



**TERS OSMOZ VE NANOFİLTRASYON
YÖNTEMLERİ İLE SAF SU
ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ahmet Bora YAVUZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Prof. Dr. Osman Nuri ATA

2015

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TERS OSMOZ VE NANOFİLTRASYON YÖNTEMLERİ İLE SAF
SU ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ahmet Bora YAVUZ

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı**

**ERZURUM
2015**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

TERS OSMOZ VE NANOFİLTASYON YÖNTEMLERİ İLE SAF SU ÜRETİMİNİN
İNCELENMESİ

Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında, Ahmet Bora YAVUZ tarafından hazırlanan bu çalışma, 31/12/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Üye : Doç. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Üye : Yrd. Doç. Dr. Jülide ERKMEN

İmza :

İmza :

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 07.01/2016 tarih ve 02/24 nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
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.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TERS OSMOZ VE NANOFİLTRASYON YÖNTEMLERİ İLE SAF SU ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Ahmet Bora YAVUZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Su hayatta kalabilmek ve uygun hayat koşullarını sağlayabilmek için son derece önemli bir kaynaktır. Günümüzde sadece dünyanın belirli kısımları yeterli miktarda tatlı su kaynaklarına sahiptir ve artan nüfus, iklimdeki değişiklikler ile hızla gelişen endüstri su kaynaklarını baskı altına almaktadır. Bilimsel öngörülere göre su kıtlığı, 21. yüzyılın en büyük sıkıntılarından biri olacaktır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nın raporlarına göre dünya nüfusunun yarısı 2025 yılında su sıkıntısı bulunan bölgelerde yaşayacaktır. Bu nedenle su arıtımı gün geçtikçe daha da önemli bir hal almaktadır.

Su arıtımı adsorpsiyon, katalitik prosesler, manyetik destekli prosesler, membran prosesleri gibi birçok farklı tekniği içermektedir. Membran prosesleri son yıllarda kompakt yapıları, ekonomik ve çevre dostu olmaları, yüksek su kalitesine sahip olmaları ve başka bir kimyasal bileşene ihtiyaç duymamaları gibi avantajları nedeniyle oldukça popüler bir hale gelmiştir. Ters osmoz yöntemi ile arıtım oldukça yaygın ve etkili olmasına rağmen gelişen üretim teknolojisi ile nanofiltrasyon membranları ters osmoz membranlarının önemli bir rakibi haline gelmiştir.

Bu çalışmada ters osmoz ve nanofiltrasyon teknikleri ile su saflaştırma konusu araştırılmıştır. Deneylerde 10 – 25 bar basınç aralığında, şebeke suyu, 2000 ppm'lik NaCl çözeltisi, ters osmoz ve nanofiltrasyon süzüntüsü ile sentetik petrol çözeltisinden oluşan dört farklı besleme kullanılmış ve sonuçlar kıyaslanmıştır. İletkenlik ve toplam çözünmüş katı için uzaklaştırma dereceleri her iki membranda da birbirine oldukça yakındır. Nanofiltrasyon membranları, ters osmoz membranlarından %0,3 - %1,5 daha düşük uzaklaştırma derecesine sahiptir. Bununla birlikte nanofiltrasyon membranlarının süzüntü akısı ters osmoz membranların süzüntü akısından 1,86 – 2,33 kat daha fazladır. Bu nedenle su saflaştırma işleminde nanofiltrasyon membranlarının kullanılması, ters osmoz membranların kullanılmasından çok daha ekonomiktir.

2015, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler: Membran sistemleri, Nanofiltrasyon, Ters osmoz, Su arıtımı, Ultrafiltrasyon

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF PURE WATER PRODUCTION BY REVERSE OSMOSIS AND NANOFILTRATION METHODS

Ahmet Bora YAVUZ

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

Supervisor: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Water is vital source for surviving and having sufficient life standards. Recently only some parts of the world has enough fresh water resources and increasing of population on the world, changes on the climate and fast moving industry puts pressure on resource of water. Due to scientific forecast, the water scarcity will be one of the greatest problems of 21. century. According to report of World Health Organisation (WHO) half of population will live in water stressed areas in 2025. Therefore water purification become more important day by day.

The treatment of water includes many different techniques like adsorption, catalytic processes, magnetically assisted processes, membrane processes. Membrane processes are getting highly popular in recent years with their advantages like compact structure, being eco - friendly and economic, high water quality, no need another chemicals components. Purification by reverse osmosis method is quite popular and common but nanofiltration has become important competitor of reverse osmosis membranes with developing production technology.

In this study, water purification with nanofiltration and reverse osmosis techniques are investigated. Four different kind of feed, municipal water, 2000 ppm NaCl solution, permeate of nanofiltration and reverse osmosis and synthetic oily waste water used on experiments between 10 – 25 bar pressure and results are compared. Degree of rejection for conductivity and total dissolved solids are quite close to each other on both of membranes. Nanofiltration membranes has %0,3 – %1,5 lower rejection than reverse osmosis. However, permeate flux of nanofiltration membranes is 1,86 – 2,33 times bigger than reverse osmosis membranes. Therefore using nanofiltration membranes on water purification is much more economical than using reverse osmosis membranes.

2015, 74 pages

Keywords: Membrane Systems, Nanofiltration, Reverse Osmosis, Water Purification, Ultrafiltration

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Yüksek lisans çalışmalarımın her aşamasında bana yön veren, bilgisi ile ışık tutan, değerli vaktini esirgemeyen ve yardımları ile her an yanımda olan danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya şükranlarımı sunarım. Erasmus programı ile yurtdışına gidip, orada bu deneyleri gerçekleştirmeme fırsat tanıyan öğrencisi olduğum Atatürk Üniversitesi'ne, başta üniversite yönetimi olmak üzere Erasmus programına katılmam için bana gerekli izinleri ve görevlendirmeyi veren kurumum Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi'ne, yurtdışındaki çalışmalarımda bana her konuda destek olan ve yol gösteren danışmanım Sayın Dr. Krzysztof KARAKULSKI'ye katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam süresi boyunca bana gösterdikleri anlayış ve verdikleri destekten dolayı tüm yakınlarıma, aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ahmet Bora YAVUZ

Aralık, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Su Saflaştırma.....	4
2.2. Membran Prosesleri.....	6
2.2.1. Membranların tarihçesi.....	6
2.2.2. Membran çeşitleri.....	9
2.2.2.a. İzotropik membranlar	10
2.2.2.b. Anizotropik membranlar	12
2.2.3. Membranların taşınım teorisi	13
2.2.3.a. Çözelti-difüzyon modeli	17
2.2.3.b. Membranlardaki konsantrasyon ve basınç gradyenti	22
2.2.4. Mikrofiltrasyon.....	28
2.2.5. Ultrafiltrasyon	30
2.2.6. Ters osmoz	31
2.2.6.a. Ters osmoz membran kategorileri	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	41
3.1. Materyal.....	41
3.1.1. Kullanılan membranlara ait özellikler	41
3.1.2. Kullanılan sistem düzeneği	42
3.1.2.a. Membran sistem bileşenleri.....	42
3.1.3. Analiz için kullanılan cihazlar.....	46
3.2. Yöntem	50
3.2.1. Besleme ve süzüntü üzerine yapılan analizler.....	50

3.2.2. Membran sistemlerinin alıştırılması	51
4. ARAşTIRMA BULGULARI ve TARTIşMA.....	53
4.1. Deney Seti I	53
4.2. Deney Seti II.....	56
4.3. Deney Seti III	59
4.4. Deney Seti IV	63
4.5. Kirliliğin Kontrolü.....	66
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	68
KAYNAKÇA.....	71
ZGEMİř	75

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

®	Tescilli
°C	Santigrat derece
μ	Kimyasal potansiyel
μm	Mikrometre
μs	Mikrosiemens
Å	Angström
c	Konsantrasyon
Ca^{+2}	Kalsiyum
CaCl_2	Kalsiyum klorür
cm	Santimetre
D	Difüzyon katsayısı
J	Akı
K	Katsayı
kW	Kilowatt
kWh	Kilowatt saat
L	Kimyasal potansiyel yürütücü kuvvet
m	Metre
m	Moleküler ağırlık
MgCl_2	Magnezyum klorür
MgSO_4	Magnezyum sülfat
mm	Milimetre
n	Mol fraksiyonu
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
NaCl	Sodyum klorür
NaNO_3	Sodyum nitrat
nm	Nanometre
p	Basınç
ppm	Milyonda bir
psi	Standart atmosfer basıncı

psig	Manometre basıncı
R	İdeal gaz sabiti
s	Saniye
SO ₄ ⁻²	Sülfat
T	Sıcaklık
v	Hacim
yy	Yüzyıl
γ	Mol fraksiyonu
Δ	Fark
λ	Atlama uzunluğu
π	Pi sayısı
ρ	Yoğunluk
Ω	Ohm

Kısaltmalar

GAC	Granül Aktif Karbon
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
RO/TO	Ters Osmoz
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TDS/TÇK	Toplam çözünmüş katı
TOC/TOK	Toplam organik karbon
UF	Ultrafiltrasyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dünyadaki su dağılım oranı.....	2
Şekil 2.1. Temel membran çeşitlerinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.2. Membranlar üzerindeki moleküler taşınım.....	14
Şekil 2.3. Nominal gözenek büyüklüğü ve membran ayırma prosesleri ilkesi için en iyi teorik modelin şematik gösterimi	17
Şekil 2.4. Karbondioksit molekülünün 6FDA - 4PDA polimer matriksi içindeki hareketi	20
Şekil 2.5. Helyum, oksijen ve metan moleküllerinin 200 pikosaniyelik zaman dilimi boyunca polidimetilsiloksan matriks içindeki yörüngesinin simülasyonu	21
Şekil 2.6. Çözelti-difüzyon taşınım modeline göre, tek bileşenli bir çözeltinin membran boyunca basınç yürütücülü geçişi.....	24
Şekil 2.7. Çözelti-difüzyon modelini takip eden bir osmotik basınç membranının kimyasal potansiyel, basınç ve çözücü aktivitesi profilleri	26
Şekil 2.8. Polimerik mikrofiltrasyon membranları	29
Şekil 2.9. Seramik mikrofiltrasyon membranları.....	29
Şekil 2.10. Polisülfon ultrafiltrasyon membranının yatay kesit SEM mikroskobu görüntüsü (Büyütme: 10 000x)	30
Şekil 2.11. Ters osmoz gelişimindeki dönüm noktaları.....	34
Şekil 2.12. 56 kg/cm ² (840) psi ve 25°C’de deniz suyu kullanan membranın performans karakteristiği.....	35
Şekil 2.13. Nötral çözünen maddelerin, yaygın olarak bulunan nanofiltrasyon membran aralığını kapsayan iki membran türü tarafından uzaklaştırılması.....	38
Şekil 3.1. BW30 - 2540 membrana ait ölçüler	41
Şekil 3.2. NF90 - 2540 membrana ait ölçüler	42
Şekil 3.3. Nanofiltrasyon ve Ters Osmoz membranlarının kullanıldığı düzeneğin genel görünüşü.....	43
Şekil 3.4. WIKA markalı mekanik basınç ölçer	44
Şekil 3.5. MLW marka akış ölçerler	45

Şekil 3.6. Ultrafiltrasyon sisteminin genel görünüşü.....	46
Şekil 3.7. İletkenlik, öz direnç ve toplam çözünmüş katı tayinleri için kullanılan Myron Ultrametre cihazı	47
Şekil 3.8. Toplam organik karbon analizi için kullanılan TOC Analyzer multi N/C cihazı.....	47
Şekil 3.9. Türbidite analizleri için kullanılan türbidimetre cihazı	48
Şekil 3.10. Petrol tayini için kullanılan HORIBA firmasına ait petrol analiz cihazı.....	49
Şekil 3.11. Merck firmasına ait klor testine tabi tutulan şebeke suyu	50
Şekil 3.12. Ön arıtımsız membran sisteminin akış şeması.....	51
Şekil 3.13. Ön arıtmalı membran sisteminin akış şeması.....	51
Şekil 4.1. Şebeke suyu için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen iletkenlik uzaklaştırma yüzdeleri.....	54
Şekil 4.2. Şebeke suyu için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen toplam çözünmüş katı (TÇK) uzaklaştırma yüzdeleri.....	55
Şekil 4.3. Şebeke suyu için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen çıkış akıları	55
Şekil 4.4. NaCl çözeltisi için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen iletkenlik uzaklaştırma yüzdeleri.....	57
Şekil 4.5. NaCl çözeltisi için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen toplam çözünmüş katı (TÇK) uzaklaştırma yüzdeleri.....	58
Şekil 4.6. NaCl çözeltisi için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen çıkış akıları	58
Şekil 4.7. Şebeke suyunun çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran sistemleri ile arıtılmasından elde edilen toplam çözünmüş katı (TÇK) uzaklaştırma yüzdeleri	60
Şekil 4.8. Şebeke suyunun çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran sistemleri ile arıtılmasından elde edilen iletkenlik uzaklaştırma yüzdeleri	61
Şekil 4.9. Çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran filtrasyonlarının çıkış akıları.....	61
Şekil 4.10. Çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran filtrasyonlarının süzöntü iletkenlikleri	62

Şekil 4.11. Çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran filtrasyonlarının süzöntülerindeki toplam çözünmüş katı miktarı.....	62
Şekil 4.12. Çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran filtrasyonlarının süzöntü özdirenci.....	63
Şekil 4.13. Ultrafiltrasyon süzöntüsünün besleme olarak kullanıldığı ters osmoz ve nanofiltrasyon membran sistemlerinin iletkenlik uzaklaştırma yüzdeleri....	65
Şekil 4.14. Ultrafiltrasyon süzöntüsünün besleme olarak kullanıldığı ters osmoz ve nanofiltrasyon membran sistemlerinin toplam çözünmüş katı (TÇK) uzaklaştırma yüzdeleri.....	65
Şekil 4.15. Ultrafiltrasyon süzöntüsü için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen çıkış akıları.....	66
Şekil 4.16. Deney setlerinin tamamlanmasının ardından ölçülen ters osmoz membran final akısı ve membranın başlangıç akısı	67
Şekil 4.17. Deney setlerinin tamamlanmasının ardından ölçülen nanofiltrasyon membran final akısı ve membranın başlangıç akısı	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Falkenmark tarafından önerilen su bariyer farklılığı	1
Çizelge 2.1. Mevcut iyi kalitedeki ticari membranların özellikleri	37
Çizelge 3.1. Deney setleri ve çalışma koşulları	52
Çizelge 4.1. Şebeke suyunun BW30 ters osmoz membran ile arıtılması sonucunda elde edilen veriler.....	53
Çizelge 4.3. 2000 ppm’lik NaCl çözeltisinin BW30 ters osmoz membranı ile arıtılması sonucunda elde edilen veriler.	56
Çizelge 4.4. 2000 ppm’lik NaCl çözeltisinin NF90 nanofiltrasyon membranı ile arıtılması sonucunda elde edilen veriler	57
Çizelge 4.5. Şebeke suyunun çift kademeli ters osmoz membranı ile arıtılması sonucu elde edilen veriler	59
Çizelge 4.6. Nanofiltrasyon ile arıtılan şebeke suyunun besleme olarak kullanıldığı ters osmoz filtrasyonu sonucunda elde edilen veriler	60
Çizelge 4.7. Ultrafiltrasyon ile arıtılan şebeke suyunun besleme olarak kullanıldığı ters osmoz filtrasyonu sonucunda elde edilen veriler	64
Çizelge 4.8. Ultrafiltrasyon ile arıtılan şebeke suyunun besleme olarak kullanıldığı nanofiltrasyon membran arıtımı sonucunda elde edilen veriler.....	64

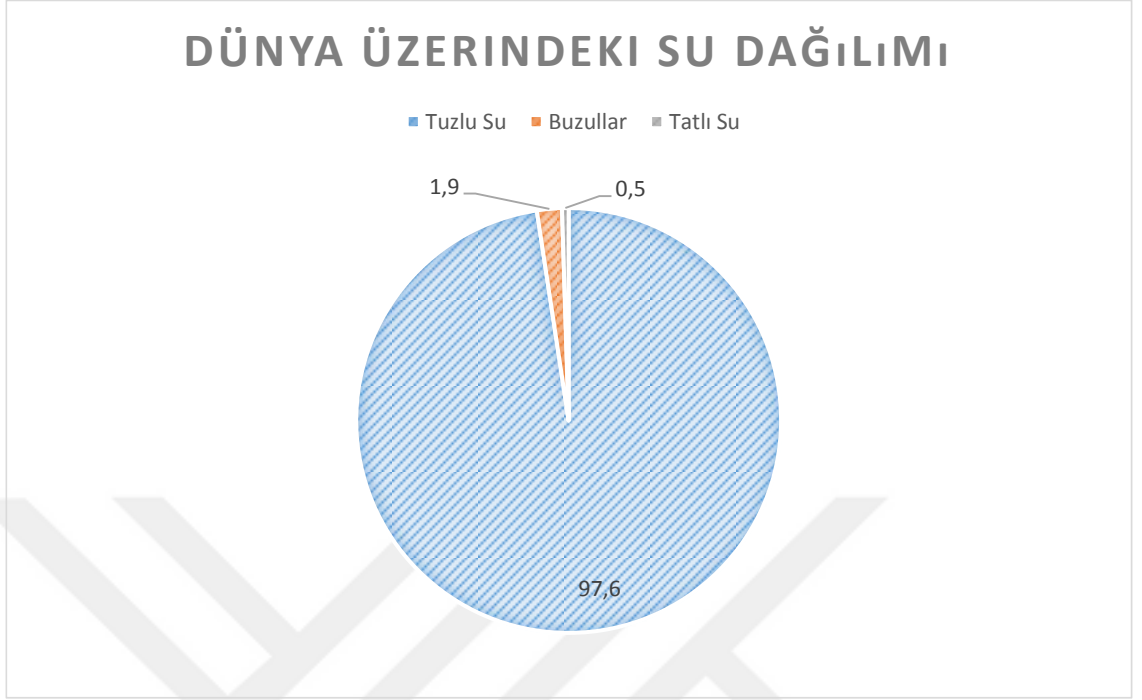
1. GİRİŞ

Dünya genelindeki yiyecek ve su miktarı, insanlığın hayatını sürdürebilmesi ve uygun yaşam şartlarını sağlayabilmesi için hayati öneme sahiptir. Fakat ne yazık ki 21. yüzyılın en büyük sıkıntılarından birinin su kıtlığı olacağı tahmin edilmektedir [1]. Su kıtlığını en genel haliyle kullanılabilir su kaynaklarının, nüfusa oranı olarak açıklayabiliriz [2]. Dünya üzerinde yaygın olarak kullanılan su kıtlığı ölçümlerinden biri olan Falkenmark indikatörüdür, bu indikatör, insanların kullanımına uygun, yıllık yüzeysel akış miktarı toplamının fraksiyonu olarak tanımlanabilir. Bölgelerde ki suların durumları, kullanım oranına göre, su sıkıntısı olmayan, su sıkıntısı olan, kurak ve aşırı kurak şeklinde sınıflandırabilir. Falkenmark indikatörü için içerik sınırları, kişi başı yıllık kullanımda 1700 m^3 ile 1000 m^3 arasında derecelendirilmiştir [3].

Çizelge 1.1. Falkenmark tarafından önerilen su bariyer farklılığı (1989)

İçerik (kişi başına düşen m^3)	Sınıflandırma/Durum
>1700	Su Sıkıntısı Yok
1000 – 1700	Su Sıkıntısı Var
500 – 1000	Kurak
<500	Aşırı Kurak

Evrenin yaklaşık dörtte üçünün su ile kaplı olduğu düşünüldüğünde, böylesi bir maddenin yetersiz kalacağıнын ifade edilmesi şaşırtıcı bulunabilir. Fakat gerçek şu ki dünya üzerinde bulunan suların %97,6'sı tuzlu su şeklinde deniz ve okyanuslarda yer almaktadır. Kutuplar ve buzullarda bağlı bulunan su ise dünya üzerinde bulunan suyun %1,9'u kadardır. Buradan da anlaşılacağı üzere, dünya üzerinde ki suyun yalnızca %0,5'lik bir kısmı insanların kullanıma uygun halde bulunmaktadır. Yeraltı suları, toprakta bulunan nem, akarsular ve göller, hepsi bu oranın içinde yer almaktadır [4].



Şekil 1.1. Dünyadaki su dağılım oranı

Temiz su, sağlık ve gelişim için, temel bir insani hak olarak ilk şarttır. Bununla birlikte, gelişen dünyada, hala yüz milyonlarca insan bu kaynağa ulaşmakta zorluk çekmektedir. Temiz su kaynakları, sağlık hizmetleri ve hijyen yetersizliğinin neden olduğu su kaynaklı hastalıklar, her yıl, çoğunluğunu çocukların oluşturduğu 3,4 milyon insanın ölmesine neden olmaktadır. Hükümetlerin, sivil toplum kuruluşları ve uluslararası komitelerin devam eden çabalarına rağmen, bir milyardan fazla insan hala geliştirilmiş su kaynaklarına ulaşma imkanına sahip değildir [5].

Su kalitesine dair problemlerin ölçeği ise daha da büyük durumdadır. Gelişmiş ülkelerdeki mevcut kaynakların bile evsel standartları sağlamak için yeterli kaliteye sahip olmadığı gerçeği, her geçen gün daha da belirgin bir hal almaktadır. Bu duruma iyi bir örnek olarak Asya da ki boru hatlarında meydana gelen, yoğun miktardaki arsenik kontaminasyonu verilebilir. Bu ve bunun gibi diğer kimyasal kontaminasyonlar kadar önemli bir başka kaygının temel nedeni de (özellikle atıklardan kaynaklanan) mikrobiyolojik kontaminasyondur. Yeraltı suları genel olarak yüzey sularından daha yüksek mikrobiyolojik kaliteye sahip iken, insanların, sayıları gittikçe artan kaynak ve

sistemlerden elde ederek, içmek ve yiyecekler için kullandığı su atık kontaminasyonundan yeterli oranda korunamamaktadır [5].

Tamamen koruma altında bulunan kaynaklar ve iyi yönetilen sistemler dahi evler için temiz suyu garanti etmemektedir. Kaldı ki dünyadaki insanların çoğu, evlerinde sağlıklı bir su bağlantısına sahip değildir. Bu nedenle suyu fiziksel olarak taşımak ve evlerinde depolamak zorundadırlar. Çalışmalar göstermektedir ki su, temiz bir kaynaktan dahi alınsa, taşınma ve depolanma sırasında atıklar tarafından kontamine edilmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere, su kalitesine kaynağın temizliğinin yanında etki eden birçok etken vardır [5].

Tüm bu verilerin ışığı altında ülkemizdeki mevcut su durumuna baktığımızda, şunu söyleyebiliriz ki Türkiye, sanılanın aksine su zengini bir ülke konumunda değildir. Ülkemizde kişi başına düşen yıllık su miktarı 1519 m^3 olmakla beraber, bu değer bizi “su sıkıntısı çeken” ülkeler arasında göstermektedir. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), ülke nüfusumuzu, 2030 yılı için 100 milyon civarında tahmin etmektedir. Böylesi bir durumda, kişi başına düşen su miktarının $1120 \text{ m}^3/\text{yıl}$ olması öngörülmektedir. Bir başka deyişle, nüfusumuzdaki artış, gelişen ekonomimiz ve büyüyen şehirleri ile Türkiye, “su fakiri” olma yolunda ilerlemektedir [6].

Tatlı su kaynakları, dünyanın sadece sınırlı bölgelerinde (İskandinavya gibi) yeterli miktarda mevcuttur. Dünya Sağlık Örgütü’nün raporlarında, dünyadaki nüfusun yarısının 2025 yılında su sıkıntısı yaşanan bölgelerde yaşıyor olacağının öngörülmesi, uygun su yönetimi ve arıtımının önemine dikkat çekmektedir. Bu öngörü suyun tekrar kullanılması gereksinimini açığa çıkarmakta ve sürdürülebilir teknoloji için bir potansiyel imkânına dönüşmektedir [7].

Su arıtımının son derece önem kazandığı günümüzde, bu çalışma ile Polonya’nın Szczecin şehrinin şebeke suyu ve bu su ile hazırlanan diğer sentetik çözeltilerin arıtılması üzerine ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile araştırmalar gerçekleştirilerek, bu iki metot kıyaslanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Su Saflaştırma

Suların kontaminasyonları, kirliliğin kaynağına göre farklılık göstermektedir. Su yönetimi, suyun kaynağına göre, doğal kaynak su yönetimi, evsel atık su yönetimi ve endüstriyel atık su yönetimi olarak sınıflandırılabilir. Suyun kalitesine bağlı olarak, her bir sistem, tekrar kullanım ya da imha için ayrı bir çalışma planına ihtiyaç duymaktadır. Su arıtma işlemlerinde genellikle biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılır. Biyolojik işlemler, organik bileşenlerin kırılma ile degradasyonu ve inorganik bileşenlerin biyolojik destekli reaksiyonlar ile dönüşümünü temel almaktadır. Kimyasal işlemlerden bazıları koagülasyon, oksidasyon, elektron ışınlaması, radyokoloit işlemi ve organik/inorganik substratlara emilimdir. Fiziksel işlemlere örnek olarak ise hava dağıtma, hava sıyırma ve külleştirme yöntemleri verilebilmektedir [8 - 10].

Su saflaştırma teknikleri altı başlık altında incelenebilir;

- Adsorpsiyon
- Biyoteknoloji
- Katalitik prosesler
- İyonlayıcı ışın prosesleri
- Manyetik olarak desteklenmiş prosesler
- Membran Prosesleri

Bununla birlikte, şu an kullanılan su arıtma planlarına ek seçenekler vadeden, nanomadde temelli prosesler de geliştirilmektedir [8].

Adsorpsiyon tekniği, endüstride uygulanan ve en yaygın çalışılan yöntemdir [11 - 14]. Hindistan cevizi lifi, hint keneviri sapı, pirinç zarı gibi farklı kaynaklarından elde edilen aktif karbon, en bilinen adsorbenttir. Su arıtımı, spesifik iyon değiştirici veya

ekstraktantı kullanan ve katalitik işlem metotları ile birlikte kullanılan adsorpsiyon yöntemini, redoks proseslerini ve manyetik prosesleri içermektedir. Son zamanlarda, karbon nanotüplerin kümелendiği yeni bir adsorpsiyon tekniğinden söz edilmektedir. Bu kümenin özelliği, adsorpsiyon ile sudan bakterileri arındırmasıdır [8, 15].

Biyoteknoloji alanında ise, bitkilerin sorbent, mikropların ise tahribat ya da dönüşüm için kirletici olduğu birçok çalışma mevcuttur [16, 17]. Organik kirletici maddelerin parçalanması ile su arıtma durumu için, Simpson, su kaynağında bulunan mineraller, mikroorganizmalar, biyolojik olarak aktif C-biyofilmde granül aktif karbon (GAC) yüzeyleri ve diğer yabancı maddeler üzerindeki adsorbe tutulmuş su bazlı besin ve çözünmüş organik maddenin önemli bir kısmının parçalanma yeteneğine dair açıklamalar ortaya koydu. Su saflaştırma için kullanılan diğer bir metot ise Toprak Biyoteknolojisi olarak adlandırılmaktadır. Bu metot çevrede doğanın temel prosesleri, yani solunum, mineral ayrışması, fotosentez gibi biyolojik çevrimler tarafından formüle edilmiş toprağı kullanır. Sistem, uygun mineral yapı vasıtası, kültür içeren doğal mikroflora, *jeofagus* solucan *Pheretima elongata* ve biyoindikatör bitkilerden meydana gelir [8, 18, 19].

Oksidasyon veya redüksiyon için katalitik reaksiyonların her ikisinde de organik ve inorganik kirleticiler yaygın bir şekilde kabul edilmiştir [20 - 27]. Solar destekli oksidasyon, ışık destekli oksidasyon, heterojen katalitik ozonasyon, elektro kataliz, elektro-Fenton metodu, ışık-elektro-kataliz prosesi ve ışık-elektro-Fenton prosesi uygulamaları su arıtımındaki katalitik uygulama alanlarından birkaçıdır [8].

Son dönemlerde, kil renksizleştirme, çelik fabrikaları ve güç santralleri, cevher minerallerinin zenginleştirilmesi, gıda endüstrisi, su arıtımı ile metallerin uzaklaştırılması gibi çeşitli endüstrilerde de manyetik ayırmaya odaklı çalışmalar yapılmaktadır [28].

Atık su arıtımında yeni ortaya çıkan bir başka yöntem ise, su saflaştırmak için iyonlaştırıcı radyasyon kaynaklarının kullanılmasıdır [29].

Su saflaştırma için kullanılan yüksek basınçlı membran yöntemi, deniz suyunun tuzdan arıtımı, tuzlumsu suyun tuzdan arıtılması, yeraltı suyunun yumuşatılması, yüzey suyunun arıtımı ve kentsel suyun yeniden kullanılması gibi alanları kapsamaktadır [30, 31].

2.2. Membran Prosesleri

2.2.1. Membranların tarihçesi

Membran yöntemine dair ilk sistematik çalışmaların izine 18. yüzyılın filozof bilim adamlarının çalışmalarında rastlanmaktadır. Örneğin, 1748 yılında Abb'e Nolet, suyun membrandan geçişini tanımlamak için "Osmoz" kelimesini buldu. 19. yüzyıl boyunca ve 20. yüzyılın başlarında membran, ticari ya da endüstriyel olarak kullanılmamaktaydı, yalnızca fiziksel ya da kimyasal teorileri geliştirmek için bir laboratuvar aracı olarak kullanılmaktaydı. Örneğin, Traube ve Pfeffer tarafından membranlarla yapılan çözelti osmotik basınç ölçümleri, van't Hoff tarafından 1887 yılında, ideal seyreltik çözeltilerin davranışlarını açıklayan, van't Hoff'un sınır kanunu geliştirmesi için kullanıldı. Bu çalışma, doğrudan van't Hoff eşitliğinin ortaya çıkmasını sağladı. Yaklaşık olarak aynı dönemlerde, Maxwell ve diğerleri tarafından kinetik gaz teorisinin geliştirilmesinde, mükemmel seçici yarı geçirgen membran kavramı kullanıldı. İlk membran araştırmacıları domuzların, büyükbaş hayvanların veya balıkların idrar kesesi ve sosislerin etrafındaki hayvan bağırsağından yapılan kılıf gibi ulaşabildikleri birçok çeşit zar ile deneyler yaptılar. Daha sonra, tekrar üretilebilir olduklarından dolayı kollodion (nitroselüloz) membranlar tercih edildi. 1907 yılında, Bechhold, köpük testi ile saptadığı, kademeli gözenek büyüklüğüne sahip nitroselüloz membranlar hazırlamaya yönelik bir teknik buldu [32]. Membran üzerine ilk çalışan araştırmacılardan, başta Elford [33] olmak üzere, Zgismondy ile Bachmann [34] ve Ferry [35], Bechhold tekniğini geliştirdi ve 1930'lu yılların başında mikroporoz kollodion membranlar ticari olarak kullanıma hazır hale geldi. Sonraki 20 yıl içerisinde, bu ilk mikrofiltrasyon membran teknolojisi, başta selüloz asetat olmak üzere diğer polimerlere genişletildi. Membranlara dair kaydadeğer ilk uygulamalar 2. Dünya Savaşı sonunda, içme suyu test

edilirken bulundu. Almanya ve Avrupa'ya su sağlayan içme suyu kaynaklarında sıkıntı yaşanınca, su güvenliği için suların filtre edilmesine yönelik testler aciliyet kazandı. Bu filtrelerin geliştirilmesi için yapılan araştırmaların giderleri, Amerika Birleşik Devletleri ordusu tarafından karşılanmıştır. Fakat daha sonra Milipore Corporation isimli firma bu araştırmalardan faydalanarak, ilk Amerikan mikrofiltrasyon membran üreticisi olmuş ve varlığını günümüze kadar koruyarak, adını bu alanda en büyükler arasına yazdırmıştır [36].

1960 yılı itibariyle modern membran biliminin elementleri geliştirilmişti fakat membranlar küçük ve belli endüstriyel uygulamalar için özelleştirilmiş durumdaydı, sadece birkaç laboratuvarında kullanılıyordu. Dikkate değer herhangi bir membran endüstrisi mevcut değildi, 2003 yılında bütün endüstriyel uygulamalar için yıllık toplam membran satışı muhtemelen 20 milyon Amerikan Dolarını aşmamaktaydı. Membranlar, bir ayırma prosesi olarak geniş kullanım alanlarını kısıtlayan dört problemten dolayı kötüye gitmekteydi. Bu sorunlar, güven vermemeleri, yavaş olmaları, seçiciliklerinin düşük olması ve çok pahalı olmaları idi. Bu problemlerin herbiri için çözüm son 30 yılda geliştirildi ve membran temelli ayırma prosesleri nihayet hakettiği yeri buldu [36].

1960'lı yılların başında arızasız, yüksek akılı, izotropik olmayan ters osmoz membranlar üretmek için kullanılan Loeb–Sourirajan prosesinin, laboratuvar çalışmalarından endüstriyel prosese dönüştürülmesi yeni ufuklar açan bir buluş olmuştur [37]. Bu membranlar mekanik dayanım sağlayan, kalın ve daha geçirgen mikro gözenekli bir destek üzerinde, çok ince ve seçici bir yüzey filminden meydana gelmektedir. İlk Loeb–Sourirajan ters osmoz membranının akısı o dönemde mevcut olan diğer membranların akısından 10 kat daha fazlaydı ve bu membran ters osmozun su desalinasyonu için pratik bir yöntem olma potansiyelini gözler önüne sermişti. Loeb ve Sourirajan'ın çalışması ve Amerika Birleşik Devletleri İçişleri Bakanlığı ile Tuzlu Su Ofisi tarafından araştırma ve geliştirmeler için zamanında aktarılan yüklü meblağlar ters osmozun ticarileşmesini sağlayarak, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon yöntemlerinin geliştirilmesinde büyük bir faktör oldu [36].

Membranların endüstriyel uygulamalarının gelişimi ile eş zamanlı olarak, membranların tıbbi ayırma işlemleri (özellikle suni böbrek gibi) birbirinden bağımsız olarak gelişti. Kolf [38] tarafından 1945 yılında Hollanda da ilk başarılı suni böbrek geliştirildi. Bu teknolojinin geniş ölçekte kullanılabilmesi için gelişimi yaklaşık 20 yıl sürdü ve gelişmeler 1960'lı yılların başında tamamlandı. Bu tarihten sonra membranların suni organlar için kullanılması büyük bir hayat kurtarıcı yöntem haline geldi. Bugün 800 000 den fazla insan hayatını suni böbrekle devam ettirmekte ve her yıl bir milyondan fazla insan, membran kan oksijenatörünün gelişmesi ile mümkün hale gelen açık kalp ameliyatı geçirmektedir. Bu cihazların rahatlıkla satılabilmesi endüstriyel membran ayırma pazarının tamamını daha da ileriye götürdü. Membranlara yönelik bir başka önemli tıbbi uygulama ise ilaçların dağıtım sistemlerinin kontrolüdür. Bu alandaki en önemli figürlerden biri, kendini bu ürünleri geliştirmeye adan, 1966 yılında Alza isimli firmayı kuran, Alex Zaffaroni'dir. Alza ve onun rakipleri tarafından geliştirilen membran teknikleri farmasötik endüstride ilaç dağıtımının etkinliği ve güvenliğini geliştirmek için geniş bir kullanım alanına sahiptir [36].

1960 ile 1980 yılları arasındaki zaman diliminde membran teknolojisinde belirgin bir değişim görüldü. Loeb–Sourirajan tekniğinin aslı üzerine geliştirilen arayüzey polimerizasyonu ile çok katmanlı kompozit döküm ve kaplamasını içeren diğer membran yapım prosesleri, yüksek performanslı membran üretimi için geliştirilmiştir. Bu prosesler kullanılarak, 0,1 µm kalınlığında veya daha ince seçici tabakaya sahip membranlar şu an bir dizi şirketler tarafından üretilmektedir. Bununla birlikte geniş membran alanlı sarmal sarımlı, oluklu iyi fiber, kapiler ve kare levha modüllü membran ambalajlama metotları da geliştirilerek membran stabilitesinin artırılmasına avantajlar sağladı. 1980 li yıllarda, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ters osmoz ve elektrodializ yöntemleri, dünya çapındaki büyük tesislerde uygulanan, kabul görmüş bir proses haline geldi [36].

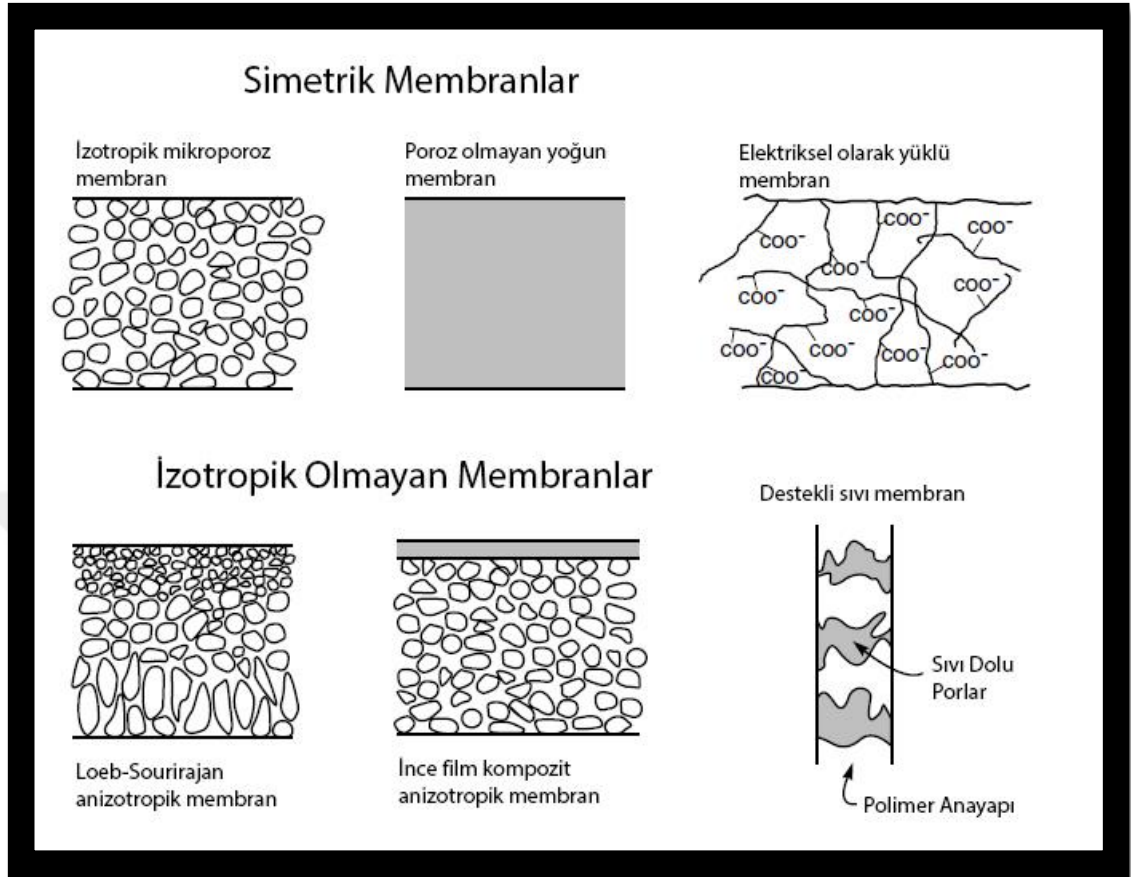
1980'lerdeki asıl gelişme ise endüstriyel membran gaz ayırma proseslerinin bulunmasıydı. Bu konuda ilk önemli çalışma, 1980 yılında tanıtılan, hidrojenin ayrıştırılması için kullanılan Monsanto Prism® membranıydı [39]. Birkaç yıl içerisinde,

Dow isimli firma havadan nitrojeni ayırmak için sistemler üretmeye, Cynara ve Separex isimli şirketler ise doğal gazdan karbondioksiti ayıran sistemler üretmeye başlamıştı. Gaz ayrıştırma teknolojisi hızla gelişmekte ve artmaktadır, bunun yanı sıra asıl büyümenin gelecek yıllarda görülmesi beklenmektedir. 1980'li yılların son gelişmesi ise GFT isimli küçük bir Alman mühendislik şirketi tarafından, alkolün dehidrasyonu için kullanılan ilk ticari pervaporasyon sisteminin tanıtılması idi. Bu gelişmeden sonra 100'den fazla etanol ve izopropanol pervaporasyon dehidrasyon tesisi kurulmuş ve diğer pervaporasyon uygulamaları artık eski ticari evrede kalmıştır [36].

2.2.2. Membran çeşitleri

Kesin bir membran tanımı yapmanın zor olmasına rağmen, membranı en genel haliyle iki faz arasındaki seçici bariyer olarak tanımlayabiliriz. Bu seçicilik membran yada membran proseslerin doğasında vardır. Ayırma işleminin mikroskobik düzeyde olduğu göz önünde bulundurulsa dahi bu tanımın makroskobik olduğu dikkate alınmalıdır. Tanım membranın yapısı ya da fonksiyonu hakkında herhangi bir şey söylememektedir.

Membran kalın yada ince olabilir, yapısı homojen yada heterojen olabilir, taşınım aktif veya pasif olabilir, pasif taşınımın yürütücü kuvveti basınç, konsantrasyon yada sıcaklık farkı olabilir. Bunlara ek olarak membran doğal veya sentetik, yüklü yada nötr olabilir. Kısacası membranlar, farklı bakış açılarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir [40]. Temel sentetik membran tipleri Şekil 2.1'de gösterilmiş ve aşağıda kısaca tanımlanmıştır.



Şekil 2.1. Temel membran çeşitlerinin şematik gösterimi [36]

2.2.2.a. İzotropik membranlar

a. Mikroporoz membranlar

Mikroporoz membran yapı ve işlev olarak geleneksel filtrelerle benzer. Yüksek oranda boşluklu bir yapıya sahip gelişigüzel dağılmış katı, birbirine bağlı gözeneklere sahiptir. Bununla birlikte, bu porlar fazlasıyla küçük, yaklaşık 0,01 - 10 μm çapa sahiptir, bu özellikleri ile de geleneksel filtrelerden farklılık gösterirler. Membrandan geçemeyen bütün parçacıklar, en büyük gözeneklerden daha büyüktür. En büyük porlardan daha küçük, fakat en küçük porlardan daha büyük olan parçacıklar, membranın gözenek büyüklük dağılımına göre kısmen membran tarafından engellenir. En küçük gözenekten çok daha küçük parçacıklar kolaylıkla membrandan geçeceklerdir. Bu

nedenle katıların mikroporoz membranlarla ayrılması işlemi, temel olarak moleküler büyüklük ve gözenek büyüklüğü dağılımının bir fonksiyonudur. Genel olarak, sadece boyut olarak büyük ölçüde farklılık gösteren moleküllerin mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gibi mikroporoz membranlarla etkin bir şekilde ayrıştırılabileceğini söyleyebiliriz [36].

b. Poroz olmayan yoğun membranlar

Poroz olmayan yoğun membranlar basınç, konsantrasyon yada elektriksel potansiyel gradyanın yürütücü kuvvet olduğu difüzyon ile taşınımında, geçirgen olan yoğun bir zardan meydana gelir. Bir karışımdan çeşitli bileşenlerin ayrılması, onların membran maddesi içindeki yayılabilirliği ve çözünürlüğü ile tespit edilen, membran içindeki göreceli taşınım oranı ile doğrudan alakalıdır. Bu nedenle poroz olmayan yoğun membranlar, eğer membran maddesi içindeki konsantrasyonları (yani çözünürlükleri) belirgin bir farklılık gösteriyorsa, birbirine yakın büyüklükte olup geçebilen maddeleri ayırabilir. Çoğu gaz ayırma işleminde, pervaporasyon ve ters osmoz membranları ile ayırma işlemini gerçekleştirmek için yoğun membranlar kullanılmaktadır. Genellikle bu membranlar, akıyı artırmak için anizotropik bir yapıya sahiptir [36].

c. Elektriksel yüklü membranlar

Elektriksel yüklü membranlar mikroporoz yada yoğun olabilirler fakat en yaygın kullanılanları gözenek duvarlarının, sabitlenmiş pozitif yada negatif yüklenmiş iyon taşıdığı, çok iyi mikroporoz olanlarıdır. Sabitlenmiş pozitif iyon yüklü bir membran, çevresindeki sıvının içine anyonları bağladığı için anyon değişim membranı olarak adlandırılır. Yüklü membranlar ile ayırmada temel olarak ulaşılan, membran yapısında sabitlenen iyonlarla aynı yüke sahip iyonların uzaklaştırılması olayı, gözenek boyutuna göre çok daha küçük bir kapsamdadır. Ayırma, çözeltideki iyonların yük ve konsantrasyonları tarafından etkilenmektedir. Örneğin monovalent iyonlar divalent iyonlardan daha az etkilidirler ve yüksek iyonik kuvvetli çözeltiler ile seçicilik

düşüşünün dışında tutulurlar. Elektriksel yüklü membranlar, elektrodializde elektrolit çözeltileri için kullanılmaktadır [36].

2.2.2.b. Anizotropik membranlar

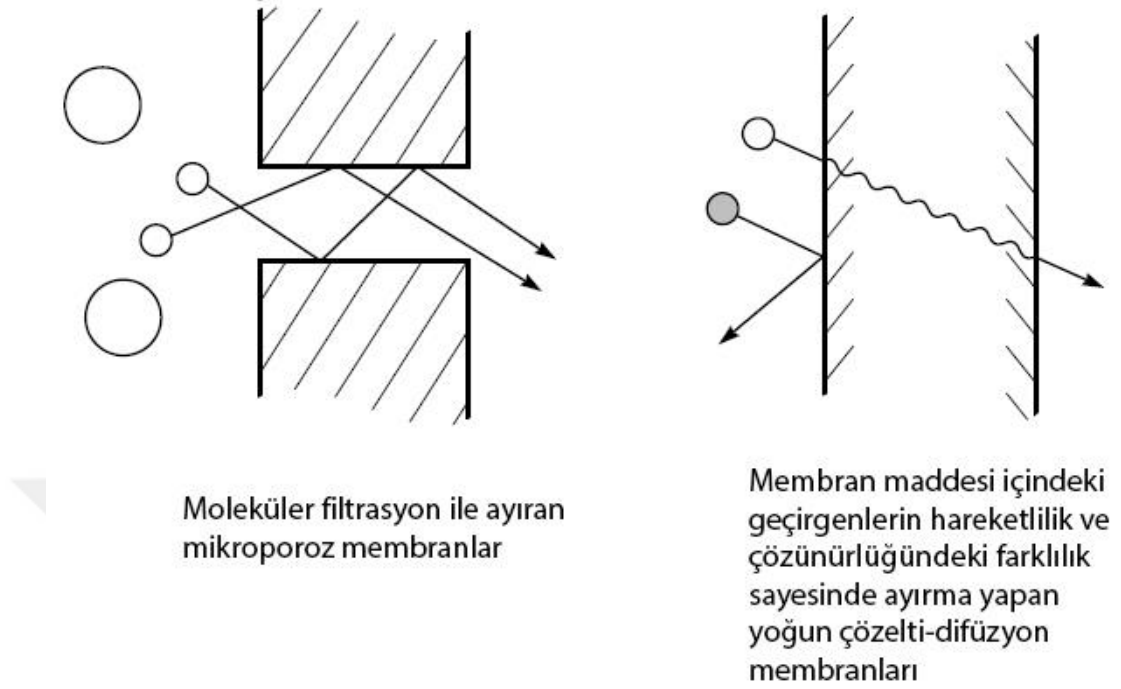
Membrandan bir türün taşınım hızı membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Yüksek taşınım hızı membran proseslerinde ekonomik nedenlerden dolayı tercih edilir, bu yüzden membran olabildiğince ince olmalıdır. Alışlagelmiş film fabrikasyon tekniği, mekanik olarak güçlü üretimi, kusursuz filmleri yaklaşık 20 µm kalınlıkla sınırlandırmaktadır. Anizotropik membran üretmek için özgün membran fabrikasyon tekniklerinin geliştirilmesi, membran teknolojisinde son 30 yılın en önemli buluşlarından biriydi. Anizotropik membranlar, biraz kalın bir poroz destek üzerinde aşırı derecede ince bir yüzey tabakasından meydana gelmektedir. Yüzey tabakası ve altındaki destek kısmı tek bir adımda yada ayrı ayrı adımlarda oluşturulabilir. Kompozit membranlarda, yüzey tabakası genellikle farklı polimerlerden yapılmaktadır. Membranın ayırma özellikleri ve geçirgenlik oranı özellikle yüzey tabakası ile belirlenir, destek yapısı daha çok mekanik kuvvet sağlamak içindir. Anizotropik membranların avantajı, yüksek akı sağlamasıdır, bu nedenle neredeyse bütün ticari prosesler bu tarz membranlar kullanmaktadır [36].

a. Seramik, metal ve sıvı membranlar

Şu ana kadar ki tartışmalar, membranların organik polimerler olduğunu, aslına bakılırsa, ticari olarak kullanılan membranların büyük çoğunluğunun polimer merkezli olduğunu göstermekteydi. Bununla birlikte geçen yıllarda membranlara olan ilgi alışlagelmişin dışındaki maddelerden üretim üzerine yoğunlaştı. Mikroporoz membranların özel bir sınıfı, seramik membranlar, çözücülere karşı dayanıklılık ve termal kararlılık gerektiğinde ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaya başlandı. Yoğun metal membranlar, başta palladyum membranlar olmak üzere, gaz karışımından hidrojenin ayrıştırılması için dikkate alınmaya başlamış ve destekli sıvı filmler, taşıyıcı-kolaylaştırılmış taşıma prosesleri için geliştirilmiştir [36].

2.2.3. Membranların taşınım teorisi

Membranların en önemli özelliği, farklı türden geçirimlerin oranını kontrol edebilmesidir. Geçiş mekanizmalarını tanımlamak için Şekil 2.2’de 2 model resmedilmiştir. Bunların ilki geçirgenin membran maddesi içinde çözülüp daha sonra membran boyunca düşen bir konsantrasyon gradyenti ile difüzlendiği çözelti-difüzyon modelidir. Geçirgen, membran içindeki maddelerin çözünürlüklerinin farklılıkları ve membran boyunca difüzlenen maddelerin oranlarındaki farklılıklardan dolayı ayrılır. Diğer model ise, geçirgenin, basıncın yürütücü olduğu iletim ile küçük porlardan taşındığı gözenek akış modelidir. Ayırma, geçirgenlerden biri membran içindeki bazı porlar tarafından filtrelenirken, diğerlerinin geçmesi ile meydana gelir. İki modelinde 19. yy da öne sürülmesine rağmen, gözenek akış modeli normal fiziksel deneylere daha yakın olduğundan dolayı 1940’lı yılların ortalarına kadar daha popülerdi. Bununla birlikte 1940’lı yıllarda çözelti-difüzyon modeli, gazların polimerik filmlerdeki taşınımını açıklamak için kullanıldı. Çözelti-difüzyon modelinin bu şekilde kullanımı diğerlerine nazaran tartışmasızdı, fakat ters osmoz membranlardaki taşınım mekanizması 1960 ve 1970’lerin başında hala sıkça tartışılan bir konuydu [36, 41 - 46]. 1980’li yıllara gelindiğinde ise, çözelti-difüzyon modelinin savunucuları çoğunluğu oluştursa da, hala birkaç tutucu gözenek-akış model savunucusu bu yaklaşımı ters osmoz yöntemini rasyonelleştirmek için kullanıyordu.



Şekil 2.2. Membranlar üzerindeki moleküler taşınım [36]

Çözelti-difüzyon modelinin temeli difüzyon, maddenin, sistemin bir tarafından diğerine konsantrasyon gradyenti ile taşınımı prosesidir. Membran ortamındaki ayırık moleküller bilindik gelişigüzel molekül hareketindedir, fakat bir izotropik ortamda, ayırık moleküllerin tercih edilen herhangi bir hareket yönü yoktur. Ayırık molekülün başlangıç noktasından ortalama yer değiştirmesi hesaplanabilmesine rağmen, belirli bir zaman sonra ayırık moleküllerin hareket edeceği doğrultu hakkında herhangi bir şey söylenemez. Bununla birlikte, eğer bir geçirgen molekülün konsantrasyon gradyenti ortada oluşursa, basit istatistikler maddenin net taşınımının yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyonlu bölgeye doğru meydana geleceğini göstermektedir. Örneğin birbirinden farklı geçirgen konsantrasyonlu, iki yakın hacimli element bir arayüzle ayrılırsa, bir müddet sonra her iki hacimdeki element arasındaki molekül sayısı farkından dolayı, fazla moleküller arayüzün yoğun tarafından daha az yoğun tarafına doğru hareket ederler. Bu fikir ilk kez Fick tarafından 1855 yılında teorik ve deneysel olarak tespit edildi [47]. Fick sonuçlarını, bugün Fick'in difüzyon yasası olarak bilinen eşitlikle formüleştirdi.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.1)$$

Burada J_i , i bileşeninin transfer katsayısını yada akıyı ($\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$) ve dc_i/dx , i bileşeninin konsantrasyon gradyentini ifade eder. D_i terimi ise difüzyon katsayısı olarak adlandırılır (cm^2/s) ve ayırık moleküllerin hareketliliğinin bir ölçümüdür. Eksi işareti difüzyon yönünün aşağı konsantrasyon gradyenti olduğunu göstermektedir. Difüzyon doğal olarak yavaş bir prosestir. Pratik difüzyon kontrollü ayırma proseslerinde, membranları çok ince yaparak ve membranda büyük konsantrasyon gradyentleri oluşturarak kullanışlı akıya ulaşılabilir [36].

Gözenekli akış modelinin temeli, basıncın yürütücü kuvvet olduğu konvektif akış, kapiler yada poroz ortamdaki akışın en genel kullanılan tanımıdır. Bu tarz taşınımı kapsayan temel eşitlik aşağıdaki gibi yazılan Darcy yasasıdır.

$$J_i = K' c_i \frac{dp}{dx} \quad (2.2)$$

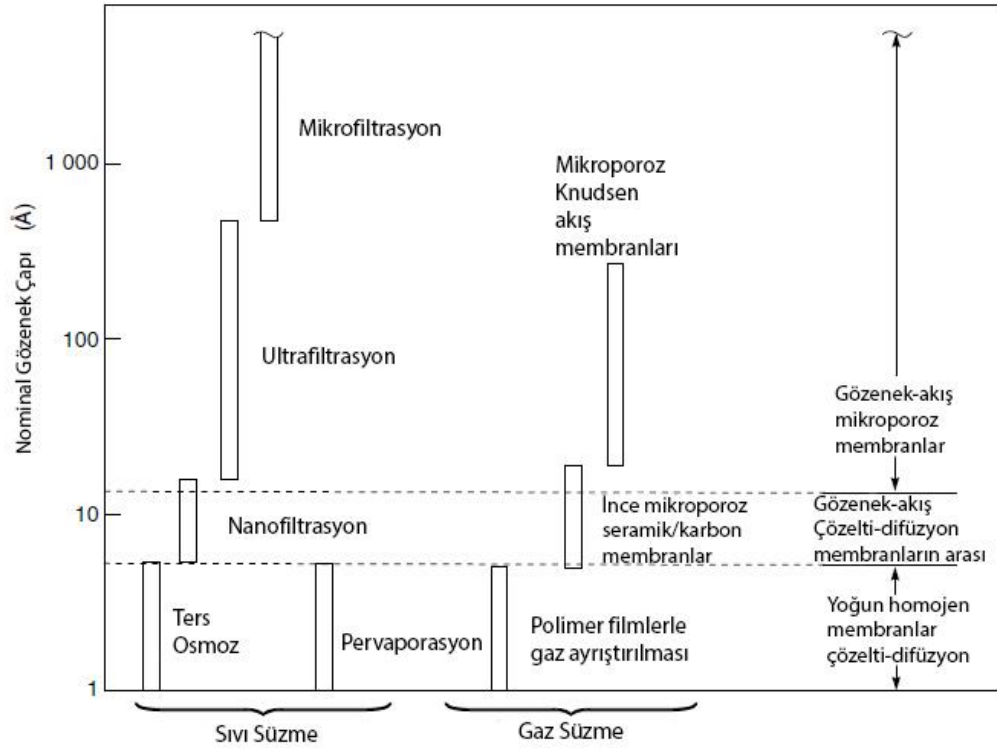
Burada dp/dx , poroz ortamdaki basınç gradyenti, c_i i bileşeninin ortamdaki konsantrasyonu ve K' ortamın doğasını yansıtan katsayıdır. Genel olarak, basıncın yürütücü olduğu konvektif membran akıları, basit difüzyonla belirlenen akı ile kıyaslandığında daha yüksektir [36].

Çözelti-difüzyon ve gözenek-akış mekanizmaları arasındaki fark porların göreceli büyüklüğü ile sürekliliği arasında yatmaktadır. Taşınımın en iyi çözelti-difüzyon modeli ve Fick yasası ile tanımlandığı membranlar için, serbest hacim elemanları (gözenekler), polimer moleküllerinin termal hareketlerinin sebep olduğu, polimer zincirleri arasındaki çok küçük boşluklardır. Bu hacim elemanları geçirgenlerin, membranın bir yanından diğer yanına geçişindeki hareketleri gibi yaklaşık aynı zaman ölçeğinde görünüp, kaybolmaktadır. Diğer taraftan, taşınımın en iyi gözenek-akış modeli ve Darcy yasası ile açıklandığı membranlarda ise, serbest hacim elemanları (gözenekler), kısmen daha büyük ve sabittir, geçirgen hareketinin zaman ölçeğinde hacim yada pozisyon

değişmemektedirler ve bir diğerine bağlıdırlar. Daha büyük ayırık serbest hacim elemanları (gözenekler), daha çok membranda gözenek-akış karakteristiği üretmeye yetecek kadar uzun bir süre mevcut gibidirler. Kabataslak bir göz kararı ile geçici ve geçirgen gözenekler arasındaki geçiş 5 - 10 Å çapı aralığındadır [36].

Membrandaki gözenek çap ortalamasının direk ölçülmesi zordur ve genellikle membrandan geçen moleküllerin büyüklükleri ile veya diğer bazı dolaylı yollarla tespit edilir. Bu bilgiden yola çıkarak membranları Şekil 2.3'te gösterildiği gibi 3 grupta toplayabiliriz [36].

- Ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve mikroporoz Knudsen-akış gaz ayırma membranlarının tamamı mikroporoz bir yapıya sahiptir ve taşınım gözenek akış ile meydana gelir.
- Ters osmoz, pervaporasyon ve polimerik gaz ayırma membranları, taşınımın gerçekleştiği görünmeyen porların bulunduğu yoğun bir polimer tabakaya sahiptir. Bu membranlar, 2 - 5 Å kadar küçük çapa sahip moleküller için farklı taşınım katsayıları göstermektedir. Bu membranlardan geçen akı da mikroporoz membranlardan geçenlerden daha düşüktür. Taşınım en iyi çözelti-difüzyon modeli ile açıklanır. Bu membranlardaki polimer zincilerdeki boşluklar 5 Å çapından daha küçüktür, yani membran matriksini oluşturan polimer zincirlerin, termal hareketlerinin normal aralığındadır. Moleküller membrandan, polimer zincirleri arasındaki serbest hacim elemanları aracılığıyla geçerler, bu difüzyon prosesinin meydana geldiği zaman dilimidir.
- Üçüncü gruptaki membranlar 5 Å ile 10 Å çap aralığındaki gözenekleri içerir ve tamamen mikroporoz membranlar ile çözelti-difüzyon membranlar arasındadır. Örneğin nanofiltrasyon membranları, ultrafiltrasyon ile ters osmoz membranların arasındadır. Bu membranlar 10 - 13 Å çapındaki disakarit ve trisakarit sükroz moleküllerini yüksek oranda geri çevirirken, yaklaşık 5 - 6 Å çapındaki monoskarit früktozu rahatlıkla geçirir [36].



Şekil 2.3. Nominal gözenek büyüklüğü ve membran ayırma prosesleri ilkesi için en iyi teorik modelin şematik gösterimi [36]

2.2.3.a. Çözelti-difüzyon modeli

a. Moleküler Dinamik Simülasyonu

Çözelti-difüzyon modeli ters osmoz, pervaporasyon ve polimer filmlerde gaz geçirgenliği yöntemlerinde uygulanmaktadır. İlk bakışta bu prosesler oldukça farklı görünmektedir. Ters osmoz, tuzlu sudan suyu ayırmak için membran boyunca büyük basınç farkı uygular. Pervaporasyonda, membran boyunca basınç farkı küçüktür ve proses sıvı besleme ile süzöntü buharının düşük kısmi basıncı arasındaki buhar basınç farkı sayesinde yürür. Gaz geçirimi ise basınç yada konsantrasyon gradyenti altında gaz taşınımını kapsar. Bununla birlikte bu üç prosesin hepsi yoğun polimerde molekül difüzyonunu kapsamaktadır. Akışkanların basınç, sıcaklık ve kompozisyonu membranın diğer tarafında, sıvı ile denge halindeki membran yüzeyindeki difüzyon çeşitlerinin

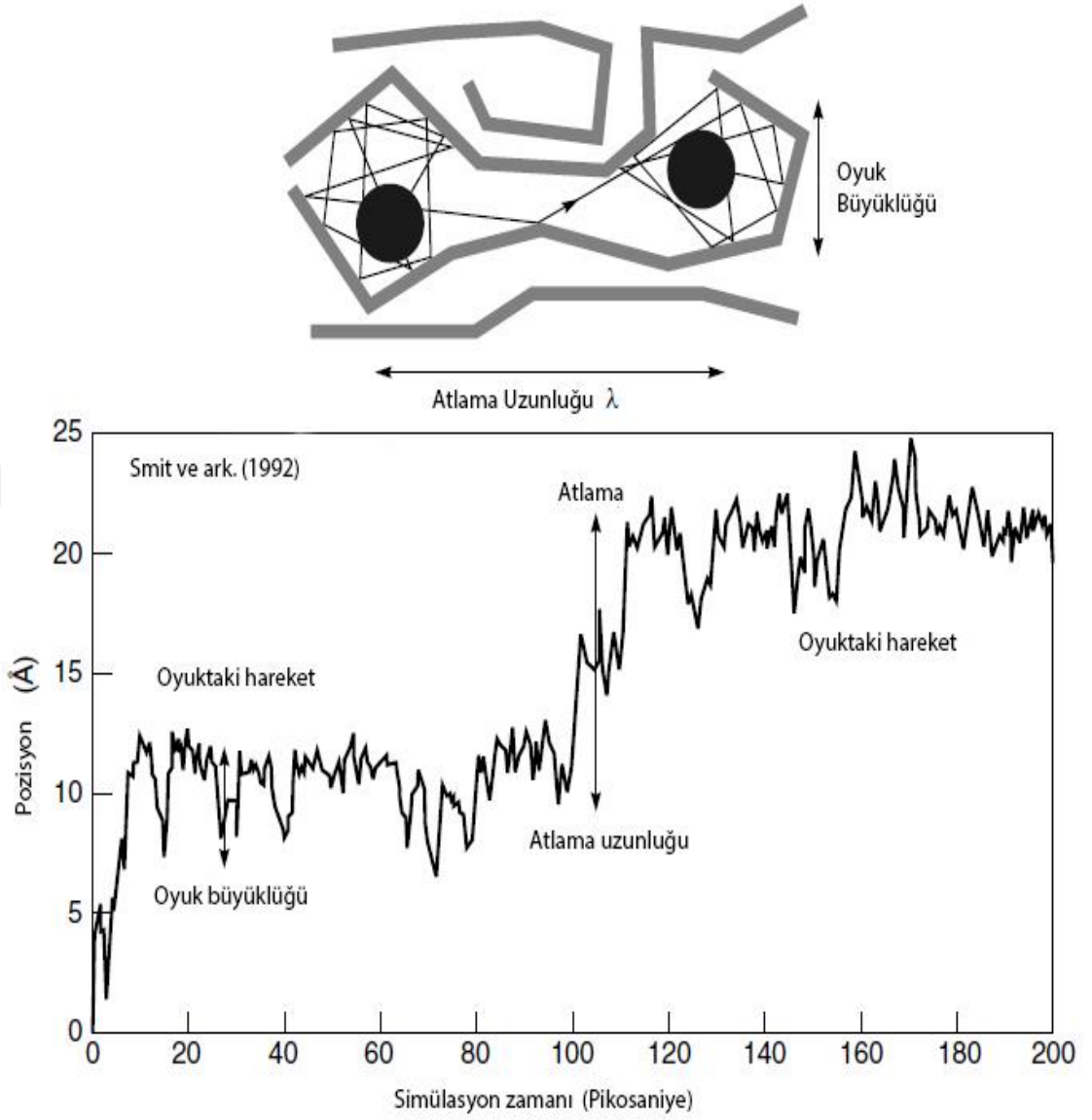
konsantrasyonunu belirler. Birkez membran içinde çözünen ayırık yayılan moleküller, moleküler difüzyonun aynı gelişigüzel prosesi ile hareket eder, membranın ters osmoz, pervaporasyon yada gaz geçirimi için kullanılmasının bir önemi yoktur. Genellikle benzer membranlar çok farklı proseslerde kullanılır. Örneğin selüloz asetat membranlar suyun ters osmoz ile tuzdan arıtılması için geliştirilmesine rağmen, aynı membranlar alkolün suyunu almak için pervaporasyonda ve karbondioksiti doğal gazdan ayırmak için gaz süzme işleminde kullanılmaktadır. Benzer şekilde, silikon kauçuğu membranlar ters osmozda yararlanmak için fazla hidrofobiktirler fakat uçucu bileşenlerin sudan pervaporasyonla ayrılması ve havadan organik buharların gaz geçirimi ile ayrılması için kullanılırlar [36].

Güçlü bilgisayarların hayatımıza girmesi, polimer zincirler arasındaki, termal hareketlerden kaynaklanan hacimlerin istatistiksel dalgalanmasının hesaplanabilmesine imkân sağladı. Şekil 2.4 küçük hacimli bir polimer elementi için moleküler dinamik simülasyon hesaplamasının bilgisayar sonucunu göstermektedir. Küçük bir hacim elemanındaki ayırık polimer molekülünün pozisyonundaki değişiklik, polimerik matrikste meydana gelen normal ısı hareketini yansıtmaya yetecek kadar kısa bir süre dilimi içinde hesaplanabilir. Eğer sıvri bir molekül polimer zincirleri arasındaki küçük serbest hacimli mikro oyuklardan birine yerleşirse, bu hareket dahi hesaplanabilir. Şekil 2.4'te 6FDA - 4PDA poliimid matriksindeki bir karbondioksit molekülünün simüle edilen hareketi gösterilmektedir [48]. Simülasyonun ilk 100 pikosaniyesi boyunca, karbondioksit molekülü yerleştiği oyuğun etrafında sekmektedir, asla mikro oyuğun çapı olan yaklaşık 5 Å'dan fazla hareket etmemektedir. 100 pikosaniyeden sonra, tesadüfi oluşan bir termal hareket, karbondioksit molekülünü yandaki oyuğa yaklaşık 10 Å atlayıp, polimer zincirlerinin başka bir hareketi diğer bir oyuğa atlamasına izin verinceye kadar da orada kalmasını sağlayacak şekilde hareket ettirir. Bu hesaplamaların birçok kez tekrarlanması ve gaz moleküllerin kat ettikleri mesafelerin ortalaması ile difüzyon katsayısı hesaplanabilir [36].

Tek bir molekülün hareketinin bilgisayar teknikleri ile gösterilmesinin başka bir metodu Şekil 2.5'te gösterilmiştir [49]. Bu şekil, kauçuk silikon polimer matriks üzerinden 200

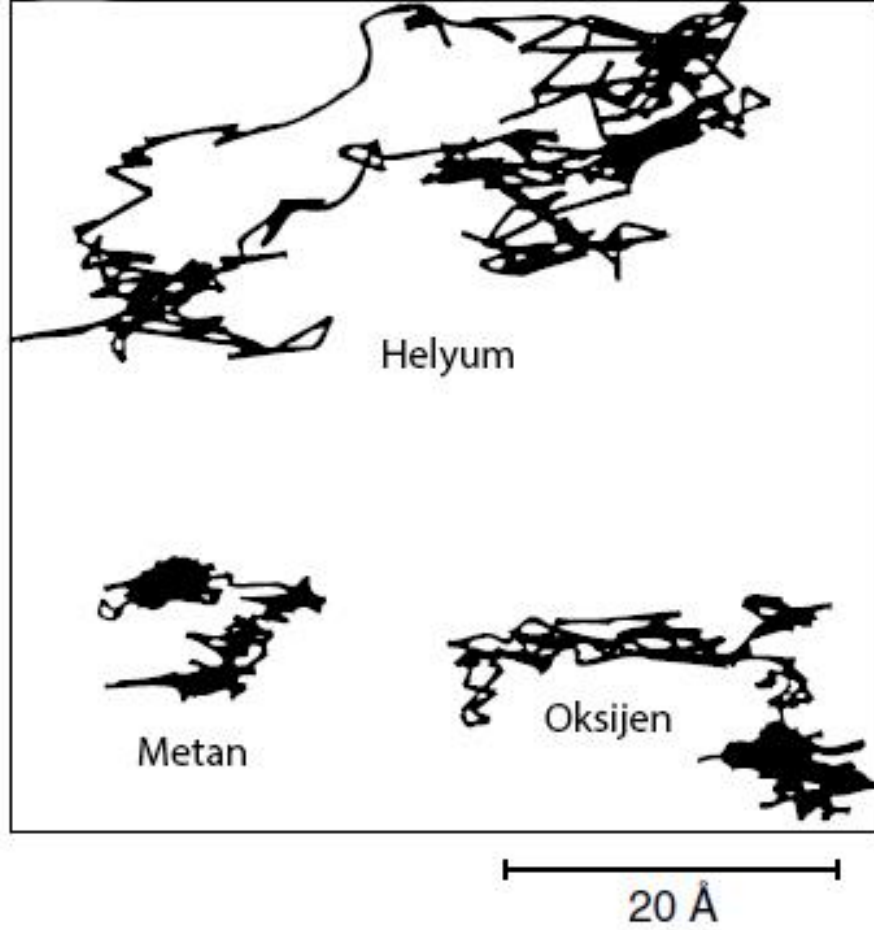
pikosaniyede geçen 3 farklı molekülün hareketlerini göstermektedir. Helyum molekülü, kendisinden büyük olan metan molekülünden daha sık hareket ediyor ve daha büyük sıçramalar meydana getiriyor. 2.55 Å çapındaki helyum molekülü, 3.76 Å çapındaki metan molekülüne kıyasla bir pozisyondan diğerine geçmek için daha fazla olasılığa sahiptir. 3.47 Å çapına sahip oksijen, orta dereceli bir hareketliliğe sahiptir. Polimer yapısının difüzyon üzerindeki etkisi, gaz moleküllerinin Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'teki 200 pikosaniyede kat ettiği mesafelerin kıyaslanması ile görülebilir. Şekil 2.4 difüzyonu camsı katı-omurga poliimidde simüle edilmiştir. 200 pikosaniyede, geçen molekül sadece bir büyük atlayış gerçekleştirmiştir. Şekil 2.5 Çok esnek polimer omurgalı bir maddeden yapılmış, kauçuk silikondaki difüzyonu simüle etmektedir. 200 pikosaniyede, silikon kauçuktan bütün geçenler bir mikro oyuktan diğerine büyük bir atlayış yapmıştır [36].

Moleküler dinamik simülasyonları, çözelti-difüzyon taşınım mekanizmasından, gözenek-akış taşınım mekanizmasına dönüşümün görülmesine de fırsat tanımaktadır. Mikro oyuklar büyüdüğü gibi, taşınım mekanizması da Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te simüle edilen difüzyon prosesinden, gözenek-akış mekanizmasına dönüşür.



Şekil 2.4. Karbondioksit molekülünün 6FDA - 4PDA polimer matriksi içindeki hareketi [48]

Charati ve Stern (1998)



Şekil 2.5. Helyum, oksijen ve metan moleküllerinin 200 pikosaniyelik zaman dilimi boyunca polidimetilsiloksan matriks içindeki yörüngesinin simülasyonu [49]

Bununla birlikte, moleküler dinamik hesaplamaları gelişiminin ilk aşamalarındadır. Şu an bu simülasyonlardan elde edilen difüzyon katsayıları, genellikle deneysel sonuçlarla eşleşmemektedir, daha sağlıklı tahminler elde etmek için muazzam bir işlem gücüne ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimi daha iyi anlamaya ihtiyaç vardır. Yine de bu teknik, çözelti-difüzyon modelinin kalitatif temelini grafiksel bir yoldan açıklamaktadır. Mevcut durumda süzme işleminin en iyi kantitatif açıklaması, başta Fick yasası olmak üzere fenomen olan eşitlikleri kullanmaktadır [50].

2.2.3.b. Membranlardaki konsantrasyon ve basınç gradyenti

Membranlardaki difüzyon önermesinin, matematiksel açıklamasının başlangıç noktası, termodinamik temeline dayanmaktadır. Basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyelin sürükleyici kuvveti, birbirleri ile bağlantılıdır ve geçirgenin tüm yürütücü kuvvet oluşturan hareketleri kimyasal potansiyeli içinde birer gradyenttir. Bu nedenle i bileşeninin akısı, J_i ($\text{g/cm}^2 \text{ s}$) aşağıdaki basit eşitlikle gösterilebilir;

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.3)$$

Burada $d\mu_i / dx$ i bileşeninin, kimyasal potansiyel gradyenti, L_i kimyasal potansiyel yürütücü kuvveti, akıya bağlayan orantı katsayısıdır. Konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve elektriksel potansiyeldeki gradyentler gibi yürütücü kuvvetler, kimyasal potansiyel gradyenti olarak ifade edilebilir ve akı üzerindeki etkileri bu eşitlik ile gösterilebilir. Bu yaklaşım fazlasıyla kullanışlıdır, çünkü birçok proses birden fazla yürütücü kuvvet içermektedir, örneğin ters osmoz yönteminde basınç ve konsantrasyonun ikisi de yürütücü kuvvettir. Yaklaşımı kısıtlayan yürütücü kuvvetler konsantrasyon ve basınç gradyentleri tarafından üretilmektedir, kimyasal potansiyel;

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i n_i) + v_i dp \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_i i bileşeninin mol fraksiyonu (mol/mol), γ_i mol fraksiyonu ile aktiviteyi bağlayan aktivite sabiti (mol/mol), p basınç ve v_i i bileşeninin molar hacmidir [50].

Sıvı yada katı membran gibi sıkıştırılamayan fazlarda, hacim basınçla değişmez. Bu durumda Eşitlik.4 konsantrasyon ve basınca riayet edilerek entegre edilir;

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i(p - p_i^0) \quad (2.5)$$

Eşitlikte μ_i^0 referans basınçta (p_i^0), saf i bileşeninin kimyasal potansiyelidir.

Sıkıştırılabilir gazlarda, molar hacim basınçla değişir. İdeal gaz yasasını Eşitlik 2.4'e entegre ederek kullanırsak;

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^0} \quad (2.6)$$

Eşitlik.5 ve Eşitlik.6 da ki referans kimyasal potansiyelden (μ_i^0) emin olabilmek için, referans basınç (p_i^0), i'nin kaynama buhar basıncı ($p_{i,sat}$) olarak tanımlanır. Eşitlik 2.5 ve 2.6'yı tekrar yazmak gerekirse;

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i(p - p_{i,sat}) \quad (2.7)$$

sıkıştırılamayan sıvılar ve membran fazlar için yukarıdaki şekilde,

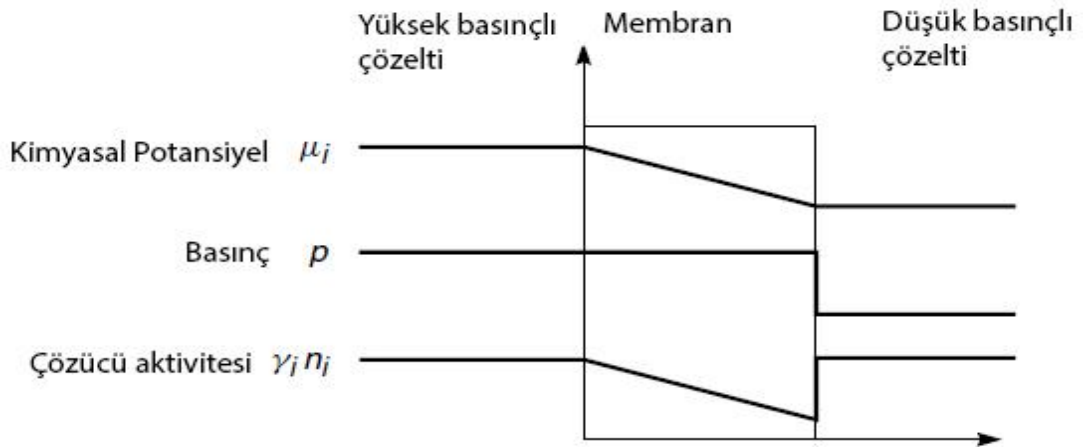
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln \frac{p}{p_{i,sat}} \quad (2.8)$$

sıkıştırılabilen gazlar içinse yukarıdaki şekilde yazılır.

Bu birkaç kabul herhangi bir geçiş modelini tanımlamak için yapılıyor olmalıdır. Genellikle, ilk kabul membrandaki taşınım yön veren, membran maddesi ile membranın her iki yüzünde de dengede olan akışkandır. Bu kabulün anlamı, kimyasal potansiyeldeki gradyentin membranın bir yüzünden diğerine sürekli olduğudur. Bu kabulden anlaşılan, membran arayüzündeki adsorpsiyon ve desorpsiyon oranları, membran boyunca gerçekleşen difüzyon oranından çok daha fazladır. Bu durum hemen hemen bütün membran proseslerinde görülebilir, fakat kolaylaştırılmış taşınım veya metallerdeki gaz difüzyonu gibi arayüzey absorpsiyonunun yavaş olabileceği kimyasal reaksiyonları kapsayan taşıma proseslerinde başarısız sonuçlara neden olabilir [50].

İkinci kabul membrandaki basınç ve konsantrasyon gradyentlerine aittir. Çözelti-difüzyon modeli yoğun bir membrana boydan boya basınç uygulandığında, basıncın membran boyunca sabit ve en yüksek değerde olduğunu kabul eder. Bu kabul, çözelti-difüzyon membranların basınçları aynı sıvılar gibi ilettiğini varsayar. Sonuç olarak, çözelti-difüzyon modeli membran içindeki basıncın aynı olduğunu ve membran boyunca kimyasal potansiyel gradyentinin sadece konsantrasyon gradyenti gibi ifade edileceğini kabul eder [45 - 50]. Bu iki kabulün sonucunda, tek bileşenli çözeltinin, membran boyunca çözelti-difüzyon mekanizması ile basınç yürütücü geçişi Şekil 2.6'da resmedilmiştir [36].

Çözelti-Difüzyon Modeli



Şekil 2.6. Çözelti-difüzyon taşınım modeline göre, tek bileşenli bir çözeltinin membran boyunca basınç yürütücülü geçişi

Çözelti-difüzyon modelinde, membran içindeki basınç en yüksek değerde (p_o) sabittir ve membran boyunca kimyasal potansiyeldeki gradyent, solvent aktivitesindeki ($\gamma_i n_i$) gradyent gibi pürüzsüz gösterilir. Eşitlik 2.3'te gösterilen gradyentteki gibi akış aşağı doğru oluşur, fakat membran içinde basınç gradyenti mevcut olmadığından dolayı, Eşitlik 2.3, Eşitlik 2.4 ile birleştirilerek yeniden yazılabilir. γ_i 'i sabit kabul ettiğimizde,

$$J_i = - \frac{RTL_i}{n_i} \frac{dn_i}{dx} \quad (2.9)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik 2.9'da i bileşeninin membran boyunca gradyenti, i bileşenin mol fraksiyonundaki granyent gibi verilmiştir. Daha pratik kullanım için konsantrasyon terimi c_i

$$c_i = m_i \rho n_i \quad (2.10)$$

olarak tanımlanır. Burada m_i i 'nin moleküler ağırlığı (g/mol) ve ρ ise molar yoğunluğudur (mol/cm³). Eşitlik 2.9 aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$J_i = - \frac{RTL_i}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11, RTL_i/c_i terimi, difüzyon katsayısı D_i ile yer değiştirilerek, Fick yasası ile aynı şekilde yazılabilir. Böylece;

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.12)$$

Membran kalınlığının üzerine entegre edersek, eşiklik aşağıdaki hali alır.

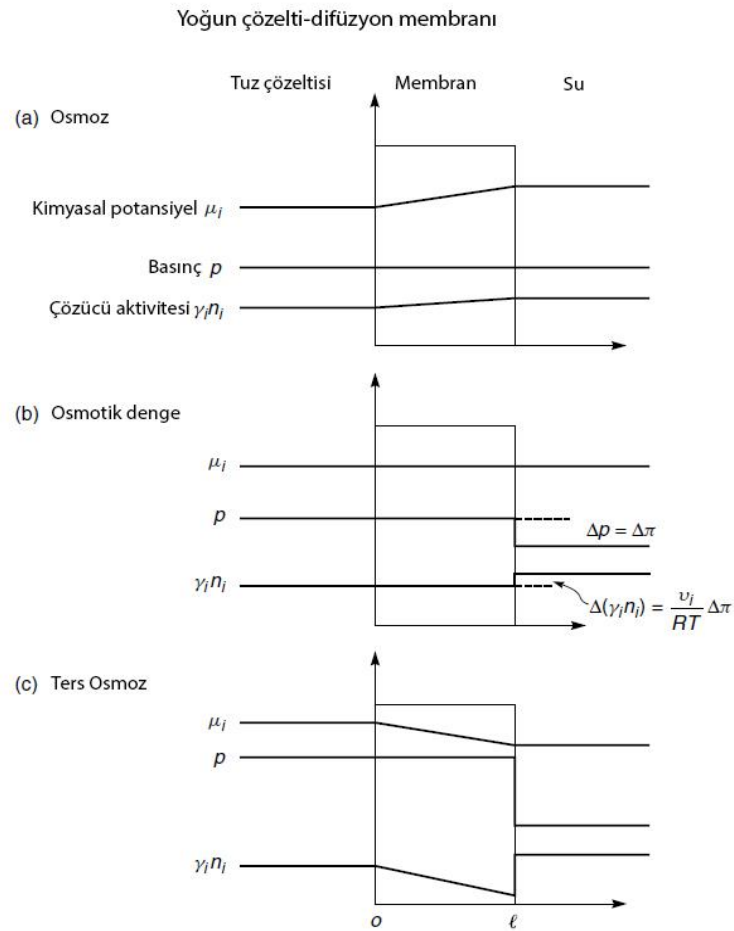
$$J_i = \frac{D_i(c_{i_o(m)} - c_{i_l(m)})}{l} \quad (2.13)$$

Bir örnek üzerinde osmozu kullanarak, çözelti-difüzyon modeline göre biraz daha karışık bir durum tartışılabilir. Bu tarz membranlardaki aktivite, basınç ve kimyasal potansiyel gradyentleri Şekil 2.7'de gösterilmiştir [36].

Şekil 2.7(a) yarı geçirgen bir membranın tuz çözeltisini saf çözücünden ayırmasını göstermektedir. Membranın iki tarafında da basınç eşittir. Basitleştirmek için, tuzun gradyenti (j bileşeni) şekilde gösterilmemiştir fakat membranın çok seçici olduğu kabul edilmiştir, bu yüzden membran içindeki tuz konsantrasyonu düşüktür. Membran boyunca konsantrasyondaki farklılık, su tarafındaki μ_{il} 'den tuz tarafındaki μ_{io} 'ya, suyun

(i bileşeni) kesintisiz, düz kimyasal potansiyeli ile sonuçlanır. Membran içindeki basınç, membran boyunca sabit ($p_o = p_m = p_l$) ve çözücü aktivite gradyenti ($\gamma_{i(m)} n_{i(m)}$) saf su tarafından (çözücü) membranın tuzlu (çözelti) tarafına doğru sürekli azalır. Sonuç olarak su, membranın sağ tarafından sol tarafına doğru geçer [50].

Şekil 2.7.(b) membran üzerindeki akışı sıfıra getirmek için membranın tuzlu tarafına yeterli basınç uygulandığındaki osmotik denge noktasından durumu göstermektedir. Şekil.7(b) de gösterildiği gibi, membran içindeki basıncın en yüksek basınç değerinde (p_o) sabit olduğu kabul edilir. Membranın çözücü tarafındaki basınç ansızın p_o 'dan p_l 'ye düşünce, süzüntü tarafında bir kesiklik olur. Bu basınç düşüşü ($p_o - p_l$) besleme ile süzüntü çözeltisi arasındaki kimyasal potansiyel farkı ile açıklanabilir [36].



Şekil 2.7. Çözelti-difüzyon modelini takip eden bir osmotik basınç membranının kimyasal potansiyel, basınç ve çözücü aktivitesi profilleri

Membrandaki basınç her yerde aynı ve en yüksek değerdedir, bu nedenle membrandaki kimyasal potansiyel gradyenti konsantrasyon gradyenti şeklinde gösterilmiştir [36].

Süzüntü tarafındaki çözelti ile temas halindeki membran, bu çözelti ile denge halindedir. Bu nedenle Eşitlik 2.7 kullanılarak, kimyasal potansiyelleri açısından bu iki faz ilişkilendirilebilir, yani

$$\mu_{i_{l(m)}} = \mu_{i_l} \quad (2.14)$$

ve buradan aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$RT \ln(\gamma_{i_{l(m)}} n_{i_{l(m)}}) + v_i p_o = RT \ln(\gamma_{i_l} n_{i_l}) + v_i p_l \quad (2.15)$$

Eşitliği tekrar düzenlersek;

$$RT \ln(\gamma_{i_{l(m)}} n_{i_{l(m)}}) - RT \ln(\gamma_{i_l} n_{i_l}) = -v_i (p_o - p_l) \quad (2.16)$$

Osmotik dengede $\Delta(\gamma_i n_i)$ aşağıdaki gibi tanımlanabilir,

$$\Delta(\gamma_i n_i) = \gamma_{i_l} n_{i_l} - \gamma_{i_{l(m)}} n_{i_{l(m)}} \quad (2.17)$$

ve $\gamma_i n_i \approx 1$ olduğundan, Eşitlik 2.17'yi Eşitlik 2.16'da yerine koyarsak,

$$RT \ln[1 - \Delta(\gamma_i n_i)] = -v_i (p_o - p_l) \quad (2.18)$$

$\Delta(\gamma_i n_i)$ küçük olduğundan, $\ln[1 - \Delta(\gamma_i n_i)] \approx -\Delta(\gamma_i n_i)$ 'dir, ve Eşitlik 2.18 aşağıdaki gibi kısaltılır.

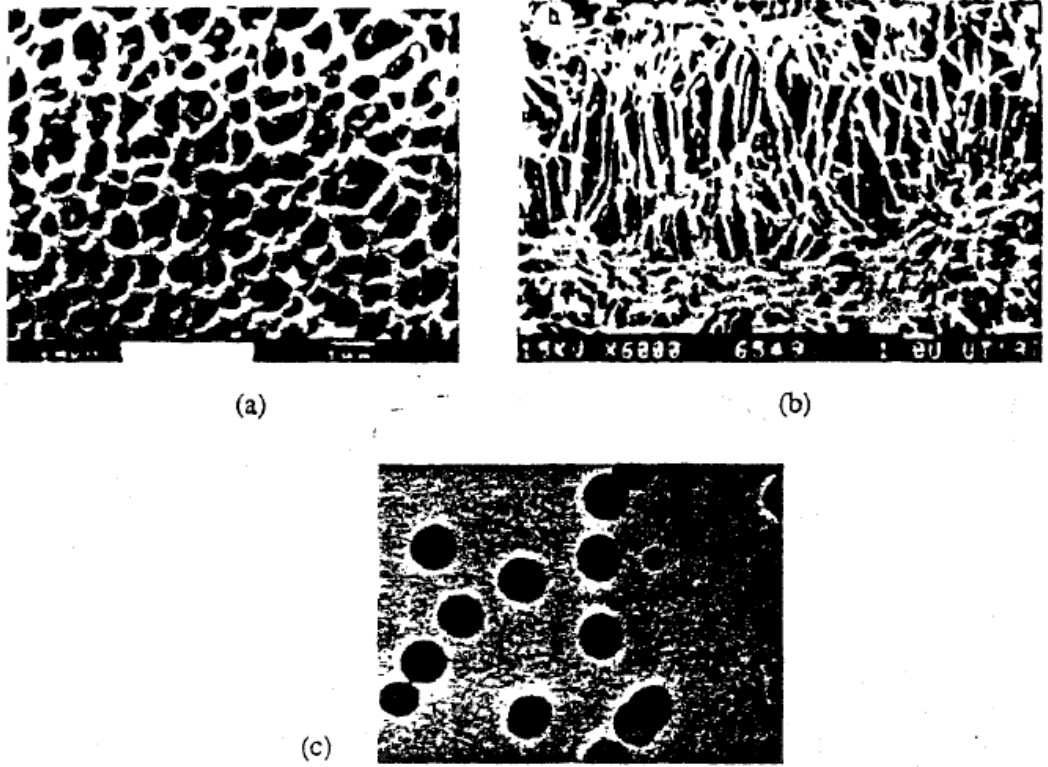
$$\Delta(\gamma_i n_i) = \frac{-v_i(p_o - p_l)}{RT} = \frac{-v_i \Delta \pi}{RT} \quad (2.19)$$

Bu nedenle basınç farkı, $(p_o - p_l) = \Delta\pi$, membran boyunca çözücü aktivite farkını $\Delta(\gamma_i n_i)$ dengeler ve akış sıfırdır.

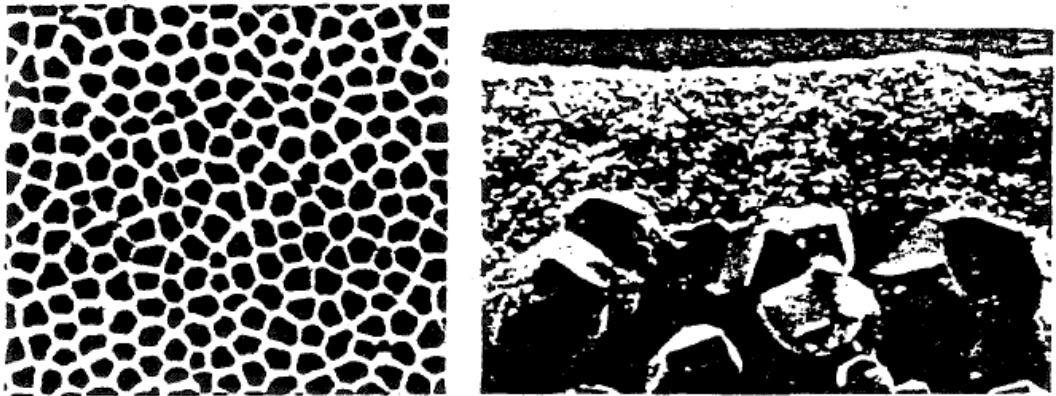
Eğer membranın besleme tarafına Şekil 2.7(c)'de gösterildiği gibi, osmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulanırsa, membrandaki solvent aktivite farkı daha da artar ve akışın soldan sağa doğru olması ile sonuçlanır. Bu ters osmoz prosesidir [36].

2.2.4. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon, geleneksel kaba filtrasyon yöntemine en yakın membran prosesidir. Mikrofiltrasyon membranların gözenek ebatları 10 ile 0,05 μm arasındadır, bu proses süspansiyon ve emülsiyonları alıkoymak için uygundur. Mikrofiltrasyon membranları, organik (polimer) yada inorganik (seramik, metal, cam) esaslı birçok değişik maddeden elde edilebilir. Genellikle daha iyi kimyasal ve termal dirence sahip oldukları için polimerik membranlar yerine inorganik membranlar tercih edilir. Polimerik maddelerden membran elde etmek için sinterleme, germe, iz dağlama ve fazı ters çevirme yöntemleri kullanılırken, seramik membranlar için ise sinterleme, sol-jel prosesleri ve anodik oksidasyon yöntemleri kullanılır [40].



Şekil 2.8. Polimerik mikrofiltrasyon membranları (a) fazı ters çevirme; (b) germe; (c) iz dağlama



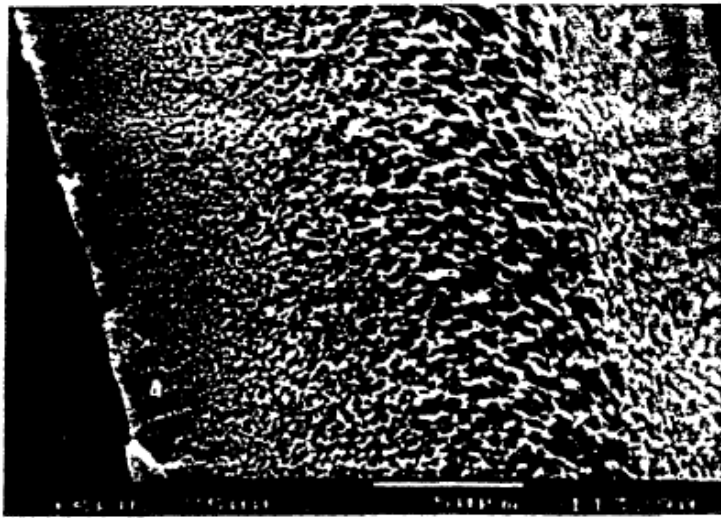
Şekil 2.9. Seramik mikrofiltrasyon membranları (a) Anotec®, anodik oksidasyon ve (b) US Filter®, sinterleme (üst kısım, enine kesit) [40]

Mikrofiltrasyon membranlarının endüstriyel uygulamaları, içecek ve farmasötikallerin soğuk sterilizasyonu, hücre toplama, meyve suyu, bira ve şarabın berraklaştırılması, yarı iletken endüstrisinde saf su üretimindeki partiküllerin uzaklaştırılması, kollodial oksitler

yada hidrotsitler gibi metallerin kurtarılması, atık su yönetimi, sürekli fermantasyon, petrol-su emülsiyonlarının ayrıştırılması, latekslerin dehidrasyonu şeklinde sıralanabilir.

2.2.5. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ile mikrofiltrasyon arasında yer alan membran prosesidir. Membranlarda kullanılan porların büyüklük aralığı 0,05 μm (mikrofiltrasyon tarafı) ile 1 nm (nanofiltrasyon tarafı) arasında değişmektedir. Ultrafiltrasyon genellikle çözüldürden molekül ağırlığı birkaç bin Dalton olan çözünenlerin alt sınır olduğu, makromolekül ve kolloidleri uzaklaştırmak için kullanılır. Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranlarının her ikisi de elemanın, temel olarak membrandaki gözenek ebatına bağılı olarak çözünenin büyüklük ve şekli ile belirlendiğı ve çözünen taşınımının direk olarak uygulanan basınca bağılı olduğu poroz membranlar olarak göz önünde bulundurulur. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon aynı ayırma temelinde benzer membran prosesleri içerir. Yine de aralarında büyük bir fark olarak ultrafiltrasyon membranları çok daha yoğun üst tabakaya (daha küçük gözenek ebatı ve daha düşük yüzey porozitesi) sahip asimetrik bir yapıya, yani sonuç olarak çok daha yüksek hidrodinamik dirence sahiptir [40].



Şekil 2.10. Polisülfon ultrafiltrasyon membranının yatay kesit SEM mikroskobu görüntüsü (Büyütme: 10 000x) [40]

Bugün ticari olarak kullanılan ultrafiltrasyon membranlarının çoğu fazı ters çevirme prosesi ile polimerik maddelerden hazırlanmaktadır. Polisülfon, polieter sülfon, polivinilidin florür, poliakrilonitril, selülozikler, poliimid, alifatik poliamitler, polietereterketon bu maddelere örnek verilebilir. Bu gibi polimer maddelere ek olarak ultrafiltrasyon membranları için inorganik (seramik), özellikle alümina ve zirkonya gibi maddelerde kullanılmaktadır [51].

Sinterleme ile poroz membran hazırlama alt sınırının yaklaşık olarak 0,1 µm gözenek çapında oluşundan itibaren, bu teknik ultrafiltrasyon membranı hazırlamak için kullanılamadı. Bu şekildeki sinterlenmiş poroz yapılar, seramik ultrafiltrasyon membranlarının hazırlanmasında olduğu gibi, kompozit ultrafiltrasyon membranlarının alt tabakalarında kullanılabilirler. Diğer taraftan, ultrafiltrasyon membranları ters osmoz, nanofiltrasyon, gaz ayırma ve pervaporasyon için alt tabaka olarak sıklıkla kullanılmaktadır [40].

Ultrafiltrasyon yüksek moleküler bileşenlerin, düşük moleküler bileşenlerden ayrılması gereken durumları içeren geniş bir uygulama alanına alanına sahiptir. Bu tarz uygulamalar yiyecek ve süt endüstrisinde, farmasötikal endüstrisinde, tekstil endüstrisinde, kimyasal endüstrisinde, metalürjide, kâğıt endüstrisinde ve deri endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır. Yiyecek ve süt endüstrisinde örneğin, sütün konsantrasyonu ve peynir yapımında, peynir altı suyu proteinlerinin kurtarılmasında, patates nişasta ve proteinlerinin kurtarılmasında, yumurta ürünlerinin konsantrasyonunda, meyve suyu ve alkollü içeceklerin berraklaştırılması gibi proseslerde ultrafiltrasyon yönteminden faydalanılmaktadır [40].

2.2.6. Ters osmoz

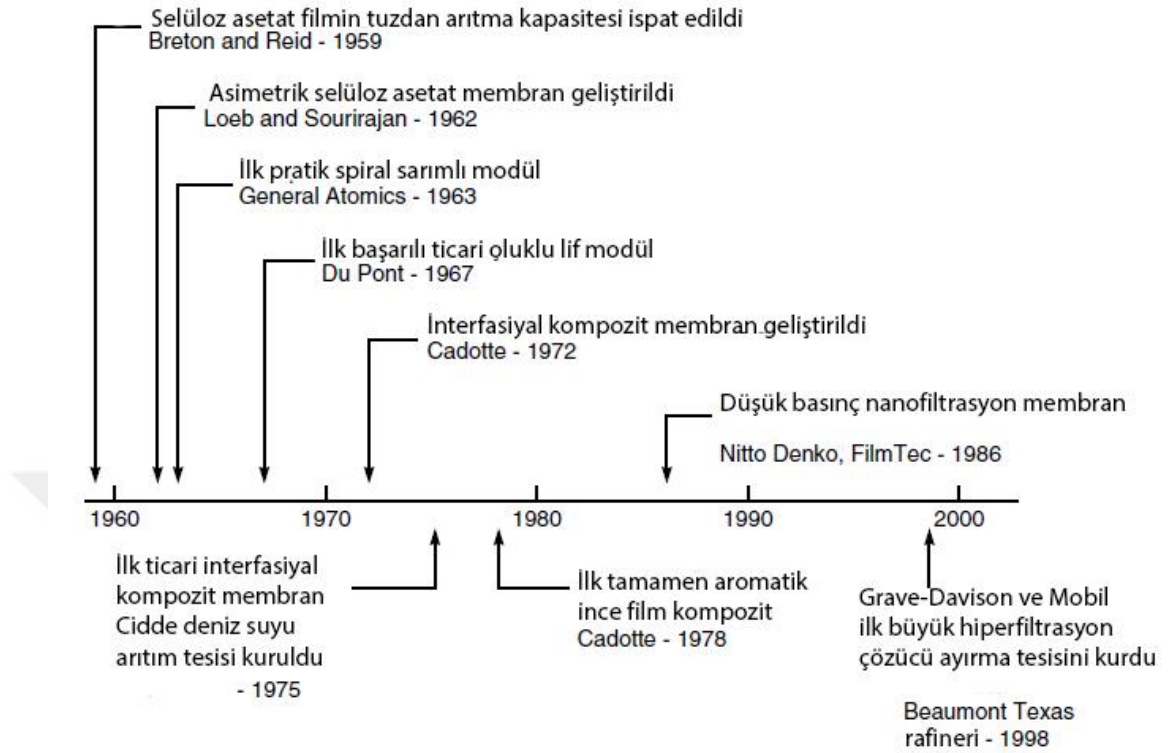
Ters osmoz, suyu geçiren fakat tuz için geçirimsiz olan bir membran kullanarak suyu tuzdan arıtma prosesidir. Basınç uygulanan tuzlu su membranın besleme tarafıyla temas eder, tuzu alınan su, düşük-basınç süzüntüsü şeklinde geri alınır. Membranların küçük çözünenleri sudan ayırma özelliği epeydir bilinen bir özelliktir. Pfeffer, Traube ve

diğerleri 1850’li yıllarda dahi seramik membranlar ile osmotik fenomenler üzerine çalıştılar. 1931 yılında, suyun tuzdan arıtılması yöntemi patent aldı ve ters osmoz terimi bilim dünyasına kazandırıldı [52]. Reid ve Breton’un çalışmaları 1959 yılında selüloz asetat filmlerin bu tarz ayırma işlemini gerçekleştirebildiğini gösterdi [53]. Reid ve Breton’un filmleri 5 – 20 μm kalınlıktaydı. Bu yüzden akının çok düşük olmasına rağmen tuzlu su çözeltisinden oluşan beslemenin 1000 psi basınçla uygulanması durumunda %98’den de fazla bir tuz arıtımı elde edebildiklerini tespit ettiler. Bilimdeki büyük bir dönüm noktası olan bu keşif, Loeb–Sourirajan anizotropik selüloz asetat membranların gelişmesi ile ters osmoz pratik bir proses haline getirdi [37]. Loeb–Sourirajan anizotropik selüloz asetat membranları, Reid ve Breton’un en iyi membranı ve eşdeğer rejeksiyonların akısının 10 katı akıya sahipti. Bu membranlarla birlikte ters osmoz suyun tuzdan arıtılması için potansiyel olarak pratik bir metot oldu ve birkaç yıl içerisinde deneme tesisleri kuruldu. İlk membran modülleri boru şekilde veya düz-kare sistemlerdi fakat Westmoreland, Bray ve diğerleri Gulf General Atomics’in San Diego laboratuvarlarında kısa bir süre sonra pratik spiral sarımlı modülleri geliştirdiler [54, 55]. Daha sonra, Du Pont, Dow’un önceki çalışmalarının üzerine koyarak, Permasep® adı altında, poliaramit oluklu elyaf ters osmoz modüllerini geliştirdi [36, 56].

Anizotropik selüloz asetat membranlar 1960’lar boyunca, 1970’li yılların ortalarına kadar endüstri standartlarını oluşturmaktaydı, ardından Cadotte, daha sonra da Kuzey Yıldız Araştırma grubu, kompozit membranlar üretmek için arayüzeye ilişkin polimerizasyon metodu geliştirdi. İnterfasiyal kompozit membranlar oldukça yüksek tuz arıtımına sahipti ve bunu iyi bir çıkış akısı ile tamamlıyordu. Fluid Systems ilk ticari interfasiyal kompozit membranı 1975 yılında tanıttı. Suudi Arabistan’ın Cidde şehrinde, deniz suyunun arıtımı için büyük bir tesis kurulması ters osmoz gelişiminde bir dönüm noktası oldu [36, 57]. Daha sonra FilmTec’te, Cadotte, temeli fenilen diamin ve trimesoyl klorit reaksiyonuna dayanan tamamıyla aromatik interfasiyal kompozit membranı geliştirdi [58, 59]. Bu membran yeni endüstri standardı oldu. En son gelişme 1980’lerin ortasında bütün büyük ters osmoz membran şirketleri tarafından düşük basınç nanofiltrasyon membranlarının tanıtılmasıyla başladı [60, 61]. Bu membranlar hâlihazırda iyi kalitedeki sudan az miktardaki tuzları ve diğer çözünen maddeleri,

elektronik endüstrisi için ultra saf su üretilmesi amacıyla ayrıştırması için kullanılmıştır. Yakın zamanlardaki bir gelişme ise, Grace Davison tarafından, ters osmoz yöntemi ile metil etil ketonun motor yağından ayrıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. 1998 yılında Teksas'ta kurulan bir tesiste ilk büyük ölçekli basınç yürütücü membranlar organik çözücü karışımlarını ayırmak için kullanılmıştır [36].

Şu anda, yaklaşık olarak günde bir milyar galon su ters osmoz metodu ile tuzdan arındırılmaktadır. Bu kapasitenin yarısı Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa ve Japonya'da çoğunlukla endüstriyel ultra saf su üretmek için kuruludur. Geri kalan kısım ise Ortadoğu'da ya da diğer çöl bölgelerinde, deniz suyu veya tuzlu yeraltı suyundan kentsel içme suyu üretmek amacıyla kuruludur. Son yıllarda interfasiyal kompozit membranlar çoğu uygulamada anizotropik selüloz membranlar tarafından yerinden edilmiştir. İnterfasiyal kompozit membranlar spiral sarımlı modül formundadırlar, bugün oluklu lif membranların pazar payı yeni kurulan kapasitenin %10'u kadardır ve bu pay gittikçe azalmaktadır [62]. Özellikle yüksek kirletici su içeren, küçük hücre uygulamaları için rekabetçi olan, boru gibi ve düz-kare sistemler pazarın %5'inden daha azını tutmaktadır. Ters osmoz endüstrisinin gelişmesindeki bazı dönüm noktaları Şekil 2.11'de özetlenmiştir.



Şekil 2.11. Ters osmoz gelişimindeki dönüm noktaları

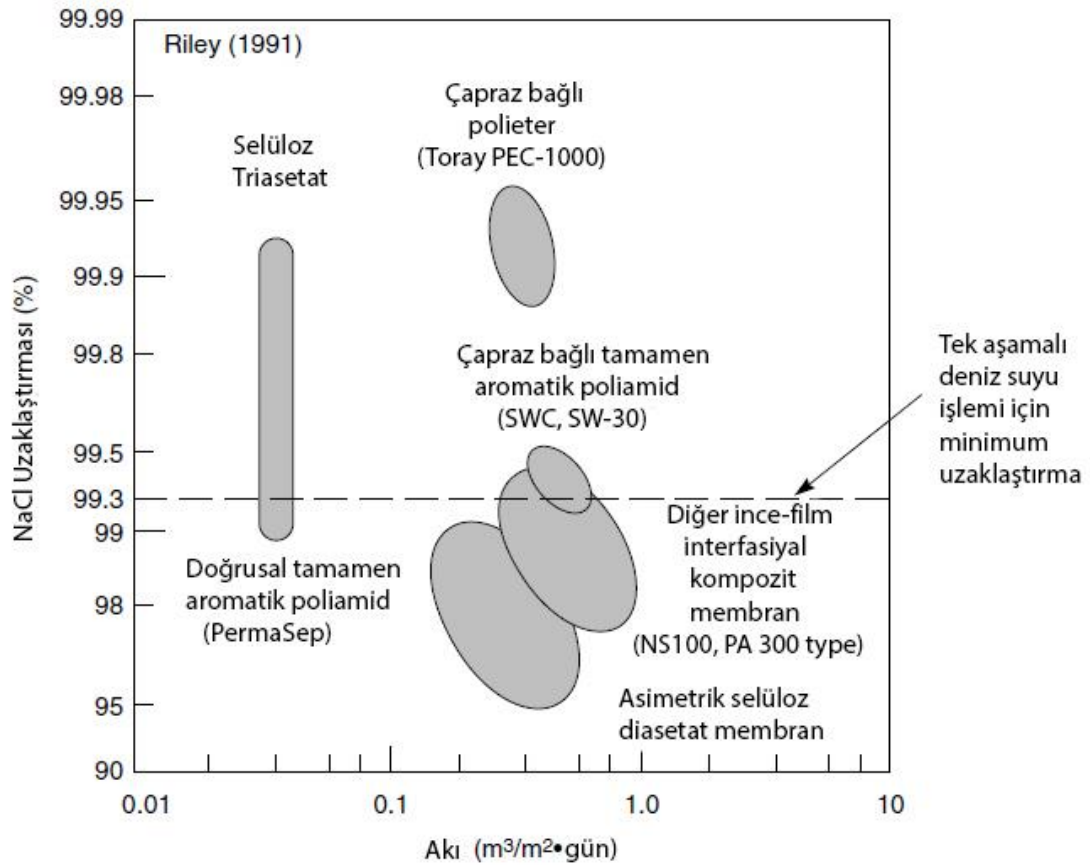
2.2.6.a. Ters osmoz membran kategorileri

Ters osmoz membranları üç temel kategoride gruplanabilir;

- Deniz suyu ve tuzlu suyun tuzdan arıtım membranları kullanılarak ağırlıkça %0,5 – %5’lik tuz çözeltileri ile 200 - 1000 psi basınçta işlem yapılır.
- Düşük basınç nanofiltrasyon membranları kullanılarak 200 - 5000 ppm tuz çözeltileri ile 100 - 200 psi basınçta işlem yapılır.
- Hiperfiltrasyon membranları çözünen maddeleri organik çözücü çözeltilerinden ayırmak için kullanılır.

a. Deniz suyu ve tuzlu su tuzdan arıtım membranları

Tuzdan arıtma pazarı için üretilen membranların performansları, membran akısının fonksiyonu olarak sodyum klorürün tutulmasına dair görsel ile Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. 56 kg/cm² (840) psi ve 25°C’de deniz suyu kullanan membranın performans karakteristiği [62]

Şekil uzaklaştırmanın %99,3 olduğu noktadan, kesikli çizgilerle ikiye ayrılmıştır. Bu tuz uzaklaştırması deniz suyundan içilebilir su üreten tek aşamalı ters osmoz tesislerinde minimum sodyum klorür uzaklaştırması kabul edilir. Daha düşük sodyum klorür uzaklaştırması yapan membranlar deniz suyunun tuzdan arındırılması için kullanılabilir fakat en azından çıkan ürünün bir kısmı amaçlanan 500 ppm’den daha az tuz

konsantrasyonuna ulaşmak için ikinci bir işleme tabi tutulmak zorundadır. İki aşamalı işlemler, diğer tuzdan arıtma teknolojilerine rakip durumda değildir [36].

Şekil 2.12’de gösterildiği gibi Toray’ın PEC 1000 çapraz bağlı furfuril alkol membranı, iyi akı ile tamamlanan şu ana kadar ki en iyi sodyum klorür uzaklaştırmasına sahiptir. Bu da, bu membrana çözünmüş klora ve besleme suyundaki oksijene karşı aşırı hassas olmasına rağmen, hala süregelen ilgiyi açıklamaktadır. Toyobo tarafından selüloz triasetattan veya Permasep (Du Pont) tarafından aromatik poliamitlerden yapılan, içi boş ince fiber membranlarda tek aşamalı deniz suyu arıtımı performans aralığına uygundur fakat suyun akısı bu membranlarda düşüktür. Bunun yanı sıra, büyük yüzey alanından dolayı, içi boş ince fiber ters osmoz modülleri gayet ekonomik bir şekilde üretildi ve 2000 yılında DuPont firması tarafından üretimi kesilinceye kadar da rekabet içinde kaldı. Şu anda bütün yeni deniz suyu arıtım tesisleri FilmTec (Dow)’ın SW-30 membranı veya Hydranautics (Nitro)’ın SWC membranı gibi tamamen aromatik tipteki interfasiyal kompozit membran temeline dayanmaktadır. En iyi Loeb-Sourirajan selüloz asetat membranları bile maksimum tuz uzaklaştırmasının %99’dan az olması nedeniyle tek aşamalı deniz suyu arıtımı için uygun değildir [36].

Tuzlu su genellikle 2000 - 10 000 ppm aralığında tuz konsantrasyonuna sahiptir. Bu tuz seviyesine sahip akiferlerdeki yeraltı suyunu kullanışlı hale getirebilmek için işlemek şarttır. Tuzdan arıtma tesislerinin amacı, beslemenin %80 – %90’ını, 200 - 500 ppm tuz içeren, tuzu alınmış süzöntüye çevirmek ve yoğun tuzlu suyu tekrar yer altına enjekte etmek, evaporasyon havuzuna göndermek yada denize boşaltmaktır. Bu uygulamada %95 - %98 sodyum klorür uzaklaştıran membranlar yeterli gelmektedir. Bu nedenle bazı tuzlu su arıtma tesisleri, interfasiyal kompozit membranlar daha yaygın olmasına rağmen hala %96 - %98 tuz uzaklaştırmaya sahip selüloz asetat membran kullanmaktadır. Bu nedenle kompozit membranlar, membranların klor hassasiyeti ile başa çıkabilecek şekilde yapılmış, kentsel içme suyu tesisleri gibi büyük işlemler için tercih edilmektedir. Bazı küçük işletmelerde ise kararlılıklarından dolayı hala selüloz asetat membranlar tercih edilmektedir. Membranlar istenen akı ve tuz uzaklaştırmayı sağlamak için genellikle yüksek basınç ile çalıştırılmaktadır [36].

Yüksek basınç, yüksek uzaklaştırma ters osmoz membranları, orta basınçlı tuzlu su arıtım membranları ve düşük basınç nanofiltrasyon membranlarının karşılaştırmalı performansları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Mevcut iyi kalitedeki ticari membranların özellikleri

Parametre	Deniz suyu membranı (SW-30)	Tuzlu su membranı (CA)	Nanofiltrasyon membranı (NTR-7250)
Basınç (psi)	800–1000	300–500	100–150
Çözelti konsantrasyonu (%)	1–5	0.2–0.5	0.05
Uzaklaştırma (%)			
NaCl	99.5	97	60
MgCl ₂	99.9	99	89
MgSO ₄	99.9	99.9	99
Na ₂ SO ₄	99.8	99.1	99
NaNO ₃	90	90	45
Etilen glükol	70	—	—
Gliserol	96	—	—
Etanol	—	20	20
Sakaroz	100	99.9	99.0

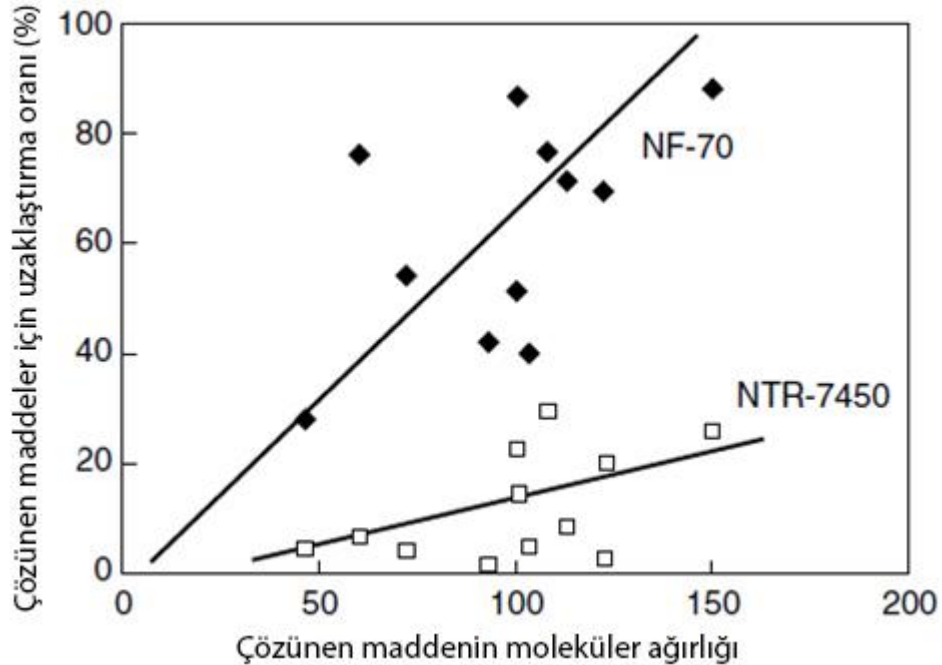
Genel olarak performansı sodyum klorür ve magnezyum sülfat gibi bilinen bir yada iki işaretleyici tuz ile membranın performansı hatasızca yakın bir biçimde tahmin edilebilir. Çözülmemiş nötral organik çözünenlerin uzaklaştırılma oranının tahmini daha zordur. Örneğin PEC - 1000 membranı, hemen hemen bütün çözülmemiş organikler için %95’ten daha büyük uzaklaştırma oranına sahiptir fakat en iyi selüloz asetat membranın uzaklaştırma oranı ile genellikle %50 - %60’tan fazla değildir [36].

b. Nanofiltrasyon membranları

Ters osmoz üzerine yapılan ilk çalışmaların çoğunun amacı %98’den daha fazla sodyum klorür uzaklaştırma oranına sahip tuz arıtım membranı üretmektir. Daha yakın zamanlarda düşük sodyum klorür uzaklaştırma oranı olan fakat çok daha yüksek su geçirgenliği olan membranlar üretildi. Saf ters osmoz membranlar ile saf ultrafiltrasyon membranlar arasında bir geçiş bölgesine düşen bu membranlar, gevşek ters osmoz,

düşük basınç ters osmoz ya da daha yaygın olarak nanofiltrasyon membranları olarak adlandırılmaktadır. Tipik nanofiltrasyon membranları %20 ile %80 arasında sodyum klorür uzaklaştırma oranına ve 200 – 1000 daltonluk çözülmemiş organik çözünenler için moleküler ağırlık kesme özelliğine sahiptir. Bu özellikler %90'dan daha fazla tuz uzaklaştıran ve 50'den az moleküler ağırlığı durduran ters osmoz membranları ile %5'ten daha az tuz uzaklaştırmasına sahip ultrafiltrasyon membranları arasındadır [36].

Bazı nanofiltrasyon membranları selüloz asetat temelli olsa da çoğusu interfasiyal kompozitten oluşmaktadır. Bu membranları oluşturmak için kullanılan hazırlama prosedürü, asit gruplarının polimerik omurgaya tutturulması ile sonuçlandırılır. Nanofiltrasyon membranları laktoz, sakkaroz ve rafinoz gibi nötral çözünen yüklü grupların bulunmasından etkilenmezler ve membranın uzaklaştırması çözünen büyüklüğüyle orantılı olarak artar. Düşük moleküler kütleli çözünenler için tipik uzaklaştırma eğrileri iki temsili membran ile Şekil 2.13'de gösterilmiştir [63].



Şekil 2.13. Nötral çözünen maddelerin, yaygın olarak bulunan nanofiltrasyon membran aralığını kapsayan iki membran türü tarafından uzaklaştırılması

Moleküler büyüklük ile polimer omurgaya tutturulan asit grubun neden olduğu Donnan dahil etmemesinin etkisine bağlı olarak, tuzların nanofiltrasyon membranları ile uzaklaştırılması daha karmaşıktır. Özet olarak Donnan dahil etmeme olayında, yüklü gruplar özellikle çok değerlikli iyonlar zıt yüklü iyonlar için rahat geçirimli iken, aynı yükteki iyonları uzak tutma eğilimindedirler [36].

Nötral nanofiltrasyon membranları, moleküler büyüklük ile orantılı olarak çeşitli tuzları uzaklaştırır, uzaklaştırma sırası basitçe aşağıdaki gibidir.



Anyonik nanofiltrasyon membranlarının polimerik omurgası üzerine pozitif gruplar tutturulmuştur. Bu pozitif yükler başta SO_4^{-2} gibi divalent negatif anyonlar olmak üzere negatif anyonları çekerken, yine Ca^{+2} gibi çift değerlikli katyonlar başta olmak üzere pozitif katyonları püskürtür. Bu durumda tuz uzaklaştırma sırası aşağıdaki gibi olur.



Katyonik nanofiltrasyon membranlarının polimerik omurgası üzerine ise negatif gruplar tutturulmuştur. Bu negatif yükler SO_4^{-2} gibi negatif anyonları iterken, Ca^{+2} gibi pozitif yüklü katyonları çekerler. Bu tarz membranlar için uzaklaştırma sırası aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Çoğu nanofiltrasyon membranı bu kuralları takip eder, fakat çoğu zaman membran davranışı daha karmaşıktır. Nanofiltrasyon membranları sıklıkla, bütün tuzlar ile çözünenlerin uzaklaştırılmasını minimize etmek için büyüklük ve Donnan dahil etmemesi ile kombinlenir. Düşük basınç ters osmoz membranı olarak adlandırılan bu membranlar düşük tuz konsantrasyonlarında çok yüksek uzaklaştırma oranına ve yüksek

performansa sahiptirler fakat besleme suyundaki tuz oranı 1000 veya 2000 ppm'in üzerine çıktığında seçiciliklerini kaybetmektedirler. Bu nedenle bu membranlar kısmen temiz sudaki düşük tuz oranını gidermek için kullanılmaktadırlar. Nanofiltrasyon membranları genellikle 50 - 200 psig gibi çok düşük basınçlarda çalıştırılmaktadır [36].

c. Hiperfiltrasyon organik çözücü ayırma membranları

Kimyasal endüstrisinde, ters osmozun gelecek vaat eden yeni uygulaması organik/organik karışımlarının ayrıştırılmasıdır. Bu ayırma işlemleri yüksek osmotik basıncın üstesinden gelmek zorunda kalınması ve membranların mekanik olarak stabil kalabilmesi için çözücü dirençli olması, aynı zamanda yeteri miktarda iyi geçiş akısı istendiğinden dolayı zordur. Yine de endüstriyel ilginin keskin bir alanıdır ve 1988'den 2002 yılına kadar 70'ten fazla US patentinin bu membran ve membran uygulamalarını kapsadığı görülmüştür [36].

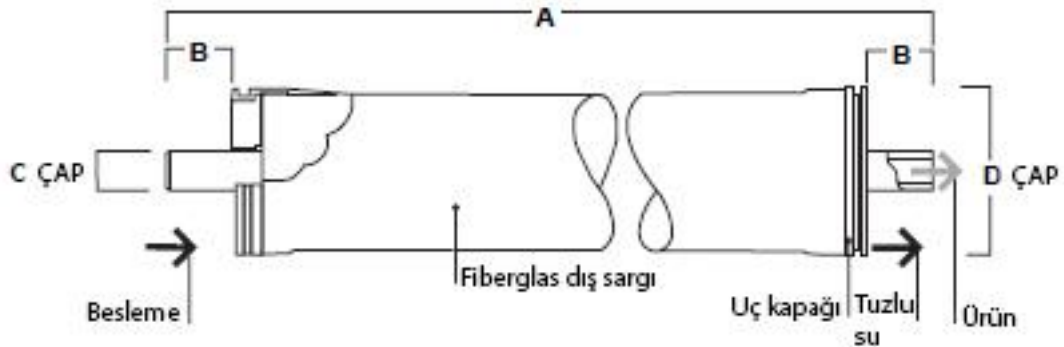
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Laboratuvarlarda yapılan deneylerde Poliamid ince film kompozit membran ters osmoz ve nanofiltrasyon sistemleri kullanılmıştır. Sistem için kullanılan beslemelerin türüne bağlı olarak, bazı beslemeler için ultrafiltrasyon yöntemi ile ön arıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu iki sistem farklı besleme türleri ile değişik basınçlarda işletilmiş ve sonuçlar kaydedilerek, kıyaslama yapılmıştır. Besleme olarak Polonya'nın Szczecin şehrine ait şebeke suyu ve bu su ile hazırlanan sentetik çözeltiler kullanılmıştır.

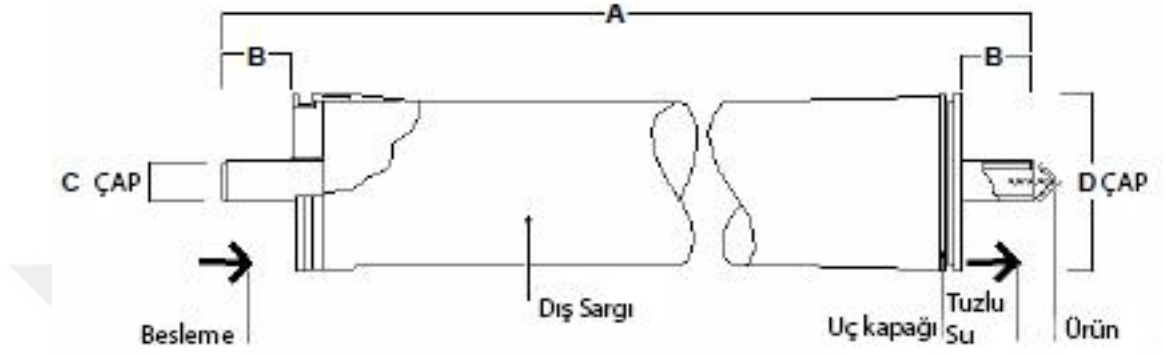
3.1.1. Kullanılan membranlara ait özellikler

Yaptığımız çalışmalarda ters osmoz yöntemi için DOW FILMTECH firmasına ait poliamid ince film kompozit membran BW30 - 2540, nanofiltrasyon yöntemi için ise aynı firmanın yine poliamid ince film kompozit membranı olan NF90 - 2540 tipi membran kullanılmıştır. BW30 - 2540 ters osmoz membranı, $2,6 \text{ m}^2$ aktif alana, 0,711 mm besleme aralık kalınlığına, $3,2 \text{ m}^3/\text{gün}$ süzüntü akısına ve %99.5 stabil tuz uzaklaştırma oranına sahiptir.



Şekil 3.1. BW30 - 2540 membrana ait ölçüler
((A:1016mm) (B:30,2mm) (C:19mm) (D:61mm))

NF90 - 2540 nanofiltrasyon membranı ise 2,6 m² aktif alana, 4,8 bar uygulama basıncına, 2,6 m³/gün süzöntü akısına ve %97 stabil tuz uzaklaştırma oranına sahiptir.



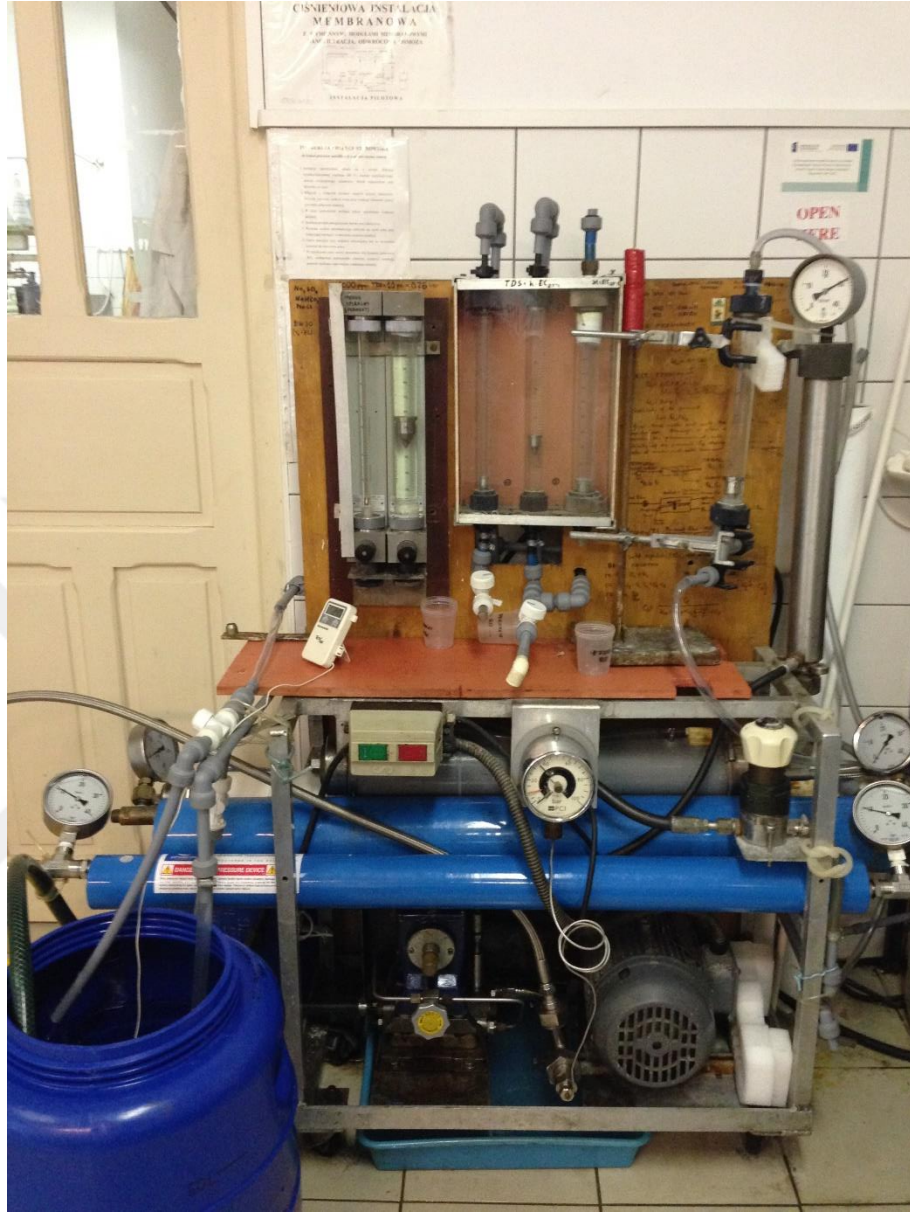
Şekil 3.2. NF90 - 2540 membrana ait ölçüler
((A:1016mm) (B:27mm) (C:19mm) (D:61mm))

3.1.2. Kullanılan sistem düzeneği

Bu çalışmada su arıtma işlemi için nanofiltrasyon ve ters osmoz membran sistemleri, ön arıtma işlemi için ise ultrafiltrasyon membran sistemi kullanılmıştır. Sistemleri oluşturan bileşenlere dair açıklamalar aşağıdaki kısımlarda verilmiştir.

3.1.2.a. Membran sistem bileşenleri

Sistemlerde kullanılan su Polonya'nın Szczecin şehrinin şebeke suyundan sağlanmıştır. Arıtma işlemi için sırası ile, bu sudan elde edilen süzöntü, şebeke suyunun kendisi, şebeke suyu ile hazırlanan sentetik 2000 ppm NaCl çözeltisi, iki aşamalı ters osmoz işlemi, ters osmoz süzöntüsü ile nanofiltrasyon yöntemi, ultrafiltrasyon ile ön arıtım yapılmış sentetik petrol çözeltisi ve son olarak nanofiltrasyon yöntemi için bakır içeren sentetik petrol çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Nanofiltrasyon ve Ters Osmoz membranlarının kullanıldığı düzeneğin genel görünüşü

Sistemde membranlar mavi renkli boru şeklindeki muhafazaların içinde yer almaktadır. Gelen şebeke suyu koyu mavi renkli tanklardan membranlara pompa vasıtasıyla iletilmektedir. Düzenekte yine şebeke suyundan faydalanılan soğutma sistemi mevcuttur. Böylelikle sisteme giren su 25°C derecede sabit tutulmaktadır. Sistem basıncı Şekil 3.4’te gösterilen WIKA markalı mekanik basınç ölçerler tarafından membran giriş ve çıkışında kontrol edilmektedir.



Şekil 3.4. WİKA markalı mekanik basınç ölçer

Akılar ise Şekil 3.5’de gösterilen MLW markalı akış ölçerler tarafından tespit edilmektedir.



Şekil 3.5. MLW marka akış ölçerler

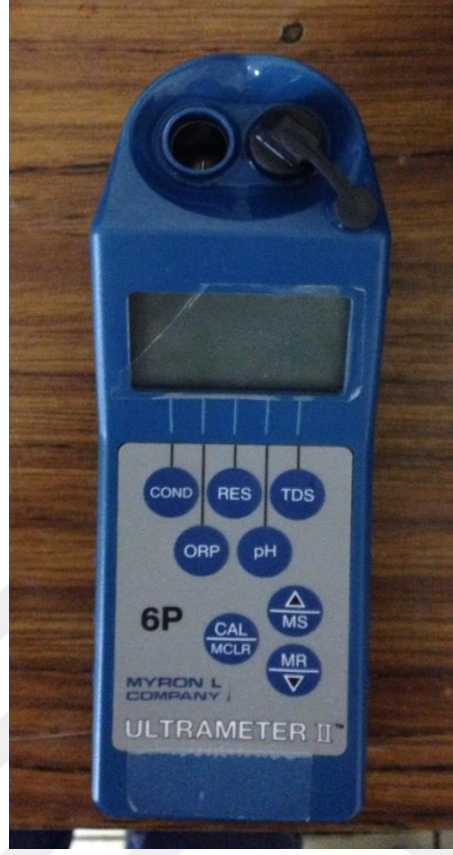
Ön arıtma için kullanılan ultrafiltrasyon sisteminin genel görünüşü Şekil 3.6’da gösterilmiştir. Bu sistemde PCI firmasının ultrafiltrasyon membranı kullanılmıştır. Membran, sistem üzerinde sağ tarafta yer alan metalik muhafaza içinde yer almaktadır. Besleme sistemin sol tarafında kalan büyük metal tanktan yapılmaktadır. Burada ön arıtmadan geçen su, saflaştırma işlemi için ters osmoz veya nanofiltrasyon membranlarında besleme olarak kullanılmaktadır.



Şekil 3.6. Ultrafiltrasyon sisteminin genel görünüşü

3.1.3. Analiz için kullanılan cihazlar

Besleme ve süzüntünün analizlerinde, iletkenlik ve toplam çözünmüş katı miktarını belirlemek için Şekil 3.7’de gösterilen Myron firmasına ait ultrametre cihazı, toplam organik karbon miktarı tayini için Şekil 3.8’de gösterilen Analytik Zena firmasına ait TOC Analyzer multi N/C cihazı, türbidite (bulanıklık) analizleri için Şekil 3.9’da gösterilen HACH firmasına ait türbidimetre cihazı ve petrol tayin analizleri için Şekil 3.10’da gösterilen Horiba firmasına ait cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.7. İletkenlik, özdirenç ve toplam çözünmüş katı tayinleri için kullanılan Myron Ultrametre cihazı



Şekil 3.8. Toplam organik karbon analizi için kullanılan TOC Analyzer multi N/C cihazı



Şekil 3.9. Türbidite analizleri için kullanılan türbidimetre cihazı

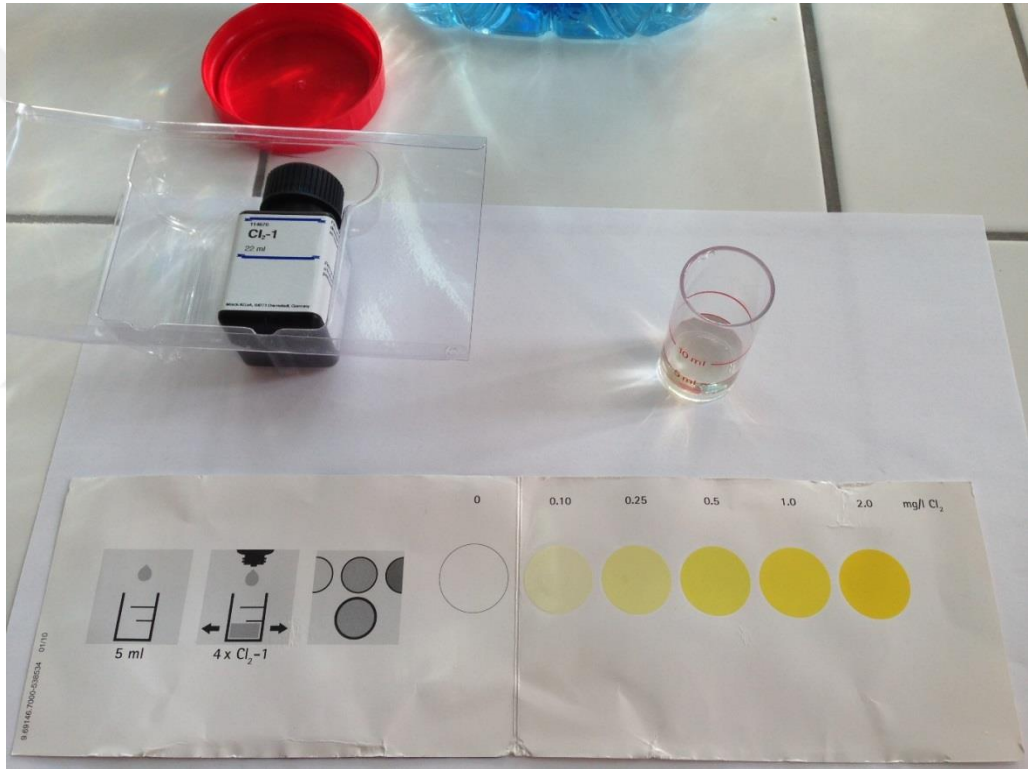


Şekil 3.10. Petrol tayini için kullanılan HORIBA firmasına ait petrol analiz cihazı

3.2. Yöntem

3.2.1. Besleme ve süzöntü üzerine yapılan analizler

Laboratuvar çalışmalarında kullanılan membranlar klordan olumsuz etkilendikleri için, öncelikle besleme olarak kullanılan şebeke suyuna Şekil 3.11’de gösterilen, Merck firmasına ait klor testi uygulanmıştır.

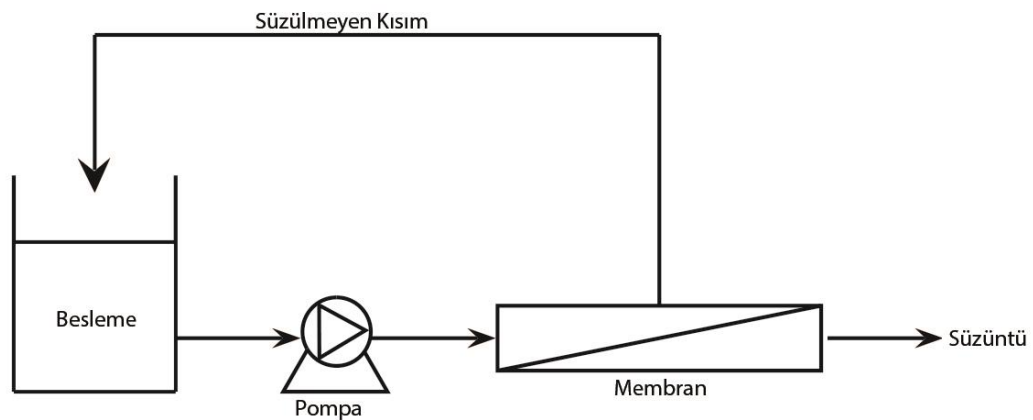


Şekil 3.11. Merck firmasına ait klor testine tabi tutulan şebeke suyu

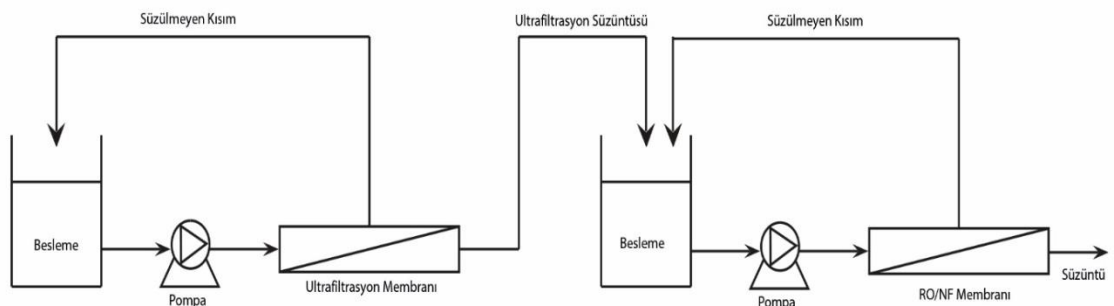
Test sonucunda elde edilen renk, kullanılan suyun, membranların çalıştırılma sınırlarının belirtildiği talimatlardaki limitlere uygun olarak 0,1 ppm’den daha az miktarda klor içerdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, kullanılan besleme şebeke suyundan elde edildiği için pH analizlerine ihtiyaç duyulmamıştır. Her iki membran filtrasyon yönteminde de aynı beslemelerden, farklı basınç değerlerinde gerekli ölçümler yapılmıştır.

3.2.2. Membran sistemlerinin çalıştırılması

Deney sistemlerinde besleme olarak süzüntü, şebeke suyu, NaCl çözeltisi ve sentetik petrollü atık su kullanılmıştır. Sistem bir saat kadar çalıştırıldıktan sonra, ilk ölçüm 10 bar basınç değerinde alınmaktadır. Daha sonra her bir basınç değerinde sistem 30 dakika çalıştırılarak 5 bar basınç artırımı uygulanmıştır. Ters osmoz membranlarda 30 bar'a, nanofiltrasyon membranlarda ise daha düşük basınç dayanımına sahip olduklarından dolayı 25 bar'a kadar çıkılmıştır. Her bir basınç değerinde giriş ve çıkış akısı kaydedilerek, iletkenlik ve toplam çözünmüş katı ölçümü yapılmıştır.



Şekil 3.12. Ön arıtımsız membran sisteminin akış şeması



Şekil 3.13. Ön arıtmılı membran sisteminin akış şeması

Düzenegin basıncı, sistem üzerindeki vanalar ile ayarlanmış ve basınca bağlı olarak akı değişmiştir. Basınç membran sisteminin giriş ve çıkışındaki basınç ölçerlerden, akı ise yine sistem üzerinde bulunan akış ölçerler üzerinden okunarak kaydedilmiştir. Membranlar kullanıldıktan sonra süzüntü ile yıkanarak geri temizlenir. Çalışmalar bittikten sonra final akısı kontrol edilmiştir. Başlangıç akısı ile final akısı arasında fark olmayışı membranda herhangi bir kirlenme olmadığını göstermektedir.

Çalışma da deney setleri besleme türlerine göre belirlenmiştir. Elde edilen değerler tablolar ve grafiklerle gösterilmiştir. Deney setlerine dair gruplama ve çalışma koşulları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Deney setleri ve çalışma koşulları

Deney Seti	Çalışma koşulları
I. Deney Seti Polonya/Szczecin şehrine ait şebeke suyunun ters osmoz ve nanofiltrasyon membranları ile arıtılması	Süzüntü 25°C’de 10 bar’dan başlanarak 5 er bar basınç artırımı ile ters osmoz için 30 bar’a nanofiltrasyon için ise 25 bar’a kadar çıkılarak arındırılır.
II. Deney Seti Laboratuvar ortamında Polonya/Szczecin şehrine ait şebeke suyu ile hazırlanan 2000 ppm’lik NaCl çözeltisinin ters osmoz ve nanofiltrasyon membranları ile arıtılması	Şebeke suyu 25°C’de 10 bar’dan başlanarak 5 er bar basınç artırımı ile ters osmoz için 30 bar’a nanofiltrasyon için ise 25 bar’a kadar çıkılarak arındırılır.
III. Deney Seti Ters osmoz ve nanofiltrasyon membranları ile elde edilen süzüntünün ters osmoz membranları ile atırılması	Çözelti 25°C’de 10 bar’dan başlanarak 5 er bar basınç artırımı ile ters osmoz için 30 bar’a nanofiltrasyon için ise 25 bar’a kadar çıkılarak arındırılır.
IV. Deney Seti Laboratuvar ortamında hazırlanan sentetik petrol çözeltisinin ultrafiltrasyon süzüntüsünün ters osmoz ve nanofiltrasyon membranları ile arıtılması	Sentetik petrol çözeltisi ultrafiltrasyon membranları ile ön arıtıma tabi tutularak petrolden arındırılır ve buradan elde edilen ultrafiltrasyon süzüntüsü 25°C’de 10 bar’dan başlanarak 5 er bar basınç artırımı ile ters osmoz için 30 bar’a nanofiltrasyon için ise 25 bar’a kadar çıkılarak arındırılır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Dört farklı besleme ile gerçekleştirilen çalışmalarda çözeltiler, nanofiltrasyon ve ters osmoz membran yöntemleri ile arıtılmış ve bu iki yöntem birbiri ile kıyaslanarak sonuçlar yorumlanmıştır. Çalışmalar besleme türlerine göre gruplandırılmış ve elde edilen veriler bu bölümde ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

4.1. Deney Seti I

Gelen şebeke suyu herhangi bir ön arıtmaya tabi tutulmadan varilde stoklanmış ve bu buradan sisteme beslenmiştir. Sistem bir saat çalıştırıldıktan sonra, ilk ölçüm 10 bar basınç değerinde alınmıştır. Daha sonra her 30 dakikada bir basınç 5 bar artırılmıştır. Nanofiltrasyon membranı basınç karşısında ters osmoz membranları kadar dayanıklı olmadığından 25 bar basınç değerine kadar çıkılmıştır. Ters osmoz membranda ise 30 bar basınç değeri üst limit olarak belirlenmiştir. Besleme sıcaklığı 25°C düzeyinde sabit tutulmaya çalışılmıştır. Soğutma işlemi için yine şebeke suyundan faydalanılan ısı değiştirici kullanılmıştır. Ters osmoz membranı ile farklı basınç değerlerinde elde edilen veriler Çizelge 4.1’de, nanofiltrasyon membranı ile elde edilen veriler ise Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Şebeke suyunun BW30 ters osmoz membran ile arıtılması sonucunda elde edilen veriler

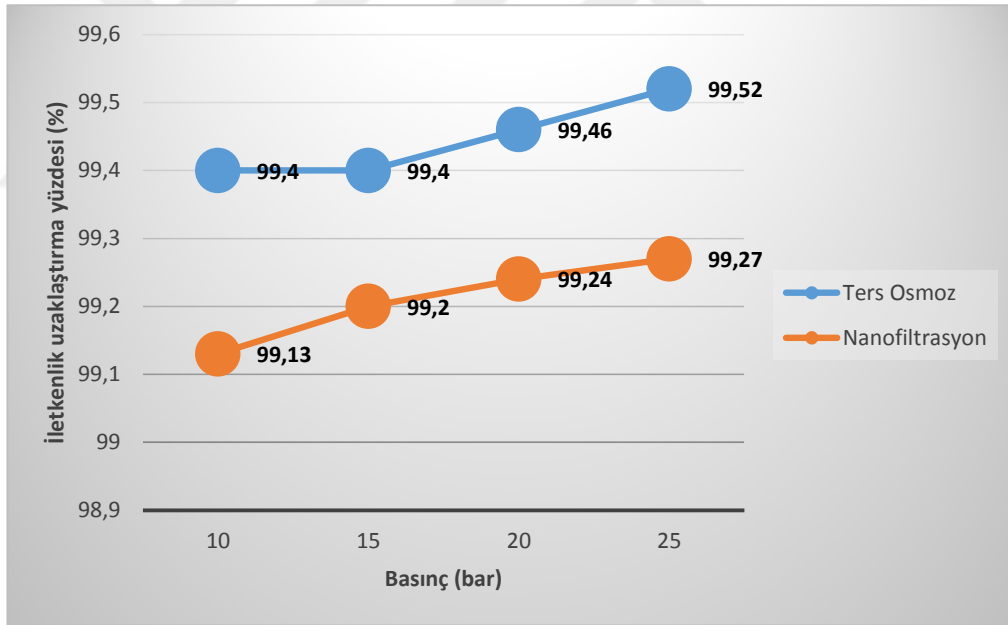
BW30

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Besleme Akısı (L/h)	Besleme iletkenliği (µs/cm)	Beslemedeki TÇK (ppm)	Süzüntü Akısı (L/m ² *h)	Süzüntü iletkenliği (µs/cm)	Süzüntüdeki TÇK (ppm)	iletkenlik çin Uzaklaşım (%)	TÇK için Uzaklaşım a (%)
25	10	668	603,8	411,1	68	3,63	2,29	99,4	99,44
25	15	668	608,5	415,8	98	3,6	2,31	99,4	99,44
25	20	660	608,5	414,9	120	3,3	2,08	99,46	99,5
24,9	25	635	604,1	411,2	145	2,89	1,85	99,52	99,55
25	30	615	601,1	409,5	165	2,69	1,69	99,55	99,59

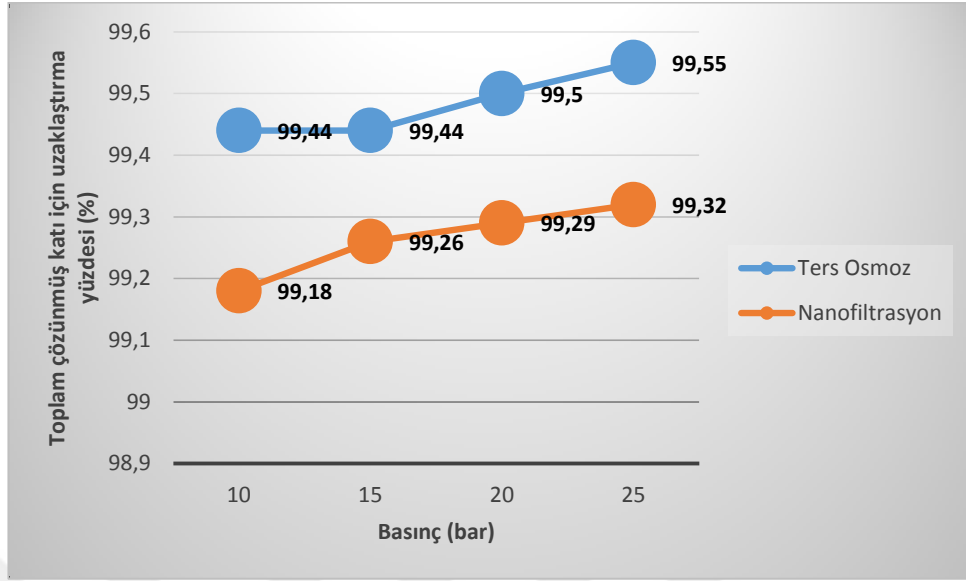
Çizelge 4.2. Şebeke suyunun NF90 nanofiltrasyon membranı ile arıtılması sonucunda elde edilen veriler

NF90

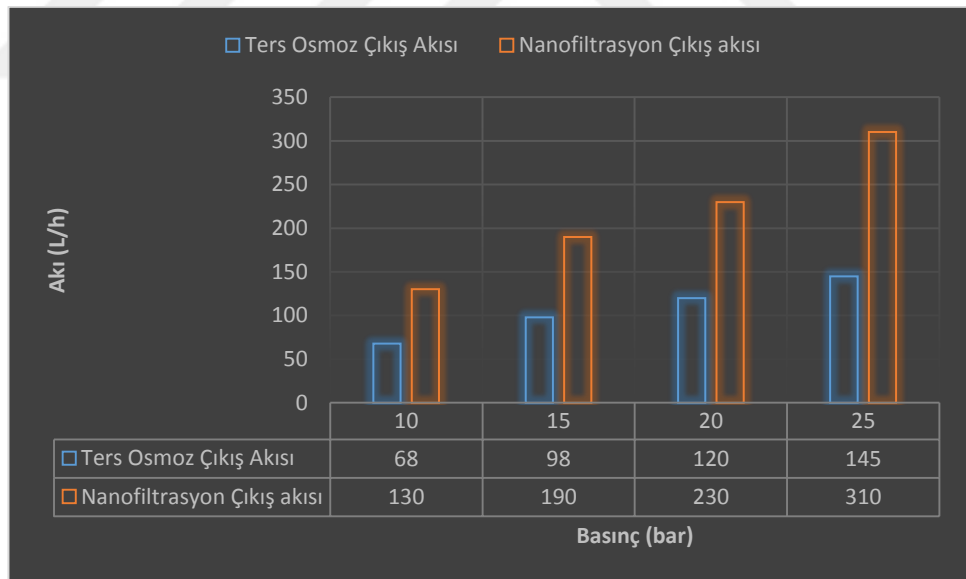
Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Besleme Akısı (L/h)	Besleme iletkenliği (µs/cm)	Beslemedeki TÇK (ppm)	Süzüntü Akısı (L/m ² *h)	Süzüntü iletkenliği (µs/cm)	Süzüntüdeki TÇK (ppm)	iletkenlik için Uzaklaştırma (%)	TÇK için Uzaklaştırma (%)
25,1	10	650	596,4	406,2	130	5,18	3,32	99,13	99,18
25	15	630	574,1	388,8	190	4,55	2,87	99,2	99,26
24,9	20	620	574,6	388,2	230	4,35	2,75	99,24	99,29
25	25	650	543,5	367,5	310	3,95	2,49	99,27	99,32



Şekil 4.1. Şebeke suyu için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen iletkenlik uzaklaştırma yüzdeleri



Şekil 4.2. Şebeke suyu için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen toplam çözünmüş katı (TÇK) uzaklaştırma yüzdeleri



Şekil 4.3. Şebeke suyu için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen çıkış akıları

Veriler ve grafikler incelendiğinde bu iki membran filtrasyon yönteminin uzaklaştırmaları arasında yaklaşık olarak yüzde %0,03'lük bir fark gözlenmektedir. Bunun yanında süzöntü çıkış akıları incelendiğinde ise yaklaşık olarak iki kata yakın bir

fark söz konusudur. Çıkış akıları ve uzaklaştırma oranları, basınç artışı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Ters osmoz membranı ile 25 bar basınç değerinde %99,52'lik bir uzaklaştırma elde edilmiştir. Bu değer üreticinin belirtmiş olduğu membran özelliği ile tamamen uyum göstermektedir.

4.2. Deney Seti II

Şebeke suyu kullanılarak laboratuvar ortamında 2000 ppm'lik NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti herhangi bir ön arıtıma tabi tutulmadan hazırlandığı varilden sisteme beslenmiştir. Sistem bir saat çalıştırıldıktan sonra, 10 bar basınç değerinde ilk ölçüm alınmıştır. Daha sonra her yarım saatte basınç 5 bar artırılmıştır. Nanofiltrasyon membranında maksimum 25 bar basınç değerine, ters osmoz membranda ise 30 bar basınç değerine kadar çıkılmıştır. Besleme sıcaklığı 25°C düzeyinde sabit tutulmaya çalışılmıştır. Motorun uzun süre çalışmasından kaynaklanan ısı artışı önlemek için yine şebeke suyundan faydalanan ısı değiştirici kullanılmıştır. Ters osmoz membranı ile farklı basınç değerlerinde elde edilen veriler Çizelge 4.3'de, nanofiltrasyon membranı ile elde edilen veriler ise Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. 2000 ppm'lik NaCl çözeltisinin BW30 ters osmoz membranı ile arıtılması sonucunda elde edilen veriler

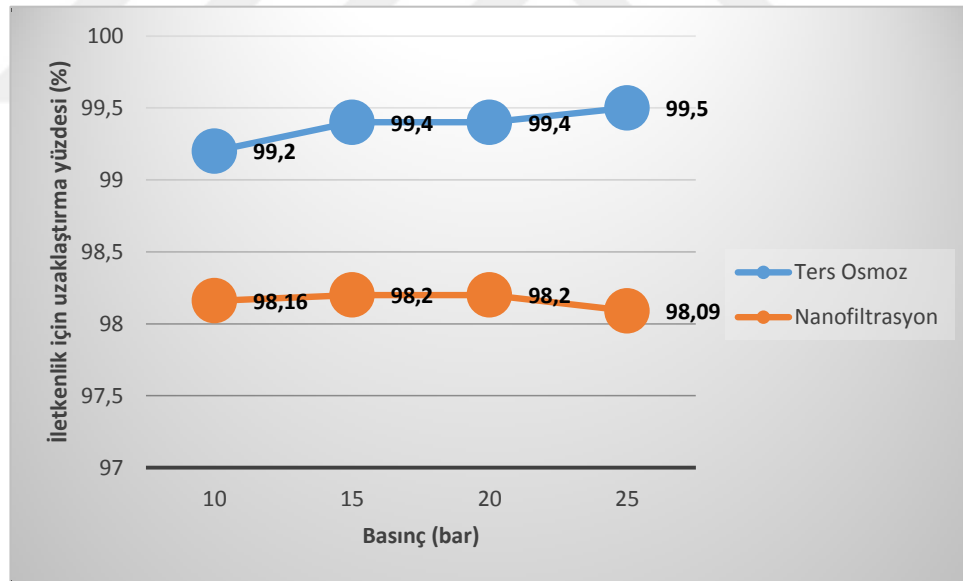
BW30

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Besleme Akısı (L/h)	Besleme İletkenliği (µs/cm)	Beslemedeki TÇK (ppm)	Süzüntü Akısı (L/m ² *h)	Süzüntü İletkenliği (µs/cm)	Süzüntüdeki TÇK (ppm)	İletkenlik için Uzaklaştırma (%)	TÇK için Uzaklaştırma (%)
25,2	10	673	3783	1970	53	29,4	13,71	99,2	99,3
24,9	15	655	3796	1972	85	22,2	10,34	99,4	99,4
24,3	20	630	3758	1955	110	18,88	8,8	99,4	99,5
25,4	25	605	3745	1936	135	17,8	8,28	99,5	99,5
25,1	30	575	3735	1939	155	17,08	7,95	99,5	99,5

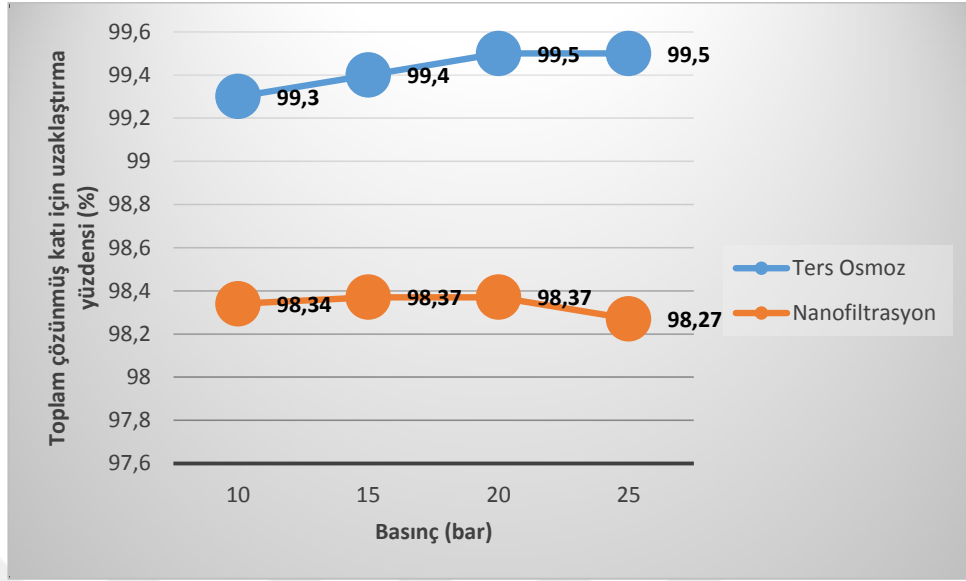
Çizelge 4.4. 2000 ppm'lik NaCl çözeltisinin NF90 nanofiltrasyon membranı ile arıtılması sonucunda elde edilen veriler

NF90

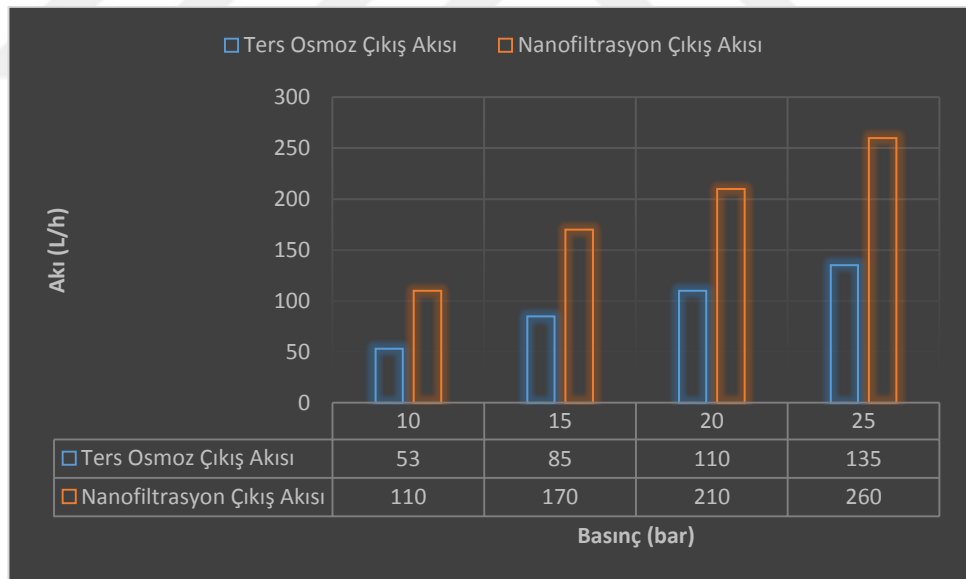
Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Besleme Akısı (L/h)	Beslemede iletkenlik (µs/cm)	Beslemedeki TÇK (ppm)	Süzüntü Akısı (L/m ² *h)	Süzüntüdeki iletkenlik (µs/cm)	Süzüntüdeki TÇK (ppm)	iletkenlik için Uzaklaştırma (%)	TÇK için Uzaklaştırma (%)
24,9	10	610	3671	1905	110	67,37	31,55	98,16	98,34
25,1	15	570	3583	1852	170	64,37	30,12	98,2	98,37
24,7	20	570	3354	1734	210	60,23	28,18	98,2	98,37
25,1	25	560	3291	1700	260	62,81	29,4	98,09	98,27



Şekil 4.4. NaCl çözeltisi için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen iletkenlik uzaklaştırma yüzdeleri



Şekil 4.5. NaCl çözeltisi için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen toplam çözünmüş katı (TÇK) uzaklaştırma yüzdeleri



Şekil 4.6. NaCl çözeltisi için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen çıkış akıları

Veriler ve grafikler incelendiğinde NaCl çözeltisinin besleme olarak kullanıldığı durumda, yani 3671 $\mu\text{s/cm}$ iletkenlik ve 1970 ppm'lik toplam çözünmüş katı içeren çözelti de bu iki yönteminin uzaklaştırmaları arasında yaklaşık olarak yüzde %1,5'lik

bir fark gözlenmektedir. Fakat süzöntü çıkış akıları incelendiğinde ise arada yine iki kata yakın bir farkın söz konusu olduğu görülmektedir. Bununla birlikte yine çıkış akıları ve uzaklaştırma oranları, basınç artışı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Ters osmoz membranı BW30 25 bar basınç değerinde üretici firma tarafından belirtilen stabilize tuz uzaklaştırma oranı olan %99,5 değerine ulaşmıştır.

4.3. Deney Seti III

Daha yüksek derecede saf su elde etmek için şebeke suyu çift aşamalı membran filtrasyonuna tabi tutulmuştur. Çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz sistemleri ile şebeke suyu saflaştırılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ters osmoz membranında besleme olarak ters osmoz süzöntüsü ve nanofiltrasyon süzöntüsü kullanılmış, iki süzöntüde ters osmoz membranında aynı basınç değerlerinde arıtılmıştır. Besleme sıcaklığı 25°C’de sabit tutulmuştur. İki besleme türü içinde ters osmoz membranı ile 30 bar basınç değeri üst sınır olarak tutulmuştur. İlk ölçümler 10 bar basınç değerinde alındıktan sonra, her yarım saatte 5 bar basınç artırımına gidilmiştir. Bu iki farklı besleme ile gerçekleştirilen ters osmoz membran filtrasyonuna dair veriler Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Şebeke suyunun çift kademeli BW30 ters osmoz membranı ile arıtılması sonucu elde edilen veriler

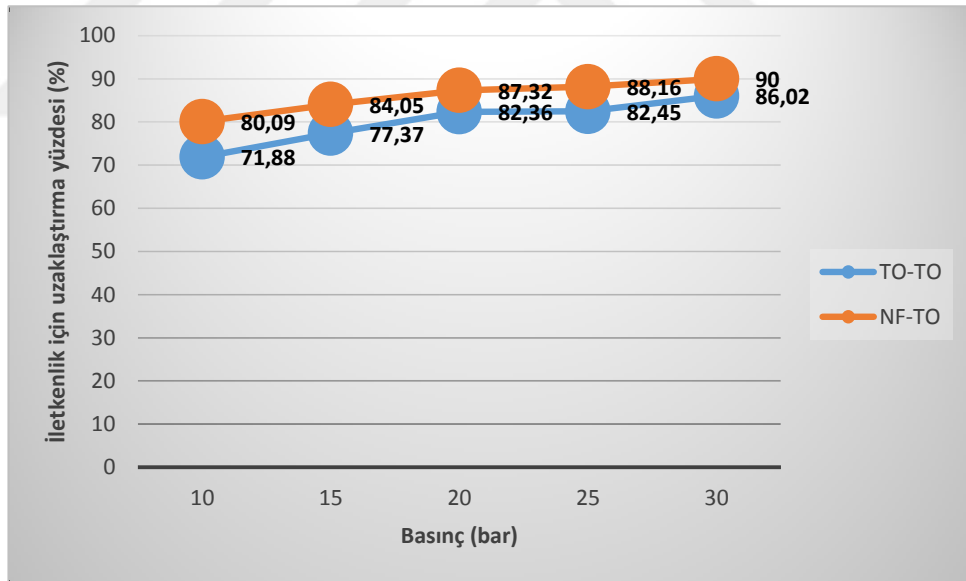
BW30 - BW30

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Besleme Akısı (L/h)	Beslemeye iletkenlik (µs/cm)	Beslemedeki TÇK (ppm)	Süzöntü Akısı (L/m ² *h)	Süzöntüdeki iletkenlik (µs/cm)	Süzöntüdeki TÇK (ppm)	iletkenlik için Uzaklaştırma (%)	TÇK için Uzaklaştırma (%)	Süzöntü özdirinci (kΩ)	Toplam Organik Karbon (mg/L)
25,1	10	655	6,01	3,78	75	1,69	1,04	71,88	72,48	578,1	0
24,9	15	630	6,23	3,93	100	1,41	0,86	77,37	78,12	695,9	0,056
25	20	545	7,03	4,43	135	1,24	0,75	82,36	83,07	790,8	0,154
25,1	25	525	6,44	4,06	155	1,13	0,69	82,45	83	862	
25,1	30	500	7,76	4,89	180	1,08	0,66	86,02	86,5	900,6	0,081

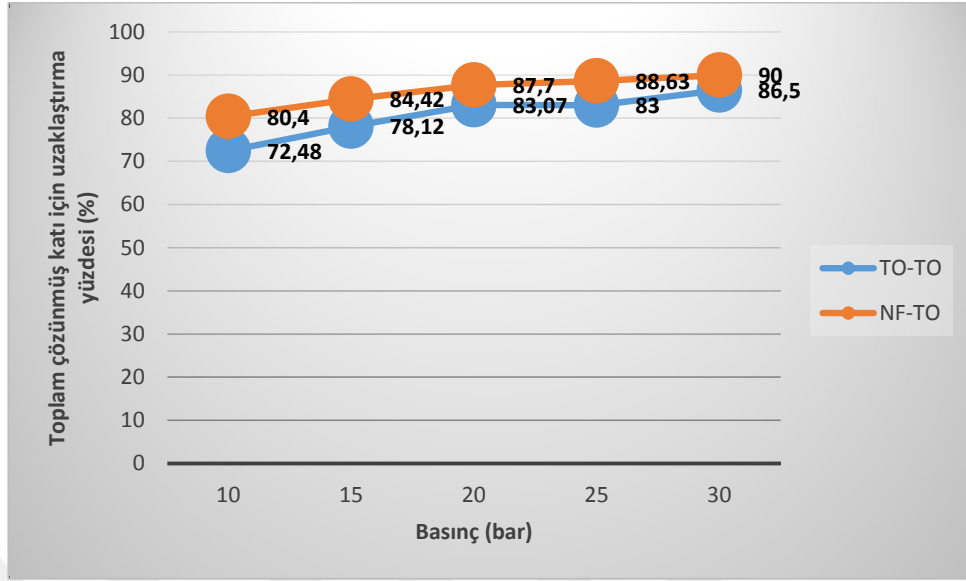
Çizelge 4.6. Nanofiltrasyon ile arıtılan şebeke suyunun besleme olarak kullanıldığı ters osmoz filtrasyonu sonucunda elde edilen veriler

NF90 – BW30

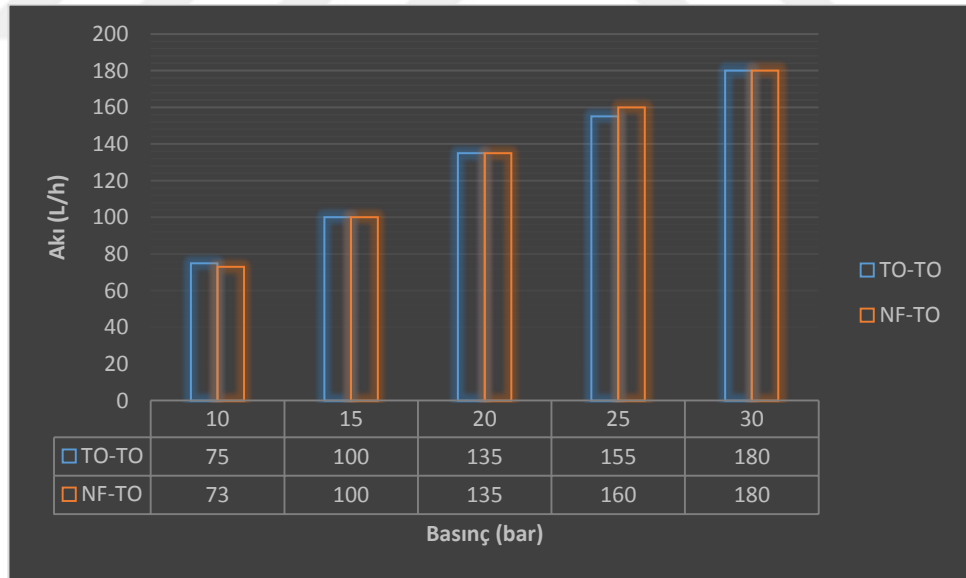
Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Besleme Akısı (L/h)	Beslemeye iletkenlik (µs/cm)	Beslemedeki TÇK (ppm)	Süzüntü Akısı (L/m ² *h)	Süzüntüdeki iletkenlik (µs/cm)	Süzüntüdeki TÇK (ppm)	İletkenlik için Uzaklaştırma (%)	TÇK için Uzaklaştırma (%)	Süzüntü öz direnci (kΩ)	Toplam Organik Karbon (mg/L)
25	10	643	11,05	6,99	73	2,2	1,37	80,09	80,4	443,4	0,123
25,1	15	580	11,66	7,38	100	1,86	1,15	84,05	84,42	527,9	0,037
25	20	555	12,7	8,05	135	1,61	0,9	87,32	87,7	607,7	0,017
25	25	540	12,08	7,65	160	1,43	0,87	88,16	88,63	687,2	
24,9	30	510	12,71	8,04	180	1,27	0,78	90	90	770,3	0



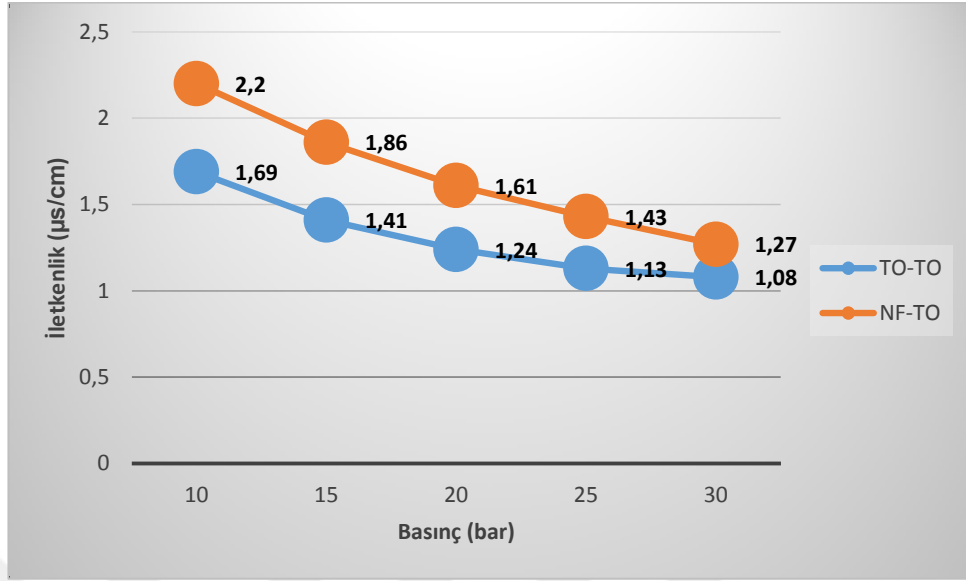
Şekil 4.7. Şebeke suyunun çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran sistemleri ile arıtılmasından elde edilen iletkenlik uzaklaştırma yüzdeleri



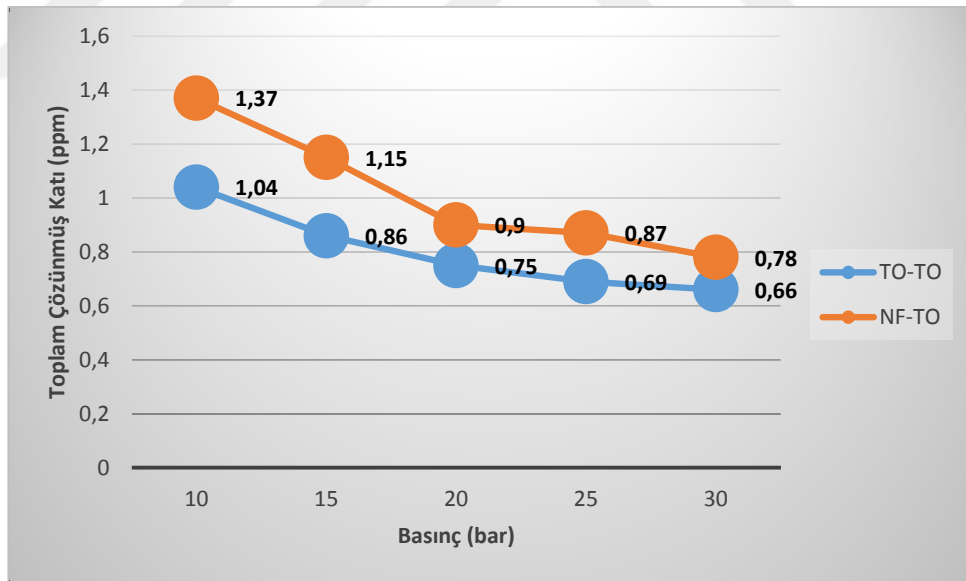
Şekil 4.8. Şebeke suyunun çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran sistemleri ile arıtılmasından elde edilen toplam çözünmüş katı (TÇK) uzaklaştırma yüzdeleri



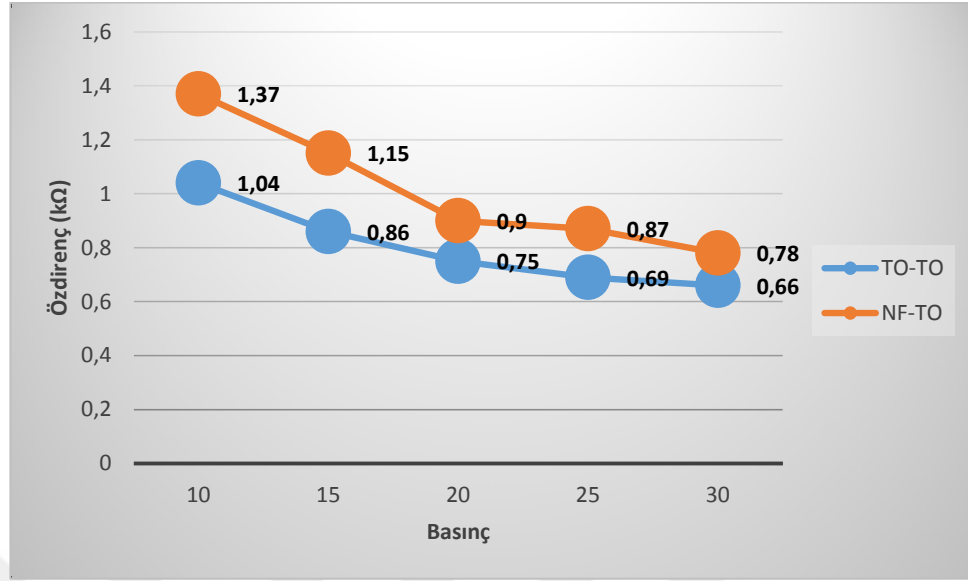
Şekil 4.9. Çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran filtrasyonlarının çıkış akıları



Şekil 4.10. Çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran filtrasyonlarının süzöntü iletkenlikleri



Şekil 4.11. Çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran filtrasyonlarının süzöntülerindeki toplam çözünmüş katı miktarı



Şekil 4.12. Çift kademeli ters osmoz ve nanofiltrasyon – ters osmoz membran filtrasyonlarının süzöntü özdirenci

Elde edilen veri ve grafikler incelendiğinde çift aşamalı membran uygulamalarında çift kademeli ters osmoz membranın uzaklaştırma oranının diğer deney setlerinin aksine daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni kullanılan beslemenin yine bir ters osmoz membran süzöntüsü olmasından dolayı daha saf olmasıdır. İlk olarak nanofiltrasyon uygulanan beslemede ise safsızlık daha yüksek olduğundan dolayı, ikinci aşamalara bakıldığında nanofiltrasyon süzöntüsü ile beslenen ters osmoz membran süzöntüsünün uzaklaştırma oranı daha yüksektir. İki süzöntüde tekrar ters osmoz membranla saflaştırıldığı için çıkış akıları arasında çok az bir fark mevcuttur. Bununla birlikte su sınıflandırma parametrelerinde sıklıkla kullanılan özdirenç, toplam çözünmüş katı ve toplam organik karbon değerlerine bakıldığında, çift kademeli ters osmoz membran yönteminin yüksek saflıkta su üretimi için daha etkili olduğu görülmektedir.

4.4. Deney Seti IV

Laboratuvar ortamında şebeke suyu ile hazırlanan sentetik petrol çözeltisi, ultrafiltrasyon membranı ile ön arıtıma tutularak petrolden arındırılmıştır. Ultrafiltrasyondan geçen süzöntü alınarak ters osmoz ve nanofiltrasyon membranları

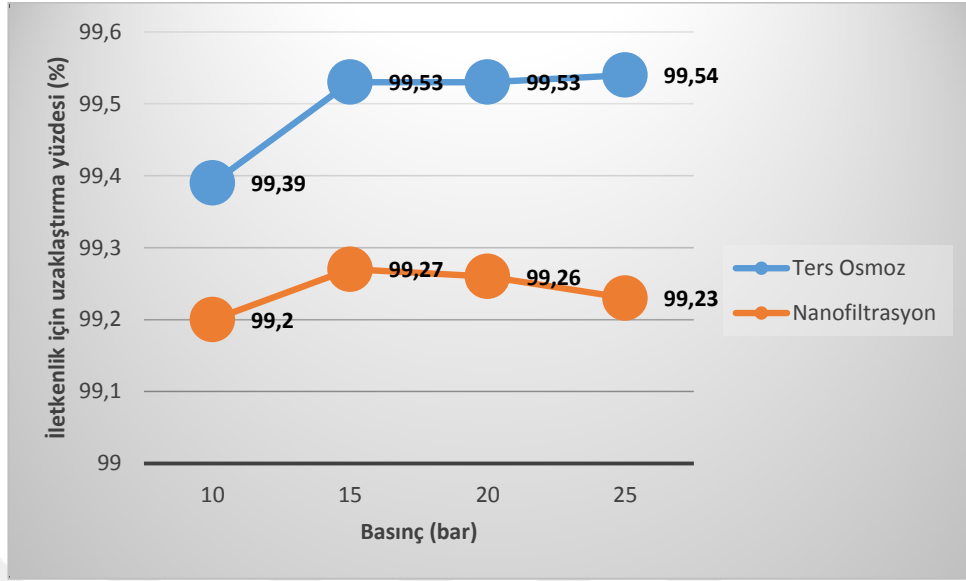
için besleme olarak kullanılmıştır. Besleme sıcaklığı diğer deney gruplarında olduğu gibi 25°C’de sabit tutulmuştur. Yine diğer deney setlerinde de olduğu gibi ters osmoz membran sisteminde maksimum basınç 30 bar, nanofiltrasyon membran sisteminde ise 25 bar olarak belirlenmiştir. Ultrafiltrasyon süzütüsünün besleme olarak kullanıldığı ters osmoz ve nanofiltrasyon membran sistemlerine dair elde edilen veriler Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Ultrafiltrasyon ile arıtılan şebeke suyunun besleme olarak kullanıldığı ters osmoz filtrasyonu sonucunda elde edilen veriler

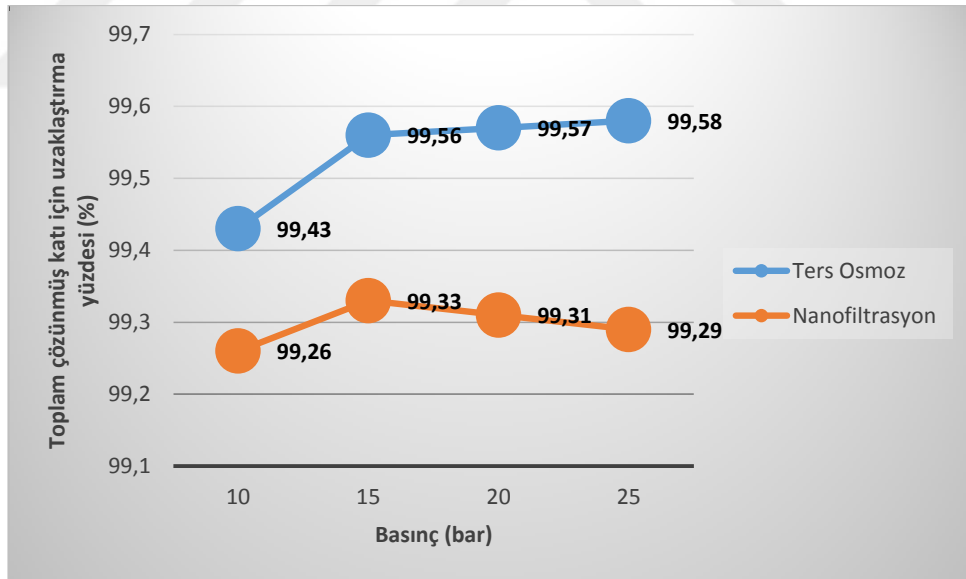
BW30										
Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Besleme Akısı (L/h)	Beslemede iletkenlik (µs/cm)	Beslemedeki TÇK (ppm)	Süzüntü Akısı (L/m ² *h)	Süzüntüdeki iletkenlik (µs/cm)	Süzüntüdeki TÇK (ppm)	iletkenlik için Uzaklaştırma (%)	TÇK için Uzaklaştırma (%)	Süzüntü özdirinci (kΩ)
25	10	630	574,4	389,4	60	3,51	2,2	99,39	99,43	278,4
24,9	15	620	567,1	384,1	100	2,69	1,69	99,53	99,56	362,2
25	20	570	565,1	382,3	120	2,65	1,66	99,53	99,57	365,8
25	25	540	547,5	370,6	150	2,51	1,55	99,54	99,58	392,4
25,1	30	480	541,6	366,1	170	2,45	1,55	99,55	99,58	395,1

Çizelge 4.8. Ultrafiltrasyon ile arıtılan şebeke suyunun besleme olarak kullanıldığı nanofiltrasyon membran arıtımı sonucunda elde edilen veriler

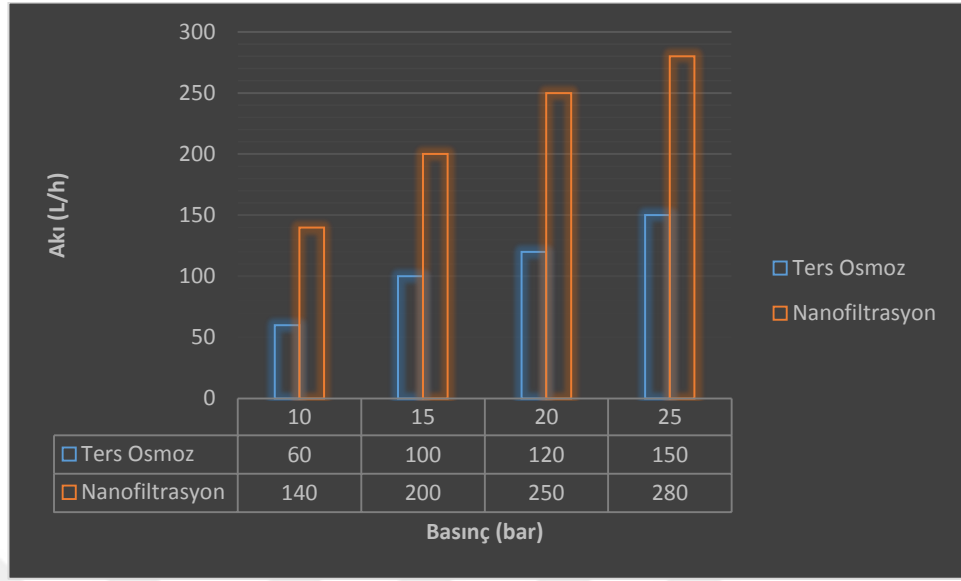
NF90										
Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Besleme Akısı (L/h)	Beslemede iletkenlik (µs/cm)	Beslemedeki TÇK (ppm)	Süzüntü Akısı (L/m ² *h)	Süzüntüdeki iletkenlik (µs/cm)	Süzüntüdeki TÇK (ppm)	iletkenlik için Uzaklaştırma (%)	TÇK için Uzaklaştırma (%)	Süzüntü özdirinci (kΩ)
24,9	10	660	598,1	407,1	140	4,79	3,01	99,2	99,26	204,3
25,1	15	640	583,5	396,8	200	4,23	2,67	99,27	99,33	231,2
25,1	20	620	535,7	361,7	250	3,96	2,49	99,26	99,31	246,5
24,9	25	600	519,5	350,8	280	3,98	2,5	99,23	99,29	245,2



Şekil 4.13. Ultrafiltrasyon süzütüsünün besleme olarak kullanıldığı ters osmoz ve nanofiltrasyon membran sistemlerinin iletkenlik uzaklaştırma yüzdeleri



Şekil 4.14. Ultrafiltrasyon süzütüsünün besleme olarak kullanıldığı ters osmoz ve nanofiltrasyon membran sistemlerinin toplam çözünmüş katı (TÇK) uzaklaştırma yüzdeleri

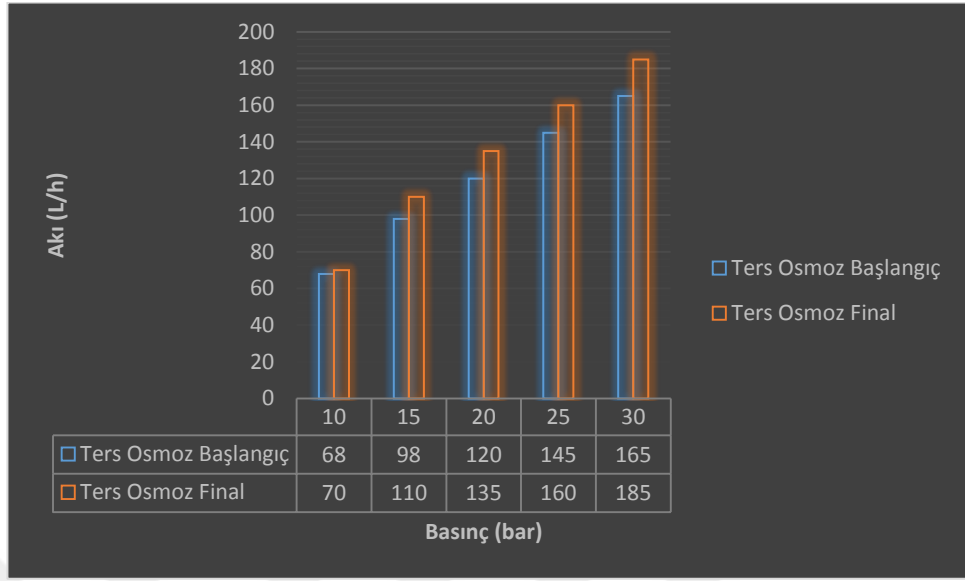


Şekil 4.15. Ultrafiltrasyon süzöntüsü için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri ile elde edilen çıkış akıları

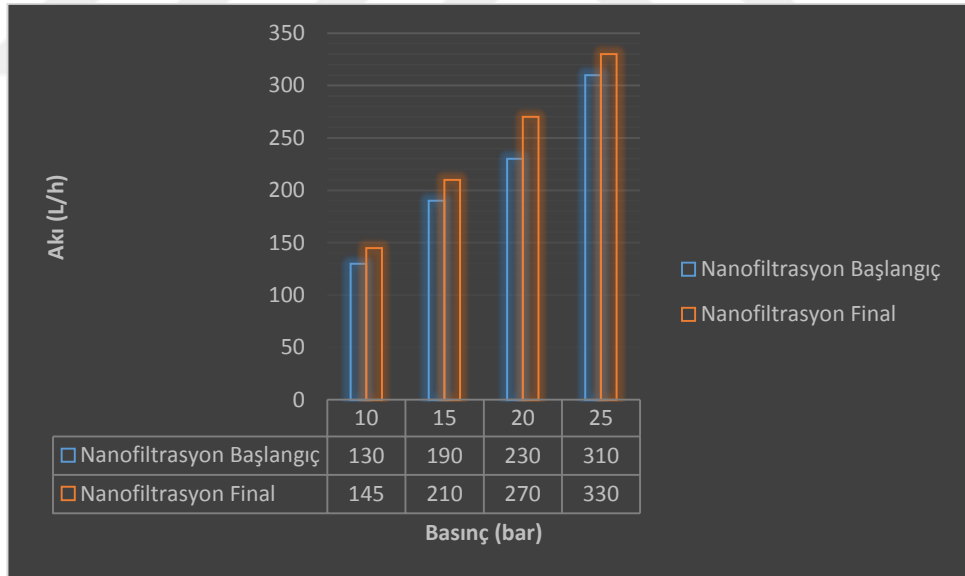
Bu deney setinde de diğer deney setlerinde olduğu gibi uzaklaştırma oranları arasında yaklaşık %0,3'lük az bir fark mevcuttur, fakat çıkış akıları ise neredeyse iki kat farketmektedir. Bununla birlikte yine basıncın artması ile birlikte uzaklaştırma oranları ile akılar artmış ve ters osmoz için üretici tarafından verilen %99,5 uzaklaştırma seviyesine ulaşılmıştır.

4.5. Kirliliğin Kontrolü

Deney setlerinin tamamlandıktan sonra membranların final akıları ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerler Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 gösterilmiştir. Final akılarının başlangıç akılarından düşük olmaması iyi kalitede besleme kullanıldığından dolayı membranlarda kirlenme meydana gelmediğini göstermektedir.



Şekil 4.16. Deney setlerinin tamamlanmasının ardından ölçülen ters osmoz membran final akısı ve membranın başlangıç akısı



Şekil 4.17. Deney setlerinin tamamlanmasının ardından ölçülen nanofiltrasyon membran final akısı ve membranın başlangıç akısı

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Dünya üzerinde günlük kullanıma uygun durumdaki su kıtlığının yakın geleceğin en büyük sorunlarından biri olacağının öngörülmesi bu çalışmanın çıkış noktası olmuştur. Su arıtımı için yöntem olarak membran filtrasyonunun seçilmesinde, bu teknolojinin ek kimyasal maddelere ihtiyaç duymaması, hacim olarak çok fazla yer kaplamaması, çevre dostu olması, otomasyon sistemleri ile uyumlu olması, ekonomik olması, arıttığı suyun kalitesi, uzun kullanım ömrü gibi avantajları etkili olmuştur [64]. Gelişen teknolojiye paralel olarak membran filtrasyonlarının da kullanım alanları genişlemiştir. Bu teknolojinin kimya, biyokimya, farmakoloji, kağıt, su vb. birçok alanda kullanılmaya başlanması ile membran üretimine dair araştırmalar ve üretici firmalar arasındaki rekabet artmış, bu da membran fiyatlarına olumlu yansımıştır. Bununla birlikte düşük operasyon basınçlarında ayırmanın mümkün hale gelmesi, bu teknolojiyi daha ekonomik ve çevreci bir hale getirmiştir [65]. Membran teknolojisi son yıllarda, su üretimi için klasik tekniklere oranla daha yüksek bir artış göstermiştir [66]. Membran filtrasyon teknolojisi ile su üretimi denince akla ilk gelen teknoloji bu alanda en yaygın kullanıma sahip olan ters osmoz membran filtrasyonu olmasına rağmen [67], son zamanlarda gelişen teknoloji ve üretim teknikleri ile nanofiltrasyon membran filtrasyonu düşük işlem basıncı ve inorganik iyonları ayrıştırması ile ters osmoz yöntemine karşı ekonomik bir rakip haline gelmiştir. Gösterdiği bu gelişimden sonra nanofiltrasyon membranları ekonomik yönleri nedeniyle, ters osmoz membranlarına alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır [68].

Bu çalışmada da saf su üretimi için ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemleri seçilerek bu iki yöntem incelenmiş ve birbiri ile kıyaslanmıştır. Besleme türüne bağlı olarak ultrafiltrasyon yöntemi de ön arıtma amaçlı kullanılmıştır. Deney yapılmadan önce membrana zarar vermemek için beslemenin içerdiği klor miktarı tayin edilerek uygun olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra bütün deneyler membranların kullanıcı kitapçığında belirtilen sınırlar altında gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen veriler incelendiğinde deneylerde kullanılan Dow Filmtec firmasına ait NF90 - 2540 nanofiltrasyon membranının uzaklaştırma oranlarında, aynı firmanın BW30 - 2540 ters osmoz membranları ile arasında %0,3 - %1,5'lik bir fark olduğu, TOK oranlarında ve çıkış akısında ise bu membrandan çok daha önde olduğu görüldü. Her iki sistemde de aynı pompa kullanıldığından dolayı her iki sistemde aynı enerjiyi harcarken, nanofiltrasyon membranı kullanıldığında, ters osmoz membran ile üretilenden yaklaşık olarak iki kat fazla üretim elde edilmiştir. Bu da iletkenlik, özdirenç ve TÇK'da görülen %0,3 - %1,5 farkın ihmal edilebileceği durumlarda, nanofiltrasyon membran yöntemi ile iki kat daha ekonomik üretim yapılabileceğini göstermektedir.

Membran sistemlerinde kullanılan pompa saatte 2,2 kW enerji harcamaktadır. Bununla birlikte 20 bar basınç değerinde ters osmoz için çıkış akısının 120 L/h, nanofiltrasyon için ise 250 L/h olduğu belirlenmiştir. Laboratuvarında distile su üretimi için kullanılan distilasyon cihazının ise çıkış akısı saatte 5 L/h iken, 7,8 kWh enerji harcamaktadır. Distilasyon cihazı ile üretilen suyun elektriksel iletkenliği ise ters osmoz membran sistemi ile üretilen suyun elektriksel iletkenliğinden sadece 0,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ daha düşüktür. Elde edilen bu veriler her iki membran sisteminde distilasyon cihazına kıyasla çok daha ekonomik olduğunu göstermektedir. Her iki sistemin kuruluş maliyeti göz önüne alındığında, membran filtrasyon sistemleri, distilasyon cihazlarına kıyasla çok daha kısa sürede kâra geçmektedir.

Bütün deney setleri tamamlandıktan sonra membranların çıkış akıları ölçüldüğünde başlangıç akıları ile aralarında fark olmadığı görülmektedir. Bu da yapılan çalışmalarda membranlarda herhangi bir kirlenme meydana gelmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak;

1. Bütün deneyler maksimum çalıştırma sınırlarının altında gerçekleştirilmiştir. (Basınç ve sıcaklık)

2. Membran teknolojisi ile (RO&NF) saf su üretimi, distilasyon cihazı ile üretime kıyasla çok daha ekonomiktir.
3. Elde mevcut membran teknolojisi ile apirojenik dereceye kadar saf su üretebilmiştir. (Daha üst dereceler için iyon değiştirici gibi ek teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır.)
4. Ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemlerinde uzaklaştırma seviyerleri arasındaki fark %0,3 ile %1,5 arasında değişmektedir.
5. Ters osmoz ve nanofiltrasyon sistemleri aynı oranda enerji harcamasına rağmen, nanofiltrasyon 1,86 – 2,33 kat daha fazla akıya sahiptir. Bu nedenle nanofiltrasyon yöntemi çok daha ekonomik ve kullanışlıdır.
6. Membranların başlangıç ve final akılarında bir değişim söz konusu değildir. Bu da membranda iyi kalitede besleme kullanıldığından dolayı, herhangi bir kirlenme meydana gelmediğini göstermektedir.

KAYNAKÇA

- [1]. Melo, M., Schluter, H., Ferreira, J., Magda, R., Junior, A., de Aquino, O., 2010. Advanced performance evaluation of a reverse osmosis treatment for oilfield produced water aiming reuse. *Desalination*, 250(3), 1016 - 1018.
- [2]. Rijsberman, F. R., 2006. Water scarcity: Fact or fiction?. *Agricultural Water Management*, 80(1 - 3), 5 - 22.
- [3]. Falkenmark, M., 1989. The Massive Water Scarcity Now Threatening Africa - Why Isn't It Being Addressed. *Ambio*, 18(2), 112 - 118.
- [4]. Güler, Ç., 1997. Su kalitesi. *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*.
- [5]. UNICEF. 2008 UNICEF Handbook on Water Quality.
- [6]. Öktem A. ve Aksoy A., 2014. Türkiye'nin Su Riskleri Raporu.
- [7]. Quist - Jensen, C. A., Macedonio, F., Drioli, E., 2015. Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse. *Desalination*, 364, 17 - 32.
- [8]. Ambashta, R. D., and Sillanpaa, M., 2010. Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1 - 3), 38 - 49.
- [9]. Hamby, D. M., 1996. Site remediation techniques supporting environmental restoration activities - A review. *Science of the Total Environment*, 191(3), 203 - 224.
- [10]. Burkhard, R., Deletic, A., Craig, A., 2000. Techniques for water and wastewater management: a review of techniques and their integration in planning. *Urban Water*, 2(3), 197 - 221.
- [11]. Dabrowski, A., 2001. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1 - 3), 135 - 224.
- [12]. Pollard, S. J. T., Thompson, F. E., Mcconnachie, G. L., 1995. Microporous Carbons from Moringa - Oleifera Husks for Water - Purification in Less - Developed - Countries. *Water Research*, 29(1), 337 - 347
- [13]. Qu, J. H., 2008. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences - China*, 20(1), 1 - 13.
- [14]. Reschke, G. and Gelbin, D., 1982. Application of Adsorption for Water - Purification - a Literature - Review. *Chemische Technik*, 34(3), 114 - 120.
- [15]. Kim, J. W., Moon, H. M., Tung, S., Lee, H. H., 2009. Highly Effective Bacterial Removal System Using Carbon Nanotube Clusters. 2009 4th Ieee International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, Vols 1 and 2, 1062 - 1064.
- [16]. Delgado, A. N., Periago, E. L., Viqueira, F. D., 1995. Vegetated Filter Strips for Waste - Water Purification - a Review. *Bioresource Technology*, 51(1), 13 - 22.
- [17]. Rai, P. K., 2009. Heavy Metal Phytoremediation from Aquatic Ecosystems with Special Reference to Macrophytes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(9), 697 - 753.
- [18]. Kadam, A. M., Oza, G. H., Nemade, P. D., Shankar, H. S., 2008. Pathogen removal from municipal wastewater in Constructed Soil Filter. *Ecological Engineering*, 33(1), 37 - 44.

- [19]. Simpson, D. R., 2008. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Research*, 42(12), 2839 - 2848.
- [20]. Grimm, J., Bessarabov, D., Sanderson, R., 1998. Review of electro - assisted methods for water purification. *Desalination*, 115(3), 285 - 294.
- [21]. Lecloux, A.J., 1999. Chemical, biological and physical constrains in catalytic reduction processes for purification of drinking water. *Catalysis Today*, 53(1), 23 - 34.
- [22]. Li, D.P. and Qu J.H., 2009. The progress of catalytic technologies in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences - China*, 21(6), 713 - 719.
- [23]. Oren, Y., 2008. Capacitive delonization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review). *Desalination*, 228(1 - 3), 10 - 29.
- [24]. Pintar, A., 2003. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. *Catalysis Today*, 77(4), 451 - 465.
- [25]. Pirkanniemi, K. and Sillanpaa M., 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48(10), 1047 - 1060.
- [26]. Vidal, A., 1997. Developments in solar photocatalysis for water purification (vol 36, pg 2593, 1997). *Chemosphere*, 37(2), 387 - 387.
- [27]. Weng, Y. H., Li, K. C., Chaung - Hsieh, L. H., Huang, C. P., 2006. Removal of humic substances (HS) from water by electro - microfiltration (EMF). *Water Research*, 40(9), 1783 - 1794.
- [28]. Yavuz, C. T., Prakash, A., Mayo, J. T., Colvin, V. L., 2009. Magnetic separations: From steel plants to biotechnology. *Chemical Engineering Science*, 64(10), 2510 - 2521.
- [29]. Pikaev, A.K., 2000. Current status of the application of ionizing radiation to environmental protection: I. Ionizing radiation sources, natural and drinking water purification (a review). *High Energy Chemistry*, 34(1), 1 - 12.
- [30]. Al - Bastaki, N. and A. Abbas, 2001. Use of fluid instabilities to enhance membrane performance: a review. *Desalination*, 136(1 - 3), 255 - 262.
- [31]. Khan, S. J., Murchland, D., Rhodes, M., Waite, T. D., 2009. Management of Concentrated Waste Streams from High - Pressure Membrane Water Treatment Systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(5), 367 - 415.
- [32]. Bechhold, H., 1907. Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 13(32), 527 - 533.
- [33]. Elford, W., 1937. Principles governing the preparation of membranes having graded porosities. The properties of "gradocol" membranes as ultrafilters. *Transactions of the Faraday Society*, 33, 1094 - 1104.
- [34]. Zsigmondy, R. and Bachmann W., 1918. Ueber neue filter. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 103(1), 119 - 128.
- [35]. Ferry, J.D., 1936. Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration. *Chemical reviews*, 18(3), 373 - 455.
- [36]. Richard, W. B., 2004. Membrane technology and applications 2 nd Edition. John Wiley & Sons Ltd, 535 p, California, USA.
- [37]. Sidney, L. and Srinivasa., 1963. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *Saline Water Conversion - II*, 117 - 132

- [38]. Kolff, W., Berk, H., WELLE, N. M., Ley, A., Dijk, E., Noordwijk, J., 1944. The artificial kidney: a dialyser with a great area. *Acta Medica Scandinavica*, 117(2), 121 - 134.
- [39]. Henis, J.M. and Tripodi M.K., 1980. A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes. *Separation science and technology*, 15(4), 1059 - 1068.
- [40]. Mulder, M., 1996. Basic principles of membrane technology Second Edition. Kluwer Academic Publishers, 557 p, London, UK.
- [41]. Sourirajan, S., 1970. Reverse osmosis. Logos Press Ltd, 580 p, London, UK.
- [42]. Yasuda, H. and Peterlin A., 1973. Diffusive and bulk flow transport in polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(2), 433 - 442.
- [43]. Meares, P., 1966. On the mechanism of desalination by reversed osmotic flow through cellulose acetate membranes. *European Polymer Journal*, 2(3), 241 - 254.
- [44]. Paul, D. and Ebra-Lima O., 1970. Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(9), 2201 - 2224.
- [45]. Paul, D., 1974. Diffusive transport in swollen polymer membranes, in *Permeability of plastic films and coatings*. Springer, 35 - 48.
- [46]. Paul, D., 1976. The solution - diffusion model for swollen membranes. *Separation and Purification Methods*, 5(1), 33 - 50.
- [47]. Fick, A., 1855. Ueber diffusion. *Annalen der Physik*, 170(1), 59 - 86.
- [48]. Smit, E., Mulder, M., Smolders, C., Karrenbeld, H., Van Eerden, J., Feil, D., 1992. Modelling of the diffusion of carbon dioxide in polyimide matrices by computer simulation. *Journal of Membrane Science*, 73(2), 247 - 257.
- [49]. Charati, S. and S. Stern, 1998. Diffusion of gases in silicone polymers: molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 31(16), 5529 - 5535.
- [50]. Wijmans, J. and Baker R., 1995. The solution - diffusion model: a review. *Journal of membrane science*, 107(1), 1 - 21.
- [51]. Burggraaf, A. and Keizer K., 1991. Synthesis of inorganic membranes, in *Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications*. Springer, 10 - 63.
- [52]. Horvath, A.G., 1931. Water softening. Google Patents.
- [53]. Reid, C. and Breton E., 1959. Water and ion flow across cellulosic membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 1(2), 133 - 143.
- [54]. Schneider, B.M., 1968. Spirally wrapped reverse osmosis membrane cell. US Patents,
<https://www.google.com/patents/US4814079?dq=Spirally+wrapped+reverse+osmosis+membrane+cell.+&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjh5KTkx-JAhUDJnIKHbTgCw4Q6AEIHTAA> (09.10.2015)
- [55]. Bray, D.T., 1968. Reverse osmosis purification apparatus. US Patents,
https://www.google.com/patents/US3417870?dq=.+Reverse+osmosis+purificati+on+apparatus&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwiq_YOhx-JAhWGnnIKHZiUBOcQ6AEIHDA (12.10.2015).
- [56]. Shields, C., 1979. Five year's experience with reverse osmosis systems using Du Pont "Permasep" permeators. *Desalination*, 28(3), 157 - 179.

- [57]. Muirhead, A., S. Beardsley, and Aboudiwan J., 1982. Performance of the 12,000 m³/d seawater reverse osmosis desalination plant at Jeddah, Saudi Arabia January 1979 through January 1981. *Desalination*, 42(2), 115 - 128.
- [58]. Cadotte, J.E., 1981. Interfacially synthesized reverse osmosis membrane. US Patents, https://www.google.com/patents/US4277344?dq=Interfacially+synthesized+reverse+osmosis+membrane&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwj43J6VyO_JAhUrBXM_KHQMBA7sQ6AEIHTAA (02.11.2015).
- [59]. Larson, R., Cadotte, J., Petersen, R., 1981. The FT - 30 seawater reverse osmosis membrane - - element test results. *Desalination*, 38, 473 - 483.
- [60]. Kamiyama, Y., Yoshioka, N., Matsui, K., Nakagome, K., 1984. New thin - film composite reverse osmosis membranes and spiral wound modules. *Desalination*, 51(1), 79 - 92.
- [61]. Eriksson, P., 1988. Water and salt transport through two types of polyamide composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 36, 297 - 313.
- [62]. Baker, R., Cussler, E., Eykamp, W., Koros, W., Riley, R., Strathman, R., 1991. Membrane separation systems.
- [63]. Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C., 1999. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 156(1), 29 - 41.
- [64]. Cleveland, C.T., 1999. Big advantages in membrane filtration. *American Water Works Association. Journal*, 91(6), 10.
- [65]. Semmens, M., 1978. Water Purification Process. US Patents, <http://www.google.com/patents/US4098690> (12.11.2015).
- [66]. Scott, K. and Hughes, R., 1996. Industrial membrane separation technology. Springer Science Business Media, 303 p, Ireland.
- [67]. Poetzschke, J. and Kurama, H., 2002. İçme Sularından Amonyum İyonlarının Uzaklaştırılmasında Membran Filtrasyon Uygulaması. *Çev - Kor*, 11(42), 45 - 48.
- [68]. Walha, K., Amar, R. B., Firdaous, L., Quéméneur, F., Jaouen, P., 2007. Brackish groundwater treatment by nanofiltration, reverse osmosis and electrodialysis in Tunisia: performance and cost comparison. *Desalination*, 207(1), 95 - 106.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1988 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Sabancı İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini ise Erzincan Nevzat Ayaz Fen Lisesinde tamamladı. 2006 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2010 yılında mezun oldu. 2010 yılında bir Avrupa Birliği projesi olan Avrupa Gönüllü Hizmeti (European Voluntary Service) ile 6 ay Polonya’da çeşitli projelerde çalışarak sertifika aldı. 2013 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğretime başladı. Yüksek Lisans eğitimi sırasında Erasmus Programı dahilinde değişim öğrencisi olarak Polonya’nın Szczecin kentinde, West Pomeranian University of Technology üniversitesinde iki dönem eğitim aldı. 2013 yılından itibaren de Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.