



Invited Review Paper / Çağrılı Derleme Makalesi
AN OPTION FOR SPECIAL SEPARATION OPERATIONS: MEMBRANE PROCESSES

Yavuz SALT, Salih DİNÇER*

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa-İSTANBUL

Geliş/Received: 11.09.2006

ABSTRACT

Membrane processes are alternative separation technologies to the conventional separation techniques such as distillation, adsorption, absorption and extraction. The key factor in all membrane processes is the membrane which is used as the separation agent. Membranes can be made of polymer, glass, metal or liquid, and can be porous/nonporous, symmetric/asymmetric or composite. Membrane separation processes provide several advantages such as high selectivity, low energy consumption, moderate cost to performance ratio and modularity over conventional separation processes. In addition they can be coupled to conventional separation processes to form hybrid processes. In this article, an overview of membranes and important membrane processes is presented.

Keywords: Membrane, separation.

ÖZEL AYIRMA İŞLEMLERİNDE BİR SEÇENEK: MEMBRAN PROSESLERİ

ÖZET

Membran sistemleri destilasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine alternatif teşkil edebilen bir ayırma teknolojisidir. Bütün membran proseslerinde anahtar faktör ayırma aracı olarak kullanılan membrandır. Membranlar polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanabilirler ve gözenekli veya gözeneksiz, simetrik veya asimetric, ya da kompozit olabilirler. Geleneksel ayırma işlemlerine göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu, ortalama maliyet-performans oranı ve modülerlik gibi birçok avantaj getirirler. Ayrıca geleneksel ayırma araçlarıyla birlikte hibrid prosesler oluşturabilirler. Bu makalede, anahtar konumdaki membranlar ve önemli membran prosesleri irdelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Membran, ayırma.

1. GİRİŞ

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşımının gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil, ve yük ayırma göre, gözeneksiz membranlar ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir [1]. Membran prosesleri destilasyon gibi geleneksel ayırma

* Sorumlu Yazar/Corresponding Authors: e-mail / e-ileti:dincer@yildiz.edu.tr, tel: (212) 449 19 25

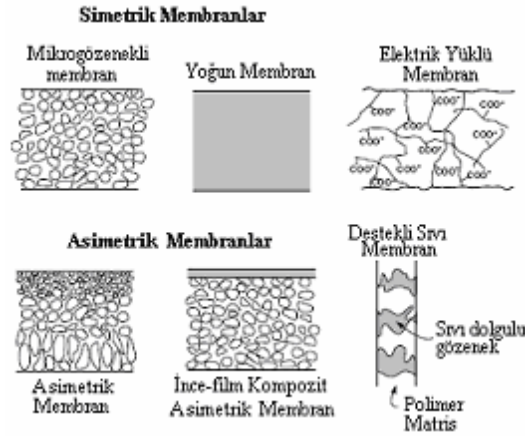
prosesleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte hibrid olarak kullanılabilen, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma prosesleridir.

Membran kullanımının genel olarak saflaştırma, derişiklendirme ve fraksiyonlara ayırma gibi 3 farklı amacı vardır ve sanayinin bir çok kolunda genişleyen bir kullanım alanına sahiptir. Bir membran ayırma sistemi girdi akımını permeat ve retentat olarak adlandırılan iki akıma ayırır. Permeat yarı geçirgen membrandan geçen akışkan kısımdır. Retentat akımı ise membrandan geçemeyen kısmı oluşturur. Kullanılan membranın kalınlığı mikron seviyesinden birkaç milimetereye kadar değişebilir [2,3].

Membran prosesleriyle meyve suyunun berraklaştırılması ve derişiklendirilmesi (Ters Osmoz-RO) [4], deniz suyundan içme suyu eldesi (RO) [5], acı su tuz giderme (Elektrodiyaliz-ED) [5,6], endüstriyel atık suların arıtılması (RO) [7], protein çözeltilerinin derişiklendirilmesi [8,9] (Ultrafiltrasyon-UF), su ve atık su işlemleri [10] (UF ve Mikrofiltrasyon-MF), kolloidal süspansiyonların saflaştırılması [11], protein üretiminde fermentasyon besiyerleri ve steril filtrasyondan primer hücre geri kazanımı [12] (MF), substrattan bakteri ayırma, meyva suyu, bira, şarap berraklaştırma [13] (MF), fermantasyon besiyerlerinin derişiklendirilmesi [14] (Nanofiltrasyon-NF), deniz suyu ön muamelesi, yer altı suyu işleme [15,16](NF), organik çözücülerin dehidrasyonu [17-19, 20] (Pervaporasyon-PV ve Buhar Permeasyonu-VP), organik çözücülerin ayrılması [20,21] (PV, VP), azeotropik karışımların ayrılması [20] (PV), alkollü içki dealkolizasyonu [22] (PV), denge limitli reaksiyonlarda dönüşümü artırma, reaksiyon karışımından bir bileşeni kontrollü uzaklaştırma [23] (Membran Reaktör-MR), asit, tuz ve meyva suyu çözeltilerinin derişiklendirilmesi, sulu çözeltilerden alkol ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması [24,25] (Membran Destilasyonu-MD), yakıt hücresi uygulamaları [26,27] (Yakıt Hücresi- FC), havadan oksijen ve azotun ayrılması ile havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması [28,29] (Gaz Ayırma-GS), kandan atık metabolitlerin uzaklaştırılması [30] (Diyaliz-D), sulu çözeltilerden iyonik yapıdaki değerli metallerin geri kazanımı ya da derişiklendirilmesi [31] (Donnan Diyalizi-DD) gibi çok sayıda endüstriyel uygulama gerçekleştirilebilir.

2. MEMBRAN TİPLERİ

Membranlar çok farklı kimyasal doğaya sahip olabilmelerine rağmen mikrogözenekli, homojen, iyon değiştirici ve asimetric olmak üzere dört gruba ayrılabilir. Başlıca membran tipleri Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Bazı polimerik membran türleri ve endüstriyel kullanım alanları ise Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi [32]

Çizelge 1. Endüstride kullanılan bazı polimerik membran türleri ve kullanıldığı prosesler [33]

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

2.1. Mikrogözenekli Membranlar

Mikrogözenekli bir membran yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrele benzerler. Bununla beraber, 0.01-10 µm çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar [2,32]. Elde edilmiş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikrogözenekli yapılar mevcuttur. Bunlar arasında en ilgi çekici olanları sinterlenmiş membranlar, gerdirilmiş membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranlarıdır [34]. En büyük gözenekten daha büyük olan parçacıklar membrandan geçemezler. En büyük gözenekten daha küçük ve en küçük gözenekten daha büyük parçacıklar membrandan kısmen geçerler. En küçük gözenekten daha küçük olanlar ise membrandan tamamen geçerler. Sonuç olarak, mikrogözenekli bir membrandan çözünen maddelerin ayrılması moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur [2,34]. Mikro veya ultra gözenekli membran hazırlamak için kullanılan yöntemler Çizelge 2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2. Mikrogözenekli ve ultragözenekli membran hazırlama yöntemleri [35]

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

2.2. Homojen Membranlar

Homojen membranlar yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Bu tip membranlar boyunca taşınım sadece difüzyon değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığına bağlıdır [34]. Yoğun membranlar, permeantların basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filmde oluşur. Karışımı oluşturan bileşenlerin ayrılması membran içindeki difüzyon ve çözünürlükleriyle belirlenen göreceli geçiş hızlarıyla ilişkilidir. Bir çok gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranı yoğun membrandır [2,35].

Yoğun membranlar, film hazırlama için kullanılan yöntemlerden herhangi biriyle hazırlanabilir. Bunlar; eriyik ekstrüzyonu, basınçla kalıplama ve çözelti dökümüdür. Çoğunlukla polimer çözeltisinin cam tabaka veya sıvı yüzeyi üzerine yayıldıktan sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilirler. Bu membranların makroskopik tipi düz bir film şeklinde, ince duvarlı ama geniş çaplı tüp şeklinde olabilir [35].

2.3. İyon Değiştirici Membranlar

Bu tip membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik, ya da katyonik olarak adlandırılırlar [2,30,31]. Katyon değiştirici membranlar, katyonların geçişine izin verip, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise, anyonları geçirip, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir [36].

Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır [2,32,34].

2.4. Asimetrik Membranlar

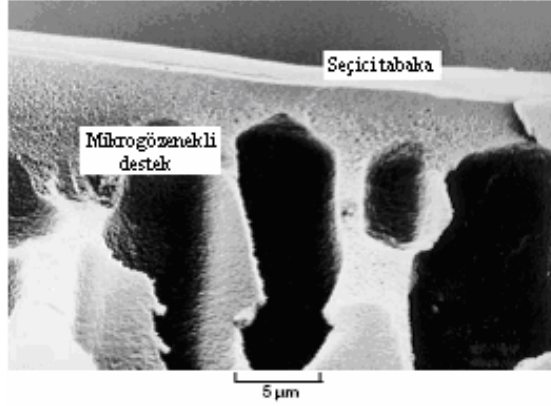
Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. İntegral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir. İntegral asimetrik membran faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır [34].

Bir membranda taşınım hızı membran kalınlığıyla ters orantılıdır. Ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film imalat teknolojisi yaklaşık 20 μm kalınlığa kadar mekanik açıdan güçlü ve hatasız film üretimi gerçekleştirebilir. Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit asimetrik membranlar çok daha fazla kalın gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşur. Yüzey tabakası ve alt destek yapısı tek bir işlemle veya ayrı olarak gerçekleştirilebilir. Şekil 2'de kesit görünümü verilen kompozit bir membranda tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılıdır. Ayırma özellikleri ve permeasyon hızları yüzey tabakasında belirlenir. Alt tabaka mekanik destek işlevi görür. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır [2,32].

Bu tip membranlar, ince yoğun bir tabaka ve kalın bir makrogözenekli substrat üreten faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanabilir. Asimetrik membranların faz dönüşümü prensibine göre hazırlanabileceği dört yöntem vardır: kuru, yaş, ısı ve polimer katkı yöntemleri. Bu yöntemlerin tümü ortalama derişimdeki polimer çözeltisinin faz ayrımını içerir; ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelere çözücünün uzaklaştırılması asimetrik membranın makrogözenekli yapısını oluşturan

... Membrane Processes

boşluklar meydana getirir. Faz dönüşümü; membran çözeltisinin termodinamik olarak kararsız hale gelmesine ve sonuçta faz ayırımına gitmesine neden olan, ya su gibi çözücü olmayan bileşenin hareketi, ya da sıcaklık değişimiyle (ısı katkısı) sağlanır [35].



Şekil 2. Kompozit bir membranın kesit görünümü [32]

2.5. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar

Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilir. Bununla beraber son yıllarda diğer malzemelerin kullanımında artış görülmektedir [2,32,35].

İnorganik membranlar mikrogözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikrogözenekli membranlar daima, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenmiş ince bir film olarak hazırlanırlar. Bazı yoğun metalik membranlar da bu şekilde hazırlanabilirler [35, 36]. Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısı kararlılığın gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir [2, 32, 35].

Sıvı membranlar iki gruba ayrılabilir: emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar. Emülsiyonlar surfaktan sıvı membranlar olarak da adlandırılırlar. Destekli sıvı membranlar ise bir destek üzerinde toplanmış surfaktan türleriyle yapılandırılır [34]. Sıvı membranlar daha çok kolaylaştırılmış taşıyıcı taşınım için geliştirilmişlerdir [2, 32, 37, 38].

Sıvı membranların hazırlanması için kullanılan en önemli teknik hidrofobik mikrogözenekli polimer yapıyı sıvı membran fazıyla doldurmaktır. Mikrogözenekli yapı mekaniksel gücü sağlar, sıvıyla dolmuş gözenekler ise seçici bir ayırma engeli gibi davranır. İkinci bir teknikte ise, dayanıksız sıvı membranlar emülsiyon tipi karışımlardaki yüzey aktif maddelerle kalın bir yağ filmi olarak dengede tutulurlar [38].

2.6. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar

Nanoteknolojiler genel olarak şekil ve boyutları nanometre ölçeğinde oluşturularak gerçekleştirilen uygulamalardır ve ortaya çıkan özellikler büyük ölçektekinden önemli ölçüde farklılık gösterirler [39].

Nanometre ölçeğinde çapa sahip 1 mm uzunluğundaki karbon nano tüpler (CNT) çok iyi derecede yapısal ve iletkenlik özelliklerine sahiptir. CNT'lerle takviye edilmiş iletken lifler

yüksek yüzey alanına sahip membranlarda kullanılabilmekte ve kimyasal ve biyolojik maddelerin tanımlanması ve filtrasyonu için sensor sistemleri olarak değerlendirilebilmektedir.

Nanoboyutlu polihedral oligomerik silseskuioksanlar (POSS) hibrid bir inorganik-organik bileşim teşkil ederler. Polyester, poliamid ve selülozik polimerleri kuvvetlendirir ve camsı geçiş sıcaklıklarını arttırlar. Biyomedikal uygulamalara yönelik olarak yüksek oksijen geçirgenliği ve yeterli mekanik ve taşınım özellikleri elde etmek üzere; oktafonksiyonel silseskuioksan (POSS) türeviyle takviye edilen ve çapraz bağlanan hidrofobik polidimetilsiloksan (PDMS) ve hidrofilik polietilen glikol (PEG) içeren üç bileşenli membranlar üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Hazırlanan membranlar tipik amfifilik çapraz bağlı membranların özelliklerini göstermiştir [40].

Nanoteknolojiyle, biyolojik molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılacak filtreler geliştirilmiştir. Bu tip filtreler 10 nm'den daha küçük boyutlarda son derece küçük gözeneklere sahip polikarbonat membrandan oluşturulmuştur. Membranın her iki tarafındaki pH değiştirilerek gözenekler benzer boyutlu olsalar bile farklı proteinlere karşı "açık" veya "kapalı" olması sağlanabilmektedir [41].

Gözenekli bir poliviniliden diflorid (PVDF) yapı üzerine desteklenen 300 nm kadar kalınlıkta seçici bir tabakaya sahip 2-6 µm kalınlıkta polianilin membranlar [42] veya nanoboyutlu nikel parçacık dolgu karbon membranlar kullanılarak gazların ayrılması [43], Nafion-sDDS (N-sDDS) nano kompozit membranlar kullanılarak doğrudan metanol yakıt pili uygulamaları [44], mikrogözenekli poliakrilonitril substrat membran üzerine polietilenimin ve poliakrilik asitin elektrostatik birikimiyle hazırlanan nanoboyutlu polielektrolit kompozit membranlar kullanılarak pervaporasyonla izopropanol dehidrasyonu [45] çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3. MEMBRAN MODÜLLERİ

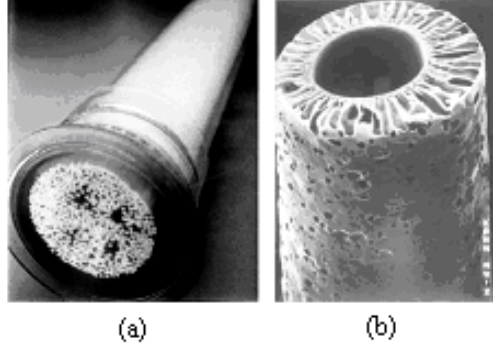
Membranların modül olarak adlandırılan cihazlara yerleştirilmesi gereklidir. Membran modülleri; kapiler, içi boş lif, levha-çerçeve, spiral sargı ve borusal olarak hazırlanabilirler. Spiral sargı ve içi boş lif modülleri en çok kullanılanlardır. Levha-çerçeve modüller filtre pres prensibinden esinlenerek oluşturulmuştur. Spiral sargı membranlar birim hacim başına yüksek bir membran alanı verir. Borulu ısı değiştiricilere benzer şekilde imal edilen içi boş lif modüllerde en iyi alan hacim oranına ulaşılmaktadır [1,46].

3.1. İçi Boş Lif Modülü

Tipik bir içi boş lifin iç çapı 50 µm, dış çapı ise 100-200 µm aralığındadır. Besleme sıvısı liflerin dışından gönderilmektedir. Bu çap aralığındaki liflerden hazırlanan modüller çoğunlukla yüksek basınçlı gaz ayırmalarında ve ticari RO uygulamalarında, 200-500 µm aralığındaki çapa sahip liflerden oluşan içi boş lif modülleri ise düşük basınçlı gaz ayırmaları ve UF uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak, lif çapı 200 µm'den daha büyükse besleme liflerin içinden gönderilmektedir. Besleme akımının nispeten temiz olduğu durumlarda kullanılır. Deniz suyundan saf su eldesinde de bu tip modüller kullanılmaktadır. Bu modüllerdeki membran alanı 0.2-1 m² arasındadır [1, 2, 32, 35, 36, 47, 48].

3.2. Kapiler Modül

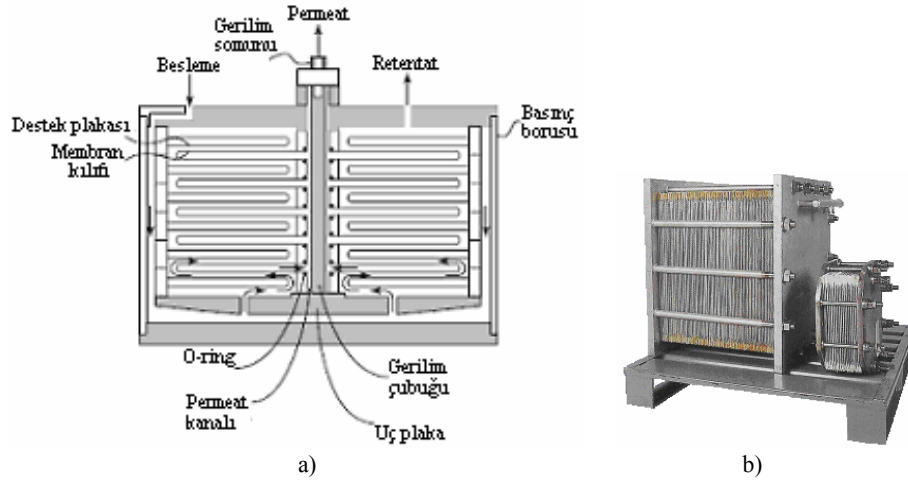
İçi boş lif modüllere benzer yapıdadır. Ancak lif çapları 500-3000 µm aralığındadır ve besleme liflerin içinden gönderilmektedir. UF ve PV uygulamalarında kullanılmaktadır. Bütün işlemlerde proses akımları, gözenekleri tıkayan büyük parçacıkları ve polimerik lifleri bozan veya çözen kimyasalları uzaklaştırmak için ön muameleye tabi tutulmaktadır [2,32,35].



Şekil 3. Tipik bir İçi Boş Lif modülü (a), tek bir lifin kesit görünümü (b) [47]

3.3. Levha-Çerçeve Modülü

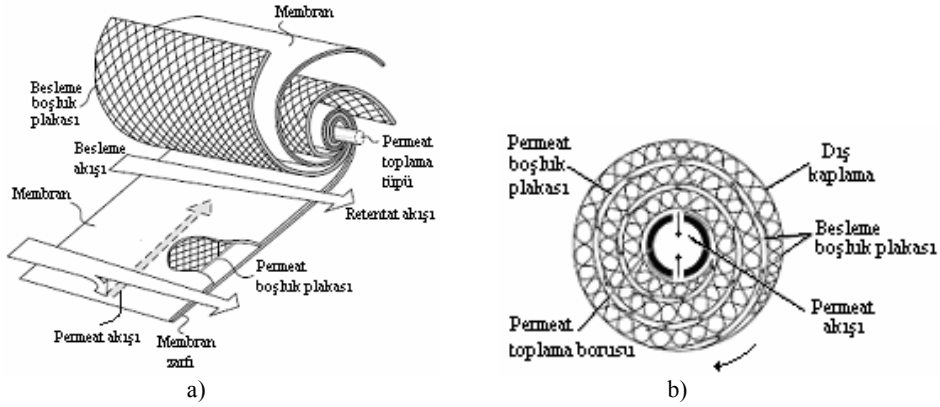
Levha-çerçeve modülleri küçük ölçekli uygulamalar için geliştirilmiştir, ancak alternatifleriyle karşılaştırıldığında pahalıdır. Her bir plaka için gerekli olan contalardan meydana gelen sızıntılar ciddi bir problemdir. Günümüzde sadece ED ve PV uygulamalarında ve sınırlı sayıda RO ve UF sistemlerinde kullanılmaktadır [1,2,35,47,48].



Şekil 4. a) Levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi, b) Endüstriyel ve pilot ölçekte Levha-çerçeve modülü [47]

3.4. Spiral-Sargı Modülü

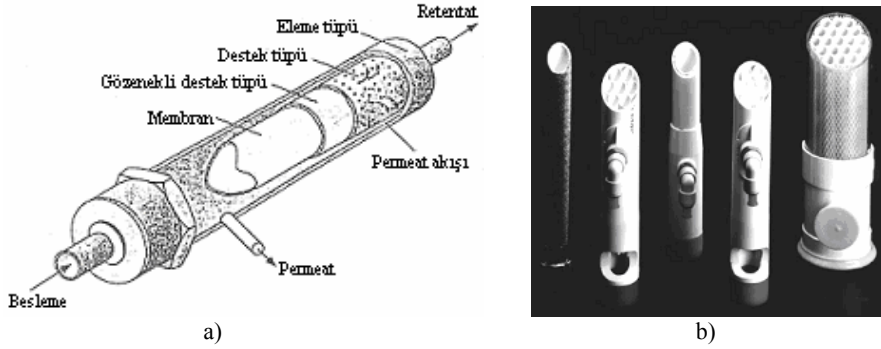
Spiral-sargı modülünün başlıca uygulaması RO'dur. Spiral-sargı modüller, iç gözenekli permeat toplama tüpü etrafına düz tabaka membranlar, ara plakalar (spacer) ve gözenekli tabakaların sandviçlenmesiyle oluşturulur. Permeat, toplama tüpüne radyal olarak akarken, besleme ara plakalar tarafından oluşturulan kanallarda (sandviç boyunca) aksel olarak akar [1,2,35,47,48].



Şekil 5. a) Spiral-sargı modülü, b) Spiral-sargı modülü çapraz kesiti (oklar permeat akışını göstermektedir) [32]

3.5. Borusal Modül

Potansiyel kirlilikleri uzaklaştırmak için beslemenin ön muameleye tabi tutulmadığı veya modülün buharla sterilize edilmesi gerektiği bazı durumlarda borusal modüller kullanılır. Bu tip üniteler kolaylıkla temizlenebilir ve buharla sterilize edilebilir; bununla beraber içi boş lif ve spiral-sargı modülleriyle karşılaştırıldığında basınç kayıpları yüksek, verimlilik düşüktür. Borusal membran modülleri genellikle UF uygulamalarıyla sınırlıdır [1,35,47,48].



Şekil 6. a) Borusal modül ve b) Ultrafiltrasyon borusal modül tasarımları [49]

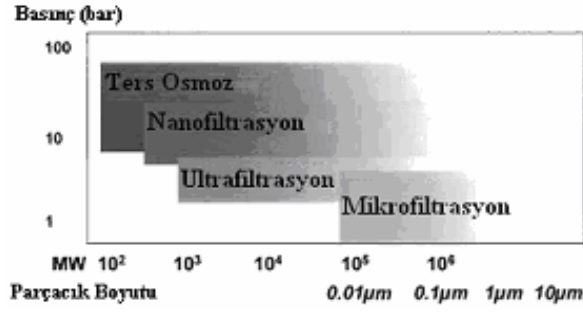
4. MEMBRAN PROSELERİ

Gelişmiş ve halen gelişmekte olan birçok membran ayırma prosesi mevcuttur. Bunlar arasında tam anlamıyla gelişimini tamamlamış ve endüstriyelmiş olan membran prosesleri MF, NF, RO ve ED'dir. PV, gaz karışımlarının ayrılması, kolaylaştırılmış taşınım, membran kontaktörler gibi membran ayırma yöntemleri, endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, laboratuvar ve pilot ölçekte halen gelişimlerine devam etmektedirler.

MF, UF ve NF'da ayırma şekli birbirine benzerdir ve molekül sel eleme prensibine dayanır. RO membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması membranı oluşturan zincirlerin ısı hareketine dayanır. ED'de ise sulu çözeltilerden iyonların

... Membrane Processes

ayrılması için elektriksel potansiyel farkı itici kuvvet olarak kullanılır. RO, UF, NF ve MF işlemlerinin karşılaştırması Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. RO, NF, UF ve MF proseslerinin parçacık çapları ve basınca göre karşılaştırılması [47]

MF'den RO'ya gidildikçe ayırmada yük ve kimyasal benzeşme gibi kriterler öne çıkmakta ve dolayısıyla işletme parametrelerinde de değişimler meydana gelmektedir; MF düşük basınçlarda yüksek geri kazanım sunduğu halde RO yüksek basınçlarda dahi düşük geri kazanım göstermektedir [47].

Çizelge 3. Bazı membran ayırma prosesleri [3, 48, 50]

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

4.1. Mikrofiltrasyon (MF)

MF'de boyutu 0.1'den 20 μm 'ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Çoğunlukla borusal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayrırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabilir gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır [1,35,50].

4.2. Ultrafiltrasyon(UF)

UF membranları, RO membranları için de geçerli bir ayırma prensibine sahiptir ancak gözenek boyutları çok daha büyüktür (0.001-0.1 μm). Membran boyunca kütle akışını sağlayan itici

güç basınçtır ve 30-80 psig gibi düşük basınçlarda işletilebilirler. Genellikle borusal, kapiler ve spiral-sargı modüller kullanılır. UF membranlar, makromoleküller, kolloidal parçacıklar ve dispersiyonların ayrılacak saf ürün eldesinde veya ürünün derişiklendirilmesinde kullanılırlar. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyva suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur [1,50].

4.3. Nanofiltrasyon (NF)

RO ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar NF membranlar (gözenek boyutu 0.002 μm) olarak adlandırılırlar. Genellikle 200'den büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin (laktöz, sukroz ve glikoz gibi) karışımdan uzaklaştırılmasında uygundur. NF membran şeker ve bazı multivalent tuzları (MgSO_4 gibi) tutar, ancak çoğu monovalent tuzu (NaCl gibi) geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. Yaklaşık $1 \text{ m}^3/\text{m}^2$ gün'lük akı için 70 psig'de kullanılabilirler. NF cihazlarında yaygın olarak spiral sargı membran modülleri kullanılmaktadır [1,50].

4.4. Ters Osmoz (RO)

RO prosesi su içinde mevcut çözünmüş katı, bakteri, virüs ve diğer mikropları giderebilir. RO membranın gözenek çapı $<0.001 \mu\text{m}$ 'dir. RO'un en önemli kullanım alanı deniz suyundan içme suyu eldesidir (>800 psig). Prosesin en belirgin özelliği hiçbir faz değişiminin olmamasıdır. Nispeten düşük miktarda enerji gerektiren basınç sürücülü (300-1500 psig) bir prosesdir. İçi boş lif ve spiral sargı modüller tercih edilir. Ayrıca, gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultrasaf su üretimi, ilaç sektöründe kullanılacak kalitede su eldesi, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için su eldesi ve atık su muamelesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir [1,50].

4.5. Gaz Karışımlarının Ayrılması (GS)

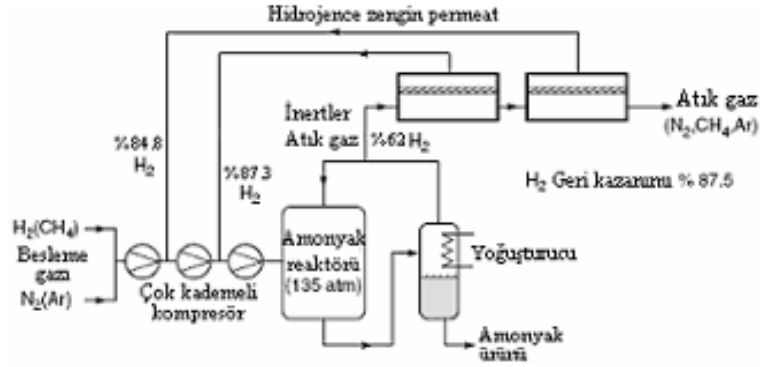
Bir gazın polimerdeki geçirgenliği, genelde gazın boyutunun küçülmesi ve gazın çözünürlüğünün yükselmesi ile artar. Akı ve seçicilik temelinde membranlar gözenekli, gözeneksiz ve asimetric olarak sınıflandırılabilir. Gözenekli membranlarla gaz ayırımı yüksek akı ve düşük seçicilik verirken, gözeneksiz membranlar düşük akı ve yüksek seçicilik verir. Gözeneksiz membranların en büyük avantajı, permeantların boyutları aynı olsa bile membrandaki çözünürlükleri farklıysa ayrılabilirlerdir. Asimetric membranlar ise ince bir ayırıcı üst tabaka ve çok daha kalın bir fiziksel destek tabakasından oluşur [40]. Genellikle ince film kompozit polimerik membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etilselüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan CO_2 ve H_2S ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar) veya CH_4 veya NH_3 'den H_2 ayrılması (polisülfon membranlar) gibi uygulamalar mevcuttur. Kullanılan membran modülleri genellikle içi boş lif ve spiral-sargı modüllerdir. Bir amonyak tesisi atık gaz akımından hidrojen geri kazanımı için oluşturulmuş tipik bir membran sistemi Şekil 8'de gösterilmiştir [4,35,51,52].

4.6. Pervaporasyon (PV)

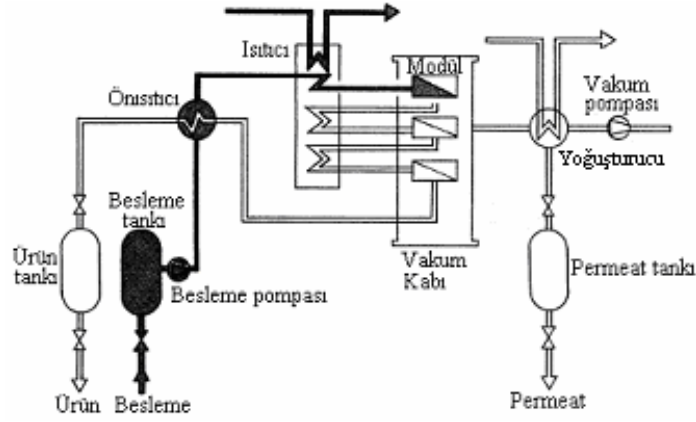
Bir polimerik membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği PV, ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir

... Membrane Processes

proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. PV için örnek bir proses akış diyagramı Şekil 9' da gösterilmiştir.



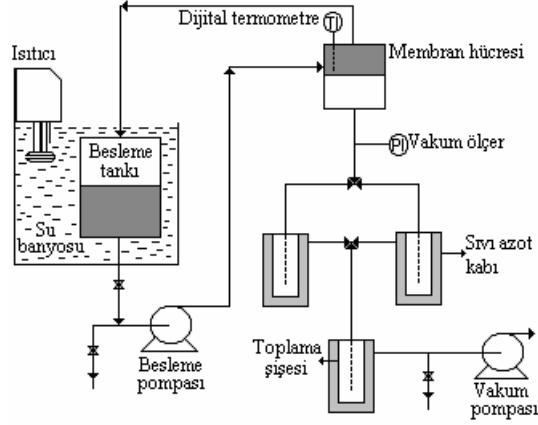
Şekil 8. Amonyak reaktörü atık gaz akımından hidrojen geri kazanımı için oluşturulmuş membran sisteminin basitleştirilmiş akış şeması [32]



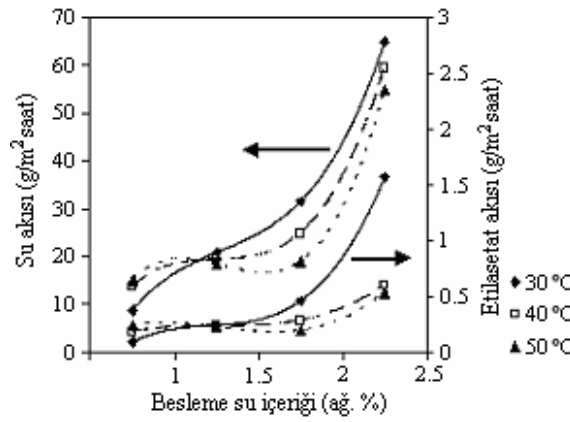
Şekil 9. Pervaporasyon prosesinin şematik gösterimi [49].

PV prosesinde besleme karışımı, besleme bileşenlerinden birini seçici olarak geçiren membranın bir yüzüyle temas halinde tutulmaktadır. Membranın alt tarafına vakum (vakum pervaporasyonu) veya indirgenmiş basınç (süpürücü gaz pervaporasyonu) uygulanmaktadır. Permeat buharı yoğuşturucuda yoğuşturulur ve ürün akımı olarak geri kazanılır [49]. Bileşenin kısmi basıncı denge buhar basıncının altına düştüğünden bileşen membrandan geçer ve bundan dolayı membrandan buhar olarak ayrılır. Gerçekleşen ayırma, membrandan geçen karışım bileşenlerinin permeasyon hızıyla orantılıdır [53, 54]. Bu yüzden PV kaynama noktası yakın olan bileşenlerden oluşan karışımların veya destilasyon veya diğer ayırma işlemleriyle ayrılması güç olan karışımların ayrılmasını mümkün kılar [19, 55].

PV difüzyon kontrollü bir proses olduğu için akı genellikle düşüktür. Bu nedenle membrandan seçici olarak geçen bileşenler beslemede düşük yüzdeli olduğunda daha ekonomik olmaktadır [56]. PV uygulamaları temiz teknoloji olarak da adlandırılmaktadır ve genel olarak üç kategoriye ayrılabilir: i) organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması, ii) sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması, iii) organik karışımların ayrılması [57]. Şekil 10'da pervaporasyon için laboratuvar ölçeğinde YTÜ'de kurulmuş bir düzenek bulunmaktadır [19].



Şekil 10. Pervaporasyon deney düzeneği [19]



Şekil 11. Farklı sıcaklıklar için beslemedeki su içeriğiyle su ve etilasetat akılarının değişimi [19]

Bu düzende elde edilmiş bazı deneysel veriler Şekil 11'de gösterilmiştir.

Akı (J), membrandan geçen madde miktarının membran alanıyla maddenin geçme süresine bölünmesiyle bulunur.

Diğer bir önemli parametre olan seçicilik (α) ise permeata seçici olarak geçen madde ağırlık kesrinin diğer geçen madde(ler)nin ağırlık kesrine oranının, beslemede aynı maddelerin ağırlık kesirlerinin oranına bölümünden hesaplanır.

4.7. Buhar Permeasyonu (VP)

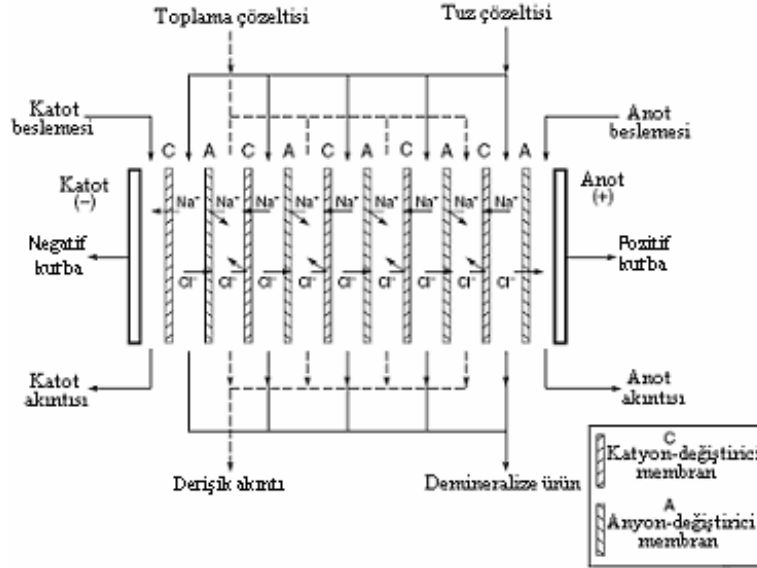
VP, sıvı karışımların ayrılması için kullanılan başka bir membran prosesidir. Ayırma verimi, karışımı oluşturan bileşenlerin gözenekli olmayan membran içindeki çözünürlükleri ve membran boyunca taşınım hızlarındaki farklılıklarla belirlenir. Besleme akımı membrana doymun buhar olarak beslenir. Permeat membrandan buhar olarak alınır ve düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılır [20]. Metanol ve trimetilborat karışımlarının ayrılmasına yönelik olarak Sulzer Chemtech tarafından geliştirilen ve destilasyon ve buhar permeasyonu içeren hibrid bir buhar permeasyonu prosesinin ticari uygulaması mevcuttur [21].

... Membrane Processes

Buhar permeasyonunda besleme karışımı membranla temas etmeden önce buharlaştırılır ve membran içinde faz değişimi yoktur. Membran boyunca bir sıcaklık düşüşü meydana gelmez. İtici kuvvet besleme ve permeat tarafları arasındaki kısmi buhar basıncı farkıdır. Alkol, ester, eter ve keton gibi çözücülerden suyun ayrılmasında uygulanabilmektedir [20].

4.8. Elektrodializ (ED)

Şekil 13’de gösterilen ED prosesi, elektrolit çözeltilerindeki elektrotlar ile doğru akım kullanılarak diyaliz hızını arttırmak amacıyla geliştirilmiş iyon seçici membranların kullanıldığı bir ayırma prosesidir.



Şekil 13. Çerçeve-plaka elektrodializ biriminin şematik gösterimi [32]

ED’de iyonlar elektriksel itici kuvvetin etkisiyle çözeltilerden ve membranlardan aktarılırlar. Günümüzde ED, en genel kullanımı ile, elektriksel alan ve iyon değiştirici membranlar vasıtasıyla sisteme beslenen sulu elektrolit çözeltisinin, yüksek tuz oranlı suya ve tuzu giderilmiş suya ayrılmasında kullanılan elektrolitik bir proses olarak nitelendirilebilir [32].

ED, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyva sularının asitliğinin giderilmesi, pH kontrolü ve ağır metal geri kazanımı, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır [32,46].

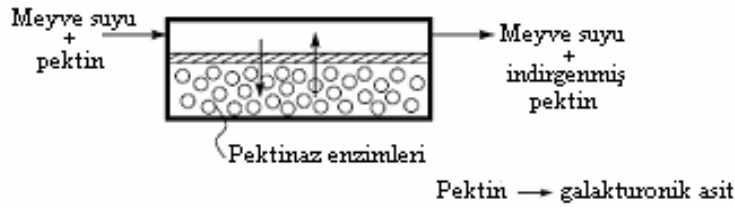
4.9. Membran Reaktörler (MR)

MR; ürünlerin ayrılması, derişiklendirilmesi ve saflaştırılması, reaksiyonu katalizlemek veya engellemek, ya da dengeyi istenen yöne çevirmek için bünyesinde membran bulunduran sistemlerdir. Kullanılan membranlar katalitik/katalitik olmayan, polimerik/inorganik, iyonik/iyonik olmayan olabilir ve farklı fiziksel/kimyasal özelliklere sahiptir. Membran reaktörlerin; biyokimya, kimya, çevre ve petrokimya alanlarını kapsayan geniş bir uygulama alanı mevcuttur [58,59].

MR'lerin klasik reaktörlerle karşılaştırıldığında en dikkat çekici özelliği reaksiyon ve ayırmanın aynı anda gerçekleştirilmesidir. Reaksiyon ortamında üretilen bir ya da birkaç ürün/yan ürün seçici geçirgen membran yardımıyla ortamdan ayrılarak reaksiyon dengesinin sağa kaymasını sağlar; böylelikle dönüşüm artar. Bu proses verimliliğini de olumlu yönde etkiler. Membranların reaktör sistemine kattığı fonksiyonel özellikler şunlardır:

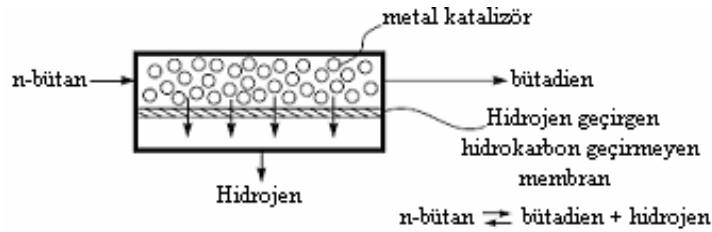
- Reaksiyon ortamından ürünlerin seçilerek ayrılması,
- Giriş akımındaki bir bileşenin reaksiyona girmeden uzaklaştırılması,
- Reaktanların kontrollü teması,
- Katalizörü tutma, içinde veya üzerinde sabitleme,
- Katalizör olarak görev yapma,
- Reaksiyon kabı gibi görev yapma,
- Isı aktarımına katkı,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

Membranların iki özelliği kullanılır; ilki Şekil 14'de gösterilen temas aracı işlevi gören membrandır. Membran, bir bölmedeki reaksiyon ortamını katalizör, enzim veya hücre kültürü bulunan diğer bölmeden ayırır. Membranlar katalitik madde ve reaksiyon ortamı arasında büyük değişim alanı oluşturur ancak ayırma işlevi görmez. Örnekte gösterildiği gibi reaktan pektindir. Pektinin galakturonik asite indirgenmesi bulanıklığı giderir.



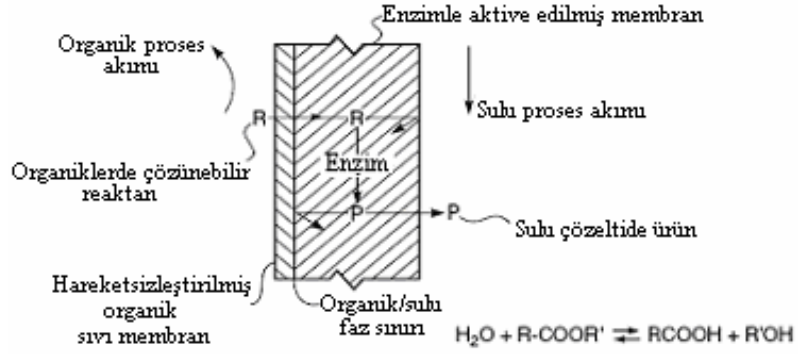
Şekil 14. Temas aracı olarak MR uygulaması [32]

Şekil 15'de gösterilen ikinci tip membran reaktör, membranın ayırma özelliklerini kullanır. Bu örnekte membran reaksiyon bileşenlerinden birini seçici biçimde uzaklaştırarak kimyasal reaksiyon dengesinin uzaklaştırılan maddenin bulunduğu yönde değişmesini sağlar.



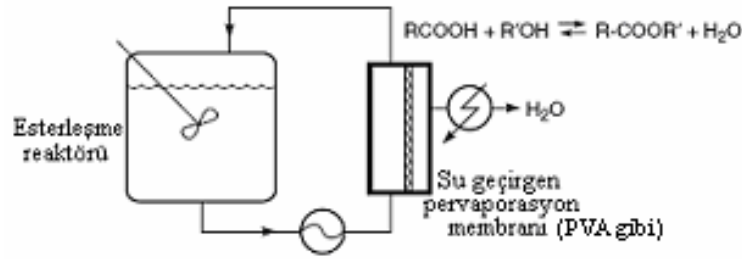
Şekil 15. Ayırıcı engel olarak MR uygulaması [32]

Üçüncü tip MR temas ve ayırma işlevlerini bir araya getirir. Bu iki özelliği içeren membran reaktör Şekil 16'da gösterilmiştir. Membran çok tabakalı bir kompozittir ve enzim katalizörü içerir. Membran, hem reaksiyon için aktif bir alan temin eder, hem de reaksiyon ürünlerini ayırır.



Şekil 16. Hem temas aracı, hem de ayırıcı engel işlevi gören MR uygulaması [32]

Şekil 16'da gösterilen MR'de kimyasal reaksiyon ve ayırma adımı aynı membranı kullanır. Bununla beraber bazı proseslerde reaksiyon ve ayırma adımları ayrı ayrı da gerçekleştirilebilir. Şekil 17'de verilen örnekte, esterleşme reaksiyonunda oluşan su, polivinilalkol (PVA) membran yardımıyla uzaklaştırılır. Bu şekilde denge sürekli sağa doğru olur [32].

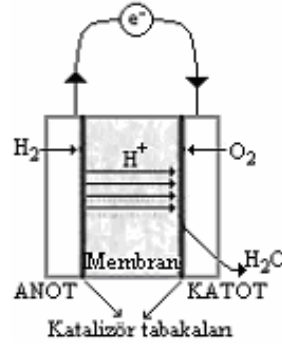


Şekil 17. Reaksiyon ve ayırmanın ayrıldığı MR örneği: Esterleşme reaksiyonunda suyun uzaklaştırılması [32]

Ayrıca, polidimetilsiloksan (PDMS) membran ve uygun bir katalizör ortamı kullanılarak esterleşme reaksiyonlarında oluşan ester ayrılabilir [60].

4.10. Yakıt Hücreleri (FC)

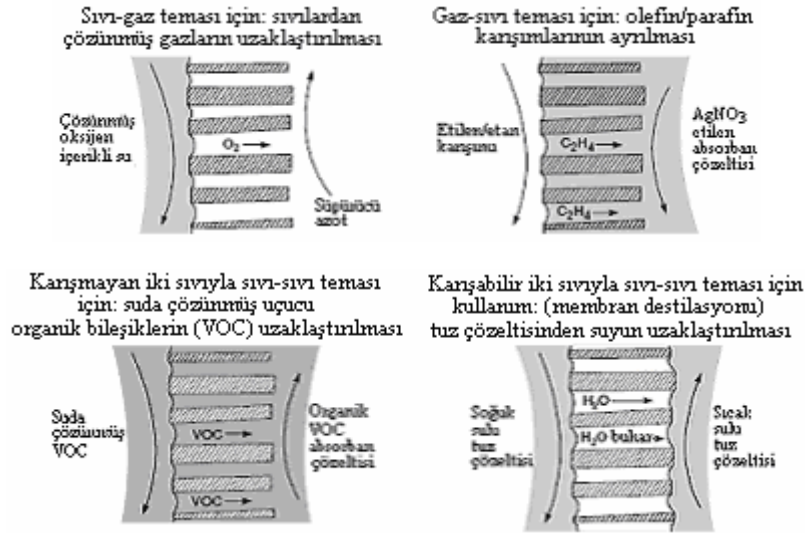
Polimerik membranlar, arabalarda ve diğer önemli uzay ve askeri uygulamalarda kullanılabilen etkili ve ucuz yakıt hücrelerinin geliştirilmesinde önemli bir potansiyele sahiptir. Alkali, proton taşıyıcı membran (PEM), doğrudan metanol, fosforik asit, eriyik karbonat ve katı oksit FC'ler olmak üzere değişik FC'ler kullanılabilir. PEM'in kullanıldığı bir yakıt hücresi Şekil 18'de gösterilmiştir. Anotta hidrojen iyonize olur. İyonizasyonla üretilen elektronlar dış çevrim boyunca hareket ederler ve hidrojen iyonları oksijenle bir araya geldikleri katoda geçerler. Bu reaksiyon platin katalizörle hızlandırılır. Hidrojen iyonları katoda doğru bir polimerik membran boyunca yol alır ve burada su oluşturmak üzere oksijenle birleşir. Nafyon benzeri perflorosulfonat ile FC'ler için etkili membranlar yapılabilmektedir [61].



Şekil 18. Bir FC'nin şematik gösterimi [61]

4.11. Geçirgen Membran (MC) ve Membran Destilasyonu (MD)

Geleneksel sıvı-sıvı ekstraktörleri ve kolonlarda yaşanan köpüklenme, emülsifiye olma, taşma gibi bazı güçlükler temas aracı olarak kullanılan MC uygulamalarında yaşanmamaktadır [62]. Kullanılan membranlar, bir bileşenin nispeten serbest geçişine izin verirken diğerine izin vermeyen engeller olarak hareket ederler. MC, membran ile iki faz arasında bir ara yüzey işlevi görür, ancak permeantların membrandan geçişini kontrol etmez. Şekil 19'da MC'lerin kullanımına değişik örnekler verilmiştir.



Şekil 19. MC örnekleri ve uygulamaları [32]

Basit sıvı/gaz absorber/sıyırıcı veya sıvı/sıvı ekstraktörlerle karşılaştırıldığında MC'lerin en büyük avantajı hacim başına yüksek bir yüzey alanı vermesidir. Diğer bir avantajı, zıt yönde akan fazların fiziksel ayrımını sağlayabilmeleridir. Dezavantajı, membran ara yüzeyinin doğasıyla ilgilidir. Membran aynı zamanda iki faz arasındaki taşınma engel teşkil eder ve ayırma hızını yavaşlatır. Bu tip proseslerde genellikle polisülfon, ya da polipropilen malzemeden imal edilen içi boş lif, ya da düz tabaka membranlardan yararlanılmaktadır. MC; fermentasyon, ilaç,

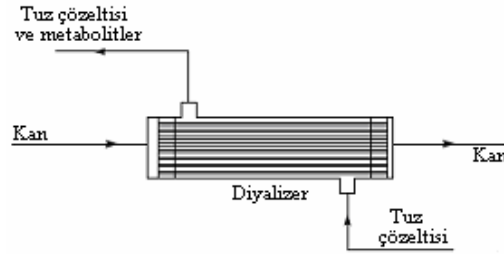
... Membrane Processes

atık suların işlenmesi, yarı iletken üretimi, protein ekstraksiyonu ve atık gazdan uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması gibi uygulamalarda sıvı-sıvı ve gaz-sıvı işlemleri için kullanılabilir [32,62].

Bir sıvı-sıvı temas aracı uygulaması olan MD, destilasyon ve RO gibi geleneksel ayırma proseslerine düşük maliyet ve enerji tasarrufuyla alternatif oluşturan nispeten yeni bir teknolojidir. Diğer ayırma prosesleriyle karşılaştırıldığında a) iyonların, makromoleküllerin, kolloidlerin, hücrelerin ve diğer uçucu olmayan maddelerin ayrılması, b) geleneksel destilasyondan daha düşük işletim sıcaklıkları, c) membran ve proses çözeltisi arasında indirgenmiş kimyasal etkileşim, d) daha az membran mekanik özellik gereksinimi, e) destilasyon prosesine göre indirgenmiş buhar boşlukları, f) basınç sürücülü membran proseslerine göre daha düşük işletim basıncı avantajlarına sahiptir [63].

4.12. Diyaliz (D)

Diğer bir membran ayırma prosesi diyaliz, endüstriyel olarak kullanılmamasına rağmen böbrek yetersizliği olan hastalardaki kandan toksik metabolitlerin uzaklaştırılması gibi çok önemli bir işlevi vardır ve büyük ölçeklerde kullanılmaktadır. Zaman içerisinde birçok değişiklik geçiren D günümüzde yaklaşık 1 m²'lik membran alanına sahip modüller içinde içi boş lif membranlardan imal edilirler. D prosesi Şekil 20'de gösterilmiştir. İzotonik tuz çözeltisi, diyalizat, liflerin dışından çapraz akımla pompalanırken, kan liflerin merkezinden sirküle ettirilir.



Şekil 20. Kandan üre ve diğer toksik metabolitleri uzaklaştırmak için kullanılan içi boş lif membranlı suni böbrek diyalizeri [32]

Kandaki üre, kreatinin ve diğer düşük molekül ağırlıklı metabolitler lif duvarından difüze olurlar ve tuz çözeltisiyle uzaklaştırılırlar. Ayırma için itici güç derişim gradyeniştir. İşlem oldukça yavaşır ve gerekli miktarda metabolitin uzaklaştırılması birkaç saatte gerçekleşir ve haftada bir veya iki kez tekrarlanması zorunludur [32].

Diyalitik ayırmalar belirli şartlar altında çözünen ve membran arasındaki yüklerin geri itilmesi ile gerçekleşebilir. Buna Donnan diyalizi (DD) adı verilir. DD membranların belirli yüklü iyonların geçişini engellemesi esasına dayanır. D' nin bir başka türü de uçucu gazların bir sıvıdan bir diğerine aktarılması esasına dayanır ve gaz teması adını alır [32,35].

5. HİBRİD MEMBRAN PROSELERİ

Membran teknolojileri; yüksek seçicilik, düşük enerji tüketimi, ortalama bir maliyet-performans oranı ve modülerlik gibi avantajlar getirmelerine rağmen bazı sınırlamalar içermektedir. Örneğin, atık suyun işlenmesi için tasarlanan bir membran sistemi suyun osmotik basıncı, viskozitesi, sıcaklığı ve askıda katı maddelerin derişimiyle sınırlandırılır. Bundan dolayı çoğu durumda, bir membran prosesiyle birlikte geleneksel bir prosesi içeren (MCH), ya da bir membran prosesiyle yine başka bir membran prosesinden oluşan (MMH) membran bazlı hibrid prosesler kullanılmaktadır. Hibrid membran prosesleri düşük sermaye ve üretim maliyeti

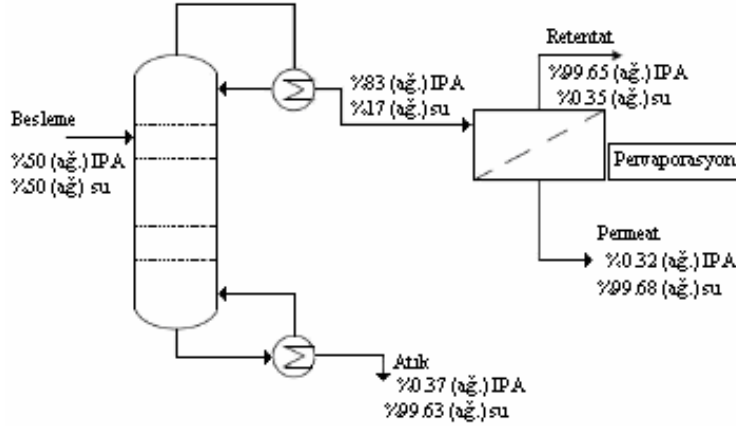
gerektiren ve daha ılımlı işletme koşulları çerçevesinde enerji tasarrufu sağlayan proseslerdir. Bu tip avantajlarının yanı sıra hibrid membran prosesleriyle, geleneksel proseslerle ayrılması zor veya imkansız karışımların ayrılması mümkün olabilmektedir [33]. MMH prosesleri ise, bir membran prosesinin kullanılmasının yetersiz kaldığı ve problemin çözümü için yine bir başka membran prosesiyle birlikte kullanılmasının zorunlu olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Bazı hibrid membran prosesleri Çizelge 4’de verilmiştir.

Çizelge 4. Bazı hibrid membran prosesleri [33]

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

5.1. Membran-Geleneksel Hibrid (MCH) Prosesleri

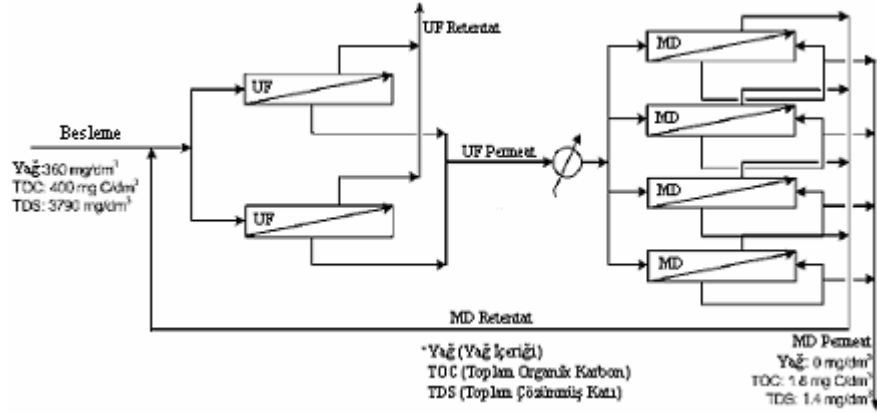
Geleneksel proseslerin tasarımı ve maliyet kestirimi üzerine yapılan çalışmaların dayanağında özellikle MCH prosesleriyle ilgili olarak membran proses testleri, farklı hibrid konfigürasyonları, sistem optimizasyonu ve ekonomik hesaplamalar gibi birçok çalışma yapılmıştır. Şekil 21’de verilen pervaporasyon ve destilasyon içeren bir MCH prosesi bu tip uygulamalara örnek olarak verilebilir. Seramik membran kullanılan bu proseste geleneksel prosese göre % 49 daha düşük toplam maliyet ve % 48 enerji tasarrufu sağlanmaktadır [33].



Şekil 21. Seramik membranların kullanıldığı destilasyon-pervaporasyon hibrid sistemi [33]

5.2. Membran-Membran Hibrid (MMH) Proses Uygulamaları

Bazı MMH prosesleri daha yüksek verimlilik ve üretkenlik getirmeleri nedeniyle geleneksel proseslerin yerini almıştır. MCH prosesleriyle karşılaştırıldığında MMH prosesleriyle ilgili bilgiler sınırlı olmasına rağmen bu konuyla ilgili araştırma ve endüstriyel uygulama sayısı hızla artmaktadır. Şekil 22'de yağlı atık suyun hibrid bir UF-MD prosesiyle işlenmesi şematik olarak gösterilmiştir [33]. Sistem, polivinilidenflorid membran içeren borusal bir UF modülü ve polipropilen membran içeren kapiler bir MD'den oluşmaktadır. Burada gösterilen MMH prosesinin UF biriminden çıkan permeat çok az yağ içermekte, daha sonra kullanılan MD işlemiyle atık sudan yağ tamamen uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca, toplam organik karbon (TOC) ve toplam çözünmüş katı (TDS) değerlerinde çok yüksek bir düşüş meydana gelmektedir.



Şekil 22. Yağlı atık suyun işlenmesinde kullanılan UF-MD hibrid prosesinin şematik gösterimi [33]

6. SONUÇ

Kimya teknolojisinde önemli bir yer edinmiş olan membran prosesleri çok farklı uygulamalarda çok farklı işlevlerde kullanılabilir ve geleneksel ayırma teknolojilerine alternatif oluşturmaktadır. Çoğu durumda oda sıcaklığında bile işletilebilmeleri, modüler bir yapıya sahip olmaları, hibrid sistemler şeklinde diğer ayırma prosesleriyle birlikte kullanılabilirleri, ekonomik olmaları, kapasitelerinin kolaylıkla değiştirilebilmesi gibi önemli avantajlar getirmektedir.

MF, UF, NF, RO ve ED gelişmesini büyük ölçüde tamamlamış membran prosesleriyken, gaz ayırma, PV, MR, PEM FC, MD ise ticari uygulamaları başlamış olan ve halen gelişimine devam eden membran prosesleridir. Günümüz membranları 30 yıl önceki membranlardan 5-10 kat yüksek akı ve daha iyi seçicilik değerleri vermektedir ve bu değerler her geçen yıl daha da gelişmektedir. Daha yüksek akı ve seçicilik değerleri verecek yeni ve daha iyi membranların geliştirilmesi, ayrıca buna paralel olarak modül tasarımında ilerlemelerin sağlanması mümkün olduğundan membran prosesleri ilerlemeye açık bir konu durumundadır.

Kullanımları oldukça hızlı bir şekilde artan membran prosesleri hızlı gelişimlerine paralel olarak, reaksiyon içeren veya içermeyen ayırma işlemlerinde geleneksel proseslere oranla daha fazla tercih edilecekler ve hibrid uygulamalar artacaktır. Bu alanda, ülkemizdeki yetersiz sayı ve çeşitlilikteki ticari uygulamaların gelecekte mutlaka artacağı düşüncesindeyiz.

KISALTMA LİSTESİ

CNT	Karbon Nano Tüpler
D	Diyaliz
DD	Donnan Diyalizi
ED	Elektrodiyaliz
FC	Yakıt Pili
GS	Gaz Ayrılması
J	Akı (g veya kg / (m ² .h))
LM	Sıvı Membranlar
MF	Mikrofiltrasyon
MBR	Membran Biyoreaktör
MCH	Membran+Geleneksel Hibrid Prosesi
MD	Membran Destilasyonu
MGS	Membran Gaz Ayırma
MMH	Membran+Membran Hibrid Prosesi
MR	Membran Reaktör
MW	Molekül Ağırlığı
NF	Nanofiltrasyon
PAC	Toz Aktive Karbon
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEG	Polietilenglikol
PEM	Proton Değiştirici Membran
POSS	Nanoboyutlu Polihedral Oligomerik Silseskuiloksanlar
PV	Pervaporasyon
PVA	Polivinilalkol
PVDF	Poliviniliden diflorid
RO	Ters Osmoz
TDS	Toplam Çözünmüş Katı
TOC	Toplam Organik Katı
UF	Ultrafiltrasyon
VOC	Uçucu Organik Bileşik
VP	Buhar Permeasyonu
ΔP	Basınç Farkı
Δc	Derişim Farkı
ΔE	Elektriksel Potansiyel Farkı
ΔT	Sıcaklık Farkı

KAYNAKLAR

- [1] Singh, R., "Industrial Membrane Separation Processes", Chemtech, 4, 33-44, 1998.
- [2] Cardew, P.T., Le, M.S., "Membrane Processes: A Technology Guide", Athenacum Press Ltd., Chapters 1-5, England, 1998.
- [3] El-Halwagi, M.M., "Pollution Prevention through Process Integration-Systematic Design Tools", Chapter Eleven, First Edition, Academic Press, Elsevier, USA, 1997, 262-288.
- [4] Cassano A. , Figoli A. , Tagarelli A. , Sindona G. , Drioli E. , "Integrated Membrane Process for the Production of Highly Nutritional Kiwifruit Juice", Desalination, 189, 21-30, 2006.
- [5] Kalogirou, S.A., "Seawater Desalination Using Renewable Energy Sources", 31, 242-281, 2005.
- [6] Lee, H.-J., Sarfert, F., Strathmann, H., Moon, S.-H., "Designing of an Electrodialysis

- Desalination Plant”, *Desalination*, 142, 267-286, 2002.
- [7] Bodalo-Santoyo, A., Gomez-Carrasco, J.L., Gomez-Gomez, E., Maximo-Martin, M.F., Hidalgo-Montesinos, A.M., “Spiral-wound Membrane Reverse Osmosis and the Treatment of Industrial Effluents”, *Desalination*, 160, 151-158, 2004.
- [8] Noordman, T.R., Ketelaar, T.H., Donkers, F., Wesselingh, J.A., “Concentration and Desalination of Protein Solutions by Ultrafiltration”, *Chemical Engineering Science*, 57, 693-703, 2002.
- [9] Reis, R., Zydney, A., “Membrane separations in biotechnology”, *Current Opinion in Biotechnology*, 12, 1, 208-211, 2001.
- [10] Nosenzo, G., Gualdi, A., Mignani, M., Bellini, G., “Industrial Removal of Micropollutants from Water of Varying Quality by FLAMEC Flat Sheet Polymeric Membranes Cassettes”, *Desalination*, 185, 167-183, 2005.
- [11] Kosvintsev, S., Cumming, I., Holdich, R., Lloyd, D., Starov, V., “Sieve Mechanism of Microfiltration Separation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 230, 167-182, 2004.
- [12] Sousa, A.C., Cabral, J.M.S., Mateus, M., “Microfiltration of Cutinase and *Escherichia Coli* Cell Fragment Suspensions-The role of the Electrolyte Environment on the Development of Dynamic Cake Layers”, *Journal of Membrane Science*, 207, 171-187, 2002.
- [13] Afonso, M.D., Alves, A.M.B., Mohsen, M., “Crossflow Microfiltration of Marble Processing Wastewaters”, *Desalination*, 149, 153-162, 2002.
- [14] Morao, A.I.C., Alves, A.M.B., Costa, M.C., Manuel C., Cardoso, J.P., “Nanofiltration of a Clarified Fermentation Broth”, *Chemical Engineering Science*, 61, 2418 – 2427, 2006.
- [15] Verissimo, S., Peinemann, K.-V., Bordado, J., “New Composite Hollow Fiber Membrane for Nanofiltration”, *Desalination*, 184, 1-11, 2005.
- [16] Yoon, Y., Lueptow, R.M., “Removal of Organic Contaminants by RO and NF Membranes”, *Journal of Membrane Science*, 261, 76-86, 2005.
- [17] Sommer, S., Melin, T., “Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-propanol and Other Organics”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 5248, 2004.
- [18] Van Hoof, V., Van den Abeele, L., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Leysen, R., “Economic Comparison between Azeotropic Distillation and Different Hybrid Systems Combining Distillation with Pervaporation for the Dehydration of Isopropanol”, *Sep. Purif. Technol.*, 37, 33, 2004.
- [19] Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Keleşer, S., Özkan S., Dinçer, S., “Pervaporation Separation of Ethylacetate-Water Mixtures Through a Crosslinked Poly(vinylalcohol) Membrane”, *Vacuum*, 79, 215-220, 2005.
- [20] Groupe Carbone Lorraine, “Vapor Permeation”, *Membran Trennverfahren*, GFT, November, 1995.
- [21] Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M., Chrétien, B., “Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries”, *Journal of Membrane Science*, 206, 87-117, 2002.
- [22] Pereira, C.C., Riberio, C.P., Nobrega, R., Borges, C.P., “Pervaporative Recovery of Volatile Aroma Compounds from Fruit Juices”, *Journal of Membrane Science*, 274, 1-23, 2006.
- [23] McLeary, E.E., Jansen, J.C., Kapteijn, F., “Zeolite Based Films, Membranes and Membrane Reactors: Progress and prospects”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, 198-220, 2006.
- [24] Xu, Y., Zhu, B.-K., Xu, Y.-Y., “Pilot Test of Vacuum Membrane Distillation for Seawater Desalination on A Ship”, *Desalination*, 189, 165-169, 2006.
- [25] Imdakim, A.O., Matsuura, T., “Simulation of Heat and Mass Transfer in Direct Contact Membrane Distillation (MD): The effect of Membrane Physical Properties”, *Journal of*

- Membrane Science, 262, 117-28, 2005.
- [26] Acosta, M., Metren, C., Eigenberger, G., Class, H., Helmig, R., Thoben, B., Müller-Steinhagen, H., "Modeling Non-isothermal Two-phase Multicomponent Flow in the Cathode of PEM Fuel Cells", Journal of Power Sources, Article in Press, 2006.
- [27] Cheng, BAO, Minggao, O., Baolian, YI, "Analysis of Water Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Tsinghua Science and Technology, 11, 1, 54-64, 2006.
- [28] Al-Juaied, M., Koros, W.J., "Performance of Natural Gas Membranes in the Presence of Heavy Hydrocarbons", Journal of Membrane Science, 274, 227-243, 2006.
- [29] Javaid, A., "Membranes for Solubility-based Gas Separation Applications-Review", Chemical Engineering Journal, 112, 219-226, 2006.
- [30] Runge, S.W., Shelton, K.R., Melton, S.A., Moran, W.M., "Maintaining the Ionic Permeability of A Cellulose Ester Membrane", J. Biochem. Biophys. Methods, 64, 200-206, 2005.
- [31] Durmaz, F., Kara, H., Cengeloglu, Y., "Fluoride Removal by Donnan Dialysis with Anion Exchange Membranes", Desalination, 177, 51-57, 2005.
- [32] Baker, R.W., "Membrane Technology and Applications", Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd., England, 2004.
- [33] Suk, D.E., Matsuura, T., "Membrane-Based Hybrid Processes: A Review", Separation Science and Technology, 41, 595-626, 2006.
- [34] Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordero, B.M., "Analytical Applications of Separation Techniques through Membranes", Laboratory Automation and Information Management, 34, 115-130, 1999.
- [35] Fried, J.R., "Polymer Science and Technology", Prentice-Hall PTR, Second Edition, 2003, 485-525.
- [36] Xu, T., "Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective", Journal of Membrane Science, 263, 1-29, 2005.
- [37] Ryi, S.-K., Park, J.-S., Kim, S.-H., Cho, S.-H., Park, J.-S., Kim, D.-W., "Development of A New Porous Metal Support of Metallic Dense Membrane for Hydrogen Separation", Journal of Membrane Science, in Press, 2006.
- [38] Lin, Y.S., "Microporous and Dense Inorganic Membranes: Current Status and Prospective", Separation and Purification Technology, 25, 1-3, 39-55, 2001.
- [39] Dowling, A.P., "Development of Nanotechnologies", Nanotoday, 31, 30-35, 2004.
- [40] Borchardt, J.K., "Nanotechnology Providing New Composites", Reinforced Plastics, 36-39, November 2003.
- [41] Stroeve, P., "Nanotechnology-based Filter Separates Protein or DNA Molecule Mixtures", An International Newsletter-Membrane Technology, Elsevier Advanced Technology, September 2002.
- [42] Gupta, Y., Hellgardt, K., Wakeman, R.J., "Enhanced Permeability of Polyaniline Based Nano-membranes for Gas Separation", Journal of Membrane Science, article in press.
- [43] Zhang, L., Chen, X., Zeng, C., Xu, N., "Preparation and Gas Separation of Nano-sized Nickel Particle-filled Carbon Membranes", Journal of Membrane Science, article in press, 2006.
- [44] Li, C., Sun, G., Ren, S., Liu, J., Wang, Q., Wu, Z., Sun, H., Jin, W., "Casting Nafion-sulfonated Organosilica Nano-composite Membranes Used in Direct Methanol Fuel Cells", Journal of Membrane Science, 272, 50-57, 2006.
- [45] Zhu, Z., Feng, X., Penlidis, A., "Self-assembled Nano-structured Polyelectrolyte Composite Membranes for Pervaporation", Materials Science and Engineering C, 26, 1 - 8, 2006.
- [46] Paul, D., Sikdar, S.K., "Clean Production with Membrane Technology", Clean Products and Processes, 1, 39-48, 1998.
- [47] Judd, S. and Jefferson, B., "Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-

... Membrane Processes

- use”, Elsevier, UK, 14-74, 2003.
- [48] Beerlage, M.A.M., “Polyimide Ultrafiltration Membranes for Non-aqueous Systems”, PhD Thesis, Chapter 1, 1-19, 1994.
- [49] Richardson, J.F., Harker, J.H., Backhurst, J.R., “Coulson and Richardson’s Chemical Engineering”, Volume 2, Fifth edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 437-474, 2002.
- [50] Cheremisinoff, N.P., “Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies”, Butterworth-Heinemann, USA, 2002.
- [51] Pandey, P., Chauhan, R.S., “Membranes for Gas Separation”, Prog. Polym. Sci., 26, 853-893, 2001.
- [52] Degreve, J., Everaert, K., Baeyens, J., “The Use of Gas Membranes for VOC-air Separations”, Filtration&Separation, 38, 4, 48-54, 2001
- [53] Feng, X., Huang, R.Y.M., "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", Ind.Eng.Chem.Res., 36, 1048-1066, 1997.
- [54] Zhang, S., Drioli, E., “Pervaporation Membranes”, Separation Science and Technology, 30, 1-31, 1995.
- [55] Athayde, A.L., Baker, R.W., Daniels, R., Le, M.H., Ly, J.H., “Pervaporation for Wastewater Treatment”, Chemtech, 1, 34-39, 1997.
- [56] Shah, D., Bhattacharyya, D., Ghorpade, A., Mangum, W., “Pervaporation of Pharmaceutical Waste Streams and Synthetic Mixtures Using Water selective Membranes”, Environmental Progress, 18, 1, 21-29, 1999.
- [57] Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., Ramakrishna, M., “Separation of Organic–Organic Mixtures by Pervaporation-A Review”, Journal of Membrane Science, 241, 1–21, 2004.
- [58] Sirkar, K.K., Shanbhag, P.V., Kovvali, A.S., “Membrane in a Reactor: A Functional Perspective”, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 3715-3737, 1999.
- [59] Julbe, A., Farrusseng, D., Guizard, C., “Porous Ceramic Membranes for Catalytic Reactors-Overview and New Ideas”, Journal of Membrane Science, 181, 3-20, 2001.
- [60] Hasanoğlu, A., Salt, Y., Keleşer, S., Salt, İ, Özkan, S., Dinçer, S., “Pervaporation Separation of Ethylacetate-Ethanol Binary Mixtures Using Polydimethylsiloxane Membranes”, Chemical Engineering & Processing, 44, 375-381, 2005.
- [61] Carrette, L., Friedrich, K.A., Stimming, U., “Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications”, Eur J Chem Phys & Phys Chem, 1, 162-193, 2000.
- [62] Gabelman, A., Hwang, S., “Hollow Fiber Membrane Contactors”, Journal of Membrane Science, 159, 61-106, 1999.
- [63] Lawson, W.K., Lloyd, D.R., “Membrane Distillation-Review”, Journal of Membrane Science, 124, 1-25, 1997.