ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TERS OSMOZ SİSTEMİ İLE SUDAN BORUN UZAKLAŞTIRILMASI

İzzet KOÇAK

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU

2007, 82 sayfa

Jüri: Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Doç. Dr. Ali TOR
Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

Bu çalışmada ters osmozla borun uzaklaştırılması araştırılmıştır. Laboratuar ölçekli, ters osmoz pilot tesisi kullanılarak borun uzaklaştırılması üzerine basınç, pH, besleme konsantrasyonu ve membran türünün etkisi tespit edilmiştir. Buna göre, basınç ve pH'ın artmasıyla bor gideriminin arttığı, besleme fazındaki bor konsantrasyonunun artmasıyla süzüntüdeki konsantrasyonunun arttığı ancak reddetme katsayısının değişmediği tespit edilmiştir. Membran türüne göre reddetme katsayısının (dolayısı ile bor uzaklaştırılmasının) SWHR > BW-30 > AG > SG sırasında olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ters osmoz, Bor giderimi, Reddetme katsayısı, Ticari membranlar, ContrAA 300

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

REMOVAL OF BORON FROM WATER BY USING REVERSE OSMOSİS

İzzet KOÇAK

Selcuk University

Gtaduate School of Natural and Applied Science

Depertmant of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU

2007, Page 82

Jury: Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Doç. Dr. Ali TOR
Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

In this study, removal of boron by reverse osmosis was investigated. Effects of pressure, pH, feed concentration and membrane type on removal of boron was determined by using laboratory – scale reverse osmosis pilot plant. Accordingly, it was determined that boron removal increased by increasing pressure and pH, boron concentration in permeate increased by increasing boron concentration in feed phase but rejection coefficient didn't change. Rejection coefficient as membrane type was determined following as SWHR > BW-30 > AG > SG.

Keywords: Reverse osmosis, Boron removal, Rejection coefficient, Commercial membranes, Contr AA 300

ÖN SÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden sayın Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU yönetiminde hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu tezin seçilmesinde, teorik olarak planlanmasında ve deneysel bölümlerin hazırlanmasında büyük katkıları olan ve bilgileri ile daima çalışmalarıma yönlendiren hocam Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca destek ve bilgilerini benden esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Mustafa Ersöz ve Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman benim yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TUBİTAK tarafından desteklenen 105M048 nolu projenin imkanlarıyla gerçekleştirilmiştir.

İzzet KOÇAK
Ağustos 2007
KONYA

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **I**

ABSTRACT ..... **II**

ÖN SÖZ ..... **III**

İÇİNDEKİLER ..... **IV**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **VI**

TABLOLAR LİSTESİ ..... **VIII**

1. GİRİŞ ..... **- 1 -**

1.1 BİR MEMBRANIN TANIMLANMASI ..... - 1 -
1.2 MEMBRANLARIN TARİHİ GELİŞİMİ ..... - 2 -
1.3 MEMBRANLARIN ÇEŞİTLİ KULLANIM ALANLARI ..... - 4 -
1.4 MEMBRAN TEKNOLOJİSİ TEMEL PRENSİPLERİ ..... - 7 -
1.5 MEMBRAN PROSESİNE GİRİŞ ..... - 10 -

2 MEMBRAN AYIRMA TEKNİKLERİ: ..... **- 12 -**

2.1 ELEKTRODİYALİZ ..... - 14 -
2.2 MİKROFİLTRASYON ..... - 16 -
2.3 ULTRAFİLTRASYON ..... - 17 -
2.3.1 Molekül Ağırlığı Sınırı ..... *- 20 -*
2.4 NANOFİLTRASYON ..... - 20 -
2.5 TERS OSMOZ ..... - 21 -
2.5.1 Yürütücü Kuvvet ..... *- 23 -*

3 REDDETME ORANI VE AKI ÜZERİNE ETKİLİ OLAN PARAMETRELER ..... **- 24 -**

4 KONSANTRASYON POLARİSAZYONU ..... **- 25 -**

5 TERS OSMOZDA MEMBRAN MODÜLLERİ ..... **- 27 -**

5.1 SPİRAL SARIMLI MODÜLLER ..... - 28 -
5.2 HOLLOV LİF MEMBRAN MODÜLÜ ..... - 32 -
5.3 TÜP ŞEKLİNDE MEMBRAN MODÜLLERİ ..... - 34 -
5.4 TABAKA VE ÇERÇEVE MODÜLÜ ..... - 36 -

6 MEMBRAN KİRLİLİĞİ ..... **- 38 -**

6.1 KABUK OLUŞUMU ..... - 38 -
6.2 SİLT ..... - 39 -
6.3 BİYO KİRLENME ..... - 40 -
6.4 ORGANİK KİRLENME ..... - 40 -

7 MEMBRAN KİRLİLİĞİNİ ÖNLEMEK İÇİN ÖN MUAMELE VE MEMBRANLARIN TEMİZLENMESİ ..... **- 41 -**

..... *- 42 -*
7.1 ASKIDA KALAN MADDELER ..... - 43 -
7.2 KOLLOİDLER ..... - 43 -
7.3 KABUK BAĞLAYICI TUZLAR ..... - 44 -
7.4 METAL OKSİTLER ..... - 44 -
7.5 BİYOLOJİK KİRLETİCİLER ..... - 45 -
7.5.1 Organik Kirleticiler ..... *- 45 -*

8 MEMBRAN TEMİZLENMESİ ..... **- 46 -**

9 TERS OSMOZUN UYGULAMALARI ..... **- 47 -**

9.1 DENİZ SUYUNDAN TUZUN ARINDIRILMASI ..... - 47 -
9.2 KÜÇÜK ORGANİK MOLEKÜLLERİN SUDAN ARINDIRILMASI ..... - 49 -

9.3 AŞIRI SAF SU ÜRETİMİ ..... - 50 -

10 KAYNAK ARAŞTIRMASI ..... - 51 -

10.1 LİTERATÜR ÖZETLERİ ..... - 51 -
10.2 ÇALIŞMANIN AMACI ..... - 56 -

11 MATERYAL VE METOT ..... - 57 -

11.1 DENEYDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER: ..... - 57 -
11.2 KULLANILAN ALETLER: ..... - 57 -
11.3 DENEYSEL İŞLEMLER ..... - 60 -
11.3.1 Pilot Tesisin Akış Kalibrasyonunun Yapılması ..... - 60 -
11.3.2 Ters Osmozla Borun Uzaklaştırılması Üzerine Bor Konsantrasyonun Etkisinin Araştırılması ..... - 61 -
11.3.3 Ters Osmozla Borun Uzaklaştırılması Üzerine Basıncın Etkisinin Araştırılması - 61 -
11.3.4 Ters Osmozla Borun Uzaklaştırılması Üzerine pH'ın Etkisinin Araştırılması .... - 62 -

12 SONUÇ VE TARTIŞMA ..... - 63 -

12.1 BOR KONSANTRASYONUNA AİT SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ ..... - 63 -
12.1.1 SG Membranına Ait Sonuçlar ..... - 63 -
12.1.2 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar: ..... - 64 -
12.1.3 AG Membranına Ait Sonuçlar: ..... - 65 -
12.1.4 SWHR Membranına Ait Sonuçlar: ..... - 66 -
12.2 BASINÇ ÇALIŞMASINA AİT SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ ..... - 68 -
12.2.1 SG Membranına Ait Sonuçlar ..... - 68 -
12.2.2 AG Membranına Ait Sonuçlar: ..... - 69 -
12.2.3 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar: ..... - 70 -
12.2.4 SWHR Membranına Ait Sonuçlar: ..... - 71 -
12.3 PH ÇALIŞMASINA AİT SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ ..... - 73 -
12.3.1 SG Membranına Ait Sonuçlar ..... - 73 -
12.3.2 AG Membranına ait sonuçlar: ..... - 74 -
12.3.3 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar: ..... - 75 -
12.3.4 SWHR Membranına Ait Sonuçlar: ..... - 76 -

13 KAYNAKLAR: ..... - 79 -

14 ÖZGEÇMİŞ ..... - 82 -

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Bir membran tarafından ayrılmış iki fazlı bir sistemin sistematik gösterimi. ..... - 11 -
Şekil 2.1. : Elektrodiyalizin hücre diyagramı. ..... - 15 -
Şekil 2.2. Elektrodiyalizin proses diyagramı. ..... - 15 -
Şekil 2.3. Ultrafiltrasyon prosesinin sistematik gösterimi ..... - 19 -
Şekil 3.1. Ters osmozda akı ve geri çevirim üzerine etkili olan parametrelerin gösterilimi. ..... - 24 -
Şekil 4.1. Konsantrasyon polarizasyonunun sistematik gösterimi. ..... - 27 -
Şekil 5.1. Spiral sarımlı membran modülünün gösterimi. ..... - 30 -
Şekil 5.2. Spiral sarımlı membran modülünün üst kesitten gösterimi ..... - 30 -
Şekil 5.3. Çok yaprak sarımlı bir spiral sarımlı membranın gösterimi ..... - 31 -
Şekil 5.4. Hollow lif membran modül konfigürasyonunun bir kesiti ..... - 32 -
Şekil 5.5. Tüp şeklindeki membran modülünün gösterilişi..... - 35 -
Şekil 5.6. Tabaka ve çerçeve membran modülünün gösterimi ..... - 36 -
Şekil 5.7. Stern ve ark. tarafından geliştirilen ilk tabaka – çerçeve membran modüllerinden birinin gösterimi..... - 37 -
Şekil 7.1. Tipik bir ters osmoz sisteminde uygulanan ön muamele metotlarının gösterimi..... - 42 -
Şekil 11.11.1. Sulardaki borun uzaklaştırılmasında kullanılan Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü ..... - 59 -
Şekil 11.2. Pilot tesisin akış kalibrasyon grafiği. ..... - 61 -
Şekil 12.1. SG Membranına ait besleme konsantrasyonu sonuçlarının gösterimi - 63 -
Şekil 12.2. BW-30 Membranına ait besleme konsantrasyonu sonuçların gösterilimi; .- 64 -
Şekil 12.3. AG Membranına ait besleme konsantrasyonu sonuçlarının gösterimi; .- 65 -
Şekil 12.4. SWHR Membranına ait besleme konsantrasyonu sonuçlarının gösterimi.- 66 -
Şekil 12.5. SG Membranına ait basınç çalışması sonuçlarının gösterimi;..... - 68 -
Şekil 12.6. AG Membranına ait basınç çalışması sonuçlarının gösterimi; ..... - 69 -
Şekil 12.7. . BW-30 Membranına ait basınç çalışması sonuçlarının gösterimi; ... - 70 -

Şekil 12.8. SWHR Membranına ait basınç çalışması sonuçlarının gösterimi; ..... - 71 -
Şekil 12.9. Basıncın etkisi çalışmalarında membran türlerinin karşılaştırılması. . - 72 -
Şekil 12.10. Şekil 12.8. SWHR Membranına ait basınç çalışması sonuçlarının gösterimi;. SG Membranına ait pH çalıması sonuçlarının gösterimi ..... - 73 -
Şekil 12.11. AG Membranına ait pH çalıması sonuçlarının gösterimi ..... - 74 -
Şekil 12.12. BW-30 Membranına ait pH çalıması sonuçlarının gösterimi ..... - 75 -
Şekil 12.13. SWHR Membranına ait pH çalıması sonuçlarının gösterimi ..... - 76 -
Şekil 12.14. pH'ın bir fonksiyonu olarak $H_2BO_3/H_2BO_3^{-2}$ dağılımı ..... - 77 -
Şekil 12.15. pH'ın etkisi çalışmalarında membran türlerinin karşılaştırılması. .... - 78 -

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Fiziksel / kimyasal özelliklere dayalı ayırma prosesleri ..... - 8 -
Tablo 2.1. : Membran ayırma proseslerinde yürütücü kuvvet ve ayırma işleminde etkili olan faktörler. ..... - 12 -
Tablo 2.2. Membran yapılarının karşılaştırılması. ..... - 13 -
Tablo 2.3. Genel membran materyalleri ve özellikleri. ..... - 13 -
Tablo 5.1. Spiral sarımlı modüllerin çeşitli uygulama alanlarındaki çalışma şartları.... ..... - 31 -
Tablo 5.2. Hollov lif membran modülünün çeşitli uygulama alanlarındaki maliyet ve verimlilik bilgileri ..... - 33 -
Tablo 5.3. Tüp şeklindeki membran modülün maliyet ve verimlilik bilgileri. ..... - 35 -
Tablo 5.4. Membran modüllerinin karşılaştırılması. ..... - 37 -
Tablo 7.1. Ters osmoz sistemlerine sıklıkla karşılaşılan kirleticiler için ön muamele metotları. ..... - 42 -
Tablo 11.1. Denemeler boyunca kullanılan membranların karakteristik özellikleri..... ..... - 58 -
Tablo 12.1. Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan SG membranına ait sonuçların gösterimi. ..... - 63 -
Tablo 12.2. Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi. ... - 64 -
Tablo 12.3. Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan AG membranına ait sonuçların gösterimi. ..... - 65 -
Tablo 12.4: Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi .... - 66 -
Tablo 12.5: Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan SG membranına ait sonuçların gösterimi..... - 68 -
Tablo 12.6: Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan AG membranına ait sonuçların gösterimi ..... - 69 -
Tablo 12.7: Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi. ..... - 70 -
Tablo 12.8. Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi. ..... - 71 -

Tablo 12.9. Ters osmozla borun uzaklaştırılması çalışmalarında pH'ın etkisi çalışmalarında kullanılan SG membranına ait sonuçların gösterimi..... - 73 -
Tablo 12.10. Ters osmozla borun uzaklaştırılması çalışmalarında pH'ın etkisi çalışmalarında kullanılan AG membranına ait sonuçların gösterimi..... - 74 -
Tablo 12.11: Ters osmozla borun uzaklaştırılması çalışmalarında pH'ın etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi..... - 75 -
Tablo 12.12. Ters osmozla borun uzaklaştırılması çalışmalarında pH'ın etkisi çalışmalarında kullanılan SW-HR membranına ait sonuçların gösterimi..... - 76 -

1. GİRİŞ

Bor mineralleri doğada tinkal, uleksit, kolemanit, kernit vb. gibi 200'den fazla türü bulunmaktadır. Bu türler, mineralin içerdiği Ca, Mg, Na ve su oranlarına bağlı olarak değişmektedir (Şahin, 2002). Borun endüstride, cam, sabun-deterjan, yangın geciktirici madde, gübre, fungusit, bakterisit gibi dezenfektan maddelerin yapımı vb. gibi pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Ayrıca, nükleer santrallerde nötron adsorbanı olarak da kullanılmaktadır. (Magara ve ark., 1998; Heumann ve ark., 1997). Sudaki borun bitki ve canlı sağlığı bakımından kullanımında belirli konsantrasyonu aşmaması gerekmektedir. Su ortamından borun uzaklaştırılması için kullanılan metotlar arasında koagülasyon-çöktürme, adsorpsiyon, elektrodializ, Donnan dializ, iyon değişimi ve ters ozmoz sayabiliriz.

Ters osmoz teknolojisi mevcut olan yeni membranları ile günümüzde yoğun bir şekilde gelişmekte ve bunun da bir sonucu olarak uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır. Membran alanındaki bu gelişmeler ile, geleneksel selüloz asetat membranlarından pH, sıcaklık ve klora karşı daha dayanıklı membranlar üretilmektedir. Bütün membranlar sulu çözeltilerden organik ve inorganik maddeleri herhangi bir faz değişikliği meydana getirmeden ayırabilmesi nedeniyle hatırı sayılır ölçüde ve ayırma prosesinin dizaynında esneklik sağlamaktadır. Selülozik olmayan ince film kompozit membranlarının geliştirilmesi ile daha iyi bir akı performansı sağlanmış ve aynı zamanda selülozik membranlara uygulanan basınçtan daha az bir basınç uygulanmasıyla organik bileşiklerin ayrılması daha kolay hale getirilmiştir (Ho ve ark., 2001; Mulder, 1996)

1.1 Bir Membranın Tanımlanması

Bir membranın kesin bir tanımını vermek zor olmakla birlikte, genel bir tanım: iki *faz arasındaki seçici bariyer* olarak verilebilir. *Seçici terimi membran veya membran prosesine has bir terimdir*. Ayırmanın mikroskobik seviyede olduğu düşünüldüğünde bunun bir tanım olduğu fark edilecektir. Tanım ne membran yapısı ne de membran fonksiyonu hakkında hiçbir şey söylememektedir (Mulder, 1996).

Bir membran ince yada kalın olabilir, yapısı homojen yada heterojen olabilir, taşıması aktif yada pasif olabilir, pasif taşıması basınç, sıcaklık veya konsantrasyon farkı ile ilerliyor olabilir. Ayrıca membran sentetik ya da doğal, nötral veya yüklü olabilir. Membranlar farklı bakış açılarına göre sınıflandırılabilirse daha açıklayıcı bilgi elde edilir. İlk sınıflandırma örneğin biyolojik ya da sentetik olarak doğasına göredir. Bu mümkün olan açık bir ayrımdır (Mulder, 1996).

1.2 Membranların Tarihi Gelişimi

Membran kelimesi Latince kabuk anlamına gelen "membrana" dan gelmektedir (Jones, 1987). Günümüzde ise yarı geçirgen özelliğinden dolayı iki faz arasında seçici sınır olarak çalışan yada kullanılan ince esnek yaprak veya film anlamına gelecek şekilde ifade genişletilmiştir. Membran tarihsel gelişimi itibari ile iki ana kısma ayrılabilir, bilimsel gelişimi ve ticari gelişimi. Membran fenomeni üzerine yapılan sistematik araştırmalar 18. yy bilim adamlarınca geliştirilmiştir. Örneğin, 1748 yılında Fransız Abbe Nollet bir diyaframdan suyun geçişini tanımlamak için "osmoz" sözcüğünü türetmiştir. 19. yy ve 20. yy başlarında membranlar endüstriyel ve ticari kullanıma sahip değildi fakat kimyasal / fiziksel teoriler geliştirmek için laboratuar aracı olarak kullanılmaktaydılar. Örneğin, Traube ve Pfeffer çözelti osmatik basıncı ölçümlerini membranlarla yapmıştır; 1887 de Van't Hoff ideal seyreltik çözeltilerin davranışını açıklayan sınır kanunu geliştirmek için membranları kullanmış ve bu çalışma direk olarak Van't Hoff eşitliğine götürmüştür. Aynı zamanlarda Maxwell tam seçici yarı geçirgen membran fikrini ve diğerleri de gazların kinetik teorisini geliştirilmede kullandılar (Baker, 2002).

İlk membran araştırmacıları domuz, sığır veya balık mesanesi, hayvan bağırsağından yapılan sucuk-sosis kabı gibi ellerinde mevcut olan her tür diyaframla denemeler yaptılar. Daha sonraları tekrarlanabilir halde yapılabilmelerinden dolayı kollodiyon (nitro selüloz) membranlar tercih edildi. 1907 de Bechhold balon testi ile tayin ettiği kademeli gözenek boyutunda nitro selüloz membran hazırlama tekniğini geliştirdi. Diğer ilk çalışanlardan özellikle Elford, Zsigmondy ve Bachmann ve Ferry

Bechhold'un tekniğini geliştirdiler ve 1930'ların başlarında mikro gözenekli kollodiyon membranlar ticari olarak hazır hale geldi. Takip eden 20 yıl boyunca bu ilk mikrofiltrasyon membran teknolojisi başta selüloz asetat olmak üzere diğer polimerlere de genişletildi. Membranlar ilk dikkate değer uygulamasını 2. Dünya Savaşı'nda içme sularının test edilmesinde buldu. Almanya da ve diğer Avrupa ülkelerinde büyük topluluklar içme suyu temin edilmesinde aksaklıklar oldu ve içme suyu güvenliğinin test edilmesi için acil olarak filtrelere ihtiyaç duyuldu. Bu filtrelerin geliştirilmesi için yapılan araştırmalara Amerikan Ordusu sponsor oldu (Baker, 2002).

1960 larda modern membran biliminin ilk adımları geliştirildi fakat membranlar sadece birkaç laboratuarda ve küçük, özel endüstriyel uygulamalarda kullanıldı. Dikkate değer bir membran endüstrisi mevcut değildi ve tüm endüstriyel uygulamalar için satılan membran muhtemelen 20 milyon doları geçmiyordu. Membranlar ayırma prosesi olarak kullanımlarını kısıtlayan dört problemden ötürü sıkıntı yaşadılar: Membranlar çok güvenilir, çok seçici değildiler, çok yavaştılar ve çok pahalıydılar. Son 30 yıl boyunca bu membran problemlerinin her biri için çözümler geliştirildi ve bugün membranlara dayalı ayırma prosesleri olağan hale geldi.

Membranların laboratuarlardan endüstriyel proseslere dönüştürülmesini sağlayan ve yeni ufuklar açan keşif Loeb- Sourirajan prosesi için kusursuz, yüksek akışlı, anizotropik ters osmoz mebranların geliştirilmesi olup 1960'ların başlarında gerçekleşti. Bu membranlar mekanik dayanıklılığı sağlayan daha kalın fakat çok daha geçirgen mikro gözenekli destek üzerinde bulunan ultra ince, seçici yüzey filmi içermektedir. İlk Loeb-Sourirajan ters osmoz membranın akışı mevcut olan diğer tüm membranlardan 10 kat daha yüksekti ve bu ters osmoz membranları sudaki tuzların giderilmesinde potansiyel olarak pratik bir metot yapıyordu. Loeb ve Sourirajan çalışması Amerikan İç İşleri Bakanlığı Tuzlu Su Dairesi (SWO) nin araştırma ve geliştirme için çok büyük miktarda para harcamasına ve bu da ters osmoz membranların ticarileşmesine neden oldu ve ultrafiltrasyon – mikrofiltrasyonun gelişmesinde de ana faktör oldu. Yine elektrodializin gelişmesine de SWO in sağladığı finansman desteği yardımcı oldu (Baker, 2002).

Aynı zamanda membranların bu endüstriyel uygulamalarının gelişmesi ile medikal ayırma prosesleri özellikle de yapay böbrek bağımsız olarak gelişim gösterdi. 1945'te Hollanda'da W.J. Kolf ilk başarılı yapay böbreğin tanımını gerçekleştirdi. Bu teknolojinin geniş çaplı kullanımı neredeyse 20 sene almasına rağmen gelişmeler 1960'ların başında tamamlandı. 800.000 den fazla insan yapay böbreklerle hayatını devam ettirmekte ve her yıl milyonlarca insan kanın oksijence zenginleştirilmesini sağlayan membranların geliştirilmesi sayesinde açık kalp ameliyatı olmaktadır. Membranların medikal uygulamaları ile ilgili diğer önemli gelişme ise kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanımıdır. Geliştirilen membran teknikleri yaygın olarak ilaç endüstrisinde ilaç salınım güvenliğinin ve veriminin arttırılması için kullanılmaktadır (Baker, 2002).

1960'tan 1980'e kadar olan periyot membran teknolojisinin durumunda dikkate değer değişiklikler üretti. Orijinal Loeb-Sourirrajan tekniği üzerine inşa edilen; ara yüzey polimerizasyonu ile çok tabakalı kompozit aşılama ve kaplamayı içeren diğer membran oluşum teknikleri yüksek performanslı membran yapımını geliştirdi. Bu prosesleri kullanarak 0,1 μm kadar veya daha ince seçici tabakalı membranlar halen pek çok şirket tarafından üretilmektedir. 1980'lerde ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ proseslerinin tümü dünya çapında büyük tesislerde kurulmuştur (Mulder, 1996).

1980'lerdeki başlıca gelişme endüstriyel membran gaz ayırma proseslerinin ortaya çıkması olmuştur. İlk temel gelişme 1980'de tanıtılan hidrojen ayırıcı Monsanto Prism membrandır. Gaz ayırma teknolojisi hızlı bir şekilde ilerlemekte ve yayılmaktadır, daha önemli gelişmeler gelecek yıllarda görülecektir.

1.3 Membranların Çeşitli Kullanım Alanları

Süt endüstrisinde yoğunlaştırma, standart hale getirme, ayırma, yağ giderimi, tuzsuzlaştırma ve arıtım işlemlerinde;

- Peynir altı suyunun yoğunlaştırılması,
- Peynir üretme,
- Peynir üretiminde sütün standart hale getirilmesi ve kısmen yoğunlaştırılması,
- Proteinlerin ayrıştırılması,
- Yağ ve mikroorganizma azaltımı,
- Peynir altı suyunun demineralizasyonu ve dezenfeksiyonu,
- Salamura suyunun filtrasyonudur.

Gıda sektöründe ham madde geri kazanımı ve üretimi, proteinlerin konsantre edilmesi;

- Yumurta beyazının ve tüm yumurtanın yoğunlaştırılması,
- Jelatinin klarifikasyonu ve yoğunlaştırılması,
- Şeker çözeltilerinin klarifikasyonu,
- Nişasta yoğunlaştırılması,
- Soya proteinlerinin konsantrasyonudur.

Kimya, ilaç ve biyoteknolojik üretim proseslerinde yoğunlaştırma, proses verimlerinin arttırılması;

- Saf su üretimi,
- Değerli maddelerin yoğunlaştırılması,
- Filtrasyon/klarifikasyondur.

Aşağıdaki sektörlerde su arıtımı ve atık sulardan ürün eldesi;

- Gıda prosesleri,
- Kozmetik sanayi,
- Tekstil sanayi,
- İlaç/Biyoteknoloji,
- Kimya sanayi,

- Metal işleyen endüstrilerdir.

Elektro daldırma lak yönteminin etkili atık su arıtımı ile birleştirilerek optimizasyonu;

- Otomotiv sanayi,
- Alet üretimi,
- Ambalaj sanayi gibi proseslerde başarıyla uygulanan bir teknolojidir.

Verilen bir problem için hangi ayırma prosesi seçilebilir? Ayırma prosesi seçimini etkileyen çeşitli faktörler bulunması nedeniyle genel olarak uygulanabilir spesifik kriterlerle sık karşılaşılmamaktadır. Yine de iki genel kriter tüm ayırma proseslerine uygulanır:

i. Ayırma teknik olarak yapılabilir / uygulanabilir olmalıdır
ii. Ayırma ekonomik olarak yapılabilir olmalıdır.

Ayırma prosesinde istenen ayırmayı başarabilmek ve kaliteli ürüne ulaşmak için birinci kriterin olması sürpriz değildir. Bazen bu gereksinimleri sağlamak için iki veya daha fazla ayırma prosesinin kombinasyonu – bileşimi gerekebilmektedir. Bununla birlikte ekonomik uygulanabilirlik, izole edilmiş ürün miktarına daha çok bağlıdır. Bu da çoğunlukla ham madde konsantrasyonu ile ilgilidir. Konsantrasyon azalması genelde saf ürün fiyatlarında yükselişe neden olur (Çeliktaş, 2005).

Membran olayı doğada bir çok yerde mevcuttur. Özellikle bitki ve hayvanlar aleminde, madde taşınımının çoğu bu esasa göre gerçekleşmektedir. Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yüzyıllardır bilim adamlarının ilgisini çekmiş ve yapay membranların kullanılabilirliği konusunun gündeme gelmesine sebep olmuştur. Son yıllarda, verimlerinin ve ekonomik avantajlarının yüksek olması, değerli metallerin kazanımı, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojide önemli olan alanlarda getirdiği avantajlar nedeniyle membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır.

1.4 Membran Teknolojisi Temel Prensipleri

Pratikte ayırma için gerekli enerji ihtiyacı çoğu zaman bu minimum W_{min} değerden daha büyük olabilmektedir. Ayırma prosesleri için farklı tipler mevcut olup her biri farklı miktarda enerji gerektirir. Böylece pratikte büyük bir problem olan denizden tuzsuz su elde edilmesi ticari olarak mevcut olan çeşitli ayırma prosesleri ile gerçekleştirilebilir:

i. Destilasyon : Çözeltiyi ısıtarak çeşitli yollardan damıtmak.
ii. Dondurma : Çözelti soğutulur ve saf buz elde edilir.
iii. Ters osmoz : Çözeltiye basınç uygulanarak tuz moleküllerinin tutularak su moleküllerinin membrandan geçişine izin verir.
iv. Elektrodializ : Yüklü membranlar arasında bulunan tuz çözeltisine elektrik alan uygulanarak, iyonlar su moleküllerinin bulunduğu bölmeden ayrılarak diğer bölmelere geçmeye zorlanır.
v. Membran destilasyon : Tuz çözeltisi ısıtılarak su buharı kuru membran dan taşınmasına neden olur.

Deniz suyunun destilasyonu için gerekli olan minimum enerji miktarı basit temodinamik hesaplamalar ile elde edilebilir. 1 mol çözücü (bu durumda su) membrandan geçtiği zaman, proses tersinir olarak uygulandığında minimum iş yapılır :

$$W_{min} = \pi \, . \, V_w = 25.10^5 \, (N \, m^{-2}) \, . \, 18.10^{-6} \, (m^3 \, mol^{-1}) = 45 \, J \, mol^{-1} = 2{,}5 \, MJ \, m^{-3}$$

Burada π deniz suyunun osmotik basıncı ($\approx$ 25 bar) ve V_w suyun molar hacmi (0,018 l mol^{-1}). Bununla birlikte ayırma prosesi bu minimum miktardan daha fazla enerji tüketmektedir, ters osmoz ile yukarıda belirtilen miktardan daha düşük enerji tüketimi olmaktadır. Ayrıca ayırmanın başarılı olmasında mekanizmalar gerekli olsa da prosesler arasında bütünüyle fark vardır. Destilasyon ve buhar destilasyon prosesleri (kısmen etkili) buhar basıcındaki farka, dondurma yada kristallendirme donma eğilimleri arasındaki farka, ters osmoz su ve tuzun membrandaki çözünürlük ve dağılma farkına (difüzlenmesine) ve elektrodializ de yüklü iyon değiştirici membranlar içerisinde iyon taşınmasına dayanmaktadır. Dondurma ve destilasyon ısıtma ile buharlaşmanın sağlandığı faz değişimini içerir. Membran ve elektrodializ

gibi prosesler faz değişimi olmadan meydana gelir ve daha düşük enerji tüketimine sahiptirler. Membran destilasyon aynı zamanda bir membran prosesi olup aslında buharlaşma (besleme fazında) ve yoğunlaşma (alıcı faz) meydana gelmesine rağmen net bir faz değişimi içermez (Mulder, 1996).

Deniz suyundan tuz giderilmesi farklı ayırma prensipleri ve farklı enerji tüketimi gerektiren yarışmalı ayırma prosesleri için ayırma problemlerinin çözümüne açıklayıcı örnek getirmede kullanılabilir.

Ayrılacak bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine dayalı bazı ayırma prosesleri Tablo 1.1'de gösterildiği gibi ayırma proseslerine göre de sınıflandırılabilir. Bu Tablo bütünüyle kapsamlı olmaktan uzaktır ve ayırma prosesleri ile alakalı daha detaylı açıklama ayrıntılı kitaplardan elde edilebilir.

Tablo 1.0.1. Fiziksel / kimyasal özelliklere dayalı ayırma prosesleri

Fiziksel / kimyasal özellik	Ayırma prosesi
Boyut	Filtrasyon, mikrofiltrasyon, ultrafiltrayon, dializ, gaz ayırma, jel geçirgen kromotografi, membran destilasyon
Buhar basıncı	Destilasyon, membran destilasyon
Donma noktası	Kristallendirme
İlgi (birleşme eğilimi)/ Afinite	Ekstraksiyon, adsorpsiyon, absorpsiyon, ters osmoz, gaz ayırma, pervaporasyon, iyon değiştirme, afinite kromotogarfi
Yük	İyon değiştirme, elektrodializ, elektroforez, difüzyon dializ
Yoğunluk	Santrifüj
Kimyasal yapı	Kompleksleşme, taşıyıcı ortamda taşınma

Tablo 1.1'den de görülebildiği gibi boyut, buhar basıncı, afinite, yük ve moleküllerin kimyasal yapısında ki fark membran seçimini kolaylaştırmaktadır. Kombinasyonlarda kullanılan bazı ayırma proseslerinin sayısı bu tekniği diğer arıtma proseslerinden ayırır ve aynı zamanda uygulanabilecek membran proseslerinin sayısını göstermeyi sağlar. Dikkat edilirse yarışmalı ayırma proseslerinin aynı ayırma mekanizmasına dayanması gerekmemektedir. Bu yukarıda verilen sudaki tuzların giderilmesi örneğinde de gösterilmiştir. Bununla birlikte yukarıdaki söz konusu örnek hangi prosesin tercih edileceği hakkında herhangi bir fikir vermemektedir.

Verilen bir problem için hangi ayırma prosesi seçilebilir? Ayırma prosesi seçimini etkileyen çeşitli faktörler bulunması nedeniyle genel olarak uygulanabilir spesifik kriterlerle sık karşılaşılmamaktadır. Yine de iki genel kriter tüm ayırma proseslerine uygulanır:

i. Ayırma teknik olarak yapılabilir / uygulanabilir olmalıdır.
ii. Ayırma ekonomik olarak yapılabilir olmalıdır.

Ayırma prosesinde istenen ayırmayı başarabilmek ve kaliteli ürüne ulaşmak için birinci kriterin olması sürpriz değildir. Bazen bu gereksinimleri sağlamak için iki veya daha fazla ayırma prosesinin kombinasyonu – bileşimi gerekebilmektedir. Bununla birlikte ekonomik uygulanabilirlik, izole edilmiş ürün miktarına daha çok bağlıdır. Bu da çoğunlukla ham madde konsantrasyonu ile ilgilidir. Konsantrasyon azalması genelde saf ürün fiyatlarında yükselişe neden olur ve bu durum "Sherwood Entrikası- Planı" olarak adlandırılır (Hoo ve ark., 2001; Porter, 1990).

Ayırımda uygulanacak teknikler geliştirilerek maliyetler düşürülebilir. Buna göre yüksek değerli bioteknoloji ürünleri ilgi çekici olması sebebi ile bio ürünlerin çok seyreltik sulu çözeltilerden geri kazanılması gerekmektedir. Ama seyrelme derecesi yanında fiyatları belirleyen başka faktörlerde vardır. Bio ürünler kırılgan / naziktirler ve bu nedenle spesifik ayırma şartları gerektirir. Ayrıca bio ürünlerin izole edildiği / ayrıldığı ortam genellikle çok sayıda benzer özellik gösteren düşük ve yüksek molekül ağırlıklı bir çok madde içerir. Elde edilen yüksek değerli ürünlerde enerji maliyetleri, toplam maliyeti fark edilebilir şekilde karşılayan düşük değerli ürünlere göre ürün değerinin çok küçük bir bölümünü oluşturmalıdır.

Membran teknolojisi yeni ortaya çıkan bir teknoloji ve çok disiplinli karakterinden dolayı çok sayıda ayırma prosesinde kullanılabilir. Ama farklı ayırma

prosesleri ile mukayesesi karşılaştırılması zordur. Membran teknolojisinin faydaları aşağıda belirtildiği gibidir :

- ✓ Ayırma sürekli olarak gerçekleştirilebilir,
- ✓ Enerji tüketimi genellikle düşüktür,
- ✓ Membran prosesi diğer ayırma prosesleri ile kolayca birleştirilebilir (karma proses),
- ✓ Ayırma ılımlı şartlar altında uygulanabilir,
- ✓ Ölçekleme / kademelendirme kolaydır,
- ✓ Membran özellikleri değişkendir ve ayarlanabilir,
- ✓ Katkı (ilave kimyasal) gerektirmez.

Söylenebilecek sakıncaları dezavantajları şöyledir;

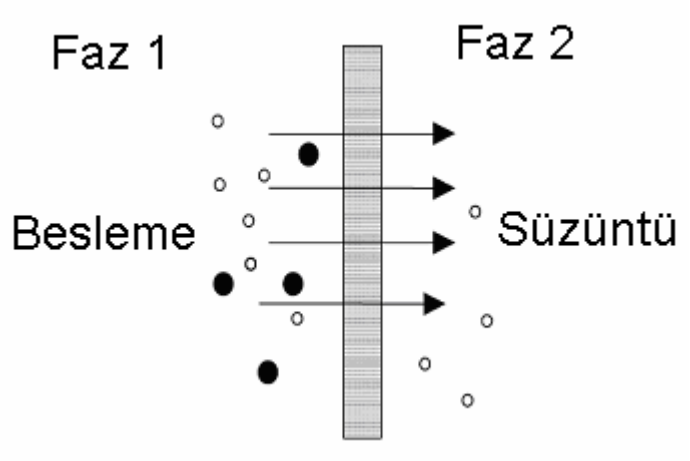
- ✓ Konsantrasyon polarizasyon / membran kirlenmesi,
- ✓ Düşük membran ömrü,
- ✓ Düşük seçicilik veya akış,
- ✓ Ölçekleme faktörünün daha çok veya daha az lineer olmasıdır.

1.5 Membran Prosesine Giriş

Bir ayırma metodu olarak membran prosesi oldukça yenidir. Bu nedenle membran filtrasyonu son 25 yıla kadar ayırma prosesleri içerisinde teknik olarak dikkate değer bir öneme sahip değildi. Günümüzde membran prosesi geniş çapta uygulamalarda kullanılmakta ve bazı uygulamaların sayısı giderek artmaktadır. Ekonomik açıdan bakıldığında şimdiki zaman, gelişmekte olan mikrofiltrayon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO), elektrodializ (ED), membran elektroliz (ME), difüzyondializ (DD) ve dializ gibi birinci nesil membranlar ile gaz ayırma (GS), buhar geçirgenlik (VP), pervaporasyon (PV), membran destilasyon (MD), membran iletkenler (MC) ve taşıyıcı ortam prosesleri gibi ikinci nesil membran prosesleri arasında orta bir yerdedir (Altıntaş, 2005).

Farklı ayırma prensiplerine ve mekanizmalarına dayanan membran prosesleri vardır ve spesifik problemler taneciklerden moleküllere kadar uzanan geniş bir boyutu kapsayabilmektedir. Bu değişik farklılıklara rağmen tüm membran proseslerinde ortak olan membrandır.

Membran her membran prosesinin kalbidir ve yarı seçici bariyer yada iki faz arasındaki ara yüzey olarak tarif edilebilir. Membran ayırmalarının spesifik bir gösterimi aşağıdaki şekilde verilmiştir:



Şekil 1.0.1. Bir membran tarafından ayrılmış iki fazlı bir sistemin sistematik gösterimi.

Faz 1 genellikle besleme (Feed) veya üst akış kısmı, faz 2 de Süzüntü (permeate) yada alt akış kısmı olarak düşünülür. Membran besleme karışımındaki bir bileşeni diğer bileşen veya bileşenlerden çok daha kolay taşıma yeteneğine sahip olduğundan ayırma kolaylıkla gerçekleştirilir. Bu daha sonra anlatılacak olan değişik mekanizmalar yoluyla gerçekleşebilir. Verilen bir membranın performansı veya verimi *seçicilik* ve *membrandan akış* olmak üzere iki parametre ile tayin edilir. Akış yada geçirgenlik oranı olarak da belirtilen ikinci parametre, birim alan ve zamanda membrandan akan hacim şeklinde tarif edilir (Mulder, 1996).

Bir karışıma karşı membranın seçiciliği genellikle bu iki parametreden birincisi ile gösterilir, tutulma (R) veya ayırma faktörü (α). Bir çözücü (çoğunlukla su) ve bir çözünenden oluşan seyreltik sulu karışımlarda seçicilik terimi yerine daha uygun olan çözünene karşı tutulma olarak ifade edilir. Çözünen, çözücü (su) molekülleri membrandan serbestçe geçerken kısmen veya tamamen tutulur. Gaz karışımları ve organik sıvıların karışımlarına karşı membran seçiciliği ayırma faktörü terimi (α) ile ifade edilir.

Daha önceden de değindiğimiz üzere tüm membran proseslerinde ayırma işlemi bir membran vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Membranlar iki homojen faz arasında yer alan yarı geçirgen bir bariyer olarak düşünülebilir.

2 Membran Ayırma Teknikleri:

Su veya atık sularda yaygın olarak kullanılan membran teknikleri 5 türdür. Bunlar;

- Elekrodializ (ED),
- Mikrofiltrasyon (MF),
- Ultrafiltrasyon (UF),
- Nanofiltrasyon (NF),
- Ters osmoz (RO)'dur.

Bu prosesler vasıtasıyla çözünmemiş maddeler veya tanecikler sıvı fazdan ayrılabilmektedir. Tablo 2.1.'de bu 5 membran ayırma tekniğinde yürütücü kuvvetin ne olduğu ve bu ayırma tekniklerinin performansı üzerine etkili olan faktörlerin bir karşılaştırılması gösterilmektedir (Cheremisinoff, 2002).

Tablo 2.1. : Membran ayırma proseslerinde yürütücü kuvvet ve ayırma işleminde etkili olan faktörler.

Teknoloji	Yürütücü kuvvet	Etkili faktörler			
		Boyut	Difüzivite	İyonik yük	Çözünürlük
Mikrofiltrasyon	Basınç	+ + +	-	-	-
Ultrafiltrasyon	Basınç	+ + +	-	+	-
Nanofiltrasyon	Basınç	+ + +	+	+	-
Ters osmoz	Basınç	+	+ + +	+	+ + +
Elektrodializ	Elektrik	+	+	+ + +	-

Tablo 2.2 ise membran yapılarının bir karşılaştırılması sağlamaktadır. Dolayısıyla Tablo 2.1. ve 2.2'yi kullanarak hangi deney şartlarında hangi tür membranların kullanılacağını çıkartabiliriz. Tablo 2.3. de bu membranların yapısının ve yürütücü kuvvetlerin karşılaştırılması gösterilmektedir.

Tablo 2.2. Membran yapılarının karşılaştırılması.

Teknoloji	Yapı	Yürütücü Kuvvet	Mekanizma
Mikrofiltrasyon	Simetrik mikro gözenekli (0,02-10 μm)	Basınç, 1-5 atm	Süzme
Ultrafiltrasyon	Asimetrik mikro gözenekli (1-20 nm)	Basınç, 2-10 atm	Süzme
Nanofiltrasyon	Asimetrik mikro gözenekli (0,01-5 nm)	Basınç, 5-50 atm	Süzme
Ters osmoz	Homojen yüzeyli asimetrik ve mikro gözenekli destek	Basınç, 10-100 atm	Çözünme difüzyon
Elektrodializ	Elektriksel olarak yüklü membranlar (anyonik ve katyonik)	Elektriksel potansiyel	Elektrostatik difüzyon

Tablo 2.3. Genel membran materyalleri ve özellikleri.

Teknoloji	Membran Materyalleri	Polar karakter
Mikrofiltrasyon	Poli etilen Poli propilen Poli karbonat Seramik	- Apolar Apolar Apolar
Ultrafiltrasyon	Polisülfon Selüloz Asetat	Apolar Apolar
Nanofiltrasyon	Polivinildien Florid	Polar
Ters osmoz	Selüloz asetat Poliamid Naylon	Polar Polar Polar
Elektrodializ	Stiren/vinilpridin Divinil benzen	-

2.1 Elektrodiyaliz

Elektrodiyalizin prensibi geleneksel diyalizde olduğu gibi iki sıvı arasındaki kimyasal potansiyel vasıtasıyla yüklü moleküllerin verilen bir ortamda ulaşabileceğinden çok daha büyük oranda difüzyonunu gerçekleştiren elektriksel potansiyel gradiente dayanır. Bir tuzlu çözeltiden DC elektrik akımı geçirildiğinde katyonlar negatif kutup olan katota, anyonlar pozitif kutup olan anoda doğru göç ederler. Bu yüzden kutuplar ya da tabakalar arasındaki potansiyelin yada elektrik akımının ayarlanmasıyla tabakalar arasında taşınan iyonların hızı değiştirilebilmektedir (Cheremisinoff, 2002 ; Baker, 2002).

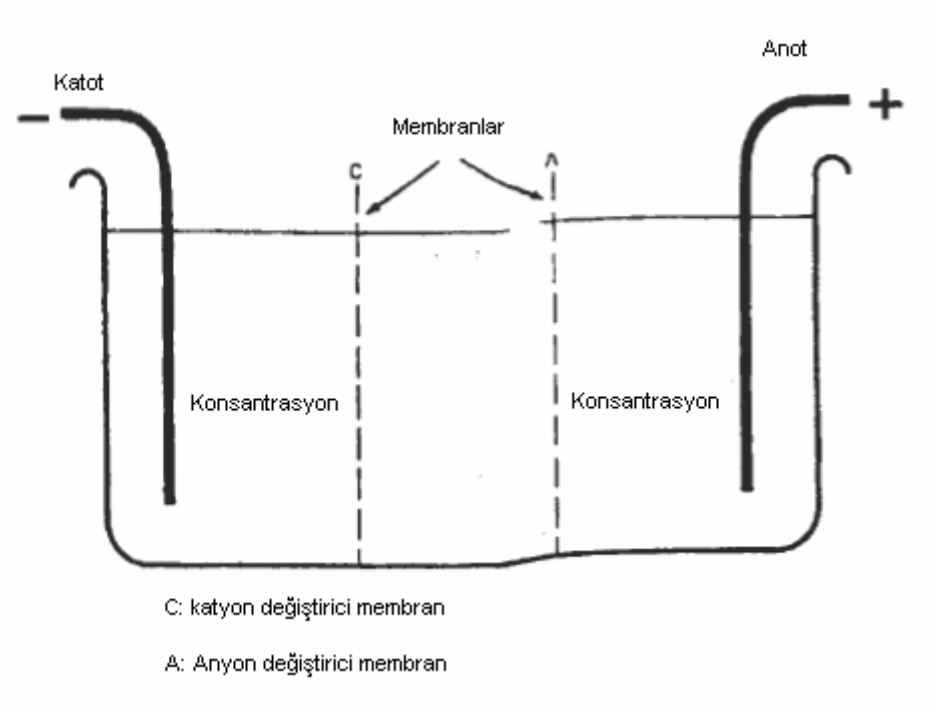
Elektrodiyaliz endüstride sürekli akış türü olarak uygulanmaktadır. Elektrodiyaliz prosesinin en önemli teknik sorunlarından birisi konsantrasyon polarizasyonu diğeri ise besleme çözeltisindeki inorganik iyonların mevcudiyeti ile meydana gelen membran kabuklaşması ve organik türler ile meydana gelen membran kirliliğidir. Verimli bir ayırma gerçekleştirebilmek ve bu tür sakıncaların mümkün olduğunca azaltılması için ön muamele işlemi olarak aktif karbon kullanılmaktadır (Cheremisinoff, 2002 ; Nunes, 2003).

Elektrodiyalizin prensip olarak uygulama alanları;

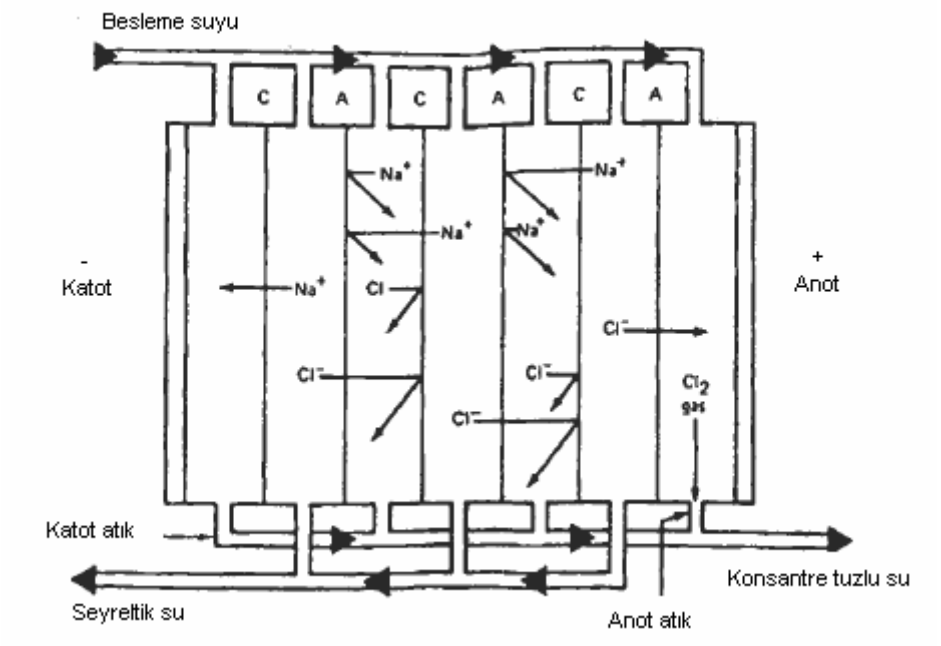
- Bir karışımdaki istediğimiz maddelerin korunması, konsantre edilmesi, temizlenmesi, ayrılması ile ilgili proseslerde ve sıvı atıklarda materyallerin geri kazanılmasında.
- Su kaynaklarının saflaştırılmasında
- Uygun su kalitesinin sağlanması için gerekli standartların karşılanması ve atık suların yeniden kullanılabilmesi için onarımıdır.

Bu sistemde iyonların hareketinin kontrolü dış tabalar arasına bir yaprak şeklindeki katyon yada anyon değiştirici membranların yerleştirilmesiyle sağlanır. Bu durum Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Bu katyon ve anyon seçici reçineler çözeltideki ilgili iyonların geçişine izin vermektedir. Uygulanan DC akımı altında katyon ve anyonlar onların taşındığı veya tahliye edildiği diğer taraftaki membranın bir tarafında toplanacaktır. Bu yüzden Şekil 2.1.'de gösterilen hücrenin merkez

bölgesine NaCl kullanılırsa Na^+ iyonları tuz iyonlarının merkezde azaldığı yer olan A membranına doğru göç edecektir (Cheremisinoff, 2002).



Şekil 2.1. : Elektrodiyalizin hücre diyagramı.



Şekil 2.2. Elektrodiyalizin proses diyagramı.

Elektrodiyalizin en önemli uygulama alanlarından birisi de içilebilir su üretiminde hafif tuzlu suların muamelesi işlemidir. Elektrodiyaliz prosesinin maliyetini etkileyen en önemli parametreler besleme çözeltindeki toplam çözünmemiş katı miktarı (TDS), TDS'nin uzaklaştırma verimi ve tesisin

büyüklüğüdür. Örneğin bir hafif tuzlu su muamelesinde bir Elektrodiyaliz tesisinin kurulumu için işletim maliyeti ters osmozla karşılaştırıldığında hafif tuzlu besleme suları için her 1000 galonda 40 ila 50 sent arasındadır (Cheremisinoff, 2002).

2.2 Mikrofiltrasyon

MF'da (Mikrofiltrasyon) diğer ayırma tekniklerinden daha çok gözeneğe sahip membranlar kullanılmaktadır. Bu yüzden bu teknikte nispeten daha yüksek akı sağlanmaktadır. Bu teknik bulanıklığa sebep olan materyallerin uzaklaştırılmasında yararlıdır ve geleneksel granüllü filtrasyon prosesi ile yer değiştirebilmektedir. MF'da dizayn parametrelerinin en önemlileri;

- Trans membran basıncı,
- Hız,
- Modülün büyüklüğü ve geometrisi,
- Resürkilasyon faktörüdür.

Doray kanununa göre bir membranın yüzeyinde herhangi bir materyalin birikmesi durumunda temiz suyun akısı;

$$J_w = \Delta P / \mu R_m$$

Membrandaki net basınç göz önünde bulundurulduğu zaman süzüntünün akısı bu defa;

$$J_w = (\Delta P - \Delta \Pi) / \mu (R_m + R_c)$$

J_w = Süzüntünün akısı m/s,

ΔP = Basınç farkı, N/m^2,

R_m = Membranın iç direnci,1/m,

R_c = Membran yüzeyinde birikmeden dolayı meydana gelen direnç, 1/m,

μ = Dinamik viskozite, $N\text{-}sec/m^2$,

Membran yüzeyinde birikmeden dolayı meydana gelen direnç ,

$R_c = 180\ (1-\varepsilon)^2\ \delta / (dp^2\ \varepsilon^3)$

ε = Birikmenin gözenekliliği,

δ = Birikmenin kalınlığı, m,

dp = Taneciklerin ortalama çapı, m

MF membranları, muamele edilen suyun niteliğinde çok küçük değişiklik ile çok düşük bulanıklığı bertaraf etmek için kullanılabilmektedir. Bakteriler ve diğer mikro organizmalar uzaklaştırıldığından klorlama işlemi için gerekli olan membran dezenfeksiyon işlemlerinden kaçınılmalıdır. Demir ve alüminyum metal tuzları membranın performansını arttırmak için ilave edilebilmektedir. Örneğin demir ve alüminyum koagülantları, viral taneciklerin uzaklaştırılmasının geliştirilmesi dahil olmak üzere As ve P gibi çözünebilen taneciklerin çöktürülmesi için ilave edilmektedir. Koloidal taneciklerin koagülasyonu, membran gözeneklerine kirleticilerinin nüfuz etmesinin azalması, membran yüzeyinde daha çok gözenekli kek yapısının oluşması, taneciklerin transferi üzerine tanecik boyutunun etkili olması nedeniyle membran üzerinde materyallerin toplanmasının azalması ve membranın geri yıkama karakteristiğinin geliştirilmesi gibi etkilerden dolayı süzüntünün akısı artmaktadır. Pilot ölçekte Mikrofiltrasyon membranları, geleneksel filtrasyon ile üretilenden daha iyi veya aynı düzeyde süzüntü sağlamaktadır. Ayrıca MF ikincil atık sulardan koliform bakterilerin uzaklaştırılmasında klorlama işlemi kadar etkili olabilmektedir. En önemli avantajı ise müteakip deklorlama işlemine gerek duymadan mikropları dezenfekte etmesi ve filtre yetisinin olmasıdır. Eğer MF'da akış türü çapraz akış ise herhangi bir avantajı olmamakla beraber bazı dezavantajları da söz konusudur. Dead-end akış türünde ise membranda meydana gelen basınç düşüşünün değerlendirilmesi ve süzüntü kalitesi çapraz akışınkinden aynı ya da daha iyi düzeyde olduğu bulunmuştur (Cheremisinoff, 2002, Mulder, 1996, Noble, 1999).

2.3 Ultrafiltrasyon

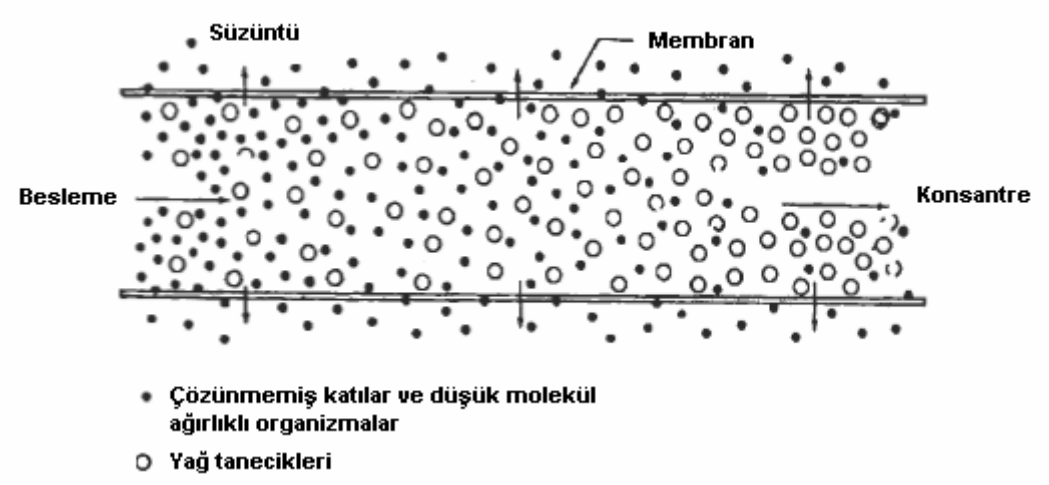
Askıda kalan maddeler ve makro moleküller, bir membran ve basınç vasıtasıyla ultrafiltrasyon tekniğini kullanarak atık sulardan ayrılabilmektedir. Bu metotta ters osmozdan daha düşük bir basınç kullanılmakla beraber bu basıncın gücü osmotik etkilerin üzerinden gelememektedir.

Ultrafiltrasyon membranları ticari olarak yaprak, kapiler ve boru (tüp şeklinde) şeklinde üretilmektedir. Bu teknoloji askıda kalan maddelerin ve makro moleküllerin geri kazanımı ve geri dönüşümü için yaralı olmaktadır (Cheremisinoff, 2002).

Ultrafiltrasyon alışık olduğumuz normal filtrasyona benzemekle beraber, bu sistemde bir emülsiyon çözeltisi besleme tankına konulur. Hidrostatik basınç altındaki bir membrandan bazı çözünmemiş düşük molekül ağırlıklı maddeler ile su geçmektedir. Bu sistemde geleneksel filtrasyonun aksine membran üzerinde alıkonulan bu maddeler birikmektedir. Ultrafiltrasyonda molekül ağırlığı sınırı (Molecular weight cut off) reddetmen bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır. Ancak biçimi boyutu ve esnekliği de diğer önemli parametrelerdir. Verilen bir molekül ağırlığı için çok sıkı yapıya sahip moleküller esnek olanlardan daha iyi uzaklaştırılmaktadır. İyonik güç ve pH büyük moleküllerin biçiminin ve sıkılığının belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Membranların çalışma sıcaklığı MWCO ile ilişkilendirilebilmektedir. Örneğin 5000 ila 10000 MWCO membranlar için maksimum çalışma sıcaklığı 65 ^{0}C iken 50000 ila 80000 MWCO'lu membranlar için çalışma sıcaklığı 90 ^{0}C civarındadır (Cheremisinoff, 2002, Mulder, 1996, Noble, 1999).

Şekil 2.3 bir Ultrafiltrasyon sisteminin nasıl çalıştığını göstermektedir. Su ve bazı düşük molekül ağırlıklı materyaller uygulanan hidrostatik basınç altında membrandan geçmektedir. Emülsiyon halindeki yağ damlacıkları ile askıda kalan maddeler membranda alıkonulup konsantre edilir ve bir sıvı konsantresi olarak sürekli uzaklaştırılır. Membranın gözenekli yapısı sanki bir filtreymiş gibi davranır ve bunun sonucu olarak tuz gibi düşük boyutlu çözünen maddeler membrandan geçerken büyük boyutlu ve emülsiyonlaştırılmış askıda kalan maddeler alıkonmaktadır. UF (Ultrafiltrasyon) membranlarının gözenek boyutu geri çevrilen maddelerin ve membrana giremeyen taneciklerinkinden daha küçüktür. Böylece gözeneklerde herhangi bir tıkanma meydana gelmemektedir. UF membranlarının gözenek boyutu ve yapısı filtrasyon oranında ani bir azalmanın sonucu olarak gözeneklerin tıkandığı ve sıklıkla geri yıkama ve diğer rejenerasyon adımlarının gerekli olduğu geleneksel filtrelerden oldukça farklıdır. Gözenek boyutuna ilave olarak göz önünde bulundurulması gereken diğer bir önemli etkende akıdır. Akı, membranın birim alanından birim zamanda geçen süzüntünün hacmi olarak ifade

edilmektedir. Membran ekipmanı, sermaye maliyetleri ve işletim kullanılan membranın alanı ile arttığından akının mümkün olduğunca maksimum olması istenilen bir durumdur (Cheremisinoff, 2002).



Şekil 2.3. Ultrafiltrasyon prosesinin sistematik gösterimi

UF'da küçük taneciklerin toplanması ve küçük boyutlu taneciklerin ayrılması için 0,015µ ila 8 µ arasında gözenek boyutuna sahip membran filtrelerinden faydalanılmaktadır. Membran filtreleri gözenek boyutunun küçüklüğüne ve dağılımına göre karakterize edilebilmektedir. Ayrıca inceliğine, dayanıklılığına, esnekliliğine ve düz yüzey karakterine göre de sınıflandırılabilmektedir. Bu özellikler çeşitli analitik prosedürler için de yararlıdır. Analitik laboratuarlarda UF genellikle gravimetrik analiz, optik mikroskop ve X ışınları floresans çalışmaları için oldukça kullanışlıdır.

Membranın alıkonma verimi tanecik boyutu, ve konsantrasyon, gözenek boyutu, uzunluğu ve akış hızına bağlıdır. UF'nun önemli uygulama alanları;

- Peynir altı suyunda proteinlerin geri kazanımı,
- Makine v.b türevlerinin üretildiği tesislerde atık yağ emülsiyonunun konsantre edilmesi,
- Biyolojik olarak aktif taneciklerin sıvılardan filtre edilmesinde,
- Su örneklerindeki konsantre organizmaların su kirliliği analizinde,
- Sulu ortamda hücre ve hücre fraksiyonlarının filtre edilmesidir.

2.3.1 Molekül Ağırlığı Sınırı

Ultrafiltrasyonda kullanılan membranlar molekül ağırlığı sınırına (MAS) göre nitelendirilirler. Molekül ağırlığı sınırı membran tarafından %90 tutulan bir globuler molekülün mol ağırlığıdır (Harrold ve ark., 1992). UF membranlarında MAS 2000-300000 arasında değişir. Bu değerlerden, alt sınır olan 2000 NF ile, üst sınır olan 300000 MF ile çakışır. MAS 5000 olan bir membran molekül ağırlığı 5000 ve üzerindeki bileşenlerin geçişine izin verirken daha düşük olanları geçirmez. MAS değeri arttıkça uygulamada kullanılması gereken basınç azalır. Ancak MAS membranları tanımlamada kusursuz değildir, çünkü çözünen maddelerin tutulmasına dayanır ve bu da çözünen maddenin boyutuna, geometrisine, esnekliğine, çözünen-membran etkileşimine, test koşullarına, test cihazına bağlıdır.

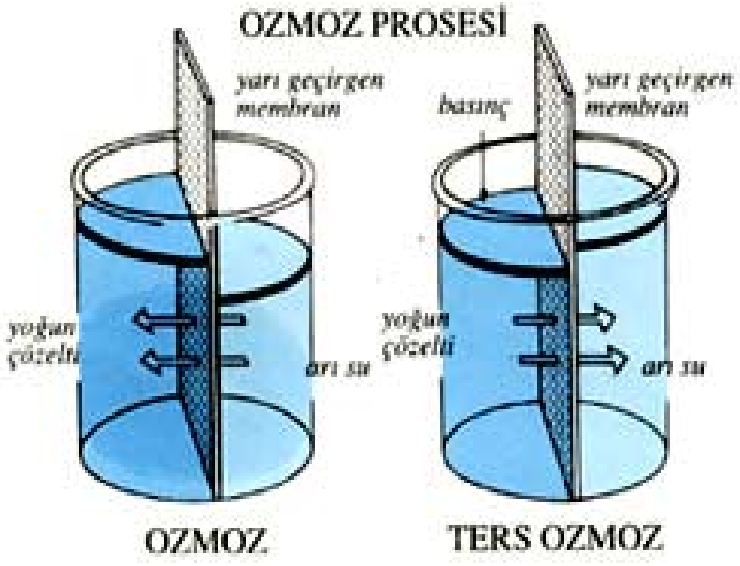
2.4 Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon membranları tıpkı ters osmoz membranları gibidir, ancak nanofiltrasyon membranlarının ağ yapısı daha açıktır. Bu Na^{+} ve CI^{-} gibi tek yüklü iyonların membranda daha az tutulacağını fakat Ca^{+2} ve CO_2^{-2} gibi çift yüklü iyonların daha çok tutulacağını işaret eder. Buna ilaveten herbikitler, insektisitler, pestisitler boya ve şeker gibi düşük molekül ağırlıklı bileşikler gibi maddelerin membranda alıkonması oldukça yüksektir. Nanofiltrasyon ve ters osmozun uygulama alanları farklıdır, şöyle ki besleme çözeltisinde NaCI' nin konsantrasyonu fazla olduğunda ters osmoz tercih edilirken daha düşük NaCI konsantrasyonlarında, çift yüklü iyonlar ve molekül ağırlığı 500 ila birkaç bin dalton arasında olan mikro çözünen maddeler için ise nanofiltrasyon tercih edilir. Nanofiltrasyonda su geçirgenliği daha fazla olduğundan ters osmoza göre sermaye maliyeti de daha az olacaktır (Mulder, 1996).

2.5 Ters Osmoz

Osmoz yarı geçirgen bir membrandan çözünen maddenin konsantrasyonunun küçük olduğu yerden çözünen maddenin konsantrasyonunun büyük olduğu yere her iki taraftaki kimyasal potansiyel eşit oluncaya kadar su geçişinin meydana geldiği doğal bir olaydır. Meydana gelen bu dengede membranın her iki tarafında ki basınç farkı da *osmotik basınç* farkına eşittir. Suyun akış yönünün ters çevirmek için osmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uyguladığımızda doğal olarak çözeltiden suyun ayrımı gerçekleşecektir. Bu olaya ise *Ters Ozmoz* denir ve ayrıca hiperfiltrasyon olarak ta adlandırılmaktır (Ho ve ark., 2001; Mulder, 1996 ; Noble, 1999).

Bir Ters osmoz membranı bazı türlerin geçmesine izin verirken diğer türleri ise kısmen ya da tamamen alıkoymaktadır. Bir Ters osmoz membranın akısı membran materyalinin seçimine, hazırlama prosedürüne ve membranın bariyer tabakasına bağlıdır. Çözünen maddelerin ilk ayrımı bu ince film bariyer tabakasında meydana gelmektedir. İki durum çözücü-membran ve çözünen madde-membran benzerliğinin büyüklüğüne bağlılığını arttırabilir ki bunlar; çözücünün öncelikle sorpsiyonu ve çözünen maddenin öncelikle sorpsiyonudur (Ho ve ark., 2001).



Şekil 2.5. Osmoz ve ters osmozun gösterimi.

Ters osmoz prosesi 3 farklı türde sınıflandırılmaktadır. Birincisi yüksek basınçlı ters osmoz (deniz suyunun desalinasyonu gibi), ikincisi düşük basınçlı ters osmoz (tuzlu suların desalinasyon) ve nanofiltrasyondur. Yüksek basınçlı ve düşük basınçlı ters osmoz prosesleri ile inorganik bileşiklerin yüksek oranda reddedilmesi (% 99 - % 99.9) ve düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Organik bileşiklerin uzaklaştırılması daha çok polimer yapısındaki membranın yapısı ve türü ile membran ile çözünen madde arasındaki etkileşime bağlıdır (Ho ve ark., 2001).

Ters osmoz çalışmaları üzerine etkili olan parametreler genellikle besleme akış oranı, çözünmemiş maddelerin konsantrasyonu, çözünen maddenin türü, trans membran basıncı, pH, sıcaklık ve askıda kalan maddelerin konsantrasyonudur. Bir membran prosesinde iki ayrı kısım meydana gelmektedir. Bunlar membrandan geçen kısım (süzüntü) ve membrandan geçmeyen kısımdır (retenteate). Bir ters osmoz prosesisin sistematik görünüşü Şekil 2.4.'de gösterilmektedir. Proses genellikle 3 parametre ile değerle dirilmektedir. Bunlar da çöken maddelerin reddetme oranı R, suyun akısı j_w ve suyun geri kazanımıdır r.

$$R = 1 - \frac{C''}{C'} \quad = \text{Çöken maddelerin reddetme oranı} \qquad \textbf{(I)}$$

R ayrıca aşağıdaki gibi de ifade edilebilir;

$$R = 1 - \frac{C''}{C_b'} \qquad \text{Yada} \qquad 1 - \frac{C''}{C'_c} \qquad \textbf{(II)}$$

$$R' = 1 - \frac{C''}{C'_w} \quad = \text{membranın reddetme oranı} \qquad \textbf{(III)}$$

C'_c : süzüntü fazındaki çözünen maddenin konsantrasyonu (M/L^3)

C'_r : konsantre (retenteate) fazındaki çözünen maddenin konsantrasyonu (M/L^3)

j_w : suyun akısı ise;

$$j_w = \frac{volumetrik, kütlesel, molar\ süzüntü\ oranı}{membran\ alanı} \qquad \textbf{(IV)}$$

$r = \dfrac{\sum j_w A_x \Delta t}{V_o}$: kesikli sistemler için su ya da çözücünün geri kazanımı

(V)

$r = \frac{j_w A_X}{Q_i}$: sürekli sistemler için su ya da çözücü geri kazanımı **(VI)**

2.5.1 Yürütücü Kuvvet

Ters osmoz membranlarında çözücü ve çözünen maddelerin taşınmasında rol oynayan termodinamik yürütücü kuvvetler membranlardaki her bir faza ait kimyasal potansiyellerdir ki, bunlar -$\overline{V}\mu_s$ (çözünen maddenin kimyasal konsantrasyonu) ve -$\overline{V}\mu_w$ (suyun kimyasal potansiyeli) dır. Bu kuvvetler genellikle ölçülebilir nicelikler olmadığından ters osmoz için yürütücü kuvvetler genellikle konsantrasyon farkı (kimyasal aktivite) ve membran üzerine uygulanan basınçtır. Membran polimerler, sabit yüklü gruplar (örneğin sülfonik asit, karboksilik asit) içerdiğinde Donnon exclusion vasıtasıyla gözenekli membranlar kullanarak yüksek oranda tuz ayrımı gerçekleştirilebilir. Örneğin negatif yüklü membranlarda geri çevirim sırası Na_3PO_4>Na_2SO_4>NaCl dir. Ticari nanofiltrasyon membranlarında (düşük basınçlı) polimerler genellikle negatitif yüklü gruplar bulundurur ve seçici ayırma prosesleri ile suyun kısmen deminerilizasyon işleminde kullanılmaktadır. Donnon exclusion mekanizması ile tuz reddetme oranı ve tuz konsantrasyonu arttıkça daima azalır (Hoo ve ark., 2001).

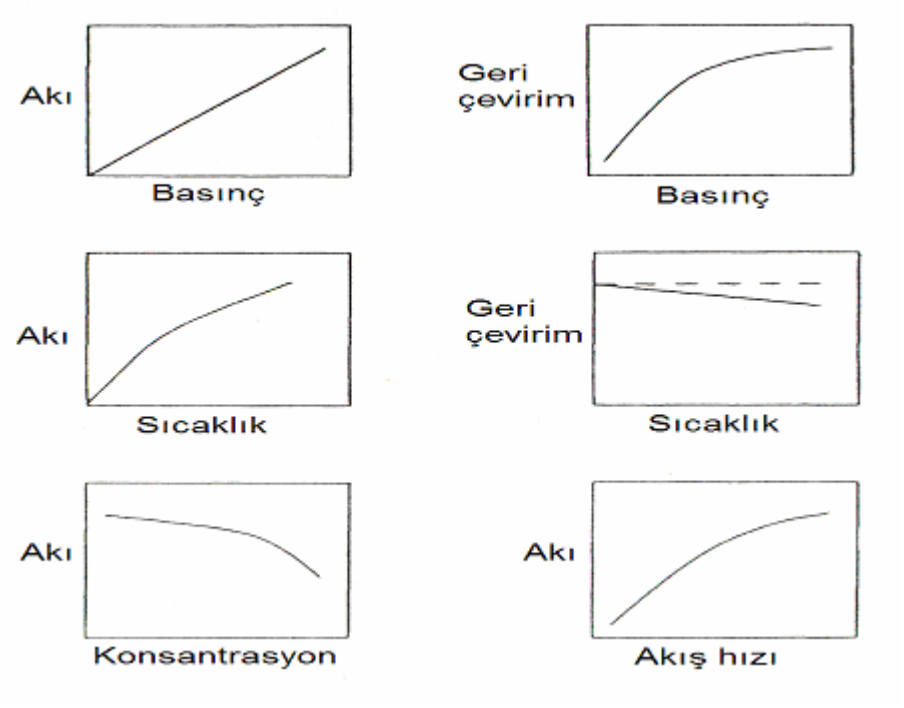
Tuz reddetme kapasitesi yüksek olan membranlar için çöken maddelerin üzerine basıncın etkisi çok küçüktür ve genellikle ihmal edilir. Kusurlu membranlarda (R'si 1 den küçük olan membranlarda) bir coupling katsayısı transfer eşitliklerine dâhil edilmektedir. Bu katsayı $\sigma = -L_{\pi p}/L_p$ şeklinde ifade edilir. L_p membranların hidrolik geçirgenliği, $L_{\pi p}$ ise coupling katsayısıdır. Yansıma katsayısı (reflection coefficent) verilen bir osmotik basınç farkı için hacimsel akının sıfır olduğu andaki basınç farkının ölçümü ile hesaplanır (Hoo ve ark., 2001).

$$\sigma = \frac{\Delta p}{\Delta \pi} \qquad \textbf{(I)}$$

σ nın büyüklüğü ≤ 1 ve genellikle pozitiftir. σ = 1 olduğunda membran çöken maddeleri tamamen karşı tarafa geçirmez. Böylece verilen bir membran materyalinin tuz geri çevirim sınırı σ ya eşittir.

3 Reddetme Oranı ve akı üzerine etkili olan parametreler

Membranın reddetme oranı ve suyun akısı, konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve pH'ın birer fonksiyonudur. Aşağıdaki grafik yukarıda saydığımız bu şartların akı ve reddetme katsayısı üzerine bazı etkilerini göstermektedir. Örneğin suyun akısı uygulanan basınç ile doğrusal olarak artmaktadır. Bu ilişki ayrıca bazı transfer modelleri ile de tespit edilebilmektedir. Ayrıca su akısı sıcaklıktan da etkilenmektedir. Çünkü sıcaklıktaki artış; osmotik basıncı, çözücü ve çözünen maddelerin geçirgenliğini arttırmaktadır. Dolayısıyla çözücünün geçirgenliğindeki artış ta çözücünün akısındaki bir artışla sonuçlanmaktadır. Bu su akısındaki artış, saf suyun geçirgenlik sabiti üzerine bir Arhenius sıcaklık bağımlılığı ile sıklıkla tarif edilmektedir. Ayrıca sıcaklık ile saf suyun akışındaki değişiklik suyun viskozitesindeki değişiklik ile de belirlenebilmektedir (Ho ve ark., 2001; Noble, 1999).



Şekil 3.1. Ters osmozda akı ve geri çevirim üzerine etkili olan parametrelerin gösterilimi.

Akı üzerine akış hızı ve konsantrasyonun etkisi de Şekil 4.1.'de gösterilmektedir. Konsantrasyonu fazla olan çözeltilerin yüksek osmotik basınca sahip olması nedeniyle düşük çözücü akısına sahiptir. Çözücü akış hızının fazla olması konsantrasyon polarizasyonunu küçülttüğünden akı da daha büyük olmaktadır. Yine yukarıdaki grafikten de görüleceği üzere reddetme oranı, basıncın artmasıyla bir asimtot değerin üzerinde artmaktadır. Ancak organik çözünen maddeler polimer membranlar ile güçlü etkileşim gösterdiğinden reddetme oranı bu tür maddeler için basınç artışıyla sıklıkla azalmaktadır. İyonize olabilen organik çözünen maddeler üzerine ise pH oldukça etkilidir. Geri çevirim genellikle sıcaklık ile azalmaktadır. Bazı membran türleri ve çözünen maddeler için geniş bir sıcaklık aralığının üzerinde reddetme oranı sabit kalmaktadır. Bazı organik çözünen maddeler ise membranın yüzeylerine veya gözeneklerine absorbe olabilmektedir. Bu absorbe olan organik çözünen maddeler membrandan suyun transferi için yoldaki bir azalmadan dolayı suyun akısında büyük bir azalmaya neden olmaktadır. Bu absorpsiyonun neden olduğu akıdaki azalma, adsorpsiyon direncinin de dahil edildiği Williams tarafında geliştirilen bir modelle izah edilmektedir (Hoo ve ark., 2001; Mulder, 1996; Porter, 1990).

$$j_w = \frac{1}{R_m + R_{ads}}(\Delta p - \Delta \pi) \qquad \textbf{(I)}$$

R_m membran direnci ($R_m = 1/A$) R_{ads} membran üzerine adsorbsiyon nedeniyle oluşan membran direncidir.

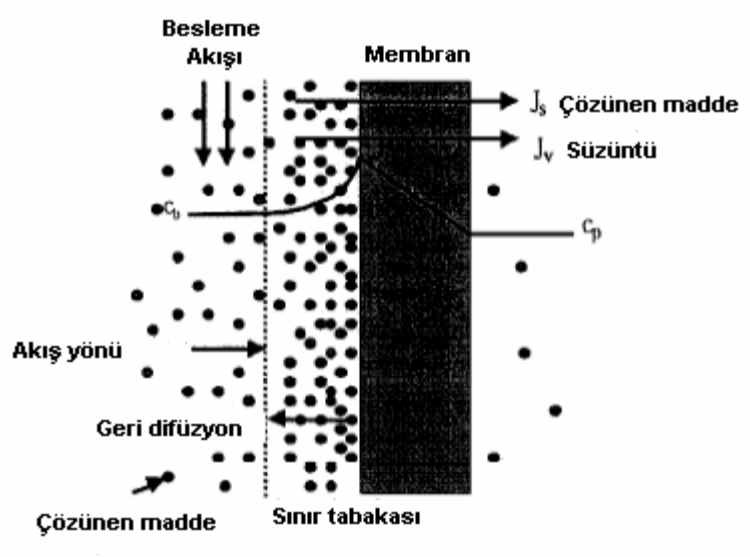
4 Konsantrasyon Polarisazyonu

Konsantrasyon polarizasyonu, çöken maddenin konsantrasyonunun besleme çözeltisindeki konsantrasyondan daha büyük olduğu membran yüzeyinde çözünen maddelerin birikmesini açıklamak için kullanılan bir ifadedir. Böyle bir durumda, su membrandan geçerken membran yüzeyindeki çözünen maddelerin akışı besleme çözeltisine geri dönen çözünen maddelerin akışından çok daha büyük olur ve böylece

membran yüzeyindeki çözünen maddelerin konsantrasyonunda bir artış meydana gelmektedir (Hoo ve ark., 2001; Mulder, 1996; Baker, 2002). Konsantrasyon polarizasyonunun ters osmoz üzerine mümkün olabilecek negatif etkileri;

1. Membran yüzeyindeki osmotik basıncın artması nedeniyle suyun akısında azalma meydana gelir,
2. Çözünen maddelerin akısında bir artış meydana gelir,
3. Çözünen maddelerin çökelmesi, eğer yüzeydeki konsantrasyon onun çözünürlük sınırını aşarsa membran gözeneklerinde tıkanmalara nenen olabilir ve bunun da sonucu olarak suyun akısı azalır,
4. Membranın ayırma özelliklerinde bir değişiklik meydana gelir,
5. Kirlenme meydana gelir.

Konsantrasyon polarizasyonunun negatif etkileri membran yüzeyindeki çözelti ile besleme çözeltisinin iyi bir şekilde karıştırılması ile azaltılabilir. Bahsettiğimiz bu işlem, karıştırma işlemini arttırmak için membran modüllerinin modifiye edilmesi, besleme kanalındaki türbülans akış yükselticilerin dahil edilmesi, aksiyal yöndeki hızı arttırmak için besleme akışının arttırılması ile ve türbülans akışın yükseltilmesi ile yapılabilmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu, membran duvarlarındaki konsantrasyonunun belirlenmesinin zor olması nedeniyle membran sistemlerinin örnek alınmasını zorlaştırmaktadır. Çok yüksek akış hızında yeterince karışma meydana gelir ve böyle bir durumda membran duvarlarındaki konsantrasyonunun besleme çözeltisinin konsantrasyonuna eşit olduğu düşünülmektedir. Düşük akış hızında ise bu varsayım hatalı olmaktadır. Membran duvarlarındaki konsantrasyonu net olarak hesaplamak için Navier-Stokes difüzyon-aktarım (convection) eşitliği çözülmelidir. Aşağıdaki şekilde ise konsantrasyon polarizasyonunun sistematik gösterilişi gösterilmektedir (Hoo ve ark., 2001; Mulder, 1996; Baker, 2002; Noble, 1999).



Şekil 4.1. Konsantrasyon polarizasyonunun sistematik gösterimi.

5 Ters Osmozda Membran Modülleri

Ters osmoz prosesinin kullanımı ve ekonomisi çoğunlukla ters osmoz membranlarının verimli bir şekilde paketlenmesine ve pahalı olmamasına bağlıdır. İlk ters osmoz modülü tabaka-çerçeve (plate and frame) modülüydü. Bu modül türleri hala bazı özel uygulamalar için ticari olarak mevcuttur. Ancak membran teknolojisinin ilerlemesiyle spiral sarımlı ve hallov lif gibi daha iyi bir performans gösteren ve daha ekonomik olan modüller geliştirilmiştir. Bu tür membranların avantajlarından bir örnek ise tek geçişte deniz suyundan tuzların uzaklaştırılmasını sağlaması, normal çalışma şartlarında 5 yıl garantili ve perakende satışının da 2dolar/ft^2 olmasıdır. Yukarıda saydığımız bu tür özelliklere sahip olan membranlar üretmek üzere bugünün membran üreticileri ekonomik ve performans gerekliliklerini sağlamak için aşağıdaki maddeleri göz önüne almaktadır (Hoo ve ark., 2001; Baker, 2002; Noble, 1999).

1. Mekanik özellikleri: Membran modülü 1200 psi basıncın üzerindeki basınçlara ve membranın temizlenmesine karşı dayanıklı olmalıdır. Ancak bu mekanik özellik membranlarda ayrımı gerçekleştiren tabakanın nispeten kırılgan olması nedeniyle zordur. Ayrıca modül

dizaynında besleme ürün akışında basınç azalmasını en aza indirgemesi de önem taşımaktadır.

2. Hidrodinamik özellikleri: Modül dizaynı membran kirlenmesini ve konsantrasyon polarizasyonunu en aza indirgemelidir. Eğer bir modül kirlenmeye karşı hassas olursa hem ön muamele zorlaşır hem de işletim maliyetlerinin artmasına yol açar.

3. Ekonomik özellikleri: Ekonomik, uzun ömürlü olmalı ve bir membran başka bir membranın yerine kolaylıkla kullanılabilmelidir.

Ticari olarak mevcut olan membran modülleri 4'e ayrılmaktadır.

1. Spiral sarımlı,
2. Fiber sistemler,
3. Boru şeklinde,
4. Tabaka ve çerçeve dir.

Bu bölümdeki amacımız ters osmoz sistemleri için her bir modülün maliyetini ve genel performansını üzerinde durmaktır.

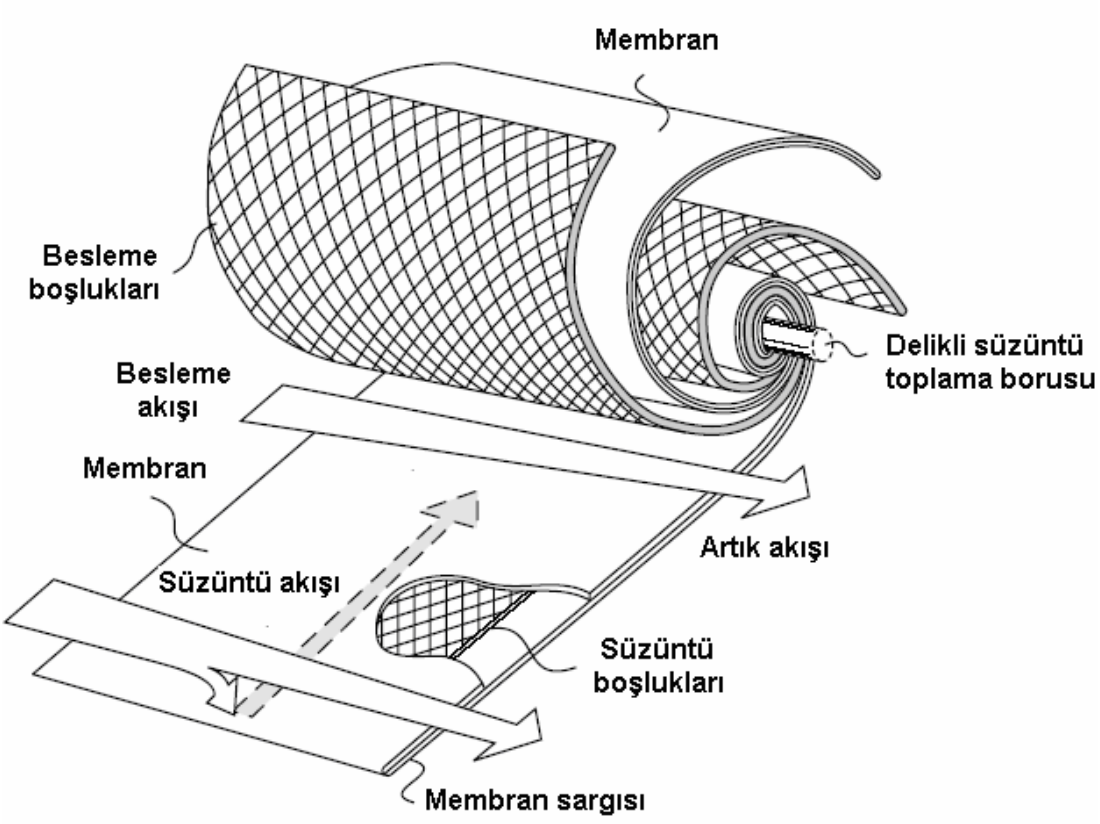
5.1 Spiral Sarımlı Modüller

Spiral sarımlı modüller uygun silindirik yapıdaki bir düz-çerçeve (flat-sheet) membranın verimli bir şekilde paketlenme olanağını sağlamaktadır. Şekil 5.1.'de tek yapraklı spiral sarımlı bir modülün sistematik gösterilişidir. Bu modül türünde sandwich şeklindeki bir membran ürün su toplama tüpü etrafında döndürülmektedir. Bu sandaviç şeklindeki membran iki tane düz çerçeve membranın arasında yer alan besleme kanalı boşluğu (spacer) ile ürün su kanalı boşluğu meydana gelmektedir. Bu membranın 3 kenarı birlikte yapıştırılır ve 4. kenarı ise ürün su toplama tüpü üzerine sarılmaktadır (Hoo ve ark., 2001, Noble, 1999).

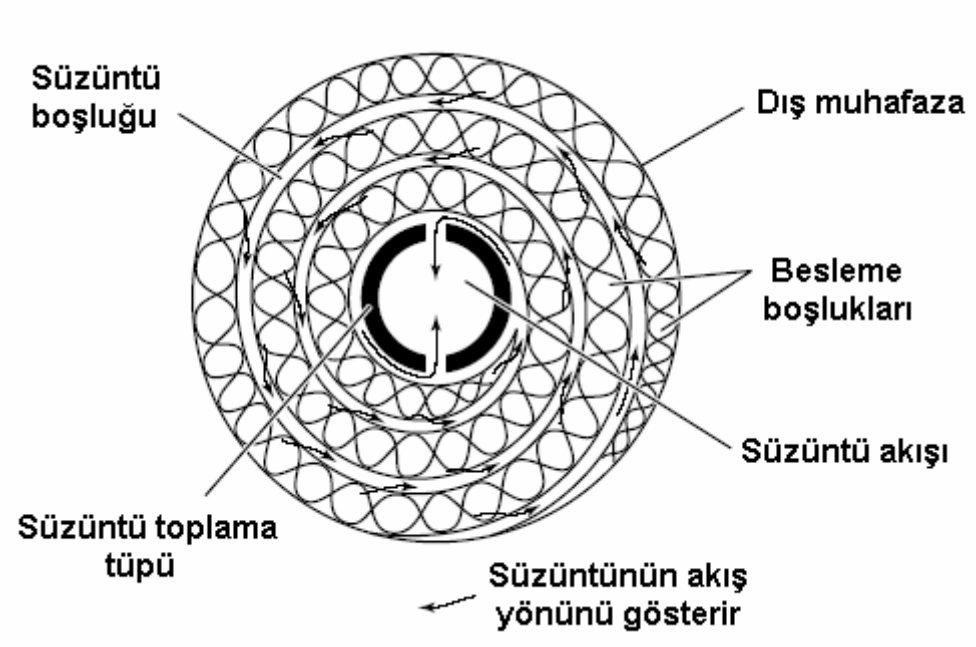
Spiral sarımlı membran modüllerinde besleme akışı silindirik modülün yüzeyinden ve sandaviç şeklindeki membranın bir kenarı boyunca ilerlemektedir. Bu modülde su membranda geçer ve daha sonra modülün merkezine ulaşıncaya kadar sarmal bir yapı boyunca ilerlediği su kanalından geçer. Burada ise su, ürün su toplama tüpündeki küçük deliklerden akar ve ürün su tahliyesinden dışarı alınır. Tuzlu su çözeltisi ise modülden geçemez ve modülün karşıt ucundaki tuzlu su tahliyesinden dışarı alınır. Besleme kanalı boşlukları polipropilen ağlarından yapılmaktadır ve bunların dizaynı ise uygulamalara bağlı olarak değişmektedir. Örneğin deniz suyunun tuz giderimi için ağ türbülansı maksimum, basınç düşmesi minimum ve paketleme yoğunluğunu arttıracak şekilde dizayn edilmektedir. Besleme akışının membranları kirletmeye yönelik olan türler içerdiğindeki uygulamalarında ise ağ türbülans akışını arttırmak yerine modülün besleme bölgesindeki akış kesilmeyecek şekilde dizayn edilir (Ho ve ark. 2001; Baker, 2002).

Ürün su kanalı boşlukları 2 tane yaprak şeklindeki membranın arasına yerleştirilir ve genellikle besleme kanalı boşlukları için yapılandan daha iyi bir ağdan yapılmaktadır. Buradaki ağ membranı yüksek basınca karşı gerekli desteği sağlamak için yeterli olmalıdır. Ayrıca bu ağların ürün olan suyun ürün su toplama tüpünde dolaşabilmesi için küçük dirençli bir yol sağlamak amacıyla yeterince açık olması gerekmektedir.

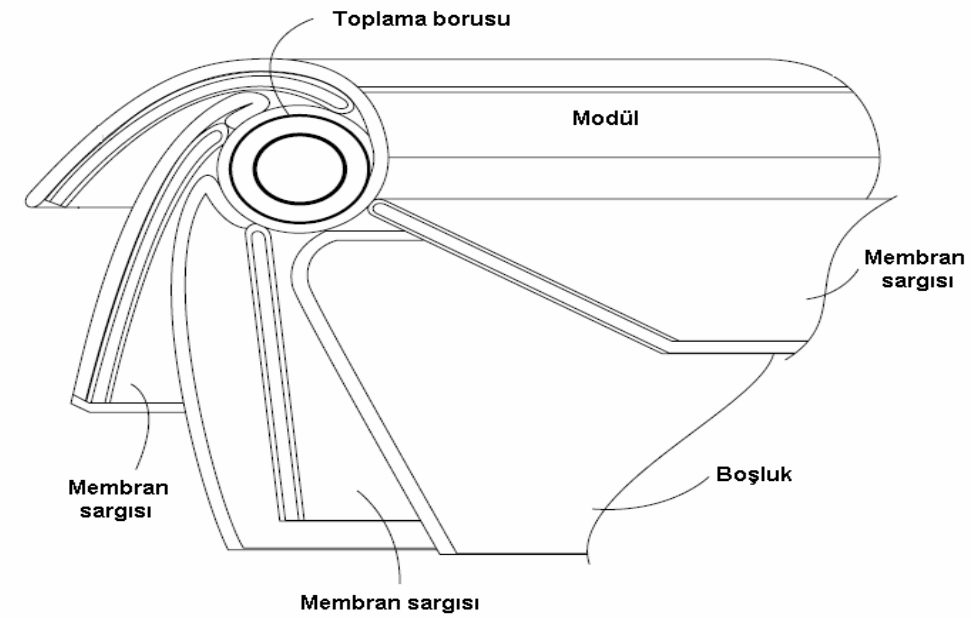
Üretimi kolaylaştırmak ve basınçtaki büyük düşüşün uzun olan membran kanalları ile ilişkisini önlemek amacıyla çoğu ticari spiral sarımlı modüller çok yapraklı halinde bulunmaktadır. Uzun bir membranın ürün su toplama tüpü etrafında sarılması yerine çok yapraklı modüller her birinin ürün su toplama tüpü ile bağlantılı olduğu çoklu membran modülleri içermektedir. Şekil 5.3.'de da çok yaprak sarımlı bir spiral sarımlı membran modülünün kesitini göstermektedir. Spiral sarımlı membran modülleri bir basınç derleyici tankı içermektedir ki bu basınç derleyici tankı modüller için silindirik bir yapı, seri halindeki modüllerin bir birbirleriyle bağlantısı için bir arabirim, besleme girişi bağlantısı için bir ara birim, su tahliyesi kısmı ve ters osmoz sistemleri için tuzlu su tahliye kısmından oluşmaktadır. Aşağıdaki tabloda 3.1 de spiral sarımlı membranlar için tipik çalışma şartları ve sınırlar verilmiştir (Hoo ve ark., 2001).



Şekil 5.1. Spiral sarımlı membran modülünün gösterimi.



Şekil 5.2. Spiral sarımlı membran modülünün üst kesitten gösterimi



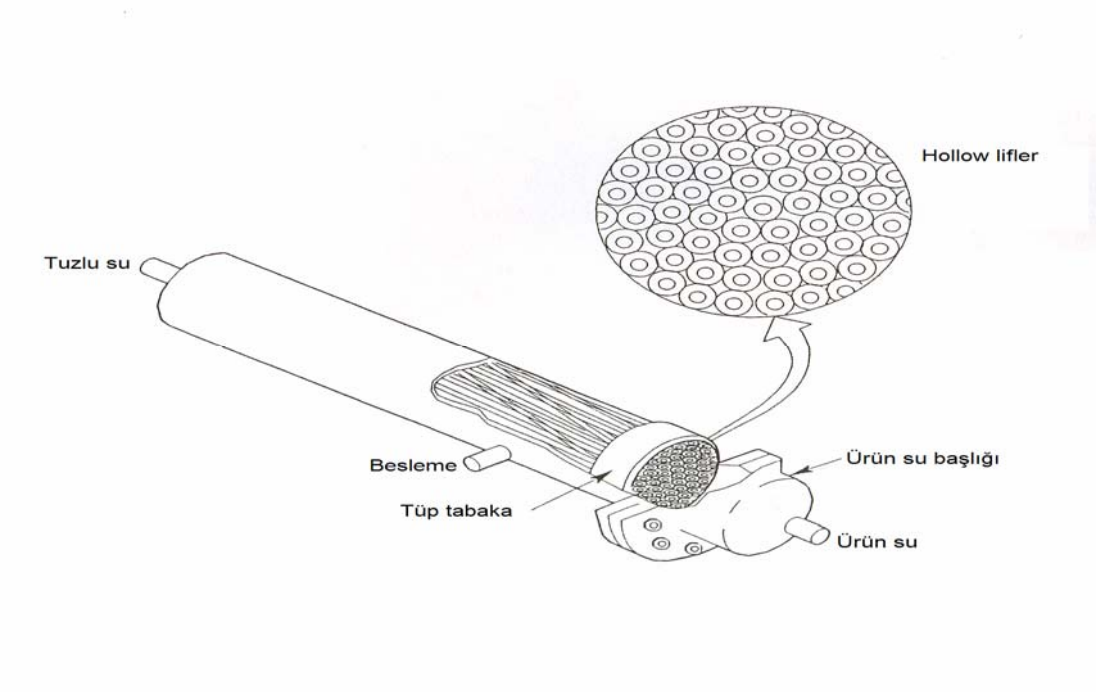
Şekil 5.3. Çok yaprak sarımlı bir spiral sarımlı membranın gösterimi

Tablo 5.1. Spiral sarımlı modüllerin çeşitli uygulama alanlarındaki çalışma şartları.

Uygulama	Membran türü	Maksimum besleme sıcakılğı (^{O}C)	pH aralığı	Klor (ppm)	Basınç (psi)
Deniz suyundan tuzun arındırılması	Selüloz asetat	45	4-7	0.2-2	800
	İnce film kompozit	45	2-11	<0.1	800
Tuzlu suyun muamelesi	Selüloz asetat	40	3-7	0.2-2	400
	İnce film kompozit	45	2-11	<0.1	400
LPRO/MS uygulamaları	Selüloz asetat	40	3-7	0.2-2	200
	İnce film kompozit	40	3-10	<1.0	150

5.2 Hollov Lif Membran Modülü

Hollov lif membran modülü küçük bir hacimde paketleme işleminin, membran alanının büyüklüğünden dolayı çok farklı bir yaklaşıma dayanır. Şekil 5.4. hollov lif membran modülünün konfigürasyonunu göstermektedir. Şekilde gösterilen membran modülü doğası gereği spiral sarımlı modüllerde asimetrik membranlardan ya da ince film kompozit membranlardan daha az geçirgendir. Ancak hollov lif membran modülleri daha yüksek oranda tuz reddetme, daha yüksek basınçta çalıştırılabilme ve daha yüksek paketleme yoğunluğu gibi bir takım avantajları da vardır. Hollov lif modül konfigürasyonunda lifler dışarıdan baskılanır ve ürün olan su bu liflerin içersinden geçmektedir. Ürün olan su bir tüp tabaka boyunca lümenden aşağı akmaktadır. Dışarıdan baskılanan lifler içerden baskılanan liflere göre daha az mekanik kuvvetle kullanılabilmektedir. Ayıca lif lümenindeki basınç düşmesi, süzüntü akışının besleme akışından daha küçük olması nedeniyle azaltılmaktadır. Tablo 5.2. deniz suyu tuz giderimi işlemi ile 2 genel membran türüne dayalı olarak tuzlu su muamelesi için hollov lif membran modüllerinin üretilebilirlik ve maliyet verilerini göstermektedir (Ho ve ark., 2001).



Şekil 5.4. Hollow lif membran modül konfigürasyonunun bir kesiti

Tablo 5.2. Hollov lif membran modülünün çeşitli uygulama alanlarındaki maliyet ve verimlilik bilgileri

Uygulama	Membran türü	Modül çapı (mm)	Modülün verimliliği (m^3 pd)	NaCl reddetme (%)	Maliyeti
Deniz suyundan tuzun arındırılması	Selüloz asetat	144	1.2	99.4	-
		210	5.0	99.4	-
		298	27.5	99.4	-
		360	35.0	99.4	-
	Aramid	102	3.8	99	2.17
		203	18.9	99	1.22
Tuzlu su muamelesi	Selüloz asetat	150	24.6	94	-
		241	60.6	96	-
		273	106	96	-
	Aramid	102	15.9	90 (min)	0.31
		253	60.6	90 min)	0.24
		254	94.6	90 (min)	0.24

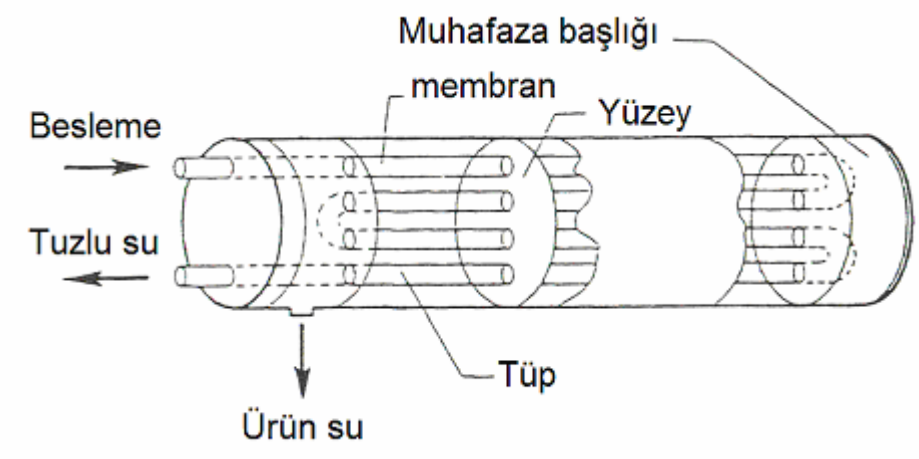
5.3 Tüp Şeklinde Membran Modülleri

Tüp şeklinde membran modülü şekil 5.5'de gösterildiği gibi yaklaşık olarak 30 tane tüp içerir ve bu tüplerin her birinin uzunluğu yaklaşık olarak 20 ff dir. Membranlar doğal olarak paslanmaz bir tüp içersinde desteklenmektedir. Tüpler çoğu dizaynıda olduğu gibi bir seri halinde birbirleriyle bağlantılıdır. Bu yüzden bu membran modülün geri kazanımını en üst düzeye çıkarabilmek için çok geçişli bir konfigürasyonda çalıştırılmaktadır. Bu modül dizaynı ile besleme kanalları ve daha da önemlisi olan süzüntü kanalları kolaylıkla temizlenebilmektedir. Bu modüller temizleme işleminin sıklıkla gerekli olduğu günlük laboratuarları ve gıda sektörü için oldukça uygundur (Hoo ve ark, 2001; Baker, 2002).

Temizlenmesindeki büyük kolaylık yanında tüp şeklinde modül konfigürasyonunun bir diğer önemli avantajı da tüp çapının aşırı bir basınç düşmesi olmaksızın farklı şartlar altında türbülans akışı arttırmak için yeterince geniş olmasıdır. Bu özellik hollov lif modüllünü kirlenmeye karşı dirençli yapmaktadır. Ancak bu modülün iki tane dezavantajı da vardır;

1. Geniş besleme kanalları nedeniyle yüksek enerji maliyeti,
2. Düşük paketleme yoğunluğu nedeniyle sermaye maliyetinin fazla olmasıdır.

Tablo 5.3. tüp şeklinde membran modülünün maliyet ve performans verilerini göstermektedir. Tüp şeklinde membran modülleri ters osmoz için yüksek oranda NaCl reddetme oranı sağlamaktadır.



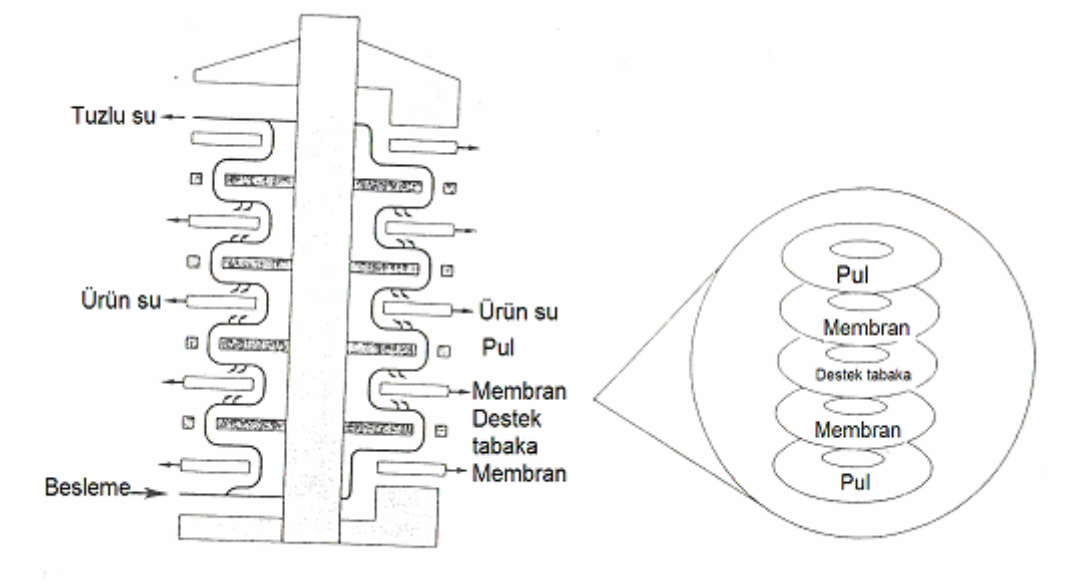
Şekil 5.5. Tüp şeklindeki membran modülünün gösterilişi

Tablo 5.3. Tüp şeklindeki membran modülün maliyet ve verimlilik bilgileri.

Membran türü	Üretici	Membranın alanı (m^2)	Modül verimliliği (gpd)	NaCl geri çevirim (%)	Maliyeti
Selüloz asetat	Koch	3.8	410	86	-
	Nitto Denko	1.6	810	95	-
	Paterson candy	2.6	350	80-98	-
	Stork	5.2		97	-
İnce film kompozit	Paterson candy	2.6	1000	99	0.54
	Stork	5.2	1600	98	0.30
	Sumitomo	1.1	210	98	-
	Teijin	1.3	400	98	-

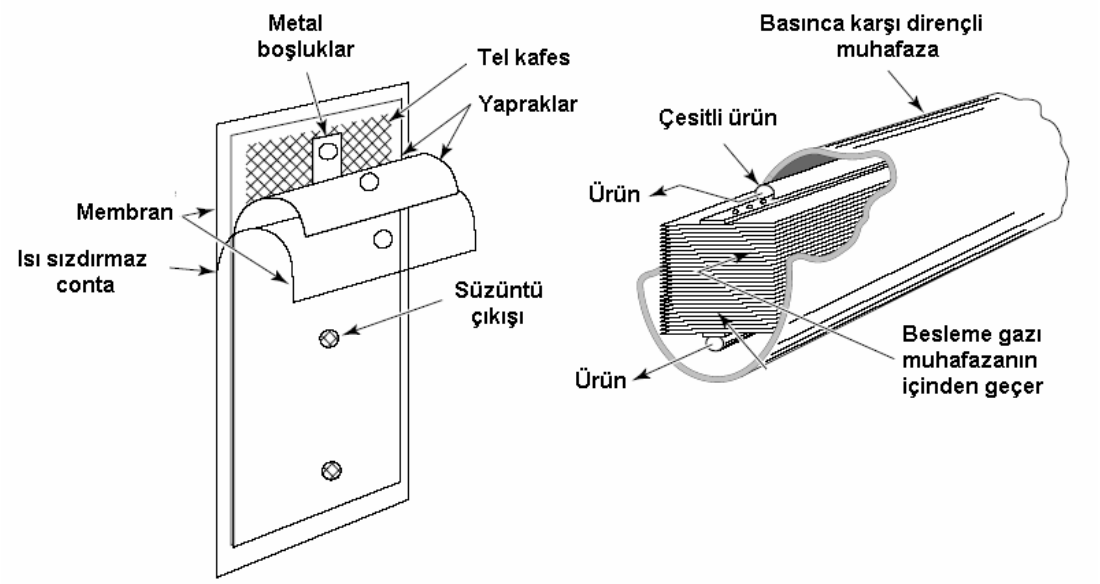
5.4 Tabaka ve Çerçeve Modülü

Tabaka ve çerçeve membran modüllerinde tıpkı spiral sarımlı membran modüllerinde olduğu gibi düz tabakalı membranlar kullanılmaktadır. Şekil 5.6 tabaka çerçeve modüllerinin besleme akış yolu gösterilmektedir. Spiral sarımlı membran modüllerinde olduğu gibi tabaka ve çerçeve modülünde de sandaviç membranlar kullanılmaktadır ki bu 2 tane düz tabakalı membranlar sanki ürün su kanalı gibi davranan destek bir tabaka ile ayrılmaktadır. Sekil 5.6.'da gösterildiği gibi bazı dizaynlarda membran sandaviçler disk yapısındadır. Bu membran diskler, besleme çözeltisinin besleme çözeltisinin membran diskin bir kenarı üzerine içeri doğru veya diğer kenarın üzerine radyal olarak dışarı doğru akmasını sağlayan pulları ayırmaktadır. Bu modülün dizaynı ile geri kazanımı mümkün olduğunca arttıran uzun besleme kanalları meydana gelmektedir. Bu tür modüller düşük paketleme yoğunluğuna sahip olup buna mukabil de pahalıdır. Tabaka - çerçeve membran modülleri kirlenmeye yatkındır ve genelde besleme akışının muamelesinde ve küçük ölçekli içilebilir sularının üretiminde kullanılmaktadır (Hoo ve ark., 2001; Noble, 1999).



Şekil 5.6. Tabaka ve çerçeve membran modülünün gösterimi

Şekil 5.7.'de ise doğal gazlardan helyumun ayrılması için Stern ve ark. tarafından geliştirilen ilk tabaka – çerçeve membran modüllerinden biri gösterilmektedir.



Şekil 5.7. Stern ve ark. tarafından geliştirilen ilk tabaka – çerçeve membran modüllerinden birinin gösterimi.

Tablo Ters osmoz sistemlerinde kullanılan membran modüllerinin karşılaştırılması gösterilmektedir.

Tablo 5.4. Membran modüllerinin karşılaştırılması.

	Tubular	Plate and frame	Spiral-wound	Capillary	Hollow-fiber
Paketleme yoğunluğu	DÜŞÜK	→	→	→	ÇOK İYİ
Yatırım	YÜKSEK	→	→	→	DÜŞÜK
Kirlenme eğilimi	DÜŞÜK	→	→	→	ÇOK YÜKSEK
Temizlenmesi	İYİ	→	→	→	KÖTÜ
Membranın değiştirilmesi	EVET	HAYIR	HAYIR	HAYIR	HAYIR

6 Membran Kirliliği

Membran kirliliği süzüntü akısındaki azalmanın ve ters osmoz sistemlerindeki ürün kalitesinin düşmesindeki en önemli nedendir. Bu yüzden membran kirliliği ters osmoz sistemlerinin dizaynında ve işletiminde büyük önem taşımaktadır. Membran kirliliğinin nedenleri ve önlenmesi çoğunlukla muamele edilecek olan besleme suyuna ve her bir tesis için gözden geçirilmesi zorunlu olan uygun kontrol prosedürlerine bağlıdır (Hoo ve ark., 2001; Baker, 2002). Genellikle kirliliğe neden olan kirleticilerin türünü 4 kategoride toplamak mümkündür. Bunlar; kabuk oluşumu , silt, bakteriler ve organik bileşiklerdir.

6.1 Kabuk Oluşumu

Kabuk membran yüzeyinde besleme suyundaki çözünmemiş metal tuzların çökelmesiyle meydana gelir. Suda bulunan tuzlar süzüntüde uzaklaştırıldığından besleme çözeltisinde bulunan iyonların konsantrasyonu çözünürlük sınırını aşıncaya dek artmaktadır. Daha sonra ise tuzlar membran yüzeyinde bir kabuk gibi çökelmektedir. Bir besleme suyunun kabuk meydana getirebilme eğilimi besleme suyunun bir analizinin yapılmasıyla ve tuzlu sudaki konsantrasyon faktörünün hesaplanması ile belirlenebilmektedir. Ürünün akış hızının besleme çözeltisinin akış hızına oranı geri kazanım oranı olarak adlandırılmaktadır (Baker, 2002).

Konsantrasyon faktörünün 2'nin altında, geri kazanım oranının %50 olduğu ters osmoz tesislerinde kabuklaşma bir problem teşkil etmez. Ancak tuzlu su ters osmoz tesisleri %80-%90 geri kazanım oranında işletilmektedir. Membranın tuzlu su tarafındaki tuz konsantrasyonu daha sonra çözünürlük sınırından uzaklaşabilir. Genellikle kabuk bağlayıcılığı yapan tuzlar;

- Kasiyum karbonat,

- Kalsiyum sülfat,
- Silika kompleksleri,
- Baryum sülfat,
- Stransiyum sülfat,
- Kalsiyum sülfattır.

6.2 Silt

Silt membran yüzeyinde askıda kalan maddelerin toplanmasıyla meydana gelir. Silt oluşumunu meydana getiren başlıca kaynaklar; organik kolloidler, demirin korozyonu ile meydana gelen ürünler, demir hidroksit çökelmesi, algler ve daha küçük tanecikli maddelerdir. Silt ile besleme sularında meydana gelebilecek kirlenme olasılığını tahmin edebilmek için besleme suyunun silt yoğunluk indeksi (SDI) kullanılmaktadır. SDI'nin deneysel ölçümü aynı zamanda 0.45μm lik standart bir mikrofiltrasyon membranları ile sabit hacimli bir suyu filtre etmek için gereklidir. Besleme sularındaki askıda kalan maddeler mikrofiltrelerdeki tıkanmaları arttırmaktadır. SDI değerinin 1 den küçük olması ters osmos sisteminin kolloidal kirlenme meydana gelmeksizin birkaç yıl boyunca çalıştırılabileceği anlamına gelmektedir. SDI değerinin 3 den küçük olması ise ters osmoz sisteminin birkaç aylık temizlenme ile çalıştırılabileceği anlamına gelmektedir. SDI değerinin 3-5 arasında olması tanecik kirliliğinin bir problem olabileceğini ve temizleme işleminin düzenli, sıklıkla yapılması gerektiğine işaret eder. SDI değerinin 5 den büyük olması ise kabul edilemez ve besleme suyuna ilave bir ön muamele metodunun gerekli olduğunu göstermektedir. Maksimum kabul edilebilecek SDI değeri ayrıca membran modülü ile de değişmektedir. Örneğin Spiral sarımlı modüllerde genellikle SDI değerinin 5 den küçük olması gerekir oysa hollov lif modüller kirlenmeye karşı hassas olup SDI değerinin 3 den küçük olması gerekmektedir (Hoo ve ark., 2001; Baker, 2002).

6.3 Biyo Kirlenme

Biyo kirlenme membran yüzeyinde bakterilerin büyümesidir. Biyo kirlenmeye karşı membranın hassasiyeti membran bileşiminin güçlü bir fonksiyonudur. Selüloz asetat membranları bakteriler için iyi bir besin kaynağı olmakla beraber kontrolsüz bakteri saldırılarıyla membran birkaç hafta içersinde tamamen tahrip edilebilir. Bu yüzden besleme suyu bu tür membranlar için mutlaka sterilize edilmelidir. Ayrıca poliamid hollov lifler bakteri saldırılarına karşı duyarlıdır, ama ince film kompozit membranlar genellikle çok dirençlidir. Bir bakteri yok edici ile bu tür membranların periyodik muamelesi genellikle biyolojik kirlenme ile kontrol edilir. Bu yüzden bakterilerin kontrolü selüloz asetat membranları, poliamid ve kompozit membranlar için gereklidir (Baker, 2002).

6.4 Organik Kirlenme

Organik kirlenme membran yüzeyine yağ ya da gres gibi materyallerin bağlanmasıdır. Bu tür kirleticiler ile membranların kirlenmesi kentsel içme su sistemlerinde kazayla meydana gelir. Bu yüzden filtrasyon ya da karbon adsorpsiyon vasıtasıyla besleme sularından organik materyallerin uzaklaştırılması gereklidir. besleme suyu ilk önce klor ile sterilize edilir ve pH'ı 5-6 ya getirilir. Bir polielektrolid madde askıda kalan maddeleri pıhtılaştırmak için ilave edilir ve daha sonra askıda kalan maddeler iki tane çok tabakalı filtreler kullanılarak uzaklaştırılır. Bundan sonra bir aktif karbon yatağını takiben sodyum bisülfat ilavesiyle sudan klorlar uzaklaştırılır. İkinci ve son kez pH kontrolü yapılır ve 1-5 μm lik kartuş filtreler kullanılarak su filtre edilir. Kesinlikle böyle bir ön muamele işlemi pahalı ve tesisin işletim ve sermaye maliyetinin üçte birini oluşturur. Ancak uzun dönemli güvenilir işletim için bu işlem gereklidir. (Baker, 2002).

7 Membran Kirliliğini Önlemek İçin Ön Muamele Ve Membranların Temizlenmesi

Günümüzde mevcut olan ters osmoz membranları genellikle besleme su akışı ile direkt olarak çalışabilmek için yeterince dayanıklı değildir. Besleme suları ters osmoz membranlarının ömrünü ve performansını ters bir şekilde etkileyen bileşenler içermektedir. Bu yüzden bir ters osmoz sisteminin performansı su sisteme girmeden önce ön muamele yapmak için kullanılan sistemler kadar iyi olmaktadır. Neredeyse her ters osmoz sistemi membranın yaşam ömrünü uzatmak, membranın kirlenmesini engellemek ve membranın performansını (geri çevirim ve geri kazanım) korumak için dizayn edilmiş besleme ön muamelesini içermelidir (Baker, 2002).

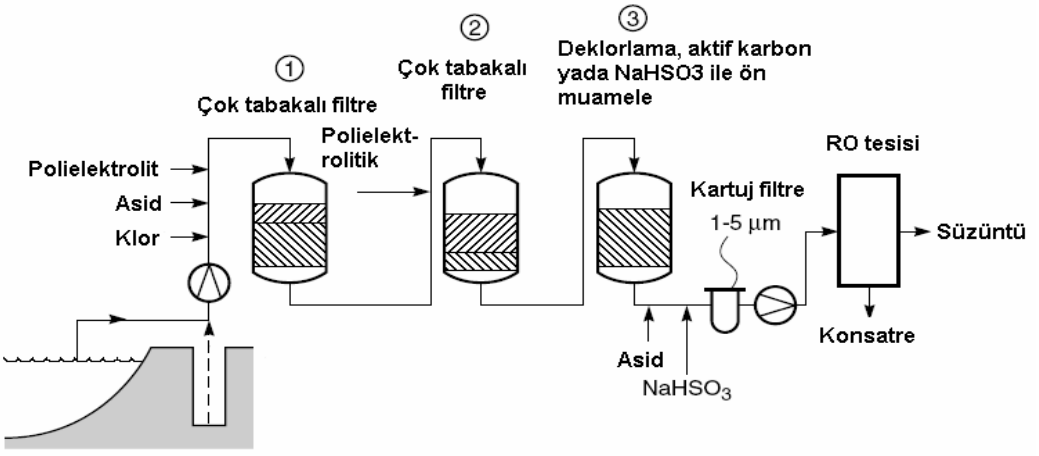
Çoğu besleme suları membranın akısını azaltan bazı kirletici maddeler içermektedir. Bir membranın kirlilik boyutu modül konfigürasyonu ile türüne ve besleme suyundaki kirletici maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır. Modül konfigürasyonu membran kirliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin spiral sarımlı membranlar ve hollow lif membranlar kolaylıkla kirlenebilmekteyken tüp şeklinde membranlar ise kirlenmeye karşı oldukça dirençlidir. Bu yüzden tüp şeklinde membran modüllerinde minumum düzeyde ön muamele işlemi gerekir. Ters osmoz membranlarında kirleticilerin türünü 6 kategoriye ayırabiliriz (Hoo ve ark., 2001).

1. Askıda kalan maddeler,
2. Kolloidler,
3. Kabuk bağlayıcı tuzlar,
4. Metal oksitler,
5. Biyolojik kirleticiler,
6. Organik kirleticilerdir.

Tablo 7.1. Ters osmoz sistemlerine sıklıkla karşılaşılan kirleticiler için ön muamele metotları.

KİRLETİCİ TÜRÜ	ÖN MUAMELE METOTLARI
Askıda kalan maddeler	Hidrosiklon kullanımı
Kolloidler	Filtrasyonu takiben koagülasyon/pıhtılaştırma işleminin kullanımı, Ultra filtrasyon
Kabuk bağlayıcı tuzlar	Asitlendirme,kireç ve kireç soda kullanımı ile su yumuşatılması
Metal oksitler	Asit ile temizleme
Biyolojik kirleticiler	Klorlama,ozonlama,konsantre sodyum bi sülfit kullanımı
Organik kirleticiler	Filtrasyonu takiben koagülasyon,aktif karbon,kimyasal oksidasyon,UF ve MF

Şekil 7.1'de bir ters osmoz sisteminde uygulanan ön muamele adımlarını göstermektedir.



Şekil 7.1. Tipik bir ters osmoz sisteminde uygulanan ön muamele metotlarının gösterimi.

7.1 Askıda Kalan Maddeler

Askıda kalan maddeler ve büyük tanecikler membran yüzeylerini kirletebilir, besleme suyunun aktığı yerleri tıkayabilir ve pompa ile sisteme zarar verebilir. Askıda kalan maddeler genellikle bir seri filtreler kullanılarak uzaklaştırılmaktadır. Coarse screening ve hidrosiklonlar büyük tanecikleri uzaklaştırmak için kullanılır ve daha sonra kum, lal taşı ve antrasit içeren kartuş filtreler kullanılarak daha küçük tanecikler uzaklaştırılmaktadır. Genellikle spiral sarımlı modüllerde besleme suyu 20-50 μm filtre ile muamele edilirken hollow lif modüllerde 5μm lik filtreler gereklidir (Hoo ve ark., 2001).

7.2 Kolloidler

Kolloidler genellikle 1μm çapından daha küçük yüklü taneciklerdir. Kolloidler çoğunlukla yüzey sularında mevcut olup eğer besleme sularından uzaklaştırılmazlar ise membranın verimliliğini keskin bir şekilde azaltmaktadırlar.

Kolloidleri uzaklaştırmak için bir kaç teknik kullanılmaktadır. Bunların en geneli ise, geleneksel filtrasyondan sonra koagülasyon/pıhtılaşma işlemidir. Genel koagülantlar ise $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve polimer ile polielektrolitik materyallerdir. Askıda kalan maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan filtrenin benzer türleri, burada besleme suyunu muamele etmek için kullanılan koagülantları uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Diğer bir ön muamele metotlarından biri ise ultra saf su üretimi için kullanılan Ultrafiltrasyon tekniğidir. UF membranları burada oldukça ince bir filtre gibi davranmaktadır (küçük kolloidleri uzaklaştırmak için yeterli olan). UF oldukça yüksek kalitede besleme suyu üretiminde kullanılırken bu membranlar kendiliğinden kirlenebilir. Bu yüzden UF membranları ile ön muamele sistemleri UF membranlarının performansını korumak için düzenli bir temizle döngüsüne sahip olacak şekilde dizayn edilmektedir (Hoo ve ark., 2001).

7.3 Kabuk Bağlayıcı Tuzlar

Yüksek geri kazanımın gerekli olduğu ters osmoz sistemlerinde, bir çok tuzun veya diğer materyallerin çözünürlüklerini aşması durumunda membran yüzeyinde çökelmelere neden olurlar. En sık karşılaşılan bileşikler ise $CaCO_3$, kalsiyum baryum, stronsiyumun sülfat tuzları, kalsiyum florit ve silikadır.

Bu kabuk bağlama olayını en aza indirgemek için birkaç metot kullanılmaktadır. Birincisi asit ilavesiyle asitlendirme işlemidir. Asit ilavesiyle bi karbonatlar karbondioksite dönüşür. İkinci metot ise kireç ya da kireç soda kullanarak suyun yumuşatılmasıdır. Bu proseste hidrate edilen kireç ya da soda külü yumuşatılmış suya ilave edilir. Böylece kalsiyum ve magnezyum hidroksitler bir çökelti oluşturarak uzaklaştırılabilmektedir. Bu proses ile ayrıca magnezyum hidroksitin çökelmesiyle oluşan silikanın bir kısmını da uzaklaştırmak mümkündür. Koagülantlar çöken maddelerin uzaklaştırılmasına yardım etmek için muamele edilen suya sıklıkla ilave edilmektedir. Üçüncü metot ise kabuk bağlamayı önleyen maddelerin (antiscale agent) ilavesidir. Bu bileşikler çözünürlük sınırının üzerindeki konsantrasyonlarda çalışmamıza neden olan kabuksu yapıların azalma meydana getirmektedir. Kalsiyum sülfat yapısı için en çok kullanılan kabuk bağlamayı önleyen madde sodyum hekza meta fosfattır (Hoo ve ark., 2001; Baker, 2002).

7.4 Metal Oksitler

Metal oksitler ters osmoz sistemlerindeki besleme sularında sistem ve borulardaki korozyon nedeniyle sıklıkla bulunmaktadır. Membran yüzeyindeki bu tür maddelerin birikmesi doğal olarak akıda bir azalama meydana getirmektedir. Eğer bunlar erken fark edilirse asit kullanarak membran yüzeyinden temizlenebilir. Ancak metal oksit nedeniyle meydana gelen kirlenmeyi engellemek için en iyi metot sistemde korozyon meydana getirmeyecek uygun materyallerin seçilmesidir (Hoo ve ark., 2001).

7.5 Biyolojik Kirleticiler

Biyolojik kirleticilerin ve jelsi yapıların membran yüzeyindeki mevcudiyeti istenilmeyen durumların en önemli olanlarından biridir. Çünkü bu tür maddeler membranın akısında ve reddetme oranında azalma meydana getirmektedir. Jel oluşumunu önlemek için besleme suyu sisteme girmeden önce dezenfekte edilmelidir. En yaygın olarak kullanılan metot ise hipoklorit veya klor gazının ilavesiyle 0.5 ppm'e kadar klorlaştırma işlemidir. Ancak çoğu ters osmoz membranları klordan zarar görmektedir. Bu yüzden besleme çözeltisi yine sisteme girmeden önce genellikle sodyum bi sülfit kullanarak klorlar uzaklaştırılmalıdır. Diğer dezenfektanlar; ozon, UV ışınları, formaldehit, konsantre sodyum bi sülfit ve bakır sülfattır (Hoo ve ark., 2001).

7.5.1 Organik Kirleticiler

Besleme suları çok miktarda kirletici içerdiğinde membranın performansını azaltan organik materyaller membranın üzerinde birikebilir. Koagülasyon, filtrasyon, karbon absorpsiyon, kimyasal oksidayon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi bazı metotlar bu organik materyalleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Çoğu ön muamele sistemleri her bir uygulama için özel olarak dizayn edilmesine ve besleme suları bölgeden bölgeye değişmesine rağmen genellikle ters osmoz ön muamele planları yıllar geçtikçe geliştirilmektedir. Bu genel planlat ters osmoz sisteminin istenilen performansı besleme suyunun doğasına bağlı olarak her bir ters osmoz sistemi için modifiye edilmelidir. Düzenli bir şekilde dizayn edilmiş ön muamele sistemi ile birkaç yıllık bir ters osmoz sisteminin yaşam ömrü normal çalışma şartları altında beklenebilir (Hoo ve ark., 2001).

8 Membran Temizlenmesi

İyi bir ön muamele sistemi ters osmoz membranının ömrünü uzatmak için gereklidir ama ön muamele sistemi uygun bir temizleme programıyla desteklenmelidir. Bu genellikle yılda 1 veya 2 kez yapılır. Ön muamele ve spesifik temizleme prosedürleri besleme suyunun kimyası, membranın türü ve kirlilik türünün bir fonksiyonudur. Tipik bir temizleme işlemi, modülün yüksek hızdaki temizleme çözeltisinin yeniden sirkülasyonu vasıtasıyla membranın basınçlı su ile temizlenmesi, bunu takiben bir ıslatma periyodu ve ikinci bir basınçlı su ile yıkama işlemlerinden oluşur. Kimyasal temizlemede kullanılan maddeler asit, alkali, şelatlaştırıcı maddeler, deterjanlar ve sterilizasyon işleminde kullanılan maddelerdir.

Hidroklorik asit, fosforik asit ve sitrik asit gibi kimyasal temizlemede kullanılan asitler kabuk bağlayıcı bileşiklerin etkili bir şekilde uzaklaştırırlar. Selüloz asetat membranlarında çözeltinin pH'ı 2 nin altında olmamalıdır. Çünkü bahsedilen bu pH da membran hidroliz olur. Okzalik asit ise demir bileşiklerinin uzaklaştırılmasında etkilidir. Sitrik asit gibi asitler kalsiyum, magnezyum ve baryum sülfat gibi bileşiklerin uzaklaştırılmasında etkili değildir böyle bir durumda EDTA kullanılmalıdır (Baker, 2002).

Membrandan bakterileri, silt ya da çökeltileri uzaklaştırmak için yüzey aktif madde temizleyicileri ile kombineli alkaliler sık sık kullanılmaktadır. Ayrıca enzim katkı maddesi içeren çamaşır deterjanlarda biyo kirleticilerin ve bazı organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında faydalıdır. Büyük membran modülü üreticileri şimdilerde bu tür maddelerin uzaklaştırılması için özel temizleme ürünleri geliştirmektedir. Bu tür ürünler değişik türdeki besleme suları için dizayn edilmektedir (Baker, 2002).

Membran sistemini sterilazyonu bakteri büyümesini kontrol etmek için gereklidir. Selüloz asetat membranları için besleme suyunun klorlanması bakteri büyümesinin kontrol edilmesinde yeterlidir. Poliamid ve ara yüzlü kompozit membranlarda besleme suyu sterilize edilmez çünkü bu membranlar genellikle biyolojik kirlenmeye karşı dayanıklıdır. Düzenli bir temizleme programın bir parçası

olarak formaldehit, peroksit yâda perasetik asit çözeltilerini kullanarak periyodik dezenfeksiyonu biyo kirlenmeyi engellemek için gereklidir (Baker, 2002).

9 Ters osmozun uygulamaları

9.1 Deniz suyundan tuzun arındırılması

1960 yılında Loeb ve Sourirajan ın yaptığı asimetrik selüloz asetat membranlarla tuz giderme işlemini endüstriyel açıdan pratik hale getirdi ve membran uygulamaları için çeşitli iş sahaları yarattı. Membran tuz giderme işleminin pratikte uygulanması arttı. 1980'lerde piyasada ters osmozun aşamalı hızlı su damıtığının (MSF)[3] te 2 payıyla 23 % lerde olduğu tahmin edilmektedir. 1980'lerin sonunda bu durum tamamen değişti. Piyasadaki 85 % payı ile ters osmoz deniz suyu tuz giderme işlemi son zamanlarda en büyük yardımcısıdır ve bu MSF'yi 3 %'lere kadar azaltmıştır. Ekonomi, enerji tüketimi ve teknolojik gelişmeler bu ani değişime yol açmıştır. 3.79 m^3 (1000gal) saf su elde etmek için gereken enerji; farklı deniz suyu desalinasyon karşılaştırması işlemleriyle Channabasappa tarafından 1976 da yapılmıştır. Ters osmoz işleminin gerektirdiği enerjinin MSF işleminin gerektirdiği enerjiden daha az olduğu sonuçlanmıştır. MSF işlemi için $1.06x10^9$J (1.000.000 BTU) enerji gerekirken, enerji finansman türbünüyle birlikte ters osmoz için sadece $2.71x10^8$ j (257,000 btu) enerji gerekir, bu da kabaca MSF nin 4 te 1 i kadardır. Günümüzde desalinasyon fabrikaları için günde 12 m^3 ters osmoz suyu üretilmekte olduğu tahmin edilmektedir. Bunun 10 da 1 i tuzundan arıtılmış deniz suyu ve çok acı sudur. Kremen ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir tahmin de ise 1983 yılında dünya çapında deniz suyu ters osmozu işletilen fabrikaların kapasitesi yaklaşık olarak günde 0.114 milyon m^3 tür (günde 30 milyon gal). Günümüzde RO işlemiyle üretilen suyun maliyeti her 1.58 metre küp için $0.79 (1980 lerde) olarak hesaplanmıştır. 1990'ların üçüncü çeyreğinde, toplam tesis edilmiş ve kısılmış kapasiteyle bu rakam günde 0.379 milyon m^3 olarak hesaplanmıştır. İşin ilginci, RO işlemiyle üretilen suyun maliyeti her m^3 için 0.926 dolar olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, özellikle gelişen teknoloji, fabrika yapım ve işletim deneyimlerinin

artmasıyla ortaya çıkan RO desalinasyon işlemini etkileyen birkaç faktörü ortaya koymuştur (Hoo ve ark., 2001; Matsuura, 1994).

Deniz suyu desalinasyonu için kullanılan membranlar aromatik poliamid membranlar (hollow fiber, Du Pont),selüloz asetat membranlar, ince film birleşik membranlar (spiral şekilli, UOP) ve ince film birleşik membranlardır (spiral şekilli TORAY).

Birçok teknolojik gelişmelere rağmen, deniz suyu desalinasyonu için yapılan fabrika dizaynları değişmemiştir. Film TECH Ft 30 membranı kullanılan ERCROS deniz suyu RO fabrikasına göre tasvir edilen işlemin ana çizgileri sonraki sayfada yapılmıştır. Deniz suyu süzüm kuyusundan alınıp nakledilen su, geçirgen volkanik taşlara oturtulmuştur. Kuyu kıyıya yaklaşık 100 metre ye kurulmuştur. Deniz suyu seviyesi toprak seviyesinin yaklaşık 24 metre altındadır. İki merkezkaç tulumbası denizin hemen altında sert bir yüzeyde yerleşmiş bulunmaktadır, tulumba yeryüzünü deniz suyuyla besler. Sodyum bisülfit dezenfeksiyon için kullanılır. Saf deniz suyu üç tane kum filtresine paralel olarak pompalanır. Daha sonra sodyum meta fosfat magnezyum sülfatın çökelmesini engellemek için kum filtresine tekabül eden 5/x kutu filtresine göre enjekte edilir. SHMP dozunun yüksekliği deniz suyu beslenmesinde ppm nin 10 da 5 i kadardır. Sonra SDI, kollodial parçaların bir bulanıklık göstergesi, izlenir. SDI değerleri deniz suyunun temiz olduğu anlamına gelen 0,5 ten 1,0 a kadar olan sıra üzerinde devamlı olarak rapor edilir. Bunun nedeni saf deniz suyunun bir kuyudan alınmasıdır. Doymuş deniz suyunu sıkıştırmak için, iki yüksek basınçlı tulumba motor türbin seti kurulmuştur. Bir tanesi çalışırken diğeri sabittir. Tulumba motor türbini seti RO ünitesinde istenmemiş yüksek basınçlı deniz suyundan kalanın yenilenmesini sağlar. Serbest bırakılmadan önce, yüksek basınçlı deniz suyu elektrikli motor ve yüksek basınçlı tulumbayla ortak bir merdanede yer alan türbünü hareket ettirir. Yüksek basınçlı doymuş deniz suyu RO kanalına verilir. Dow tarafından yapılan tanıma göre, gözün basınçlı kanaldan oluşan üç tane dikey dizesi vardır. İki dikey dizede on iki tane basınçlı kanalı ilk sıraya paralel olarak bağlanmıştır. Bu on iki basınçlı kanaldan alınmış deniz suyu aynı yönde yer alan altı basınçlı kanalın ikinci sırasındaki orta boy bir boruya bağlanır. İkinci sırada kabul edilmeyen deniz suyu ikinci bir boruda birleştirilir ve taban binada kanal çukuruna dönüştürülemeyen enerji türbününe gönderilir ve denize dökülür. 18 basınçlı kanalın her biri 1000m^3 /gün (265,000 gal/gün) üreten sekiz metre çapında kırk metre

uzunluğunda deniz suyundan oluşmuş altı Film TECH içerir. Doymuş deniz suyu TDS (total dissolved solid) yaklaşık 38,000 mg/1 dır. 45% 325 mg/1 tatlı suya dönüştürüldüğünden dolayı, kabul edilmeyen deniz suyundaki TDS 69,000 mg/1 değerindedir, onun ozmotik basıncı yaklaşık 775 psi dir. Bu ters ozmosun sonunda etkili gücün sadece 225 psi olduğu anlamına gelir, ki işletme basıncı 1000 si'dir (Hoo ve ark., 2001; Matsuura, 1994, Baker, 2002).

9.2 Küçük Organik Moleküllerin Sudan Arındırılması

Organik çözünenlerin sudan ayrılması işlemi 1980 lerin başlarında geliştirilmiştir. Bu membranların önemi, insanların içme suyundaki küçük moleküllerin membranların etkilerini öğrenmesiyle artmıştır. Bunların içinde en etkili olanları PA-300 (UOP) ve PEC-1000 (TORAY) dir. İkisi de ince film bileşik membranlardır.

Toray UTC–20 ve UTC-40 Membranları: UTC-20 membranları alçak basınç ve düşük NaCl ayırımı içinken (50 den 80%), UTC-40 membranları alçak basınç ve yüksek NaCl ayrımı işlemi içindir (<90%). Bu membranlarda ayrıca çok yüksek akı olduğu gözlenmiştir. UTC-40 membranın NaCl ayrımı yaparken 1470 kPa (gauge) (15kg/cm^2 gauge) ve 1500 ppm NaCl solüsyonu ile yürütüldüğünde günde 3.0m^3/m^2 akı olduğu gözlenmiştir. Diğer yandan 1500-ppm NaCl solüsyonu için, 90% tuz çözülümü gerektiği ve günde 0.7 m^3/m^2 2940 kPa gözlenmiştir. UTC-40 membranları sakkaroz ve rafinasyonu neredeyse tamamen ayırırken, bu membranların sodyum klorür ayrımı sadece 50% den 80 % e kadardır. Sodyum klorür yoğunlaşma bağımlılığı çok güçlüdür. Örneğin, UTC-20 HF membranı doyum yoğunlaşması sırasında 1500 ppm de iken, NaCl ayrımını 50% yi gösterir, fakat yoğunlaşma 100 ppm'e çıkarıldığında membranların iyonik doğası göz önünde bulundurulduğunda ayrım 90% dır. Klor direnci poliamid membranlardan daha bölgeseldir fakat selüloz asetat membranları için olduğu kadar yüksek değildir (Matsuura, 1994).

Nitto –Denko NTR–739 HF ve NTR–729 HF Membranları: Bu membranlar ayrıca bileşik yapıdadırlar Geçirgen yüzey, bir karboksil grubuyla polivinil alkolden oluşan bir deri yüzeyle kaplanmıştır. Membran istatistikleri tekrar selüloz asetat

membranlarıyla karşılaştırılır. İşlemin gerçekleştirildiği koşullar; doymuş sodyum klorür konsantrasyonu 1500 ppm, işlem basıncı 1000 kPa (gauge) (143psig), sıcaklık 25 ^{0}C ve doymuş solüsyonu 6 -7 arasıdır. Selüloz asetat membranları günde 0.2 m^3/m^2 ve % 91 tuz çözülümü gösterirken, NTR-739 HF membranları % 95 tuz çözülümü ve 1 m^3/m^2gösterir. NTR-729 membranları % 91 tuz çözülümü ve günde 1.6m^3/m^2 gösterir. Na_2SO_4 çözünen madde ayrımı NaCl de olandan daha yüksek iken, $MgCl_2$ de bu durum sodyum klorürden daha azdır. Bu da tekrar seçici yüzeyin anyonik doğasını yansıtır. Nitto-Denko tarafından yapılan deneysel veriler, aynı karşılaştırmalar sodyum klorit ayrımı için yapıldığında organik çözünen madde ayrımı genelde selüloz asetat membranları için olduğundan daha yüksek olduğunu gösterir. Tuz arıtımının 5 ten sonra 10 h'ye düşürülmesine başlanan yerde 100 ppm klor içeren musluk suyu direnci en az pH 7 dir (Matsuura, 1994).

9.3 Aşırı saf su üretimi

Aşırı saf suyuna olan büyük ihtiyaç yarı iletken endüstrilerde geçen 10 yılda hızla artmıştır. Bunun nedeni büyük ölçüde bütünleşmiş devrelerin üretim metotlarındaki hızlı gelişmelerdir. (VLSI) VSLI üretim metodu. İşlem aşağıdaki basamaklara ayrılır:

1. Silikon kristalden yapılmış 5mm kalınlığında plaka,
2. Silikon tabaka yüzeyi oksitlenir ve bir silikon oksit yüzeyi oluşturulur,
3. Organik foto direnç, silika yüzeyin üstüne kaplanır,
4. Foto dirençin üstüne bir maske konur ve yüzeyi ışık ışınlarına maruz bırakılır,
5. Işık ışınlarıyla örtülmemiş olan foto direnç bölge çözünmez,
6. Örtülmemiş foto direnç bölgenin altındaki silika tabaka hidro florik asitle asitlendirilir,
7. Arsenik yada alüminyum, entegre işleminin tamamlanması için alkollenir.

Buradan da görülecege üzere aşırı saf su için 2. 5., 6. ve 7. adımlar gereklidir. 6. aşamanın üretilmesi için gereken aşırı saf su 1.2 tondur. Eğer plaka üzerinde ufak bir parça kalırsa, plaka ışık ışınlarına maruz kaldığında bu küçük parçanın gölgesi şekillenir ve devre kusurlu olur. Diğer yandan bakterisel bir parça su yüzeyinde kalırsa bu parça, tabaka sıcakken C, P ve K elementlerine dönüşür ve elektrik kesintisine yol açar. Element P silikon yüzeyde kaldığında n tipi yarı iletkene dönüşür ve bütünleşmiş devrenin kalitesini düşürür. Bu yüzden yarı iletken endüstrilerde yıkama işlemindeki su yüksek kalite gerektirmektedir (Matsuura, 1994).

10 KAYNAK ARAŞTIRMASI

10.1 Literatür Özetleri

Su ortamından borun uzaklaştırılması için kullanılan metotlar arasında koagülasyon-çöktürme, adsorpsiyon, elektrodializ, donnan dializ, iyon değişimi ve ters ozmoz sayılabilir. Koagülasyon ve hemen ardından uygulanan çöktürme işleminden oluşan metot etkili olmadığı için bu metodun hemen hemen hiç kullanılmadığı söylenebilir (Choi ve ark.,1979, Smith ve ark., 1995).

Adsorpsiyon işlemi toksik maddelerin su ortamından uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan metotlar arasındadır. Bunun için aktif karbon, alümina, kırmızı çamur, bentonit, montmorillonit gibi maddeler kullanılmaktadır (Öztürk ve ark., 2004, Çengeloğlu ve ark., 2002). Örneğin, Öztürk ve ark., (2003) alümina ile su ortamından bor'un uzaklaştırılmasını araştırmışlar ve % 90'dan fazla miktarda uzaklaştırmanın gerçekleştirildiğini belirtmişlerdir. Vengosh ve ark., (2003) adsorban olarak kül ve kömürün kullanarak bor giderimi için alternatif bir metot geliştirmeye çalışmışlardır. Bu amaç doğrultusunda; kontrollü şartlar altında (pH, sıvı/katı oranı, reaksiyon süresi, ön muamele, rejenerasyon) farklı türlerde kül ve kömür materyalleri kullanılarak tuzlarından arındırılmış deniz sularında bor gideriminin verimini incelemek için bir seri deneyler yapmışlardır. Ayrıca yukarıda bahsedilen bu etkilerin de bor giderimi üzerine her hangi bir etkisi olup olmadığını incelemişler

ve sonuç olarak tercih edilen kül yada kömürün, optimum şartlarda (pH = 9, sıvı/katı = 1/10, reaksiyon süresi > 6 saat) bor giderimi üzerine önemli bir etkisi olduğunu keşfetmişlerdir.

Elektrodializ ve donnan dializ yöntemleri çözelti ortamındaki iyonların ayrılması ve geri kazanımında kullanılan bir diğer yöntemdir. Donnan dializ sisteminde iyonların membran içinden taşınma hızı, başka bir deyişle iyonların çözelti ortamından ayrılma hızı elektrodiyalize karşı oldukça düşük olduğu için endüstriyel uygulamaları oldukça sınırlıdır. Bunun yanında işletim kolaylığı ve maliyetinin düşük olması donnan dializ metodunun avantajları arasında sayılabilmektedir (Tor ve ark., 2004).

Sulu çözeltilerden borun uzaklaştırılması için kullanılan en önemli metotlardan biri de iyon değiştiricilerdir. Kesikli veya sürekli sistemler şeklinde uygulanabilen iyon değiştiriciler genellikle, fonksiyonel gruplarının cis pozisyonunda $-OH^-$ iyonu taşıyan ve borat anyonu ile borat-diol kompleksi oluşturan ve böylece bora karşı seçici davranabilen IRA 743, Diaion CRB 02 gibi reçinelerin kullanımı yaygın bir şekilde karşımıza çıkmaktadır. Bu metotta uzaklaştırmaya etki eden parametreler arasında en önemli olanları, çözelti ortamının pH'ı, reçine türü ve ortamdaki diğer iyonların varlığıdır (Badruk ve ark., 1999).

Kabay ve ark. (2006) sulu çözeltilerden borun uzaklaştırılmasında iyon değiştirici – mikrofiltrasyon hibrid sistemin performansı ve uygunluğu üzerine bir seri çalışmalar yapmışlar ve geleneksel olarak kullanılan iyon değiştiricilerin bor giderme verimi ile bu hibrid sistemin bor giderme verimini mukayese etmişlerdir. Sonuç olarak ise bor gideriminde iyon değiştirici reçinelerin hibrid sistemlerde kullanımının iyi sonuçlar verdiğini bulmuşlardır.

Nadav (1999), seçici iyon değiştiriciler kullanarak deniz suyunun ters osmoz süzüntüsünden borun uzaklaştırılması üzerine iyon değiştiricilerin rejenerasyonu ve maliyet hesabı üzerine çalışmışlar ve sonuç olarak ise rejenerasyon işleminde sülfürik asit ve kostik sodanın birlikte kullanıldığı durumun rejenerasyon işleminde sadece sülfürik asit kullanıldığı duruma oranla daha iyi sonuç verdiğini, maliyet hesabına ise kullanılan iyon değiştiricilerinin maliyeti, muamele edilen suyun 1 m^3 nün maliyeti ve 1 m^3 suyu muamele ederken kullanılan kimyasalların maliyetinin dahil edilmesi gerektiğini ama enerji maliyetinin ise toplam maliyet içersinde ihmal edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Son zamanlarda bor içeren çözeltilerin konsantrasyonu ve ayrılması ile ilgili olarak membran metotlarının (elektrodiyaliz ve ters osmoz) potansiyel özellikleri ile atık ve doğal sulardan borun uzaklaştırılmasında yeşil (green) teknoloji olarak ta adlandırılan gelişmeler üzerine yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu amaçla Melnyk ve ark. (2005), N-metilglusamin türündeki Amberlite IRA-743, Purolite S-108 ve Diaion CRB 02 gibi bora karşı seçici özelliklere sahip sorbentler kullanımıyla sulu çözeltilerden boru uzaklaştırmak için kombine sorpsiyon/ membran prosesi kullanmışlar ve sonuç olarak ise rejenerasyon işleminde kullanılan asitin tüketiminde bir tasaruf ve ekonomik olarak değerli bir ürün olarak bilinen borun kullanma imkanlarını sağlamışlardır. Melnyk ve ark. (2007)' deki çalışmalarında ise proseste kullanılan rejenerasyon çözeltileri ile membranla muamelenin optimum şartlarını belirlemeye çalışmışlar.

İyon değiştirici reçinelere kıyasla, kolay uygulanabilmesi ve ekonomik olması gibi avantajlarından dolayı ters ozmoz ile bor uzaklaştırması son zamanlarda yaygın bir şekilde çalışılan konulardan birisini oluşturmaktadır (Qin ve ark, 2005). Qin ve ark., (2005), Bir metal kaplama tesisindeki atık suda bulunan borun uzaklaştırılması üzerine glikolik asit, anti kirleticler ve demir etkisini belirlemek için membran pilot tesisinde çalışmalalar yapmışlardır. Elde ettikleri verilerden gilikolik asit ve anti kirleticler varlığında reddedilen bor oranı sırasıyla yaklaşık olarak %37–40 ve %38-39 olduğunu dolayısıyla bu bileşiklerin bor giderimi üzerine herhangi bir etkisi olmadığı görmüşlerdir. Daha sonra bor giderimi üzerine demirin etkisini çalışmışlar ve reddedilen bor oranının %95 den büyük olduğunu görmüşler. Bu durumu ise demir oksit ve borun, demir konsantrasyonunun daha fazla olduğu şartlarda oluşturdukları komplekse dayandırmışlardır.

Pastör ve ark.,(2001), ters osmozla borun uzaklaştırılması üzerine yalnızca pH'ın etkisini incelemek amacıyla, suların içme suyu olarak kullanılabilmesi için borun yeterince uzaklaştırılabildiği pH bölgelerini belirlemek istemişler ve sonuç olarak bu pH bölgesini 8-10 olarak bulmuşlar. Bu pH bölgesinde (özellikle 9,5-10 arası) reddedilen bor oranının %100' e yaklaştığını görmüşler. Bu durumun nedenini ise, pH 9,5-10 arasında borik asitin, daha büyük tanecik boyutuna sahip borat yapısına dönüşerek membranda daha kolay tutunmasına hem de meydana gelen

negatif yüklü borat anyonunun membranın negatif yüklü fonksiyonel grupları tarafından elektrostatik olarak itilmesine bağlamışlardır.

Prats ve ark., (2000), ters osmoz sistemi ile tuzlu sulardan borun uzaklaştırılması üzerine pH ve basıncın etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak pH 9,5'in üzerinde borun uzaklaştırma veriminin arttığını ve benzer şekilde çalışma basıncının arttırılmasıyla da borun uzaklaştırılma veriminin arttığını gözlemlemişler.

Redondo ve ark.,(2003) yüksek bor reddetme oranına sahip FILMTEC deniz suyu ters osmoz membranlarını kullanarak pH 10 da, membranında kimyasına bağlı olarak %93 ila %99 civarında bor geri çevirimi, pH 11 de ise %99 ila %99,5 civarında bor geri çevirimi sağlamışlar. Yine bu benzer bir çalışma ise Gorenflo ve ark., (2007) tarafından sunulmuştur. Bu çalışmada yine FILMTEC membranları kullanılarak pH>10 da ve sıcaklık>30 da sistem kararlı bir performans sağlanmış ve son çözeltideki bor konsantrasyonu <0,3 mg/l olduğunu belirtmiştir.

Dydo ve ark., (2005) ters osmoz ve nanofiltrasyon membranları kullanarak landfill leachate den borun uzaklaştırılması üzerine geri kazanım oranı ve pH'ın etkisini araştırmışlar ve bu parametrelerin bor giderimi üzerine bir hayli etkili olduğunu belirtmişlerdir. Özellikle %50 geri kazanım oranında ve pH'ın 11 olduğu durumlarda reddedilen bor oranının bir hayli arttığını gözlemlemişler.

Sagiv ve ark., (2004) ters osmozda borun nüfuz etmesi üzerine etkili olan sıcaklık, basınç ve pH gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Ayrıca sözü edilen bu parametrelerin her biri için matematiksel modeller geliştirmişler ve geliştirdikleri bu modeller vasıtasıyla elde ettikleri sonuçların literatürdeki diğer veriler ile örtüştüğünü görmüşlerdir.

Dünya sağlık örgütü içme sularındaki bor sınırını 0.5 mg/l olarak belirlemiştir. Ancak deniz suyundan tuzların uzaklaştırılması işlemi (desalination) ile dünya sağlık örgütünün bu standartları karşılanamamaktadır. Bu problemi çözmek amacıyla yüksek bor geri çevirim özelliğine sahip deniz suyu ters osmoz membranları geliştirilmiştir. Bu membranların kullanılması ile hem Dünya Sağlık Örgütünün standartları karşılanmakta hem de maliyetlerde bir azalma meydana gelmektedir (Tanaguchi ve ark., 2004). Magara ve ark., (1998) tek kademeli ters osmoz membranları ile muamele işleminin gerekli olan bor standartlarını karşılayamaması nedeniyle iki kademeli bir ters osmoz sistemiyle çalışılması gerektiğini düşünmüşler. Bu sisteme birinci kademede yüksek basınç, ikinci

kademede ise düşük basınç uygulamışlardır. Magara ve ark. iki kademeli bir ters osmoz sisteminde borun uzaklaştırılması üzerine basınç, pH, geri kazanım oranı ve bor konsantrasyonunun etkisini incelemişler. Sonuç olarak alkali şartlar altında (9,5-11) reddedilen bor oranının arttığını, basınç artışı ile reddedilen bor oranının artma eğiliminde olduğunu, bor konsantrasyonu ise 35 mg/L den daha düşük olduğu zaman bor giderimi üzerine herhangi bir etkisi olmadığı ifade etmişlerdir.

Doy ve ark., ultra saf su üretiminde çok kademeli bir ters osmoz sisteminde birinci kademede üretilen süzüntünün besleme olarak kullanıldığı ikinci kademede kirleticilerin uzaklaştırılması üzerine pH'ın etkisini araştırmışlar ve sonuçlar besleme çözeltisinin pH'ı 7,5 ila 10 arasında olduğunda reddedilen bor oranının dikkate değer bir şekilde arttığını göstermiştir.

.

Taniguchi ve ark., (2001) Bor uzaklaştırılmasında kullanılan (1) desalinasyon + tuzlu su membranı öncesi alkali ilavesi + adsorban, (2) desalinasyon, (3) desalinasyon + adsorban, (4) bir deniz suyu desalinasyon membranı + bir tuzlu su membranı öncesi alkali ilavesi ve (5) bir deniz suyu desalinasyon membranı + adsorban + tuzlu su membranı öncesi alkali ilavesi gibi çeşitli proseslerin hem bor uzaklaştırma verimini hem de ekonomik açıdan karşılaştırmışlar ve en iyi prosesin 0,7 mg /L bor konsantrasyonu ile (1) prosesin olacağını belirtmişlerdir. Ters osmoz ile deniz suyundan tuzların uzaklaştırılması işleminde borun geçirgenliği ile diğer tuzların geçirgenlikleri arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla Taniguchi ve ark., (2001) bir çalışma yapmışlar ve membranlarda meydana gelebilecek bir kimyasal bozunmanın bu geçirgenlikleri farklı derecelerde etkilediğini tespit etmişler ve daha sonra süzüntüdeki bor konsantrasyonu, hesaplanan tuz geçirgenliklerinden bor geçirgenliğinin hesaplanmasına dayandırılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçların gerçek sonuçlar ile örtüştüğünü gözlemlemişlerdir.

Bonnelye ve ark., (2007) filtrasyon, ters osmoz ile deniz suyunun tuzlardan uzaklaştırılması, toplam çözünmemiş katılar için ikinci bir ters osmoz geçişi ve borun uzaklaştırılması, UV, kalsit filtreler ile yeniden minerilisazyon, granüllü aktif karbon ve dağıtımdan önce son klorlama işlemlerinin yapıldığı Curacao daki bir tesisteki borun uzaklaştırılması bulgularını vermektedir. Yine bu tesiste de son bor konsantrasyonu 0,3 mg/l ye kadar ulaşmaktadır.

Hyung ve Kim, (2006) ise deniz suyundan tuzların uzaklaştırılması prosesinde borun uzaklaştırılması üzerine etkili olan pH ve sıcaklık gibi anahtar parametreleri değerlendirmek istemişler. Masa üstü ölçekteki bir çapraz akışlı pilot sistemde 6 tane deniz suyu ters osmoz membranları kullanarak bor geri çevirimini hem uygulamalı olarak tespit etmek hem de matematiksel olarak tahmin edilmesi için bazı modeller geliştirmişlerdir.

Borun ters osmozla uzaklaştırılması işleminde ters osmoz sistemine ilave edilebilecek metotlardan biriside çözelti ortamına bor ile kompleks oluşturabilecek kimyasal maddelerin ilave edilmesidir. Bu amaç doğrultusunda Geffen ve ark., (2006) borun mannitolle kompleks oluşturmak suretiyle meydana gelen bileşiğin nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları vasıtasıyla, geniş bir çalışma aralığında ayırma özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca borun geri çevirimini daha iyi bir şekilde anlaşılabilmesi için NMR ve kimyasal denge modelini uygulamışlardır.

Çerağ ve ark., (2002) sulu çözeltilerden borun uzaklaştırılması için polimer – geliştirilmiş ultrafiltrasyon tekniğini uygulamışlardır. Bu teknikte bor giderimi üzerine metal/polimer oranı, pH ve polimerin hidroliz derecesi ile molekül ağırlığı gibi karakteristik özelliklerin etkisini incelemişler. Elde edilen sonuçlardan metal/polimer oranı azaldıkça bor gideriminin arttığı, yine pH artışı ile bor gideriminin arttığını ve polimerin molekül ağırlığının her hangi bir etkisi yokken, polimerin hidroliz derecesindeki bir artışın bor gideriminde bir azalmaya neden olduğunu bulmuşlardır.

10.2 Çalışmanın Amacı

Bor hem çevreye hemde insan sağlığı üzerine bir takım zararlı etkilerinin olması nedeniyle çeşitli uluslar arası kuruluşlar tarafından sulardaki bulunma miktarlarına sınırlamalar getirilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada borun ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması amaçlanmış ve bu sistemle borun uzaklaştırılması üzerine basınç, pH, besleme fazındaki bor konsantrasyonu ve membran türünün etkisi değerlendirilmeye çalışılmıştır.

11 MATERYAL VE METOT

11.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler:

Deneyler esnasında KCl, NaOH, HCl, H_3BO_3 (Merck Co, Germany) ve 1000 ppm Bor standart çözeltisi (Fluka, Switzerland) kimyasalları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan membranlar ise SG, AG (GE Osmonics, USA), BW-30, SWHR'dir (Film TECH, USA). Aşağıdaki Tablo 11.1.'de deneyler esnasında kullanılan bu membranların karakteristik özellikleri gösterilmektedir.

.

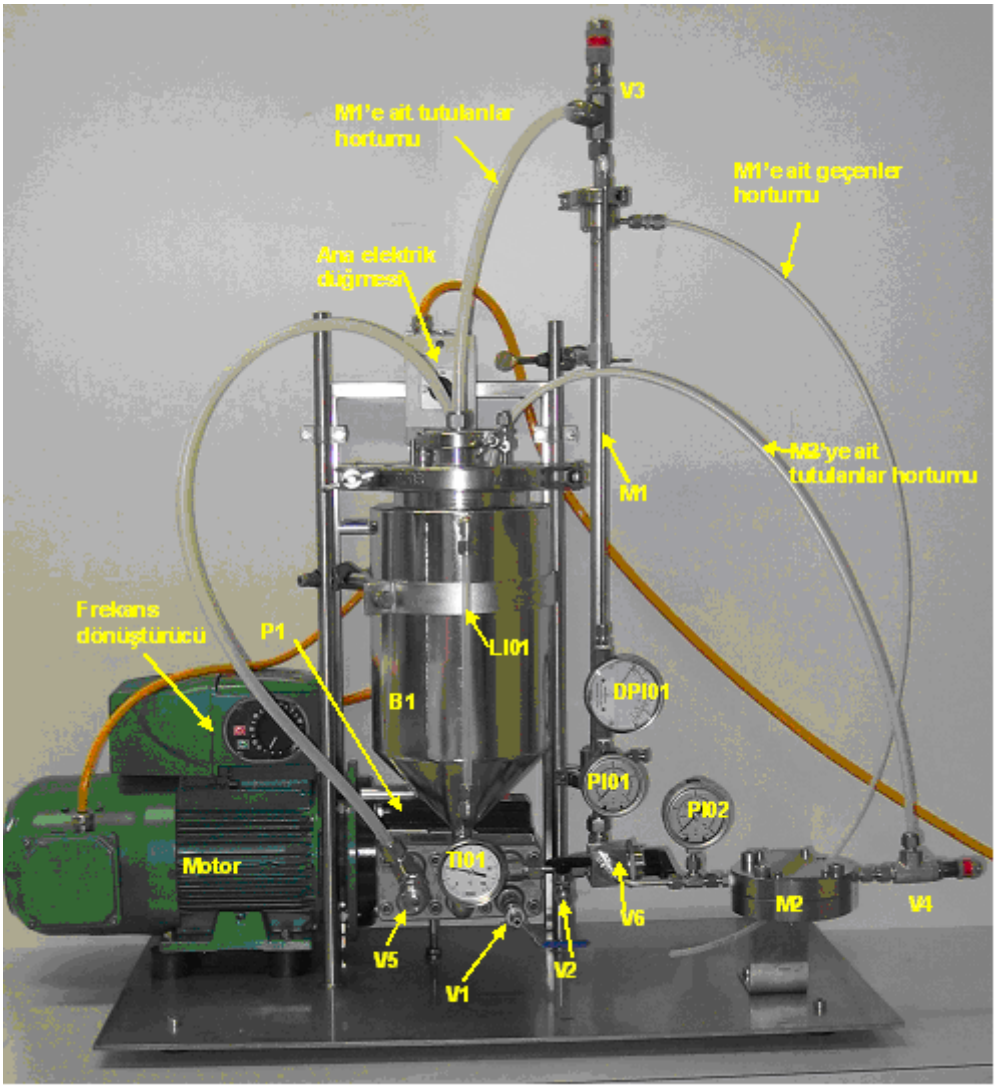
11.2 Kullanılan Aletler:

1. Membran pilot sitem (Prozesstechnik GmbH)
2. iyon metre, Orion Research Ea 940
3. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, Analitic Jena (Contr AA 300)
4. Magnetik karıştırıcı, Chilter

Tablo 11.1. Denemeler boyunca kullanılan membranların karakteristik özellikleri.

Membran	Membran Türü	Uygulanabilecek Max. Basınç (psig)	Uygulanabilecek Max. Sıcaklık (^{0}C)	NaCl Reddetme Oranı (%)	Klor Toleransı (ppm)
SG	İnce Film Membran	600	50	98,5	500
AG	İnce Film Membran	600	50	99–99,5	1000
BW-30	Poliamid İnce Film Kompozit	600	45	99,5	<0,1
SWHR	Poliamid İnce Film Kompozit	1200	45	99,6	<0,1

Ters osmoz ile su ortamından borun uzaklaştırılması çalışmalarında kullanılan Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü Şekil 11.1'de görülmektedir.



Şekil 11.11.1. Sulardaki borun uzaklaştırılmasında kullanılan Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü

M1: Membran muhafazası, her ikisi için:1812 spiral sarımlı membran; 0,27 m^2 ; max basınç: 40 bar, Ø10mm borulu seramik membran; 0,022 m^2 ; max pressure: 10 bar

M2: Düz tabaka membran diskler Ø75mm; 28 cm^2 için membran muhafazası

B1: Isıtma/soğutma ceketi ile besleme tankı , 5l kapasite

P1: Frekans dönüştürücü ile kontrol edilen diyafram pompası. Akış aralığı: 1,8 – 12 L/dk (= 15 – 100% ayarlama düğmesi üzerinde). Basınç aralığı: max. 40 bar

V1: Boşaltma valfi, pompa girişi

V2: Boşaltma valfi, pompa çıkışı

V3: M1 modülü için basınç ayarlama valfi

V4: M2 modülü için basınç ayarlama valfi

V5: Yaylı valf. Burada güvenlik valfi olarak düzenlenmiştir, belli bir basınç değeri aşıldığı zaman açılır. Gönderimden önce 40 bar basınca ayarlanmıştır.

V6: Hangi membran muhafazasının kullanılacağını seçmek için üç yollu valf

PI01 PI02: Basınç ölçer, 0 – 40bar, gliserin ile doldurulmuş

DPI01: M1 membran modülünün girişi ve çıkışı arasındaki diferansiyel basınç göstergesi

LI01: Besleme tankı seviye göstergesi

TI01: Sıcaklık göstergesi 0 – 100°C

11.3 Deneysel İşlemler

Besleme çözeltileri borik asitten hazırlanmıştır. Denemeler (34±1 ^{0}C) sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Besleme çözeltisinin konsantrasyonunu sabit tutmak için hem konsantre (retenteate) hem de süzüntü (süzüntü) besleme tankına geri döndürülmüştür. İşlem her denemede 6 - 12 saat arasında sürdürülmüştür. M2 modülü için 2,5 L uygulama hacmine sahip olan besleme tankına 2 L besleme çözeltisi alınmıştır. Membran 7,5 cm çapında dairesel olarak kesilerek M2 ye yerleştirilmiştir. Birer saat arayla hem süzüntüden hem de beslemeden (feed) 5'er mL numune alınarak bor konsantrasyonu ContrAA 300 cihazı ile tespit edilmiştir.

Tüm parametrelerin etkisi için hesaplayacağımız % Reddetme (Rejection) katsayısı (% R) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) x100$$

Bu formülde;

%R: % Reddetme (Rejection)

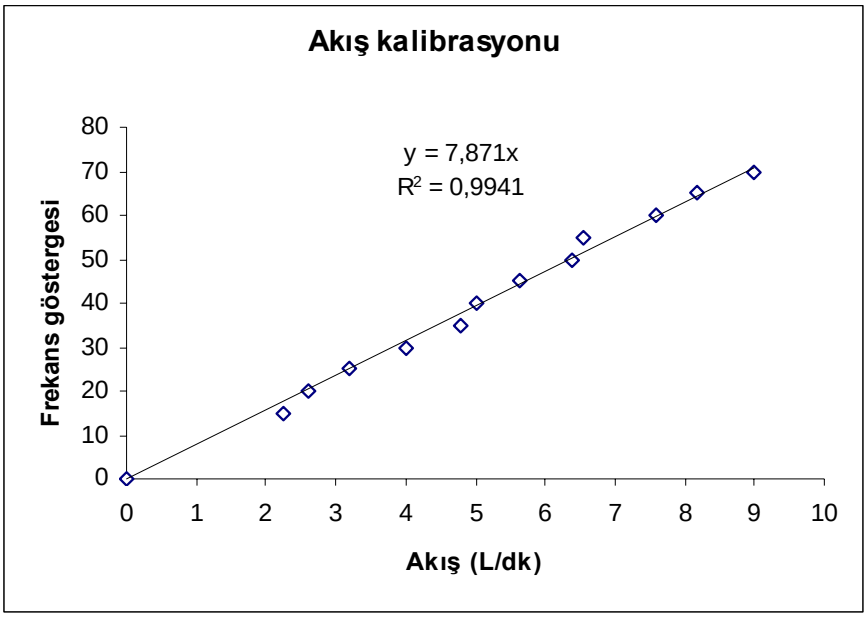
C_p: Süzüntüdeki (permeate) borun konsantrasyonu

C_f: Beslemedeki (feed) borun konsantrasyonunu ifade etmektedir.

11.3.1 Pilot Tesisin Akış Kalibrasyonunun Yapılması

İlk önce pilot tesisin akış kalibrasyonu yapılmıştır. Bu işlem, besleme tankına su doldurularak frekans dönüştürücünün (pompanın motor gücü göstergesi) çeşitli

değerlere ayarlanması (10-70) ve bu değerlerde akış hızlarının ölçülmesi ile yapılmıştır. Akış hızı birim zamanda toplanan hacim miktarı tespit edilerek bulunmuştur.



Şekil 11.2. Pilot tesisin akış kalibrasyon grafiği.

11.3.2 Ters Osmozla Borun Uzaklaştırılması Üzerine Bor Konsantrasyonun Etkisinin Araştırılması

Besleme konsantrasyonunun borun uzaklaştırılması üzerine etkisini incelemek amacıyla basınç 20 bar da ve frekans dönüştürücü de 20'de sabit tutularak, 5, 10, 20 ve 40 mg/L'lik bor çözeltileri hazırlanmış ve her bir konsantrasyon denemesi için bir saat arayla hem süzüntüden hem de beslemeden numuneler alınmıştır. Konsantrasyon çalışmalarında SG, AG, BW-30 ve SWHR membranları kullanılmıştır.

11.3.3 Ters Osmozla Borun Uzaklaştırılması Üzerine Basıncın Etkisinin Araştırılması

M2 modülüne göre kesilen membranlar (7,5 cm çaplı) modüle yerleştirilerek farklı basınçlarda (16-35 bar aralığı) ölçümler alınmıştır. Her basınç artırmada sistemin dengeye gelmesi için yeterince süre beklenerek (bir saat) 5 er mL örnekler alınarak ölçümler yapılmıştır. Frekans dönüştürücü 20, besleme başlangıç

konsantrasyonları 40 mg/L ve pH ı 5,55 dir. Denemelerde SG, AG, BW-30 ve SWHR membranları kullanılmıştır.

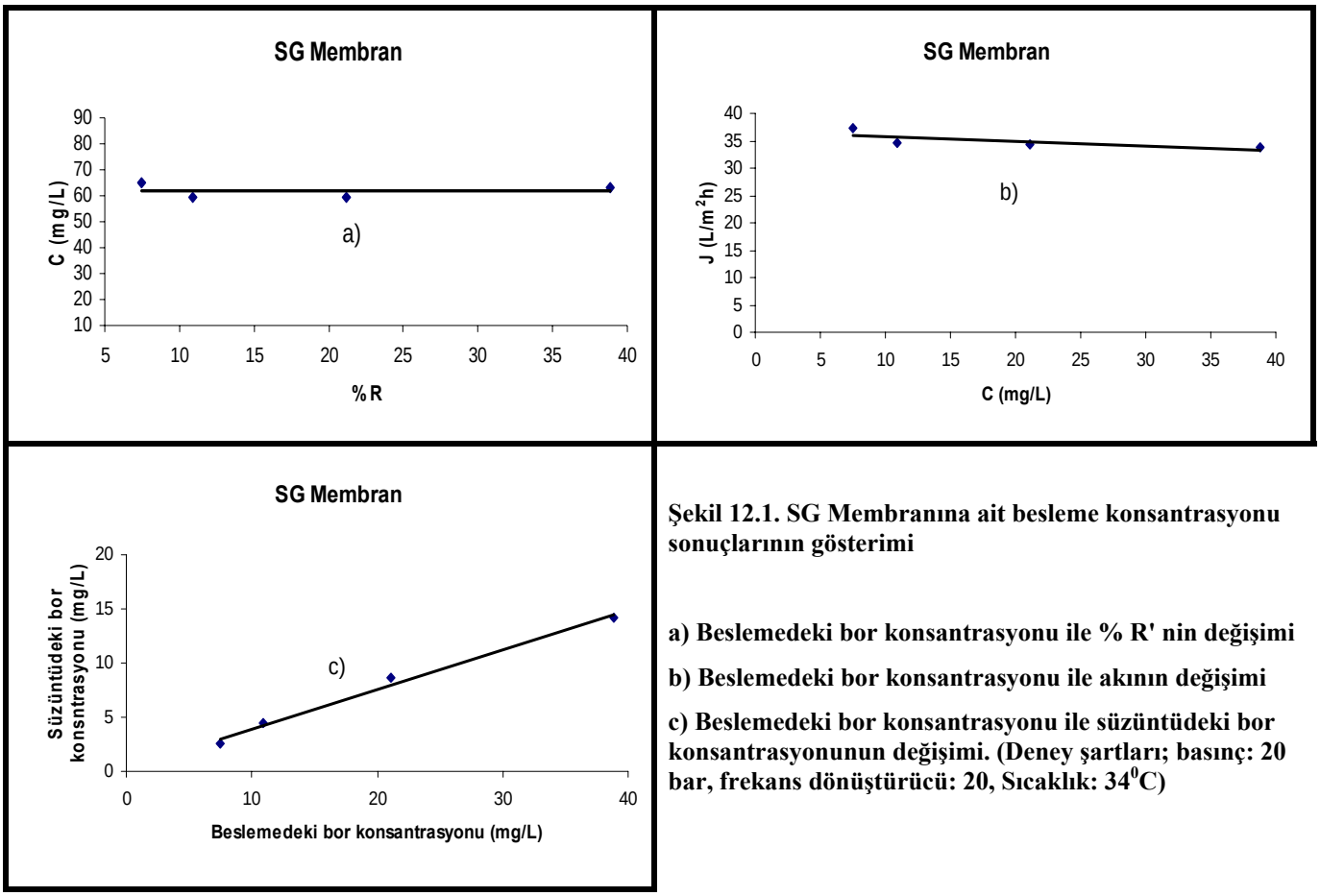
11.3.4 Ters Osmozla Borun Uzaklaştırılması Üzerine pH'ın Etkisinin Araştırılması

Ters osmoz ile bor gideriminde en önemli parametrelerden biri de pH'dır . pH etkisini incelemek amacıyla başlangıç besleme çözeltisinin pH'ı HCl ve NaOH ile 2,7-11 aralığına ayarlanarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hem süzüntüden hem de beslemeden, her bir pH denemesi için 1 saat arayla 5 mL numune alınmıştır. Basınç 20 bar, frekans dönüştürücü 20, besleme başlangıç konsantrasyonu 40 mg/L dir. Denemelerde SG, AG, BW-30 ve SWHR membranları kullanılmıştır.

12 SONUÇ VE TARTIŞMA

12.1 Bor Konsantrasyonuna Ait Sonuçların Değerlendirilmesi

12.1.1 SG Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 12.1. SG Membranına ait besleme konsantrasyonu sonuçlarının gösterimi

a) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile % R' nin değişimi

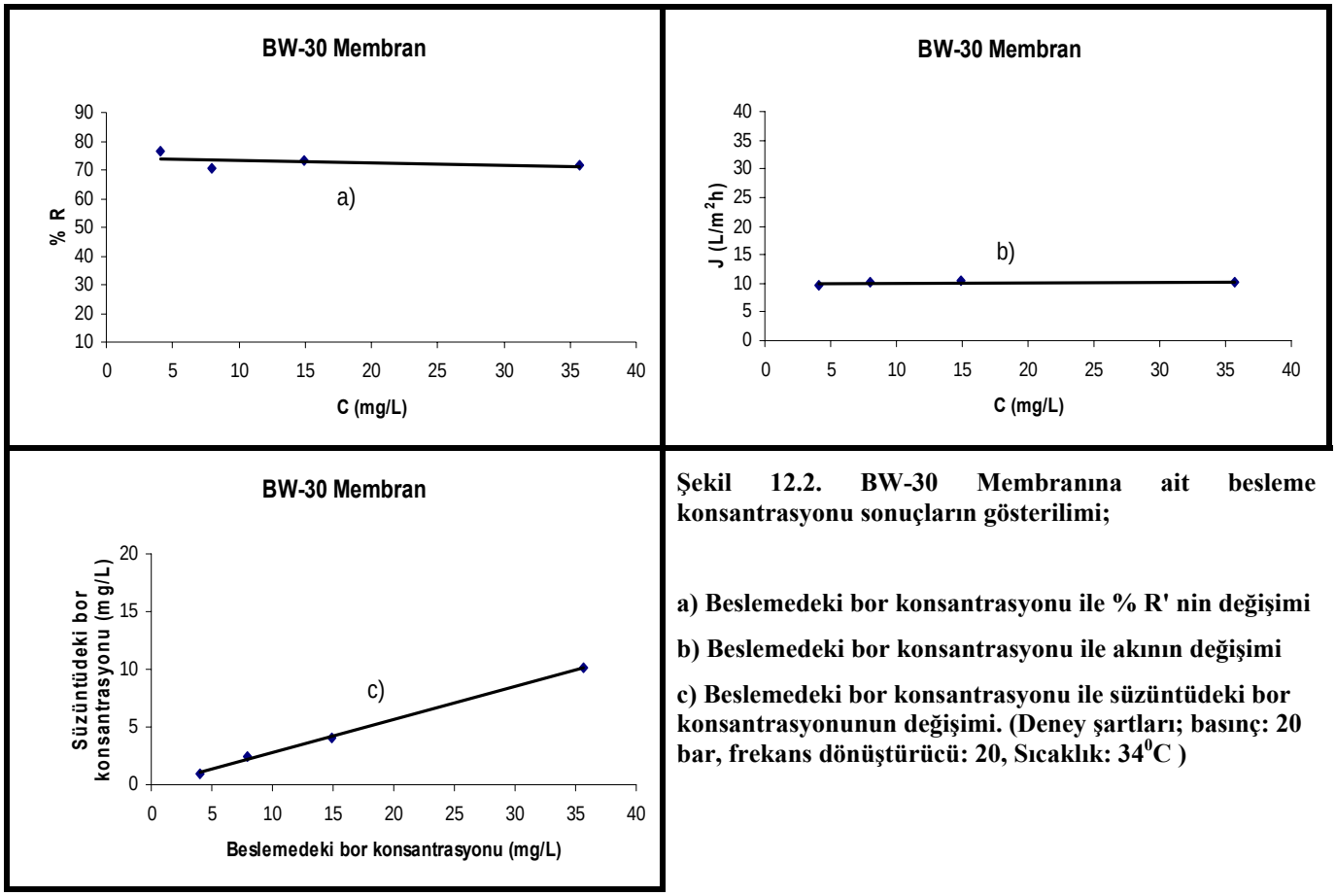
b) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile akının değişimi

c) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile süzüntüdeki bor konsantrasyonunun değişimi. (Deney şartları; basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^{0}C)

Tablo 12.1. Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan SG membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	Ort. Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Ort. Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	Ort. %R	Ort. Akı, (L/m^{2}h)
20	7,47	2,60	65,19	37,42
20	10,88	4,41	59,46	34,68
20	21,14	8,59	59,32	34,23
20	38,82	14,22	63,36	33,77

12.1.2 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar:



Şekil 12.2. BW-30 Membranına ait besleme konsantrasyonu sonuçların gösterilimi;

a) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile % R' nin değişimi

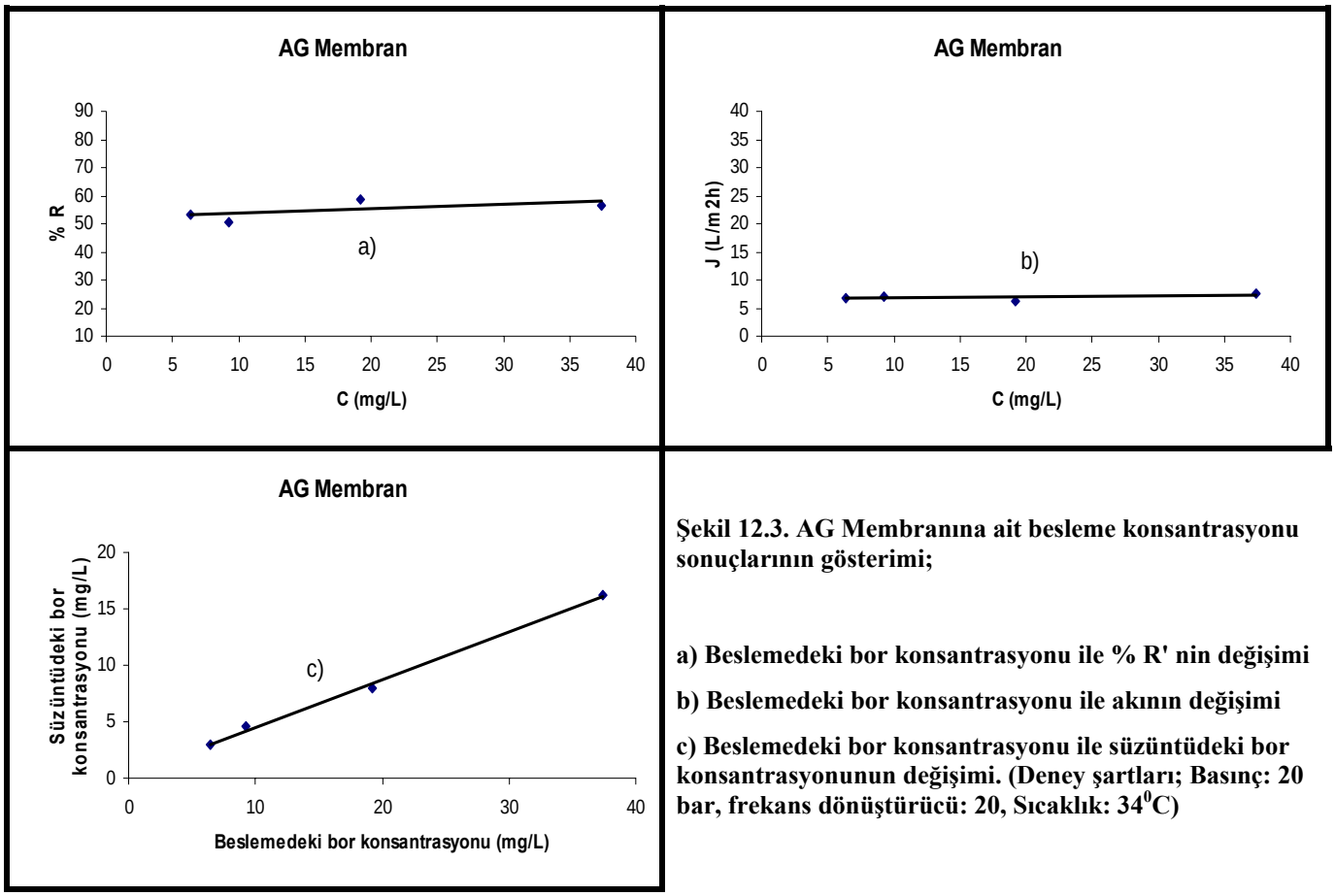
b) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile akının değişimi

c) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile süzüntüdeki bor konsantrasyonunun değişimi. (Deney şartları; basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^{0}C)

Tablo 12.2. Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	Ort. Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Ort. Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	Ort. %R	Ort. Akı, (L/m^{2}h)
20	4,07	0,95	65,19	9,61
20	7,97	2,37	59,46	10,10
20	14,91	4,02	59,32	10,19
20	35,68	10,19	63,36	10,24

12.1.3 AG Membranına Ait Sonuçlar:



Şekil 12.3. AG Membranına ait besleme konsantrasyonu sonuçlarının gösterimi;

a) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile % R' nin değişimi

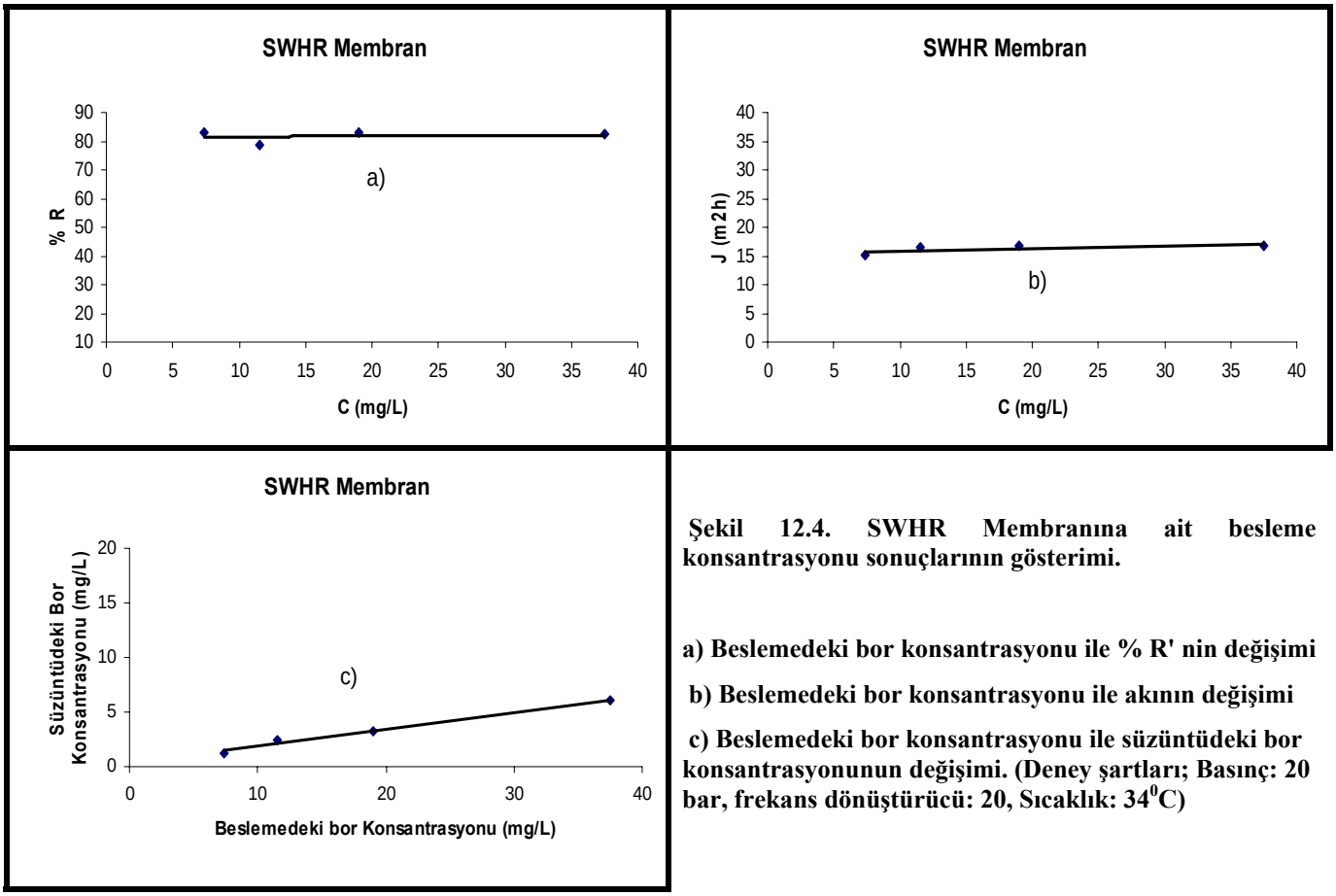
b) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile akının değişimi

c) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile süzüntüdeki bor konsantrasyonunun değişimi. (Deney şartları; Basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^{0}C)

Tablo 12.3. Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan AG membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	Ort. Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Ort. Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	Ort. %R	Ort. Akı, (L/m^{2}h)
20	6,40	2,97	53,47	6,75
20	9,22	4,56	50,42	7,14
20	19,25	7,92	58,87	6,27
20	37,39	16,24	56,56	7,44

12.1.4 SWHR Membranına Ait Sonuçlar:



Şekil 12.4. SWHR Membranına ait besleme konsantrasyonu sonuçlarının gösterimi.

a) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile % R' nin değişimi

b) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile akının değişimi

c) Beslemedeki bor konsantrasyonu ile süzüntüdeki bor konsantrasyonunun değişimi. (Deney şartları; Basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^0C)

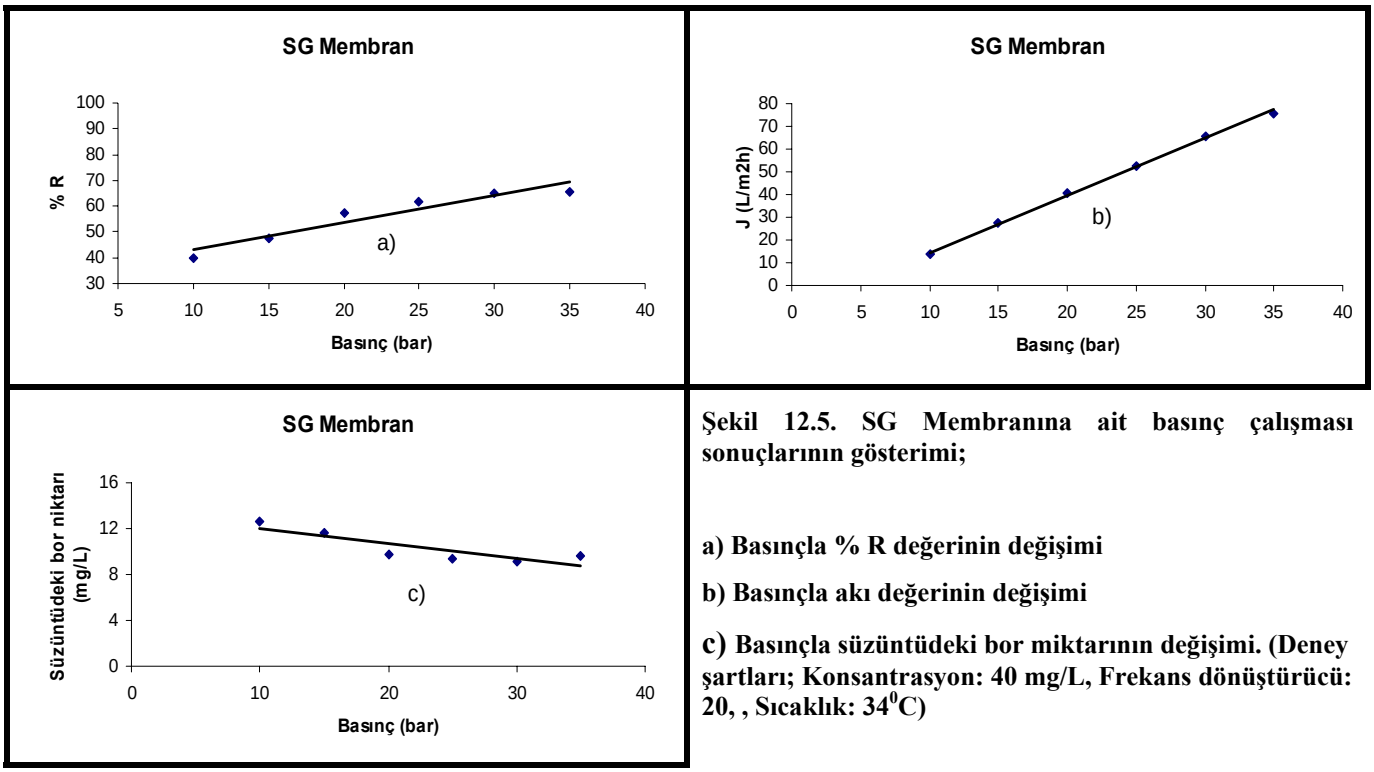
Tablo 12.4: Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine konsantrasyonun etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi

Basınç (bar)	Ort. Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Ort. Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	Ort. %R	Ort. Akı, (L/m^2h)
20	7,33	1,25	82,88	15,13
20	11,58	2,42	78,71	16,44
20	19,01	3,26	82,88	16,80
20	37,51	6,60	82,25	16,88

Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine besleme fazındaki bor konsantrasyonun etkisi Şekil 12.1 - 12.4'de ve Tablo 12.1- 12.4'de gösterilmektedir. Daha önceden de ifade edildiği üzere % reddetme katsayısı ile akı üzerine etkili olan en önemli parametrelerden biride basınçtır. Buna göre basıncın artmasıyla hem % reddetme hemde akı değerlerinde dikkate değer bir şekilde artış meydana gelmektedir. Bu ifadeler çerçevesinde besleme çözeltisindeki bor konsantrasyonunun % reddetme ve akı ile ilişkisini gösteren grafikleri her bir membran için yorumluyacak olursak; sabit basınçta (20 bar) besleme fazındaki bor konsatrasyonu arttıkça % reddetme değeri hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu durumu ise besleme çözeltisindeki bor konsantrasyonunun artmasıyla orantılı olarak süzüntü fazındaki bor miktarınında artmasıyla açıklayabiliriz. Ayrıca yine sabit basınç altında besleme çözeltisindeki bor konsantrasyonunun artmasıyla akı da dikkat edilecek düzeyde bir değişiklik meydana gelmemektedir.

12.2 Basınç Çalışmasına Ait Sonuçların Değerlendirilmesi

12.2.1 SG Membranına Ait Sonuçlar



Şekil 12.5. SG Membranına ait basınç çalışması sonuçlarının gösterimi;

a) Basınçla % R değerinin değişimi

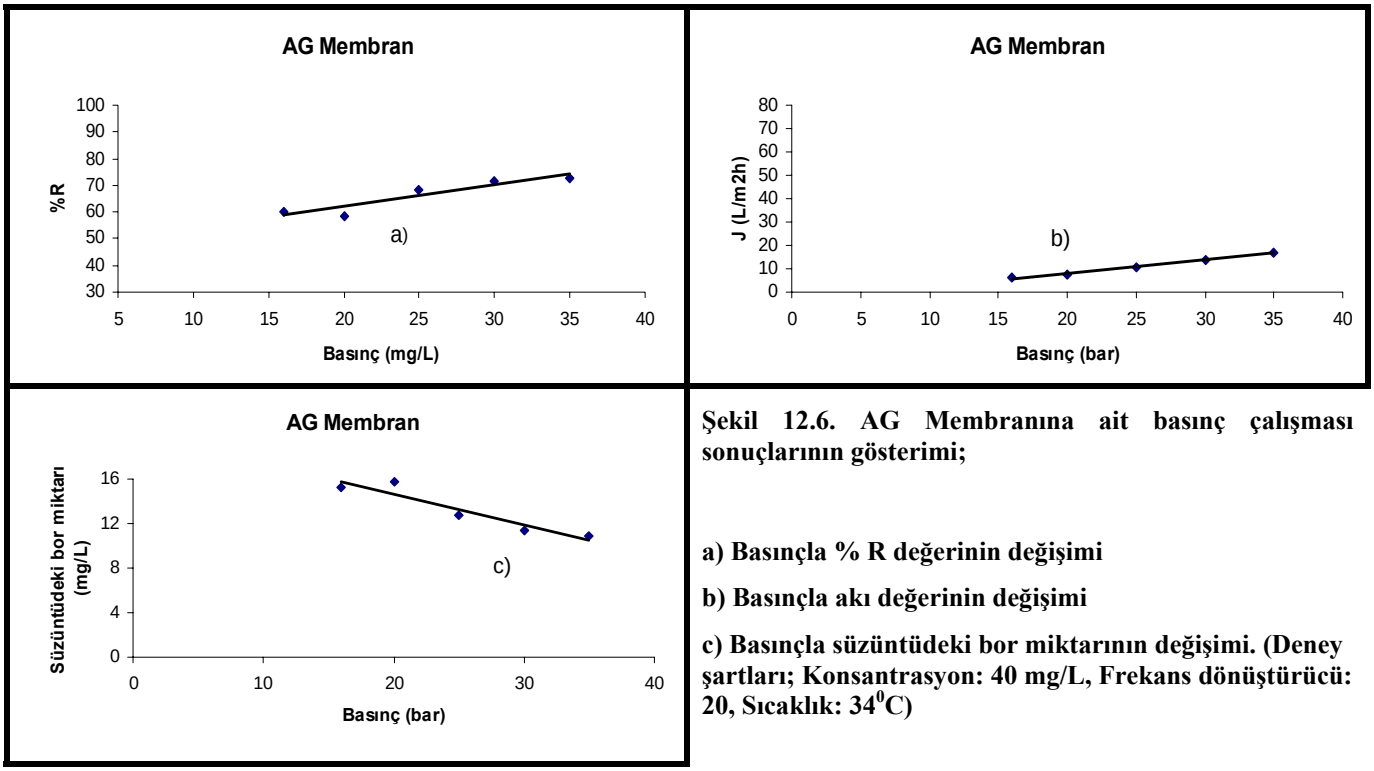
b) Basınçla akı değerinin değişimi

c) Basınçla süzüntüdeki bor miktarının değişimi. (Deney şartları; Konsantrasyon: 40 mg/L, Frekans dönüştürücü: 20, , Sıcaklık: 34^{0}C)

Tablo 12.5: Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan SG membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	%R	Akı, (L/m^{2}h)
16	22,06	11,58	47,51	13,64
20	22,69	9,71	57,20	27,27
25	24,25	9,32	61,57	40,45
30	26,04	9,10	65,05	52,73
35	28,07	9,67	65,55	65,91

12.2.2 AG Membranına Ait Sonuçlar:



Şekil 12.6. AG Membranına ait basınç çalışması sonuçlarının gösterimi;

a) Basınçla % R değerinin değişimi

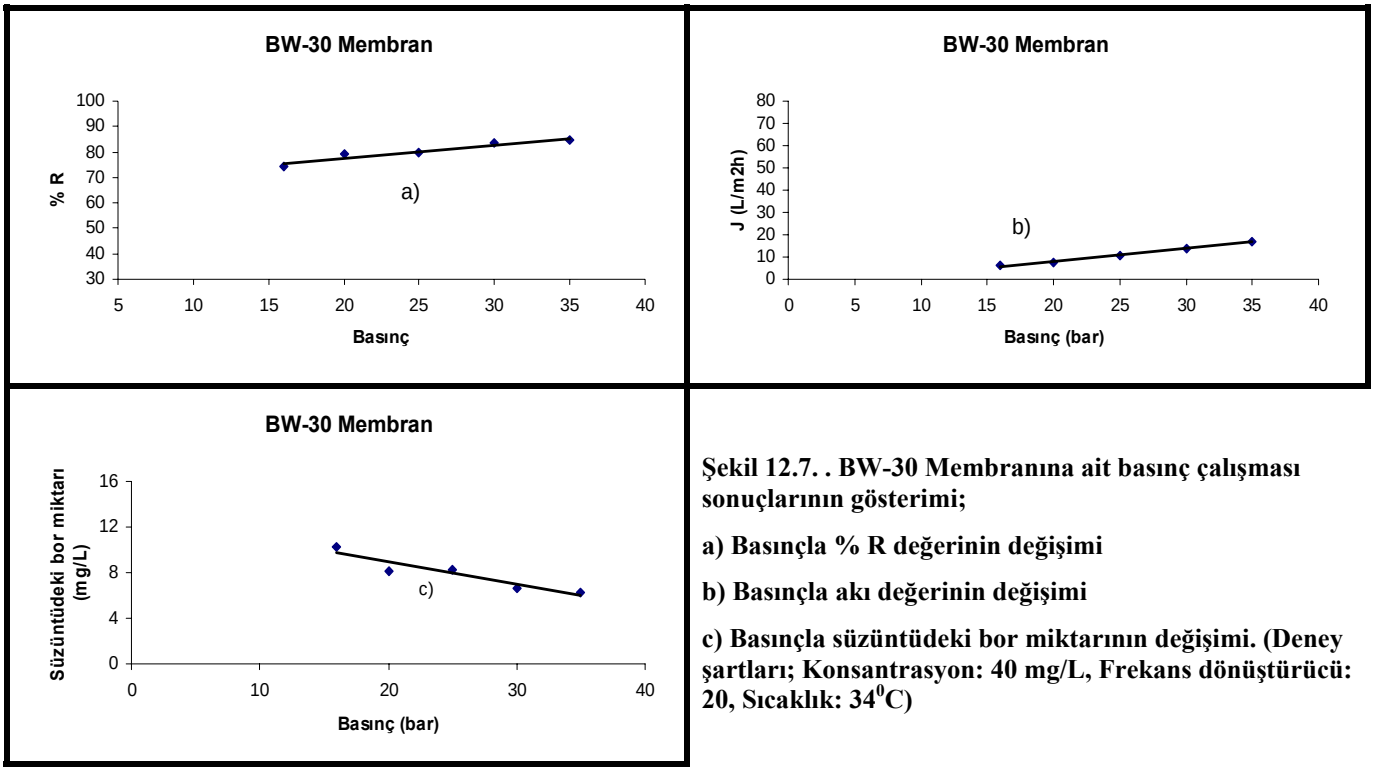
b) Basınçla akı değerinin değişimi

c) Basınçla süzüntüdeki bor miktarının değişimi. (Deney şartları; Konsantrasyon: 40 mg/L, Frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^{0}C)

Tablo 12.6: Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan AG membranına ait sonuçların gösterimi

Basınç (bar)	Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	%R	Akı, (L/m^{2}h)
16	38,30	15,19	60,33	6,49
20	38,13	15,78	58,61	7,33
25	40,08	12,79	68,09	10,82
30	39,89	11,35	71,55	13,77
35	39,95	10,83	72,89	17,09

12.2.3 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar:



Şekil 12.7. . BW-30 Membranına ait basınç çalışması sonuçlarının gösterimi;

a) Basınçla % R değerinin değişimi

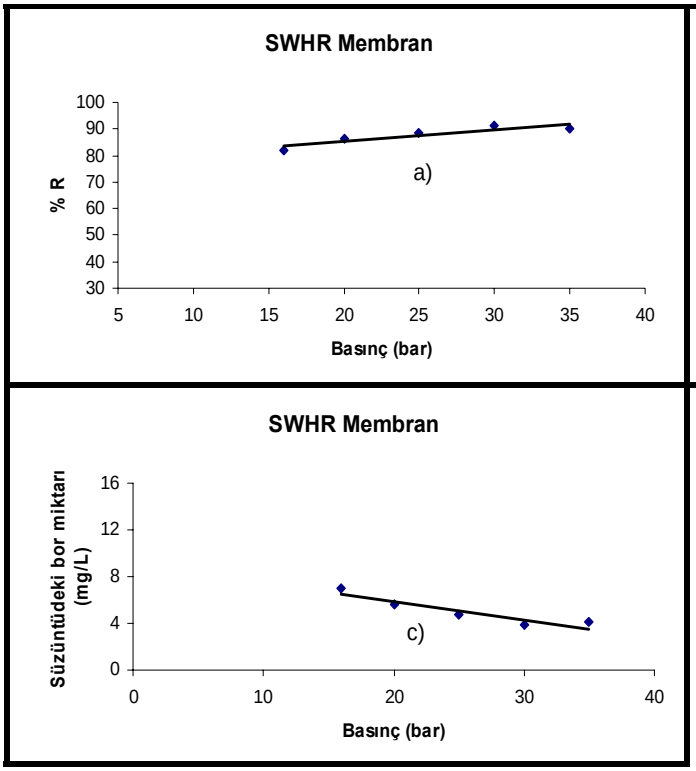
b) Basınçla akı değerinin değişimi

c) Basınçla süzüntüdeki bor miktarının değişimi. (Deney şartları; Konsantrasyon: 40 mg/L, Frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^{0}C)

Tablo 12.7: Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	%R	Akı, (L/m^{2}h)
16	39,70	10,25	74,18	6,49
20	39,80	8,18	79,44	7,33
25	40,76	8,30	79,62	10,82
30	39,87	6,59	83,47	13,77
35	41,40	6,28	84,84	17,09

12.2.4 SWHR Membranına Ait Sonuçlar:



Şekil 12.8. SWHR Membranına ait basınç çalışması sonuçlarının gösterimi;

a) Basınçla % R değerinin değişimi

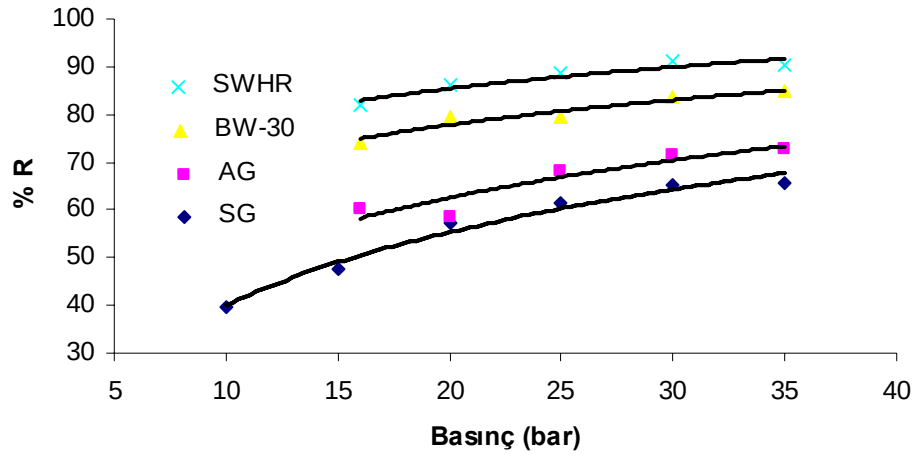
b) Basınçla akı değerinin değişimi

c) Basınçla süzüntüdeki bor miktarının değişimi. (Deney şartları; Konsantrasyon: 40 mg/L, Frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^{0}C

Tablo 12.8. Ters osmoz sistemiyle borun uzaklaştırılması üzerine basıncın etkisi çalışmalarında kullanılan SWHR membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	%R	Akı, (L/m^{2}h)
16	38,41	6,95	81,90	9,88
20	40,84	5,65	86,16	13,37
25	41,37	4,72	88,59	18,94
30	42,52	3,82	91,01	22,73
35	41,84	4,11	90,18	28,41

Şekil 12.5 – 12.8.'den ve Tablo 12.5. – 12.8.' den de görüleceği üzere basıncın artmasıyla çözücü (su) moleküllerinin akısı lineer olarak artmakta, buda süzüntü fazına daha az miktarda borun geçmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla süzüntü fazındaki bor miktarının azalması da reddetme oranının artmasına yol açmaktadır .Ayrıca bu dört membran türünün karşılaştırılması için % reddetmeye karşı basınç grafikleri tek bir grafik üzerinde gösterilirse;

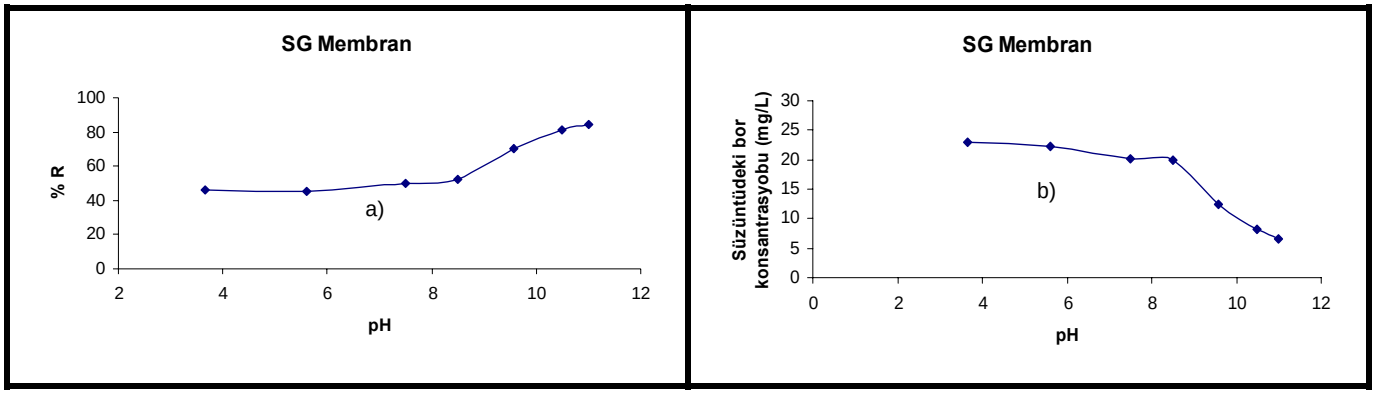


Şekil 12.9. Basıncın etkisi çalışmalarında membran türlerinin karşılaştırılması.

Şekil 12.9.' da basınç çalışmasında membran türüne göre % reddetme katsayısı ilişkisi gösterilmektedir. Buna göre grafikten membran türlerine göre % reddetme katsayıları arasındaki ilişki; SWHR > BW-30 > AG > SG şeklindedir.

12.3 pH Çalışmasına Ait Sonuçların Değerlendirilmesi

12.3.1 SG Membranına Ait Sonuçlar

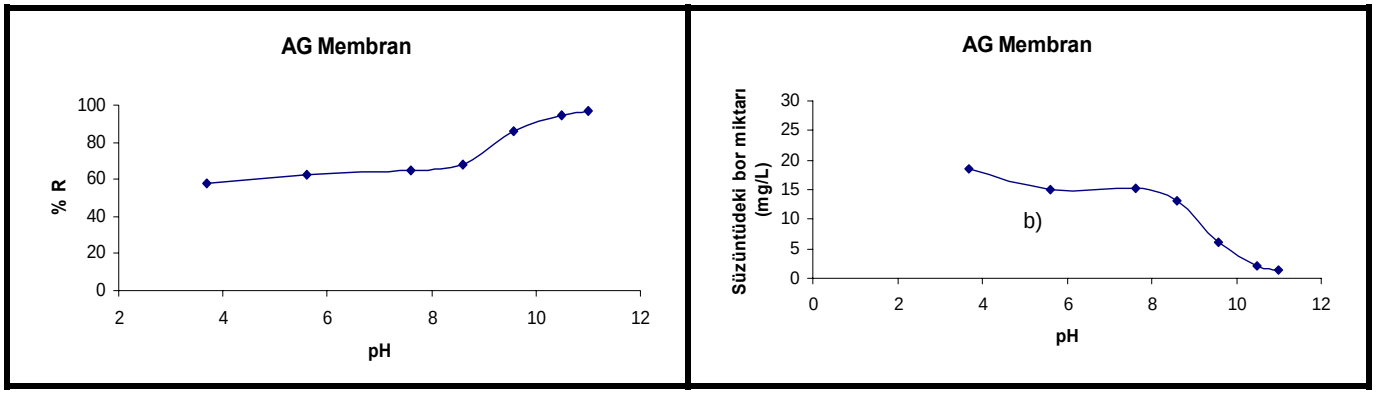


Şekil 12.10. Şekil 12.8. SWHR Membranına ait basınç çalışması sonuçlarının gösterimi;. SG Membranına ait pH çalıması sonuçlarının gösterimi; a) pH ile % R değerinin değişimi, b) pH ile süzüntüdeki bor miktarının değişimi. (Deney şartları; Konsantrasyon 40mg/L, basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^{0}C)

Tablo 12.9. Ters osmozla borun uzaklaştırılması çalışmalarında pH'ın etkisi çalışmalarında kullanılan SG membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	pH	Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	%R
20	3,66	42,8	22,97	46,33
20	5,60	40,52	22,26	45,06
20	7,50	40,32	20,13	50,07
20	8,50	41,45	19,85	52,11
20	9,58	41,52	12,45	70,01
20	10,48	43,38	8,28	80,92
20	11,00	41,8	6,53	84,39

12.3.2 AG Membranına ait sonuçlar:

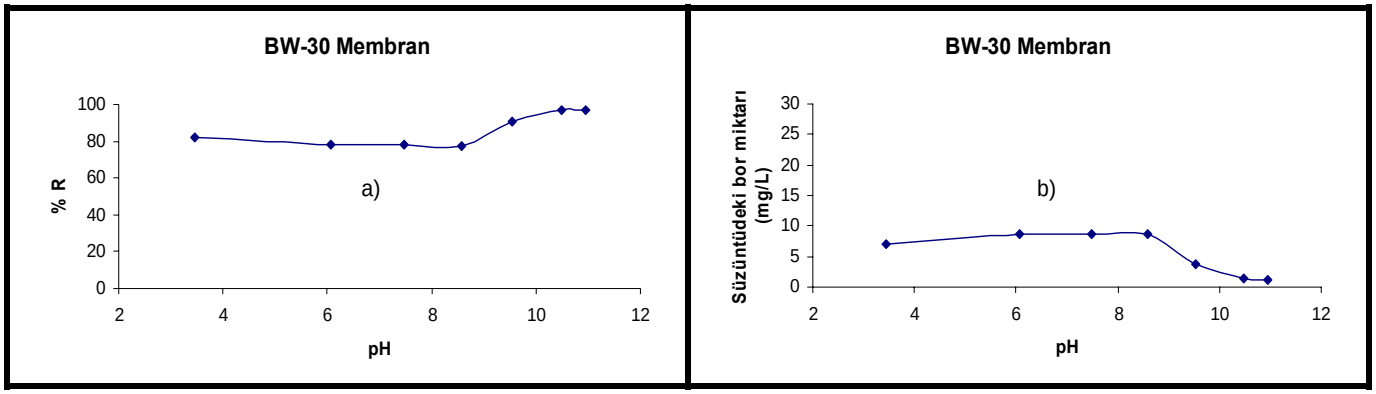


Şekil 12.11. AG Membranına ait pH çalıması sonuçlarının gösterimi; a) pH ile % R değerinin değişimi, b) pH ile süzüntüdeki bor miktarının değişimi. (Deney şartları; Konsantrasyon 40mg/L, basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^{0}C)

Tablo 12.10. Ters osmozla borun uzaklaştırılması çalışmalarında pH'ın etkisi çalışmalarında kullanılan AG membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	pH	Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	%R
20	3,68	43,79	18,61	57,50
20	5,6	40,22	15,08	62,51
20	7,61	43,65	15,28	64,99
20	8,60	41,41	13,21	68,10
20	9,57	42,39	6,03	85,78
20	10,50	40,49	2,15	94,69
20	11,00	44,86	1,52	96,62

12.3.3 BW-30 Membranına Ait Sonuçlar:

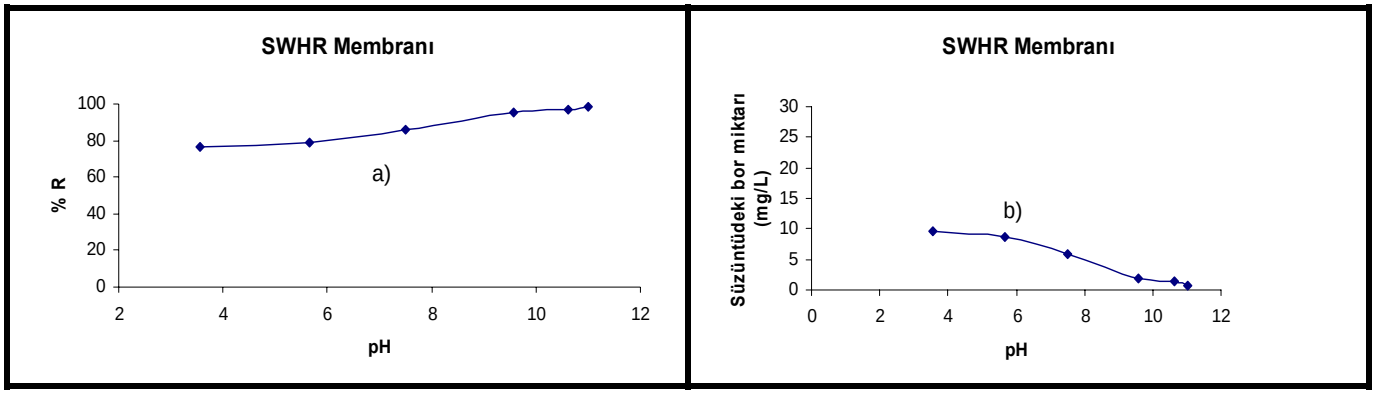


Şekil 12.12. BW-30 Membranına ait pH çalıması sonuçlarının gösterimi; a) pH ile % R değerinin değişimi, b) pH ile süzüntüdeki bor miktarının değişimi. (Deney şartları; Konsantrasyon 40mg/L, basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^{0}C)

Tablo 12.11: Ters osmozla borun uzaklaştırılması çalışmalarında pH'ın etkisi çalışmalarında kullanılan BW-30 membranına ait sonuçların gösterimi.

Basınç (bar)	pH	Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	%R
20	3,45	39,01	7,07	81,88
20	6,06	39,04	8,62	77,91
20	7,48	39,35	8,69	77,92
20	8,58	38,79	8,69	77,60
20	9,54	41,30	3,73	90,98
20	10,48	41,98	1,41	96,65
20	10,94	43,45	1,21	97,21

12.3.4 SWHR Membranına Ait Sonuçlar:

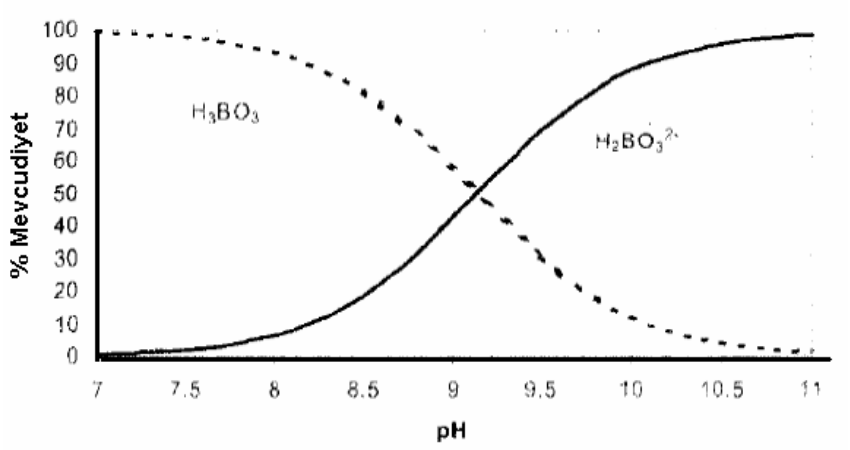


Şekil 12.13. SWHR Membranına ait pH çalıması sonuçlarının gösterimi;a) pH ile % R değerinin değişimi, b) pH ile süzüntüdeki bor miktarının değişimi. (Deney şartları; Konsantrasyon 40mg/L, basınç: 20 bar, frekans dönüştürücü: 20, Sıcaklık: 34^{0}C)

Tablo 12.12. Ters osmozla borun uzaklaştırılması çalışmalarında pH'ın etkisi çalışmalarında kullanılan SW-HR membranına ait sonuçların gösterimi.

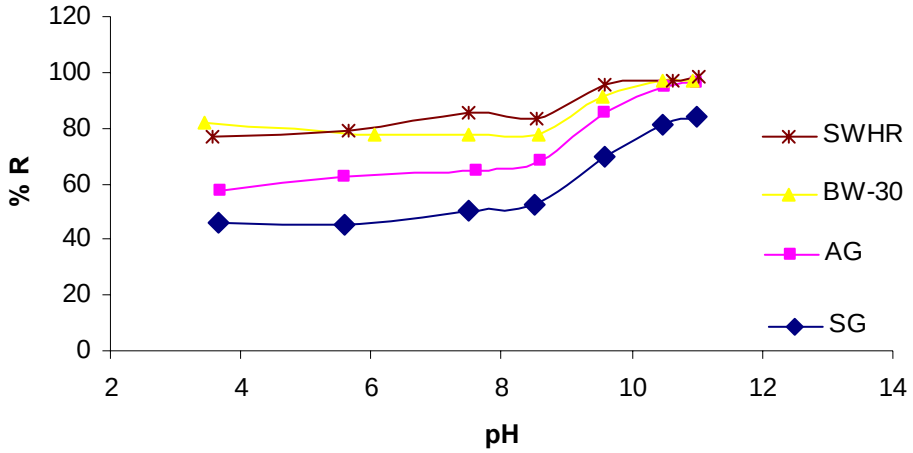
Basınç (bar)	pH	Besleme Konsantrasyonu, (ppm)	Süzüntü Konsantrasyonu, (ppm)	%R
20	3,56	41,24	9,542	76,86
20	5,66	41,24	8,681	78,95
20	7,5	41,24	5,874	85,76
20	8,55	41,24	6,725	83,69
20	9,57	41,24	1,944	95,29
20	10,62	41,24	1,129	97,26
20	11,01	41,24	0,7845	98,10

$$H_3BO_3 \Leftrightarrow H_2BO_3^- + H^+ \quad pK_a = 9{,}14$$
$$H_2BO_3^- \Leftrightarrow HBO_3^{-2} + H^+ \quad pK_a = 12{,}74$$
$$HBO_3^{-2} \Leftrightarrow BO_3^{-3} + H^+ \quad pK_a = 13{,}80$$



Şekil 12.14. pH'ın bir fonksiyonu olarak $H_2BO_3/H_2BO_3^{-2}$ dağılımı

Şekil 12.10. – 12.13.'den ve Tablo 12.9. – 12.12'den de görüleceği üzere pH 9.5 den sonra bor uzaklaştırma yüzdesi dikkate değer bir şekilde artmakta buna bağlı olarak ta süzüntüdeki bor miktarı da azalmaktadır. Yukarıdaki denklemlerden ve şekil 5.20'den de görüleceği üzere, bu durum, borik asidin pH 9.50 civarlarında kendisine göre daha büyük bir çapa sahip olan borat yapısına geçerek membranda daha fazla alıkonmasına (Redendo ve ark, 2003, Taniguchi ve ark., 2001) ve ayrıca da eksi yüklü olan boratın, membranın ihtiva ettiği eksi yüklü fonksiyonel gruplar tarafında itilmesine bağlayabiliriz (Hyung ve ark., 2006, Redendo ve ark, 2003, Taniguchi ve ark., 2001). .Ayrıca bu dört membran türünün karşılaştırılması için % reddetmeye karşı pH grafikleri tek bir grafik üzerinde gösterilirse;



Şekil 12.15. pH'ın etkisi çalışmalarında membran türlerinin karşılaştırılması.

Şekil 12.15.'de pH çalışmasında membran türüne göre % reddetme katsayısı ilişkisi gösterilmektedir. Buna göre grafikten membran türlerine göre % reddetme katsayıları arasındaki ilişki basınç çalışmasında olduğu gibi; SWHR > BW-30 > AG > SG şeklindedir. Dolayısıyla ters osmoz sistemiyle bor giderme işlemlerinde SWHR membranını kullanmak akılcı olacaktır.

13 KAYNAKLAR:

W.W. Choi, K.Y. Chen, Environ. Sci. Technol. 13 (2) (1979) 189.

B.M. Smith, P. Todd, C.N. Bowman, Sep. Sci. Technol. 30 (20) (1995) 3849–3859.

N. Öztürk, T.E. Bektaş, Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, J Hazardous Mater. B112 (2004).

Y. Çengeloğlu, E. Kir, M. Ersöz, Removal of fluoride from aqueous phase by using red mud, Separation and Purification Technology, 28 (2002) 81

Ali Tor, Y. Çengeloğlu, Mustafa Ersöz, Gülşin Arslan, Transport of chromium through cation exchange membranes by donnan dialysis in the presence of some metals of different valences, Desalination, 170 (2004b), 151-159

M.Badruk, N.Kabay, M. Demircioglu, H.Mordogan, U.Ipekoglu, Removal Of Boron From Wastewater Of Geothermal Power Plant By Selective İon-Exchange Resins I. Batch Sorption-Elution Studies, Separation Science And Technology 34 (13) (1999a)

Öztürk N., Kavak D., Boron removal from aqueous solutions by adsorption using full factorial design, Fresen.Environ. Bull. 12 (2003) 1450 - 1456.

Nalan Kabay, İdil Yılmaz, Marek Bryjak, Mithat Yüksel,Removal Of Boron From Aqueous Solution By a Hybrid İon Exchange-Membrane Process,Desalination 198 (2006) 158-165

Nissim Nadav, Boron removal From Seawater Reverse Osmosis Permeate Utilizing selective İon Exchange Resin, Desalination 124 (1999)131-135

Ludmyla Melnyk, Vladyslav Goncharuk Iryna Butnyk, Eugene Tsapiuk, Boron removal From Natural and Wastewaters Using combined Sorption/Membrane Process, Desalination 185 (2005) 147-157

Ludmyla Melnyk, Vladyslav Goncharuk Iryna Butnyk, Eugene Tsapiuk, Devolopment of the Sorption-Membrane ‘’green’’Technology for boron removal From Natural and Wastewaters, Desalination 205 (2007) 206-213

Jian-Jun Qin , Maung Htun Oo , Maung Nyunt Wai, Yi-Ming Cao, Enhancement of boron removal in treatment of spent rinse from a plating operation using RO, Desalination, 172 (2005), 151-156.

D.Prats, M.F.Chillon-Arias, M.Rodriguez-Pastor, Analysis of the Influence of pH and Pressure on the Elimination of Boron in Reverse Osmosis,Desalination 128 (2000) 269-273

M.Rodriguez-Pastor, A.Ferrandiz Ruiz, M.F. Chillion, D.Prats Rico, Influence of pH in the Elimination of Boron by Means of Reverse Osmosis, Desalination (2001) 145-152

Abraham Sagiv, Raphael Semiat, Analysis of Parametres Affecting Boron Permeation Through Reverse Osmosis Membranes, Journal of Membrane Science 243 (2004) 79-87

Masahide Tanaguchi, Yoshinari Fusaoka, Tsuyoshi Nishikawa, Masaru Kurihara, Boron Removal in RO Seawater Desalination, Desalination 167 (2004) 419-426

Yasumuto Magara, Aksihisa Tabata, Minoru Kohki, Mutsuo Kawasaki, Masahiko Hirosei, Devolopment of Boron Reduction System for Sea Water Desalination, Desalination 118 (1998) 25-34

Masahide Taniguchi, Masaru Kurihara, Shoji Kimura, Boron Removal of Reverse Osmosis Seawarer Desalination Process, Journal of Membrane Science 183 (2001) 259-267

Jorge Redendo, Markus Busch, Jean-Pierre De Witte, Boron Removal from Seawater Using FILMTEC High Rejection SWRO Membranes, Desalination 156 (2003) 229-238

Andreas Gorenflo, Miriam Brusilovsky, Miriam Faigon, Boris Liberman, High pH Operation in Seawater Reverse Osmosis Permeate:Firs Results from the World's Largest SWRO Plant in Ashkleon, Desalination 203 (2007) 82-90

V.Bonnelye, M.A.Sanz, L.Francisi F.Beltran, G.Cremer, R.Colcuera, J.Laraudogoita, Curacao, Netherlands Antilles:A Successful Example of Boron Removal on a Seawater Desalination Plant, Desalination 205 (2007) 200-205

Hoon Hyung, Jae-Hong Kim, A Mechanistic Study on Boron Rejection by Sea Water Reverse Osmosis Membranes, Journal of Membrane Science 286 (2006) 269-278

Nitzan Geffen, Raphael Semiat, Moris S.Eisen, Yael Balazs, Ilan Katz, Carlos G.Dosoretz, Boron Removal from Water By Complexation Polyol Compounds, Journal of Membrane Science, 286 (2006) 45-51

H.Polat, A.Vengosh, I.Pankratov, M.Polat, A New Methodology for Removal of Boron from Water by Coal And Fly Ash, Desalination 164 (2004) 173-188

S. Şahin, A Mathematical Relationship For The Explanation Of İon Exchange For Boron Adsorption, Desalination, 143 (2002)

K.G. Heumann, S. Eisenhut, Identification Of Ground Water Contaminations By Landfills Using Precise Boron İsotope Ratio Measurements With Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry. Fresenius J Anal Chem 359 (1997)

Ayyildiz HF, Kara H, Boron removal by ion Exchange Membranes, Desalination 180 (2005) 99-108

Nissim Nadav, Menachem Priel, Pinhas Glueckstern, Boron Removal from the Permeate of Large SWRO Plant in Eilat, Desalination 185 (2005) 121-129, Ho, 2001. Membrane Handbook, Kluwer Academic Publishers

Baker, 2002. Membrane Technology and Applications,Wiley.

Matsuura, 1994, Synthetic Membranes Separation Process, CRC Press.

Noble, 1999. Membrane Separation and Technology, Elseiver.

Bitter, 1991. Transport Mechanisms in Membrane Separation, Plenum.

Nunes, 2003. Membrane Technology in Chemical Industry, Wiley-VCH.

Cheremisinoff, 2002. Handbook and Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterworth – Heinemann.

Porter, 1990. Handbook of Industriyel Membrane Technology, Noyes Publications.

Mulder, 1996. Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Acedemics Publsihers.

Ho, Winston, 2001. Membrane Handbook. Kluwer Acedemics Publsihers.

Altıntaş, 2005. Sulardan Nitratın Uzaklaştırılması. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Çeliktaş, 2005. Membran ve Membran hazırlama Yöntemleri. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Semineri.

14 ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Zonguldak'ta doğan İzzet KOÇAK ilk ve orta öğrenimini Zonguldak'ta tamamlamıştır. Lisans öğretimini Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde 2005 yılında tamamladı. 2006 yılı şubat döneminde Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans çalışmasına başlamıştır.