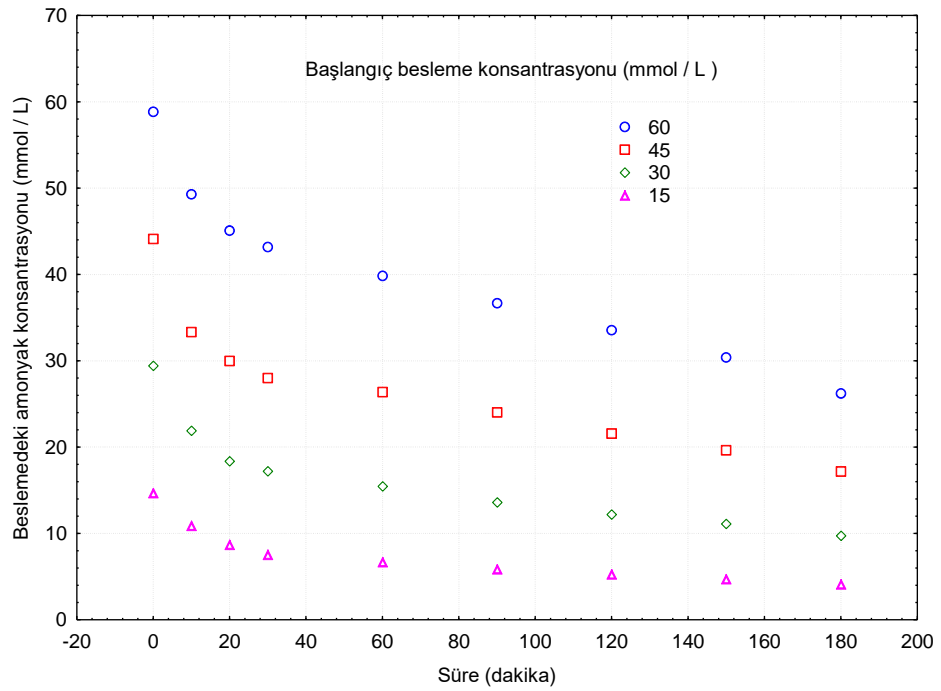
**Şekil 18.** Farklı akış hızlarında amonyak uzaklaştırma veriminin zamanla değişimi



**Şekil 19.** Farklı akış hızlarında beslemeden sızıntı faza taşınan amonyak akısının zamanla değişimi

### Başlangıç Besleme Konsantrasyonunun Amonyak Uzaklaştırma Üzerine Etkisinin İncelenmesi

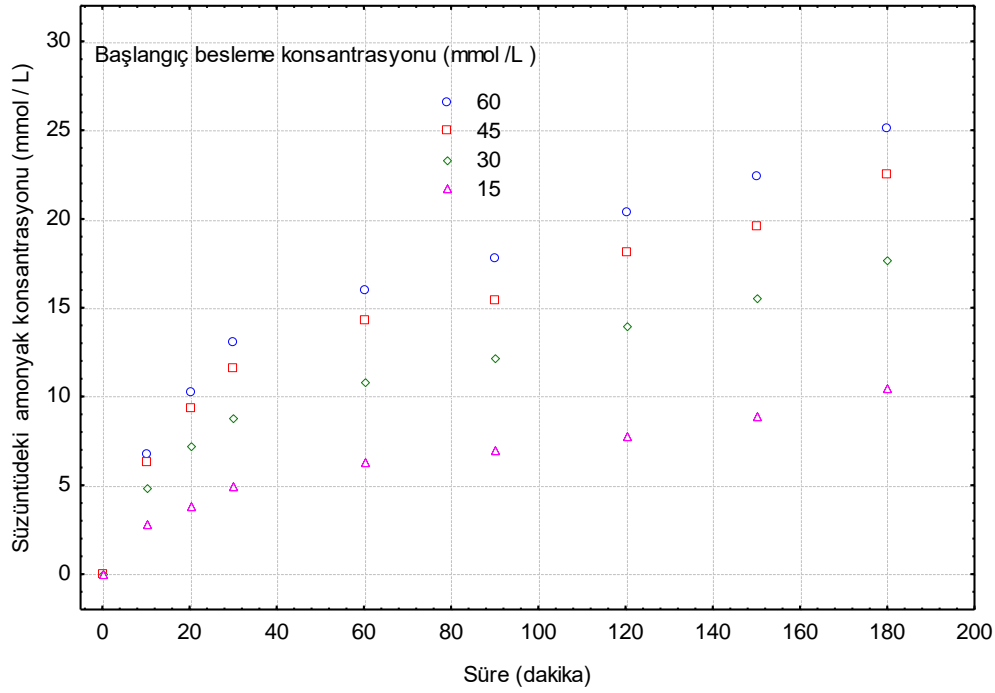
Başlangıç besleme konsantrasyonunun amonyak uzaklaştırma / kazanımı üzerine etkisini şekil 20 - 23 de sunulmuştur.



**Şekil 20.** Farklı başlangıç besleme amonyak konsantrasyonlarında besleme tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi

Şekil 20 incelendiğinde her bir başlangıç besleme amonyak konsantrasyonunda beslemedeki amonyak konsantrasyonunun zamanla azaldığı görülmektedir. 180 dakikalık sürede, 60 mmol / L başlangıç konsantrasyon ile 30 mmol / L başlangıç konsantrasyonu kıyaslandığında; yüksek konsantrasyonda taşınan amonyak düşük konsantrasyonda taşınan amonyığa göre göre 1,5 kat seviyesinde olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 21 incelendiğinde her bir başlangıç besleme amonyak konsantrasyonunda, sızıntıdaki amonyak konsantrasyonunun zamanla arttığı görülmektedir. Bu şekil herhangi bir zamanda artan akış hızında sızıntıdaki amonyak konsantrasyonunun daha fazla arttığını göstermektedir. Artan başlangıç amonyak konsantrasyonunu kütle transferi için kimyasal potansiyel farkın artmasına neden olmaktadır. Bu durum amonyanın transferine olumlu katkı sunmaktadır.

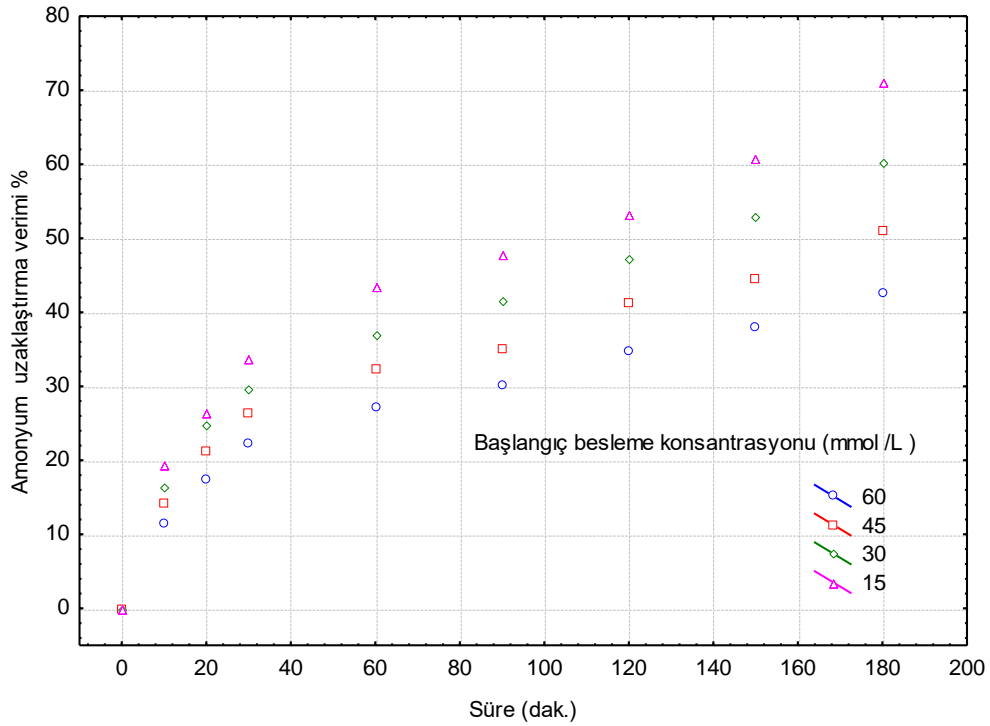


**Şekil 21.** Farklı başlangıç besleme amonyak konsantrasyonlarında sızıntı tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi

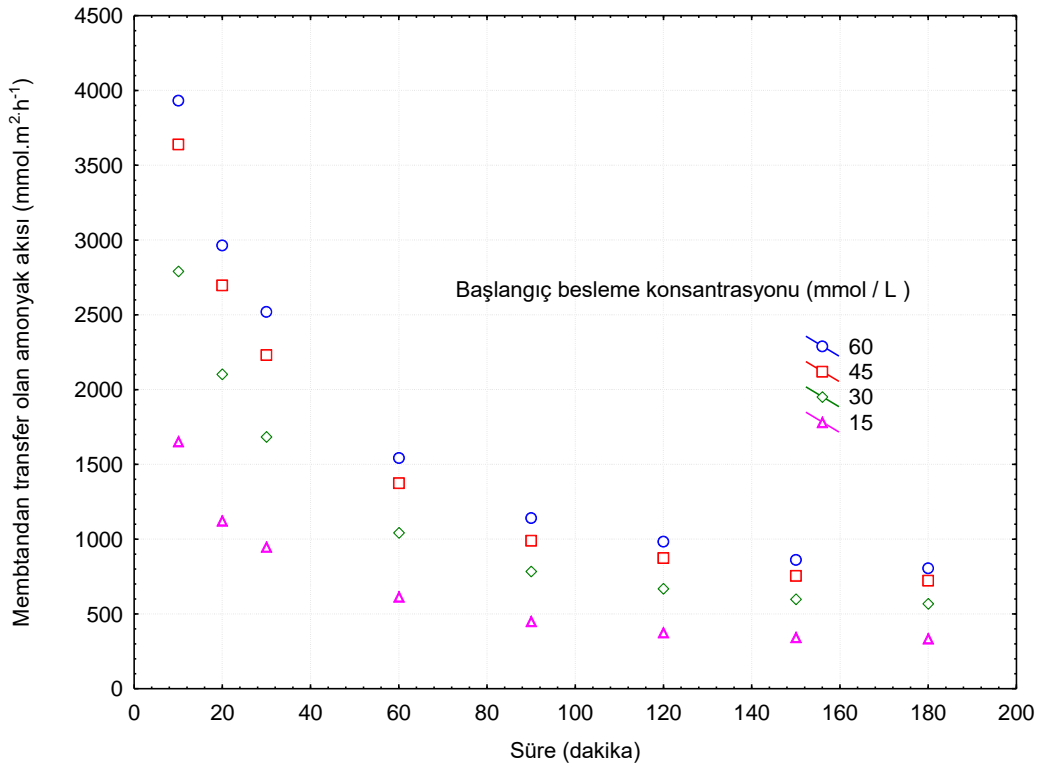
Şekil 22 incelendiğinde her bir başlangıç besleme amonyak konsantrasyonunda amonyanın beslemeden sızıntı faza uzaklaştırma veriminin zamanla arttığı görülmektedir. Bu şekil herhangi bir zamanda azalan başlangıç besleme amonyak konsantrasyonunda ile beslemedeki amonyanın sızıntı faza uzaklaştırma veriminin daha fazla arttığını ortaya koymaktadır.

Şekil 23 incelendiğinde her bir başlangıç besleme amonyak konsantrasyonunda amonyanın beslemeden sızıntı faza taşınan / transfer olan akısının zamanla azaldığı

görülmektedir. Bu şekil herhangi bir zamanda artan başlangıç besleme amonyak konsantrasyonunda beslemedeki amonyağın sızıntı faza taşınan / transfer olan akısının daha fazla arttığını ortaya koymaktadır.



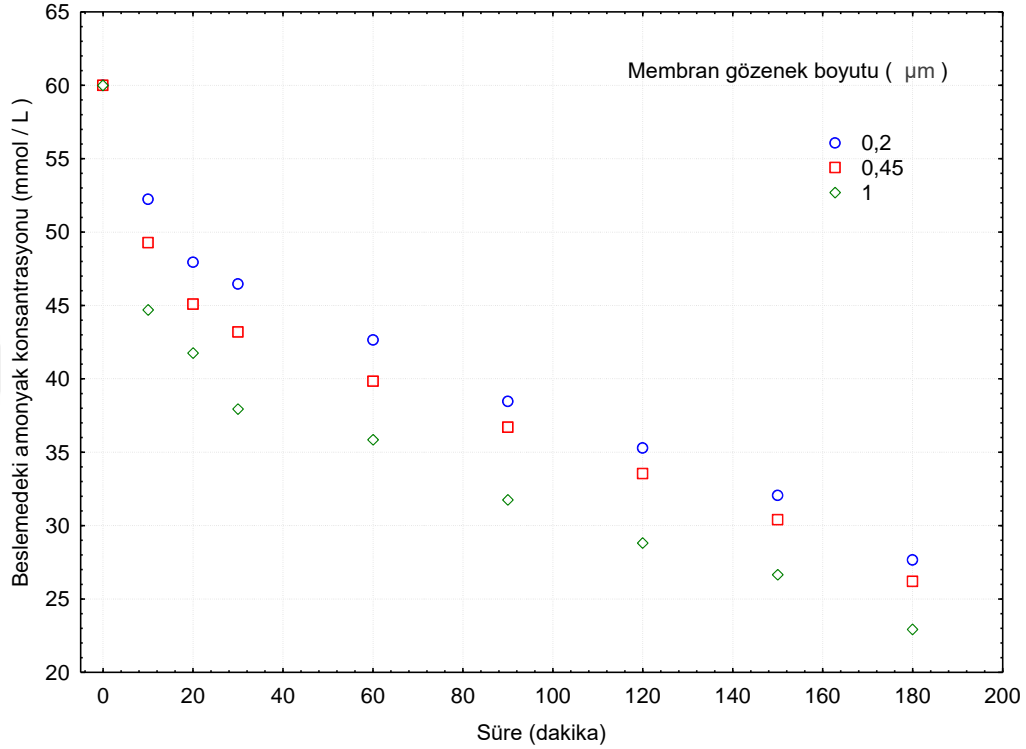
**Şekil 22.** Farklı başlangıç besleme amonyak konsantrasyonlarında amonyak uzaklaştırma veriminin zamanla değişimi



**Şekil 23.** Farklı başlangıç besleme amonyak konsantrasyonlarında beslemeden sızıntı faza taşınan amonyak akısının zamanla değişimi

## Membran gözenek boyutunun amonyak uzaklaştırma / kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi

Membran gözenek boyutunun amonyak uzaklaştırma / kazanımı üzerine etkisini incelemek için üç farklı gözenek boyutunda deneyler yapılmış ve sonuçlar Şekil 24 - 27 de sunulmuştur.

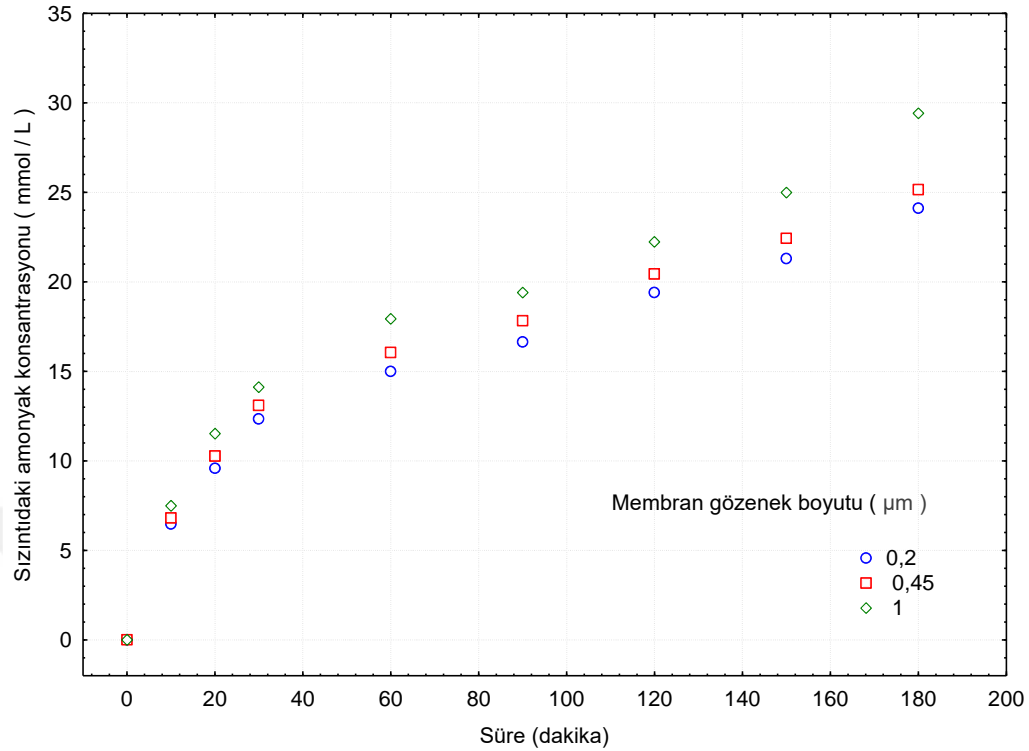


**Şekil 24.** Farklı membran gözenek boyutunda besleme tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi

Şekil 24 incelendiğinde her bir membran gözenek boyutunda beslemedeki amonyak konsantrasyonunun zamanla azaldığı görülmektedir. Bu şekilden herhangi bir zamanda, artan membran gözenek boyutunda beslemedeki amonyak konsantrasyonunda azaldığı görülmektedir. Membran distilasyonunda gözenek boyutu küçüldükçe bileşenler knudsen yayınma mekanizmasına göre taşınırken gözenek boyutu artıkça bileşenler kombine mekanizmalar ile taşınırlar. Yani artan membran gözenek boyutu ile gözenekler içerisinde bireysel moleküllerin gözenek çeperi ile anlık adsorplanıp ve gözenek boyunca ilerlemelerine ilaveten moleküllerin birbirleri ile çarpışıp gözenek boyunca ilerlemeleri (moleküler difüzyon) gerçekleşir. Ayrıca gözenek içerisinde gerçekleşen moleküler difüzyon azda olsa adveksiyona oluşturur. Bundan dolayı artan gözenek boyutu beslemeden sızıntı faza daha fazla amonyak taşınımına neden olmaktadır.

Şekil 25 incelendiğinde her bir membran gözenek boyutunda sızıntıdaki amonyak konsantrasyonunun zamanla arttığı görülmektedir. Bu şekil herhangi bir zamanda artan

membran gözenek boyutunda sızıntıdaki amonyak konsantrasyonunun daha fazla arttığını göstermektedir.

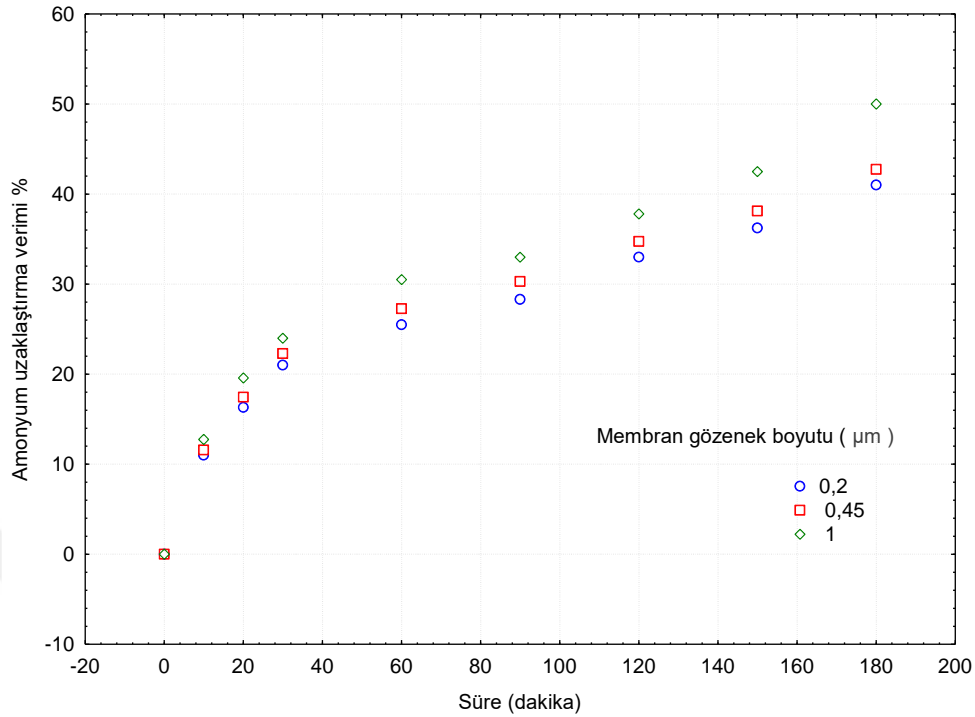


**Şekil 25.** Farklı membran gözenek boyutunda sızıntı tankındaki amonyak konsantrasyonunun zamanla değişimi

Membran distilasyonunda beslemeden sızıntı faza bileşenlerin kütle ve ısı transferine karşı üç direnç tanımlanabilir. Bunlar besleme direnci, membran direnci ve sızıntı dirençleridir (Alkudhiri et al., 2012). Membran gözeneklerinde türlerin taşınımı için Knudsen yayınma, moleküler yayınma, adveksiyon ve yüzey adsorpsiyonu gibi mekanizmalar ile gerçekleşir. Hidrofobik membranlarda taşınan tür ve membran etkileşimi zayıf olduğu için bu taşınım mekanizmaları göz ardı edilmektedir. Membran gözenek boyutu, taşınan türlerin ortalama serbest yoluna kıyasla yüksek olduğunda türlerin taşınımında Knudsen yayınmanın etkisi azalmakta, düşük olduğunda artmaktadır (Alkudhiri et al., 2012; Scheepers et al., 2020). Yani, gözenek boyutu arttıkça gözenekler içerisinde türlerin taşınımı adveksiyon ve adi moleküler difüzyon mekanizmaları ile gerçekleşmektedir.

Şekil 26 incelendiğinde her bir membran gözenek boyutunda amonyağın beslemeden sızıntı faza uzaklaştırma veriminin zamanla arttığı görülmektedir. Bu şekil herhangi bir zamanda artan membran gözenek boyutunda beslemedeki amonyağın sızıntı faza uzaklaştırma veriminin daha fazla arttığını ortaya koymaktadır. Şekil 26'da farklı membran gözenek boyutunda amonyak uzaklaştırma veriminin zamanla değişimi incelendiğinde; ilk 30 dakikadan

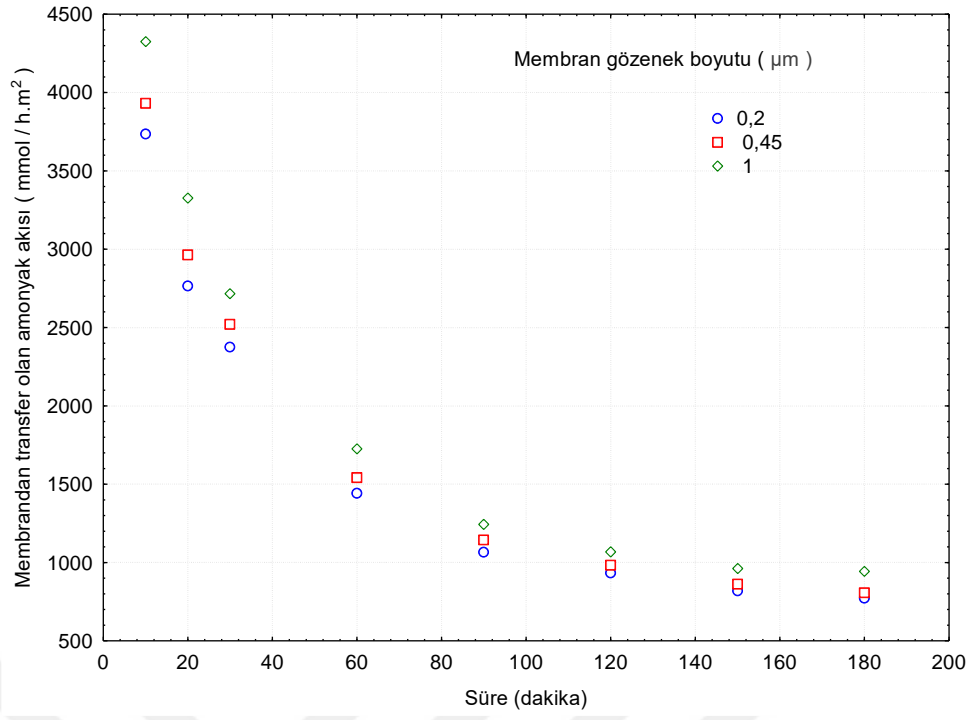
sonra değişim hızının sabit kaldığı görülebilir. Bu şekilde artan zamanla amonyağın daha fazla uzaklaştırılabileceği söylenebilir.



**Şekil 26.** Farklı membran gözenek boyutunda amonyak uzaklaştırma veriminin zamanla değişimi

Şekil 27 incelendiğinde her bir membran gözenek boyutunda amonyağın beslemeden sızıntı faza taşınan / transfer olan akısının zamanla azaldığı görülmektedir. Bu şekil herhangi bir zamanda artan membran gözenek boyutu ile beslemedeki amonyağın sızıntı faza taşınan / transfer olan akısının arttığını göstermektedir.

Membran distilasyonda kullanılan membranlar 0,1 µm ile 1 µm arasında değişen gözenek boyutları sergiler ve gözenek boyutunun artması ile membran distilasyonda transfer olan bileşenin akısının arttığı kabul edilir. Membran gözenek boyutunun artmasıyla birlikte gözenekler içerisinde taşınım mekanizması knudsen yayınmadan birleştirilmiş yayınma mekanizmasına (adveksiyon + knudsen + diffüzyon) kayar ve bu durum akıda artışa neden olur. Çok küçük gözenek boyutlarına sahip membranlar için taşınım mekanizması kontrol edilen basamak knudsen difüzyonudur. Daha büyük gözenek boyutlu membranlarda taşınım mekanizması knudsen ve viskoz taşınım ile kontrol edilir (Cath et al., 2004; Schneider et al., 1988)



**Şekil 27.** Farklı membran gözenek boyutunda beslemeden sızıntı faza taşınan amonyak akısının zamanla değişimi

## SONUÇLAR

Bu çalışmada, amonyum hidroksit içerikli sentetik çözeltilerden membran distilasyon prosesi ile besleme fazından amonyumun uzaklaştırılması incelenmiştir. Membran olarak hidrofobik mikro gözenekli polimer kullanılmıştır. Amonyum uzaklaştırılması, sızıntıda elde edilen amonyak konsantrasyonu, uzaklaştırma verimi ve membrandan transfer olan amonyak akısı üzerine başlangıç amonyum konsantrasyonu, besleme çözeltisinin sıcaklığı, besleme ve sızıntı akış hızlarının etkisi ve membran gözenek boyutunun etkisi incelenmiş ve aşağıda verilen sonuçlar belirlenmiştir.

- ✓ Artan besleme sıcaklığı ile amonyum kazanımı, membrandan transfer olan amonyum akısının ve amonyum uzaklaştırma veriminin artmıştır. İlk 30 dakikada 15 derecelik sıcaklık artışı membrandan transfer olan amonyak akısında yaklaşık 1000 mmol / m<sup>2</sup>. h bir iyileştirme oluşturmuştur. 30 dakikadan sonra bu artış tedrici olarak 500 mmol / m<sup>2</sup>. h düşmüştür. Ayrıca 15 derecelik sıcaklık artışı uzaklaştırma veriminde yaklaşık % 10 luk bir artışa neden olmuştur.
- ✓ Artan besleme ve sızıntı akış hızlarının amonyum uzaklaştırılması, membrandan transfer olan amonyum akısı ve sızıntı fazdaki amonyak konsantrasyonu üzerine olumlu etki oluşturduğu tespit edilmiştir. Besleme ve sızıntı çözeltilerinin akış hızları 1,6 kat artırıldığında, özellikle ilk 20 dakikada akıda 1000-2000 mmol / m<sup>2</sup>.h lik bir artış olduğu belirlenmiş, fakat ilerleyen sürelerde bu değer daha düşük değerlere düşerek stabil hale dönmüştür. Ayrıca çözelti akış hızlarında 1,6 katlık artış amonyağın uzaklaştırma veriminde yaklaşık % 7 lik bir artış oluşturmuştur.
- ✓ Besleme konsantrasyonu artıkça membrandan transfer olan amonyum akısının arttığı belirlenmiş, fakat artan besleme konsantrasyonunun amonyum uzaklaştırma verimi üzerine olumsuz bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Düşük besleme konsantrasyonlarında besleme çözeltisindeki amonyumun yüksek besleme konsantrasyonuna kıyasla daha fazla uzaklaştırma verimi elde edilmiştir.
- ✓ Membran gözenek boyutunun artması, membrandan transfer olan amonyum akısının ve amonyum uzaklaştırma veriminin artması ile sonuçlanmıştır.

## KAYNAKÇA

- Alkudhiri, A., Darwish, N., & Hilal, N. (2012). Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination*, 287, 2-18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.027>
- Alves, V. D., & Coelho, I. M. (2006). Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: a comparative study. *Journal of Food Engineering*, 74(1), 125-133.
- Bandini, S., & Sarti, G. C. (1999). Heat and mass transport resistances in vacuum membrane distillation per drop. *AIChE journal*, 45(7), 1422-1433.
- Bandini, S., Gostoli, C., & Sarti, G. C. (1992). Separation efficiency in vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 73(2-3), 217-229.
- Banat, F. A., & Simandl, J. (1994). Theoretical and experimental study in membrane distillation. *Desalination*, 95(1), 39-52.
- Banat, F.A, Simandl, J., (1998) Desalination by membrane distillation: a parametric study, Sep. Sci. Technol. 33 (2) 201–226.
- Banat, F. A., & Simandl, J. (1999). Membrane distillation for dilute ethanol: separation from aqueous streams. *Journal of Membrane Science*, 163(2), 333-348.
- Bodell, B.R. (1963) Silicone Rubber Vapour Diffusion in Saline Water Distillation. U.S. Patent 285,032.
- Bonmatí, A., & Flotats, X. (2003). Pig slurry concentration by vacuum evaporation: influence of previous mesophilic anaerobic digestion process. *Journal of the air & waste management association*, 53(1), 21-31.
- Calabro, V., Jiao, B. L., & Drioli, E. (1994). Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice. *Industrial & engineering chemistry research*, 33(7), 1803-1808.
- Cath, T. Y., Adams, V. D., & Childress, A. E. (2004). Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation: a new approach to flux enhancement. *Journal of Membrane Science*, 228(1), 5-16.
- Chiam, C.-K., & Sarbatly, R. (2013). Vacuum membrane distillation processes for aqueous solution treatment—A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 74, 27-54. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.10.002>
- Criscuoli, A., Zhong, J., Figoli, A., Carnevale, M. C., Huang, R., & Drioli, E. (2008). Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. *Water Research*, 42(20), 5031-5037.
- Curcio, E., & Drioli, E. (2005). Membrane distillation and related operations—a review. *Separation and Purification Reviews*, 34(1), 35-86.
- Ding, Z., Liu, L., Li, Z., Ma, R., & Yang, Z. (2006). Experimental study of ammonia removal from water by membrane distillation (MD): The comparison of three configurations. *Journal of Membrane Science*, 286(1), 93-103. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.015>
- El-Bourawi, M. S., Ding, Z., Ma, R., & Khayet, M. (2006). A framework for better understanding membrane distillation separation process. *Journal of membrane science*, 285(1-2), 4-29.
- El-Bourawi, M. S., Khayet, M., Ma, R., Ding, Z., Li, Z., & Zhang, X. (2007). Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal. *Journal of Membrane Science*, 301(1), 200-209. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.021>

- Findley, M.E. (1967) Vaporization Through Porous Membranes. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 6: 226–230.
- García-Payo, M. C., Izquierdo-Gil, M. A., & Fernández-Pineda, C. (2000). Air gap membrane distillation of aqueous alcohol solutions. *Journal of Membrane Science*, 169(1), 61-80.
- García-Payo, M. C., Rivier, C. A., Marison, I. W., & Von Stockar, U. (2002). Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation: II. Experimental results with aqueous formic acid solutions. *Journal of Membrane Science*, 198(2), 197-210.
- Gunko, S., Verbych, S., Bryk, M., & Hilal, N. (2006). Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation. *Desalination*, 190(1-3), 117-124.
- Godino, M. P., Peña, L., Rincón, C., & Mengual, J. I. (1997). Water production from brines by membrane Hsu, S. T., Cheng, K. T., & Chiou, J. S. (2002). Seawater desalination by direct contact membrane distillation. *Desalination*, 143(3), 279-287.
- He, Q., Tu, T., Yan, S., Yang, X., Duke, M., Zhang, Y., & Zhao, S. (2018). Relating water vapor transfer to ammonia recovery from biogas slurry by vacuum membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 191, 182-191.
- Hitsov, I., Maere, T., De Sitter, K., Dotremont, C., & Nopens, I. (2015). Modelling approaches in membrane distillation: A critical review. *Separation and Purification Technology*, 142, 48-64.
- Hsu, S. T., Cheng, K. T., & Chiou, J. S. (2002). Seawater desalination by direct contact membrane distillation. *Desalination*, 143(3), 279-287.
- Intrchom, W., Roy, S., & Mitra, S. (2020). Functionalized carbon nanotube immobilized membrane for low temperature ammonia removal via membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 235, 116188.
- Kimura, S., Nakao, S. I., & Shimatani, S. I. (1987). Transport phenomena in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 33(3), 285-298.
- Khayet, M., Godino, M. P., & Mengual, J. I. (2003). Possibility of nuclear desalination through various membrane distillation configurations: a comparative study. *International journal of nuclear desalination*, 1(1), 30-46.
- Khayet, M. (2011). Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review. *Advances in colloid and interface science*, 164(1-2), 56-88.
- Khayet, M., & Matsuura, T. (2011). *Membrane Distillation: Principles and Applications*: Elsevier.
- Lawson, K. W., & Lloyd, D. R. (1996). Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation. *Journal of membrane science*, 120(1), 111-121.
- Lawson, K.W., and Lloyd, D.R., (1997) Membrane Distillation. *J. Membrane Sci.*,124: 1–25.
- Mokhtar, N. M., Lau, W. J., Ismail, A. F., & Veerasamy, D. (2015). Membrane distillation technology for treatment of wastewater from rubber industry in Malaysia. *Procedia Cirp*, 26, 792-796.
- Ozay, Y., & Dizge, N. (2015). *Membran Distilasyon Sistemleri Ve Çevre Mühendisliği Alanındaki Uygulamaları*.
- Tomaszewska, M. "Membrane distillation-examples of applications in technology and environmental protection." *Polish Journal of Environmental Studies* 9.1 (2000): 27-36.

- Salmón, I. R., & Luis, P. J. C. E. (2018). Membrane crystallization via membrane distillation. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 123, 258-271.
- Scheepers, D. M., Tahir, A. J., Brunner, C., & Guillen-Burrieza, E. (2020). Vacuum membrane distillation multi-component numerical model for ammonia recovery from liquid streams. *Journal of Membrane Science*, 614, 118399.
- Schneider, K., & van Gassel, T. J. (1984). Membrandestillation. *Chemie Ingenieur Technik*, 56(7), 514-521.
- Schneider, K., Hölz, W., Wollbeck, R., & Ripperger, S. (1988). Membranes and modules for transmembrane distillation. *Journal of membrane science*, 39(1), 25-42.
- Shi, M., He, Q., Feng, L., Wu, L., & Yan, S. (2020). Techno-economic evaluation of ammonia recovery from biogas slurry by vacuum membrane distillation without pH adjustment. *Journal of cleaner production*, 265, 121806.
- Xie, Z., Duong, T., Hoang, M., Nguyen, C., & Bolto, B. (2009). Ammonia removal by sweep gas membrane distillation. *Water Research*, 43(6), 1693-1699. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.052>
- Yang, X., Duke, M., Zhang, J., & Li, J.-D. (2019). Modeling of heat and mass transfer in vacuum membrane distillation for ammonia separation. *Separation and Purification Technology*, 224, 121-131. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.004>
- Yang, X., Pang, H., Zhang, J., Liubinas, A., & Duke, M. (2017). Sustainable waste water deammonification by vacuum membrane distillation without pH adjustment: Role of water chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 328, 884-893. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.104>
- Zico, M. M., Ricci, B. C., Reis, B. G., Magalhães, N. C., & Amaral, M. C. S. (2021). Sustainable ammonia resource recovery from landfill leachate by solar-driven modified direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 264, 118356.
- Walton, J., Lu, H., Turner, C., Solis, S., & Hein, H. (2004). Solar and waste heat desalination by membrane distillation. *Desalination and water purification research and development program report*, (81), 20.
- Wang, P., & Chung, T. S. (2015). Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *Journal of membrane science*, 474, 39-56.

## ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler              |   |
|-------------------------------|---|
| <b>Adı Soyadı:</b>            | Pınar ATA   |
| <b>Doğum tarihi:</b>          |   |
| <b>Doğum Yeri:</b>            |   |
| <b>Uyruğu:</b>                |   |
| <b>Adres:</b>                 |   |
| <b>Tel:</b>                   |   |
| <b>E-mail:</b>                |   |
| Eğitim                        |   |
| <b>Lise:</b>                  | Erzurum Lisesi  |
| <b>Lisans:</b>                | Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi  |
| <b>Yüksek lisans:</b>         | Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği<br>Anabilim Dalı |
| <b>Doktora:</b>               |   |
| Yabancı Dil Bilgisi           |   |
| <b>İngilizce:</b>             | İyi   |
| Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar |   |
|                               | Kimya Mühendisler Odası   |
| Tezden Üretilmiş Yayınlar     |   |
|                               |   |