

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**İLERİ OSMOZ PROSESİ KULLANILARAK
PEYNİR ALTI ATIKSUYUNDA HACİM
AZALTIMI ÜZERİNE ÇEKME ÇÖZELTİSİ VE
OZMOTİK BASINCIN ETKİSİ**

FERİHAN KUVVET

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

GEBZE

2012

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**İLERİ OSMOZ PROSESİ KULLANILARAK
PEYNİR ALTI ATIKSUYUNDA HACİM
AZALTIMI ÜZERİNE ÇEKME ÇÖZELTİSİ VE
OZMOTİK BASINCIN ETKİSİ**

FERİHAN KUVVET

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMANI: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

GEBZE

2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.01.2012 tarih ve 2012/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/02/2012..... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ferihan KUVVET .'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği...Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr.Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Prof.Dr.Aziz TANRISEVEN

ÜYE

: Doç.Dr.Mehmet KOBYA

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI:İLERİ OSMOZ PROSESİ KULLANILARAK PEYNİR ALTI ATIKSUYUNDA (PAS) HACİM AZALTIMI ÜZERİNE ÇEKME ÇÖZELTİSİ VE OZMOTİK BASINÇIN ETKİSİ

YAZAR ADI: FERİHAN KUVVET

Bu çalışmada, peyniraltı suyu hacminin azaltılması üzerine çekme çözeltisi türü ve buna bağlı olarak da osmotik basıncın etkisi araştırılmıştır. 5 farklı çekme çözeltisi türü (NaCl, KCl, CaCl₂ ve MgCl₂) için FO prosesinde performans ve membran kirlenmesi incelenmiştir. Performans parametreleri olarak su akısı, tuz akısı, net ve etkili osmotik basınçlar, PAS'ın konsantre olma oranı ve toplam katı içeriği değişimleri izlenmiştir. Membran kirlenmesi ise taramalı electron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu, Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi ve temas açısı yüzey karakterizasyonu ölçümleriyle analiz edilmiştir. Ayrıca model çalışmalarıyla da, deneysel tuz ve su akıları modellenerek tuz geçirgenlik katsayısı ve çözünmüş madde dirençliliği parametreleri tespit edilmiş, kirlenme–performans ilişkileri ortaya konmuştur. Proseste en fazla susuzlaştırma, % 23'lük performans ile NaCl tuzu kullanılarak elde edilmiştir. Toplam katı madde, NaCl tuzu ile % 6.79'dan % 8.75 değerine çıkarılmıştır. Proseste, tek değerlikli sodyum ve potasyum klorür tuzlarıyla, iki değerlikli tuzlara nazaran daha iyi su geçiş performansı elde edilmiştir. FO prosesinde etkili osmotik basınç değerlerinin, çalışılan tuz türünün tamamı için net osmotik basınç farkı değerlerinden oldukça düşük seviyelerde kaldığı belirlenmiştir. Buna göre, FO prosesinde etkin işletme sağlanabilmesi için bu prosese uygun çok özel tasarımlar gerektiren membranların geliştirilmesine ihtiyaç bulunduğu anlaşılmaktadır. Organik karbon, azot ve fosfor bileşenleri itibarıyla PAS'tan çekme çözeltisine farklı seviyelerde kirlilik geçişleri olduğu gözlenmiştir. Çekme çözeltilerine N ve P bileşenlerinin düşük seviyelerde geçişlerine rağmen, düşük moleküler ağırlıklı proteinler ağırlıklı çözünmüş organik moleküller sebebiyle dikkate değer organik kirlilik geçişleri belirlenmiştir. Temas açısı ve AFM sonuçlarına göre, KNO₃ tuzunun membranın aktif tabakasında hemen hemen herhangi bir kirlenmeye sebep olmadığı tespit edilmiştir. Aktif tabaka üzerinde en çok yüzey kirlenmesi MgCl₂ tuzunun çözünmüş iyonlarına dayalı olarak oluşmuş, iki değerlikli tuzlar aktif tabaka üzerinde rölatif olarak daha

çok inorganik kirlenmeye neden olmuştur. Oysa en iyi su geçişi sağlayan NaCl tuzu iyonlarının dış kirlenme üzerine etkisi, destek tabakası üzerinde daha baskın gerçekleşmiştir. Buna karşın, FTIR analizlerine göre, NaCl ile her iki tabaka üzerinde en yüksek organik kirlenmeler gözlenmiştir. Modelleme neticesinde, bu tuz ile beslemeye en yüksek tuz geçişi akısına karşılık, KNO₃ tuzu hariç bu tuzun membran içerisinde rölatif olarak daha dşk kirlenme oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ekmedeki tuz katyonunun artan iyon yükü, membranın tuz geişi akısı ve tuz geirgenliğini ok artırmamasına rağmen, membran içerisindeki kirlenmede önemli artışlara sebep olduğu tespit edilmiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE: THE EFFECTS OF EXTRACTION SOLUTION AND OSMOTIC PRESSURE ON THE VOLUME DECREASE OF WASTE WATER UNDER CHEESE BY USING THE FORWARD OSMOSIS PROCESS

AUTHOR NAME: FERİHAN KUVVET

In this study, it was investigated how the types of extraction solution and osmotic pressure in parallel with the extraction solution affect that volume of the water under the cheese was decreased. The performance parameters which are water flux, salt flux, net and effective osmotic pressures, the concentration ratio of PAS and total solid contents were analyzed during the study. The membrane fouling was characterized by using Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FTIR) and contact angle surface characterization technique. Furthermore, the parameters of permeability coefficient and solute resistance were determined by modelling of the experimental water and salt fluxes and the relation between pollution and performance was exhibited. The best water removing performance (23 %) was obtained in the presence of NaCl. Total solid contents was increased from 6.79 % to 8.75 % due to the NaCl. When we compared NaCl and KCl with two valences salts, better water transfer performance was observed in the presence of alkali salts. In forward osmosis process, it was determined that the effective osmotic pressure values are lower than the net osmotic pressure differences for all types of salts. Therefore, it is understood that the specific designs should be developed for this process in order to provide the efficient operation. The other important observation is that pollution transitions from PAS to extraction solution are in different levels because of the organic carbon, nitrogen and phosphorus components. Although the transition of N₂ and P in to the extraction solution is at low level, the organic pollution transition is at considerable level due to proteins with low molecular weight in solution. Contact angle and AFM results indicated that KNO₃ does not lead any fouling on the active layer of the membrane. The most surface fouling on the active layer occurred depending on the dissolved ions of MgCl₂ and it was concluded that salts with two valences cause more anorganic fouling, relatively. On the other hand, the fouling effect of NaCl ions which are provided the

best water transition was formed as more dominant on the support layer. According to FTIR analysis results, it was observed the highest fouling for each layers in the presence of NaCl. The results of modelling indicated even if NaCl feeding rate is the highest, except for KNO_3 , this salt leads to the lower fouling in the membrane relatively. Lastly, it is determined that although the increase of ion charge of salt cation in the extraction solution does not increase the salt permeability and salt flux of membrane highly, it plays an important role in the membrane fouling.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında beni yönlendiren ve her aşamada emeği geçen danışmanım Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e; üstün bilgi ve engin deneyimleriyle beni yönlendirip bilimsel bakış açısı kazanmamı sağlayan her aşamada desteğini gördüğüm, sonsuz sabrıyla varlığını her an yanımda hissettiğim Dr. Coşkun AYDINER Hocama; laboratuvar çalışmalarımda değerli emekleriyle katkı sağlamış olan Selma TOPÇU, Caner TORTOP, Didem EKİNCİ, İnci TÜRK, İpek AKIN; literatür taramasında desteğini gördüğüm lisans eğitiminden buyana yakın dostum olan, ODTÜ'de asistan olarak çalışan Kimya Mühendisi arkadaşım Arzu KANCA'ya; PAS temini konusunda yardımlarını esirgememiş Çayırova Süt ve Süt Ürünleri çalışanlarından Şeyhmuz ASLAN ve Neslihan GENAL; analizlerin yorumlanmasında katkı sağlayan Dr. Nadir DİZGE'ye; tez yazımda yardımcı olan arkadaşım Yüksek Kimyager Selma KILCI' ya teşekkür ederim.

Her zaman maddi ve manevi yanımda olan sevgili aileme minnetlerini sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç	1
1.2. Kapsam	2
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Peyniraltı Atıksuyu (PAS)	3
2.1.1. PAS'ın Bileşimi	4
2.1.2. PAS'ın Kullanımı	6
2.1.2.1. PAS'ın Sıvı Şekilde Kullanımı	6
2.1.2.2. PAS'ın Yoğunlaştırılarak veya Tozlaştırılarak Kullanımı	6
2.1.2.3. PAS'ın Protein Konsantresi Olarak Kullanımı	7
2.1.3. PAS' ın Çevresel Etkileri	8
2.1.4. PAS'ın Konsantre Edilmesi	10
2.2. Membranlar	12
2.2.1. Membranların Çalışma Mekanizması	12
2.3. İleri Osmoz	13
2.3.1. İleri Osmozun Avantajları ve Dezavantajları	14
2.3.2. Konsantrasyon Polarizasyonu	15
2.3.3. Çekme Çözeltisi (Osmotik Ajan)	17
2.3.4. İleri Osmozun Kullanım Alanları	18
3. MALZEME VE YÖNTEM	24
3.1. PAS'ın Karakterizasyonu	24
3.2. Kimyasallar	26
3.3. Analitik Yöntemler	27

3.3.1. Su Kalite Analizleri	27
3.3.2. Membran Kirlenme Analizleri	28
3.4. Deneysel Çalışma Düzenekleri	29
3.4.1. İleri Osmoz Deney Düzeneği	29
3.5. Proses Performans Hesaplamaları	30
3.5.1. Su ve Tuz Akıları	30
3.5.2. Osmotik Sürücü Kuvvetler	31
3.5.3. Modelleme	32
3.5.3.1. Model Teorisi	32
3.5.3.2. Model Çözümleme Esasları	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	36
4.1. Proses Performansı	36
4.1.1. Osmotik Sürücü Kuvvetler	36
4.1.2. Su ve Tuz Akıları	38
4.1.3. PAS'ın Konsantre Edilmesi	42
4.1.4. Su Kalitesi Analizleri	43
4.1.4.1. PAS Analizleri	43
4.1.4.2. Çekme çözeltisi	47
4.2. Şeker Analizleri	50
4.3. Membran Kirlenmesi	51
4.3.1. Membran Yüzey Karakterizasyonu	51
4.3.1.1. AFM, SEM, Temas Açısı	51
4.3.1.2. FTIR	57
4.3.2. Modelleme	59
4.4. Performans ve Kirlenme İlişkisi	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
6. KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AKM	: Askıda katı madde
BOİ	:Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
FO	: İleri osmoz
FTIR	: Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
PAS	: Peyniraltı suyu
RO	:Ters osmoz
SEM	: Taramalı electron mikroskobu
SKOİ	:Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı
STOK	: Çözünmüş toplam organik karbon
TKM	: Toplam katı madde
TKN	:Toplam Kjeldahl Azotu
TN	:Toplam azot
TOK	:Toplam organik karbon
TP	: Toplam fosfor
UF	:Ultrafiltrasyon
θ°	:Temas açısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Birleşik UF/RO membran prosesinde kütle dengesi	10
2.2	PAS'ın işlenmesi çeşitli işletme seçenekleri	11
2.3	Membran prosesler kullanılarak PAS tozu üretimi	11
2.4	Membran çalışma mekanizmasının şematik gösterimi	12
2.5	İleri (forward) osmoz prosesi	15
2.6	ileri osmoz için iç ve dış polarizasyon	16
3.1.	Tuz türleri için konsantrasyona bağlı osmotik basınç değişimleri	26
3.2.	İleri Osmoz Deney Düzenegi	30
3.3.	Deneyisel FO verilerinin modellenmesi için sayısal akış diyagramı	34
4.1	Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi	36
4.2	Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi	37
4.3	Etkili osmotik basınç farkının zamanla değişimi	38
4.4	PAS'tan çekme çözeltisine geçen su hacminin zamanla değişimi	39
4.5	Su akısının zamanla değişimi	39
4.6	Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi	40
4.7	Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi	40
4.8	Tuz akısının zamanla değişimi	41
4.9	PAS konsantre olma oranlarının zamanla değişimi	42
4.10	PAS toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimi	43
4.11	Tuzun anyonu, pH ve iletkenlik değişimleri	44

4.12	Azot bileşenlerinin değişimleri	45
4.13	Fosfor bileşenlerinin değişimleri	45
4.14	Çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri	46
4.15	PAS'taki besin içeriği kalite değişimleri	46
4.16	pH ve iletkenlik değişimleri	47
4.17	Azot bileşenlerinin değişimleri	48
4.18	Fosfor bileşenlerinin değişimleri	48
4.19	Çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri	49
4.20	NaCl çekme çözeltisi için besleme ve çekme çözeltilerinde TLC ölçüm sonuçları	51
4.21	FO membranın aktif tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri	52
4.22	FO membranın destek tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri	55
4.23	FO membranın aktif tabakasına ait FTIR sonuçları	57
4.24	FO membranın destek tabakasına ait FTIR sonuçları	58
4.25	Tuz geçirgenlik katsayısının zamanla değişimi	59
4.26	Çözünmüş madde dirençliliğinin zamanla değişimi	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Süt ve süt ürünleri işletmelerinin coğrafik dağılımı	4
2.2	PAS proteinlerinin bileşimi	5
2.3	Süt ve süt ürünleri işletmelerinin coğrafik dağılımı	9
3.1.	PAS Kalitesi	25
3.2	Su Kalitesi Analiz İşlemlerinde Kullanılan Cihazlara İlişkin Bilgiler	28
4.1.	FO membranının aktif tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları	54
4.2.	FO membranının destek tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları	56
4.3.	Performans ve kirlenme sonuçları	61

1 . GİRİŞ

Gıda endüstrisinde önemli bir yere sahip olan süt ve süt ürünleri endüstrisinin en önemli atığı peyniraltı suyu (PAS)'dur. PAS, sütteki kazeinin peynir üretimi amacıyla çöktürülmesi esnasında peynir mayası veya asitlendirme yöntemlerinden biriyle gerçekleştirilen pıhtılaştırma ve sonrasında süzme işlemleri neticesinde ortaya çıkan bir yan üründür. Peyniraltı suyunun atık olarak işlem görmesi, ticari olarak önemli bir kayıp oluşturmakta daha da önemlisi arıtılmadan doğaya bırakılması önemli çevresel zararlara sebep olabilmektedir. Köylerde ve küçük şehirlerde akarsulara verilen PAS buralar için daha önemli bir sorun oluşturmaktadır. İçinde bulunan laktoz da, içerdiği yüksek BOİ ve KOİ değerlerinden dolayı, PAS boşaltılan biyolojik arıtma tesislerinin performansını olumsuz bir şekilde etkileyebilmektedir.

1.1.Amaç

Dünya genelinde, % 50 PAS geri kazanım amaçlı uygulamalar ile değerlendirilmekte, yıllık üretilen PAS'ın geriye kalan diğer yarısı halen atık olarak akarsulara, göllere veya denizlere deşarj edilmektedir. Yıllık PAS üretim miktarı her geçen yıl artarken, yeni arıtım ve işleme süreçleri geliştirilmesi üzerine çalışmalar geri kazanım alternatifleri temelinde yoğun olarak sürdürülmektedir. Bu bağlamda PAS'tan değerli ürünlerin geri kazanımı ve/veya uygun teknikler kullanılarak PAS'ın arıtılarak çevreye zarar vermeksizin deşarj edilmesi sürdürülebilir bir çevre yönetimi açısından gerekli olmaktadır. Bu noktadan hareketle, PAS'ın çevreye verdiği zararları azaltmak ve içinde bulunan yararlı bileşenlerden azami derecede faydalanabilmek öngörüsüyle; İleri osmoz (forward osmosis, (FO)) prosesi kullanılarak, FO prosesinin teknolojik uygulanabilirliğinin değerlendirilmesinde ana bileşen olan yüksek çözünme kapasitesine haiz çekme çözeltisi türleri ve bu türlerin prosesin etkin işletilebilirliği üzerinde etkili osmotik basınçlarının, PAS'ın hacminin azaltılması üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu suretle de, PAS'ın su hacminin azaltılarak sonrasında PAS tozu üretilmesi ve PAS'tan su geri kazanımına, bu çalışma ile temelde nasıl bir katkı sağlayabileceğinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

1.2.Kapsam

PAS, çevresel açıdan, içerisinde bulunan laktalbumin, laktoglobulin gibi serum proteinleri, kazein, yağ, laktoz ve mineral maddelerden dolayı ekonomik değeri yüksek bir atıksudur. Değerli bileşenlerin geri kazanımında etkili proseslerin başında membran teknolojileri gelmektedir. Son yıllarda, su geri kazanımı ve atıkların konsantre edilmesi işlemlerinde FO prosesinin etkin bir şekilde kullanıldığı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. FO prosesi, düşük enerji maliyeti, yüksek kirlenme giderme verimi ve düşük kirlenme potansiyelleri sebebiyle basınç sürücülü membran proseslere nazaran tercih edilmektedir. Buradan hareketle, bu çalışma kapsamında, PAS'ın FO kullanılarak konsantre edilmesi veya susuzlaştırılmasının yenilikçi bir uygulama olacağı öngörülmüştür. Bu bağlamda çalışmada, prosesin temel bileşeni olan ve osmotik sürücü kuvvetin seviyesinin kendisine göre belirlenebildiği çekme çözeltisinin farklı türleri için PAS'ın susuzlaştırılması üzerine odaklanılmıştır. Buna göre, beş farklı tuz türü kullanılarak elde edilen çekme çözeltilerin ve çözelti osmotik basınçlarının FO prosesinin performansı ve performansı belirleyici faktör olarak membran kirlenmesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışma kapsamında ilk olarak FO prosesinin teknik performansı araştırılmıştır. FO performansı, su ve tuz akıları, net ve etkili sürücü kuvvetler, PAS'ın konsantre olma oranı ve toplam katı içeriği değişim parametreleri bazında izlenmiştir. Sonrasında, membranın dış yüzeyindeki ve içerisindeki kirlenmeler, sırasıyla analitik yüzey karakterizasyonları ve performans verilerinin modellenmesinden elde edilen model sonuçlarına dayalı olarak tespit edilmiştir. Her iki adımdan elde edilen sonuçlara dayalı olarak, çekme çözeltisi türlerinin ışığında performans ve kirlenme arasındaki ilişkiler istatistiksel denklemler ile ifade edilmek suretiyle ortaya konmuştur. Sonuç olarak, FO prosesinin PAS'ın konsantre edilmesi veya susuzlaştırılmasındaki etkinliği, prosesin gerçek ölçekte teknolojik uygulanabilirlik esasları çerçevesinde değerlendirilmiştir.

2 . KURAMSAL TEMELLER

2.1. Peyniraltı Atıksuyu (PAS)

PAS, sütteki kazeinin peynir üretimi amacıyla çöktürülmesi esnasında peynir mayası veya asitlendirme yöntemlerinden biriyle gerçekleştirilen pıhtılaştırma ve sonrasında süzme işlemleri neticesinde ortaya çıkan bir yan üründür. Sütün peynir ve kazeine işlenişi sırasında maya enziminden ve asitten etkilenmeyerek pıhtılaşmayan laktalbumin, laktoglobulin gibi serum proteinleri ile kazein, yağ, laktoz ve mineral maddeler içermektedir. Pıhtı oluşumunu sağlayan bu maya ve asitten dolayı pH değeri 4,4-6,6 arasındadır. Rengi yeşilimsi sarı olup rengini, içerdiği laktoflavinden almaktadır. (Işık,1999; Yiğit, 2007). PAS işlenen sütün hacminin % 85-95’lik bir kısmını oluşturmakta ve süt besinlerinin yaklaşık % 55’ini bünyesinde barındırmaktadır. Genel olarak 1 kg peynir üretimi sırasında 9 kg PAS açığa çıkmaktadır. PAS oluşumuna sebep başlıca faaliyetler, sütteki kazeinin peynir üretimi amacıyla çöktürülmesi esnasında peynir mayası veya asitlendirme yöntemlerinden biriyle gerçekleştirilen pıhtılaştırma ve sonrasında süzme işlemleridir. (Siso,1996; Kalyuzhnyi, Martinez and Martinez,1997).

Biyolojik parçalanabilirliği kolay, kirlilik seviyesi yüksek olan PAS genel olarak yüksek biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam katı madde (TKM) içeriğine sahiptir. BOİ, peynir yapım sürecine bağlı olarak 30000-60000 mg/L arasında değişmektedir (Yenigün ve Mutlutürk, 1991). Çözünmüş KOİ konsantrasyonunun toplam KOİ konsantrasyonuna oranı yüksek olup (0,75), KOİ konsantrasyonu 95000mg/L’ye kadar çıkabilmektedir (Pala and Sponza,1994). Yüksek miktarda katı madde içeren PAS’ın yüksek KOİ ve BOİ içeriği esasen laktozdan dolayıdır. Yüksek kirlilik içeriği dolayısıyla PAS önemli çevre kirlenmesi problemlerine sebep olabilmektedir. Bu nedenle ya artıldıktan sonra alıcı ortama verilmesi ya da içerdiği değerli ürünlerin ekonomiye geri kazandırılarak değerlendirilmesi gerekmektedir. (Otlu, 2002 ;Yiğit, 2007).

Peynir işletmelerinde yapılan peynirin türüne göre iki farklı yöntemle PAS üretimi gerçekleşir; asidik PAS ($\text{pH} < 5$) ve tatlı PAS ($6 < \text{pH} < 7$). PAS'ın bu farklı işlenme formları, peynir üretimi sırasında kazeinin farklı şekillerde çöktürülmesinden kaynaklanır. $\text{pH} < 5$ olan PAS'ta daha yüksek kül ve daha az protein içeriği bulunmaktadır. Bu tür PAS' sahip oldukları asidik tat ve yüksek tuz içerikleri nedeniyle besin olarak kullanımında önemli sınırlamalar bulunmaktadır. (Aktaş, 2003; Mawson, 1994). Peynirin maya enzimi veya asit ile elde edilmesine göre PAS'ın karakteri değişmektedir Asit ile yapılan peynirlerden süzülen atıksu ekşi PAS oluştururken, maya enzimiyle yapılan peynirlerden süzülen atıksu tatlı PAS olarak tanımlanmaktadır. Aralarındaki en önemli fark, içerdikleri laktoz ve laktik asit miktarından kaynaklanmaktadır. (Işık, 1999; Farizoğlu, 2003; Yiğit, 2007)

Çizelge 2.1. PAS tozu bileşimi

Bileşim	Tatlı peynir suyu tozu (%)	Ekşi peynir suyu tozu (%)
kuru madde	95-98	94-98
su	2-5	2.6
yağ	0.5-2	0.5-2
laktoz	70-77	57-65
protein	10-14	10-14
mineral madde	7-11	11-14
kül	0.7-10	0.7-10
pH değeri	6.1-6.4	4.6

2.1.1. PAS'ın Bileşimi

PAS'ın (çizelge 2.2) bileşiminde yaklaşık olarak % 6,96 oranında süt kuru maddesi bulunmaktadır. Bunda % 0,36 yağ, % 0,84 protein, % 5,76 laktoz ve tuzlar, % 0,2 kadar laktik asit yer almaktadır. Sütün bileşimi ve kullanılan peynir işleme yöntemlerine göre içerik değişmektedir. PAS'ta birçok vitamin çeşidi de yer almaktadır. Vitamin A çoğunlukla yağla birlikte peynire geçmekte çok az bir kısmı da PAS'ta kalmaktadır. B1, B2 ve C vitaminleri de, suda çözündüklerinden peynir

suyunda kalmaktadır. Vitamin D ise iz miktarlarda bulunmaktadır. Bunların yanı sıra PAS, potasyum oksit % 0,188, sodyum oksit % 0,075, kalsiyum oksit % 0,071, magnezyum oksit % 0,018, demir oksit % 0,001, fosforpentoksit % 0,11, klor % 0,107 ve kükürttrioksit % 0,029 içermektedir (Kurt, 1996).

Çizelge 2.2. PAS proteinlerinin bileşimi (Karagözlü ve Bayarar, 2004)

Protein	Konsantrasyon (g/l süt)
β – Laktoglobulin	3.2
α – Laktalbumin	1.2
Imminoglobulin	0.8
Serum Albumin	0.4
Laktoferrin	0.2
Laktoperoksidaz	0.03
Proteaz – pepton	≥ 1

Peynir yapımından kalan yaklaşık % 4-5 oranında laktoz içeren PAS mikrobiyolojik işlemler için hammadde kaynağıdır. Fosfor, kalsiyum ve laktoz PAS'ın besin değerini yükseltmektedir. PAS proteinlerinin besleyici değeri yüksek olup hayvanların beslenmesinde önemli bir kaynaktır.

Dünya genelinde üretilen PAS'ın yaklaşık %50 kadarı işlenmekte ve çeşitli besin ürünlerine dönüştürülmektedir. Bu miktarın yaklaşık %45'i doğrudan sıvı formda, %30'u tozlaştırılmış PAS formunda, %15'i laktoz ve delaktoz yan ürünleri şeklinde ve geri kalanı ise PAS proteini konsantresi işlen görmektedir. PAS'ın BOİ değerinin %75'inden fazlası biyogaz, etanol, tek hücre proteini ve diğer pazarlanabilir ürünlere dönüştürülerek ya da doğrudan biyolojik arıtım yöntemleri ile giderilmektedir. Fakat dünya PAS üretiminin %50'ye yakın kısmı halen atık olarak akarsulara, göllere ve denizlere boşaltılmaktadır. Bununla birlikte her geçen yıl dünyada oluşan yıllık PAS miktarı artmakta, beraberinde bunun kullanımı için gereken yeni arıtım ve işleme süreçleri geliştirilmektedir. (Yiğit, 2007)

2.1.2. PAS'ın Kullanımı:

PAS üç şekilde kullanılmaktadır.

- 1- PAS'ın sıvı şekilde kullanımı
- 2- PAS'ın yoğunlaştırılarak veya tozlaştırılarak kullanımı
- 3- PAS'ın protein konsantresi olarak kullanımı

2.1.2.1. PAS' ın Sıvı Şekilde Kullanımı

PAS'ın doğrudan kullanım şekli olan sıvı şekilde tüketimi iki türlü gerçekleştirilmektedir. Birincisi; herhangi bir işlem uygulanmadan hayvanların içme suyuna karıştırmak suretiyle bir hayvan besini olarak kullanılmasıdır. Yüksek miktarda protein ve laktoz içeren PAS bunun yanında Ca, Mg, P ve suda çözünmüş vitaminler içermesi nedeniyle oldukça değerli bir besin maddesi olarak kabul edilmektedir. Fakat yüksek laktoz ve mineral madde içeriği nedeniyle sıvı formda kullanımı oldukça sınırlıdır. PAS sıvı formda doğrudan kullanımının bir diğer şekli de toprağa gübre olarak verilmesidir. Fakat yüksek tuz içeriği ve taşımada karşılaşılan sorunlar nedeni ile bu şekilde kullanımı kısıtlıdır ve toprakta fazla miktarda tuz depolanmasına neden olabilir (Siso, 1996; Ergüder , Tezel, Güven ve Demirer, 2001; Malaspina, Cellamare and Tilche, 1996).

2.1.2.2. PAS'ın Yoğunlaştırılarak veya Tozlaştırılarak Kullanımı

Toz haline getirme veya yoğunlaştırma işlemi ile taze PAS'ın niteliği artırılarak hem raf ömrü uzamakta hem de taşımada kolaylık sağlanmaktadır. Amaca uygun olarak farklı şekillerde yoğunlaştırmak mümkündür. Asidik veya tatlı PAS tozu, demineralize PAS tozu, laktozu alınmış PAS tozu, deproteinize PAS tozu, yağca zenginleştirilmiş PAS tozu gibi formlarda toz ürünler elde edilebilir (Aktaş, 2003).

Elde edilen bu ürünler, melas ve soya unu ile karıştırılarak hayvan yemi olarak kullanıldığı gibi, düşük oranlarda insan yiyeceklerine karıştırılarak da değerlendirilebilir. Bu yiyeceklerin başında bebek mamaları, dondurmalar, kekler, tatlandırıcılar ve süt ürünleri yer almaktadır.

2.1.2.3. PAS'ın Protein Konsantresi Olarak Kullanımı

Süt proteininin yaklaşık %20'si PAS'a geçmektedir. %50 β - laktoglobulin, %12 α -laktoglobulin, %10 immünoglobulinler, %5 serum albümin ve %0,23 proteaz pepton PAS'daki proteinlerin başlıcalarıdır. Biyolojik değeri tüm yumurta proteinlerinden daha yüksek olan PAS proteinleri, diğer süt proteinlerine oranla daha fazla amino asit içermektedir. PAS'ı tuzlardan arındırıp protein konsantresi haline getirmek için ultrafiltrasyon ve diafiltrasyon işlemlerine tabi tutulmaktadır. Proteinin yapısı bozulmadan PAS proteinlerinin %30-60 kadarının geri kazanılmasını sağlayan bu yöntemlerde maliyet düşük ve süreç hızı yüksektir(Aktaş, N.2003, Yiğit 2007). PAS ve proteinlerinin hidroliz ürünleri, peptit karışımları çeşitli üretim proseslerinde kullanılmaktadır. Bu işlem PAS ile yapılan çalışmalarda çözünmeyi artırırken köpürmeyi engellemektedir. Böylece bu ürünler mikroorganizmalar tarafından daha kolay tüketilmektedir. Ayrıca PAS proteinleri fosfolipid komplekslerinin üretilmesinde de kullanılır, bu kompleksler sindirim sisteminde minerallerin absorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. Son yıllarda PAS proteinleri, demir bağlı proteinlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. PAS proteinleri deriştirilirken yüksek derişimlerde laktoz içeren PAS da elde edilmektedir. Böylece kolaylıkla laktozca zengin ürünler üretilmektedir. PAS ve onun bileşenleri; antioksidan aktivite, antikarsinojenik etki, immün düzenleme, pasif bağışıklık, hastalıktan koruma, antibakteriyel, antimikrobiyal ve antiviral etkiler, toksinleri bağlama, hücre büyümesini destekleme, platelet bağlama, antienflamatuar ve anti hipertansif etkiler dahil olmak üzere farklı biyolojik islevlerde rol alırlar. (Bayram, 2007)

PAS ayrıca çok çeşitli ürünler elde edilmekte ve bu ürünler çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

- 1.Laktoz ve türevlerinin üretimi
- 2.Etanol üretimi
- 3.Tek hücre proteinlerin üretimi
- 4.Biyogaz üretimi
- 5.Diğer ürünler

2.1.3. PAS' ın Çevresel Etkileri

PAS yüksek organik içeriği ve düşük alkalinite değerinden dolayı bakteriler tarafından ayrıştırılabilme özelliğine sahiptir. Bu nedenle bazı değerli ürünlerin elde edilmesinde değerlendirilir (Mawson, 1994; Malaspina, Stante, Cellamare, C.M. and Tilche, 1995). PAS eğer değerlendirilemiyorsa, peynir üretim tesisi için önemli bir sorun haline gelmektedir. Ancak özel kanalizasyon sistemi ile tesisten uzaklaştırılabilmektedir. Kanalizasyon olmayan tesislerde ise tanklarla taşınarak deşaj edilebilecek uygun yerlere götürmek gerekmektedir ki bu da maliyeti artırmaktadır. PAS gelişigüzel deşaj edildiğinde toprağın derinliklerine geçerek nehir suyun niteliğini etkileyerek önemli sorunlara neden olmaktadır. Köylerde ve küçük şehirlerde akarsulara verilen PAS buralar için daha önemli bir sorun oluşturmaktadır. PAS kanalizasyona katılması ile de karbonhidratların fermentasyonu hızlanmaktadır.

Süt ve süt ürünlerine olan gereksinimin gittikçe artması nedeniyle, süt endüstrisi dünyadaki pek çok ülkede gelişme göstermektedir(Poompavai, 2002). Ülkeler arasındaki en büyük süt üreticisi Hindistan'dır (Gupta and P.R., 1997). Yılda 85 milyon tonu geçen yıllık süt üretimine sahiptir. Hindistan süt üretimini her geçen yıl bu değeri %2,8 oranında artırmaktadır. Dolayısıyla Hindistan süt endüstrisinden oluşan atık suların da en büyük üreticisi durumundadır(Ramasamy and Gajalakshmi, 2004). Her yıl tonlarca PAS üretilmekte ve bu atık, kanallara ve toprağa atılmaksızın deşaj etmektedir. Yüksek organik yüke sahip PAS nehirlerle, atık su arıtma tesislerine, diğer su havzalarına ve toprağa verilmektedir. 3870 L/gün PAS belediye kanalizasyonuna verildiğinde 1800 insanın neden olduğu yüke eşdeğer

kirliliğe neden olmaktadır. PAS'daki azot suda çözündüğünden yer altı sularına karışabilmekte ve böylece insan ve hayvan sağlığını tehdit edebilmektedir. Sürekli araziye boşaltım, toprağın fiziksel ve kimyasal yapısını bozmakta, ürün verimliliğini düşürmekte ve önemli su kirliliği sorunlarına neden olmaktadır. Yüksek kirlilik yüküne sahip süt ve süt endüstrisi atık suları eğer alıcı ortama boşaltılıyorsa, kirletici parametreleri derişiminin “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği”ndeki değerlere düşürülmesi gerekmektedir. Eğer kirlilik yükü düşürülmezse, yüksek BOİ ve KOİ değerlerinden dolayı su ve çevre kirliliğine neden olur (Franklin, 2001). Bu tür atık suların kolaylıkla işlemiden geçirilmesi için biyolojik arıtma yöntemleri olan aerobik ve anaerobik arıtma süreçleri kullanılmaktadır. (Leitao, Haandel and A.C.,2005).

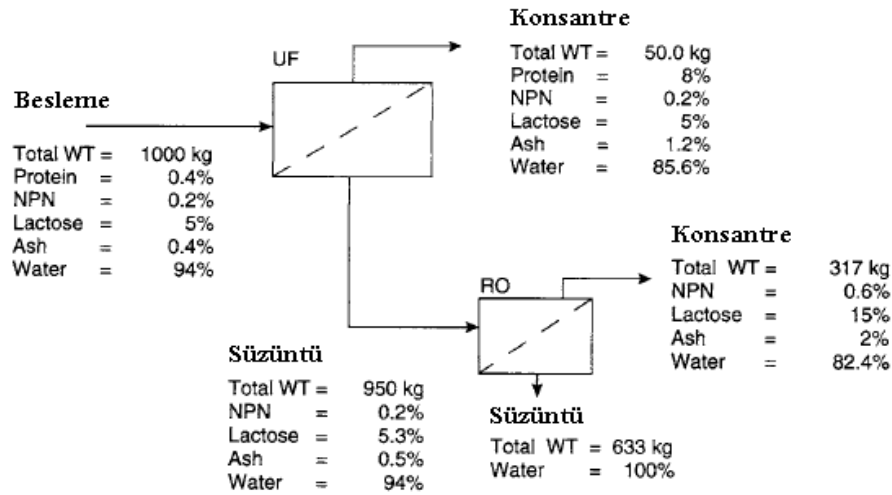
Çizelge.2.3. Süt ve süt ürünleri işletmelerinin coğrafik dağılımı

Bölgeler	Toplam işletme sayısı (adet)	Toplam kapasite (ton/yıl)
I. Bölge(Orta Kuzey)	106	583,88
II. Bölge(Ege)	505	2.050,65
III. Bölge(Marmara)	344	1.750,12
IV. Bölge(Akdeniz)	82	371,27
V. Bölge(Kuzeydoğu)	34	242,58
VI. Bölge (Güneydoğu)	19	109,94
VII. Bölge (Karadeniz)	68	395,42
VIII. Bölge (Orta Doğu)	17	109,27
IX. Bölge(Orta Güney)	125	550,64
Toplam	1 300	6.153,18

Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'nca yapılan Gıda Sanayi Envanteri çalışmasında yılda 1000 tonun üzerinde üretim yapan süt işletmesi sayısı 1300 adettir. Bu işletmelerin bölgelere göre dağılımı Çizelge.2.3'de verilmiştir.

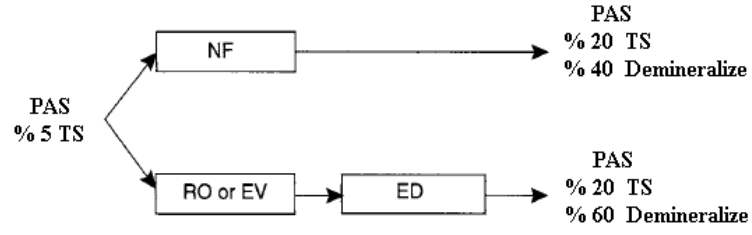
2.1.4. PAS'ın Konsantre Edilmesi

Geleneksel olarak PAS tozu buharlaştırma ve püskürtmeli kurutma işlemleri ile konsantre edilmekte olup membran filtrasyonu, sadece enerji ve işletme maliyetlerini azaltmak amacıyla değil, aynı zamanda daha düşük proses sıcaklıkları ile minimal protein bozunumu sağlanarak ürünün özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla da tercih edilmektedir. Şekil 2.1'te gösterildiği üzere, UF prosesi ile hem proteinler konsantre edilebilmekte, hem de PAS protein konsantreleri ve izolatları üretimi için laktoz ve tuz eşzamanlı olarak giderilebilmektedir (Singh, 2006).



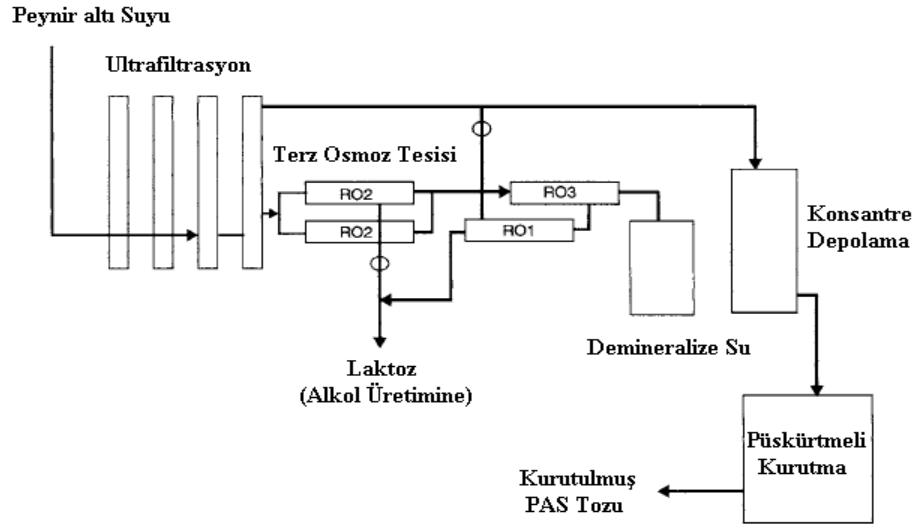
Şekil 2. 1. Birleşik UF/RO membran prosesinde kütle dengesi (Konsantrasyon faktörü, UF ve RO için sırasıyla 20 ve 3)

Bunun yanı sıra PAS tozunda bulunan ve negatif sağlık kalitesine sebep olabilen tek değerlikli tuzların PAS tozundan giderilmeleri, buna karşılık tozun sağlığa pozitif katkısı bulunan iki değerlikli iyonları içermesi tercih edilmektedir. Bu amaçla da nanofiltrasyon prosesinin, buharlaştırma, ters osmoz ve elektrodializ proseslerinin yerine kullanılabileceği ifade edilmiş ve PAS işlenmesinde çeşitli işletme seçenekleri Şekil 2.2'da gösterilmiştir (Singh, 2006).



Şekil 2.2. PAS'ın işlenmesi çeşitli işletme seçenekleri

Şekil 2.3'deki proseste, % 5'lik PAS'ın katı içeriği, UF prosesi ile ağırlıkça % 15-20 değerlerine çıkarılmakta, UF konsantresi buharlaştırılarak ve/veya püskürtmeli kurutma uygulanarak PAS tozu üretiminde kullanılmaktadır. UF prosesi, buharlaştırma ve kurutma işlemi öncesinde sıvı besleme hacmini % 90-95' seviyelerine kadar azaltarak kurutma prosesinin enerji yükünü azaltmaktadır. Laktoz içeren 35 m³/sa'lık UF süzöntüsü, alkol fermentasyonu için RO ile konsantre edilmektedir. Proseste, 20 m³/sa'lık RO süzöntüsü, ikinci bir RO ünitesine alınmakta, burada filtre edilerek demineralize su (geri kazanım suyu) üretilmektedir (Singh, 2006).



Şekil 2.3. Membran prosesler kullanılarak PAS tozu üretimi

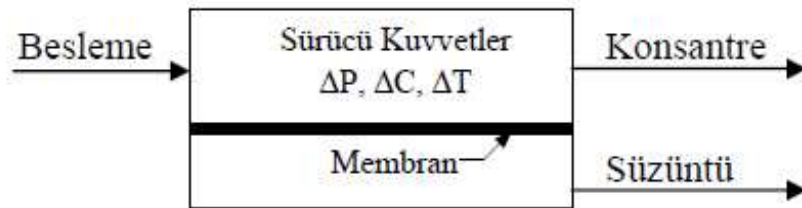
Görüldüğü gibi, süt ve süt ürünleri işlenen tesislerdeki PAS arıtma ve PAS tozu üretimi işlemleri, konvansiyonel olarak PAS'nun buharlaştırılması ve kurutulması

yoluyla yapılmaktadır. Ancak, bu tesislerde üretilen PAS tozu, farklı ticari amaçlar taşıyan firmalarca daha sonra işlenerek PAS'nda bulunan değerli bileşenler katma değerli ürünler olarak ayrı ayrı üretilmekte ve piyasaya sunulmaktadır.

2.2. Membranlar

2.2.1. Membranların Çalışma Mekanizması

Membran, karışım halindeki maddelerin iki ayrı faza ayrılmasında seçici bariyer rolü oynayan bir tabakadır. Membran sayesinde çözünmüş ve partiküler maddeler besleme akımından ayrılmaktadır. Bunun sonucunda besleme akımı, süzüntü ve konsantre akım olmak üzere iki ayrı akım halinde membrandan çıkmaktadır. Membran tabakasından süzülerek geçen akım süzüntü, geçemeyerek tutulan akım da konsantre akım olarak isimlendirilmektedir. Besleme akımının iki ayrı akıma ayrılmasında, sürücü kuvvetler (ΔP , ΔC , ΔT) etkin rol oynamaktadır. Bu kuvvetler etkisiyle membran yüzeyinde taşınma mekanizması aktivite kazanmakta ve membran yüzeyinden diğer tarafa besleme akımının süzülebilien kısmı geçerek süzüntü akımını meydana gelmektedir (Koyuncu, 1997).



Şekil 2.4 : Membran çalışma mekanizmasının şematik gösterimi

Membranların performansı akı, seçicilik veya tutma gibi terimlerle ifade edilmektedir. Birim alanından birim zamanda geçen akım miktarına akı denmektedir. Akı, $m^3/ m^2.gün$ veya $lt/ m^2.saat$ birimleri ile ifade edilmektedir. Seçicilik membrandan geçen kısmın, tutma ise alıkoyulan kısmın bir ölçüsüdür.

İdeal membranda yüksek seçicilik veya tutma ve yüksek akı veya geçirimsizlik istenmektedir(Mulder, 1996). Membran seçiciliği, tutma oranı (%R) ile ifade edilmektedir.

$$\%R = \left(\frac{C_f}{C_f - C_p} \right) \quad (1.5)$$

C_p = Süzüntü akımı konsantrasyonu C_f = Besleme akımı konsantrasyonu

%R birimsiz bir büyüklük olup, 0 ile 1 arasında değişmektedir. %R'nin 0 olması çözünmüş maddelerin membrandan geçtiğini, yani tutulmanın hiç olmadığını göstermektedir. %R 'nin 1 olması ise membrandan hiçbir maddenin geçmediğini ve tutulmanın tam olduğunu göstermektedir.

Membranda geri kazanım (Y), besleme akımının ne oranda süzüntü akımına dönüştüğünü gösteren bir ifade olup,

$$\%Y = (Q_b - Q_k / Q_b) \times 100 = (Q_s / Q_b) \times 100 \quad (1.6)$$

bağıntısı ile ifade edilmektedir.

Q_b , besleme debisi; Q_k , konsantre debisi Q_s = Süzüntü debisi. Membran proseslerde verime, besleme suyunun hızı ile çözünmüş madde ve partikül konsantrasyonu, çözünmüş maddelerin cinsi, basınç, sıcaklık ve pH etki etmektedir. (Kural, 2000).

2.3. İleri Osmoz

Osmoz, yarı geçirgen bir zardan osmotik basınç farkı ile enerji harcanmadan suyun geçişinin sağlanmasıdır.(S. Sourirajan, 1970). İleri osmoz, oldukça yüksek seviyelerdeki konsantre akışın seyrelmesi ve besleme akımının konsantre hale gelmesiyle sonuçlanan bir işlemdir.(Holloway 2007; Coth 2006; Tan ve Ng., 2008; Wang ve diğ., 2007). Yarı geçirgen zar, çözünenleri geçirmeyen fakat çözücülerini geçiren bir zar demektir. Osmoz şimdilerde ileri osmoz olarak kendinden söz

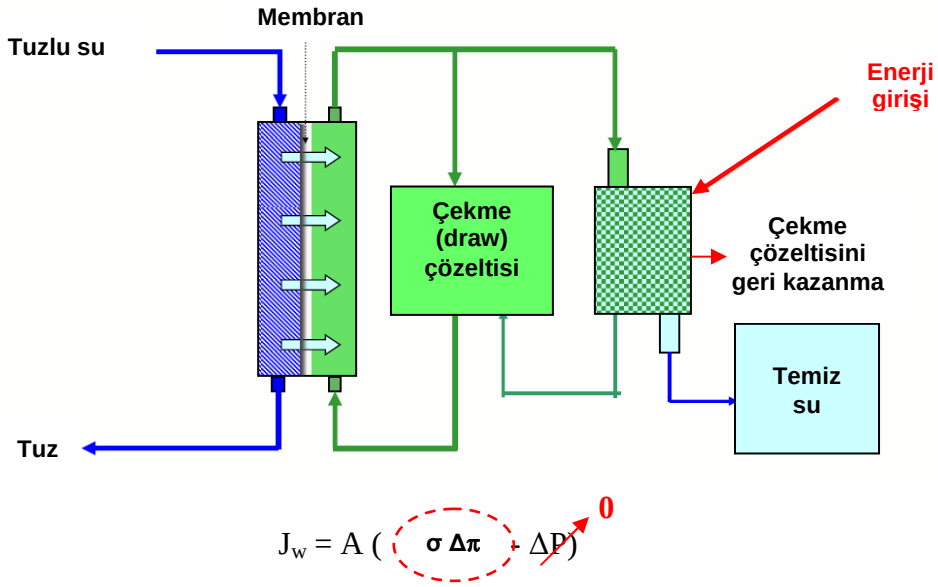
ettirmektedir. Osmotik basınç az mineralli suyun çok mineralli su tarafına geçişini engellemek için az mineralli suyun uyguladığı basınca denir. Osmotik basınç su içerisinde çözünen mineraller ile doğru orantılıdır.

Osmoz bilim adamları tarafından incelenmiş ve hala incelenmeye devam edilmekte olan bir fiziksel prosestir. Osmoz prosesini çalışan ilk araştırmacılar doğal malzemeler kullanmışlardır. Bu çalışmalar 20 yıl boyunca membran teknolojisinde çok büyük gelişmelerin olmasını sağlamıştır. Orijinal Loeb-Sourirajan membran teknolojisinin üzerine son derece ince ve yüksek performanslı membranlar üretmek için başka teknolojiler geliştirilmiştir. Membran teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak osmoz ve diğer proseslerde önemli gelişmeler olmuştur. İlerleyen zamanlarda osmoz özel sentetik membranlarla da çalışılmış. Bu çalışmalar daha önce yapılan çalışmalardan daha güvenilir sonuçlar vermiştir. Bu güvenilir sonuçlar osmoz prosesi üzerinde daha fazla durulmasını sağlamıştır. Fakat elde edilen bu sonuçlar osmoz üzerinde yapılan çalışmalar da istenilen seviyeye ulaşılmasını sağlayamamıştır.

2.3.1. İleri Osmozun Avantajları ve Dezavantajları

İleri osmoz işleminin temel avantajları, düşük kirlenme eğilimine sahip olması, hidrolik basıncın oldukça küçük olmasından dolayı kirlenme etkisinin az olması, kirleticiler çok yüksek oranda reddetme kapasitesine sahip olması, besleme çözeltilerinin geniş aralıkta kullanılıyor olması, enerji gereksiniminin ve dizayn maliyetlerinin az olması şeklinde sıralanabilir. Basınç sürücülü membran proseslerde, kirleticiler basıncın etkisinden dolayı membran üzerinde birikir, bu durum membran yüzeyinde bir sıkışma meydana getirir. İleri osmoz sistemlerinde bu avantaj, hidrolik basıncın etkin olduğu membran sistemlerine göre daha düşük membran problemlerinin görülmesine neden olmuştur. İleri osmoz işleminde yer alan tek basınç, membran modülündeki akış direncinden kaynaklandığı için kullanılan malzemeler basittir ve membranın desteklenmesi pek sorun oluşturmaz. Besleme akışını konsantre etmede, besleme çözeltisine zarar verecek yüksek basınç veya ısıya gereksinim duymaması ileri osmoz sisteminin kullanımını özellikle gıda endüstrisinde değerli hale getirmektedir. (Holloway 2007; Coth 2006; Tan ve Ng., 2008; Wang ve

diğ., 2007; McCutcheon ve diğ., 2005; Mi ve Elimelech., 2008). İleri osmoz sisteminin en büyük dezavantajı, çekme çözeltisinin tekrar konsantre edilme ihtiyacıdır. Bu dezavantaj da ileri osmoz ve ters osmoz sistemlerinin kombine edilmesiyle ortadan kaldırılmaktadır. İleri osmoz prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.5.'de verilmiştir.

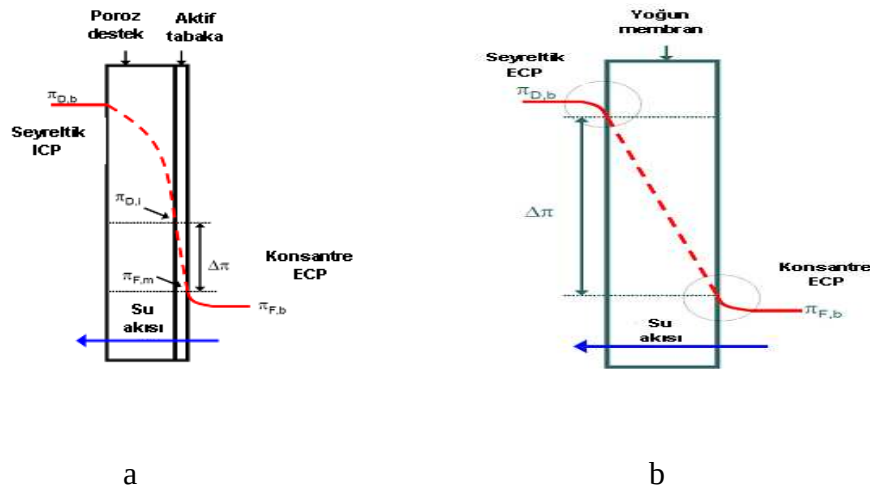


Şekil 2.5. İleri (forward) osmoz prosesi (Cath ve diğ., 2006)

2.3.2. Konsantrasyon Polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu, osmotik basınçlı sistemlerde akı azalmasına sebep olan olaydır. Osmotik basınçlı membran sistemleri için verilen su akısı $J_w = A (\sigma \Delta\pi - \Delta P)$ eşitliğinde $\Delta\pi$ membranın aktif katmanı boyunca olan osmotik basınç farkını göstermektedir. Böyle sistemlerde, membranın aktif veya seçici üst katmanındaki basınç farkının bulk osmotik basınç farkından çok daha küçük olması, su akısının düşmesine sebep olur. Osmotik basınçlı sistemlerde kullanılan membranın asimetrik yapısına bağlı olarak iki tip konsantrasyon polarizasyonundan bahsetmek mümkün görünmektedir. Osmotik basınçlı sistemlerde konsantrasyon polarizasyonu

hem besleme hem de süzöntü kısmında meydana gelmektedir. Besleme çözeltisi, membranın aktif katmanı üzerinde akarken çözünenler aktif katman üzerinde birikir (hidrolik basınçlı sistemlerde olduğu gibi). Bu olay, konsantre edici dış konsantrasyon polarizasyonu olarak isimlendirilir. Membranın süzöntü kısmı ile temas halinde olan çekme çözeltisi, süzülen su tarafından süzöntü-membran ara yüzeyinde seyreltilmektedir. Bu da seyreltici dış konsantrasyon polarizasyonu olarak adlandırılır (Şekil.2.6). Konsantre edici ve seyreltici dış konsantrasyon polarizasyonunun her ikisi de etkin olan osmotik gücü azaltır. Dış konsantrasyon polarizasyonunun etkileri akış hızı artırılarak, türbülans oluşturularak ve su akışı meydana getirilerek minimize edilebilir. Ancak ileri osmoz sisteminde su akışı düşük olduğu için akışı artırarak dış konsantrasyon polarizasyonunun azaltılması sınırlıdır. (Cath, Childress and Elimelech, 2006)



a) İç konsantrasyon polarizasyonu

b) Dış konsantrasyon polarizasyonu

Şekil 2.6 İleri osmoz için iç ve dış polarizasyon

Tan ve Ng (2008) yaptıkları çalışmada konsantrasyon polarizasyonunun akış davranışları üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmalarında sınır katman (boundary layer) yaklaşımı kullanılarak geliştirilen uyarlanmış film modeli, daha

önceden kullanılan modellere göre dış konsantrasyon polarizasyon katmanını daha iyi açıklamıştır. Geliştirilen bu yeni modelden, FO membranının poroz katmanında meydana gelen iç konsantrasyon polarizasyonun etkisiyle oluşan direnci ölçmek için yararlanılmıştır.. Hem seyreltici dış konsantrasyon polarizasyonu hem de konsantre edici iç konsantrasyon polarizasyonu modelleri, ileri osmoz prosesleri için su akısını tahmin etmeye yarayan osmotik basınç modeliyle birleştirilmiştir. Sonuç olarak, daha önceki modelleri geliştirerek, su akısını tahmin etmişler ve FO için dış ve iç konsantrasyon polarizasyonlarını diğer modellerden daha doğru bir şekilde tahmin etmişlerdir. Ayrıca araştırmalarında dış konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini minimize etmek için hem çapraz akış hızlarının hem de sıcaklığın artırılması gerektiğini vurgulamışlardır. (Tan and Ng , 2008)

2.3.3. Çekme Çözeltisi (Osmotik Ajan)

İleri osmoz işleminde etkin gücün kaynağı, membranın süzüntü tarafındaki konsantre çözeltisidir (McCutcheon ve diğ., 2005). Bu çözeltiye draw solüsyon, osmotik ajan, osmotik ortam, etkin solüsyon, osmotik motor, örnek solüsyon veya tuzlu su gibi isimler verilmiştir. (Cath ve diğ., 2006). Etkin gücün kaynağı olması dolayısıyla çekme çözeltisi seçilirken uygulamaya bakılmaksızın inert, kararlı, nötr veya nötr pH'a yakın ve toksik olmama gibi genel kriterler göz önünde bulundurulmalıdır (Miller ve Evans, 2006). Ayrıca McCutcheon ve diğ.'e göre ideal bir çekme çözeltisi yüksek osmotik basınca sahip olmalıdır. Yüksek osmotik basınca sahip olabilmesi için düşük moleküler ağırlıkta olması ve suda ki çözünme oranının yüksek olması gerekmektedir. Aynı zamanda, membrana kimyasal (reaksiyon, çözünme veya adsorbsiyon aracılığıyla) veya fiziksel olarak zarar vermemesi, çevreye veya insan sağlığına minimum etkilere sahip olması da istenir. Ayrıca ucuz olması, yüksek çözünmeye ve besleme çözeltisinden daha yüksek osmotik basınca sahip olması aranan özelliklerdendir. İleri osmoz için diğer önemli bir kriter, işletim sırasında seyreltilen çekme çözeltisini tekrar konsantre edecek uygun bir prosesin bulunmasıdır. Bunun için yüksek çözünmeyesahip ve ters osmoz işlemiyle yüksek konsantrasyona tekrar konsantre edilmesi daha basit olduğu için genellikle NaCl

çözeltisi kullanılır. Literatürde çekme çözeltisi olarak çeşitli kimyasallar (sodyum klorür, konsantre edilmiş atıksu çıkışı, sükroz, amonyum bikarbonat), özellikle deniz suyunun saflaştırılması uygulamalarında kullanılmıştır. Kravath ve diğ., selüloz asetat membran ve çekme çözeltisi olarak glikoz kullanarak ileri osmoz işlemiyle deniz suyundan su elde etmişlerdir (Kravath and Davis, 1975).

McCutcheon ve diğ., çözünenlerin ısıya bağlı çözünürlüklerini avantaj olarak kullanan iki aşamalı ileri osmoz prosesi geliştirmişlerdir. Çalışmalarında KNO_3 ve SO_2 'yi çekme çözeltisi olarak kullanmışlardır. Bu sistemde deniz suyu ısıtılarak FO membran ünitesine gönderilmiştir. Burada doymuş potasyum nitratın ısıtılmış çözeltisi çekme çözeltisi olarak kullanılmıştır. Seyreltilen çekme çözeltisi yeni bir bölmeye gönderilerek giren deniz suyuyla soğutulup deniz suyu da uygun besleme ısısına getirilmektedir. Soğutma sonucu KNO_3 'ün önemli bir kısmı osmotik basıncı azaltarak çözeltide çöker. Daha sonra seyreltik KNO_3 çözeltisi bir başka FO ünitesine gönderilir. Buradan elde edilen çözünmüş SO_2 çekme çözeltisi olarak kullanılır. Seyreltik KNO_3 çözeltisi doymuş SO_2 'ye göre daha düşük osmotik basınca sahiptir, dolayısıyla su membran boyunca difüze olurken KNO_3 geçişine izin verilmez. Sonrasında SO_2 standart araçlar kullanılarak giderilmekte ve geride içilebilir su kalmaktadır.(McCutcheon , McGinnis , Elimelech and Menachem,2005)

2.3.4. İleri Osmozun Kullanım Alanları

İleri osmoz, atıksu arıtımında nihai bir işlem olmaktan çok saflaştırma işlemi öncesinde bir ön arıtım işlemi olarak görev almıştır. Oldukça farklı kirleticiler sahip depolama alanı sızıntı sularının arıtımı, özellikle yüksek çıkış suyu kalitesinin hedeflendiği durumlarda zordur. Organik bileşikler, çözünmüş ağır metaller, organik ve inorganik azot ve toplam çözünmüş katılar, kompleks yapıya sahip olan bu çözeltelerde genel kirleticiler olarak bulunur. Bu tür atıksuların arıtımında genellikle organiklerin, azotun ve ağır metallerin giderimi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu tür atıksuların arıtımı esnasında toplam çözünmüş katı içeriği bazı durumlarda arttırabilmektedir. İleri osmoz kullanılarak yapılan toplam çözünmüş katı madde giderim çalışmasında kirleticilerin yüksek oranda membrandan geçişine engel

olunduğu ve su geri kazanımının % 94-96 oranında sağlandığı görülmüştür. Bununla birlikte ham sızıntı suyunun işlenmesi boyunca akı azalması görülmezken konsantre sızıntı suyu için % 30-50 aralığında akı azalması gözlemlendiği kaydedilmiştir (Cath ve diğ., 2006).

Son yıllarda kullanılan saflaştırma işlemleri, su kaynaklarının azalmasına bağlı olarak deniz suyu ve hafif tuzlu su gibi alternatif kaynaklardan temiz su elde etmeyi amaçlamaktadır. Saflaştırma uygulamaları, ters osmoz sonucu ortaya çıkan konsantre atığın bertaraf maliyeti ve alıcı ortam üzerine olan olumsuz etkileri nedeniyle sınırlanmaktadır. Kıyı bölgelerinde işlem sonucu ortaya çıkan konsantre atık denize deşarj edilmektedir. Ancak iç kesimlerde, saflaştırma sistemleri, atık hacmini azaltmak için atığın kanalizasyona veya yüzey sularına verilmesi, elektrodializ kullanarak konsantre edilmesi gibi çeşitli arıtım opsiyonları kullanmaktadır. Bu saflaştırma işlemleri özellikle sahilten uzak iç kesimlerde toplam saflaştırma maliyetinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır (Tan and Ng., 2008).

Gıda endüstrisinde içecekler ve sıvı gıdaların konsantre edilmesinde FO işleminin birçok avantajı vardır. Tat, aroma, renk ve besinsel değerlerin yüksek oranda kalmasını sağlayacak düşük ısı ve basınçlarda işlem yapabilme olanağına sahip olması ve potansiyel olarak hidrolik basınçlı membran proseslerine göre düşük membran kirlenmesinin gözlenmesi bu avantajlardan birkaçıdır. Ancak FO'nun gıda endüstrisinde tam ölçekli uygulanmasının önünde, membran optimizasyonunun bulunmaması ve çekme çözeltisi için etkili bir geri kazanım prosesinin olmayışı gibi bazı engeller vardır (Cath ve diğ., 2006).

Ters osmoz (RO) şu anda baskın arıtma teknolojisi olarak kullanılmaktadır. Ancak ters osmoz (RO) prosesini çalıştırmak için son derece yüksek hidrolik basınç (yani, enerji ve maliyet) gerekmemekte, buna ek olarak kirlenme sorununu beraberinde getirmektedir. Prosesin enerjiye bağımlı olması, yüksek petrol fiyatları açısından geleceğini tehlikeye sokmaktadır. Avantajları çok olan ileri osmozun, RO(ters osmoz) ile karşılaştırıldığında işletme basıncı ve sıcaklığı, potansiyel olarak düşük kirlenme ve daha az enerji tüketiyor olması her geçen gün önemini artırmaktadır. Osmotik MBR, osmotik jeneratör, ileri osmoz(FO) ile entegre olduğunda, deniz suyunu arıtma işlemi enerji ihtiyacı minimize edebileceki bir süreç haline gelebilir.

İleri osmoz membranların gözenek boyutu oldukça küçük olduğu için büyük iyonları uzaklaştırabilir. Osmotik MBR'den elde edilen su osmotik enerji üretimi için temiz besleme suyu olarak kullanılabilir. İlk aşamada deniz suyunu seyreltir, osmotik basınç oluşturur, ikinci aşamada seyreltilmiş deniz suyundan daha kolay su çekilmesi sağlanır. Sonuç olarak, entegre sistemin enerji tüketimi minimum enerjidir.

İleri osmoz kontrollü ilaç salınımı ve ilaç dehidrasyon sentezi sırasında kullanılabilir. (Statkraft 2009) İlaç sentezi genellikle küçük molekül ağırlıklı ve ara konsantrasyon basamaklı sentezleri, ayrımları ve saflaştırılması işlemlerini gerekli kılmaktadır. (Whu, Baltzis and Sirkar, S.S. 2000) Eczacılık ürünleri ısıya duyarlı olduğundan, hassas ayırma işlemleri tercih edilmektedir. İlaç sentezleri için mevcut ekstraksiyon teknolojileri sadece, büyük miktarda solvent tüketmekle kalmayıp, atık solvent meydana getirmektedir. (Luthra and Yang, 2001)

Su arıtımında ters osmoz, osmoza göre daha tanındır. Ters osmozda su geçişini hidrolik basınç sağlar. Su arıtımı ve atıksu su ıslahında ters osmoz ile ilgili çok sayıda literatür çalışmasına rastlanmaktadır. Fakat FO ile ilgili az sayıda yayın bulunmaktadır. Araştırmacılar (Canelissen ve ark. 2008) ileri osmozun en verimli bir şekilde çalışabilmesi için çeşitli çalışmalar yapmışlar. Özellikle kullanılan membranların verimlerinin yüksek olmasına, tıkanmanın ve çekme çözeltisi kaçağının en az olması gerektiğini önemle vurgulamışlardır. Yapılan bu çalışmalar ışığında tek değerlikli iyonların çok değerlikli iyonlara göre daha iyi çekme çözeltisi görevini yaptığını tespit etmişler. Membranların yapılarından dolayı iç konsantrasyonda ve dış konsantrasyonda kutuplaşmaların olduğu görülmüştür. FO aktif çamur deneylerinde tersinir ve tersinmez membran kirlenmelerine rastlanmamış, çekme çözeltisinde kayda değer bir kırıntı gözlenmemiştir.

Norveçli statkraft(2009) küresel ısınmaya karşı osmotik basınç ile çalışan yeni bir santral portotipi kurdu. Santralde yapılacak testlerin ardından 2-3 megawattlık daha büyük bir ünitenin kurulması planlanıyor. Osmotik basınç temelde tuzlu su ve normal suyun birbirine karışması sırasında ortaya çıkıyor. Osmotik basınç ile elektrik üretimi 1970'lerden bu yana gündemdedir. NASA da konuyla yakından ilgilenmektedir. Hesaplamalara göre dünyada 160-170 bin megawattlık bir elektrik potansiyeli mevcuttur. Bu da Avrupa'nın üretiminin yarısına eşdeğerdir.

Cornelissen ve diğ., yapmış oldukları çalışmada ileri osmoza dayalı bir osmotik membran bioreaktör geliştirmeye çalışmışlardır. Böyle bir reaktörün teknik ve ekonomik olarak uygulanabilir olabilmesi için ileri osmoz membranlarının performansının yeterince yüksek olmasının yanı sıra membran tıkanması ve çekme çözeltisi kaçağının düşük olması gereğine değinmişlerdir. Gerçekleştirilen bu çalışmada ısı, membran tipi ve yerleşimi, çekme çözeltisinin türü ve konsantrasyonu ileri osmoz membran performansını optimize etmek için araştırılmıştır. Çalışmada su akısının maksimum olduğu değerler $J=6.2 \text{ L/m}^2.\text{h}$, $20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık, 24 bar osmotik basınca karşılık gelen 0.5 M NaCl konsantrasyonu ile sağlanmıştır. NaCl and NaNO_3 gibi tek değerlikli iyon içeren tuzlardan oluşan çekme çözeltileri, membrandaki akış ile çekme çözeltisi konsantrasyonu arasında doğrusal olmayan bir ilişki belirlendiği durum için, çok değerlikli iyon içeren çözeltilere göre daha iyi performans göstermiştir.

Mi ve Elimelech son zamanlarda yeniden gündeme gelen ileri osmoz (FO) un bir membran prosesi olarak uzun süre kullanılabilir bir potansiyele sahip olduğu için mevcut ticari membran proseslerine bir alternatif olabileceğini ifade etmişlerdir. Fakat ileri osmoz membranlarının kirlenme ve temizlenme davranışları hala daha belirsiz olup, bu davranışların özellikle kirlenme olayının anlaşılması gereklidir. Bu çalışmada bu membranın kirlenme ve temizlenme mekanizmalarının açıklanması için organik bir kirletici olan alginate bir model olarak kullanılmıştır. Alginate kirliliğinin dönüşümlü bir proses olduğu ve herhangi bir kimyasal temizleyici kullanılmadan su ile çalkalamak suretiyle giderilebileceği deneysel olarak bu çalışmada gösterilmiştir. Bu çalışmadan hidrolik basıncın geri osmoz olayında kirlenme ve temizlenmedeki etkisinde incelenmiştir. İleri osmoz hidrolik basınç uygulanmadan geri osmoz ise hidrolik basınç etkisi atında proses edilmiş, her iki moddada membran geri akış hızının benzer olmasına rağmen FO moddaki akışta meydana gelen iyileşmenin RO (geri osmoz) dakinden daha iyi olduğu tesbit edilmiştir. FO kirlenmesinin geri dönüşümlü olması hidrolik basınçtaki eksiklikten dolayı FO da oluşan organik kirlenme tabakasının daha az yoğun olmasına katkıda bulunmaktadır. AFM kuvvet ölçümleri membranı oluşturan materyallerin bu kirlenme temizlenme prosesi üzerine etkisini ortaya koymuştur. Çekme kuvvet dataları, membran üzerine yer alan bağlayıcı noktaların membranın kirlenmesini kolaylaştırdığı öte yandan

temizlenmeyi zorlaştırdığını göstermektedir. Bu bulgu membranın kirlenme potansiyelini tahmin ederken bağlanma kuvvetini kullanmanın yetersiz olduğunu vurgulamaktadır. Polyamide membranlarda büyük aralıkta değişen bağlayıcı kuvvetler alginate ve kalsiyum iyonlarının varlığında tesbit edilmiş ve bu etkileşimin AFM numune kabı ile polyamide membran yüzeyindeki bağlayıcı noktalar arasındaki alginatin kalsiyuma bağlanmasına katkıda bulunduğu sonucu çıkarılmıştır. Çalışmanın sonuçlarını özetlersek; FO membranlar içerisindeki alginate kirliliği basit fiziksel işlemlerle kısa sürede ve neredeyse tamamen geri dönüşümlü olarak giderilir. Her iki FO ve RO modellerinde de aynı akı geri dönüş hızında çalışılsa da, FO moddaki akı iyileşmesi RO moddakinden daha fazla olarak tespit edilmiştir. Hidrolik basınçtaki yetersizlikten dolayı FO moddaki kirlilik katmanı daha az yoğun olduğu için basit bir çalkalama işlemiyle herhangi bir kimyasalla muamele etmeden bu kirlilik giderilebilir. Bu yüzden de FO mod kimyasal bir temizlemeye olan ihtiyacı önemli ölçüde azaltır. AFM bağlanma kuvveti ölçümleri membranı oluşturan bileşenlerin kirlenme ve temizlenme davranışları üzerine etkisini izole etmede oldukça faydalıdır. Bu çalışmada ileri sürülen; membran üzerindeki etkin bağlanma noktalarının küçük bir miktarı kirlenme potansiyeli artırıp, temizlenme kolaylığını azalttıklarıdır. Ortalama bağlanma kuvvetleriyle kirlenme potansiyelini belirlemek tek başına yeterli olmayacağı için alginate ve kalsiyum iyonlarının varlığında PA membranlar için daha uzun süreli etkileşimler gözlenmiştir. Uzun süreli etkileşimin, PA membranlar ile numune kapları arasındaki kalsiyum köprülü alginate moleküllerinin oluşumuna katkıda bulundukları belirlenmiştir. Bu durumda membranı oluşturan materyallerin hem FO hem de RO için kirlenme ve temizlenme davranışlarını kontrol etmede önemli bir parametre olduğu ve bu parametrenin etkisinin daha iyi anlaşılmasının bu konuda teknolojisi geliştirmede ne kadar önemli olduğu ortadadır. (Mi and Elimelech 2008)

Bir başka çalışma ileri osmoz ile portakal ürünlerinden likör üretmeyle alakalı olup, FO (ileri osmoz) suyu uzaklaştırma prosesinde bir alternatif olarak kullanılmasını konu almıştır. Baskı (PRES) likörü osmoz ile uzaklaşan suyun konsantre edilmiş bir çözeltinin polimerik selüloz asetat membrandan geçirilmesiyle yoğunlaştırılmıştır. Bu çalışmada çekilen çözelti 2M ve 4M olmak üzere iki farklı konsantrasyonda NaCl içermektedir ve sentetik pres likörü konsantre etmek için kullanılmıştır. 4M NaCl

kullanıldığında konsantrasyon faktörü 3.7 ye kadar çıkmıştır. Bu araştırma esnasında kirlenme davranışları da gözlenmiş ve kirlenme mekanizması sistematik bir yaklaşımla açıklanmıştır. Bu yaklaşım pres likörün ana bileşenini kirlenmeden sorumlu olarak tanımlar. Normalde organik bir kirletici olarak tanımlanan ve pres likörlerde de sık rastlanan Kalsiyum bu çalışmada kirlenme davranışı üzerinde çok az etkin bulunmuştur. Ortamda sitrik asitin de mevcut olmasının buna neden olduğu tahmin edilmektedir. Burada asıl kirletici pektin olup, akı nüfuzunu %50 azaltmaktadır. Pektinin uzaklaştırılması ön muamele süresince su giderilmesini artırmaktadır. Portakal suyu katı atığından elde edilen pres likörün konsantrasyonu ileri osmoz ile artırılır. Pres likör pektin, proteinler, tuz ve şeker gibi çok çeşitli bileşenler içerdiği için, kirlenmeden en çok sorumlu olan bu bileşenleri izole etmek ve kirlenme mekanizmalarını belirlemek için değişik konsantrasyonlarda bu bileşenlerden hazırlanmıştır. Pektin kirlenmeden sorumlu en belirgin komponent olarak bulunmuştur. Kirlenme kalsiyum +2 iyonlu sitrik asit kompleksi ile pektin arasındaki rekabetten dolayı sitrik asitin varlığıyla kısmende olsa azalan kirlenmeye rağmen pektinin kalsiyumla kombinasyonu en ciddi akı azalmasına yol açar. Membran pektin içeren bir çözeltiyle kirletildiği zaman, kirlenmeden sonra sürekli akı çözelti konsantrasyonundan bağımsız olur. Kirlenme aynı zamanda konsantrasyon faktörü üzerinde ters bir etkiye sahiptir. Pektin içeren çözeltilerde konsantrasyon faktörü maximum 1.44 olarak bulunurken pektinsiz çözeltilerde deneysel şartlar kullanarak 3.67 kat daha fazla hesap edilmiştir. Kirlenme sürecinde pektinin oynadığı kritik rolü anlama, suyun giderilmesinden önce pektin uzaklaştırmak için kullanılacak önmuamele opsiyonlarını belirlemeyi mümkün kılacaktır. Bu opsiyonlar ultra filitrasyon ya da enzimatik prosesleri içerebilmektedir. Hepsini özetlersek, bu çalışma ileri osmozun yüksek oranda kirlilik içeren çözeltilerde suyun uzaklaştırılması işleminde oldukça başarılı olduğunu göstermiştir. İleri osmozun enerji maliyeti de hesaba katılarak düşünüldüğünde bu teknolojinin daha etkili ve kurutmadan önce pres likörün konsantre edilmesi işleminde geri osmoza iyi bir alternatif oluşturabileceği gösterilmiştir. Bu durumda geri osmozun bir sonraki aşamada uygun bir adım olacağını araştırmak ilave bir iştir.(Esperanza and Cutcheon,2011)

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. PAS'ın Karakterizasyonu

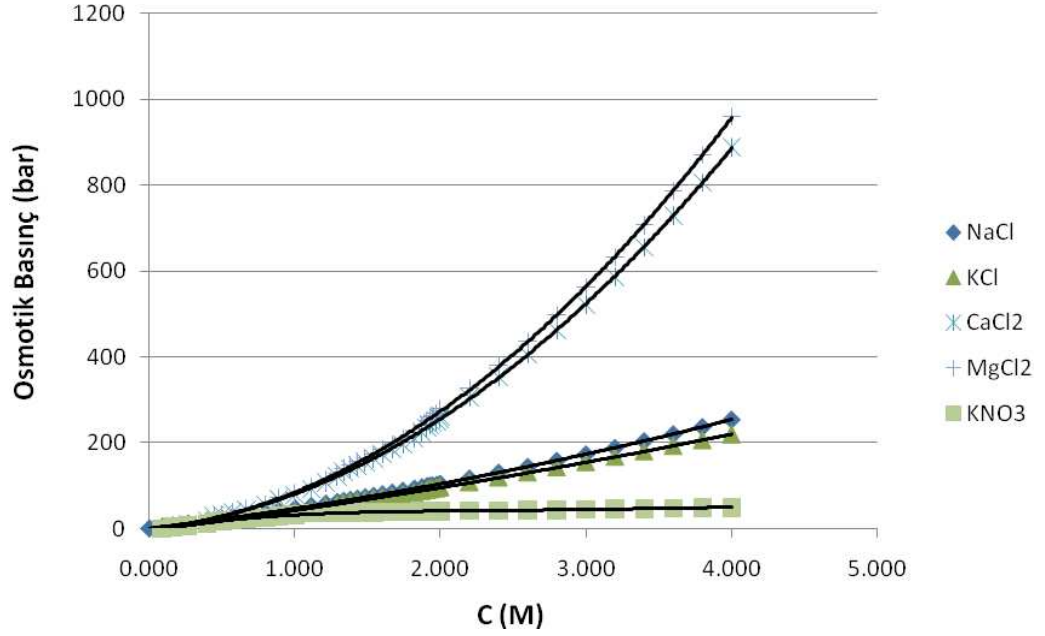
Deneyisel çalışmalarda kullanılan PAS, yılın her mevsimi kolay bulunabilen bir atıksu değildir. Bu atıksu, peynir üretiminin yoğun olduğu Nisan-Ağustos döneminde daha kolay elde edilebilmekte, yılın diğer zamanlarında istenilen her an çok kolay bulunamamaktadır. Bu husus dikkate alınarak peynir altı atıksuyunun temini, sektörde sadece Marmara Bölgesi değil, aynı zamanda İç Anadolu ve Akdeniz Bölgelerinden peynir altı atıksularını toplayıp çeşitli ticari ürünlerin üretimini yapan ve İzmit'te faaliyet gösteren bir tesis aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Üç farklı bölgeden PAS temini, yılın her zamanında PAS bulunabilmesine olanak vermektedir. Bu firma aracılığıyla, firmanın ürün dağıtımını yapan Gebze-Eskihisar yolu üzerindeki dağıtıcı firmaya PAS sipariş üzerine getirtilerek, deneyisel çalışmalarda kullanılacak atıksuyun temini işlemi gerçekleştirilmiştir.

Su kalitesi ve PAS kalite içeriği analizleri, çalışılan her bir atıksu numunesinde ölçülmüş, atıksu karakteristikleri ortalama değerler üzerinden tespit edilerek sonuçlar Çizelge 3.1. 'da verilmiştir.

Tüm deneyler Hidrasyon Technologies Inc (Albany, OR) tarafından sağlanan düz levha selüloz asetat RO membran kullanılarak yapıldı. % 95 oranında tuz olmaması ve saf su geçirgenliği yaklaşık olarak $8.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ membran geçiş basınçları 5, 10, 15, 20 ve 25 bar saf su geçirgenliği deneyleri tarafından işletilen ve 25 bar ve sabit bir sıcaklık 25°C , ayrı bir basınçlı membran sistemi ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. PAS Kalitesi

<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Standart sapma</i>
Cl-	mg/L	1244	230
Ozmolalite	mmol/kg	328	19
AKM	mg/L	10440	329
Yoğunluk	g/cm ³	1.0221	0.0011
Donma noktası	°C	-0.581	0.037
pH	–	5.00	0.55
İletkenlik	mS/cm	6.16	2.34
KOl (Çözülmüş)	mg/L	50014	3658
TOK (Çözülmüş)	mg/L	36575	2847
NH ₄ -N	mg/L	104	37
NO ₂ -N	mg/L	0.3	0.2
NO ₃ -N	mg/L	187	56
TKN	mg/L	1430	61
TN	mg/L	1315	50
Org-N	mg/L	1632	108
PO ₄ -P	mg/L	340	94
TP	mg/L	459	99
Toplam protein	%	2.24	0.08
Yağ	%	0.53	0.23
Yağsız kuru madde	%	6.26	0.18
Toplam katı madde	%	6.79	0.07
Laktoz	%	3.11	0.11
Mineraller	%	1.21	0.11



Şekil 3.1. Tuz türleri için konsantrasyona bağlı osmotik basınç değişimleri

Beş farklı tuz türlerinin osmotik basınçlarına bakıldığında en yüksek osmotik basınca MgCl_2 tuzunun sahip olduğu görülür. Bu tuza en yakın osmotik basınca sahip olan tuz ise CaCl_2 tuzudur. Diğer tuzlardan KNO_3 tuzunun osmotik basıncı hemen hemen hiç değişmezken tek değerlikli tuzların osmotik basınçları birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir ve osmotik basınçları 300 bar' ı aşmadığı gözlenmiştir.

3.2. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin listesi, saflık dereceleri ve temin edildikleri firma isimleri aşağıda verilmektedir.

Sodyum Klorür (NaCl , %99.5-100.5, Merck), Demir II Amonyum Sülfat ($\text{H}_8\text{FeNO}_8\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100.2, BDH Prolabo), Potasyum Dikromat ($\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, >%99, BDH Prolabo), Gümüş Nitrat (AgNO_3 , BDH Prolabo), Potasyum Kromat (K_2CrO_4 , $\geq$ %99.5, Merck), Potasyum Nitrat (KNO_3 , $\geq$ %99, Merck), Fenantrolin Fe II sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, %101, BDH Prolabo), Fenolftalein İndikatörü ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$,

Merck), Sülfirik Asit (H_2SO_4 , %95-98, Merck), Hidroklorik Asit (HCl , %37, Merck), Hidrojen Peroksit (H_2O_2), Nitrik Asit (HNO_3 , $\geq$ %65, Merck), Kalay Klorür ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck), Borik Asit (H_3BO_3 , %99.5-100.5, Merck), Sodyum Tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Merck), Sodyum Hidroksit (NaOH , $\geq$ %97, Merck), Potasyum Sülfat (K_2SO_4 , $>$ %99, Merck), Sodyum Tiyosülfat ($\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$, %99.5-101, Merck), Metil Kırmızısı ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, Merck), Metil Mavisi ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, Merck), Gliserin, Amonyum Molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), %99.3-101.8, Merck) Potasyum Fosfat (KH_2PO_4 , %99.5-105, Merck), Civa Sülfat (HgSO_4), Nitrit Kiti (Merck).

3.3. Analitik Yöntemler

3.3.1. Su Kalite Analizleri

Çalışmada, hem PAS'daki hem de çekme çözeltilerindeki su kalite analizleri, standart metotlar uyarınca gerçekleştirilmiştir (American Public Health Association (AWWA, APHA), Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th ed., Washington DC., 2005.) Besleme çözeltilerinde sıcaklık, pH, iletkenlik, CKOİ(çözünmüş KOİ-Kapalı refluks titrasyon metodu, 5220 C), CTOK (çözünmüş TOK, HACH marka, IL 550 CTOK-TN cihazı ile analiz edilmiştir), $\text{NH}_4\text{-N}$ (Thermo Orion model 710 marka NH_4^+ probu kullanılarak 0,17-1700 aralıkta ölçümü gerçekleştirilmiştir), $\text{NO}_2\text{-N}$ (Kolorimetrik Metod, 4500- NO_2^- 'ye göre Merck marka kit kullanıldı), $\text{NO}_3\text{-N}$ (Ultraviole Spektrofotometrik Tarama Metodu, , 4500- NO_3^-) TKN (Makro-Kjeldahl Metodu, 4500-Norg B), Org-N, TN, $\text{PO}_4\text{-P}$ (Kalay Klorür Metodu, 4500-P), TP (Kalay Klorür Metodu, 4500-P), AKM (Gravimetrik Ölçüm Metodu, 2540 B) osmolalite (Osmometer 3250 marka ozmometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir), Cl^- (Argentometric Metod, 4500) ve yoğunluk (KEM KYOTO Electronics marka yoğunluk ölçer ile yapılmıştır)

Çekme çözeltilerinde izlenen parametreler ise sıcaklık, pH, iletkenlik, KOİ, CTOK, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, TKN, Org-N, TN, $\text{PO}_4\text{-P}$, TP, osmolalite, Cl^- ve yoğunluk olmuştur.

Su kalite parametrelerinin analizlerinin yanı sıra peynir altı atıksuyunda toplam protein, yağ, yağsız kuru madde, toplam katılar (yağ+yağsız kuru madde), laktoz ve minerallerin analizleri, termal ve optik sensörlerle donatılmış Lactostar analitik cihazı ile topyekün gerçekleştirilmiştir.

Su kalitesi analiz işlemlerinde kullanılan cihazların isim, marka ve model bilgileri Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

Çizelge 3.2 Su Kalitesi Analiz İşlemlerinde Kullanılan Cihazlara İlişkin Bilgiler

Adı	Marka	Modeli
Lactostar	Funke Gerber	Lactostar
Ozmometre	Osmometre	3250
TP Parçalama Ünitesi	HACH Digesdahl	Digestion Aparatus
UV-VIS Spektrofotometre	GBC	Cintra 20
Termoreaktör	Stuart	SBH200D
Yoğunluk Ölçer	KEM KYOTO electronics	DA-130N
pH Metre	VWR	PC 5000 H
İletkenlik Ölçer	WTW	Multi 340i
STOK	HACH	IL 550 STOK-TN
TN	HACH	IL 550 STOK-TN

3.3.2. Membran Kirlenme Analizleri

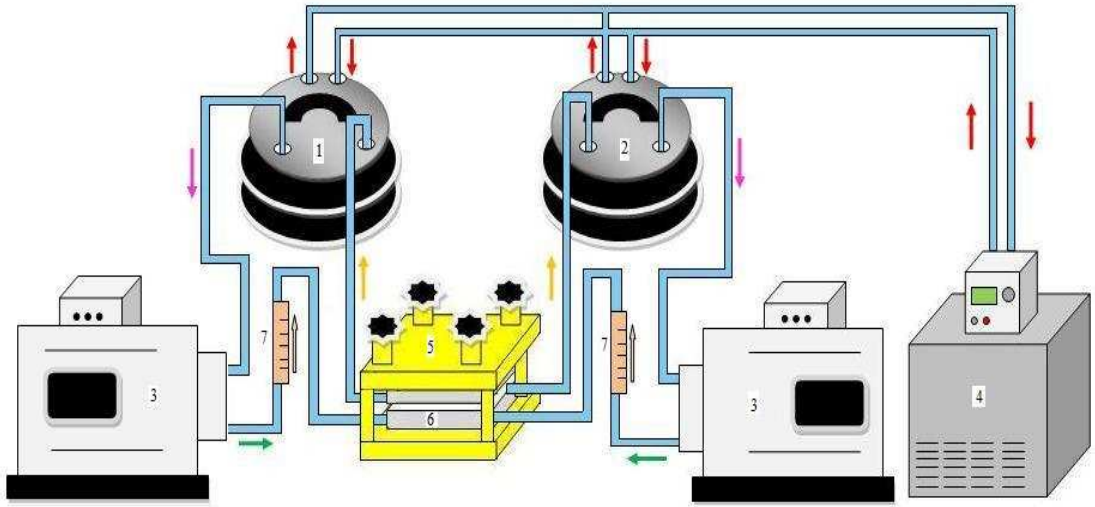
Membran aktif ve destek tabaka yüzeylerinin pürüzlülükleri ve yakın görünimleri, sırasıyla atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscope, AFM) (NanoScope IV AFM) ve taramalı electron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM) (Philips XL30 SFEG) cihazları kullanılarak gözlemlendi. Yüzey pürüzlülük ölçümleri temas modunda gerçekleştirildi. Kirli ve temiz membranların pürüzlülüklerini karşılaştırmak amacıyla, yüzey piklerinin ortalama yüksekliğinin

ortalama karesel hatası (R_{RMSE}), ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_A) ve en yüksek ve en düşük beş noktanın yükseklik farkı (R_Z) parametrelerinin değerleri ölçümlendi. SEM mikrofotografisi çekimleri, üzerleri altınla kaplanan örneklerde 5 kV'da gerçekleştirildi. Temas açıları membran yüzeylerinin ıslanabilirliği veya hidrofilikliği için bir gösterge olarak, gonyometre (KSV Instruments, CAM 101) cihazı kullanılarak ölçüldü. Bir şırınga vasıtasıyla 2 μ L saf su, damla düşürme tekniğine göre membran yüzeyi üzerine damlatıldı. Sonuçlar, membran yüzeyi üzerinde dört farklı noktada gerçekleştirilen ölçümler ile, damlanın her iki tarafında ölçülen temas açılarının ortalama değerleri olarak, tüm ölçümlerin ortalaması şeklinde hesap edildi. Kirli ve temiz membranların aktif ve destek tabakası üzerinde yüzey gruplarıyla, peynir altı suyu ve tuz çözeltileri arasındaki etkileşimler, Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) tekniği kullanılarak incelendi. Kızıl ötesi spektrumları, Bio Rad FTS 175C spektrofotometre cihazı ile 4000–650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında belirlendi.

3.4. Deneysel Çalışma Düzenekleri

3.4.1. İleri Osmoz Deney Düzeneği

Deneysel çalışmalar, Şekil 3.2'de gösterilen laboratuvar ölçekli FO düzeneği kullanılarak gerçekleştirildi. Çapraz akışlı membran modül, içine yerleştirilen membranın her iki yanı üzerinde aynı ebatlı (2 mm*10 cm*14 cm) kanallar bulunan özel yapım bir hücredir. Delrin asetal reçineden (DuPont, Wilmington, Delaware) yapılmış membran modül, 140 cm^2 'lik etkili membran alanına sahipti. Düzenek, membran üzerindeki gerilimi azaltmak amacıyla, membran modülde her iki kanaldaki hidrodinamik akış aynı yönde olacağı şekliyle işletildi. Sıvıları pompalamak için iki adet debi kontrollü peristaltik pompa (EW 77111–67, Cole Parmer, IL) kullanıldı. Besleme ve çekme hatları üzerinde aynı akış hızlarını sağlamak amacıyla her bir akış hattı, 10 L min^{-1} maksimum akış hızına sahip iki adet eşdeğer kapasiteli akış ölçer ile donatıldı. FO testleri boyunca besleme ve çekme çözeltilerinde istenen aynı sıcaklık değerlerini sağlamak amacıyla sistem, su banyosu (462–7028, VWR Scientific, IL) ile teçhiz edildi.



Şekil 3.2. İleri Osmoz Deney Düzeneği (1-Besleme Tankı, 2-Çekme Çözeltisi Tankı, 3-Peristaltik Pompa, 4-Su Banyosu, 5- Membran Modül Sıkıştırıcı, 6- Membran Modülü, 7-Akış Ölçer)

3.5. Proses Performans Hesaplamaları

3.5.1. Su ve Tuz Akıları

FO sisteminde su akısı, hem besleme hem de çekme çözeltileri osmolalitelerinin deney süresi boyunca belli zaman aralıklarında alınan numunelerde ölçülmelerinin neticesinde, kütle dengesi üzerinden hesapla belirlenmiştir. Bu şekliyle hesap edilen su hacmi değişimleri, peynir altı atıksuyunda deney süresi boyunca belli zaman aralıklarında alınan numunelerin Lactostar analizleri sonrasında toplam katı madde miktarındaki artış değerleri üzerinden kütle dengesi hesabı ile doğrulanmış ve sonuçların birbirleriyle uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Ters osmoz sisteminde membrandan geçen suyun hacmi ise, süzüntü ağırlığının Precisa marka ve XB 620m model terazi ile zamana karşı ölçülüp bilgisayar ortamında kaydedilmesi suretiyle elde edilmiştir. Hem FO hem de RO sisteminde su akıları,

ilgili proses için zamana karşı belirlenmiş su hacimleri üzerinden aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$J_w = \frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (3.1)$$

FO proseste, hesap edilen beslemeden çekmeye geçen su hacmi ve beslemede ve çekmede ölçülen tuz konsantrasyonlarından hareketle tuz akısı, aşağıdaki formül kullanılarak hesap edilmiştir.

$$J_s = \frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta(C_t \cdot V_t)}{\Delta t} \quad (3.2)$$

Yukarıdaki esaslara göre hesaplanan su akısından hareketle ve 3.5.2'ye göre belirlenecek osmotik basınç farkı değerlerinden hareketle, net osmotik basınç farkı başına su akısı (J_w') ve beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısı (J_w^*) terimleri belirlenmiştir.

3.5.2. Osmotik Sürücü Kuvvetler

FO proseste net osmotik basınç farkı, besleme ve çekme çözeltileri arasındaki osmotik basınç farkını ifade etmektedir. Net osmotik basınç farkı, her iki çözelti osmolalitelerinin ölçülmesi ve bu değerlerin Van't Hoff denkleminde yerine konarak belirlenen çözelti osmotik basınçları farkından hesapla çıkarılmıştır.

$$\Delta\pi_{net} = \pi_{\zeta} - \pi_b \quad (3.3)$$

Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı aşağıdaki gibi hesap edilmiştir.

$$\Delta\pi_{net}' = \frac{\pi_{\zeta} - \pi_b}{\pi_b} \quad (3.4)$$

Besleme ve çekme çözeltilerinde osmotik basınçlar, van't Hoff eşitliğine göre hesaplandı.

$$\pi = R \cdot T \cdot [m \cdot d] = R \cdot T \cdot [i \cdot C] \quad (3.5)$$

Burada R ideal gaz sabiti ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), d çözelti yoğunluğu (kg L^{-1}), I van't hof faktörü ve C molar konsantrasyondur. Sol tarafta köşeli parantez içinde

çarpma terimi olarak belirtilen, çözeltideki toplam çözünmüş madde konsantrasyonunu gösteren osmolarite(mosm/L) olarak atfedilir. Eşitliğin sol tarafındaki denklik, FO deneyleri boyunca besleme ve çekme çözeltisinde ölçülen osmolalitelere osmotik basınçları tanımlamak için kullanılır. Oysa sağ taraftaki eşitlik, model hesaplamalarına teorik tuz geçirgenlik katsayısını elde etmek için kullanılmıştır.

Etkili osmotik basınç, aslında proseste çekme çözeltisi içinde osmotik su geçirgenliğini yöneten birincil itici güçtür. Bu, bütün membran kirlenmelerinin en önemli bölümünü oluşturan iç konsantrasyon polarizasyon sonucu olarak yer alır. O, membran işletim moduna bağlı olarak, eşitlik 6 kullanılarak membranın aktif tabakasının çekme ve besleme taraflarında osmotik basınç farklılığından teorik olarak tahmin edilir.

$$\Delta\pi_{eff} = \pi_{d,w} - \pi_{f,w} \quad (3.6)$$

3.5.3. Modelleme

3.5.3.1. Model Teorisi

Su akısı, J_w , verilen osmotik basınç modeline göre etkili osmotik basınç farkının bir fonksiyonu olarak ifade edilir.

$$J_w = A \cdot (\pi_{d,w} - \pi_{f,w}) \quad (3.7)$$

Burada A saf su geçirgenlik katsayısıdır. Bu proseste, ek bir akı terimini su taşınımı ile eş zamanlı olarak yer alan tuz taşınımından dolayı dikkate almak gerekir. fakat düşük osmotik basınç ile beslemeden yüksek osmotik basınç ile çekmeye doğru ters bir yönde. Sistem dengeye ulaşana kadar membranın seçici tabakasına karşı devam eden karşılıklı taşınım dinamikleri tayin edilmiştir. Bu parameter tuz akısı olarak bilinir, J_s eşitlik 3.8’de tanımlanmıştır.

$$J_s = B \cdot (C_{d,w} - C_{f,w}) \quad (3.8)$$

FO prosesinin modellenmesi, deneylerden elde edilen veriler için genellikle teorik olarak tanımlanan çekme ve besleme çözeltilerinin osmotik basınç farkı kullanılarak su akısına dayanarak geniş ölçüde gerçekleştirilir. Bir osmotik sürücülü membran proste, bir membran matriksinde su ve çözünmüş madde taşınımı, konveksiyon ve difüzyon ile membran içinde seçici bir arayüze karşı gerçekleşir. Sırasıyla, membranın matriksinin içinde ve dışında, iç ve dış konsantrasyon polarizasyon olarak bilinen iki katı davranışı kapsayan toplam kirlilik, kendiliğinden olur. Proses verimi üzerinde kirlenmenin kısıtlayıcılığı, baskın bir rol oynayan başlıca iç kirlenmenin etkili osmotik basınç üzerinde zayıflatıcı etkisinden ileri gelir. Bu nedenle, modelleme ile proses performansını değerlendirirken ana konu, sürücü kuvvet için bir anahtar faktör olarak kabul edilen membran duvarının her iki tarafında molar tuz konsantrasyonu olmaktadır. Ancak, besleme ve çekme çözeltilerine doğru membranın aktif tabakasının yerleşimine bağlı olarak FO prosesinin farklı çalışma modları (normal ve ters mod), yönler ve iç konsantrasyon polarizasyonun büyüklüğü oldukça farklılaşmaya yol açmaktadır.

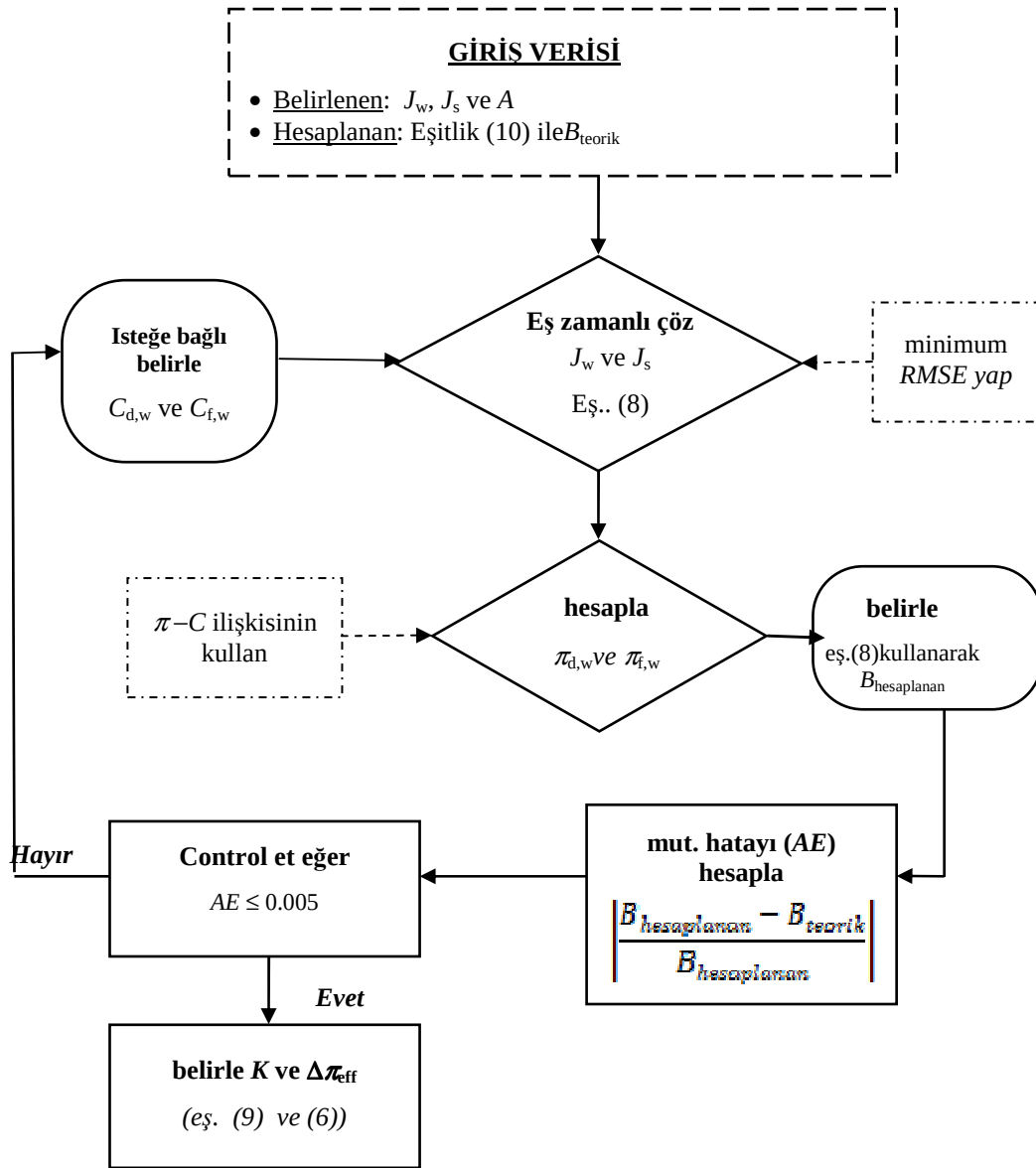
Normal moda işletilen FO prosesinde derişik iç konsantrasyon polarizasyonu olayı oluşur ve bu olayda, çözünmüş maddelerden ileri gelen dirençlilik terimi (solute resistivity) aşağıdaki denklemle ifade edilir (Tan ve Ng, 2008).

$$\text{Konsantre ICP: } K = \left(\frac{1}{J_w} \right) \cdot \left[\ln \left(\frac{B + A\pi_{d,b} - J_w}{B + A\pi_{f,w}} \right) \right] \quad (3.9)$$

3.5.3.2. Model Çözümleme Esasları

Su ve tuz akıları Şekil 3.3 te çizilen hesaba dayalı akış diyagramına göre eş zamanlı olarak modellenmiştir.

Modelleme, çeşitli çekme çözeltilerinden deneysel olarak elde edilen herbir zamana bağlı veri setinin, seçilen her zaman noktası için tek tek tammlanması için FO datalarının hesabı zamana bağlı yapılan bir çerçeveye dayandırıldı. Hesaplamalarda, aşağıdaki analitik prosedür, adım adım gerçekleştirildi:



Şek. 3.3. Deneysel FO verilerinin modellemesi için sayısal akış diyagramı

- i) Model hesaplamaları, eşitlik(3.6) nın sağ tarafındaki formül kullanılarak eşitlik (3.8) ve eşitlik (3.9) un birlikte kullanılmasıyla elde edilebilen eşitlik (3.10) kullanılarak tuz geçirgenlik katsayısı teorik hesaplama ek olarak ilk su akısının, tuz akısının ve membranın saf su geçirgenliğinin tanımlanmasıyla başladı.

$$B = \frac{-J_s \cdot i \cdot A \cdot R \cdot T}{J_w} \quad (3.10)$$

- ii) Membranın aktif tabakasının çekme ve besleme taraflarındaki her konsantrasyonu için isteğe bağlı değerler belirlenir. Su ve tuz akıları modeli, eş zamanlı olarak her iki parametre için bir minimum ortalama karesel hata (RMSE) elde edilmesi amacıyla tahmin edilmektedir.
- iii) Membranın aktif tabakasının her iki tarafında osmotik basınç, NaCl tuz çözeltisi için tanımlanan n-C ilişkisi kullanılarak tahmin edilir ve sonuç olarak tuz geçirgenlik katsayısı modeli, eşitlik (3.9) kullanılarak hesaplanır.

Tuz geçirgenlik katsayısı modelinin bir sonucu olarak NaCl tuz çözeltisi için tanımlanan n-C ilişkisi kullanılarak tahmin edilen membranın aktif tabakasının her iki tarafında osmotik basınç, eşitlik (3. 9) kullanılarak hesaplanır.

$$[\pi] = (5.8062 \times C^2) + (40.091 \times C) + 0.7289 \quad (r^2=1.000) \quad (3.11)$$

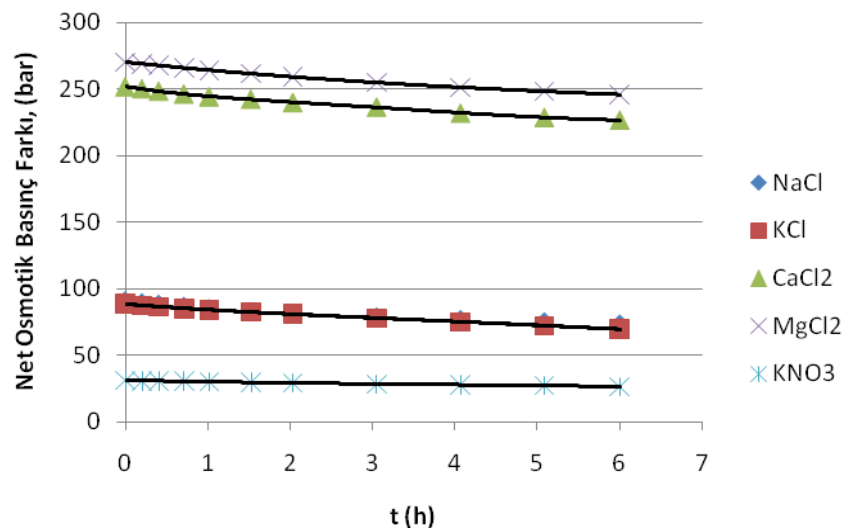
- iv) Tuz geçirgenlik katsayılarının her ikisinden mutlak hata belirlenir. Eğer onun değeri, 0,005'ten daha küçük veya eşit olursa, model çözümü başarılı olarak kabul edilir. Aksi takdirde, adım (ii)'ye geri dönülür ve model hesaplamaları, mutlak hata için kabul edilebilir bir değer elde edilene kadar tekrarlanır.
- v) Döngü tamamlandığında, çözünen direnci ve etkili osmotik basınç farkı sırasıyla eşitlik (3.9) ve (3.7) kullanılarak tahmin edilir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Proses Performansı

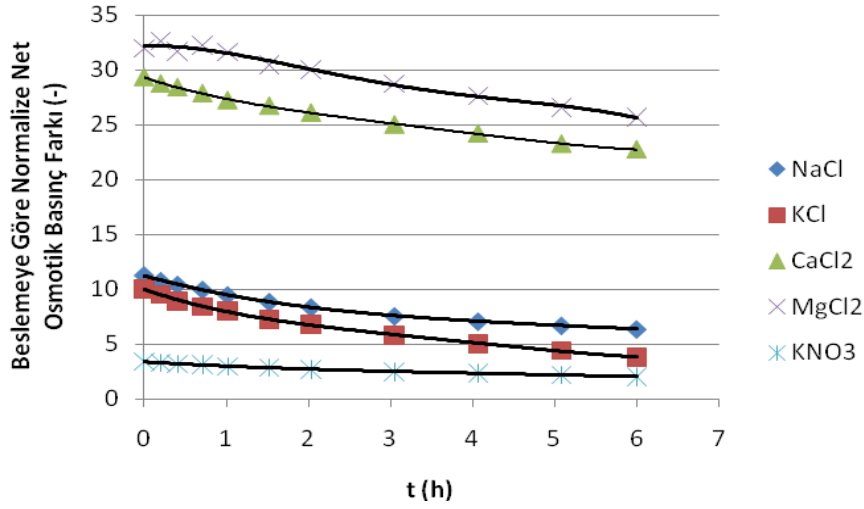
4.1.1. Osmotik Sürücü Kuvvetler

Membranın üst tabakası membran ve besleme çözeltisi arasında bir ara yüzeye bulunmaktadır. Su ve çözünmüş moleküllerin bu seçici ara yüzey boyunca taşınimleri konveksiyon ve moleküler difüzyonla olmaktadır. Bu olay, dış konsantrasyon polarizasyonu olarak adlandırılmaktadır. Normal veya ters işletme modunda çözünmüş iyonlar konvektif su akışı ve doğrudan difüzyon ile birlikte membranın poröz tabakasına girebilir ve çıkabilir. Buna karşın membranın yoğun seçici tabakası içerisine kolayca giremez. Bu da, membranın poröz tabakasının içerisinde iç konsantrasyon polarizasyonu olarak bilinen olaya neden olur. FO proseslerde esas kirlenmeye sebep olan etken ise, iç konsantrasyon polarizasyonunun etkisidir. Bu etki, besleme ve çekme çözeltileri arasındaki net osmotik basınç farkının değil de, membran içinde çekme ve besleme taraflarında meydana gelen konsantrasyonlar farkından hesap edilen etkili osmotik basınç farkının proseste sürücü kuvvet olarak etkin olmasına sebep olur.



Şekil 4.1. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi

Proseste (Şekil 4.1) en yüksek net osmotik basınç farkları sırasıyla $MgCl_2$ ve $CaCl_2$ tuzları ile elde edilmiştir. Buna karşın tek değerli tuzlar, suda çözülmüş toplam iyon konsantrasyonlarının rölatif olarak daha düşük olması sebebiyle daha düşük basınç farkı değerleri ortaya koymuştur. Bununla beraber, NaCl ve KCl tuzlarının net osmotik basınç farklarının hemen hemen birbirlerine eşit olduğu görülmüştür.

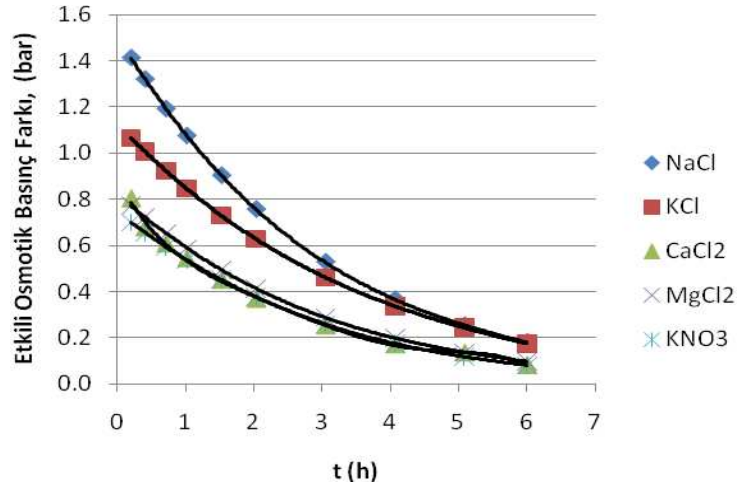


Şekil 4.2. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi

Şekil 4.2’de, Şekil 4.1’den farklı olarak görülmektedir ki; NaCl ve KCl tuzlarının yaklaşık eşit net osmotik basınç farklarına rağmen, NaCl tuzu, deney sırasındaki PAS çözeltisinin osmotik basıncına göre normalize edilmiş değer olarak daha yüksek net osmotik basınç farkı sunmaktadır. Bu da bu tuz çözeltisi ile, KCl tuzuna nazaran daha iyi su akışı performansı gözlenmesine neden olmaktadır.

Şekil 4.3’deki sonuçlar Şekil 4.2 ile kıyaslandığında, FO prosesinde etkili osmotik basınç değerlerinin, çalışılan tuz türünün tamamı için net osmotik basınç farkı değerlerinden oldukça düşük seviyelerde olduğu görülmektedir. Bu husus, FO prosesinde etkin işletme sağlanabilmesinin, bu prosese uygun çok özel tasarımlar gerektiren membranların kullanılmasına bağlı olduğunu göstermektedir. Düşük değerlere rağmen etkili osmotik basınç farkı için en yüksek değer, en yüksek su ve tuz akışı sunmuş olan NaCl tuzu ile elde edilmiştir. KCl’de NaCl’den sonraki sergilendiği en iyi performansını, etkili osmotik basıncından almıştır. Diğer üç

tuz türü için ise en düşük etkili sürücü kuvvet etkisi sağlanabilmiştir. Özellikle yüksek osmotik basınç sağlayan iki değerlikli tuzlarda düşük FO performansı görülmüş olmasının nedeni, bu tuzlar ile rölatif olarak yüksek etkili osmotik basınç farkı elde edilememiş olması gözükmemektedir.

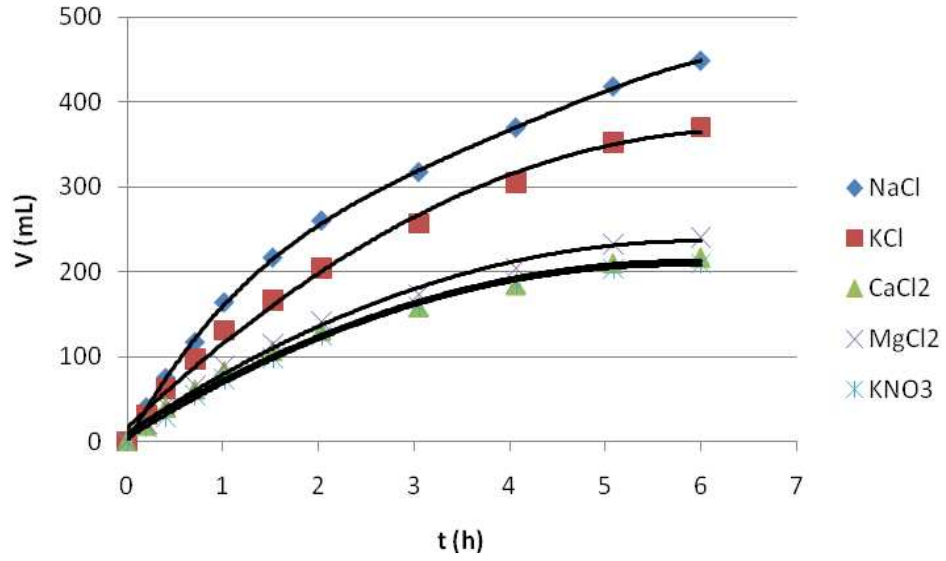


Şekil 4.3. Etkili osmotik basınç farkının zamanla değişimi

4.1.2. Su ve Tuz Akıları

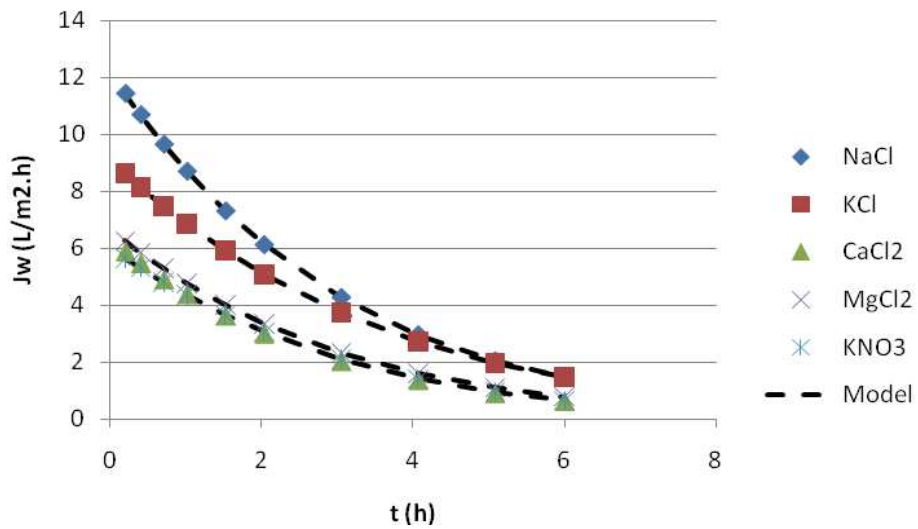
Deneyler sonucunda her bir tuz çözeltisi için belirlenmiş, PAS'tan çekme çözeltisine geçen su hacmi, su ve tuz akıları, sırasıyla Şekil 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8 'da gösterilmiştir.

Şekil 4.4'de görüleceği üzere, en fazla su geçişi, NaCl tuzu ile elde edilmiştir. PAS'ın başlangıç su hacminin yaklaşık dörtte biri 6 saatlik deney sonunda çekme çözeltisine alınmıştır. Ardından sırasıyla KCl, MgCl₂ tuzları yüksek performans göstermişlerdir. KNO₃ ve CaCl₂ gthgtuzları yaklaşık aynı su geçişini sağlamışlardır.

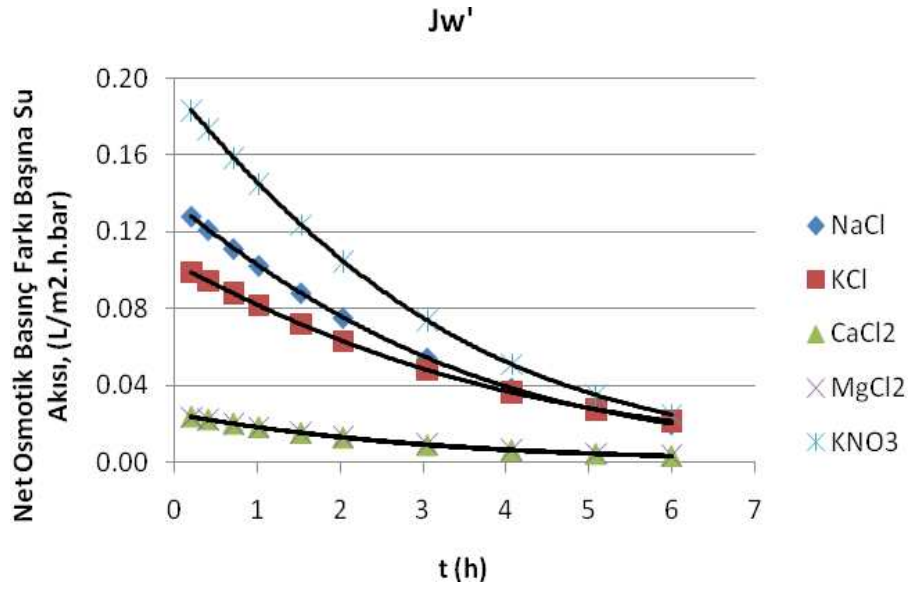


Şekil 4.4. PAS'tan çekme çözeltisine geçen su hacminin zamanla değişimi

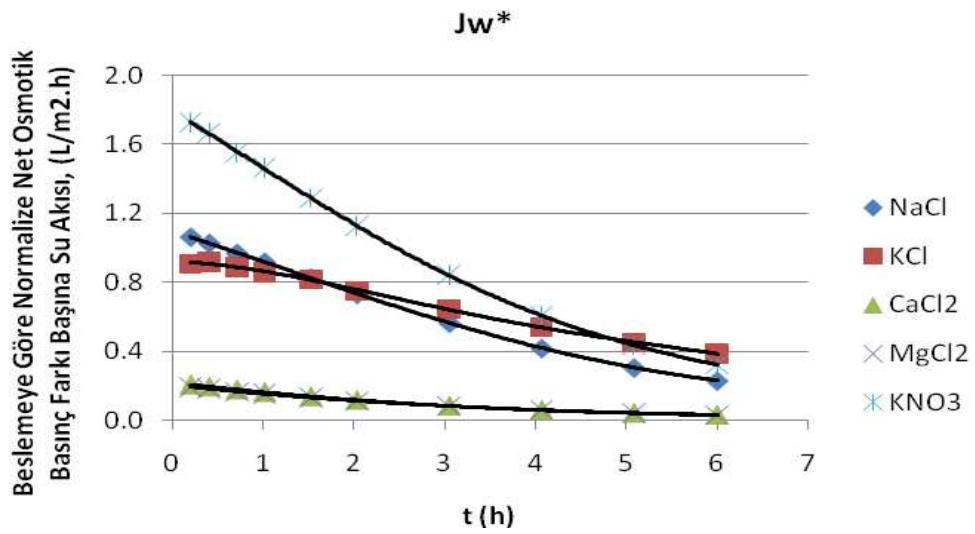
Şekil 4.5. de birim zamanda birim alandan geçen su akısını göstermektedir. En yüksek su akısı NaCl tuzu ile sağlanmış fakat yaklaşık 6 saat sonunda KCl tuzu ile NaCl tuzu ile sağlanan su akısı birbirine eşit olmuştur. KNO_3 ve CaCl_2 tuzları deney sonuna kadar yaklaşık aynı su akısının gerçekleşmesini sağlamışlardır. Deney sonuna doğru ise bu 2 değerlikli tuzlar ile sağlanan su akısı performansı birbirine eşit olmuştur.



Şekil 4.5. Su akısının zamanla değişimi



Şekil 4.6. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi



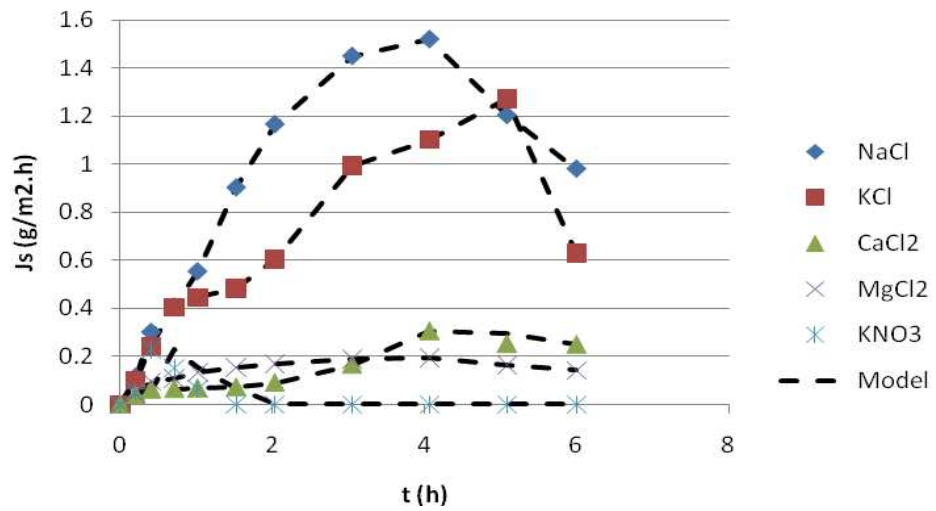
Şekil 4.7. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi

Şekil 4.6 ve 4.7 göstermektedir ki, net osmotik basıncın hem gerçekteki hem de beslemeye göre normalize edilmiş değeri başına en yüksek akı, proseste en düşük su akısı sunmuş olan KNO_3 tuzu ile elde edilmiştir. Ancak KNO_3 tuzunun osmotik

basıncının artan konsantrasyonu ile çok arttırılamaması (bkz. Şekil.3.1); bu tuzun, konsantrasyonunun arttırılması suretiyle proste diğer tuzlardan daha iyi su akısı eldesinde kullanılamayacağı sonucunu ortaya koymaktadır. KNO_3 'ten sonra en yüksek net osmotik basınç farkı başına su akısı, sırasıyla Na ve K tuzları ile elde edilmiştir. Ancak K tuzu, beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısı olarak Na tuzuna kıyasla daha iyi performans göstermiştir. Hem Ca hem de Mg tuzları ise en düşük performansları sergilemiştir.

Şekil 4.8'e dikkat edilirse NaCl proste aynı zamanda diğer tuzlara nazaran en yüksek tuz geçişine sebep olmuştur. KCl tuzunun performansının, NaCl'den daha düşük olmakla birlikte diğer 3 tuza kıyasla daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Tuz türüne bağlı olmaksızın su akılarındaki azalmanın yaklaşık 6 saat civarında kararlı hale geldiği ve tuz akılarının ise FO membranın tuza seçiciliğine bağlı olarak maximum yaparak azaldığı görülmüştür. Maximum noktası NaCl ve KCl için

sırasıyla yaklaşık 4 ve 5 saat olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 2. saatten sonra çekmeden beslemeye hiç KNO_3 geçişi olmadığı tespit edilmiştir. Dikkat çeken bir diğer sonuç ise, tek değerlikli sodyum ve potasyum tuzlarına kıyasla daha yüksek osmotik basınç veren 2 değerlikli iyon içeren klor tuzlarından daha iyi bir tuz geçiş performansı elde edilememesi olmuştur.



Şekil 4.8. Tuz akısının zamanla değişimi

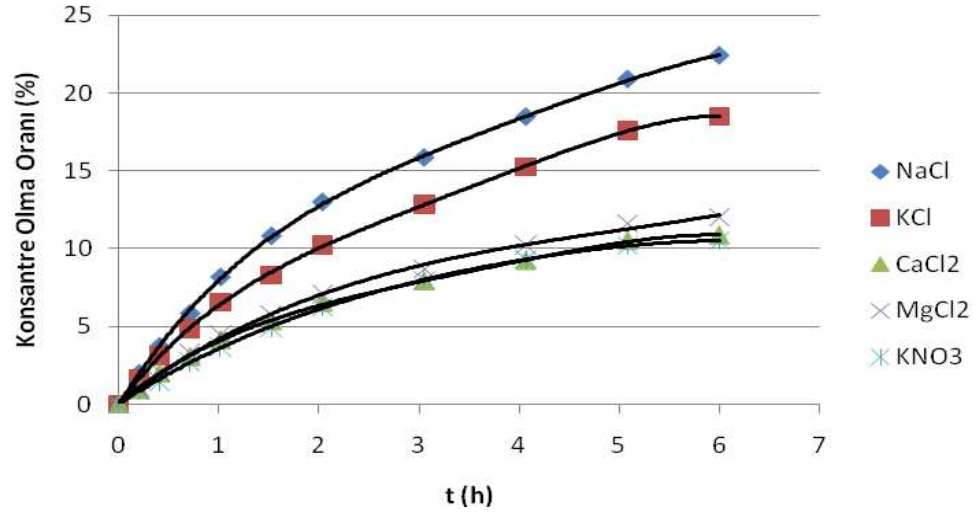
4.1.3. PAS'ın Konsantre Edilmesi

Her bir tuz çözeltisi için elde edilmiş PAS konsantre olma oranı ve toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10'te verilmiştir.

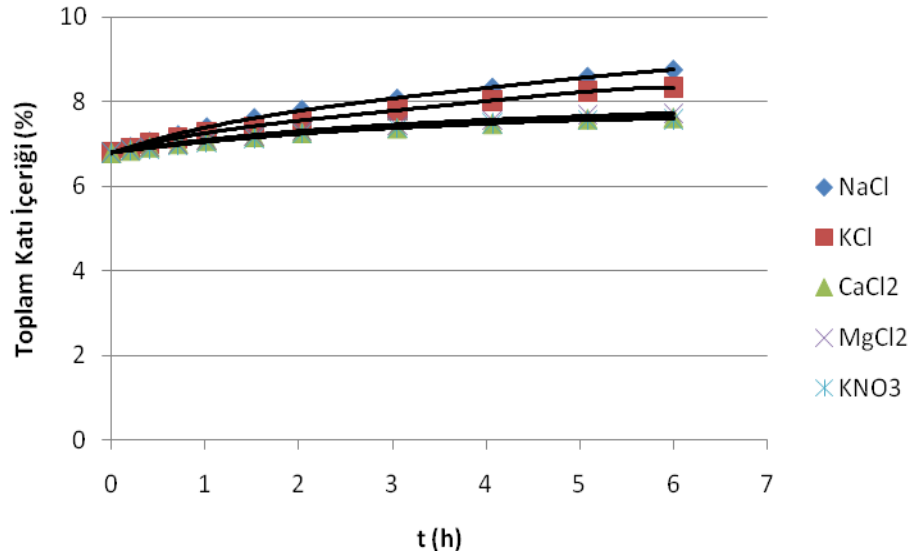
Şekil 4.9'ten görüleceği üzere, NaCl tuzu ile PAS'ın yaklaşık % 23 suyu alınmıştır. Bu oran KCl'de yaklaşık % 18 iken, diğer üç tuz için % 10-12 mertebelerinde kalmıştır.

Şekil 4.10 da PAS 'da zamanla toplam katı içeriğin en çok artış gösterdiği tuz türü tek değerlikli tuzlardan NaCl olmuştur. Daha sonra en çok artış KCl tuzuyla elde edilmiştir. Diğer tuzlarla yapılan çalışmalarda toplam katı içeriği değişimi aşağı yukarı aynı olmuştur. NaCl ile % 6.79 olan katı içeriği çalışılanlar arasında en

yüksek değer olan % 8.75 değerine çıkarılmıştır. En düşük su geçişi sağlamış olan KNO_3 'te bu değer, % 7.59 olmuştur.



Şekil 4.9. PAS konsantre olma oranlarının zamanla değişimi



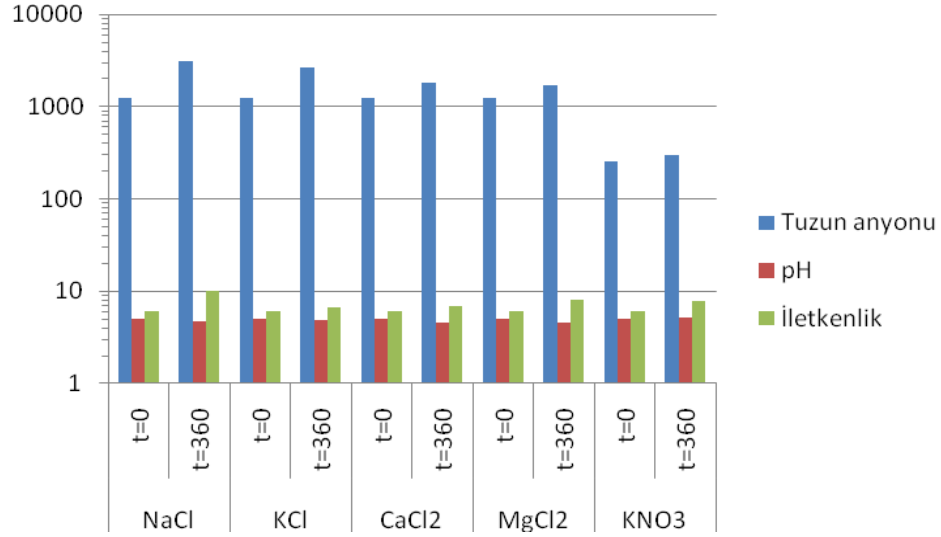
Şekil 4.10. PAS toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimi

4.1.4. Su Kalitesi Analizleri

4.1.4.1. PAS Analizleri

Cl^- ve NO_3^- olarak tuzun anyonu, pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.11’da, azot bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.12’de, fosfor bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.13’de ve çözülmüş KOI ve TOK, TN ve TP değişimleri Şekil 4.14’te gösterilmiştir.

Bunların yanı sıra, PAS’ın konsantre edilmesinin, PAS tozu üretimi noktasında besin içeriği açısından dikkate alınacak PAS’taki kalite değişimleri Şekil 4.15’te verilmiştir.

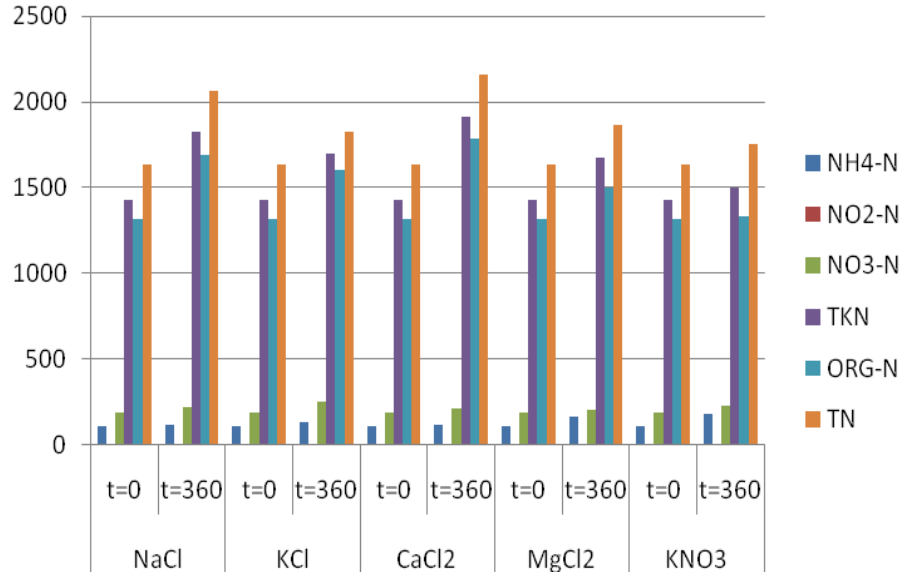


Şekil 4.11. Tuzun anyonu, pH ve iletkenlik değişimleri

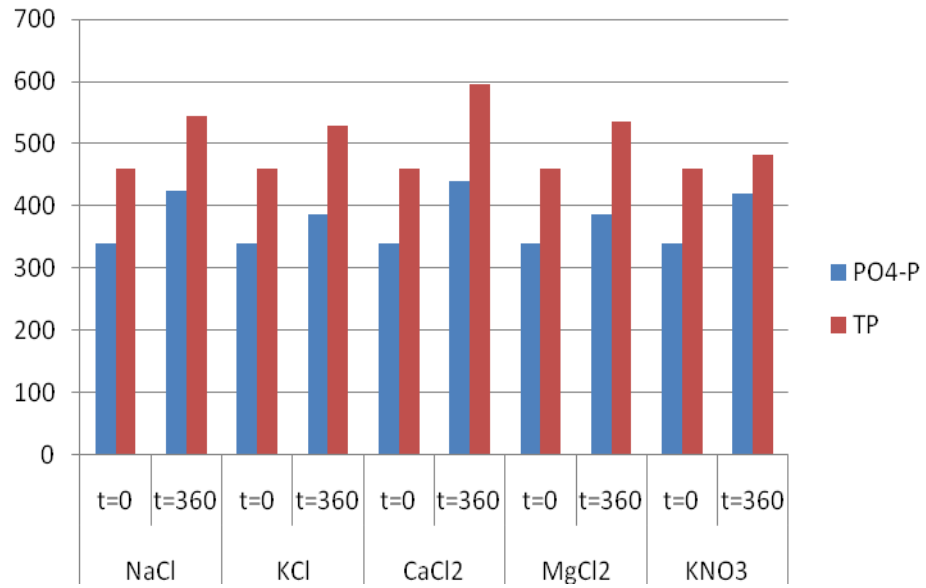
PAS'ın konsantre olduğunun ve PAS'a çekme çözeltisinden tuz geçişinin açık bir göstergesi olarak tuzun anyonu ve iletkenlik değerleri deney sonunda artmıştır.

En çok artış % 62.5 ile NaCl'de en az artış ise % 7.1 ile KCl tuzunda olmuştur. pH değerleri KNO₃ hariç 5'ten 4.5 civarına azalmış, KNO₃'te ise 5.1'e yükselmiştir. NO₃ artışı % 20.9 olmuşken, Cl artışı en çok NaCl tuzunda % 148.7 oranında gerçekleşmiştir.

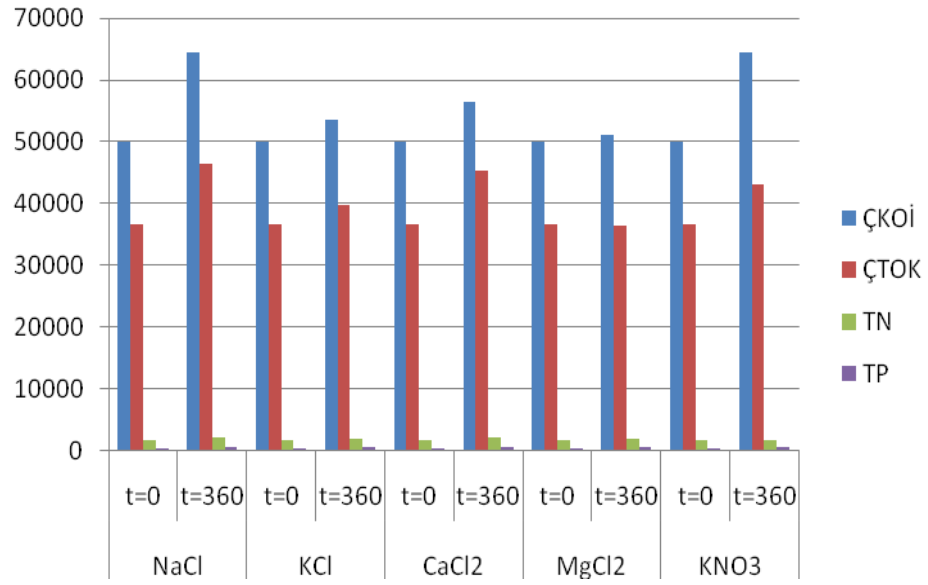
Tuz türlerine bağlı olarak farklı değişim seviyelerine karşılık, PAS'ın konsantre olmasına bağlı olarak azot ve fosfor bileşenlerindeki artışlar da, Şekil 4.12 ve 4.13'den açık bir şekilde görülmektedir. Bu değişik artış seviyelerine rağmen her bir tuz çözeltisi için, toplam azot için organik azot, toplam fosfor için ise ortofosfat PAS'taki başlıca azot ve fosfor bileşeni olarak varlığını sürdürmüştür.



Şekil 4.12. Azot bileşenlerinin değişimleri

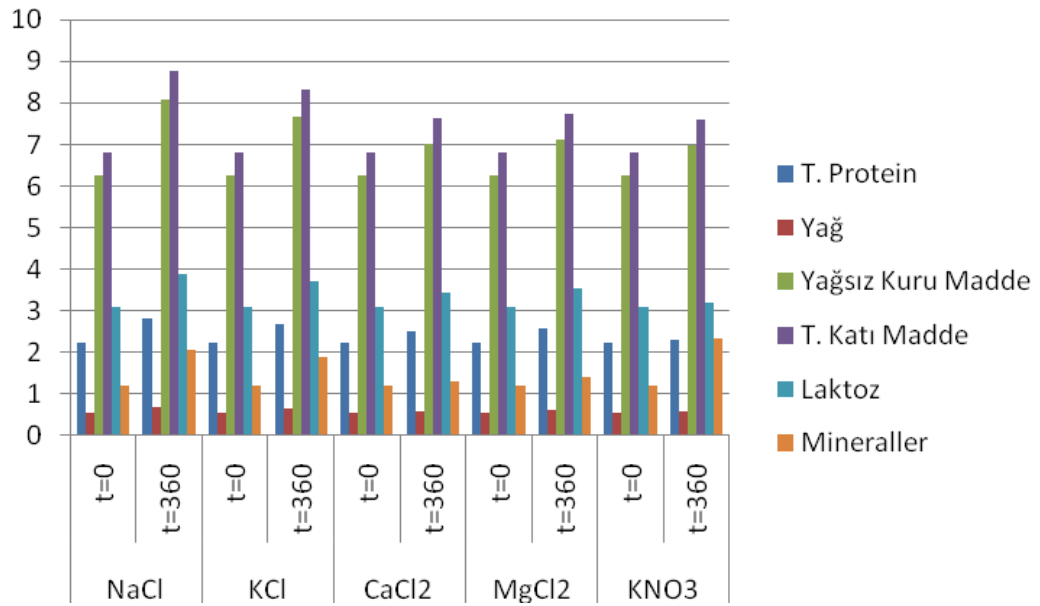


Şekil 4.13. Fosfor bileşenlerinin değişimleri



Şekil 4.14. Çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri

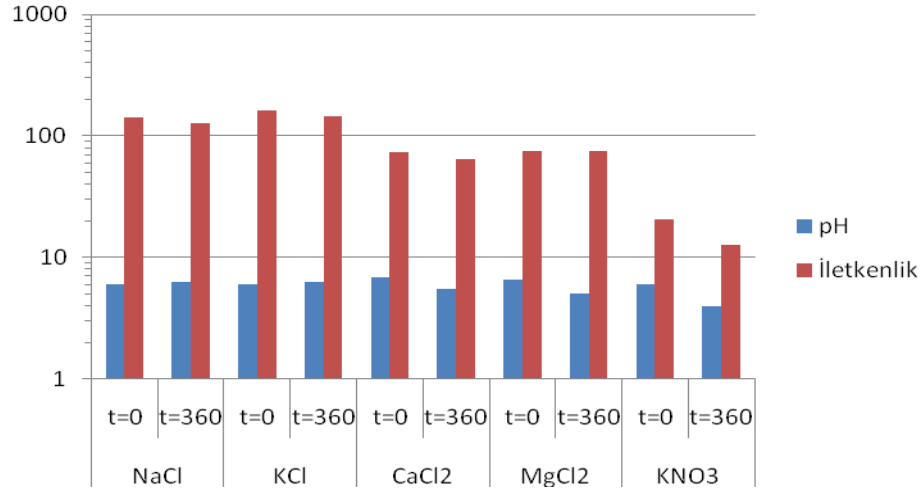
Şekil 4.14’de NaCl ve KNO₃ tuzlarında ÇKOİ yaklaşık 50.000 mg/L değerinden yaklaşık 65.000 mg/L değerlerine ulaşmıştır. TN ve TP değerleri ise ortalama olarak sırasıyla 2000 ve 550 mg/L seviyelerine yükselmiştir.



Şekil 4.15. PAS’taki besin içeriği kalite değişimleri

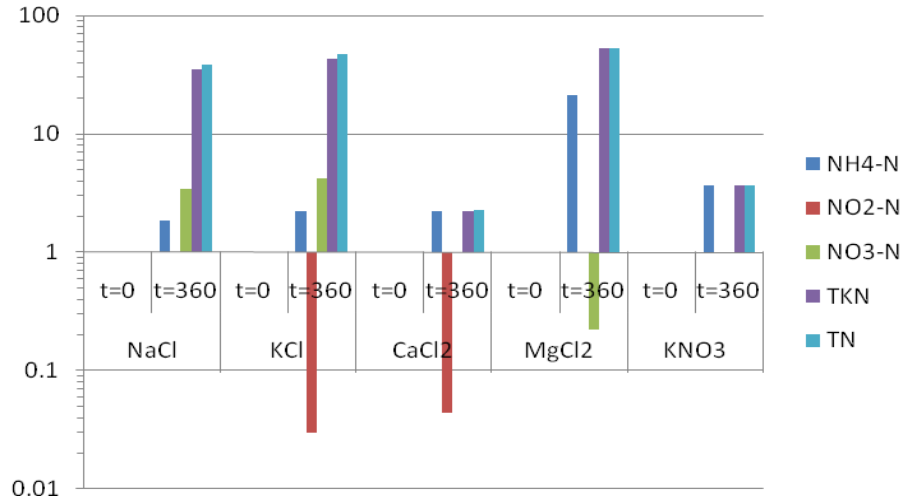
Şekil 4.15 göstermektedir ki, PAS'ın toplam katı içeriği, NaCl tuzu ile ancak % 9'lar civarına çıkarılabilmektedir. PAS'ın % 15-20 katı içeriğine konsantre edildiği Dünya'da yaygın olarak kullanılan UF+RO prosesinin yerine FO prosesinin bir alternatif proses olmasının sağlanması, şu ana kadar elde edilmiş bilgiler ışığında mümkün gözükmemektedir. Bu seviyelerde performans sunan FO prosesinden elde edilecek çekme çözeltisinden, RO prosesi ile su eldesinin de, ekonomik olarak prosesi çok da etkin kılmayacağı ayrıca söylenebilir.

4.1.4.2. Çekme çözeltisi



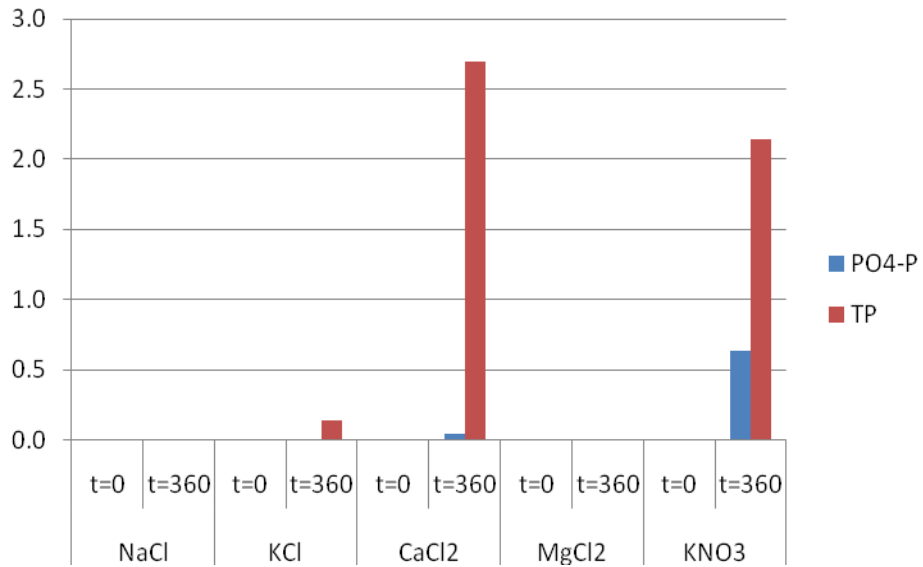
Şekil 4.16. pH ve iletkenlik değişimleri

Şekil 4.16'de, Na ve K tuzlarında çekme çözeltisinin pH değerleri bir miktar artmış, diğer tuzlarda ise azalmıştır. İletkenlik değerlerinde ise Mg tuzunda pek bir değişim gözlenmemekle birlikte, diğer tuz çözeltilerinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.17. Azot bileşenlerinin değişimleri

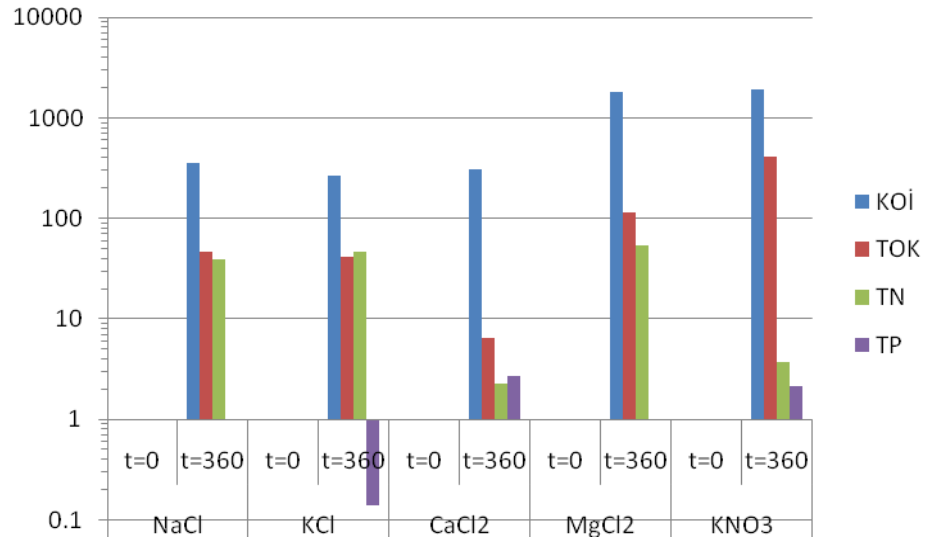
Şekil 4.17’de, azot bileşikler olarak K ve Ca tuzlarında çok düşük miktarlarda nitrit geçişi gözlenmişken, tuz türlerinin tamamı için çekmeye amonyum geçişi olduğu tespit edilmiştir. En yüksek amonyum geçişi 21.1 mg/L ile Mg tuzunda görülmüş, diğer tuz türlerinde bu değer 2-3.7 mg/L arasında kalmıştır.



Şekil 4.18. Fosfor bileşenlerinin değişimleri

Şekil.4.18’de çekme çözeltisinde fosfat değişimi sadece KNO_3 , KCl ve CaCl_2 tuzlarında görülmüştür. Toplam fosfat en çok CaCl_2 ile artış göstermiştir. Ortofosfat en çok KNO_3 tuzu kullanıldığında artış göstermiştir.

CaCl_2 ve KNO_3 tuzlarında hiç nitrat geçişi olmamış, buna karşın diğer üç tuz için nitrat geçiş miktarları 0.2-4.2 mg/L arasında gerçekleşmiştir. CaCl_2 ve KNO_3 tuzları aynı zamanda, çekme çözeltisinde en düşük TKN ve TN değerleri görülmesine imkân sağlamıştır. Buna karşın NaCl , KCl ve MgCl_2 için TKN ve TN geçişleri 35-53 mg/L arasında ve beslemedeki değerlerine kıyasla rölatif olarak daha düşük değerlerde gerçekleşmiştir. Çekme çözeltisine geçen azotun, tuz çözeltisinden bağımsız olarak neredeyse tamamının organik azottan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ortofosfat geçişi sadece CaCl_2 ve KNO_3 tuzlarında görülmüştür. Bununla beraber, Na ve Mg tuzlarında, çekme çözeltisine hiç fosfor geçişi gözlenmemiştir.



Şekil 4.19. Çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri

Çekme çözeltisinde en yüksek KOİ ve TOK değerlerine, yaklaşık 1936 ve 1805 mg KOİ/L ve 417 ve 114 mg TOK/L değerleri ile sırasıyla KNO_3 ve CaCl_2

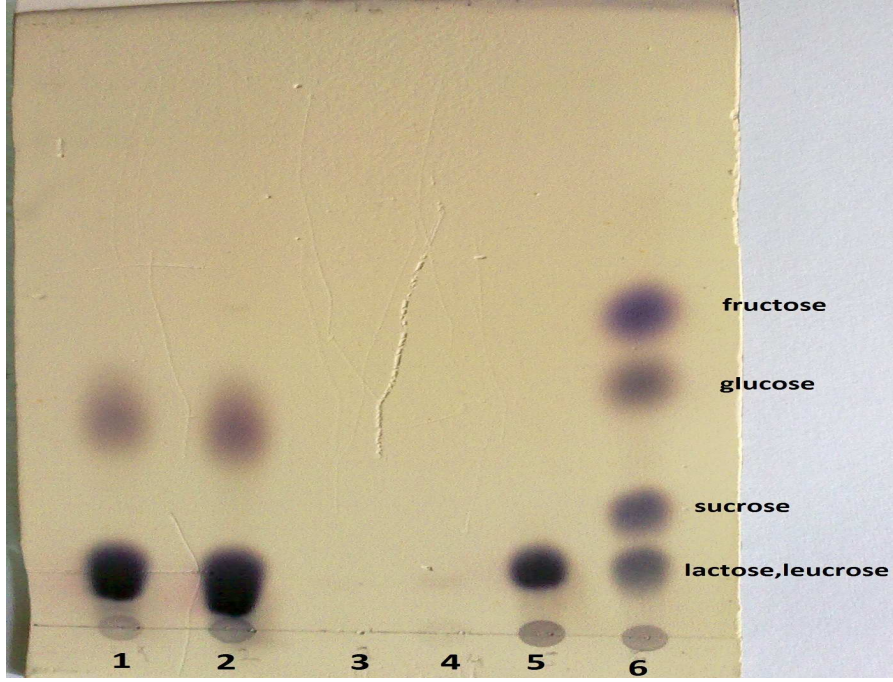
tuzlarında rastlanmıştır. Diğer üç çözeltide KOİ, 265-350 mg/L ve TOK, 6-47 mg/L aralığında kalmıştır.

Çekme çözeltilerine geçen toplam protein ve laktoz miktarlarının belirlenmesinde kullanılacak ölçümü lactostar cihazı ile gerçekleştirilmesi planlanan ölçümlerde, çekme çözeltilerinin yüksek tuz içeriklerinden kaynaklanan girişim etkileri sebebiyle hatalı ölçüm sonuçları elde edilmiş; Bu sebeple de, çekme çözeltilerinde yapılması öngörülen bu analizler gerçekleştirilememiştir. Bu noktada ise, PAS'tan çekme çözeltisine geçen organik kirliliğin şeker ve/veya protein kaynaklı olup olmadığının tespiti yoluna gidilmiştir. Bu amaçla, TLC cihazı kullanılarak, çeşitli şeker türlerinin (laktoz, lökroz, sukroz, glukoz ve fruktoz) deney sonu çekme çözeltisi numunelerinde mevcudiyetleri aranmıştır.

4.2. Şeker Analizleri

NaCl çözeltisi için besleme ve çekmede deney başlangıcı ve sonuna ait şeker analiz sonuçları Şekil 4.20'te gösterilmiştir.

Şekil 4.20'ten görüleceği üzere PAS, şeker içeriği olarak laktoz ve glukoz ihtiva etmektedir. Zira gerçekleştirilen deneylerdeki PAS kalite analizlerinde, önemli bir bileşen olarak laktoz parametresi, her bir deney başlangıcı ve sonunda PAS'ta konsantre edilen laktoz miktarları olarak zaten ölçülmüştür.



Şekil 4.20. NaCl çekme çözeltisi için besleme ve çekme çözeltilerinde TLC ölçüm sonuçları (1-besleme (t=0. dk), 2-besleme (t=360. dk), 3-çekme (t=0. dk), 4-çekme (t=360. dk), 5-laktöz standardı, 6- lökroz, sukroz, glukoz ve fruktoz standardları)

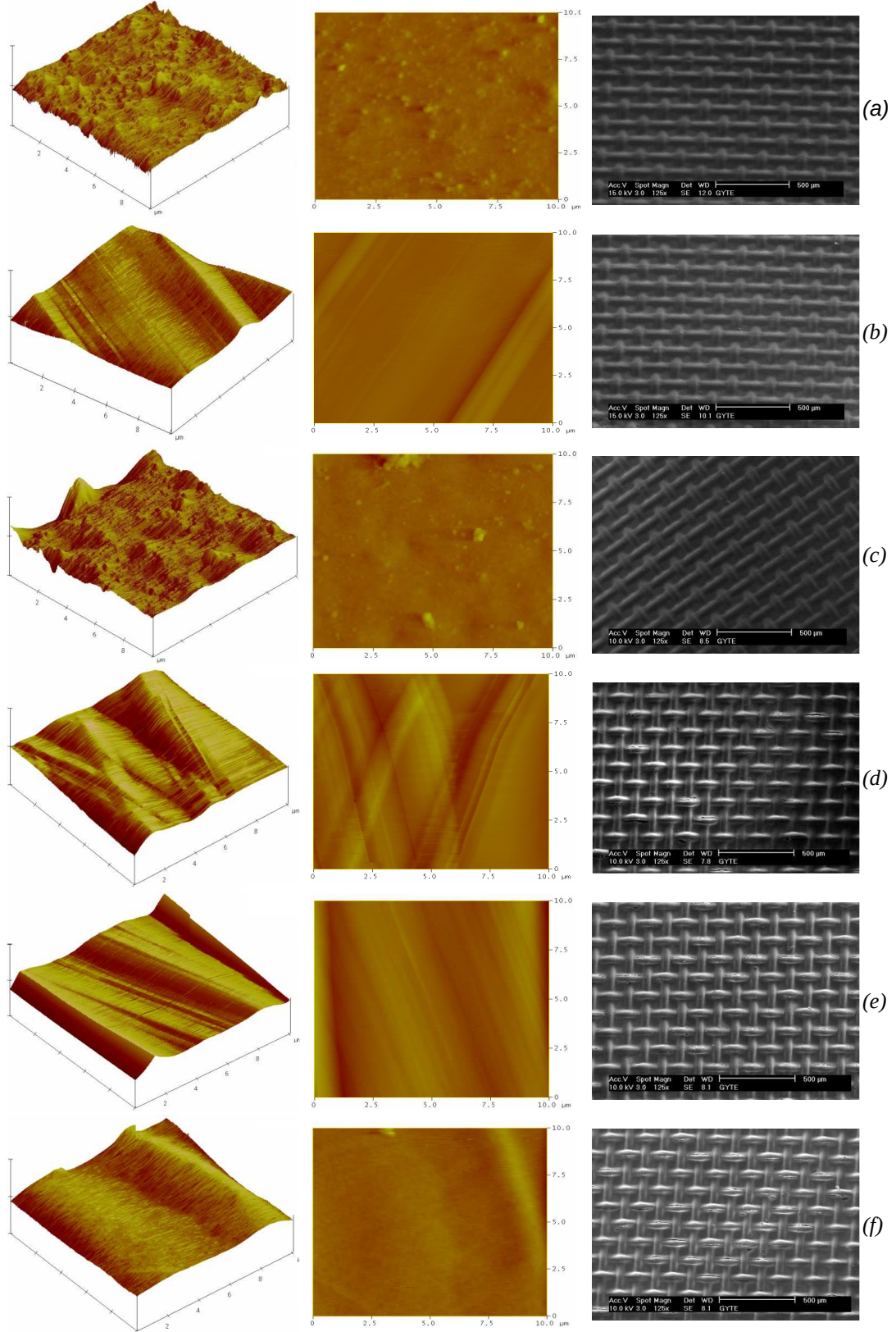
Çekme çözeltisi türüne bağlı olarak 360 dk'lık deney sonunda çekme çözeltilerinden alınan numunelerde yapılmış şeker analiz sonuçlarında tuz çözeltilerinin hiçbirinde, PAS'tan çekme çözeltisine şeker geçişi olmamıştır. Buna göre PAS'tan çekme çözeltisine geçen organik madde muhteviyatı için söylenebilir ki, çekme çözeltisinde görülen organik kirlilik esasen suda çözünmüş halde bulunan düşük moleküler ağırlıklı protein yapıları kaynaklıdır.

4.3. Membran Kirlenmesi

4.3.1. Membran Yüzey Karakterizasyonu

4.3.1.1.AFM, SEM, Temas Açısı

Çekme çözeltisi türüne bağlı olarak FO membranın aktif tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri Şekil 4.21'da verilmiştir. FO membranın aktif tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları (AFM analizleri) ise Çizelge. 4.1'te sunulmuştur.



Şekil 4.21. FO membranının aktif tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri ((a), temiz membran; (b) NaCl; (c) KCl; (d) CaCl₂; (e) MgCl₂; (f) KNO₃)

FO sistemi normal modda çalıştırıldığı için, membran aktif tabakası çekme çözeltisine doğru yerleşmiş konumdadır. Bu anlamda bakıldığında, CaCl_2 , MgCl_2 ve KNO_3 çekme çözeltileri kullanılması halinde, membranın aktif tabakasında SEM görüntülerinden de görülebileceği üzere, membranın bazı yüzey noktalarında küçük açılmalar veya yarıklar oluştuğu görülmüştür. Buna karşılık, bu çözeltiler için diğer ikisine kıyasla, beslemeden çekmeye ne su ne de kirlilik geçişinde anormal farklılıklar tespit edilmemiş, bu açılmaların FO sistemin performansını etkilemediği sonucuna varılmıştır. NaCl ve KCl tuzları kullanıldığında, membran yüzeyinde herhangi bir deformasyon oluşmadığı belirlenmiştir.

Çekme çözeltisi türüne bağlı olarak FO membranın aktif tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri Şekil 4.21’de verilmiştir. FO membranın aktif tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları (AFM analizleri) ise Çizelge. 4.1’te sunulmuştur.

FO sistemi normal modda çalıştırıldığı için, membran aktif tabakası çekme çözeltisine doğru yerleşmiş konumdadır. Bu anlamda bakıldığında, CaCl_2 , MgCl_2 ve KNO_3 çekme çözeltileri kullanılması halinde, membranın aktif tabakasında SEM görüntülerinden de görülebileceği üzere, membranın bazı yüzey noktalarında küçük açılmalar veya yarıklar oluştuğu görülmüştür. Buna karşılık, bu çözeltiler için diğer ikisine kıyasla, beslemeden çekmeye ne su ne de kirlilik geçişinde anormal farklılıklar tespit edilmemiş, bu açılmaların FO sistemin performansını etkilemediği sonucuna varılmıştır. NaCl ve KCl tuzları kullanıldığında, membran yüzeyinde herhangi bir deformasyon oluşmadığı belirlenmiştir.

Membran yüzeyi AFM sonuçları, FO membranın aktif tabakasında farklı kirlenme tabakaları oluşumuna işaret etmektedir. Temas açısı ve AFM sonuçlarına göre, KNO_3 tuzunun aktif tabakada herhangi bir kirlenmeye sebep olmadığı söylenebilir. Buna karşın, en yüksek yüzey kirlenmesinin MgCl_2 tuzunda oluştuğu tespit edilmiştir. İki değerli tuzlar tek değerlilere nazaran aktif tabakada daha fazla kirlenmeye neden olmuştur. Ancak bu tuz ile, aktif tabakanın hidrofobisitesindeki artış kirlenme ile aynı yönde seyretmemiştir. Bununla beraber, en iyi su geçişi sağlayan NaCl tuzunun diğer iki tek değerli tuzlara nazaran aktif tabakada daha çok kirlenme oluşturduğu belirlenmiştir. KCl tuzu, aktif tabakanın hidrofobisitesini en çok arttıran tuz türü olmuştur.

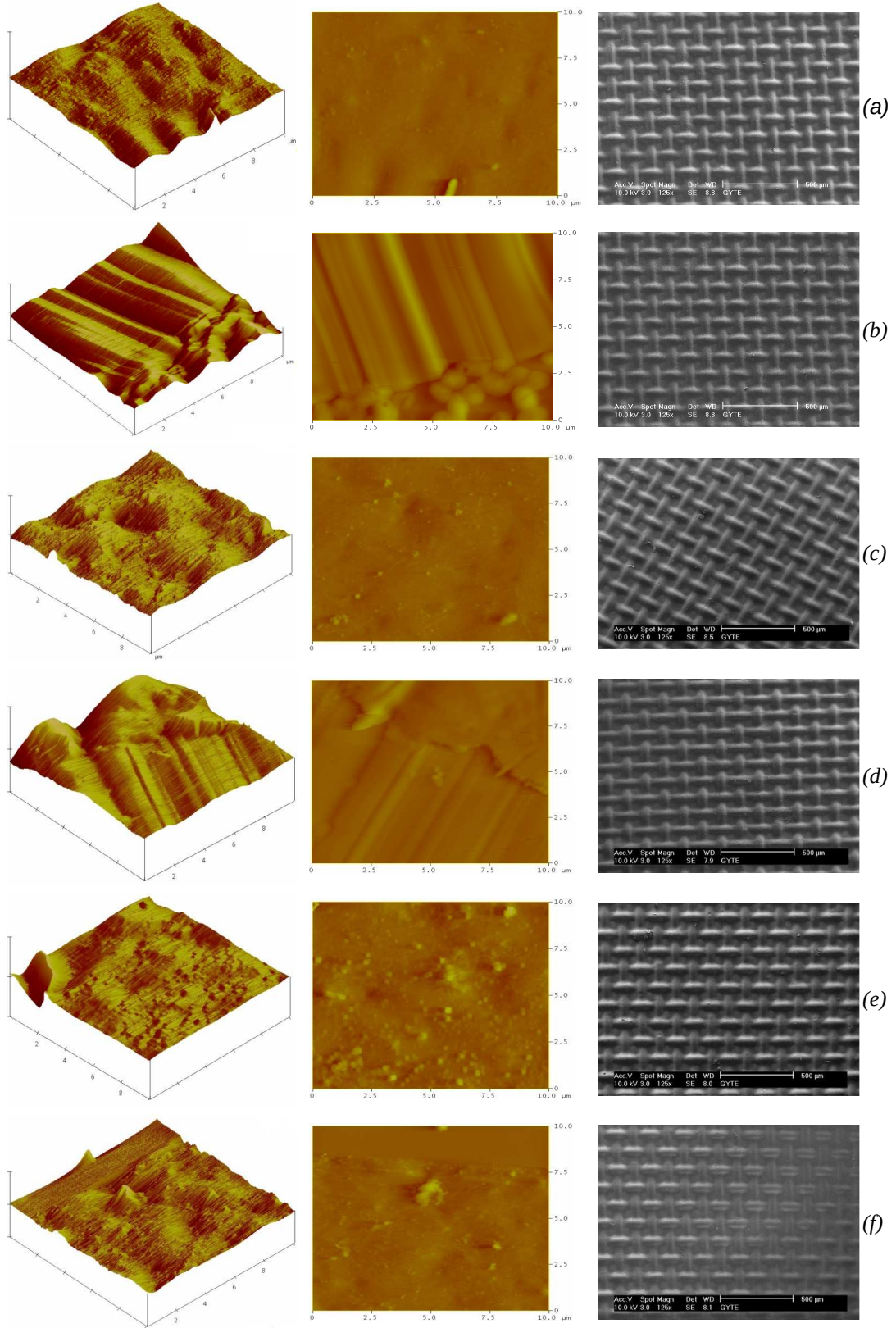
Çizelge 4.1. FO membranının aktif tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları

Çekme çözeltisi	Temas açısı, $\theta(^{\circ})$		Yüzey pürüzlülüğü (nm) ^a		
	ort.	std. sapma	R_A	R_{RMSE}	R_Z
Temiz membran	67.9	10.7	2.2	3.4	12.5
NaCl	71.4	6.0	20.8	28.9	84.8
KCl	82.0	2.6	3.5	4.9	21.1
CaCl ₂	72.0	4.1	63.8	77.4	181.9
MgCl ₂	77.7	1.7	50.7	63.3	233.0
KNO ₃	69.2	4.7	2.2	2.9	7.3

^a R_A : Ortalama pürüzlülük, R_{RMSE} : Pürüzlülük değerleri ortalaması için ortalama hata kareleri toplamı kökü ve R_Z : En yüksek ve en düşük beş noktanın yükseklik farkı.

Çizelgedeki sonuçlar göstermiştir ki, temas açısı ölçümleri yüzeyin hidrofobisitesi ile ilgili doğrudan bir bilgi sağlıyor olmakla birlikte, yüzeydeki kirlenmeler hakkında kesin bilgi elde edilmesine imkân sağlamamaktadır. FO sisteminde, membran kirlenmesinin değerlendirilmesi bakımından AFM sonuçlarının, hem temas açısı hem de SEM sonuçlarına nazaran çok daha kesin ve açıklayıcı bilgiler sunduğu anlaşılmaktadır.

Çekme çözeltisi türüne bağlı olarak FO membranının destek tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri Şekil 4.22’de verilmiştir. FO membranının destek tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları (AFM analizleri) ise Çizelge. 4.2’da sunulmuştur.



Şekil 4.22. FO membranin destek tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri ((a), temiz membran; (b) NaCl; (c) KCl; (d) CaCl₂; (e) MgCl₂; (f) KNO₃)

Çizelge 4.2. FO membranının destek tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları

Çekme çözeltisi	Temas açısı, θ ($^{\circ}$)		Yüzey pürüzlülüğü (nm)		
	ort.	std. sapma	R_A	R_{RMSE}	R_Z
Temiz membran	93.5	4.0	2.8	3.6	12.8
NaCl	80.8	2.7	55.0	7.7	197.2
KCl	85.5	0.2	3.6	5.5	21.9
CaCl ₂	73.3	1.4	18.0	23.8	79.3
MgCl ₂	79.5	2.1	8.8	11.7	40.7
KNO ₃	73.7	8.3	4.6	5.9	20.9

Normal modda destek tabakası, besleme çözeltisi veya PAS ile temas halindedir. FO membranının destek tabakası yüzeyinde PAS ile temas halinde olunmasına karşın, bu tabaka yüzeyinde, aktif tabakadaki gibi deformasyonlarla karşılaşılmamıştır. Bununla beraber, bu yüzeydeki kirlenmenin, PAS'ın katı içeriği sebebiyle ilişkili olarak SEM ile doğrudan gözlemlenebilmesi mümkün olmuştur.

Membran destek yüzeyi AFM sonuçları, PAS ile temas halinde olmasına karşılık, FO membranının aktif tabakasındaki gibi tuz türü ile değişen farklı kirlenme tabakaları oluşumuna işaret etmektedir. Bu yüzeyde, Na ve K tuzları, çekmeye daha fazla su geçişlerine imkân sağlamış olmaları sebebiyle, diğer tuzlara nazaran yüzey

hidrofobisitesinin daha yüksek kalmasına neden olmuştur. Diğer üç tuzda ise hidrofobisite rölatif olarak daha düşük değerlerde kalmıştır.

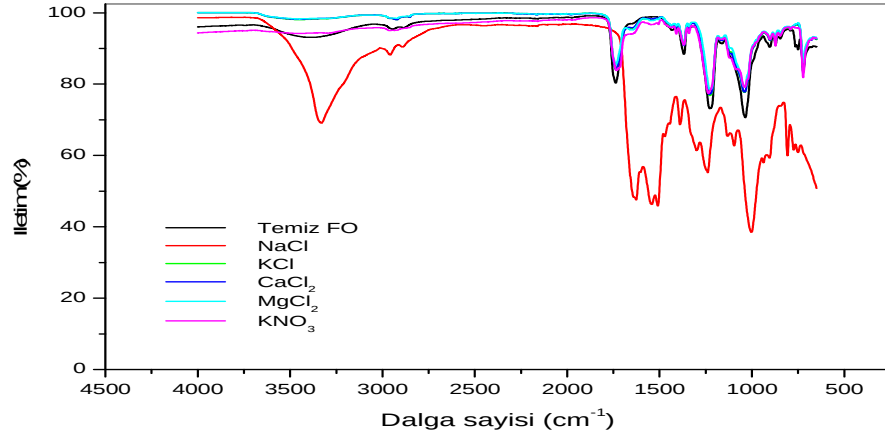
Yüzeyde en çok kirlenme, NaCl tuzu kullanılması durumunda ortaya çıkmıştır. Buna karşılık hidrofobisiteyi en çok arttıran KCl tuzu, yüzeyde aynı yönde bir

kirlenme artışı gözlenmesine sebep olmamış, hatta en az kirlenmiş destek tabakası yüzeyi bu tuz türü ile elde edilmiştir. İki değerli tuzlar, NaCl tuzundan sonra destek yüzeyindeki en çok kirlenme oluşumunu ortaya çıkarmıştır.

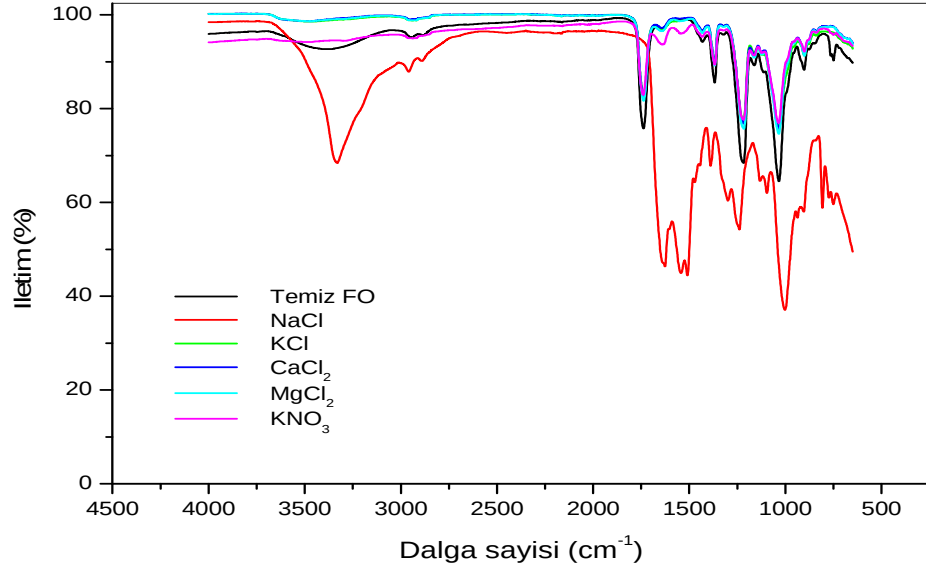
Tuz türüne bağlı olarak çalışılmış FO membranların aktif ve destek tabakalarında membran kirlenmesinin değerlendirilmesi için yapılan AFM, SEM ve temas açısı analiz sonuçları göstermektedir ki; kesin ve kıyaslanabilir bir membran kirlenmesi değerlendirilmesi için temel ölçüt, AFM analiz yöntemi ile elde edilen sonuçlardan sağlanabilmektedir. Temas açısı ölçümleri yüzeydeki kirlenme seviyesi hakkında değerlendirilebilir bir ölçü sunmamakta, SEM ölçümleri ise sadece görsel olarak besleme çözeltisi tarafına bakan yüzey üzerinde toplanan katı parçacıklar hakkında ve membran kirlenmesi ile birebir ilişkilendirilemez görsel ve genel bilgiler sunmaktadır.

4.3.1.2. FTIR

Temiz ve çalışılmış FO membranların aktif ve destek tabakalarının FTIR analiz sonuçları, sırasıyla Şekil 4.23 ve 4.24’da verilmiştir.



Şekil 4.23. FO membranının aktif tabakasına ait FTIR sonuçları

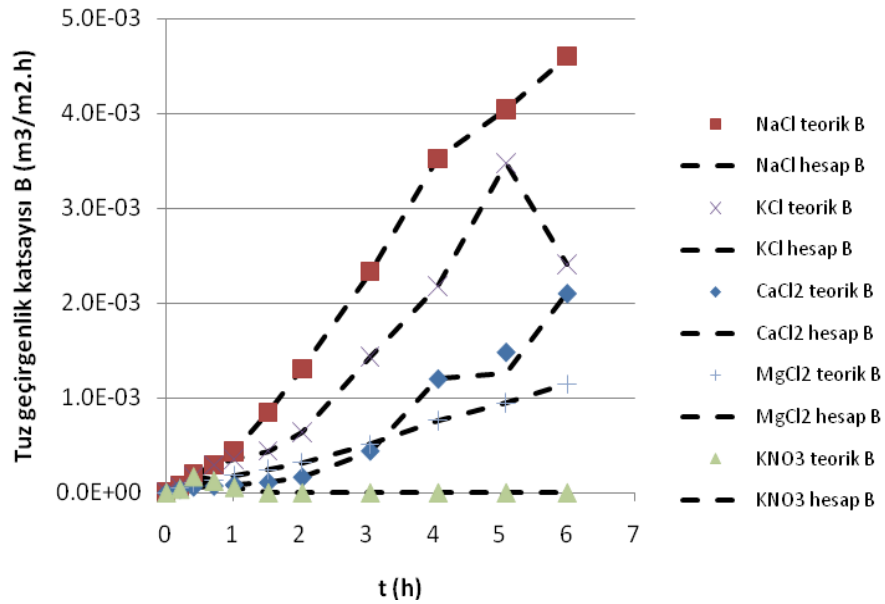


Şekil 4.24. FO membranının destek tabakasına ait FTIR sonuçları

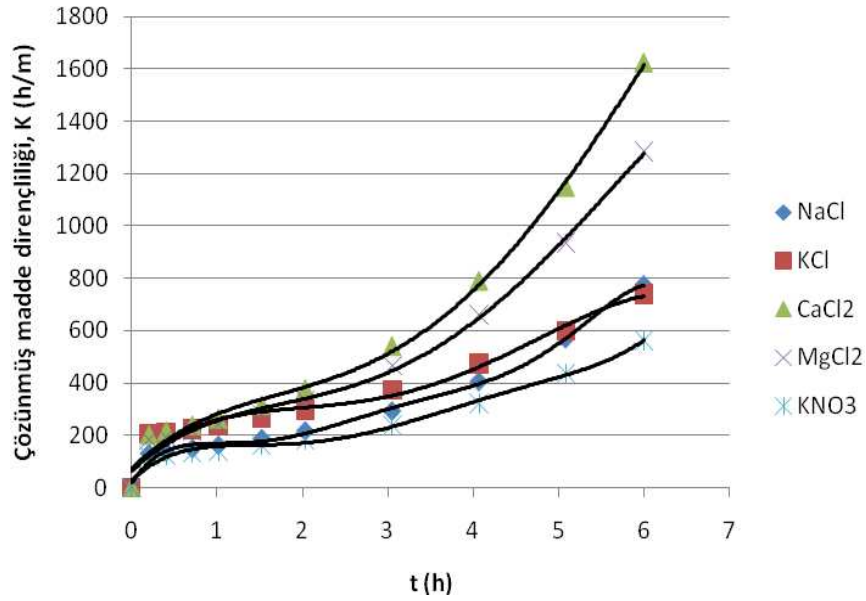
Temiz ve kirlenmiş FO membranların FTIR spektroskopisinde, 1730–1745 cm^{-1} 'de karboksilik asitten kaynaklanan C=O grubuna ait gerilme, 1370–1390 cm^{-1} 'de CH_3 deformasyonuna ait düzlem dışı eğilme, 1235–1245 cm^{-1} 'de C-O grubuna ait gerilme, 1040–1100 cm^{-1} 'de karboksilik asitten kaynaklanan O-C grubuna ait gerilme veya C-N grubuna ait amin olabilir. 880–995 cm^{-1} 'de ise =C-H & =CH₂ düzlem dışı eğilmesi görülmektedir. FTIR analizlerinden görüldüğü gibi gerek farklı çekme türlerinde sadece 2 M NaCl piki hem aktif hem destek tabakada diğer türler ve temiz membrana ait piklerden daha fark edilir bir seviyede çıkmıştır. Çekme türü karşılaştırıldığında NaCl kullanıldığı durumda bazı bantların yoğunluğu ve geçirgenliği temiz membrana ve diğer tuz türleri nazaran daha düşük çıkmıştır. NaCl çekme çözeltisi kullanıldığında 1500–1560 cm^{-1} 'de N-H (2-amide) ve 1630–1695 cm^{-1} 'de C=O (amide I band) görülmektedir. Bu piklerin oldukça belirgin çıkması nedeniyle çekme çözeltisindeki NaCl'nin diğer tuzlara göre her iki membran tabakası ile daha fazla etkileşime girdiği söylenebilir.

4.3.2. Modelleme

Tuz geçirgenlik katsayısı ve çözünmüş madde dirençliliğinin her bir tuz çözeltisi için zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.25 ve 4.26’de gösterilmiştir. Şekil 4.25 ve 4.26’ye göre, en yüksek tuz akısı vermiş olan NaCl tuzu için (Şekil 4.1), membran içerisindeki çözünmüş iyonlar toplamından gelen iç konsantrasyon polarizasyon direncinin en yüksek olmadığı anlaşılmaktadır. Buna karşın, tuz geçirgenlik katsayısı, çalışılanlar arasında en yüksek seviyeyi işaret etmektedir. Bir başka deyişle, rölatif olarak bu tuz ile beslemeye en yüksek tuz geçiş akısına karşılık, membran içerisinde su ve tuz geçişleri açısından rölatif olarak daha düşük kirlenme olayı meydana gelmektedir. En düşük su akılarından birini ve en düşük tuz akısını vermiş olan nitrat tuzu, beslemeye tuz geçişinin yaklaşık 2. saatte sıfıra düşmüş olmasına rağmen, membran içerisindeki en az kirlenmeyi meydana getirmiştir. İkinci en yüksek tuz akısı vermiş olan KCl tuzu da, ikinci en yüksek iç kirlenme direncini ve tuz geçirgenlik katsayısını vermiştir.



Şekil 4.25. Tuz geçirgenlik katsayısının zamanla değişimi



Şekil 4.26. Çözünmüş madde dirençliliğinin zamanla değişimi

Burada dikkat çeken husus ise, üçüncü en yüksek tuz akısını vermiş olan iki değerlikli tuzlardan Ca tuzunun, bununla özdeş olarak üçüncü en yüksek tuz geçirgenlik katsayısına sahip olmasına rağmen, membran içerisindeki en yüksek kirlenme direnci etkisini oluşturmuş olmasıdır. Benzer etki, diğer iki değerli tuz çözeltisi olan Mg tuzu için de geçerlidir. Buna göre söylenebilir ki, çekmedeki tuz katyonunun artan iyon yükü, membranın tuz geçiş akısı ve tuz geçirgenliğini çok arttırmamasına rağmen, membran içerisindeki kirlenmede önemli artışlara sebep olmaktadır.

Çalışmanın ilk adımında gerçekleştirilen uygun çekme çözeltisi türünün tespiti için yapılmış deneylere ait sonuçlar göstermiştir ki; diğer çalışılmış tuz çözeltilerine nazaran NaCl, FO prosesi kullanılarak PAS'ın konsantre edilmesi suretiyle PAS tozu eldesi ve su geri kazanımında, prosesin daha etkin olarak işletilebilmesine mümkün sağlayabilecek en uygun tuz türüdür.

4.4. Performans Ve Kirlenme İlişkisi

Çizelge 4. 3 Performans ve kirlenme sonuçları

Çekme çözeltisi	Performans sonuçları										Kirlenme sonuçları	
	Osmotik basınç			akı				konsantrasyon			B ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$)	K ($h\ m^{-1}$)
	$\Delta\pi_{net}$ (bar)	$\pi_{d,w}$ (bar)	$\Delta\pi_{eff}$ (bar)	J_w ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$)	J_w' ($L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$)	J_w^* ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$)	J_s ($g\ m^{-2}\ h^{-1}$)	V (mL)	<i>konsantr</i> olma oranı (%)	Toplam katı içeriği (%)		
NaCl	73.7	6,4	0.18	1.46	0.0199	0,23	0.98	448	22.4	8.85	4.60	773
KCl	69.5	3,8	0.17	1.47	0.0212	0,39	0.63	370	18.5	8.22	2.41	738
CaCl ₂	226.6	22,7	0.08	0.64	0.0028	0,03	0.25	217	10.9	7.61	2.10	1623
MgCl ₂	245.8	25,7	0.10	0.78	0.0032	0,03	0.14	240	12.0	7.69	1.15	1283
KNO ₃	26.5	2,0	0.07	0.65	0.0246	0,32	0.0001	210	10.5	7.65	0.0006	563

Çizelgedeki net osmotik basınçlara ($\Delta\pi_{ne}$) bakıldığında en yüksek değerler $MgCl_2$ ve $CaCl_2$ tuzlarında elde edilmiştir. NaCl ve KCl tuzlarının net osmotik basınçları birbirine yakın çıkmıştır. Elde edilen bu basınçlar normalize edildiğinde en yüksek değer NaCl tuzunda elde edilmiştir. En küçük normalize değer ise KNO_3 tuzunda elde edilmiştir.

Çizelgede bulunan farklı tuz çözeltilerine karşılık elde edilen su akılarına (J_w) bakıldığında en yüksek değer KCl tuzuyla elde edilmiştir. En küçük su akısı $CaCl_2$ tuzunda elde edilmiştir.

Net osmotik basınç farkı başına en yüksek su akısı (J_w') KNO_3 tuzu ile elde edilmiştir. Beslemeye göre net osmotik basınç farkı başına su akı (J_w^*) en yüksek olan KCl tuzu olmuştur. Su akılarına (J_s) bakıldığında 2 değerlikli tuzlar tek değerlikli tuzlara göre daha yüksek basınç vermelerine rağmen su geçiş performansları daha iyi değildir. PAS'tan çekme çözeltisine en fazla suyun geçişini sağlayan tuz çözelti NaCl olmuştur. Toplam katı içeriği ve konsantre olma oranı en yüksek NaCl çözeltisiyle elde edilmiştir. 2 değerlikli tuzlar tek değerlikli tuzlara göre daha düşük performans sergilemişlerdir. Tuz geçirgenliğini ve iç konsantrasyon polarizasyonu dirençliliğini birlikte karşılaştırdığımızda çekme çözeltisinde artan kation yükü tuz geçirgenliğini fazla artırmamasına rağmen membran kirlenmelerinde önemli artışlara sebep olmuştur. KNO_3 tuzu en az kirlenmeye rağmen en düşük geçirgenlik katsayısına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5'deki veriler kullanılarak performans ve kirlenme arasında lineer olmayan ilişkiler eşitlik 12 ve 13'de ($\Delta\pi_{net}$, J_w and J_s) elde edilmiştir. Eşitlik 14 ve 15'de tahmini standart hata (s), korelasyon (r^2) ve düzeltilmiş korelasyon (r^2_{adj}) değerleri de verilmiştir. Bu eşitlikler, peynir altı suyu işleme için membran kirlenme ve süreç performans eldeleri tüm zamana bağlı veri kümesi için zamandan bağımsız olarak birbirleri ile açıkça ilişkili olabilir.

$$[K] = (703.4) \cdot [\Delta\pi_{net}]^{-0.105} \cdot [J_w]^{-0.923} \cdot [J_s]^{0.105} \quad (S=6.6; r^2=0.999; r^2_{adj}=0.999) \quad (12)$$

$$[K] = (146.5) \cdot [\Delta\pi_{eff}]^{-0.844} \cdot [J_w^*]^{0.050} \cdot [B]^{0.112} \quad (S=31.60; r^2=0.998; r^2_{adj}=0.994) \quad (13)$$

$$[K] = (678.5) \cdot [\Delta\pi_{net}]^{-0.108} \cdot [J_w]^{-0.888} \cdot [J_s]^{0.094} \quad (S=33.840; r^2=0.989; r^2_{adj}=0.989) \quad (14)$$

$$[K] = (338.3) \cdot [\Delta\pi_{eff}]^{-0.730} \cdot [J_w^*]^{0.078} \cdot [B]^{0.094} \quad (S=35.6; r^2=0.990; r^2_{adj}=0.990) \quad (15)$$

SONUÇ VE ÖNERİLER

PAS herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılabileceği gibi, kurutma, konsantre etme veya mayalanma (fermantasyon) yoluyla ya da ileri teknolojilerden yararlanılarak birçok alanda çok çeşitli ürünlerin üretiminde kullanılabilecek süt endüstrisinin bir yan ürünüdür. Herhangi bir arıtma tabi tutulmadan çevreye bırakılması durumunda çevre kirlenmesine sebep olacak aynı zamanda değerli bileşenlere sahip olmasından dolayı ekonomik bir zarara sebep olacaktır. İşte bu zararları ortadan kaldırmak ve maliyeti düşürecek şekilde içerdiği değerli bileşenlerden en yüksek seviyede faydalanmak düşüncesiyle ileri osmoz prosesi bir ön artma prosesi olarak kullanılmıştır. İleri osmoz RO, UF, NF, MF proseslerine göre birçok avantajlara sahip olduğundan tercih edilmiştir. Çünkü ileri osmozda membran kirlenmesi azdır, besleme çözeltisi geniş aralıklarda kullanılabilir, enerji kullanımı , tesisin kurulum maliyeti düşüktür.

Bu çalışmanın neticesinde membran türü, proses işletim modu (normal ve ters mod), çapraz akış hızı ve sıcaklık parametreleri ile mikrofiltrasyonla ön arıtma yapılmasının, FO proses performansını ne yönde etkileyeceğini araştırılarak prosesin PAS susuzlaştırılmasında kullanılan UF/RO kombinasyonuna alternatif olarak kullanılıp kullanılmayacağının belirlenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Yiğit N, Peyniraltı suyundan sürekli sistemde biyogaz üretimi için en uygun koşulların belirlenmesi, **Gazi Üniversitesi, Ankara**, (2007)
2. Işık, F., “Peyniraltı sularının yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktörü ile arıtılabilirliği”, Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 16 (1999).
3. . Pala, A., Sponza, D., “Bir süt endüstrisi atık sularının karakterizasyonu ve arıtma sisteminin incelenmesi”, **İTÜ 4. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu 94**, İstanbul, 55-65 (1994).
4. Yenigün, O., Mutlutürk, G., “Peyniraltı suyu atık giderimi ve peyniraltı suyundan biyogaz eldesi”, **Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu**, İstanbul, 536-549 (1991).
5. Siso, G.M.I., “The biotechnological utilization of cheese whey: a review”, **Bioresearch Technology**, 57: 1-11 (1996).
6. Kalyuzhnyi, S.V., Martinez, E.P., Martinez, J.R., “Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and pilot UASBreactors”, **Bioresearch Technology**, 60: 59-65 (1997).
7. Otlı, B., “Peyniraltı suyu ve alkol fabrikası atık sularının arıtımı ve değerlendirilmesi”, Yüksek lisans tezi, **İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Malatya, 5-6 (2002).
8. Aktaş, N., “Akışkan yatak biyofilm reaktörde (AYBR) peyniraltı atık suyunun arıtılması ve sistem performansının modellenmesi”, Doktora Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 12-21 (2003)
9. Mawson, A.J., “Bioconversions for whey utilization and waste abatement”, **Bioresearch Technology**, 47: 195-203 (1994).
10. Farizoğlu, B., “Peyniraltı sularının membran filtrasyonlu püskürtme çevrimli biyoreaktörde arıtımı”, Doktora tezi, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum, 4-9 (2003).
11. Kurt, A., “Süt Teknolojisi”, **Atatürk Üniversitesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü Yayınları**, Erzurum, 353 (1996).
- 11 Ergüder, T.H., Tezel, U., Güven, E., Demirer, G.N., “Anaerobic

- biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors”, *Waste Management*, 21: 643-650 (2001).
- 12 Malaspina, F., Cellamare, C.M., Tilche, A., “Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor”, *Bioresearch Technology*, 55: 131-139 (1996).
 - 13 Evans L.R. Forward osmosis: A new approach to water purification and desalination. *Sandia Report*. New Mexico 2006.
 - 14 Mutlutürk, G., “Peyniraltı suyu atık giderimi ve peyniraltı suyundan biyogaz eldesi”, *Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu*, İstanbul, 536-549 (1991).
 - 15 Siso, G.M.I., “The biotechnological utilization of cheese whey: a review”, *Bioresearch Technology*, 57: 1-11 (1996).
 - 16 Bayram, T, Sut serumu proteinlerinin peynir altı suyundan elde edilmesi, Yüksek lisan tezi, *Marmara üniversitesi sağlık bilimleri estitüsü, istanbul*(2007)
 - 17 Childress A.E., Elimelech M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science*. 281 (2006) 70-87.
 - 18 Poompavai, S., “Treatment of different industry wastewaters”, MPhil thesis, *Pondicherry University*, Pondicherry, 103 (2002).
 - 19 Gupta, P.R., “Dairy India 5th ed.”, *National Dairy Development Board*, Anand, 345 (1997).
 - 20 Amasamy, E.V., Gajalakshmi, S., Sanjeevi, R., Jithesh, M.N., Abbasi, S.A., “Feasibility studies on the treatment of dairy wastewaters with upflow anaerobic sludge blanket reactors”, *Bio.Tech.*, 93: 209-212 (2004).
 - 21 Franklin, R.J., “Full scale experience with anaerobic treatment wastewater”, *Water Sci.Technol.*, 44(8): 1-6 (2001).
 - 22 Garcia-Castello, Jeffrey R. McCutcheon, Dewatering press liquor derived from orange production by forward osmosis, *Journal of Membrane Science* 372 (2011) 97–101
 - 23 Leitao, R.C., Haandel, A.C., Zeeman, G., Lettinga, G., “The effects of

- operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review'', **Bio.Tech.**, 5: 1-14 (2005).
- 24 Singh, R. Hybrid Membrane Systems for Water Purification: **Technology, Systems Design and Operations. Elsevier Science & Technology Boks**, January 2006.
 - 25 Koyuncu, İ., Membran Teknolojisinin Çevre Mühendisliğinde Kullanım Potansiyeli ve Ters Osmoz ile Amonyum İyonu Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, **İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul. 1997.
 - 26 Harmsen D., de Korte K.F., Ruiken C.J., Qin Jian-Jun, Oo H., Wessels L.P. Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge. **Journal of Membrane Science**. 319 (2008) 158–168.
 - 27 Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology, 2nd Edition, Kluwer **Academic Publisher**1996.
 - 28 K.K. Sirkar, Nanofiltration studies of large organic microsolute in methanol solutions, J. **Membr. Sci.** 170 (2000) 159–172.
 - 29 Kural, E., Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları ile Geri Kazanımı ve Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, **İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul. 2000.
 - 30 Wang K.Y., Chung T.S., Qin J.J. Polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes applied in forward osmosis process. **Journal of Membrane Science** 300 (2007) 6–12.
 - 31 Holloway R.W., Childress A.E., Dennett K.E., Cath T.Y. Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate. **Water Research**. 47 (2007) 4005-4014.
 - 32 Cath Y.T., Childress A.E., Elimelech M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**. 281 (2006) 70-87.

- 33 Tan C.H. and Ng H.Y. Modified models to predict flux behavior in forward osmosis in consideration of external and internal concentration polarizations. *Journal of Membrane Science* 324 (2008) 209–219.
- 34 McCutcheon J.R. and McGinnis R.L., Elimelech Menachem. A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process. *Desalination*. 174 (2005) 1-11.
- 35 Miller J.E. and Evans L.R. Forward osmosis: A new approach to water purification and desalination. *Sandia Report*. New Mexico 2006.
- 36 Kravath R.E. ve Davis J.A. Desalination of sea water by direct osmosis. *Desalination*. 16 (1975) 151-155.
- 37 Karagözlü C., Bayarar M. Peynir altı suyu proteinlerinin fonksiyonel özellikleri ve sağlık üzerine etkileri. Ege Üniv. *Ziraat Fak. Derg.* 41 (2) (2004) 197-207 ISSN 1018-8851
- 38 <http://www.statkraft.com/energy-sources/osmotic-power/>.
- 39 T. Thorsen, T. Holt, Statkraft patents on semi permeable membrane for use in osmosis, and method and plant for providing elevated pressure by osmosis to create power: WO Patent 047733 A1 (2003); US Patent 7,566,402 B2 (2009); US Patent application 2009/000833A01(2009).
- 40 J.A. Whu, B.C. Baltzis, K.K. Sirkar, Nanofiltration studies of large organic microsolute in methanol solutions, J. *Membr. Sci.* 170 (2000) 159–172.
- 41 .S. Luthra, X.J. Yang, L.M. Freitas do Santos, L.S. White, A.G. Livingston, Phasetransfer catalyst separation and re-use by solvent resistance nanofiltration membranes, *Chem. Commun.* (2001) 1468–1469.
- 42 Cornelissen E.R., Harmsen D., de Korte K.F., Ruiken C.J., Qin Jian-Jun, Oo H., Wessels L.P. Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge. *Journal of Membrane Science*. 319 (2008) 158–168.
- 43 Baoxia Mi, Menachem Elimelech, Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents, *Journal of Membrane Science* 348 (2010) 337–345

- 44 Holloway R.W., Childress A.E., Dennett K.E., Cath T.Y. Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate. *Water Research*. 47 (2007) 4005-4014.
- 45 Coth T.Y. Emerging applications for water treatment and potable water reuse. *International Conference on Environmental Systems*. 2006.
- 46 Wang K.Y., Chung T.S., Qin J.J. Polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes applied in forward osmosis process. *Journal of Membrane Science* 300 (2007) 6–12.
- 47 Mi B. Elimelech M. Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*. 320 (2008) 292–302
- 48 Esperanza M., Garcia-Castello, Jeffrey R. McCutcheon, Dewatering press liquor derived from orange production by forward osmosis, *Journal of Membrane Science* 372 (2011) 97–101

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Trabzon ilinin Akçaabat ilçesinde doğdu. İlköğretim, lise tahsilini Trabzon'da tamamladı. Üniversite eğitimini Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi kimya mühendisliğinde tamamlayıp özel bir firmada raportör olarak çalışmaktadır.