

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ

ENSTİTÜSÜ

NH_3/CO_2 İLERİ OSMOZ PROSESİ

KULLANILARAK PEYNİR ALTI SUYUNUN

KONSANTRE EDİLMESİ

ELİF BÜYÜKSARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2013

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ

ENSTİTÜSÜ

NH_3/CO_2 İLERİ OSMOZ PROSESİ

KULLANILARAK PEYNİR ALTI SUYUNUN

KONSANTRE EDİLMESİ

ELİF BÜYÜKSARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2013

DANIŞMANI

YRD. DOÇ. DR. MAHMUT ŞEKER

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: NH_3/CO_2 İLERİ OSMOZ PROSESİ KULLANILARAK PEYNİR ALTI SUYUNUN KONSANTRE EDİLMESİ

YAZARI : ELİF BÜYÜKSARI

Bu çalışmada, düşük enerji tüketimi sebebiyle çevre dostu olduğu bilinen NH_3/CO_2 İleri Osmoz (İO) prosesinin peynir altı suyunu (PAS) konsantre etmedeki etkinliği araştırılmıştır. İO prosesinin performansı, akış hızı, sıcaklık, çekme çözeltisi konsantrasyonu (tuz konsantrasyonu), membran türü ve mikrofiltrasyon (MF) ile ön arıtma sistem parametrelerinin etkisi altında incelenmiştir. Proses performansı, net osmotik basınç farkı, çekme çözeltisine geçen su hacmi, su ve tuz akıları ile PAS'ın katı madde içeriği parametrelerine dayalı olarak belirlenmiştir. Ayrıca, işletilmiş çekme çözeltisine 60 °C'da gazlaştırma (termoliz) işlemi uygulanarak, PAS'tan temiz su üretilebilme imkânları değerlendirilmiştir.

İO prosesi 150 L/h akış hızında, 30 °C sıcaklıkta, 2 M tuz konsantrasyonunda ve ters moda çalıştırılmış FO membranı kullanıldığında en iyi performansı göstermiştir. 4 saatlik PAS işleme neticesinde, 85 bardan 75 bara azalan net sürücü kuvvet etkisi altında prosesin, yaklaşık 4 L/m².h su akısı ve 4 g/m².h tuz akısı ile işletilebileceği tespit edilmiştir. Proseste, PAS'ın % 14 suyu alınarak, katı içeriği % 8'in üzerine çıkarılmıştır. Zamana bağlı performanslar gerçek ölçekli uygulamalar için göstermiştir ki; PAS tozu eldesi öncesinde, NH_3/CO_2 İO prosesi ile PAS daha uzun süreli (15–20 saat) işlenerek, katı içeriğinin % 15–20 seviyelerine çıkarılması teknik olarak mümkündür. Bunun yanı sıra, çekme çözeltisinin termolizi sonrasında, PAS'tan çekilen sudan, yeniden kullanım amaçları doğrultusunda dolaylı olarak temiz su elde edilebilir gözükmektedir. Bu çalışma sonuçlarına dayalı olarak, çevrede önemli kirlenme problemlerine sebebiyet veren PAS'tan NH_3/CO_2 İO prosesi kullanılarak su ve değerli ürün kazanımının, pratikte uygulanabilir bir teknolojik niteliğe sahip olduğu söylenebilir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: CONCENTRATION OF WHEY USING NH₃/CO₂ FORWARD OSMOSIS PROCESS

AUTHOR : ELİF BÜYÜKSARI

In this study, effectiveness of NH₃/CO₂ FO process in concentration of whey is investigated, performance of forward osmosis process is analysed under the effects of flow rate, temperature, salt concentration, membrane kind and pretreatment with microfiltration parameters. Performance of the process is determined according to net osmotic pressure difference, water volume which migrates to drawn solution, water, salt flux and parameters of solid material content of whey. Besides, clean water production possibilities are evaluated through application of gassification operation to operated drawn solution at 60 °C.

FO process has shown the best performance at 150 L / h flow rate, temperature of 30°C, 2 M salt concentration and when used the reverse mod operated FO membrane. As a result of 4 hours of whey operation, it has been determined that, under net driven force which decreased from 85 bar to 75 bar, process can be operated with approximate 4 L/m².h water flux and 4 g/m².h salt flux. In this process, solid content is increased over % 8 by eliminating % 14 water of whey. Time dependent performances has shown for the real base applications that; processing for much longer period (15-20 hours) with NH₃/CO₂ FO process, increase the solid content up to % 15-20. Additionally, after thermolysis of drawn solution, for the purpose of recycle, clean water production from whey is seem achiavable. Based on this study results, by NH₃/CO₂ FO process using water and valuable product of whey which causes significant pollution problems in the enviroment is practically obtainable.

TEŞEKKÜR

Saygıdeğer danışmanım Yard. Doç. Dr. Mahmut Şeker’e her türlü destek ve yardımından dolayı teşekkür ederim.

Bana bu projede çalışma imkanı sağlayan Prof. Dr. Bülent KESKİNLER’e teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca üstün bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, her başım sıkıştığında yardımcı olan, bana bilimsel bakış açısı kazandıran Doç. Dr. Coşkun AYDINER’e sonsuz teşekkür ederim.

109Y300 numaralı “İleri Osmoz Kullanılarak Peynir Altı Atıksularından Su Geri Kazanımı ve Peynir Altı Suyu Tozu Üretimi” başlıklı TÜBİTAK Projesi kapsamında hazırlanmış olan bu çalışmada, desteklerinden ötürü TÜBİTAK’a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca peynir altı suyu temini sağlayan Çayırova Süt ve Süt Ürünleri A.Ş.’ye bu kapsamda Sayın Şeyhmuz ASLAN’a ve Sayın Neslihan GENAL’e ve membran temini sağlayan Hydration Technologies Inc.’e teşekkür ederim. GYTE Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden AFM ölçümleri için Adem Şen’e ve SEM ölçümleri için de Ahmet NAZIM’a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana yardım eden çalışma arkadaşlarımla Semra TOPÇU, Duygu SESLİ, Didem EKİNCİ’ye emeklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başladığım ilk günden bugüne beni destekleyen, cesaretlendiren, her zaman yanımda olan eşim Gökhan BÜYÜKSARI’ya sabır ve desteğinden dolayı çok teşekkür ederim.

Bu aşamalara gelmeme vesile olan saygıdeğer aileme sevgi, destek ve güvenlerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Her türlü desteklerinden dolayı GYTE Kimya Mühendisliği Bölümü’ndeki değerli çalışma arkadaşlarıma en içten dileklerimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURUMSAL TEMELLER	3
2.1. Peynir Altı Suyu	3
2.1.1. Peynir Altı Suyunun Bileşimi	3
2.1.2. Peynir Altı Suyunun Çevresel Etkileri	6
2.1.3. Peynir Altı Suyunun Kullanım Alanları	7
2.2. İleri Osmoz (İO) Prosesi	9
2.2.1. Osmoz ve İleri Osmoz (İO)	9
2.2.2. İleri Osmoz Prosesi	9
2.2.3. NH ₃ /CO ₂ İO Sistemi	12
2.2.4. İleri Osmozun Kullanım Alanları	12
2.2.5. İleri Osmozun Avantaj ve Dezavantajları	14
3. MALZEME VE YÖNTEM	15
3.1. Peynir Altı Atık Suyunun Karakterizasyonu	15
3.2. Membranlar ve Özellikleri	16
3.3. Amonyum Bikarbonatın Gazlaştırma Deneyleri	17

3.4. Kimyasallar	19
3.5. Analitik Yöntemler	19
3.5.1. Su Kalite Analizleri	19
3.5.2. Membran Kirlenme Analizleri	21
3.6. İleri Osmoz Deney Düzenegi	22
3.7. Proses Performans Hesaplamaları	23
3.7.1. Su Akısı, Tuz Akısı ve Osmotik Sürücü Kuvvetler	23
3.7.2. Modelleme	25
3.7.2.1 İleri Osmoz Verilerinin Modellenmesi	25
3.7.2.2 Model Teorisi	25
3.7.2.3 Modelleme Adımları	27
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	30
4.1. Akış Hızının Etkisi	30
4.1.1. PAS Kalitesi	30
4.1.2. Akılar ve Osmotik Basınçlar	31
4.1.3. PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri	34
4.1.4. Su Kalitesi Değişimleri	35
4.1.4.1 PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri	35
4.1.4.2 Çekme Çözeltisinde Su Kalitesi Değişimleri	38
4.1.5. Modelleme Sonuçları	39
4.1.6. Gazlaştırma Deneyleri	41
4.2. Sıcaklığın Etkisi	43
4.2.1. PAS Kalitesi	43
4.2.2. Akılar ve Osmotik Basınçlar	44
4.2.3. PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri	48
4.2.4. Su Kalitesi Değişimleri	49
4.2.4.1 PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri	49
4.2.4.2 Çekme Çözeltisinde Su Kalitesi Değişimleri	51
4.2.5. Modelleme Sonuçları	53
4.2.6. Gazlaştırma Deneyleri	55

4.3. Tuz Konsantrasyonunun Etkisi	57
4.3.1. PAS Kalitesi	57
4.3.2. Akılar ve Osmotik Basınçlar	58
4.3.3. PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri	61
4.3.4. Su Kalitesi Değişimleri	62
4.3.4.1 PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri	62
4.3.4.2 Çekme Çözeltisinde Su Kalitesi Değişimleri	64
4.3.5. Membran Kirlenmesi Analizleri	66
4.3.6. Modelleme Sonuçları	73
4.3.7. Gazlaştırma Deneyleri	75
4.4. Membran Türünün Etkisi	77
4.4.1. Ters Mod İşletiminde Deneysel Sonuçlar	77
4.4.1.1 PAS Kalitesi	77
4.4.1.2 Akılar ve Osmotik Basınçlar	78
4.4.1.3 PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri	81
4.4.1.4 Su Kalitesi Değişimleri	82
4.4.1.4.1 PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri	82
4.4.1.4.2 Çekme Çözeltisinde Su Kalitesi Değişimleri	85
4.4.1.5 Ters Mod İşletimi Modelleme Sonuçları	87
4.4.1.6 Ters İşletim Modunda Gazlaştırma Deneyleri	89
4.4.2. Farklı İşletim Modlarında Deneysel Sonuçlar	91
4.4.2.1 PAS Kalitesi	91
4.4.2.2 Akılar ve Osmotik Basınçlar	92
4.4.2.3 PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri	95
4.4.2.4 Su Kalitesi Değişimleri	96
4.4.2.4.1 PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri	97
4.4.2.4.2 Çekme Çözeltisinde Su Kalitesi Değişimleri	99
4.4.2.5 Membran Kirlenmesi Analizleri	100
4.4.2.6 Farklı İşletim Modlarında Modelleme Sonuçları	106
4.4.2.7 Farklı İşletim Modlarında Gazlaştırma Deneyleri	108
4.5. Ön Arıtmanın Etkisi	109
4.5.1. PAS Kalitesi	109

4.5.2.	Akılar ve Osmotik Basınçlar	110
4.5.3.	PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri	114
4.5.4.	Su Kalitesi Değişimleri	115
4.5.4.1	PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri	115
4.5.4.2	Çekme Çözeltilinde Su Kalitesi Değişimleri	117
4.5.5.	Modelleme Sonuçları	118
4.5.5.1	Gazlaştırma Deneyleri	120
4.5.5.2	MF Performansı	122
5.	SONUÇLAR	124
6.	ÖNERİLER	127
	KAYNAKLAR	128
	ÖZGEÇMİŞ	133

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

2.1. Peynir altı suyunun değerlendirilmesi [Topçu, 2012].	7
2.2. İleri (forward) ozmoz prosesi [Kuvvet, 2011].	10
2.3. İO/TO kombine sistemi [Topçu, 2012].	11
2.4. NH_3/CO_2 İO kombine sistemi [Cath ve ark., 2006].	12
3.1. Deneylerde kullanılan membranların temiz su akıları.	17
3.2. 1 M NH_4HCO_3 ($r = 2$) çözeltisi için 60, 70 ve 80 °C’da gazlaşmaya bağlı olarak elektriksel iletkenliğin zamana bağlı değişimi.	18
3.3. 1 M NH_4HCO_3 ($r = 2$) çözeltisi için 60, 70 ve 80 °C’da gazlaşmaya bağlı olarak ozmolalitenin zamana bağlı değişimi.	18
3.4. 4 M NH_4HCO_3 ($r = 2.6$) çözeltisi için 60, 70 ve 80 °C’da gazlaşmaya bağlı olarak elektriksel iletkenliğin zamana bağlı değişimi.	18
3.5. 4 M NH_4HCO_3 ($r = 2.6$) çözeltisi için 60, 70 ve 80 °C’de gazlaşmaya bağlı olarak ozmolalitenin zamana bağlı değişimi.	18
3.6. İleri Osmoz Deney Düzenegi (1-Besleme Tankı, 2-Çekme Çözeltisi Tankı, 3-Peristaltik Pompa, 4-Su Banyosu, 5- Membran Modül Sıkıştırıcı, 6- Membran Modülü, 7-Akış Ölçer).	22
3.7. Membran yerleşim moduna bağlı olarak FO prosesinde taşınım mekanizmaları [Tan ve Ng, 2008].	26
3.8. $r = \text{NH}_4/\text{HCO}_3 = 2$ için NH_4HCO_3 konsantrasyonuna bağlı osmolalite değişimleri ve belirlenmiş $m-C$ denklemleri.	29
3.9. $r = \text{NH}_4/\text{HCO}_3 = 2.6$ için NH_4HCO_3 konsantrasyonuna bağlı osmolalite değişimleri ve belirlenmiş $m-C$ denklemleri.	29
3.10. NH_4HCO_3 , NH_4OH ($r = 2$ ve 2.6) ve NH_4HCO_3 ($r = 2$ ve 2.6) için konsantrasyona bağlı osmolalite değişimleri.	29
3.11. NH_4HCO_3 , NH_4OH ($r = 2$ ve 2.6) ve NH_4HCO_3 ($r = 2$ ve 2.6) için konsantrasyona bağlı ozmotik basınç değişimleri.	29
4.1. PAS’tan çekme çözeltisine geçen su hacminin zamanla değişimi.	32
4.2. Su akısının zamanla değişimi.	32
4.3. Tuz akısının zamanla değişimi.	32

4.4. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	33
4.5. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	33
4.6. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	33
4.7. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	33
4.8. PAS konsantre olma oranlarının zamanla değişimi.	34
4.9. PAS toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimi.	35
4.10. Cl^- , pH ve iletkenlik değişimleri.	36
4.11. Azot bileşenlerinin değişimleri.	36
4.12. Fosfor bileşenlerinin değişimleri.	36
4.13. Çözünmüş KO_2 ve TOK, TN ve TP değişimleri.	36
4.14. PAS besin içeriği kalitesi değişimleri.	36
4.15. pH ve iletkenlik değişimleri	38
4.16. NH_4-N , TP, KO_2 ve TOK değişimleri	38
4.17. Etkili osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	40
4.18. Tuz geçirgenlik katsayısının zamanla değişimi	40
4.19. Çözünmüş madde dirençliliğinin zamanla değişimi	41
4.20. pH değişimi.	42
4.21. Elektriksel iletkenlik değişimi (standard r:2-1 M ve r:2.6-4 M NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	42
4.22. Osmolarite değişimi (standard r:2-1 M ve r:2.6-4 M NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	42
4.23. PAS'tan çekme çözeltilisine geçen su hacminin zamanla değişimi.	45
4.24. Su akısının zamanla değişimi.	45
4.25. Tuz akısının zamanla değişimi.	45
4.26. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	47
4.27. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	47
4.28. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	47
4.29. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	47
4.30. PAS konsantre olma oranlarının zamanla değişimi.	48
4.31. PAS toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimi.	48
4.32. Cl^- , pH ve iletkenlik değişimleri	50
4.33. Azot bileşenlerinin değişimleri	50

4.34. Fosfor bileşenlerinin değişimleri.	50
4.35. Çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri.	50
4.36. PAS besin içeriği kalitesi değişimleri.	50
4.37. pH ve iletkenlik değişimleri.	51
4.38. $\text{NH}_4\text{-N}$, TP, KOİ ve TOK değişimleri.	52
4.39. Etkili osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	54
4.40. Tuz geçirgenlik katsayısının zamanla değişimi.	54
4.41. Çözünmüş madde dirençliliğinin zamanla değişimi.	54
4.42. pH değişimi.	56
4.43. Elektriksel iletkenlik değişimi (standard 1 M (r:2) ve 4 M (r:2.6) NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	56
4.44. Osmolarite değişimi (standard 1 M (r:2) ve 4 M (r:2.6) NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	56
4.45. PAS'tan çekme çözeltilisine geçen su hacminin zamanla değişimi.	58
4.46. Su akısının zamanla değişimi.	58
4.47. Tuz akısının zamanla değişimi.	58
4.48. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	60
4.49. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	60
4.50. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	60
4.51. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	60
4.52. PAS konsantre olma oranlarının zamanla değişimi.	61
4.53. PAS toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimi.	61
4.54. Cl^- , pH ve iletkenlik değişimleri.	63
4.55. Azot bileşenlerinin değişimleri.	63
4.56. Fosfor bileşenlerinin değişimleri.	63
4.57. Çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri.	63
4.58. PAS besin içeriği kalitesi değişimleri.	63
4.59. pH ve iletkenlik değişimleri.	64
4.60. $\text{NH}_4\text{-N}$, TP, KOİ ve TOK değişimleri.	65
4.61. FO membranın aktif tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri ((a), temiz membran; (b) 1 M; (c) 1.5 M; (d) 2 M; (e) 3 M; (f) 4 M).	67
4.62. FO membranın destek tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri ((a), temiz membran; (b) 1 M; (c) 1.5 M; (d) 2 M; (e) 3 M; (f) 4 M).	70

4.63. FO membranin aktif tabakasına ait FTIR sonuçları.	71
4.64. FO membranin destek tabakasına ait FTIR sonuçları.	72
4.65. Etkili osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	74
4.66. Tuz geçirgenlik katsayısının zamanla değişimi.	74
4.67. Çözünmüş madde dirençliliğinin zamanla değişimi.	74
4.68. pH değişimi.	76
4.69. Elektriksel iletkenlik değişimi (standard 1 M (r:2) ve 4 M (r:2.6) NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	76
4.70. Osmolarite değişimi (standard 1 M (r:2) ve 4 M (r:2.6) NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	76
4.71. PAS'tan çekme çözeltilisine geçen su hacminin zamanla değişimi.	78
4.72. Su akısının zamanla değişimi.	78
4.73. Tuz akısının zamanla değişimi.	79
4.74. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	80
4.75. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	80
4.76. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	80
4.77. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	80
4.78. PAS konsantre olma oranlarının zamanla değişimi.	81
4.79. PAS toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimi.	82
4.80. Cl^- , pH ve iletkenlik değişimleri.	83
4.81. Azot bileşenlerinin değişimleri.	83
4.82. Fosfor bileşenlerinin değişimleri.	83
4.83. Çözünmüş KOI ve TOK, TN ve TP değişimleri.	83
4.84. PAS besin içeriği kalitesi değişimleri.	83
4.85. pH ve iletkenlik değişimleri.	85
4.86. $\text{NH}_4\text{-N}$, TP, KOI ve TOK değişimleri.	85
4.87. Etkili osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	87
4.88. Tuz geçirgenlik katsayısının zamanla değişimi.	88
4.89. Çözünmüş madde dirençliliğinin zamanla değişimi.	88
4.90. pH değişimi.	90
4.91. Elektriksel iletkenlik değişimi (standard 1 M (r:2) ve 4 M (r:2.6) NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	90

4.92. Osmolarite değişimi (standard 1 M (r:2) ve 4 M (r:2.6) NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	90
4.93. PAS'tan çekme çözeltilisine geçen su hacminin zamanla değişimi.	93
4.94. Su akısının zamanla değişimi.	93
4.95. Tuz akısının zamanla değişimi.	93
4.96. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	94
4.97. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	94
4.98. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	94
4.99. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	94
4.100. PAS konsantre olma oranlarının zamanla değişimi.	96
4.101. PAS toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimi.	96
4.102. Cl^- , pH ve iletkenlik değişimleri.	98
4.103. Azot bileşenlerinin değişimleri.	98
4.104. Fosfor bileşenlerinin değişimleri.	98
4.105. Çözünmüş KOI ve TOK, TN ve TP değişimleri.	98
4.106. PAS besin içeriği kalitesi değişimleri.	98
4.107. pH ve iletkenlik değişimleri.	99
4.108. $\text{NH}_4\text{-N}$, TP, KOI ve TOK değişimleri	99
4.109. FO ve CPA-3 membranların aktif tabakalarına ait AFM ve SEM görüntüleri ((a), temiz FO; (b) FO normal; (c) FO ters; (d) temiz CPA-3; (e) CPA-3 normal; (f) CPA-3 ters).	101
4.110. FO ve CPA-3 membranların destek tabakalarına ait AFM ve SEM görüntüleri ((a), temiz FO; (b) FO normal; (c) FO ters; (d) temiz CPA-3; (e) CPA-3 normal; (f) CPA-3 ters).	102
4.111. FO ve CPA-3 membranların aktif tabakalarına ait FTIR sonuçları.	104
4.112. FO ve CPA-3 membranların destek tabakalarına ait FTIR sonuçları.	105
4.113. Etkili osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	107
4.114. Tuz geçirgenlik katsayısının zamanla değişimi.	107
4.115. Çözünmüş madde dirençliliğinin zamanla değişimi.	107
4.116. pH değişimi.	108
4.117. Elektriksel iletkenlik değişimi (standard 1 M (r:2) ve 4 M (r:2.6) NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	108

4.118. Osmolarite değişimi (standard 1 M (r:2) ve 4 M (r:2.6) NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	108
4.119. PAS'tan çekme çözeltilisine geçen su hacminin zamanla değişimi.	111
4.120. Su akısının zamanla değişimi.	111
4.121. Tuz akısının zamanla değişimi.	111
4.122. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	113
4.123. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	113
4.124. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	113
4.125. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.	113
4.126. PAS konsantre olma oranlarının zamanla değişimi.	114
4.127. PAS toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimi.	114
4.128. Cl^- , pH ve iletkenlik değişimleri.	116
4.129. Azot bileşenlerinin değişimleri.	116
4.130. Çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri.	116
4.131. Çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri.	116
4.132. PAS besin içeriği kalitesi değişimleri.	116
4.133. pH ve iletkenlik değişimleri.	117
4.134. $\text{NH}_4\text{-N}$, TP, KOİ ve TOK değişimleri.	118
4.135. Etkili osmotik basınç farkının zamanla değişimi.	119
4.136. Tuz geçirgenlik katsayısının zamanla değişimi.	119
4.137. Çözünmüş madde dirençliliğinin zamanla değişimi.	119
4.138. pH değişimi.	121
4.139. Elektriksel iletkenlik değişimi (standard 1 M (r:2) ve 4 M (r:2.6) NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	121
4.140. Osmolarite değişimi (standard 1 M (r:2) ve 4 M (r:2.6) NH_4HCO_3 çözeltileri dâhil).	121
4.141. MF prosesinde süzüntü akısının zamanla değişimi.	122
4.142. PAS besin içeriği kalitesi değişimleri.	122

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo

2.1 Peynir altı suyu bileşimi (g/L)	4
2.2 Peynir altı suyu bileşenlerinin fonksiyonları ve gıdalarda kullanımı	8
3.1 PAS Kalitesi	16
3.2 Deneylerde kullanılan membranlar ve özellikleri	16
3.3 Su Kalitesi ve Besin İçeriği Analiz İşlemlerinde Kullanılan Cihazlara ve Kullanılan Metodlara İlişkin Bilgiler	20
4.1 PAS Kalitesi	30
4.2 Akış hızına bağlı olarak deney sonu çekme çözeltileri şeker analiz sonuçları	39
4.3 PAS Kalitesi	44
4.4 Sıcaklığa bağlı olarak deney sonu çekme çözeltileri şeker analiz sonuçları	53
4.5 PAS Kalitesi	57
4.6 Tuz konsantrasyonuna bağlı olarak deney sonu çekme çözeltileri şeker analiz sonuçları	66
4.7 FO membranının aktif tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları	68
4.8 FO membranının destek tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları	71
4.9 PAS Kalitesi	77
4.10 Ters modda membran türüne bağlı olarak deney sonu çekme çözeltileri şeker analiz sonuçları	86
4.11 PAS Kalitesi	91
4.12 Membran türü ve işletme moduna bağlı olarak deney sonu çekme çözeltileri şeker analiz sonuçları	100
4.13 FO ve CPA-3 membranların aktif tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları	103
4.14 FO ve CPA-3 membranların destek tabakalarında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları	103
4.15 PAS Kalitesi	109
4.16 MF süzme oranları	123

1. GİRİŞ

Peyniraltı suyu (PAS) gıda endüstrisinde önemli bir yere sahip olan süt ve süt ürünleri endüstrisinin en önemli atığıdır. PAS, bir yan ürün olup sütteki kazeinin peynir üretimi amacıyla çöktürülmesi esnasında peynir mayası veya asitlendirme yöntemlerinden biriyle gerçekleştirilen pıhtılaştırma ve süzme işlemleri sonucunda ortaya çıkar [Kuvvet, 2011]. Bu yan ürün, işlenen sütün hacminin yaklaşık olarak % 85-95'ini temsil eden ve süt besinlerinin % 50'sini bünyesinde bulunduran değerli bir maddedir. Laktoz, protein ve yağlar peynir altı suyunda büyük oranlarda bulunan değerli maddelerin başında gelmektedir [Siso, 1996; Kalyuzhnyi ve ark., 1997]. Bu nedenle peyniraltı suyunun atık olarak işlem görmesi ticari olarak önemli bir kayıp oluşturmaktadır.

Dünya genelinde yıllık üretilen PAS'nun yarısına yakın bir kısmı atık olarak akarsulara, göllere veya denizlere deşarj edilmektedir. PAS'ın arıtılmadan doğaya bırakılması önemli çevresel zararlara sebep olabilmektedir. Köylerde ve küçük şehirlerde akarsulara verilen PAS buralar için daha da önemli bir sorun oluşturmaktadır [Kuvvet, 2011]. Peynir altı suları eğer bir geri kazanım seçilmemiş ise, içinde bulunan laktozun içerdiği yüksek BOİ ve KOİ değerlerinden dolayı, alıcı ortamlarda son derece ciddi çevre problemleri yaratmakta ve PAS boşaltıldığı biyolojik arıtma tesislerinin performansını olumsuz bir şekilde etkileyebilmektedir [Topçu, 2012]. 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 [Kuvvet, 2011]. Aynı zamanda ihtiyaçları karşılamayan mevcut arıtma teknolojilerinin iyileştirilmesi ve/veya yeni arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir [Topçu, 2012].

Biyolojik olarak zor parçalanan ve yüksek KOİ değerine sahip olan süt endüstrisi proses atıksularından PAS'ın arıtılması, mevcut arıtma teknolojilerinin ihtiyacı karşılayamaması nedeniyle ayrı bir öneme sahiptir. Süt endüstrisinde işletmelerin çoğunlukla düşük kapasiteli olması bir çok yan ürünün üretilmesini engellemektedir. Büyük kapasiteli işletmelerde peynir altı suyu değerlendirilmeye çalışılmakta ve peynir altı suyundan lor, laktoz, albümün ve kurutulmuş peynir suyu

gibi yan ürünler elde edilmektedir. Ülkemizde peynir altı suyundan toz üretimi yapan MİS (Balıkesir-Gönen), PINAR (İzmir), MAMSAN (Edirne-Havsa) ve MAYBİ (Tekirdağ-Malkara) olmak üzere 4 tane işletme bulunmaktadır. Bununla birlikte, peynir üretimimizin yapıldığı mandıralarda böyle bir değerlendirme yapılamamaktadır ve çıkan atık sularının ne kadarının deşarj edildiği bilinmemektedir [Topçu, 2012].

Klasik basınç sürücülü membran sistemlerine alternatif olarak geliştirilen ileri osmoz prosesi, hidrolik basıncın oldukça düşük olmasına bağlı olarak membrandaki kirlenme etkisinin az olması nedeniyle, hem evsel hem de endüstriyel atık suların arıtımında gittikçe artan bir ilgiye sahip olmaya başlamıştır [Topçu, 2012].

İleri osmoz (İÖ), doğada kendiliğinden cereyan eden osmoz olayına dayalı olarak işletilen çevre dostu bir desalinasyon prosesi olarak, özellikle son 10 yılda yaygın kullanım görmeye başlamış yenilikçi bir prosestir. Bu teknoloji kapsamında yeni geliştirilmiş olan NH_3/CO_2 İÖ prosesi ise, NH_4HCO_3 tuzunun kullanıldığı ve ısıtılmış işlem uygulaması ile 60 °C ve üzerinde tuzun amonyak ve karbondioksit dönüştürülerek proste doğrudan tuz geri kazanımı sağlandığı bir uygulamadır [McCutcheonve ark., 2005].

Bu çalışmada, düşük enerji tüketimi sebebiyle çevre dostu olduğu bilinen NH_3/CO_2 İleri Osmoz (İÖ) prosesinin peynir altı suyunu (PAS) konsantre etmedeki etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla, PAS'ın konsantre edilmesi üzerine İÖ prosesinin performansı, akış hızı, sıcaklık, tuz konsantrasyonu, membran türü ve mikrofiltasyon (MF) ile ön arıtma sistem parametrelerinin etkisi altında incelenmiştir. Proses performansı, net osmotik basınç farkı, çekme çözeltisine geçen su hacmi, su ve tuz akıları ile PAS'ın katı madde içeriği parametrelerine dayalı olarak belirlenmiştir. Ayrıca, işletilmiş çekme çözeltisine 60 °C'da gazlaştırma (termoliz) işlemi uygulanarak, PAS'tan temiz su üretilme imkânları değerlendirilmiştir. Aynı zamanda bu çalışma ile NH_3/CO_2 İÖ prosesinin peynir altı suyunun (PAS) işlenmesinde literatürde ilk bilinen uygulaması laboratuvar ölçeğinde araştırılmıştır. Bu bağlamda çalışma özgün bir değer taşımaktadır.

2. KURUMSAL TEMELLER

2.1. Peynir Altı Suyu

2.1.1. Peynir Altı Suyunun Bileşimi

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 [Kuvvet, 2011]. 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 ve ark.,1997].

PAS’ın 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].

Peynir altı suyunun bileşimi, peynir yapımında uygulanan yöntem ve özellikle de sütün pıhtılaştırılmasında kullanılan maddenin asit veya maya enzimi oluşuna göre değişir. Genellikle ekşi peynir suyu ve tatlı peynir suyu olmak üzere iki çeşit peynir altı suyu vardır. Sütün laktik asit bakteri kültürleri yardımıyla asitleştirilmesi veya süte organik madde katılması yöntemiyle peynir yapımında ortaya çıkan peynir altı suyu, ekşi veya asit peynir suyu olarak adlandırılır. Buna karşın, peynir üretiminde pıhtılaştırıcı olarak peynir mayası enzimi (rennet) kullanılması durumunda ortaya çıkan peynir altı suyu ise, tatlı veya maya peynir suyu olarak tanımlanır. Her iki peynir altı suyu, gerek bileşimleri gerekse özellikleri bakımından birbirlerinden oldukça farklı niteliklere sahiptir. Aralarındaki en önemli fark ise, içerdikleri laktoz ve laktik asit miktarlarından kaynaklanmaktadır [Üçüncü, 2004].

Tablo 2.1. Peynir altı suyu bileşimi (g/L) [Dinçoğlu ve Ardıç, 2012; Yerlikaya ve ark., 2010].

Bileşen	Tatlı Peynir Altı Suyu	Ekşi Peynir Altı Suyu
Toplam kuru madde	63-70	63-70
Laktoz	46-52	44-46
Protein	6-10	6-8
Yağ	3-3.5	2-2.5
Kalsiyum	0.4-0.6	1.2-1.6
Fosfat	1-3	2-4.5
Laktat	2	6.4
Klorür	1.1	1.1

Peynir yapımında sütün kazeini kullanıldığı için peynir suyunda kalan protein, serum proteinleri dediğimiz laktoalbumin ve laktoglobulinden ibarettir. Sütün başlıca proteini ise bilindiği gibi kazeindir. Sütün içinde bulunan laktozun peynir yapımında hemen hemen tamamı peynir suyuna geçmektedir. Bu bakımdan peynir suyu tozunun önemli bir kısmını laktoz oluşturmaktadır [Topçu, 2012].

Sütün bileşimine, kalitesine ve peynir imalat tekniğine, pıhtılaşmada kullanılan maya asit miktar ve kalitesine, pıhtılaştırma sıcaklığına ve süresine,

pıhtının parçalanma biçimine, telemenin pişirilip pişirilmemesine veya bu aşamada su katılıp katılmamasına ve peynir randımanına göre peynir suyu değişik miktar ve içerikte oluşmaktadır [Topçu, 2012].

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 [Kuvvet, 2011]. Çözünmüş KOİ konsantrasyonunun toplam KOİ konsantrasyonuna oranı yüksek olup (0,75), KOİ konsantrasyonu 95000 mg/L'ye kadar çıkabilmektedir [Pala ve 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 arıtıldıktan sonra alıcı ortama verilmesi ya da içerdiği değerli ürünlerin ekonomiye geri kazandırılarak değerlendirilmesi gerekmektedir [Otlu, 2002; Yiğit, 2007].

Peynir altı suyunun endüstriyel ölçekte değerlendirilmesi için uygulanan işlemler peynir altı suyunun tüm bileşenleriyle birlikte konsantre edilmesi ve kurutulması ve içerdiği her bir bileşenin ayrı ayrı kazanılması şeklinde iki ana grup altında toplanabilir. Bu amaçla kullanılacak olan peynir altı suyunun bileşiminin ve niteliğinin, değerlendirme sonucu kazanılacak ürünün kalite ve verimliliğine büyük etkisi vardır. Ancak asıl sorun, peynir altı suyunun çok yüksek oranda (>%93) su içermesi ve kısa sürede bozunmasıdır. Peynir altı suyu çabuk asitleşir. Bu esnada laktoz, mikroorganizmaların faaliyetine bağlı olarak büyük ölçüde laktik aside dönüşür. Bu nedenle, su oranının azaltılması, hem araç-gereç gereksinimi hem de enerji tüketimindeki artışlara dayalı olarak üretim maliyetinin artmasına yol açmaktadır. Aynı şekilde, kolay bozunabilir olması da ek önlemleri dolayısıyla da ek maliyetleri beraberinde getirmektedir. Peynir altı suyunun işlenmesinde ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektrodializ, fermentasyon, koagülasyon, iyon değiştirme, kurutma, nanofiltrasyon kullanılan proseslerden bazılarıdır [Topçu, 2012].

2.1.2. Peynir Altı Suyunun Çevresel Etkileri

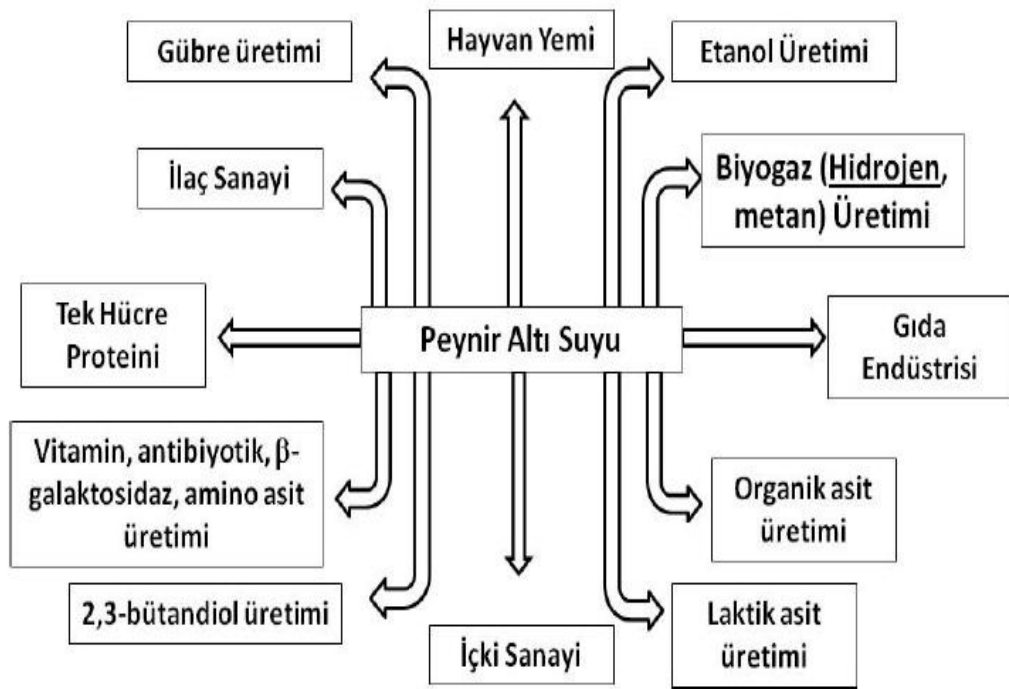
Peynir altı suyu; önemli miktarda biyolojik olarak parçalanabilen protein, yağ ve laktoz gibi organik maddeler içerir. PAS yüksek organik içeriği ve düşük alkalinite değerinden dolayı bakteriler tarafından ayrıştırılabilme özelliğine sahiptir [Mawson, 1994; Malaspina ve ark., 1995]. Bu organik maddeler, çevre kirlenmesinde en etkili PAS bileşenleri olup sudaki çözünmüş oksijen değerlerinin düşmesine, dolayısıyla da sucul yaşam kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır. Sudaki yaşam için en az 5 mg/L'lik bir çözünmüş oksijen değerine ihtiyaç bulunmakta olup, bu miktarın altına inildiğinde sudaki canlıların yaşamları tehlikeye girmektedir [Üçüncü, 2004; Ünal, 1997].

Araştırmalar, süt sanayi atıklarının parçalanması için gerekli biyokimyasal oksijen ihtiyacının (BOİ) çok yüksek değerlere ulaştığını göstermiştir. Bu değer, kirli sulardaki organik maddeleri parçalamak için mikroorganizmalar tarafından sarf edilen oksijen miktarını ifade eder [Gönç ve Gahun, 1981]. Bir litre peynir altı suyunun BOİ değeri, yaklaşık 35-50 g seviyelerindedir. Çok fazla atığın olduğu ülkelerde, kişi başına günde ortalama 100 litre atıksu ve yaklaşık 54 g biyokimyasal oksijen gereksinimi hesaplanmaktadır. Buna göre, 1 litre peynir altı suyunun doğrudan atık sulara karışmasıyla oluşan kirlilik miktarı, yaklaşık 1 kişinin bir günde ürettiği kirliliğe eşdeğerdir. Örneğin; günde 10 ton sütü peynire işleyen ve artı kalan yaklaşık 9 ton peynir altı suyunu değerlendirmeden döken bir işletme, 9000 nüfuslu bir kentin yol açtığı düzeyde çevre kirlenmesine neden olmaktadır [Topçu, 2012]. Artıklarla su içinde artan mineral maddeler canlıların zehirlenmesine yol açacağı gibi, organik maddelerin özellikle proteinlerin bakteri faaliyeti ile parçalanması veya oksidasyonu sonucu oluşan maddeler canlılar üzerinde toksik etki gösterebilmektedir [Gönç ve Gahun, 1981]. Diğer taraftan, bakterilerin proteini parçalayabilmeleri için su içinde çözünmüş halde bulunan oksijeni tüketmeleri, oksijene ihtiyacı olan canlılar için daha büyük tehlike oluşturabilecektir. Bu bakımdan önce peynir suyu içindeki yağ, protein, şeker ve mineral maddeleri değerlendirip, geriye kalan artıkların oksijen ihtiyacını, suda yaşayan canlıları etkilemeyecek bir hale getirmede, çevre kirlenmesini önlemek açısından yarar vardır [Kurt ve Gülümser, 1987]. Bu gibi nedenlerden dolayı peynir altı suları uygun arıtım ve/veya geri kazanım teknolojileri

kullanımı sonrasında alıcı ortam standartlarına uygun niteliğe getirildikten sonra alıcı ortama verilmesi gerekmektedir [Topçu, 2012].

2.1.3. Peynir Altı Suyunun Kullanım Alanları

Peynir altı suyu zengin içeriğinden dolayı işlenerek ya da işlenmeksizin pek çok endüstride kullanılabilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Peynir altı suyunun değerlendirilmesi [Topçu, 2012].

Peyniraltı suları çiftlik hayvanlarının beslenmesinde doğrudan doğruya veya işlendikten sonra kullanılabilir. Genellikle tahıllara karıştırılarak "karışık yem" şeklinde hayvanlara verilmektedir [Bakırcı ve Kavaz, 2006].

PAS'ın tarla ve mer'ada gübre olarak değerlendirilme imkanları da araştırılmıştır. Ancak, bu husus çok dikkat isteyen bir değerlendirme biçimidir. Çünkü, toprağa verilen PAS, dikkatli ve kontrollü bir şekilde verilmediği takdirde, iklim, coğrafik yapı ve toprak özelliklerine bağlı olarak PAS'dan gelen mineral

tuzlarıyla toprak doymakta ve tahıl ya da çayır otlarının zayıf ve cılız kalmasına yol açmaktadır [Bakırcı ve Kavaz, 2006].

Yüksek besin değerine ve fonksiyonel özelliklere sahip olan peynir altı suyu proteinleri; sporcu beslenmesinde ve özel beslenme amaçlı gıda ve içeceklerde, bebek mamalarında ve gıda sanayinde çeşitli amaçlar için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Peynir altı suyu proteinlerinin kıvam artırma, jel oluşumunu güçlendirme, emülsiyon oluşturma, su tutma ve serum ayrılmasını engelleme gibi fonksiyonel özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu yönüyle peynir altı suyu proteinleri birçok gıda ürünüde duysal ve tekstürel özellikleri iyileştirmek ve dayanıklılığı arttırmak amacıyla kullanılmaktadır (Tablo 2.2) [Mleko ve Gustaw, 2002; Herceg ve Lelas, 2005].

Tablo 2.2. Peyniraltı suyu bileşenlerinin fonksiyonları ve gıdalarda kullanımı. [Barth ve Behnke, 1997; Demirci ve ark., 2000].

Peynir Altı Suyu Bileşenlerinin Fonksiyonel Etkileri	Kullanıldıkları Gıdalar
Proteince zenginleştirme	Diyet gıdalar, Sürülebilir gıdalar, Fırın ürünleri, Gazlı içecekler, Sporcu gıdaları, Süt ürünleri
Aminoasit içeriğini arttırma	Bebek mamalarının hazırlanması Bitkisel kaynaklı gıdaların zenginleştirilmesi
Çözünürlüğü artırma	Gazlı içecekler
Su absorpsiyonu sağlama	Sosis ve salam, Ekmek ve kek üretimi
Viskoziteyi geliştirme	Hazır çorbalar, Salça
Elastikiyet sağlama	Et ürünleri, Fırın ürünleri
Emülsifiye etme	Dondurma, Hazır çorba, Salça, Et ürünleri, Mayonez üretimi
Şekil oluşturma ve geliştirme	Fırın ürünleri, Tatlılar
Jel oluşturma	Fırın ürünleri, Tatlılar, Et ürünleri, Quark, Cheddar ve Ricotta peynirleri
Stabilizasyonu sağlama	Hazır çorba, Süt ürünleri, Mayonez benzeri ürünler

Görüldüğü üzere günümüzde, unlu gıdalar, et ve süt ürünleri, çikolata ve şekerleme gibi gıda sanayinde tekstür ve duysal özellikler üzerindeki fonksiyonel etkileri ile peynir altı suyu proteinlerinin kullanımı giderek artmaktadır [Özcan ve Delikanlı, 2011].

2.2. İleri Osmoz (İO) Prosesi

2.2.1. Osmoz ve İleri Osmoz (İO)

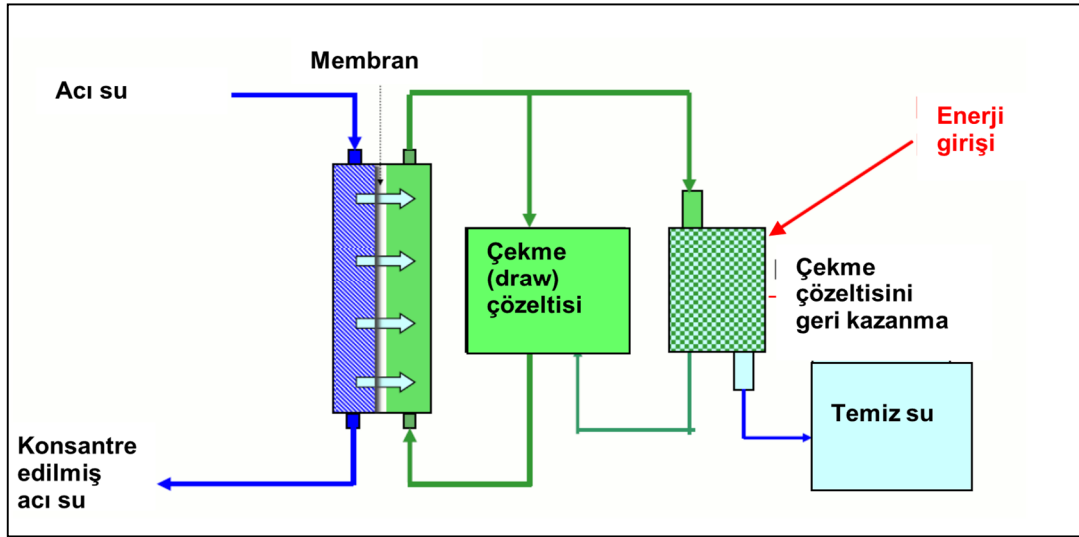
Osmoz, fiziksel bir proses olup osmotik basınç farkına bağlı olarak suyun seçici geçirgen bir membrandan hareketi olarak tanımlanır [Cath ve ark., 2006]. Seçici geçirgen bir membran suyun geçişine izin verirken çözünmüş molekül veya iyonların geçişine izin vermez [Miller ve Evans, 2006; Cath ve ark., 2006]. Osmotik basınç, bir zar (Membran) ile ayrılmış olan az mineralli (az tuzlu) suyun daha çok mineral içeren su tarafına doğru geçişini engellemek için tuzlu su tarafına uygulanacak basınçtır [<http://www.ltfwater.com/index.php?id=490>]. Osmotik basınç, belirli bir hacim çözücü içinde çözünmüş madde moleküllerinin konsantrasyonuyla doğru orantılıdır.

Osmoz şimdilerde ileri osmoz olarak kendinden söz ettirmektedir. İleri osmoz, oldukça yüksek seviyelerdeki konsantre akışın seyrelmesi ve besleme akımının konsantre hale gelmesiyle sonuçlanan bir işlemdir.[Holloway 2007; Tan ve Ng., 2008; Wang ve ark., 2007]. İleri osmozda kütle taşınımı için etkin güç osmotik basıncın bizzat kendisidir [Cath ve ark., 2006].

2.2.2. İleri Osmoz Prosesi

İO prosesi desalinasyon için uygun alternatif bir proses olarak geliştirilmiştir. İO prosesi hidrofolik yarı geçirgen bir membrandan osmotik basınçları farklı iki ayrı sulu çözeltinin (besleme ve osmotik ajan çözeltisi) ayrılması işlemini kapsar. Osmotik basınç farkı, sürücü kuvvet olarak görev yapar. Yarı geçirgen hidrofilik membran vasıtasıyla suyun seyreltik besleme çözeltisinden konsantre osmotik ajan (çekme) çözeltisine doğru taşınımı ileri osmoz prosesinin prensibidir [Chanukya ve ark.,2012]. İleri osmoz prosesi konsantrasyonu yüksek çözeltinin seyrelmesiyle ve konsantrasyonu düşük çözeltinin konsantre olmasıyla sonuçlanır [Tan ve Ng., 2008].

İleri osmoz prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. İleri (forward) ozmoz prosesi [Kuvvet, 2011].

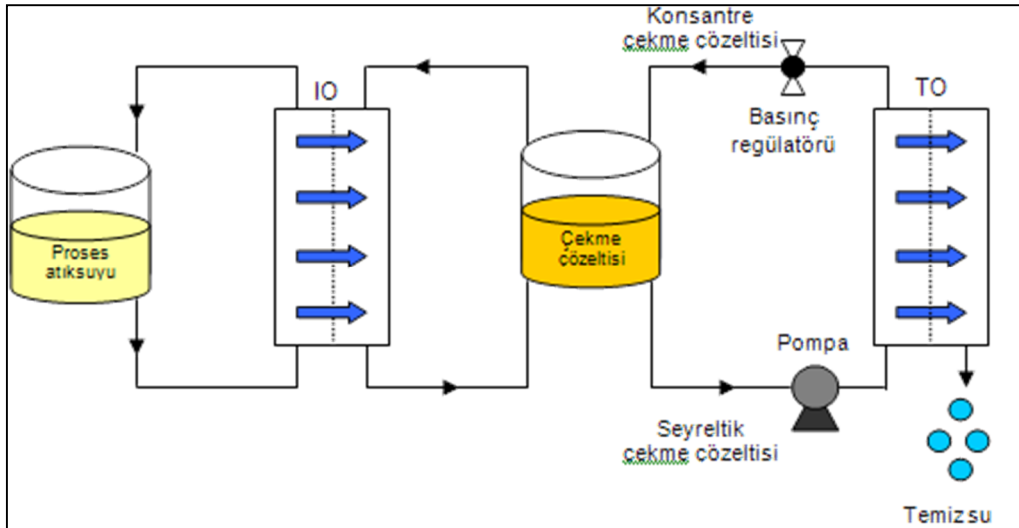
İO prosesinde kullanılan membran, aktif membran tabakası ve gözenekli destek tabakası olmak üzere iki katmandan oluşur [Nayak ve Rastogi, 2010]. Membran iki farklı konumda besleme ve çekme çözeltileri arasına yerleştirilir. Destek tabakası besleme çözeltisine doğruysa normal modu, aktif tabaka besleme çözeltisine doğruysa ters modu ifade eder [Chanukya ve ark.,2012].

İO işleminde etkin gücün kaynağı, membranın süzöntü tarafındaki konsantre çözeltisidir [McCutcheon ve ark., 2005]. Bu çözelti literatürde draw solüsyon, osmotik ajan, osmotik ortam, etkin solüsyon, osmotik motor, örnek solüsyon veya tuzlu su gibi terimlerle ifade edilmektedir [Cath ve ark., 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 ideal bir çekme çözeltisi yüksek osmotik etkinliğe sahip olmalıdır. Yüksek osmotik basınca sahip olabilmesi için düşük moleküler ağırlıkta olması ve sudaki çözünürlüğünün 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 beklenir. Ayrıca ucuz olması, yüksek çözünürlüğe ve besleme çözeltisinden daha yüksek osmotik basınca sahip olması istenir. İleri ozmoz için diğer önemli bir kriter, işletim sırasında seyreltilen çekme çözeltisini tekrar konsantre edecek uygun bir prosesin seçilmesidir. Bunun için yüksek çözünürlüğü ve ters ozmoz işlemiyle yüksek konsantrasyona tekrar konsantre

edilmesi daha basit olduğu için genellikle NaCl çözeltisi kullanılır. Literatürde çekme çözeltisi olarak çeşitli kimyasallar kullanılmıştır. Batchelder deniz suyunun desalinasyonu için İO prosesinde çekme çözeltisi olarak sülfür dioksit kullanmıştır. Glew çekme çözeltisi olarak su ve gaz (sülfür dioksit vb.) veya sıvı (alifatik alkoller vb.) karışımlarının kullanılmasını önermiştir [Cath ve ark., 2006]. İO prosesinde deniz suyunun arıtılmasında çekme çözeltisi olarak, Kravath ve Davis glukoz çözeltisi, Kessler ve Moody glukoz ve fruktozun karışım çözeltisini kullanmıştır [Kravath ve Davis, 1975; Kessler ve Moody, 1976].

Yaygın kullanılan İO prosesi tek değerlikli suda yüksek çözünürlüğe sahip (örn.; NaCl veya KCl) tuzlar kullanılarak işletilen İO/TO (ileri osmoz/ters osmoz) kombine sistemidir. TO prosesi, çekme çözeltisini konsantre etme ve su eldesi amacıyla kullanılmaktadır. Ancak çekme çözeltisinde yüksek tuz konsantrasyonlarında, su eldesi için iki ya da üç kademeli TO uygulaması gerekli olabilmekte, ayrıca yüksek kirlenme ve buna bağlı düşük işletme akısıyla TO sistemi işletilebilmektedir [Topçu, 2012].

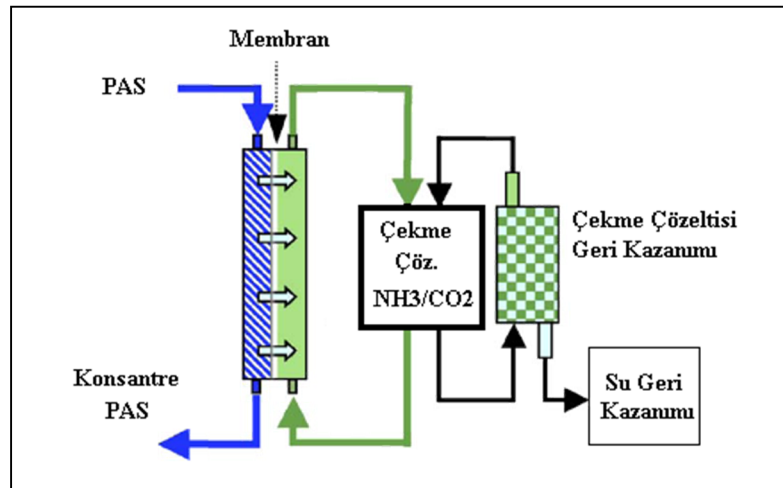
Şekil 2.3.'de İO/TO kombine sistemi gösterilmiştir.



Şekil 2.3. İO/TO kombine sistemi [Topçu, 2012].

2.2.3. NH_3/CO_2 İO Sistemi

NH_3/CO_2 İO sistemi son yıllarda dikkat çeken ve araştırılan bir İO prosesidir. Bu proseste amonyum bikarbonat solüsyonu çekme çözeltisi olarak kullanılmaktadır. Amonyum bikarbonat çözeltisi amonyum bikarbonat tuzunun (NH_4HCO_3) suda çözündürülmesiyle hazırlanır. Amonyum bikarbonat tuzu yüksek çözünürlüğü ve düşük molekül ağırlığı sayesinde çok yüksek osmotik basınca sahiptir. Bu çekme çözeltisi 60 °C ve üzerinde amonyak (NH_3) ve karbondioksit (CO_2) gazlarına dönüşmektedir ve bu gazlar tekrar çekme çözeltisine devrettirilerek sistemin sürekliliği sağlanmaktadır. Diğer taraftan amonyum bikarbonatın sudan giderilmesi suretiyle temiz su elde edilmektedir (Şekil 2.4) [McCutcheon ve ark.,2005; McCutcheon ve ark.,2006; Chanukya ve ark., 2012; Cath ve ark., 2006].



Şekil 2.4. NH_3/CO_2 İO kombine sistemi [Cath ve ark., 2006].

2.2.4. İleri Osmozun Kullanım Alanları

İleri osmoz enerji üretimi, deniz suyu/tuzlu su desalinasyonu, atıksu arıtımı, gıda prosesleri ve ilaç sanayi gibi geniş bir uygulama yelpazesi içinde incelenmiştir [Zhao ve ark., 2012].

İki solüsyonun osmotik basınç farkından yararlanılarak enerji üretilmesi yeni bir fikir değildir. İlk kez 1954 yıllarının başlarında tatlı ve tuzlu su karışımından elektrik üretilmesi önerilmiştir [Pattle, 1954]. Fosil yakıt kaynaklarından elde edilen geleneksel enerjinin aksine, nehir ağzlarında tatlı ve tuzlu su karışımından elde

edilen enerji yenilenebilir ve sürdürülebilir bir enerjidir [Post ve ark.,2008]. Sınırlı fosil yakıtlarına bağımlılık ve küresel ısınma tehdidinden dolayı bu alana olan ilgi artmıştır. Teorik olarak, 1 m³ nehir suyu ve 1 m³ deniz suyu karışımından 1,7 ve 2,5 MJ enerji eksrakte edilebilir [Veerman ve ark.,2009]. Bu alışılmamış enerji kaynağının brüt enerji potansiyeli çok büyüktür ve 2,4-2,6 TW kadar çıkabilmektedir [Weinstein ve ark.,1976; Wick ve ark., 1977].

İÖ tuzlu sudan tuzun arındırılması noktasında 1970'lerden beri araştırılmaktadır. Genellikle İÖ desalinasyon prosesleri, çekme çözeltisinin seyrelmesi ve seyrelmiş çekme çözeltisinden temiz su elde edilmesi şeklinde iki adım içerir. Tüm İÖ desalinasyon prosesleri temiz su elde etme yöntemlerine göre iki kategoride sınıflandırılabilir [Zhao ve ark., 2012]. Bu yöntemlerden birinde termolitik çekme çözeltisi kullanılır. Bu çekme çözeltisi osmotik seyrelmeden sonra ısıyla uçucu gazlardan (CO₂, SO₂ gibi) oluşan bileşenlerine ayrılır [McCutcheon ve ark., 2005]. Diğer İÖ desalinasyon yönteminde çekme çözeltisi olarak suda çözünen tuzlar veya partüküller kullanılır ve farklı yöntemlerle seyreltilmiş çekme çözeltisinden temiz su elde edilir [Zhao ve ark., 2012]. Tan ve Ng, FO-NF sistemi kullanarak deniz suyunun arıtılmasında yedi farklı çekme çözeltisinin (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄, Na₂SO₄ ve C₆H₁₂O₆) etkinliğini araştırmışlardır [Tan ve Ng, 2010].

Deniz suyuyla karşılaştırıldığında atık suların osmotik basıncı daha düşüktür fakat yüksek kirlenme eğilimine sahiptir. Düşük kirlenme eğilimi İÖ'un en belirgin avantajlarından biridir. Bu yüzden İÖ atık su arıtımında büyük öneme sahiptir. İleri ozmoz kullanılarak yapılan toplam çözünmüş katı madde giderim çalışmasında kirleticilerin yüksek oranda membrandan geçişine engel olduğu ve su geri kazanımının % 94-96 oranında sağlandığı görülmüştür [Cath ve ark., 2006].

Gıda endüstrisinde sıvı gıdaların konsantre edilmesi, gıdaların raf ömrünü ve kararlılığını arttırmak, depolama ve taşıma maliyetlerini azaltmak için gereklidir [Petrotos ve Lazarides, 2001]. Geleneksel buharlaşmalı konsantrasyon teknikleriyle karşılaştırıldığında İÖ, gıdanın kalitesini bozmadan fiziksel özelliklerinin (renk, tat, aroma, besin değerleri gibi) kalmasında bir çok avantaj sağlayabilir. İleri ozmozun tat, aroma, renk ve besinsel değerlerin yüksek oranda kalmasını sağlayacak düşük ısı

ve basınçlarda işlem yapabilme olanağına sahip olması bu avantajlarından biridir. Bu nedenle İO, domates suyu, mantar, meyve suları, armut, havuç, papaya, patates, kayısı, çilek, ananas ve biber de dahil olmak üzere çeşitli su içeren gıdaların konsantre edilmesinde yaygın olarak kullanılmıştır. Bu uygulamalarda İO sıvı gıdalardan suyun alınması için osmotik dehidrasyon prosesi olarak rol oynar [Zhao ve ark., 2012].

İleri osmoz ilaç sektöründe kontrollü ilaç salınımı ve ilaç dehidrasyon sentezi sırasında kullanılabilir. İlaçlar ısıya duyarlı ve büyük boyutludur. Bu yüzden İO, geleneksel kimyasal ve termal konsantrasyon metotlarına kıyasla daha avantajlıdır. Yang ve ark. (2009), lizozim solüsyonlarını zenginleştirmek ve denatürasyona uğramayan yüksek saflıkta ürünler elde etmek için ileri osmozunu kullandı. Wang ve ark. (2011), protein solüsyonlarını zenginleştirmek için entegre FO-MD (ileri osmoz-membran distilasyon) sistemini araştırdı.

2.2.5. İleri Osmozun Avantaj ve Dezavantajları

İleri osmoz işleminin temel avantajları; düşük kirlenme eğilimine sahip olması, hidrolik basıncın oldukça küçük olmasından dolayı kalıcı kirlenme etkisinin az olması, kirlenici maddeleri çok yüksek oranda reddetme kapasitesine sahip olması, besleme çözeltilerinin geniş aralıkta olması, enerji gereksiniminin ve dizayn maliyetlerinin az olmasıdır. Basınç sürücülü membran proseslerde, kirlenici basıncın etkisinden dolayı membran üzerinde birikir ve membran yüzeyinde bir sıkışma meydana gelir. Bu nedenle ileri osmoz sistemlerinde, hidrolik basıncın etkin olduğu membran sistemlerine göre daha düşük membran kirlenmesi problemlerinin olduğu görülmektedir. İO işleminde yer alan tek basınç, membran modülündeki akış direncinden kaynaklandığı için kullanılan malzemeler basittir ve membranın desteklenmesi pek sorun oluşturmaz. Besleme akımını konsantre etmede, besleme çözeltisine zarar verecek yüksek basınç veya ısıya gereksinim duyulmaması, İO sisteminin kullanımını değerli hale getirmektedir [Cath ve ark., 2006]. İO prosesinin en büyük dezavantajı ise, çekme çözeltisinin tekrar konsantre edilme ihtiyacıdır. Bu dezavantaj bu çalışmada kullanılan NH_3/CO_2 ileri osmoz prosesi kullanılarak ortadan kaldırılmaya çalışılacaktır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Peynir Altı Atık Suyunun Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan peynir altı atık suyu, yılın her mevsimi kolay temin edilememektedir. Bu atık su, peynir üretiminin yoğun olduğu Nisan-Ağustos döneminde daha kolay elde edilirken, yılın diğer zamanlarında her istendiğinde pek kolay bulunmamaktadır. Bu husus dikkate alınarak peynir altı atık suyunun temini, İzmit'te faaliyet gösteren, sektörde sadece Marmara Bölgesi değil, aynı zamanda İç Anadolu ve Akdeniz Bölgelerinden peynir altı sularını toplayıp çeşitli ticari ürünlerin üretimini yapan bir tesis aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Üç farklı bölgeden peynir altı suyu temini, yılın her zamanında peynir altı suyunun bulunabilmesine olanak vermektedir. Bu firma aracılığıyla deneysel çalışmalarda kullanılacak peynir altı atık suyun temini gerçekleştirilmiştir.

Çalışılan her bir atık su numunesinde su kalitesi ve peynir altı suyu kalite içeriği analizleri ölçülmüş, atık su karakteristikleri ortalama değerler üzerinden tespit edilerek sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. PAS Kalitesi.

Parametre	Birim	Ortalama
Cl ⁻	mg/L	903,8±36,6
Ozmolalite	mmol/kg	323,4±14,4
AKM	mg/L	5079±558,6
Yoğunluk	g/cm ³	1,02048±0,0007
pH	–	4,536±0,258
İletkenlik	mS/cm	6,828±0,104
KOİ (Çözünmüş)	mg/L	61810±2869,6
TOK (Çözünmüş)	mg/L	36579±4833,4
NH ₄ -N	mg/L	113,8±20,4
NO ₂ -N	mg/L	0,24±0,14
NO ₃ -N	mg/L	251,2±8,6
TKN	mg/L	1419,6±28,6
TN	mg/L	1305,6±33,4
Org-N	mg/L	1671,2±26,8
PO ₄ -P	mg/L	297,6±56,4
TP	mg/L	376±43,4
Toplam protein	%	2,572±0,082
Yağ	%	0,14±0,078
Yağsız kuru madde	%	7,106±0,194
Toplam katı madde	%	7,246±0,258
Laktoz	%	3,818±0,112
Mineraller	%	1,146±0,026

3.2. Membranlar ve Özellikleri

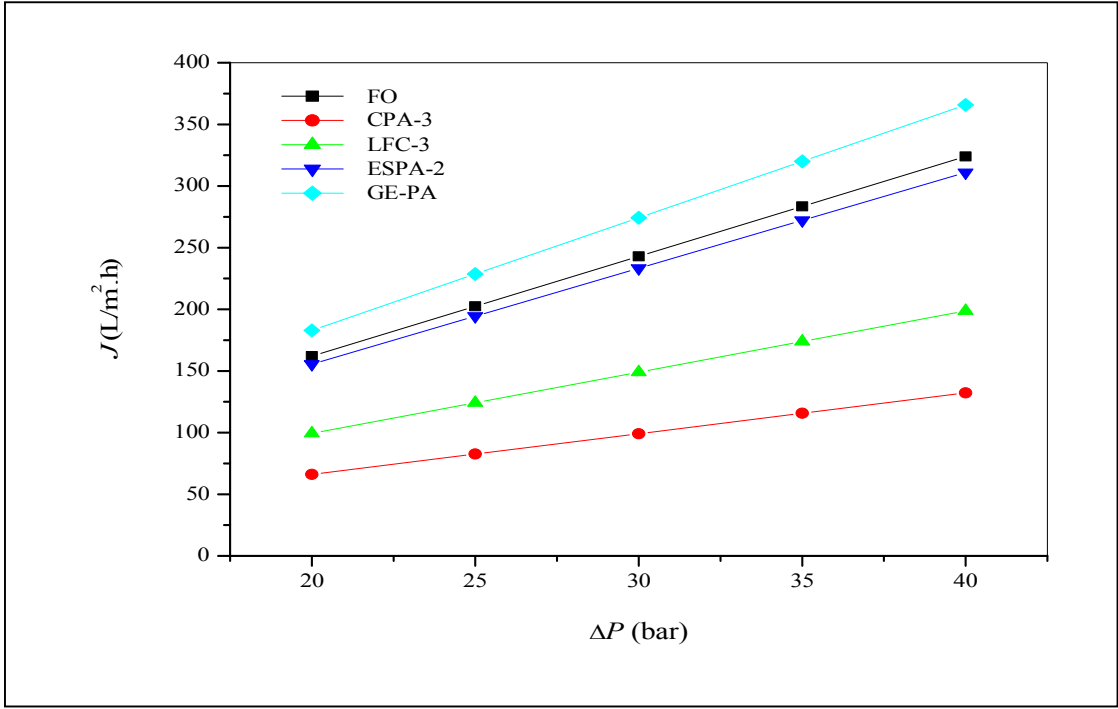
Deneyisel çalışmalarda kullanılan membranlardan FO, ileri osmoz membranı olup diğerleri ters osmoz membranıdır. Membranlara ilişkin bilgiler Tablo 3.2’de, temiz su akıları ise Şekil 3.1.’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan membranlar ve özellikleri.

Membran	Üretici Firma	Teknik Özellikler			
		Membran Malzemesi	pH İşletme Aralığı	Tuz Süzme Oranı (%)	Saf su Geçirgenlik Katsayısı, A^b (m ³ /m ² ·h·bar)
FO	Hydration	Selüloz asetat	– ^a	95.0	8.100×10 ⁻³
CPA-3	Hydranautics	kompozit poliamid	2–10.8	99.6	3.305×10 ⁻³
LFC-3	Hydranautics	kompozit poliamid	3–10	99.7	4.968×10 ⁻³
ESPA-2	Hydranautics	kompozit poliamid	2–10.6	99.6	7.776×10 ⁻³
GE-PA	GE Osmonics	poliamid	4–11	99.0	9.144×10 ⁻³

^a veri yok

^b v=0.6 m/s, T=25 °C şartlarında deneyisel olarak belirlenen temiz su akılarından hesap edilmiştir.

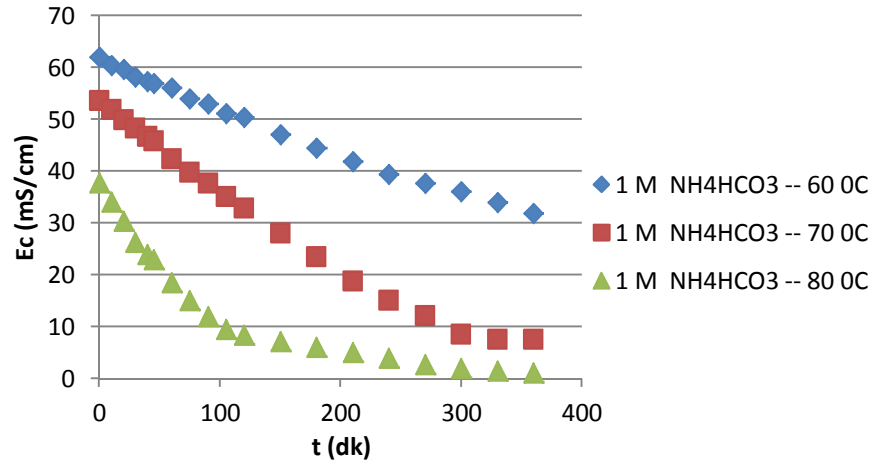


Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan membranların temiz su akıları.

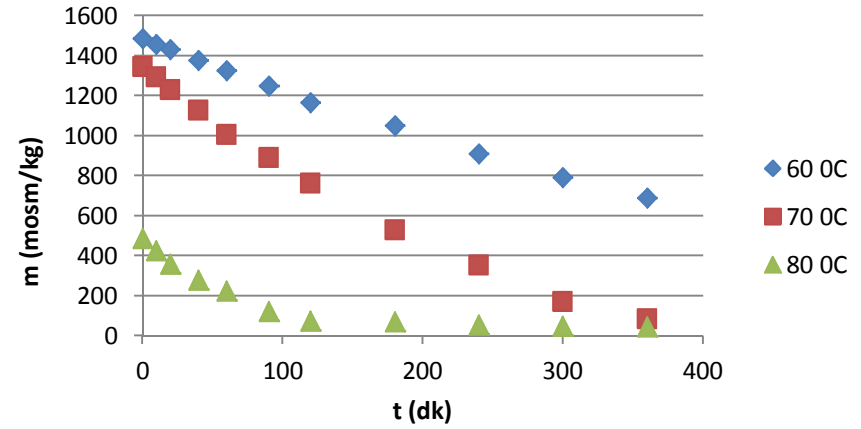
3.3. Amonyum Bikarbonatın Gazlaştırma Deneyleri

NH_4HCO_3 çözeltisinde gazlaştırma etkinliğini değerlendirebilmek amacıyla, $r=2$ ve 2.6 oranında NH_4OH ilave edilerek hazırlanmış sırasıyla 1 ve 4 M NH_4HCO_3 çözeltileri için farklı sıcaklıklarda (60, 70 ve 80 °C’da) elektriksel iletkenlik ve osmolalite değişimleri izlenmiştir. NH_4HCO_3 çözeltisine NH_4OH ilave edilerek, doymuş NH_4HCO_3 çözeltisi hazırlanabilmekte, bu suretle de esasen amonyum karbamat içerikli bir karışım çözeltisi elde edilmektedir. Bu da, yüksek ozmotik basınca haiz amonyum karbamat çözeltisinin daha ekonomik olarak elde edilmesini mümkün kılmaktadır. $r=2$ ’lik 1 M NH_4HCO_3 çözeltisi için 60, 70 ve 80 °C’da gazlaşmaya bağlı olarak elektriksel iletkenlik ve osmolalitelerin 6 saat süresince değişimleri, sırasıyla Şekil 3.2. ve 3.3.’de gösterilmiştir.

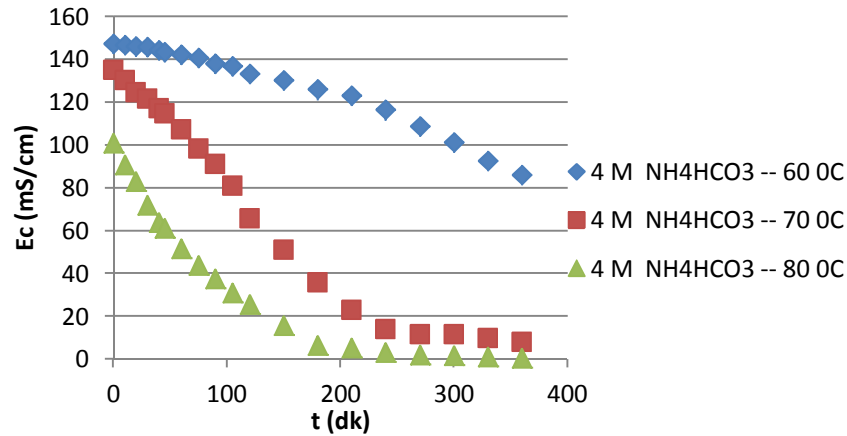
$r = 2.6$ oranında NH_4OH ilave edilerek hazırlanmış 4 M NH_4HCO_3 çözeltisi için 60, 70 ve 80 °C’da gazlaşmaya dayalı olarak elektriksel iletkenlik ve osmolalitelerin 6 saat süresince zamana bağlı değişimleri, sırasıyla Şekil 3.4 ve 3.5.’te gösterilmiştir.



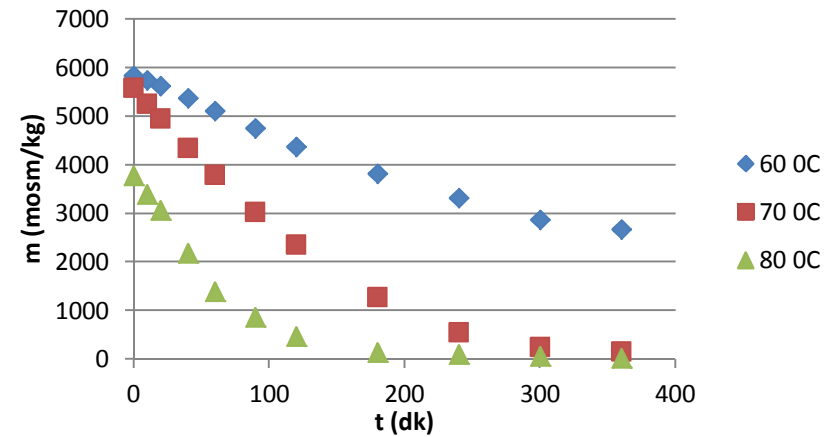
Şekil 3.2. 1 M NH_4HCO_3 ($r = 2$) çözeltisi için 60, 70 ve 80 °C'da gazlaşmaya bağlı olarak elektriksel iletkenliğin zamana bağlı değişimi.



Şekil 3.3. 1 M NH_4HCO_3 ($r = 2$) çözeltisi için 60, 70 ve 80 °C'da gazlaşmaya bağlı olarak ozmolalitenin zamana bağlı değişimi.



Şekil 3.4. 4 M NH_4HCO_3 ($r = 2.6$) çözeltisi için 60, 70 ve 80 °C'da gazlaşmaya bağlı olarak elektriksel iletkenliğin zamana bağlı değişimi.



Şekil 3.5. 4 M NH_4HCO_3 ($r = 2.6$) çözeltisi için 60, 70 ve 80 °C'de gazlaşmaya bağlı olarak ozmolalitenin zamana bağlı değişimi.

Sıcaklık arttıkça gazlaşma hızı artmaktadır. Özellikle 80 °C’da gazlaşma prosesi oldukça etkili olarak gerçekleşmektedir. Yine de kesikli deneyler süresince gerçekleştirilecek gazlaştırma deneylerinde 60 °C’da çalışılması amaçlanmaktadır. Eğer bu sıcaklıkta sürekli sistemde uygulama bakımından yeterli performans elde edilemeyeceğine kanaat gelinecek olursa, o halde gazlaştırma işleminin 70 veya 80 °C sıcaklıkta yürütülmesi yoluna gidilecektir.

3.4. Kimyasallar

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

Amonyum Hidroksit (NH_4OH , Merck), Amonyum Bikarbonat (NH_4HCO_3), 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).

3.5. Analitik Yöntemler

3.5.1. Su Kalite Analizleri

Çalışmada, hem peynir altı atık sularındaki 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.)

Su kalite analizleri kapsamında besleme çözeltilisinde sıcaklık, pH, iletkenlik, SCOD, STOC, NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, TKN, Org-N, TN, PO₄-P, TP, AKM, osmolalite, Cl⁻ ve yoğunluk parametreleri izlenmiştir. Çekme çözeltilisinde ise izlenen parametreler sıcaklık, pH, iletkenlik, COD, TOC, NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, TKN, Org-N, TN, PO₄-P, TP, osmolalite, Cl⁻ ve yoğunluk olmuştur.

Su kalite parametrelerinin analizlerinin yanı sıra peynir altı atıksuyunda besin içeriği kalite değerlerinin belirlenmesi amacıyla toplam protein, yağ, yağsız kuru madde, toplam katılar (yağ+yağsız kuru madde), laktoz ve minerallerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

Besleme ve çekme çözeltilerinde belirlenen su kalite parametrelerinin ve peynir altı atıksuyunda belirlenen besin içeriği kalite değerlerinin analiz işlemlerinde kullanılan cihazların isim, marka, modelleri ile kullanılan metodlar hakkında bilgi Tablo 3.3’de sunulmuştur.

Tablo 3.3. Su Kalitesi ve Besin İçeriği Analiz İşlemlerinde Kullanılan Cihazlara ve Kullanılan Metotlara İlişkin Bilgiler.

Ölçülen Parametre	Kullanılan Cihazın Adı	Cihazın Markası	Cihazın Modeli	Kullanılan Metod
Sıcaklık	Sıcaklık ölçer	WTW	Multi 340i	
pH	pH metre	VWR	PC 5000H	
İletkenlik	İletkenlik Ölçer	WTW	Multi 340i	
SCOD			5220C	Kapalı reflüks titrasyon metodu
STOC	TOC	HACH	IL 550 TOCTN	
NH ₄ -N	NH ₄ ⁺ probu	Thermo Orion	710	
NO ₂ -N	Kit	Merck	4500- NO2	Klorimetrik metod
NO ₃ -N	Kit	Merck	4500- NO3	Ultraviyole Spektrofotometrik Tarama metodu
TKN			4500-NorgB	Makro-Kjeldahl metodu
Org-N				
TN	TN	HACH	IL 550 TOC-TN	
PO ₄ -P			4500-P	Klay klorür metodu
TP	TP Parçalama Ünitesi	HACH Digesdahl	Digestion Aparatus	Klay klorür metodu

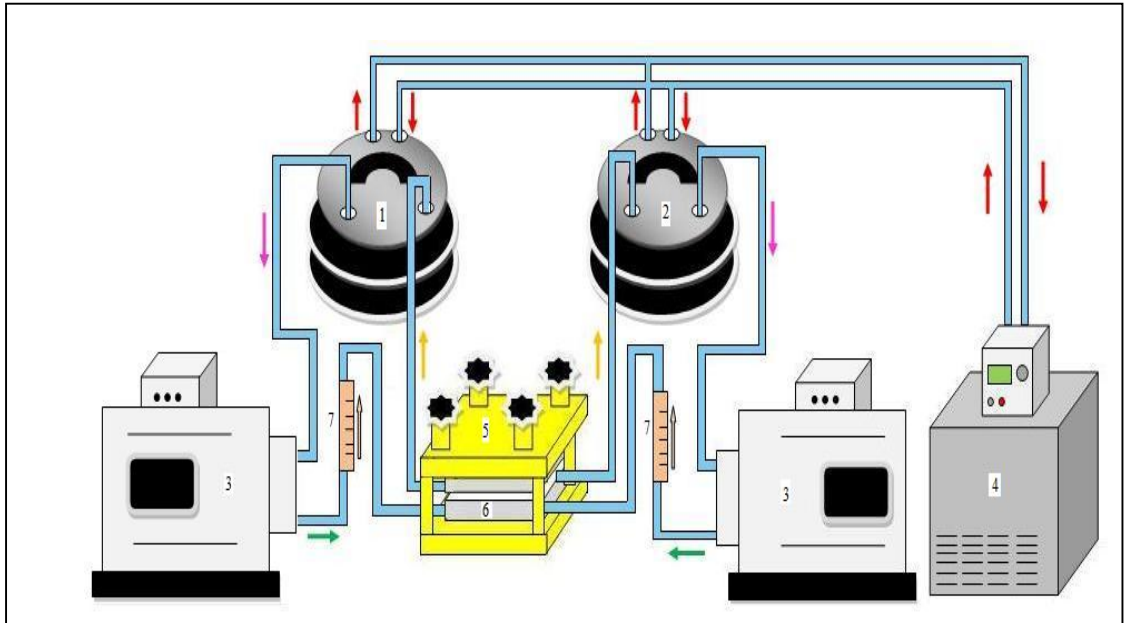
AKM			2540-B	Gravimetrik ölçüm metodu
Osmolalite	Ozmometre	Osmometer	3250	
Cl-			4500	Argentometrik metod
Yoğunluk	Yoğunluk ölçer	KEM KYOTO Electronics	DA-130N	
Toplam protein Yağ Yağsız kuru madde Toplam katılar(Yağsız kuru madde+Yağ) Laktoz Mineral	Laktostar	Funke Gerber	Lactostar	

3.5.2. Membran Kirlenme Analizleri

Membran aktif ve destek tabaka yüzeylerinin pürüzlülükleri ve yakın görünüşleri, sırasıyla atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscope, AFM) (NanoScope IV AFM) ve taramalı electron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM) (Philips XL30 SFEG) cihazları kullanılarak gözlemlenmiştir. Yüzey pürüzlülük ölçümleri temas modunda gerçekleştirilmiştir. 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 ölçümlenmiştir. SEM mikrofotografisi çekimleri, üzerleri altınla kaplanan örneklerde 5 kV'da gerçekleştirilmiştir. Temas açıları membran yüzeylerinin ıslanabilirliği veya hidrofiliği için bir gösterge olarak, gonyometre (KSV Instruments, CAM 101) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Bir şırınga vasıtasıyla 2 μ L saf su, damla düşürme tekniğine göre membran yüzeyi üzerine damlatılmıştır. 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 edilmiştir. 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 incelenmiştir. Kızıl ötesi spektrumları, Bio Rad FTS 175C spektrofotometre cihazı ile 4000–650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında belirlenmiştir.

3.6. İleri Osmoz Deney Düzeneği

Şekil 3.6’da gösterilen laboratuvar ölçekli FO düzeneği kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 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 cm²’lik etkili membran alanına sahiptir. Düzenek, membran üzerindeki gerilimi azaltmak amacıyla, membran modülde her iki kanaldaki hidrodinamik akış aynı yönde olacak şekilde işletilmiştir. Sıvıları pompalamak için iki adet debi kontrollü peristaltik pompa (EW 77111–67, Cole Parmer, IL) kullanılmıştır. Besleme ve çekme hatları üzerinde aynı akış hızlarını sağlamak amacıyla her bir akış hattı, 10 L dk⁻¹ maksimum akış hızına sahip iki adet eşdeğer kapasiteli akış ölçer ile donatılmıştır. FO deneyleri boyunca besleme ve çekme çözeltilerinde istenen aynı sıcaklık değerlerini sağlamak amacıyla sistem, su banyosu (462–7028, VWR Scientific, IL) ile donatılmış ve sistem sıcaklığı kontrol altında tutulmuştur.



Şekil 3.6. 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).

3.7. Proses Performans Hesaplamaları

3.7.1. Su Akısı, Tuz Akısı ve Osmotik Sürücü Kuvvetler

FO sisteminde besleme çözeltisinden çekme çözeltisine geçen su hacmi, peristaltik pompalardan kaynaklanan titreşim etkisi sebebiyle terazi kullanılarak ölçülememiştir. Su akıları, osmometre cihazı ile hem besleme hem de çekme çözeltileri osmolalitelerinin deney süresi boyunca, belli zaman aralıklarında alınan numunelerde ölçümlerinin neticesinde, kütle dengesi üzerinden hesapla belirlenmiştir. Bu şekliyle hesap edilen su hacmi değişimleri, aynı numunelerdeki tuz konsantrasyonlarının analizi ile elde edilen sonuçların kütle dengesi üzerinden hesabı ile ayrıca tespit edilmiş ve sonuçların birbirleriyle uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Belirlenen su hacimleri üzerinden prosesteki su akıları, aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

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

Denklemden J_w su akısı (L/m^2h), A membran birim alanı, V süzüntü hacmi, t zamandır. Hesap edilen beslemeden çekmeye geçen su hacmi ve beslemede ve çekmede ölçülen tuz konsantrasyonlarından hareketle tuz akıları, aşağıdaki formül kullanılarak hesap edilmiştir.

$$J_s = \frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta(C_t \cdot V_t)}{\Delta t} \quad (2)$$

Denklemden J_s su akısı (g/m^2h), A membran birim alanı, C tuz konsantrasyonu, V süzüntü hacmi, t zamandır. 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.

$$\Delta\pi_{net} = \pi_c - \pi_b \quad (3)$$

Denklemden π_c , çekme çözeltisinin osmolaritesi, π_b , besleme çözeltisinin osmolaritesidir. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı aşağıdaki gibi hesap edilmiştir.

$$\Delta\pi_{net} = \frac{\pi_c - \pi_b}{\pi_b} \quad (4)$$

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

$$\pi = R \cdot T \cdot [m \cdot d] = R \cdot T \cdot [i \cdot C] \quad (5)$$

Burada R ideal gaz sabiti ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), d çözelti yoğunluğu (kg L^{-1}), I Van't Hoff faktörü ve C molarkonsantrasyondur. Sol tarafta köşeli parantez içinde çarpma terimi olarak belirtilen ifade, çözeltideki toplam çözünmüş madde konsantrasyonunu gösteren osmolarite (mol L^{-1}) olarak atfedilir. Eşitliğin sol tarafındaki denklik, FO deneyleri boyunca besleme ve çekme çözeltisinde ölçülen osmolalitelere osmotik basınçları tanımlamak için kullanılmıştır. Sağ taraftaki eşitlik, model hesaplamalarında teorik tuz geçirgenlik katsayısını elde etmek için kullanılmıştır.

Yukarıdaki esaslara göre hesaplamaları yapılan su akıları ve 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.

Belirlenen su geçiş hacimlerine istinaden tespit edilmiş besleme su hacmi miktarından hareketle, PAS'ın konsantre olma oranları tespit edilmiştir. PAS'taki toplam katı içeriği değişimleri, zamana karşı belirlenmiş su hacimlerinden hareketle hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler, lactostar cihazı kullanılarak belli aralıklarla ölçülen toplam katı içeriği miktarlarıyla da ayrıca doğrulanmıştır.

3.7.2. Modelleme

3.7.2.1 İleri Osmoz Verilerinin Modellenmesi

3.7.2.2 Model Teorisi

İleri osmoz prosesinde modelleme, süzüntü akısı üzerinden gerçekleştirilmekte; bu amaçla, teorik olarak hesaplanan besleme ve çekme çözeltilerinin osmotik basınç değerleri kullanılmaktadır. Burada önemli husus, membran duvarındaki tuzun molar konsantrasyonu olmaktadır [Tan ve Ng, 2008].

İleri osmoz prosesinde süzüntü (su) akısı J_w , membran seçici tabakası boyunca gerçekleşen akı değişimine dayanır ve esas olarak osmotik basınç modeli ile aşağıdaki gibi ifade edilir.

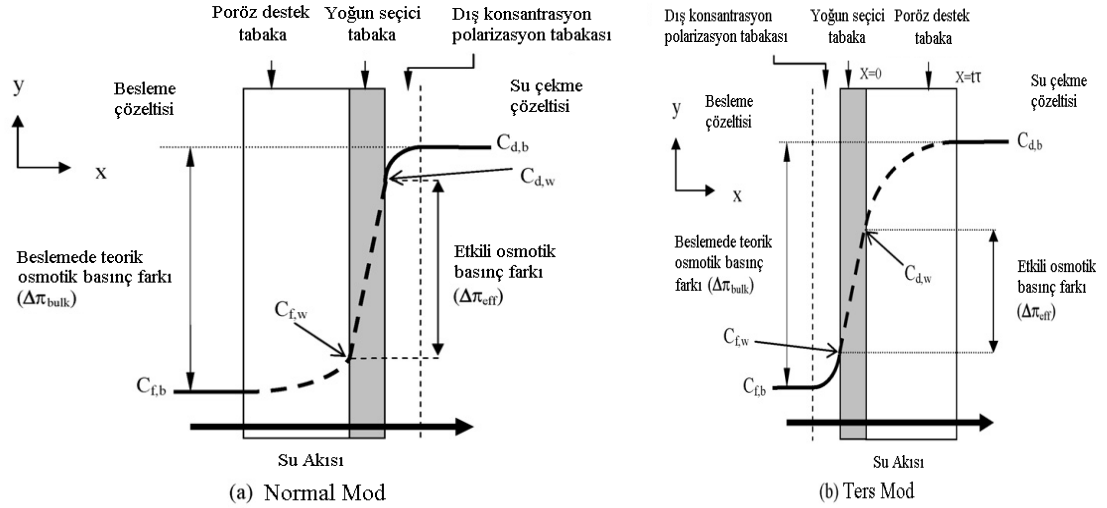
$$J_w = A \times (\pi_{d,w} - \pi_{f,w}) \quad (6)$$

Denklemden A saf su geçirgenlik katsayısı ve parantez içerisindeki terim FO membranının seçici tabakası boyunca etkili osmotik basınç farkıdır ($\Delta\pi_{\text{eff}}$). Osmotik basınç modeli membran seçici tabakası boyunca taşınan su moleküllerinin matematiksel olarak belirlenmesinde kullanılır. FO prosesinde su akısına ilave olarak, çekme çözeltisinden beslemeye doğru olan tuz geçişi sebebiyle bir akı terimi daha söz konusudur. Bu akı tuz akısı (J_s) olarak tanımlanır ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir [Tan ve Ng, 2008].

$$J_s = -B \times (C_{d,w} - C_{f,w}) \quad (7)$$

Denklemden B tuz geçirgenlik katsayısı, $C_{d,w}$ membran duvarının çekme çözeltisi tarafındaki tuz konsantrasyonu, $C_{f,w}$ membran duvarının besleme çözeltisi tarafındaki tuz konsantrasyonudur. İleri osmoz prosesinde hem membran içindeki hem de membran dışındaki konsantrasyon polarizasyonu, prosesin performansını önemli seviyede etkilemekte olup, membran boyunca etkili olan net osmotik basıncın önemli derecede azalmasına sebebiyet vermektedir. Normal ve ters modda işletmeye

bağlı olarak membranın içerisinde ve dışarısında oluşan konsantrasyon polarizasyonu Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Membran yerleşim moduna bağlı olarak FO prosesinde taşınım mekanizmaları [Tan ve Ng, 2008].

Membranın üst tabakası membran ve besleme çözeltilisi arasında bir ara yüzeye sahiptir. Su ve çözünmüş moleküllerin bu seçici ara yüzey boyunca taşınımları konveksiyon ve moleküler difüzyonla gerçekleşir. Bu olay, dış konsantrasyon polarizasyonu olarak bilinir. Normal veya ters işletme modunda çözünmüş iyonlar konvektif su akısı 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 sebebiyet verir. FO proseslerde esas kirlenmeye neden olan etken ise, şekilden de görüleceği üzere, iç konsantrasyon polarizasyonu 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 proste sürücü kuvvet olarak etkin olmasına neden olur.

Ters modda işletilen FO prosesinde seyreltik ve normal modda işletilen FO prosesinde derişik iç konsantrasyon polarizasyonu olayları oluşur ve bu iki olayda,

çözünmüş maddelerden ileri gelen dirençlilik terimi (solute resistivity) sırasıyla aşağıdaki denklemlerle ifade edilir [Tan ve Ng, 2008].

$$\text{Seyreltik ICP: } K = \left(\frac{1}{J_w} \right) \cdot \left[\ln \left(\frac{B + A\pi_{d,b}}{B + J_w + A\pi_{f,w}} \right) \right] \quad (8)$$

$$\text{Konsantre ICP: } K = \left(\frac{1}{J_w} \right) \cdot \left[\ln \left(\frac{B + A\pi_{d,w} - J_w}{B + A\pi_{f,b}} \right) \right] \quad (9)$$

3.7.2.3 Modelleme Adımları

Elde edilen deneysel FO verileri, sırasıyla aşağıdaki esaslar uyarınca modellenmiştir.

- 1- Denklem (1)'deki osmotik basınç terimlerinin Van't Hoff denklemi ile teorik olarak hesaplanması yolundan hareketle, Denklem (1) ve (2), $C_{d,w}$ ve $C_{f,w}$ terimlerinden biri üzerinden ifade edilmek suretiyle her iki yeni denklem birbiriyle eşitlenmiş ve bunun sonucunda da aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$B = \frac{-J_s \cdot n \cdot A \cdot R \cdot T}{J_w} \quad (9)$$

Denklemde, B tuz geçirgenlik katsayısını, n tuzdaki toplam iyon sayısını, A membranın saf su geçirgenlik katsayısını, R ideal gaz sabitini ($8.314 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{bar} / \text{K} \cdot \text{mol}$) ve T sıcaklığı ($^{\circ}\text{K}$) ifade etmektedir. Bu denklemdeki B katsayısı, model sonuç grafiklerinde gösterilen “*teorik B*” katsayısını ifade etmektedir. Bu adımdan sonra yapılan hesaplamalarda bu katsayı kullanılarak, Denklem (6) ve (7), iki bilinmeyenli hale indirgenmiştir (Bilinmeyenler: $C_{d,w}$ ve $C_{f,w}$).

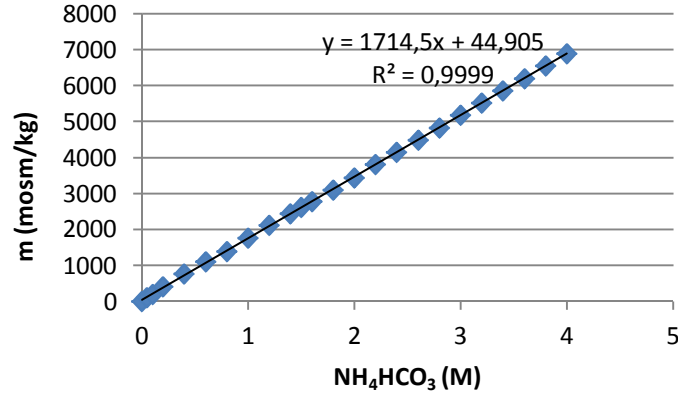
- 2- Denklem (1) ve (2)'nin eş zamanlı çözülmesi suretiyle, model J_s ve J_w değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplama ile, $C_{d,w}$ ve $C_{f,w}$ bilinmeyenleri eş zamanlı olarak tespit edilmiş, bunlardan hareketle de, etkili osmotik basınç farkı terimi hesaplanmıştır. Etkili osmotik basınç farkının hesabı;

hesaplanmış $C_{d,w}$ ve $C_{f,w}$ değerleri, osmometre cihazı ile ölçülmüş ve her bir tuz türü için çıkarılmış polinomal $\pi-C$ (konsantrasyona (M) karşı osmotik basınç (bar)) denklemlerinde yerine konarak belirlenen $\pi_{d,w}$ ve $\pi_{f,w}$ değerleri arasındaki farktan çıkarım yapılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu $\pi_{d,w}$ ve $\pi_{f,w}$ değerleri kullanılarak da tuz geçirgenlik katsayısı (model sonuç grafiklerinde “*hesap B*” diye tanımlanmıştır) terimi yeniden hesap edilmiştir. Teorik ve hesap *B* katsayıları, tüm modelleme sonuçları için, model sonuçlarının birbirleriyle olan uyumlarının açık bir şekilde görülebilmesi amacıyla, ilgili şekillerde beraberce verilmiştir.

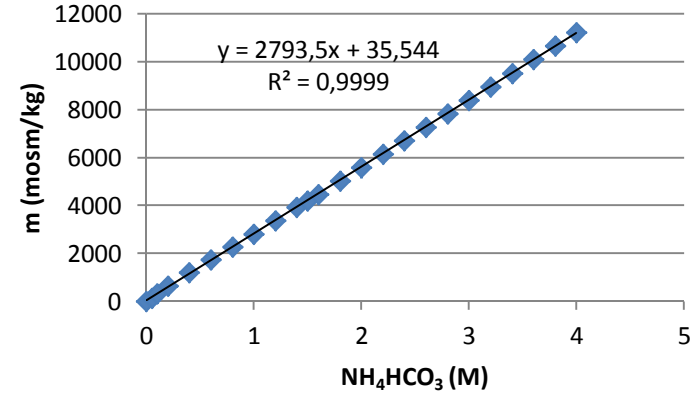
- 3- Sonuçta, çekmede ve beslemede zamanla ölçülmüş osmolaritelerden (osmolalite×yoğunluk) hesaplanmış osmotik basınçlar kullanılmak suretiyle, sırasıyla ters ve normal modlar için Denklem (8) ve (9) kullanılarak, çalışılan şartlar için, çözünmüş maddelerden ileri gelen iç konsantrasyon polarizasyonu dirençlilik terimi ($K, h/m$) değerleri tespit edilmiştir.

Osmometre cihazı kullanılarak, çalışılan amonyum bikarbonat ve amonyum hidroksit karışım çözeltisinin $r = \text{NH}_4/\text{HCO}_3 = 2$ ve 2.6 oranları için, ayrı ayrı ölçülmüş osmolalite-konsantrasyon ($m-C$) grafikleri ve denklemleri, sırasıyla Şekil 3.8. ve 3.9.’da gösterilmiştir.

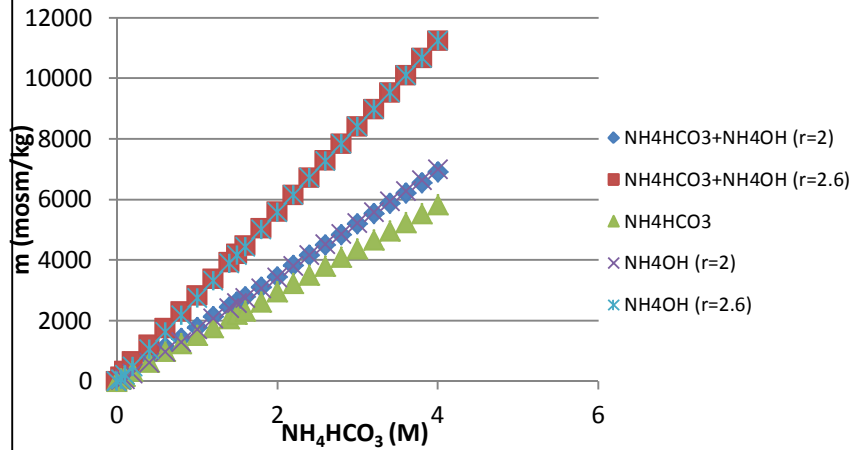
Amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3), amonyum hidroksit (NH_4OH) ve amonyum bikarbonat+amonyum hidroksit ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ (NH_4/HCO_3 (r)=2 ve 2.6)) çözeltilerinin her birine ait 0-4 M konsantrasyon aralığında osmometre cihazı ile ölçülmüş osmolalite değişimleri Şekil 3.10.’da, osmolalite ve yoğunluk değerleri ile Van’t Hoff denklemi kullanılarak hesaplanmış osmotik basınç değişimleri ise Şekil 3.11.’de gösterilmiştir.



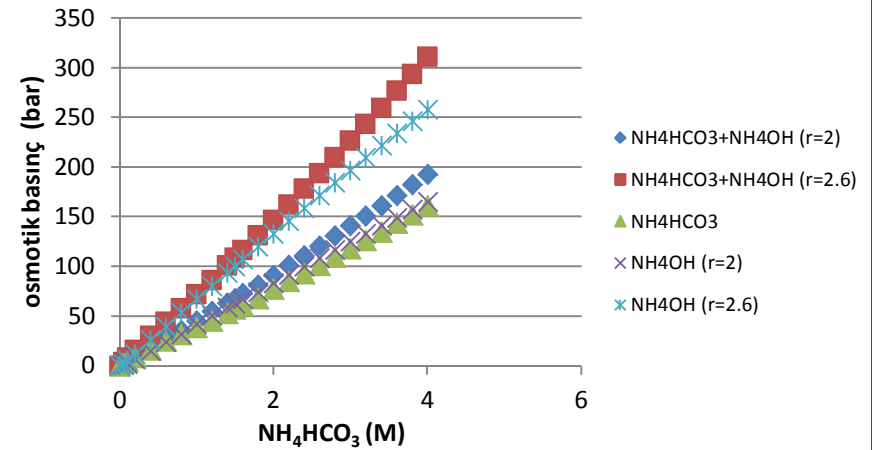
Şekil 3.8. $r = \text{NH}_4/\text{HCO}_3 = 2$ için NH_4HCO_3 konsantrasyonuna bağlı osmolalite değişimleri ve belirlenmiş $m-C$ denklemleri.



Şekil 3.9. $r = \text{NH}_4/\text{HCO}_3 = 2.6$ için NH_4HCO_3 konsantrasyonuna bağlı osmolalite değişimleri ve belirlenmiş $m-C$ denklemleri.



Şekil 3.10. NH_4HCO_3 , NH_4OH ($r = 2$ ve 2.6) ve NH_4HCO_3 ($r = 2$ ve 2.6) için konsantrasyona bağlı osmolalite değişimleri.



Şekil 3.11. NH_4HCO_3 , NH_4OH ($r = 2$ ve 2.6) ve NH_4HCO_3 ($r = 2$ ve 2.6) için konsantrasyona bağlı osmotik basınç değişimleri.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Akış Hızının Etkisi

Bu adımda gerçekleştirilen çalışmalarda, $r:\text{NH}_4/\text{HCO}_3=2$ oranıyla 2 M NH_4HCO_3 tuzu kullanılmıştır. Deneyler, $T: 25\pm0.5\text{ }^\circ\text{C}$, $t=120\text{ dk}$, membran yerleşim modu: ters mod (aktif tabaka PAS çözeltisine doğru), besleme ve çekme çözeltileri hacmi: 3'er L ve membran türü: FO membranı olacağı şekliyle gerçekleştirilmiştir. Akış hızı (v) olarak, 150 L/h (0.25 m/sn), 300 L/h (0.5 m/sn), 450 L/h (0.75 m/sn), 600 L/h (1.0 m/sn) değerlerinde FO prosesinin tüm performansı incelenmiştir.

4.1.1. PAS Kalitesi

PAS kalite parametreleri ve her bir akış hızı etkisi deneyi için çalışılmış PAS'tan analiz edilmiş kalite değerleri ortalamaları Tablo 2'de sunulmuştur.

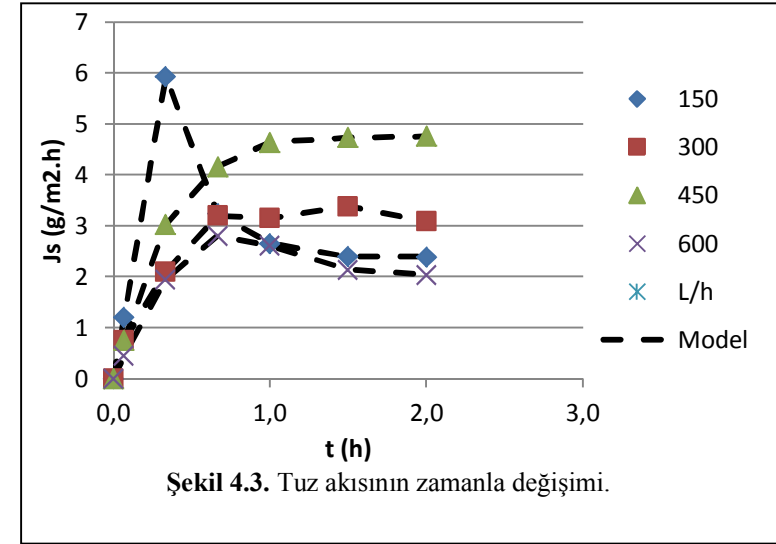
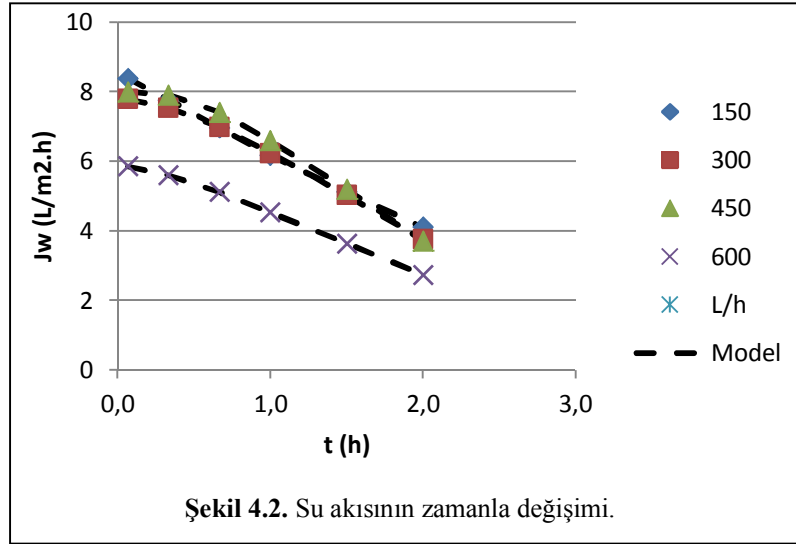
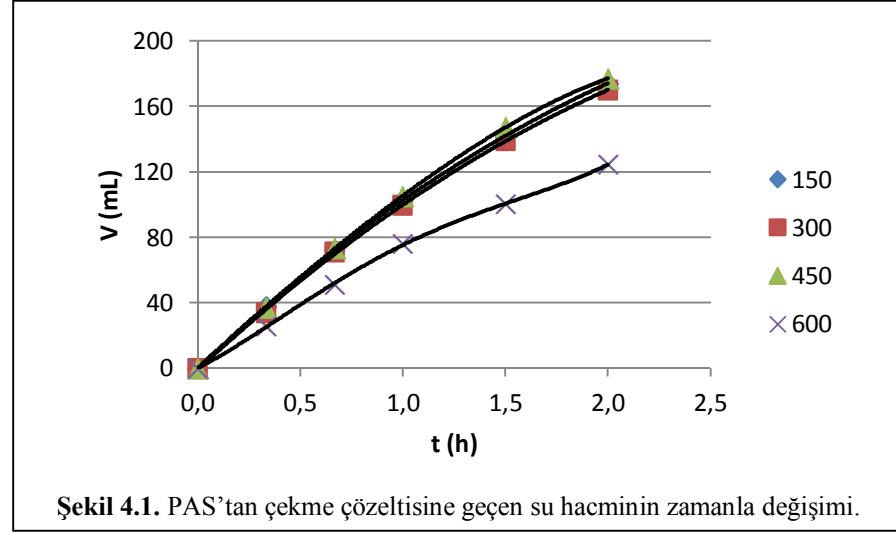
Tablo 4.1 PAS Kalitesi

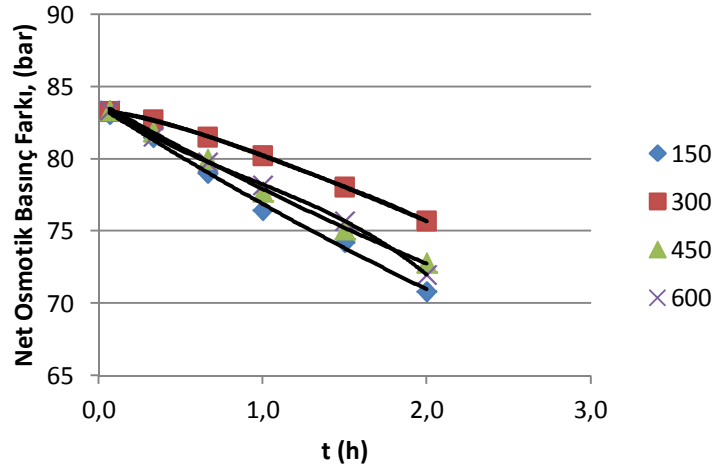
<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Standart sapma</i>
Cl^-	mg/L	954	34
Ozmolalite	mmol/kg	316	5
AKM	mg/L	8623	274
Yoğunluk	g/cm^3	1.0217	0.0005
pH	–	4.85	0.32
İletkenlik	mS/cm	6.86	0.05
KOİ (Çözünmüş)	mg/L	63308	1701
TOK (Çözünmüş)	mg/L	37406	1807
$\text{NH}_4\text{-N}$	mg/L	115	4
$\text{NO}_2\text{-N}$	mg/L	0.1	0.0
$\text{NO}_3\text{-N}$	mg/L	256	3
TKN	mg/L	1301	47
TN	mg/L	1186	50
Org-N	mg/L	1557	44
$\text{PO}_4\text{-P}$	mg/L	298	37
TP	mg/L	417	35
Toplam protein	%	2.54	0.04
Yağ	%	0.21	0.08
Yağsız kuru madde	%	7.03	0.10
Toplam katı madde	%	7.24	0.17
Laktoz	%	3.77	0.06
Mineraller	%	1.16	0.02

4.1.2. Akılar ve Osmotik Basınçlar

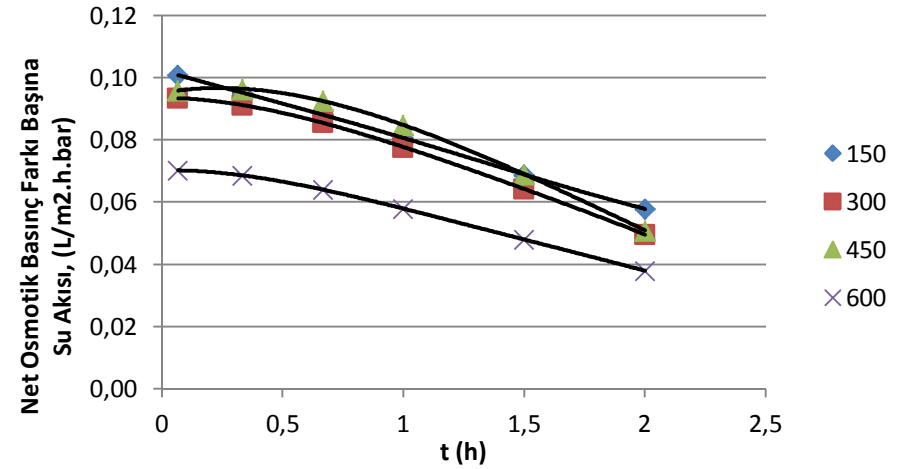
Deneyler sonucunda her bir akış hızı için belirlenmiş, PAS'tan çekme çözeltisine geçen su hacmi, su ve tuz akıları, sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'da gösterilmiştir. Şekil 4.1'ten görüleceği üzere, akış hızı 150'den 450 L/h'e arttıkça PAS'tan çekme çözeltisine geçen toplam su hacminde pek bir değişim gözlenmemiş, ancak 600 L/h akış hızında su geçişinin azaldığı tespit edilmiştir. Ters işletme modunda, farklı akış hızlarına rağmen, PAS'ın başlangıç su hacminin yaklaşık yirmide biri çekmeye alınmıştır. Deney sonunda 150 L/h için 174 mL olan su hacmi, 300, 450 ve 600 L/h saat akış hızı değerlerinde, sırasıyla 170, 177 ve 125 mL olarak gerçekleşmiştir. 450 L/h'ten 600 L/h'e çıkılması ile su hacminde dikkate değer bir düşüş meydana gelmiştir. Proseste, geçen su hacminde olduğu gibi, akış hızı 150'den 450 L/h'e arttıkça PAS'tan çekme çözeltisine geçen su akısında pek bir değişim gözlenmemiştir. 450 L/h'ten 600 L/h'e çıkılması halinde deney sonu su akısında yaklaşık % 30'luk bir düşüş belirlenmiştir. Deney sonu akıları $2.74-4.10 \text{ L/m}^2.\text{h}$ değerleri arasında elde edilmiştir. Tuz akılarının zamanla değişimleri 300-600 aralığında yaklaşık aynı şekliyle değişmiş, ya artarak asimptotik bir değere ulaşmış ya da artış sonrası bir miktar azalarak kararlı bir son değer vermiştir. 150 L/h'te ise yaklaşık 20. dakikada bir maksimum pik yaptıktan sonra hızla azalarak kararlı bir son değere azalmıştır. Sistemde deney sonu tuz akısının 150'den 450 L/h'e arttığı, 600 L/h'te ise azaldığı tespit edilmiştir. Deney sonu en yüksek tuz akısı $4.76 \text{ g/m}^2.\text{h}$ ile 450 L/h'te, en düşük tuz akısı ise $2.04 \text{ g/m}^2.\text{h}$ ile 600 L/h'te gözlenmiştir.

Farklı akış hızları için elde edilmiş net osmotik basınç farkı, beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı, net osmotik basınç farkı başına su akısı ve beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'de gösterilmiştir.

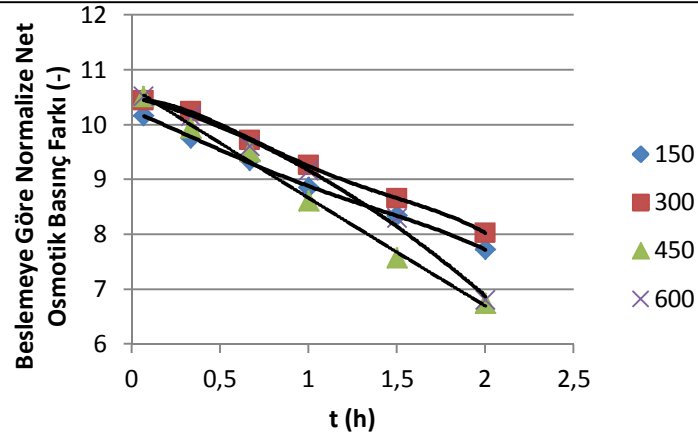




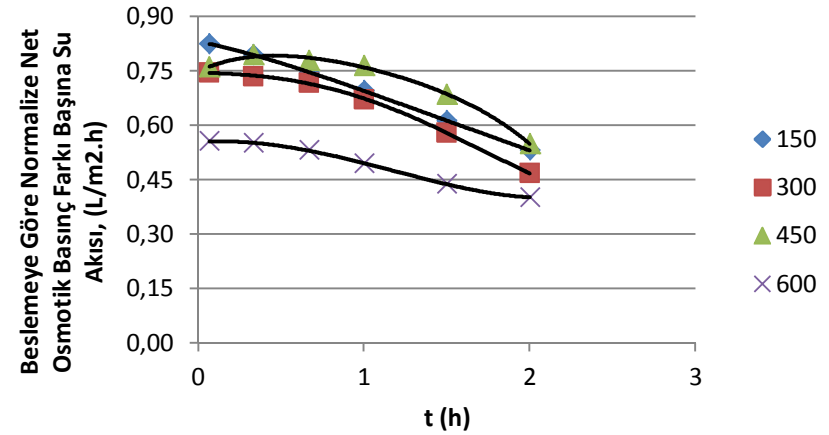
Şekil 4.4. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.



Şekil 4.5. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.



Şekil 4.6. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.

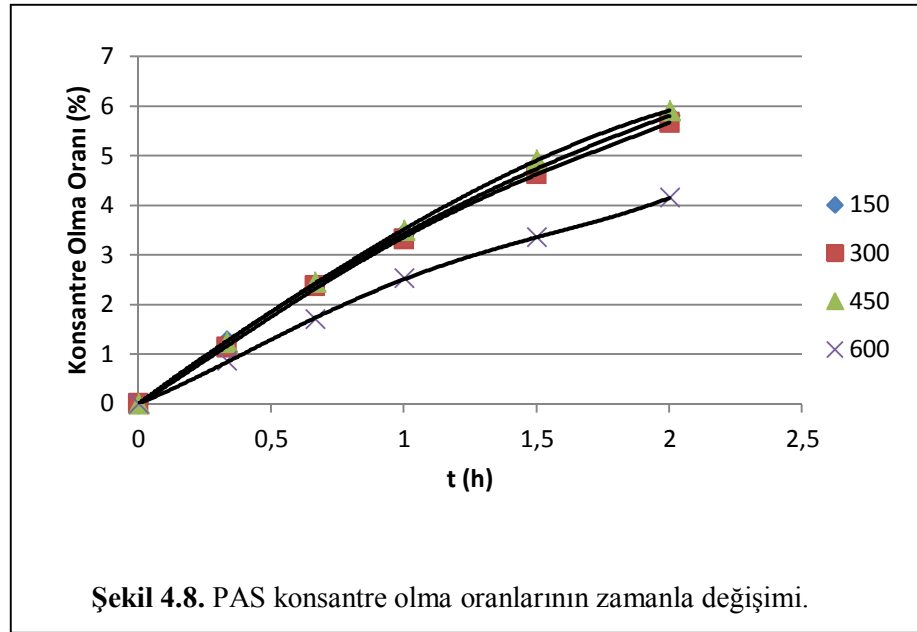


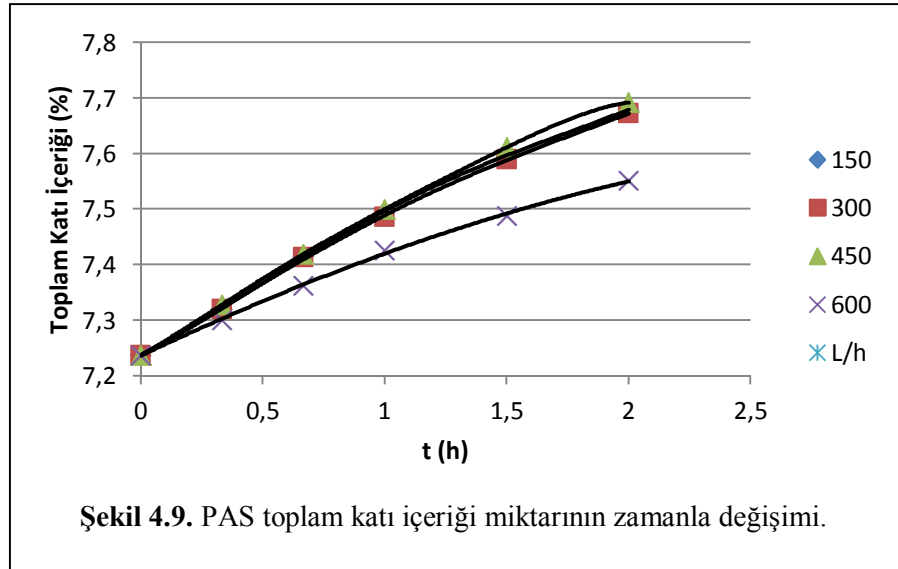
Şekil 4.7. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.

Proseste deney sonu en yüksek net osmotik basınç farkı 75.7 bar ile 300 L/h'te, en düşük net osmotik basınç farkı ise 70.7 bar ile 150 L/h'te elde edilmiştir. Proses başlangıcında 83 bar civarındaki basınç, proses süresi sonunda 71-76 bar değerlerine düşmüştür. PAS çözeltisinin osmotik basıncına göre normalize edilmiş net osmotik basınç farkının 300 L/h'te yine daha yüksek seviyelerde seyrettiği, ancak daha düşük değerlere 450 L/h ile ulaştığı belirlenmiştir. J_w' ve J_w^* parametrelerine bakıldığında, 150, 300 ve 600 L/h'te zamanla azalan değişimler, 450 L/h'te önce artış sonrasında bir miktar azalış göstermiştir. Spesifik su akısı parametrelerine ait deney sonu değerleri, su geçiş hacmi ve su akısındaki gibi 150'den 450 L/h'e akış hızının artması halinde pek bir değişim sergilememiş, 600 L/h'e çıkılması halinde ise düşüş meydana geldiği belirlenmiştir.

4.1.3. PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri

Farklı akış hızları için elde edilmiş PAS konsantre olma oranı ve toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.





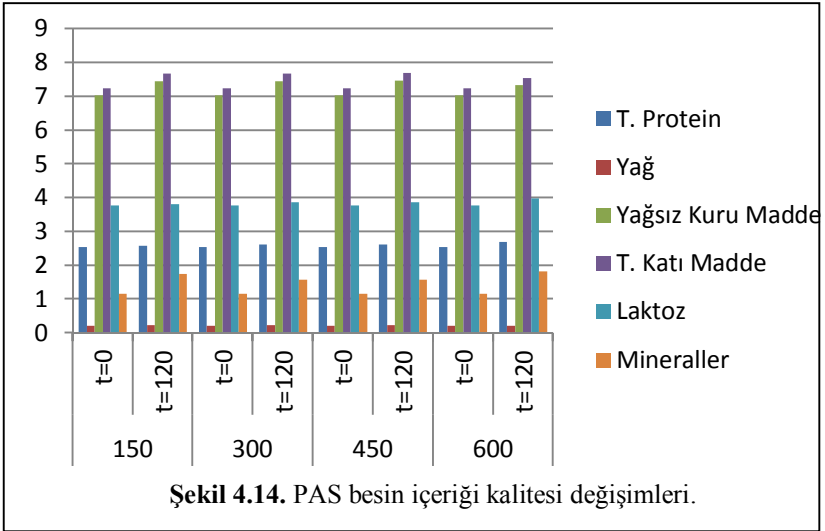
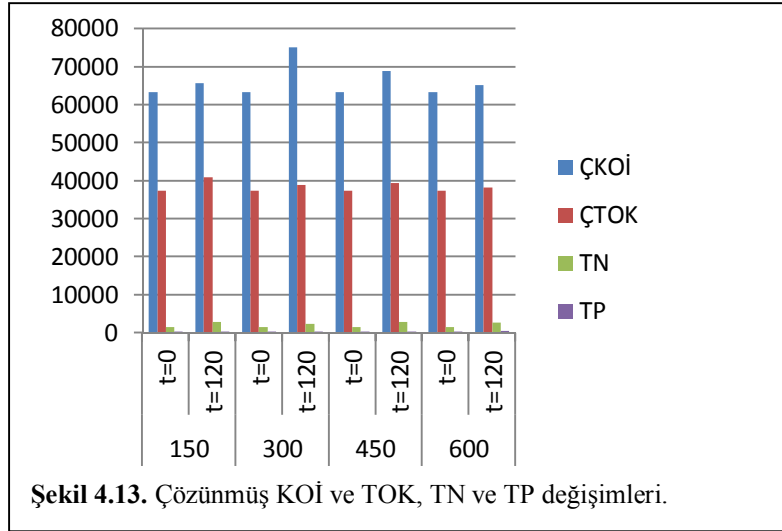
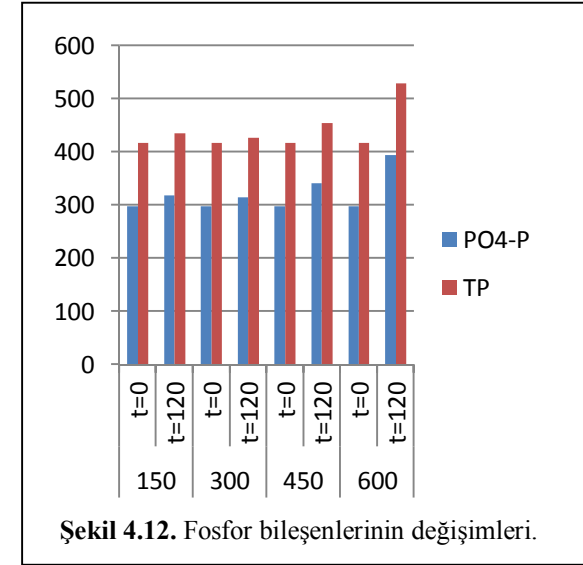
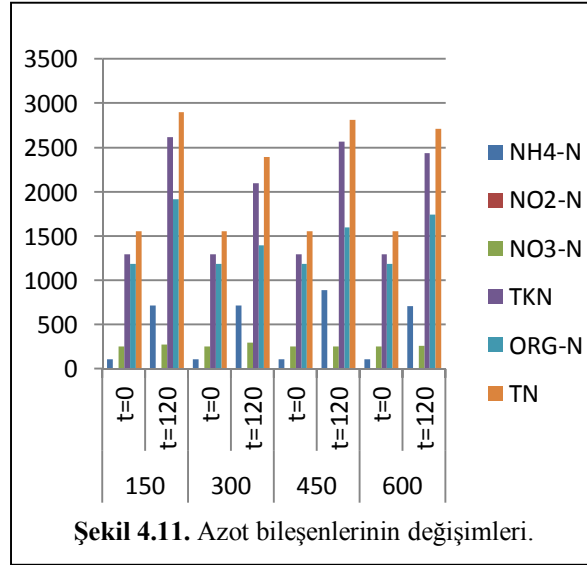
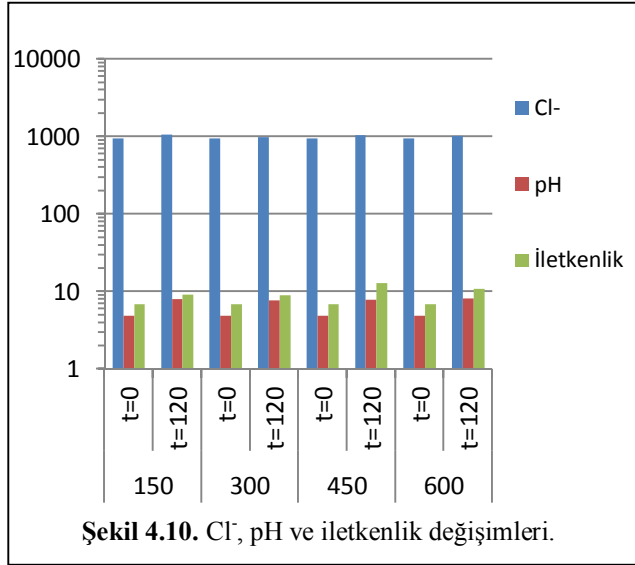
Akış hızları ile geçen su miktarı arasındaki ilişkiye bağlı olarak PAS konsantre olma oranı değişmiş, 2 saatlik deney süresi sonunda PAS yaklaşık % 4.2-5.9 seviyelerinde konsantre edilmiştir. Konsantre olma oranına bağlı olarak en yüksek katı içeriğine, % 7.69 değeri ile 450 L/h değerinde ulaşılmıştır. Başlangıçta % 7.24 olan bu değer, diğer akış hızlarının artan değerleri için sırasıyla, % 7.68, 7.67 ve 7.55 olarak gerçekleşmiştir.

4.1.4. Su Kalitesi Değişimleri

4.1.4.1 PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri

Cl⁻, pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.10'da, azot bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.11'de, fosfor bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.12'de ve çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri Şekil 4.13'te gösterilmiştir.

Bunların yanı sıra, PAS'ın konsantre edilmesinin, PAS tozu üretimi noktasında besin içeriği açısından dikkate alınacak PAS'taki kalite değişimleri Şekil 4.14'te verilmiştir.



PAS'ın konsantre olduğunun ve PAS'a çekme çözeltisinden tuz geçişinin açık bir göstergesi olarak klor miktarı ve iletkenlik değerleri deney sonunda artmıştır. İletkenlikte artış, % 31.3-88.6 aralığında gerçekleşmiştir. PAS'taki klor miktarındaki artış ise % 3.8-10.8 aralığında kalmıştır. Deney başlangıcında 4.9 olan pH değerleri deney sonu itibariyle, akış hızından bağımsız olarak yaklaşık 8 değerine çıkmıştır. Akış hızının PAS'ın deney sonu pH'sı üzerine etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Buna karşın iletkenlik ve tuzluluk değişimleri göstermektedir ki, farklı akış hızlarında PAS'ta farklı su kalitesi değerlerine ulaşılmaktadır.

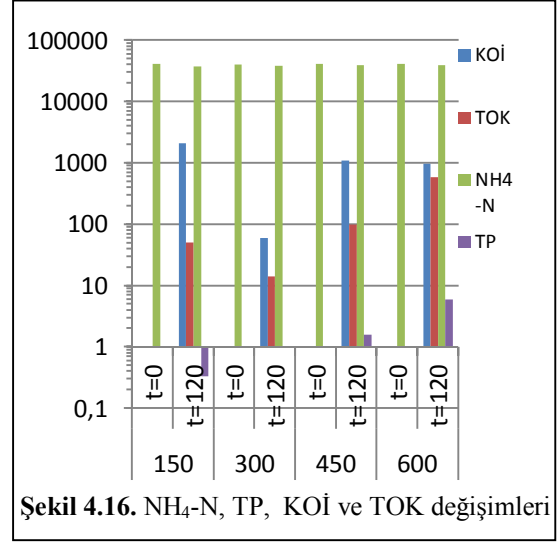
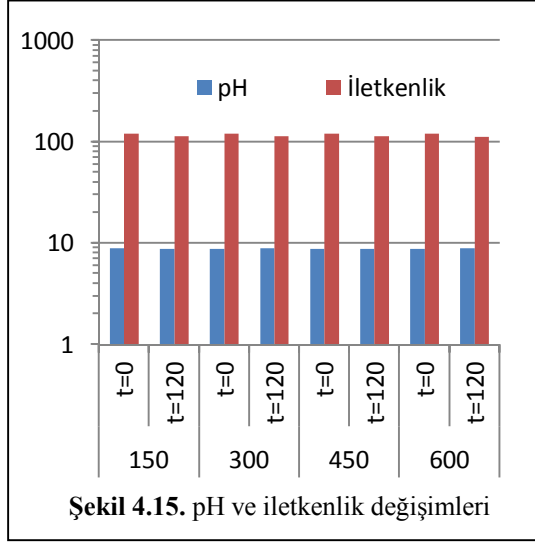
PAS'ın konsantre olmasına bağlı olarak azot ve fosfor bileşenlerindeki akış hızlarına bağlı artışlar da, Şekil 4.11 ve 4.12'den açık bir şekilde görülmektedir. Bu değişik artış seviyelerine rağmen her bir akış hızı için, toplam azot için organik azot, toplam fosfor için ise ortofosfat PAS'taki başlıca azot ve fosfor bileşeni olarak varlığını sürdürmüştür. Amonyak azotunun, 115 mg/L başlangıç değerinden, çekmeden PAS'a amonyak geçişine bağlı olarak 712-891 mg/L deney sonu değerlerine yükseldiği belirlenmiştir. Azot ve fosforda en çok artış, % 86.6 ve 27.0 ile sırasıyla 150 ve 600 L/h değerinde gözlenmiştir. En az artışlar ise, toplam azot ve toplam fosfor için sırasıyla % 54.0 ile 300, % 4.4 ile 150 L/h akış hızlarında gerçekleşmiştir.

ÇKOİ ve ÇTOK, yaklaşık 63.300 ve 37.400 mg/L değerlerinden en yüksek değerlerine, KOİ için 75.100 mg/L ile 300 L/h'te, TOK için 40.900 mg/L ile 150 L/h'te ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre, PAS'ta C, N ve P'nun konsantre edilmesinin, farklı akış hızları için birbirlerinden farklı seviyelerde meydana geldiği söylenebilir.

Şekil 4.14 göstermektedir ki, PAS'ın % besin içeriği kalitesinde, tüm parametreler açısından artışlar elde edilmiştir. Performans, 600 L/h değerinde diğer hız değerlerine kıyasla biraz daha düşük katı konsantre seviyelerinde kalmıştır. Genel anlamda bakıldığında ise, akış hızı ile çok da ayırt edici gözükmeyen bir konsantre etme seviyesinde İO proses performansı ortaya çıkmıştır.

4.1.4.2 Çekme Çözeltilisinde Su Kalitesi Değişimleri

pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.15’de, amonyum iyonu, toplam fosfor, KOİ ve TOK değişimleri Şekil 4.16’da gösterilmiştir.



Çekme çözeltilerinin pH değerleri, 8.7-8.9 aralığındaki ilk pH değerlerinden bu değerlere çok yakın son değerlerine ulaşmış, sistemde akış hızının çekme pH'sı üzerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. İletkenlik değerleri de 120.1 mS/cm başlangıç değerinden 112-114 değerleri seviyesine azalmıştır.

Tüm akış hızlarında çekme çözeltilisinde KOİ ve TOK değerlerine rastlanmıştır. Çekme çözeltilisinde en yüksek KOİ değerleri, 2100 ve 1096 mg KOİ/L ile sırasıyla 150 ve 450 L/h akış hızlarında görülmüştür. 600 L/h akış hızında KOİ değeri 963 mg/L olmuş iken 300 L/h'te 61 mg/L olan en düşük değerde gerçekleşmiştir. KOİ ile TOK geçişleri arasında akış hızına göre değişimler olduğu belirlenmiştir. En yüksek TOK geçişinin 587 mg/L ile 600 L/h'te, en düşük geçişin ise en az KOİ geçişi gözlenmiş 300 L/h'te olduğu tespit edilmiştir.

300 L/h'te, 2 saat sonunda, beslemeden çekme çözeltilisine hiç fosfor geçişi gözlenmemişken, akış hızının artması ile geçen fosfor miktarının arttığı tespit edilmiştir. Artan akış hızı ile geçen fosfor miktarları sırasıyla 0.3, 1.6 ve 6.0 mg/L olarak saptanmıştır.

PAS'tan çekme çözeltisine geçen organik kirliliğin şeker ve/veya protein kaynaklı olup olmadığının tespiti amacıyla gerçekleştirilen TLC ölçümlerinde, çeşitli şeker türlerinin (laktoz, lökroz, sukroz, glukoz ve fruktoz) deney sonu çekme çözeltisi numunelerinde mevcudiyetleri aranmıştır. Sonuçlar akış hızına bağlı olarak Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Akış hızına bağlı olarak deney sonu çekme çözeltileri şeker analiz sonuçları

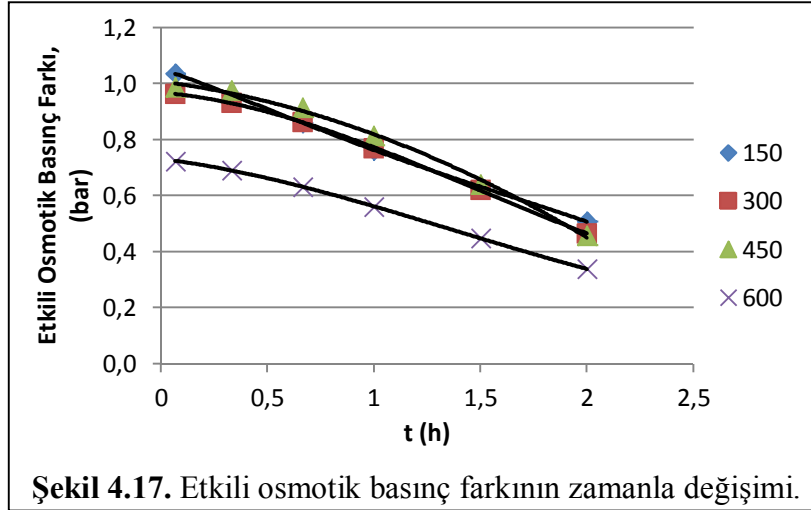
Akış hızı (L/h)	Şeker türü*				
	Laktoz	Lökroz	Sukroz	Glukoz	Fruktoz
150	Az miktarda	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—
450	Az miktarda	—	—	—	—
600	Az miktarda	—	—	—	—

* “az miktarda” sonuç, numunede düşük seviyelerde mevcut olduğunu; “—” işaret ise numunede tespit edilemediğini ya da olmadığını ifade etmektedir.

FO proste ters işletme modunda yürütülen farklı akış hızlarındaki işletme şartlarında; PAS'tan çekme çözeltisine şeker geçişinin, 300 L/h akış hızı hariç çalışılmış diğer üç akış hızı şartlarında az miktarda olmak üzere laktoz geçişi şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, PAS'tan çekme çözeltisine geçen organik madde muhteviyatı için söylenebilir ki, çekme çözeltisinde görülen organik kirlilik türü, esasen suda çözünmüş halde bulunan düşük moleküler ağırlıklı protein yapıları ve laktoz kaynaklıdır.

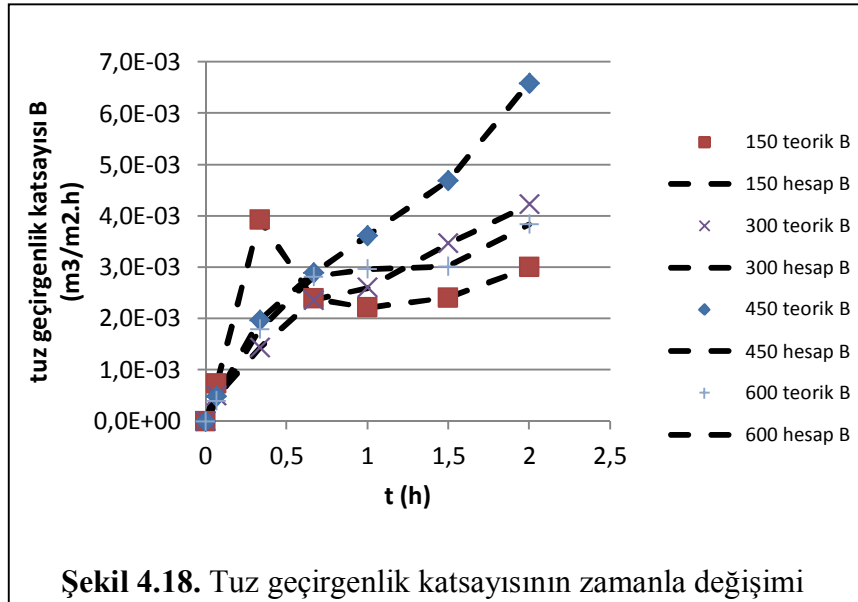
4.1.5. Modelleme Sonuçları

Elde edilen deneysel su ve tuz akıları verilerinin modellenmesi neticesinde farklı akış hızları için elde edilmiş etkili osmotik basınç farklarının zamanla değişimleri, Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



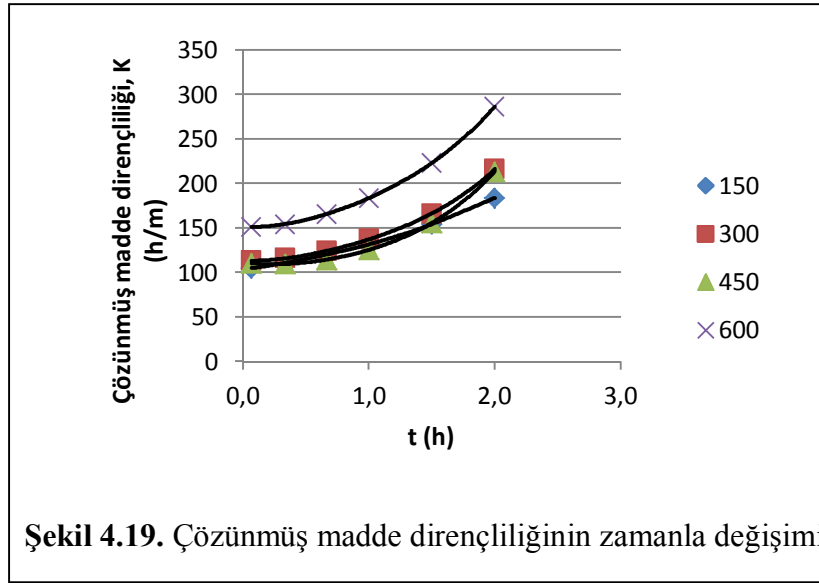
Şekil 4.17'deki sonuçlar Şekil 4.5 ile kıyaslandığında, FO prosesinde etkili osmotik basınç değerleri, çalışılan tüm akış hızları için net osmotik basınç farkı değerlerinden oldukça düşük seviyelerdedir. Etkili osmotik basınçların akış hızı ile zamana karşı değişimleri, su akısının değişimleri ile aynı şekliyle olmaktadır. Buna göre söylenebilir ki, proseste su akısının miktarı ve zaman seyri, esasen etkili sürücü kuvvete bağlı olarak şekillenmektedir.

Tuz geçirgenlik katsayısı ve çözünmüş madde dirençliliğinin her bir tuz çözeltisi için zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.18 ve 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.18'e göre, farklı akış hızlarındaki tuz geçirgenlikleri, sadece 150 L/h'e ait pik noktası ile diğer hızdakilere kıyasla farklı bir seyir göstermektedir. Tuz akıları ile

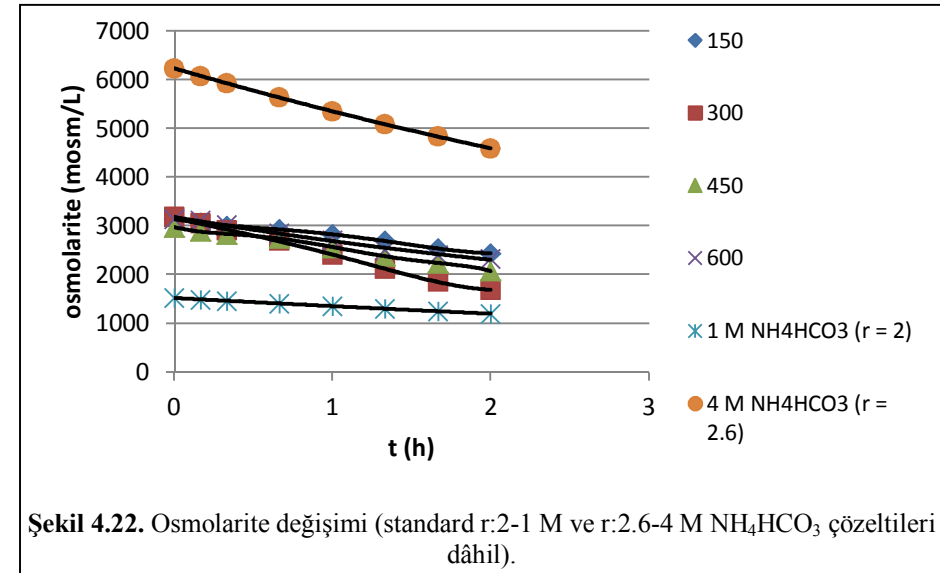
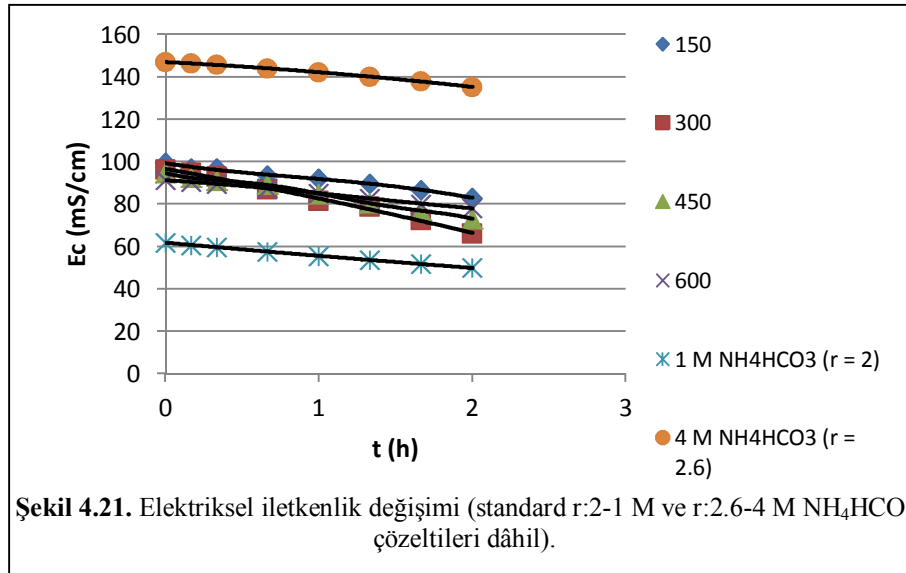
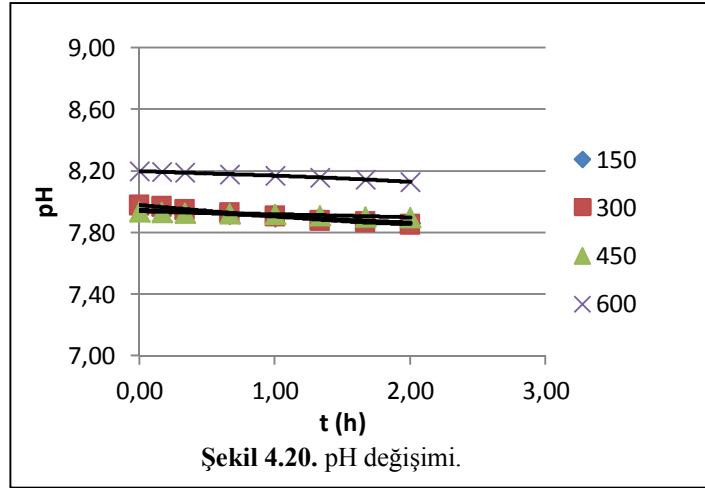
aynı değişimleri sunmakla birlikte tuz akıları gibi asimptotik ya da kararlı bir son değere ulaşmamakta, artışını sürdürmektedir.



Şekil 4.19'a göre, 600 L/h'te membran içerisindeki kirlenme, elde edilmiş en düşük su geçiş hacmi, akısı ve tuz geçişinin sebebini ortaya koymaktadır. Proseste K değişimleri ile su akıları ve etkili basınçların değişimleri arasında birebir ilişki olduğu belirlenmiştir. Yani farklı akış hızlarında membran içerisindeki kirlenme, membrandaki sürücü kuvvet etkisini ve buna bağlı su akısı eldesini temelde belirleyici faktör olmaktadır.

4.1.6. Gazlaştırma Deneyleri

Farklı akış hızları altında elde edilmiş çekme çözeltileri, 60 °C'de gazlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Sadece FO sisteminde akış hızının etkisini incelemeyi değil aynı zamanda elde edilen çözeltilerin gazlaşma potansiyellerini inceleyerek, sürekli işletim altında gazlaştırmaya dayalı su geri kazanılabilirliğinin ve sistemin sürekli işletilebilirliği yönünde bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Gazlaştırma deneylerinde süre, FO deney süresi ile aynı tutulmuş olup bu süre akış hızları etkisinde 2 saattir. Her bir çözelti, ısıtıcı bir tablada 60 °C'a ısıtılarak çözeltilerin pH, elektriksel iletkenlik ve osmolarite değişimleri izlenmiş, deney sonuçları sırasıyla Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22'de sunulmuştur.



Farklı akış hızları altında elde edilen çekme çözeltilerinin gazlaştırma işlemleri neticesinde 7.9-8.2 mertebelerindeki başlangıç pH değerlerinin zamanla çok az azalan bir seyirlerine rağmen, deney sonu değerleri itibariyle hemen hemen hiç değişime uğramadıkları görülmüştür.

4 saatlik gazlaşma neticesinde, iletkenlik değerlerinin de birbirlerine yakın değerlerde olduğu ve zamanla bir miktar azaldıkları tespit edilmiştir. Ancak osmolarite değerlerinin azalmasının diğer iki parametreye kıyasla bir dereceye kadar bir farklılık taşıdığı tespit edilmiştir.

Gazlaştırma performansının $300 > 450 > 600 > 150$ L/h düzeni içerisinde olduğu belirlenmiştir.

4.2. Sıcaklığın Etkisi

Bu adımda gerçekleştirilen çalışmalarda, $r:NH_4/HCO_3=2$ oranıyla 2 M NH_4HCO_3 tuzu kullanılmıştır. Deneyler, $v=300$ L/h (0.5 m/sn), $t=120$ dk, membran yerleşim modu: ters mod (aktif tabaka PAS çözeltisine doğru), besleme ve çekme çözeltileri hacmi: 3'er L ve membran türü: FO membranı olacağı şekliyle gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık değerleri olarak, 20 ± 0.5 , 25 ± 0.5 , 30 ± 0.5 , 35 ± 0.5 ve 40 ± 0.5 °C değerlerinde FO prosesinin tüm performansı incelenmiştir.

4.2.1. PAS Kalitesi

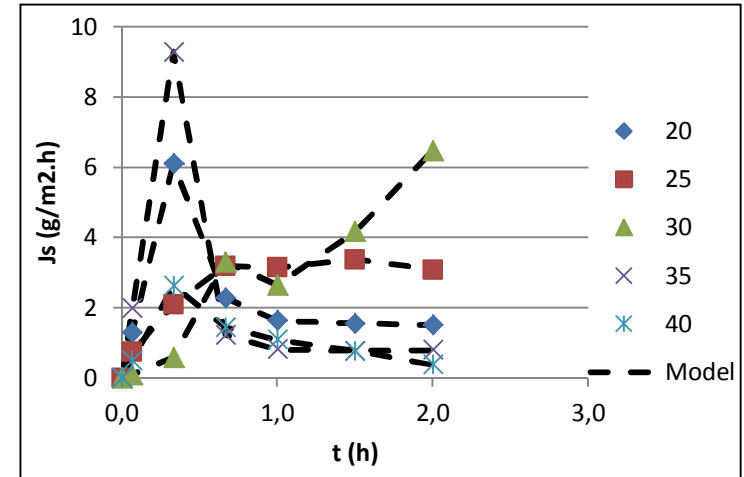
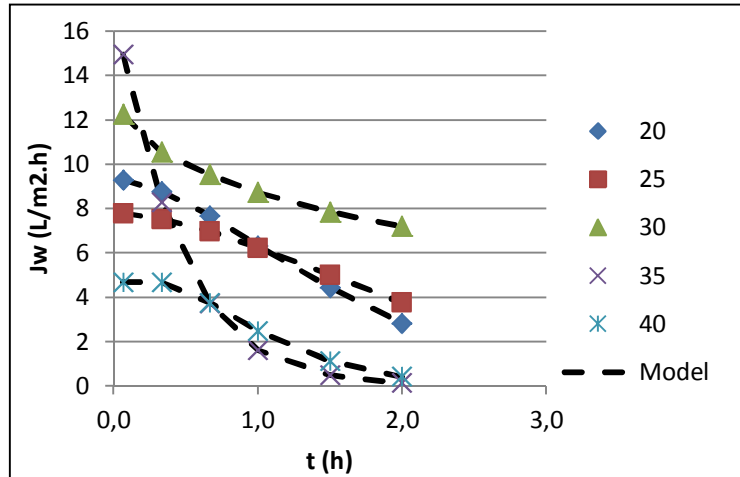
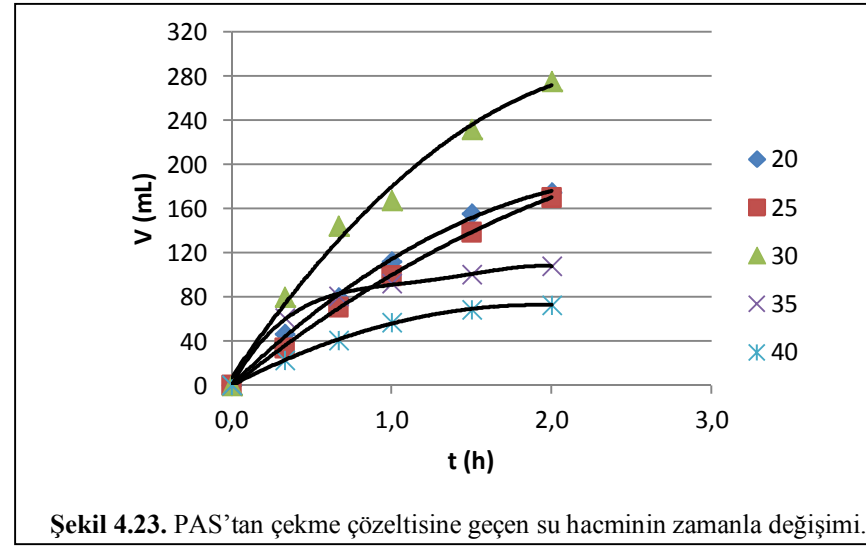
PAS kalite parametreleri ve her bir sıcaklık etkisi deneyi için çalışılmış PAS'tan analiz edilmiş kalite değerleri ortalamaları Tablo 4.3.'te sunulmuştur.

Tablo 4.3 PAS Kalitesi

Parametre	Birim	Ortalama	Standart sapma
Cl-	mg/L	950	53
Ozmolalite	mmol/kg	312	2
AKM	mg/L	400	122
Yoğunluk	g/cm ³	1.0209	0.0014
pH	–	5.10	0.35
İletkenlik	mS/cm	6.79	0.05
KOİ (Çözünmüş)	mg/L	62504	4482
TOK (Çözünmüş)	mg/L	38733	1570
NH ₄ -N	mg/L	129	34
NO ₂ -N	mg/L	0.1	0.0
NO ₃ -N	mg/L	254	10
TKN	mg/L	1296	40
TN	mg/L	1166	47
Org-N	mg/L	1552	33
PO ₄ -P	mg/L	281	63
TP	mg/L	379	39
Toplam protein	%	2.56	0.06
Yağ	%	0.16	0.07
Yağsız kuru madde	%	7.06	0.15
Toplam katı madde	%	7.22	0.18
Laktoz	%	3.79	0.07
Mineraller	%	1.15	0.03

4.2.2. Akılar ve Osmotik Basınçlar

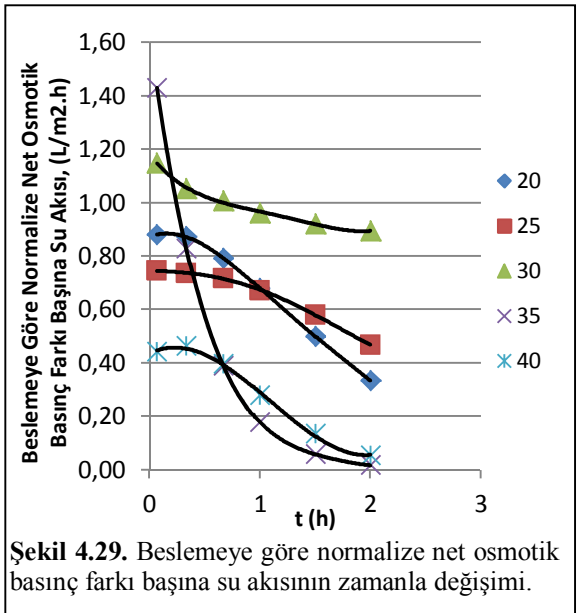
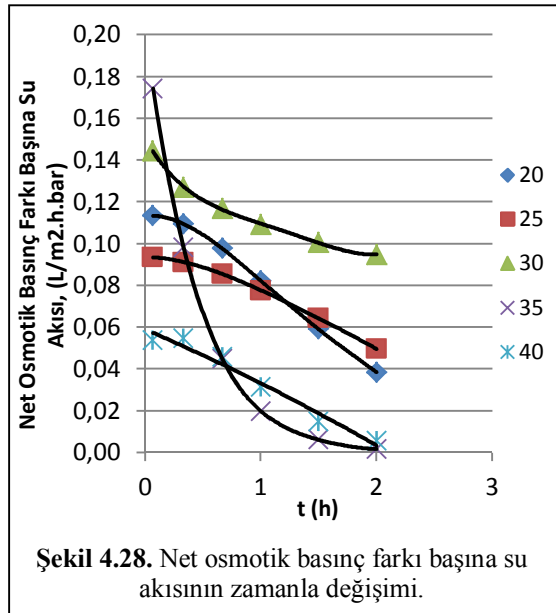
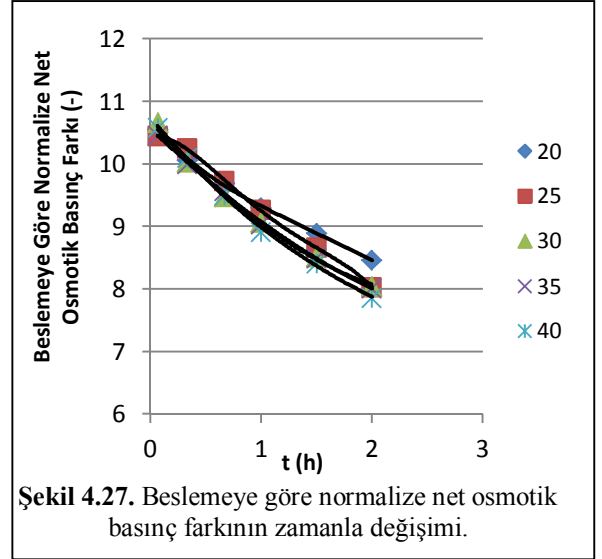
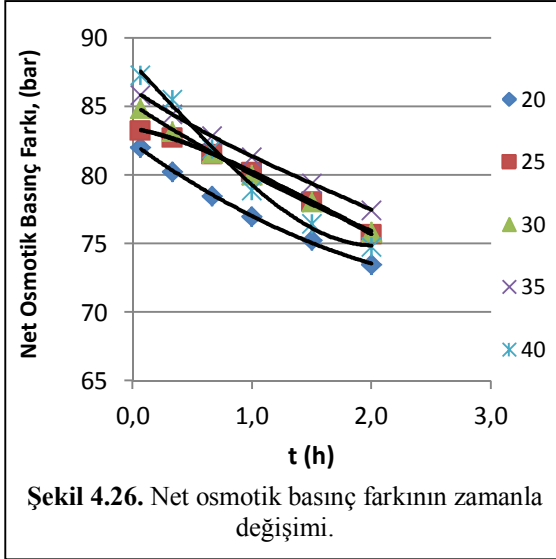
Deneyler sonucunda her bir sıcaklık değeri için belirlenmiş, PAS'tan çekme çözeltisine geçen su hacmi, su ve tuz akıları, sırasıyla Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25'de gösterilmiştir.



Şekil 4.23'ten görüleceği üzere, su geçişi, sıcaklığın 20 ve 25 °C'lerde birbirlerine yakın değerlerde olmakla birlikte 30 °C'ye sıcaklığın artması ile deney süresince artmıştır. Sıcaklığın 35 ve sonrasında 40 °C'ye artması ile beslemeden çekmeye geçen su hacminin azaldığı tespit edilmiştir. 30 °C'de deney sonunda geçen su hacmi 276 mL iken bu değer 35 ve 40 °C'de sırasıyla 108 ve 73 mL seviyelerine inmiştir. Su akılarının zamanla değişimleri de, geçen su hacimleri ile benzer yönlerde olmuştur. 25 °C'de, 20 °C'den biraz daha yüksek su akısı elde edilmiştir. 30 °C'de en yüksek su akısı 7.20 L/m².h ile tespit edilmiştir. 35 °C'deki su akısı değişiminin diğer sıcaklıklardan farklı olduğu görülmüş, daha yüksek başlangıç değerinden 0.14 L/m².h en düşük deney sonu değerine düştüğü belirlenmiştir.

Tuz akısı olarak 25-30 °C ile diğer üç sıcaklık grubu kendi içinde birbirine benzer zaman değişimleri göstermiştir. 20, 35 ve 40 °C'de yaklaşık 20. dakikada bir maksimum yaparak azalmış olan tuz akısı deney sonu itibariyle sırasıyla 0.4, 0.8 ve 1.5 g/m².h ile değerlerine ulaşmıştır. 25 °C'de 3.1 g/m².h ile asimptotik bir değere ulaşan tuz akısı sadece 30 °C'de zamana karşı artışını devam ettirmiş ve 6.5 g/m².h deney sonu değerini vermiştir. 30 °C'deki yüksek su akısının beraberinde yüksek tuz akısı getirdiği belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklar için elde edilmiş net osmotik basınç farkı, beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı, net osmotik basınç farkı başına su akısı ve beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29'da gösterilmiştir.

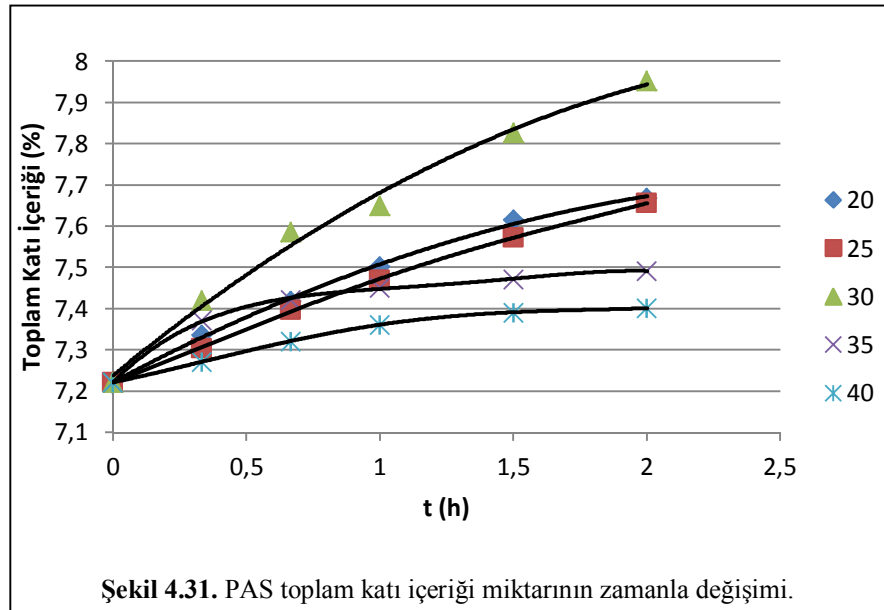
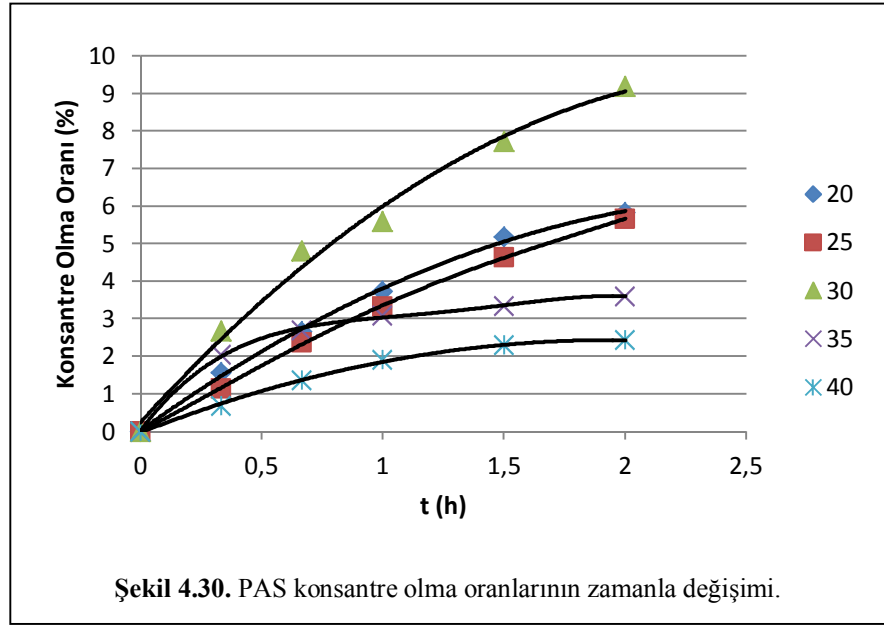


Proseste deney sonu en yüksek net osmotik basınç farkı 75.9 bar ile 35 °C’de, en düşük net osmotik basınç farkı ise 73.5 bar ile 20 °C’de elde edilmiştir. Proses başlangıcında 82-87 bar civarındaki net basınç, proses süresi sonunda 74-78 bar seviyelerine düşmüştür. PAS çözeltisinin osmotik basıncına göre normalize edilmiş net osmotik basınç farkının sıcaklığın artması ile zaman seyri olarak azaldığı tespit edilmiştir. Spesifik su akıları, J_w ’ ve J_w^* itibariyle bakıldığında, her iki spesifik su akısı da, değişen proses sıcaklığında, su akısı ile benzer bir değişim seyri göstermiştir. 30 °C’de su akısı azalma eğilimini düşük bir değere doğru halen sürdürüyor olmasına karşın, spesifik su akılarının 30 °C’deki değişimi, diğer sıcaklıklara göre daha yüksek

bir seviyede sabit bir düzeye gelerek sistemin yüksek su akısı performansı ile işletilebileceğini ortaya koymaktadır.

4.2.3. PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri

Farklı sıcaklık şartlarında elde edilmiş PAS konsantre olma oranı ve toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.30 ve 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.30'dan görüleceği üzere, 40 °C'de PAS'ın yaklaşık % 2.4 suyu alınmışken, bu oran 30 °C'de % 9.2 ile en yüksek değerine çıkmıştır. Konsantre

olma oranına bağlı olarak en yüksek katı içeriğine, % 7.95 değeri ile 30 °C’de ulaşılmıştır. Başlangıçta % 7.22 olan bu değer, 40 °C’de de % 7.40 olarak gerçekleşmiştir.

4.2.4. Su Kalitesi Değişimleri

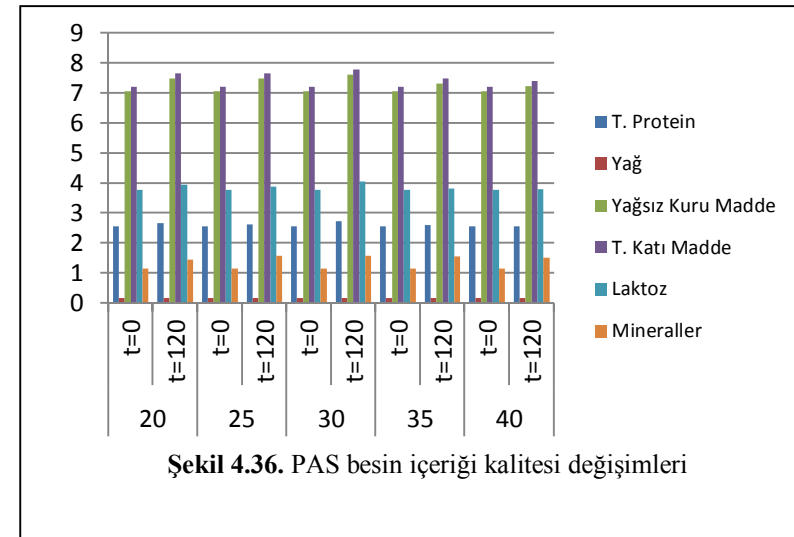
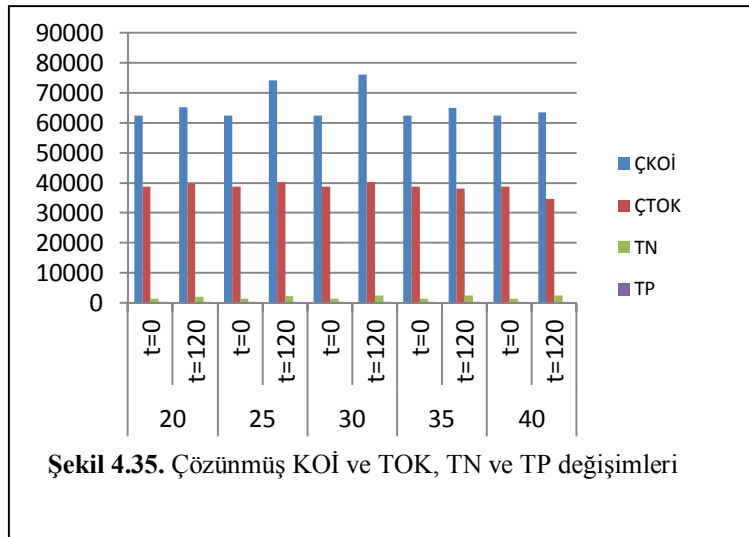
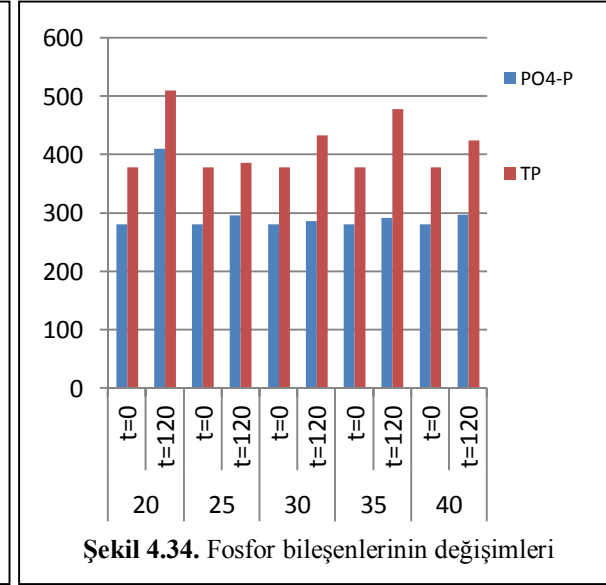
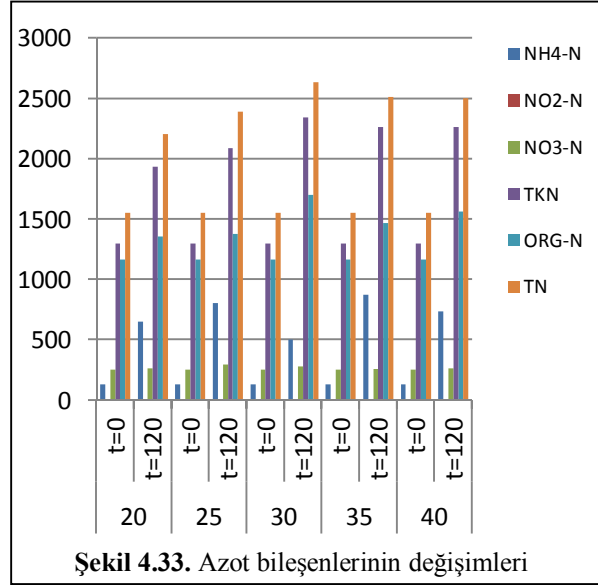
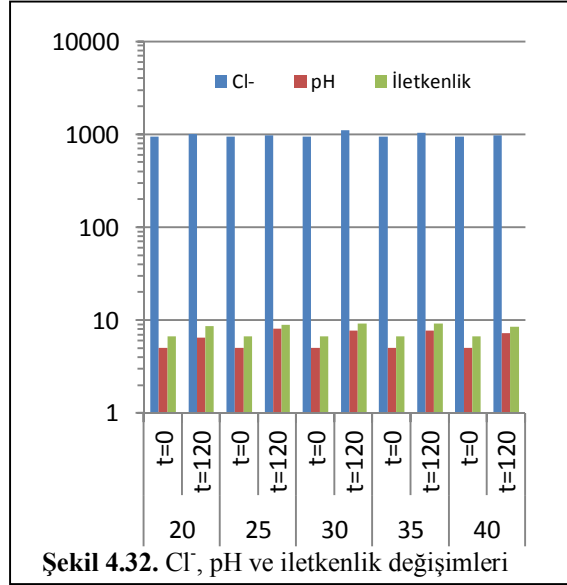
4.2.4.1 PAS’ta Su Kalitesi Değişimleri

Cl⁻, pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.32’de, azot bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.33’te, fosfor bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.34’te ve çözülmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri Şekil 4.35’de gösterilmiştir.

Bunların yanı sıra, PAS’ın konsantre edilmesinin, PAS tozu üretimi noktasında besin içeriği açısından dikkate alınacak PAS’taki kalite değişimleri Şekil 4.36’da verilmiştir.

PAS’ın konsantre olması ve PAS’a çekme çözeltisinden tuz geçişine bağlı olarak deney sonu klor ve iletkenlik değerleri artmıştır. İletkenlikte artış, % 26.3-36.4 aralığında gerçekleşmiştir. PAS’taki klor miktarındaki artış ise % 3.6-18.2 aralığında kalmıştır. Deney başlangıcında 5.1 olan pH değeri, sıcaklığa bağlı olarak farklı deney sonu değerlerine ulaşmış, artan sıcaklık sırasında 6.6, 8.2, 7.8, 7.8 ve 7.3 değerlerine çıkmıştır. Sıcaklığın PAS’ın deney sonu pH’sı üzerine etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Buna karşın iletkenlik ve tuzluluk değişimleri göstermektedir ki, farklı sıcaklıklarda PAS’ta farklı su kalitesi değerlerine ulaşılmaktadır.

PAS’ın konsantre olmasına bağlı olarak azot ve fosfor bileşenlerindeki sıcaklığa bağlı artışlar da, Şekil 4.33 ve 4.34’den açık bir şekilde görülmektedir. Bu değişik artış seviyelerine rağmen her bir akış hızı için, toplam azot için organik azot, toplam fosfor için ise ortofosfat PAS’taki başlıca azot ve fosfor bileşeni olarak varlığını sürdürmüştür. Amonyak azotunun, 129 mg/L başlangıç değerinden, çekmeden PAS’a amonyak geçişine bağlı olarak 503-872 mg/L deney sonu değerlerine yükseldiği belirlenmiştir. Azot ve fosforda en çok artış, % 70.0 ve 34.8 ile sırasıyla 30 ve 20 °C’de gözlenmiştir. En az artışlar ise, toplam azot ve toplam fosfor için sırasıyla % 42.2 ile 20 °C’de, % 2.1 ile 25 °C’de gerçekleşmiştir.

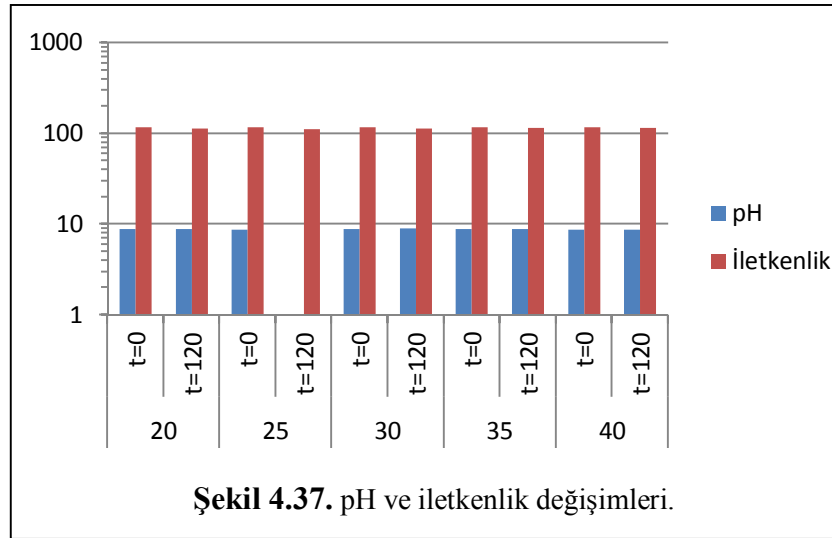


ÇKOİ ve ÇTOK, yaklaşık 65.200 ve 38.200 mg/L değerlerinden en yüksek değerlerine, KOİ için 76.300 mg/L ve TOK için 40.400 mg/L ile 30 °C’de ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre, PAS’ta C, N ve P’nun konsantre edilmesinin, farklı sıcaklıklar için birbirlerinden farklı seviyelerde meydana geldiği söylenebilir.

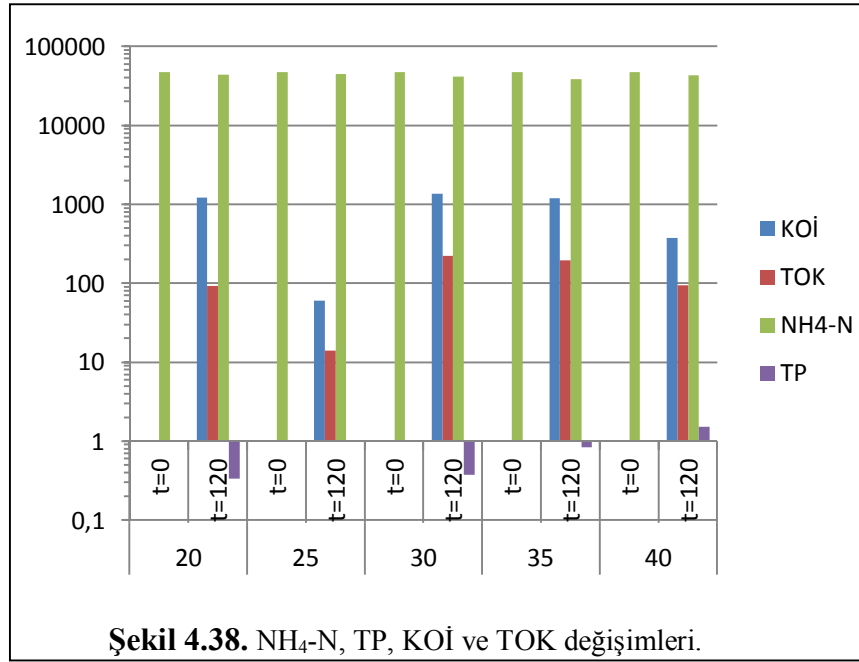
Şekil 4.36 göstermektedir ki, PAS’ın % besin içeriği kalitesinde, tüm parametreler açısından artışlar elde edilmiştir. Performans, 35 ve 40 °C’de değerlerinde diğer sıcaklık değerlerine kıyasla biraz daha düşük konsantre seviyelerinde kalmıştır. Genel anlamda bakıldığında ise, 20, 25 ve özellikle de 30 °C’de iyi bir konsantre etme seviyesinde FO proses performansının ortaya çıkarılabileceği belirlenmiştir.

4.2.4.2 Çekme Çözeltilinde Su Kalitesi Değişimleri

pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.37’de, amonyum iyonu, toplam fosfor, KOİ ve TOK değişimleri Şekil 4.38’de gösterilmiştir.



Çekme çözeltilerinin 8.7-8.8 mertebelerindeki başlangıç pH değerleri tüm sıcaklık değerlerinde 0.1 mertebelerinde artmıştır. Buna göre proses sıcaklığının çekme pH’sı üzerinde önemli bir etkisinin bulunmadığı kanaatine varılmıştır. İletkenlik değerlerinin ise, 118.2 mS/cm’den 111.7-115.9 aralığına azaldığı tespit edilmiştir.



Tüm sıcaklıklarda çekme çözeltilisinde KOİ ve TOK değerlerine rastlanmıştır. Çekme çözeltilisinde en yüksek KOİ değerleri, 1379 ve 1216 mg/L ile sırasıyla 30 ve 20 °C’de görülmüştür. 35 ve 40 °C’de KOİ değeri sırasıyla 1212 ve 377 mg/L olmuş iken 25 °C’de 61 mg/L ile en düşük değerde gerçekleşmiştir. KOİ ile TOK geçişleri arasında akış hızına göre değişimler olduğu belirlenmiştir. En yüksek TOK geçişinin 226 mg/L ile 30 °C’de, en düşük geçişin ise en az KOİ geçişi gözlenmiş 25 °C’de 14 mg/L ile olduğu tespit edilmiştir. 25 °C’de, 2 saat sonunda, beslemeden çekme çözeltilisine hiç fosfor geçişi gözlenmemişken, sıcaklığın artması ile geçen fosfor miktarının arttığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklık ile geçen fosfor miktarları sırasıyla 0.3, 0.4, 0.8 ve 1.5 mg/L olarak saptanmıştır.

PAS’tan çekme çözeltilisine geçen organik kirliliğin şeker ve/veya protein kaynaklı olup olmadığının tespiti amacıyla gerçekleştirilen TLC ölçümlerinde, çeşitli şeker türlerinin (laktoz, lökroz, sukroz, glukoz ve fruktoz) deney sonu çekme çözeltilisi numunelerinde mevcudiyetleri aranmıştır. Sonuçlar sıcaklığa bağlı olarak Tablo 4.4’de gösterilmiştir.

Tablo 4.4 Sıcaklığa bağlı olarak deney sonu çekme çözeltileri şeker analiz sonuçları

Sıcaklık (°C)	Şeker türü*				
	Laktoz	Lökroz	Sukroz	Glukoz	Fruktoz
20	Az miktarda	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—
30	Az miktarda	—	—	—	—
35	Az miktarda	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—

* “az miktarda” sonuç, numunede düşük seviyelerde mevcut olduğunu; “—” işaret numunede tespit edilemediğini ya da olmadığını ifade etmektedir.

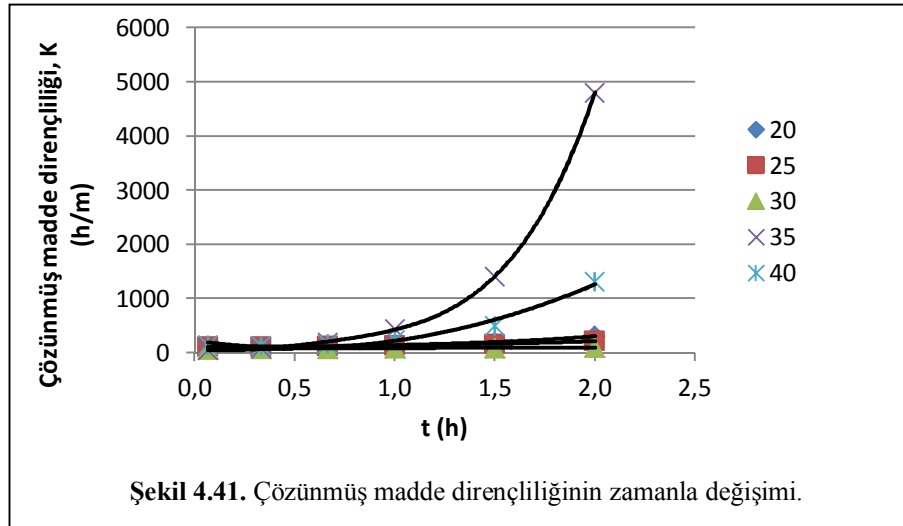
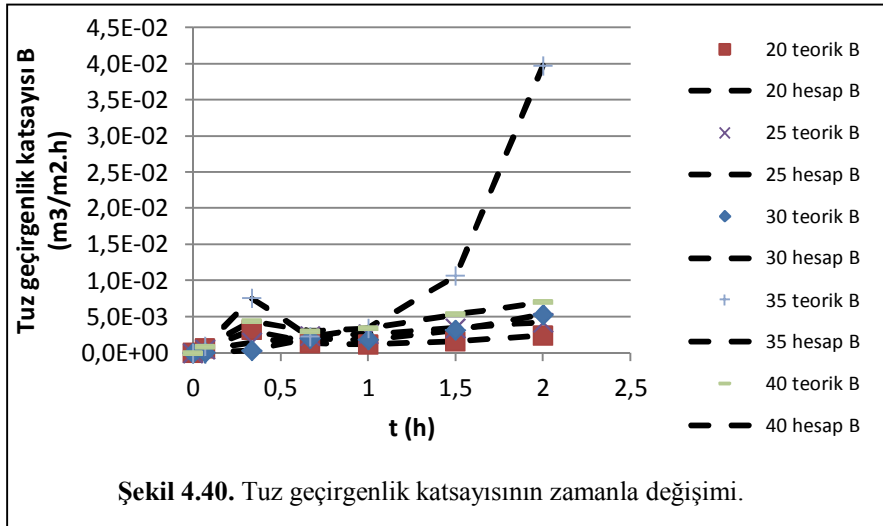
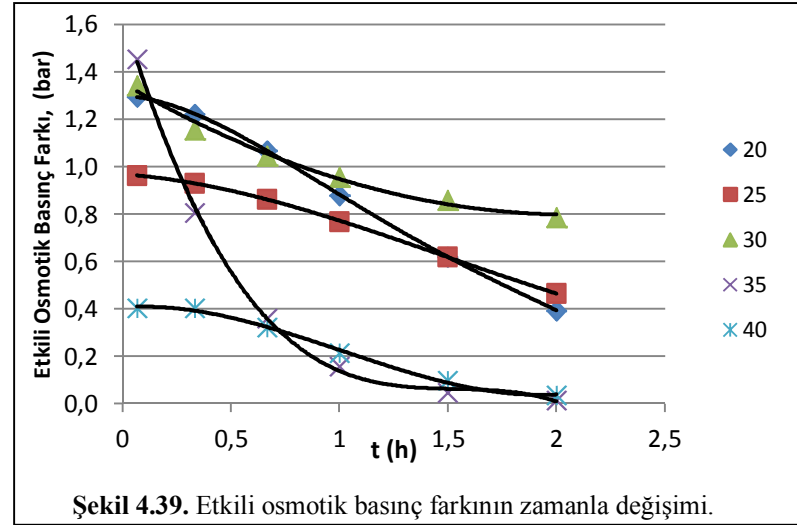
FO proste ters işletme modunda yürütülen farklı sıcaklıklardaki işletme şartlarında; PAS’tan çekme çözeltisine şeker geçişi, 20, 30 ve 35 °C’da olmak üzere az miktarda laktoz geçişi şeklindedir. 2 saatin sonunda 25 ve 40 °C’da çekmeye hiç şeker geçişi olmadığı tespit edilmiştir. Buna göre, PAS’tan çekme çözeltisine farklı sıcaklıklar altında geçen organik madde muhteviyatının esası, suda çözülmüş düşük moleküler yapıli proteinler ve laktozdur.

4.2.5. Modelleme Sonuçları

Elde edilen deneysel su ve tuz akıları verilerinin modellenmesi neticesinde farklı sıcaklıklar için elde edilmiş etkili osmotik basınç farklarının zamanla değişimleri, Şekil 4.39’da gösterilmiştir.

Sıcaklığın etkisi altında, proste etkili osmotik basınç değerleri, net osmotik basınç farkı değerlerinin oldukça altında kalmaktadır. Proste etkili basıncın sıcaklığa göre zamanla değişimleri, su akısının ve spesifik su akılarının zamanla değişimleri ile aynı yöndedir. Bu da göstermektedir ki, sıcaklık etkisi altında İO proste su akısı performansı, membrandaki iç kirlenmeye bağlı oluşan etkili basınca göre ortaya çıkmaktadır.

Tuz geçirgenlik katsayısı ve çözülmüş madde dirençliliğinin her bir tuz çözeltisi için zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.40 ve 4.41’de gösterilmiştir.



Şekil 4.40'a göre, farklı sıcaklıklardaki tuz geçirgenlikleri, tuz akıları eğrileri ile kıyas bakımından önemli farklılıklar içermektedir. En yüksek tuz geçirgenliği yaklaşık 10 katlı bir farkla 35 °C'da, sonrasında da en düşük tuz akılı sıcaklık değeri olan 40 °C'dadır.

Şekil 4.41'e göre, 35 ve 40 °C'de membran içerisindeki kirlenme, elde edilmiş en düşük iki su akısının temel sebebini ortaya koymaktadır. Proseste *K* değişimleri ile su ve spesifik su akıları arasında birebir bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Bundaki temel etken de, membranın tuz geçirgenlik katsayısındaki artış olarak görünmektedir.

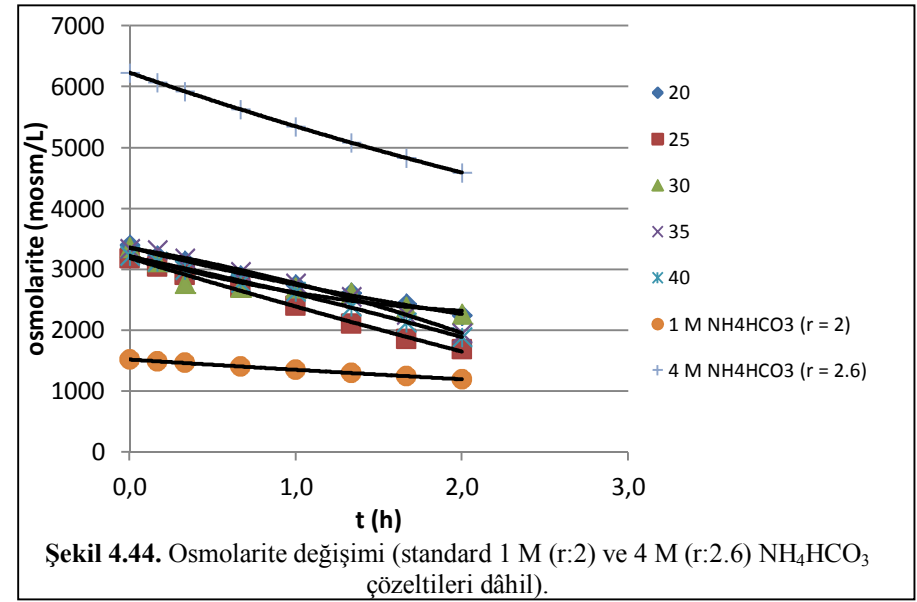
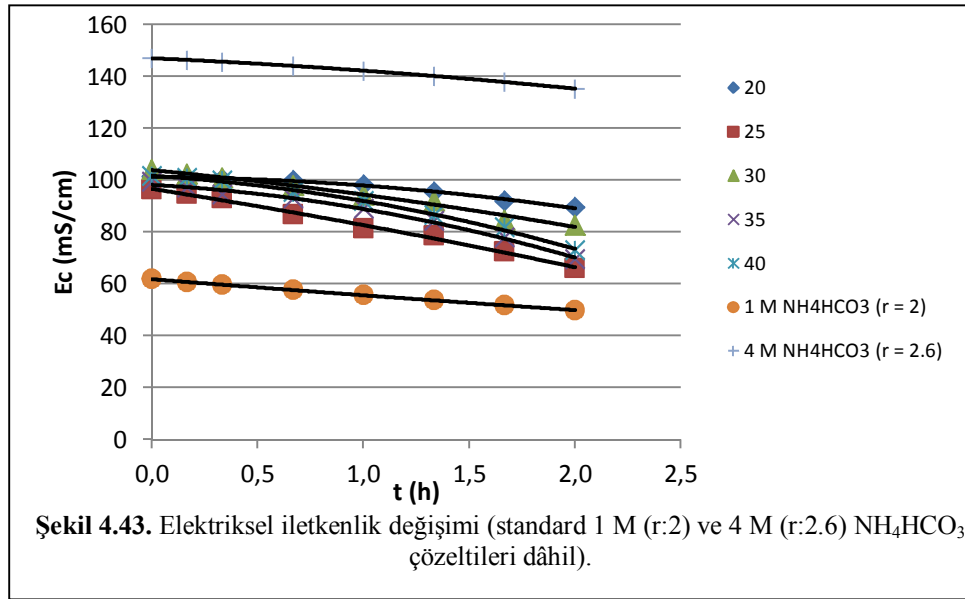
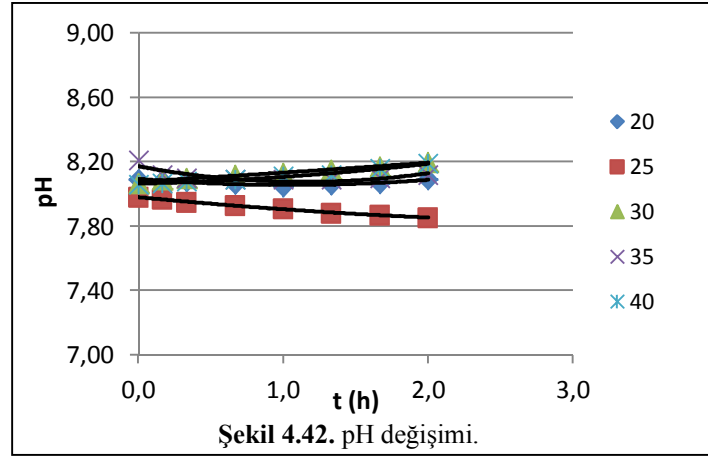
4.2.6. Gazlaştırma Deneyleri

FO proseste farklı sıcaklıklarda elde edilmiş çekme çözeltileri, 60 °C'da gazlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Sadece FO sisteminde sıcaklığın etkisini incelemeyi değil aynı zamanda elde edilen çözeltilerin gazlaşma potansiyellerini inceleyerek, sürekli işletim altında gazlaştırmaya dayalı su geri kazanılabilirliği ve sistemin sürekli işletilebilirliği yönünde bilgi edinilmesi amaçlanmıştır.

Gazlaştırma deneylerinde süre, FO deney süresi ile aynı tutulmuş olup bu süre akış hızları etkisinde 2 saattir. Her bir çözelti, ısıtıcı bir tablada 60 °C'a ısıtılarak çözeltilerin pH, elektriksel iletkenlik ve osmolarite değişimleri izlenmiş, deney sonuçları sırasıyla Şekil 4.42, 4.43 ve 4.44'te sunulmuştur.

Farklı sıcaklıklardan elde edilen çekme çözeltilerinin gazlaştırma işlemleri neticesinde 8.0-8.2 mertebelerindeki başlangıç pH değerlerinin zamanla çok az azalan ya da artan seyirlerine rağmen, deney sonu değerleri itibariyle pek bir değişime uğramadıkları görülmüştür.

4 saatlik gazlaşma neticesinde, iletkenlik değerlerinin zamanla azaldıkları tespit edilmiştir. 96-104 mS/cm mertebelerindeki iletkenlik değerleri, gazlaştırma işlemi neticesinde 66-90 seviyelerine düşürülmüştür. Osmolarite değerleri itibariyle kısmen biraz daha yüksek seviyelerde düşüşler elde edilmiştir. 3200-3400 mosm/L olan başlangıç değerleri 1700-2300 son seviyelerine indirilmiştir.



Deney sonu gazlaştırma performansının $25 > 35 \approx 40 > > 20 > 30$ °C sırasında gerçekleştiği belirlenmiştir. 25 °C’da % 47 olan gazlaştırma performansı, 30 °C’da % 32 seviyesine inmiştir.

4.3. Tuz Konsantrasyonunun Etkisi

Deneyler, $v=300$ L/h (0.5 m/sn), $T: 30 \pm 0.5$ °C, $t=240$ dk, membran yerleşim modu: ters mod (aktif tabaka PAS çözeltisine doğru), besleme ve çekme çözeltileri hacmi: 3’er L, membran türü: FO membranı ve çekme çözeltisi konsantrasyonları: 1, 1.5, 2, 3 ve 4 M olacağı şekliyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar, 4 M hariç tüm konsantrasyonlarda $r:NH_4/HCO_3=2$ oranında, 4 M’da ise 2.6 r oranında yürütülmüştür.

4.3.1. PAS Kalitesi

PAS kalite parametreleri ve her bir tuz konsantrasyonu deneyi için çalışılmış PAS’tan analiz edilmiş kalite değerleri ortalamaları Tablo 6’da sunulmuştur.

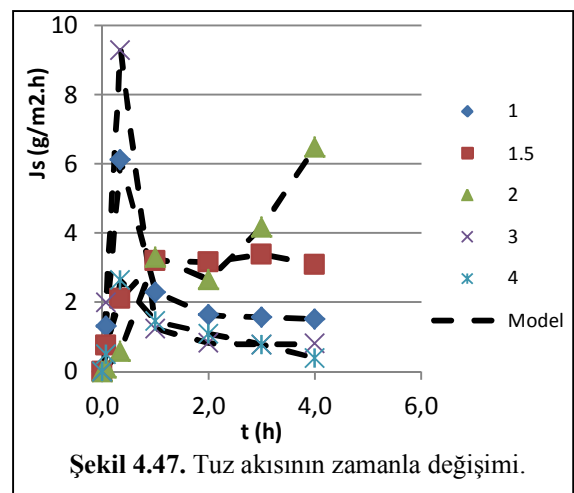
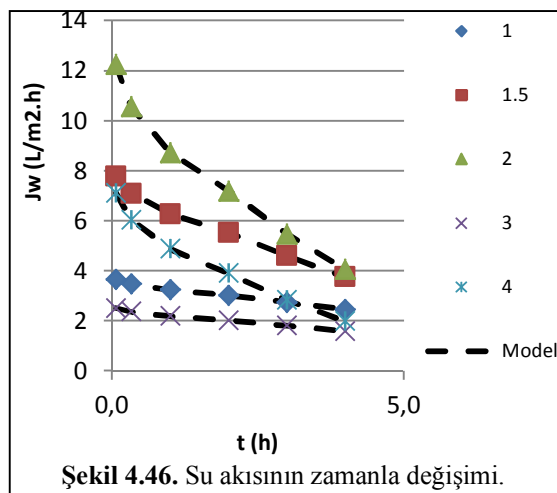
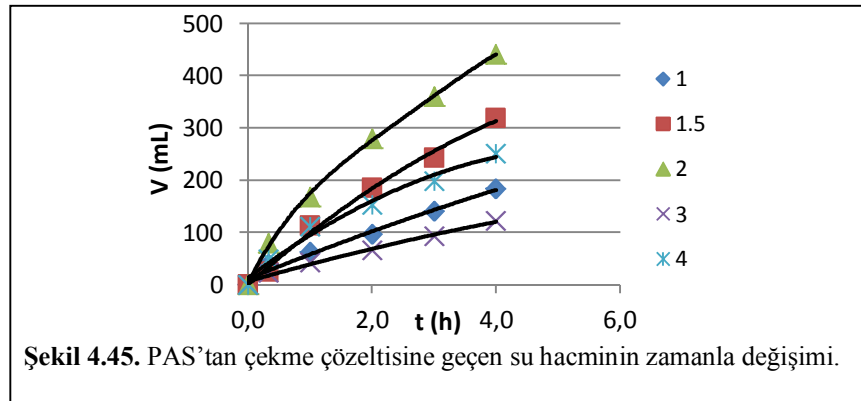
Tablo 4.5 PAS Kalitesi

<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Standart sapma</i>
Cl-	mg/L	890	53
Ozmolalite	mmol/kg	321	24
AKM	mg/L	4200	2425
Yoğunluk	g/cm ³	1.0206	0.0007
pH	–	4.38	0.24
İletkenlik	S/cm	6.82	0.08
KOİ (Çözünmüş)	mg/L	61152	2735
TOK (Çözünmüş)	mg/L	32593	7767
NH ₄ -N	mg/L	116	8
NO ₂ -N	mg/L	0.2	0.1
NO ₃ -N	mg/L	246	11
TKN	mg/L	1466	9
TN	mg/L	1349	14
Org-N	mg/L	1712	17

PO ₄ -P	mg/L	332	59
TP	mg/L	418	65
Toplam protein	%	2.64	0.11
Yağ	%	0.14	0.10
Yağsız kuru madde	%	7.25	0.26
Toplam katı madde	%	7.39	0.35
Laktoz	%	3.92	0.17
Mineraller	%	1.11	0.05

4.3.2. Akılar ve Osmotik Basınçlar

Deneyler sonucunda her bir tuz çözeltisi için belirlenmiş, PAS'tan çekme çözeltisine geçen su hacmi, su ve tuz akıları, sırasıyla Şekil 4.45, 4.46 ve 4.47'de gösterilmiştir.

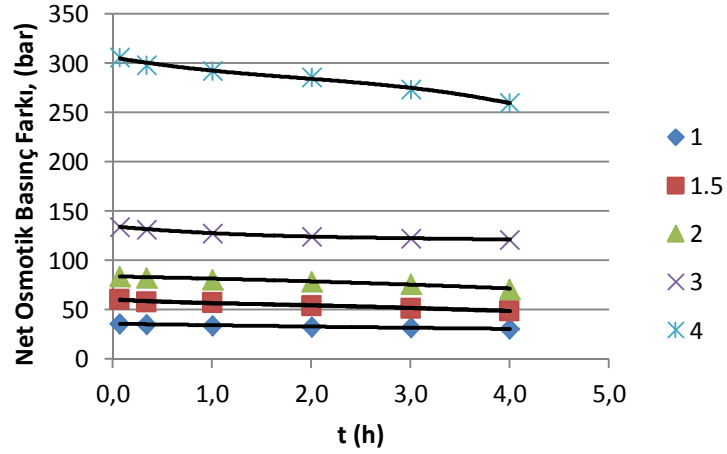


Şekil 4.45'ten görüleceği üzere, en fazla su geçişi 2 M tuz konsantrasyonunda elde edilmiş, 1.5 M'da 2 M'dan daha az fakat 2. en iyi su geçişi gözlenmiştir. NaCl kullanılacak FO sistemindekine benzer şekilde Amonyak/Karbondioksit gazlaştırmalı FO sisteminin, 1.5-2.0 M tuz konsantrasyonu aralığında bir konsantrasyon ile yüksek su eldesi amacıyla sürekli olarak işletilebileceği belirlenmiştir. Sistemde en düşük su geçişi ve su akısı 3 M konsantrasyon ile elde edilmiş olup 4 M'da 1 M'daki deney sonu akısından bile daha düşük akı gözlemlenmiştir. Artan tuz konsantrasyonunun, su geçişini arttırmadığı tespit edilmiştir.

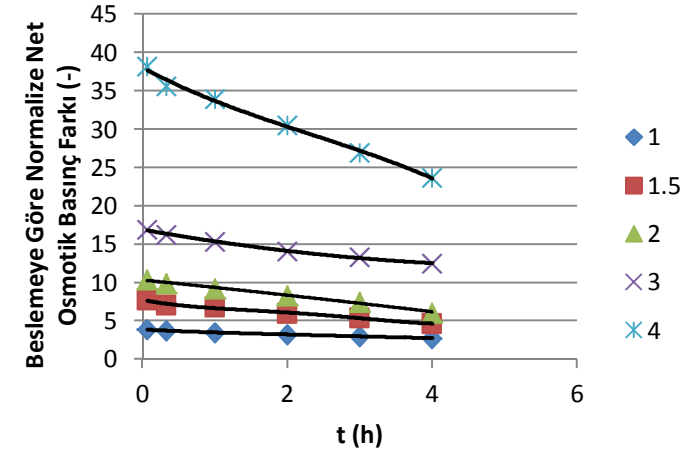
Tuz akısı olarak, geçen fazla su miktarına bağlı olarak en yüksek tuz geçişleri sırasıyla 2 ve 1.5 M şartlarında 6.5 ve 3.1 g/m².h deney sonu değerlerinde gerçekleşmiştir. Tuz akılarının zamanla değişimleri göstermiştir ki, bir dönüm noktasından sonra tuz akıları kararlı bir değere ulaşma eğilimi içerisinde bir seyre sahiptir. 1.5 ve 2 M tuz akıları yaklaşık aynı kararlı değere ulaşmaktadır. En az deney sonu tuz geçişi, en az deney sonu su akısına sahip olan 3 ve 4 M şartlarında ve birbirlerine yakın değerlerde olmuştur. Buna göre söylenebilir ki, su ve tuz akıları, tuz konsantrasyonlarına bağlı bir ilişki içerisinde seyir göstermektedir.

Farklı konsantrasyonlar için elde edilmiş net osmotik basınç farkı, beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı, net osmotik basınç farkı başına su akısı ve beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 4.48, 4.49, 4.50 ve 4.51'de gösterilmiştir.

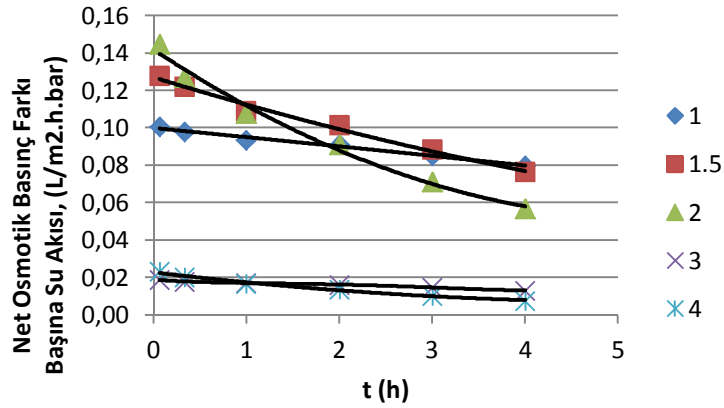
Proseste net osmotik basınç farkı, artan çekme çözeltisi konsantrasyonu ile artmıştır. Proseste 3 ve özellikle 4 M tuz konsantrasyonları için oldukça yüksek net osmotik basınç farkları sağlanıyor olmasına karşın, o nispette yüksek su geçişi elde edilemediği tespit edilmiştir.



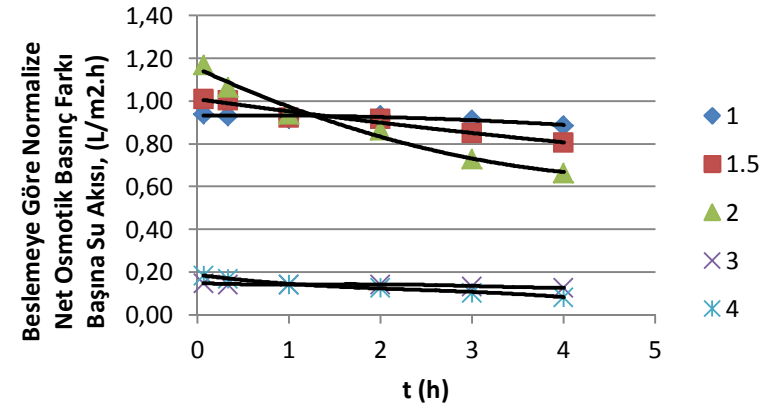
Şekil 4.48. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.



Şekil 4.49. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.



Şekil 4.50. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.

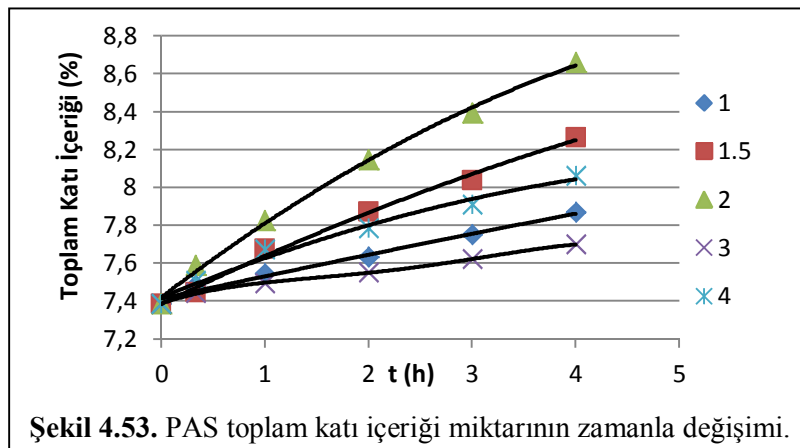
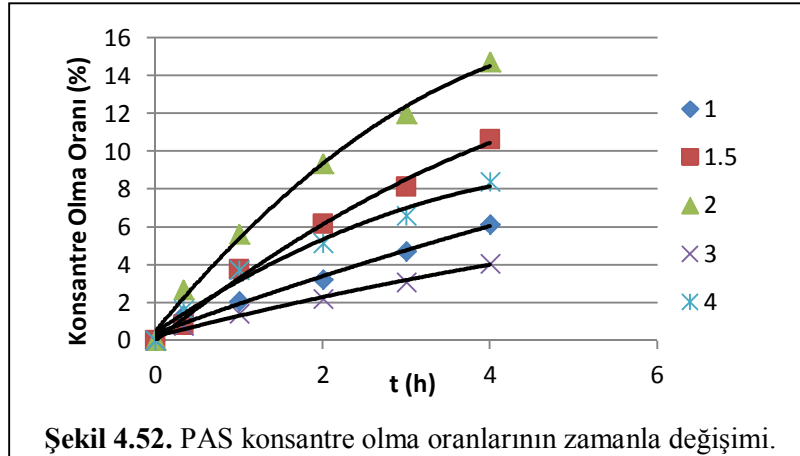


Şekil 4.51. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.

Beslemeye göre normalize edilmiş net osmotik basınç değerleri olarak bakıldığında da, proseste farklı tuz konsantrasyonları için zamanla değişimlerin, zamanla daha çok azalan bir eğilim altında ama net osmotik basınçla aynı yönde olduğu görülmektedir. Net osmotik basınç farkı başına su akısındaki değişimler göstermektedir ki, aslında 2 M ile ilk 1 saatte yüksek spesifik su akı eldesine rağmen, sonrasında kirlenmeye ve osmotik basınç farkının azlığına bağlı hızlı bir azalma oluşmaktadır. Bu parametre için en yüksek birim su akısı 1.5 M için tespit edilmiş, 1.5 M'dan 4 M'a artan tuz konsantrasyonu ile bu akı parametresi azalmıştır. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının farklı tuz konsantrasyonlarındaki zamanla değişimlerinin de, normalize edilmemiş olanlarla aynı seyrinde olduğu tespit edilmiştir.

4.3.3. PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri

Amonyum bikarbonat tuzunun farklı konsantrasyonları için elde edilmiş PAS konsantre olma oranı ve toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.52 ve 4.53'te verilmiştir.



1.5 ve 2 M ile çalışılan şartlarda PAS'ın yaklaşık % 11 ve 15 suyu alınmıştır. Toplam katı içeriği değişimine bakıldığında ise, % 7.39 olan katı içeriği, 1 M için % 7.87'ye, 1.5 ve 2 M için ise % 8.27 ve 8.66 değerlerine çıkarılmıştır.

4.3.4. Su Kalitesi Değişimleri

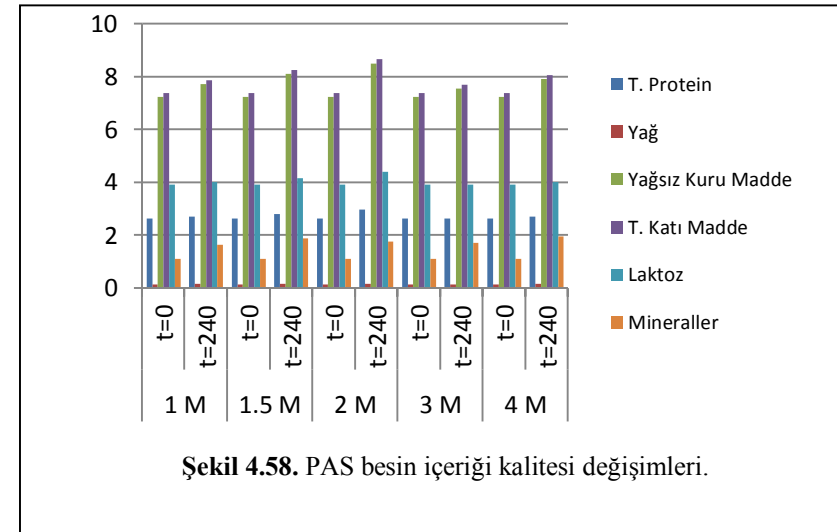
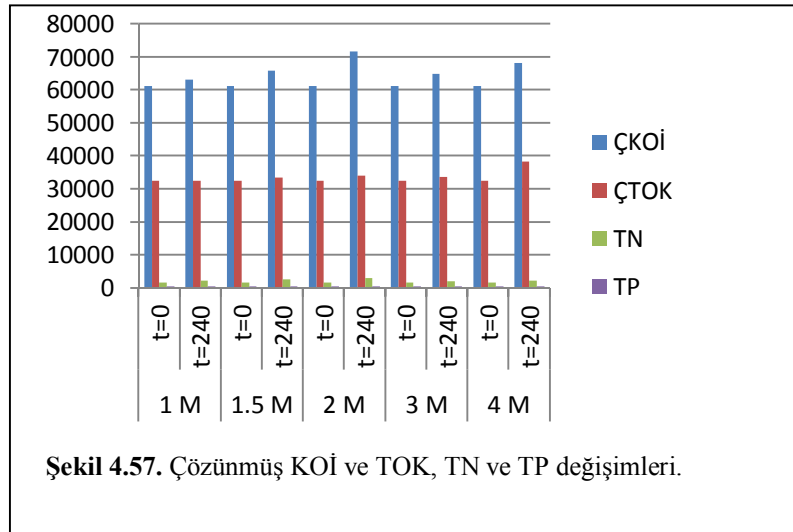
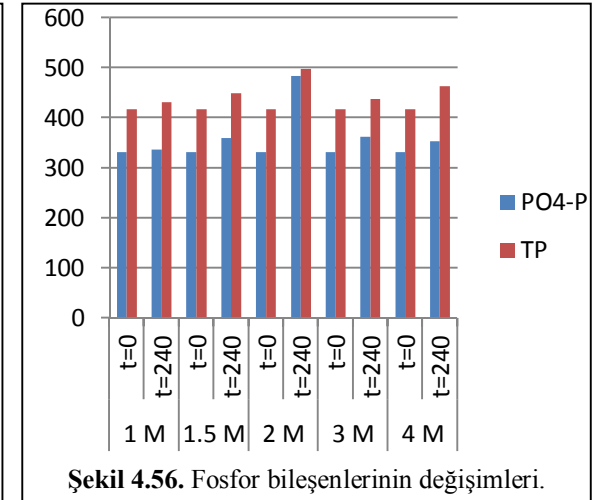
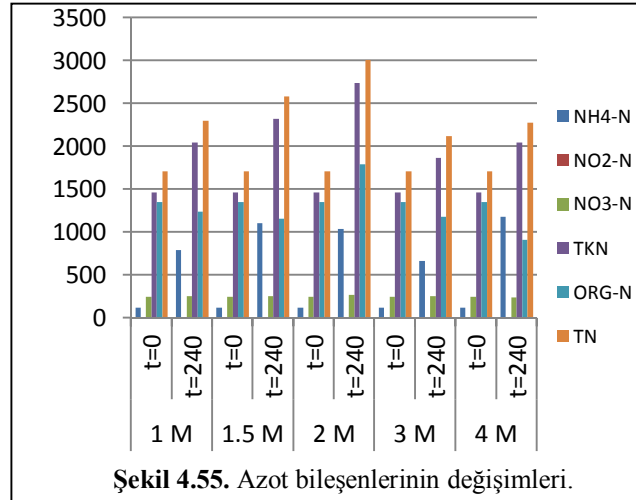
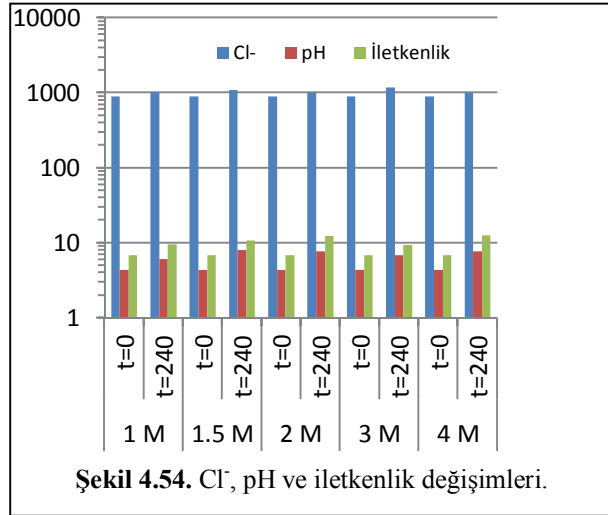
4.3.4.1 PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri

Cl⁻, pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.54'te, azot bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.55'te, fosfor bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.56'da ve çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri Şekil 4.57'de gösterilmiştir.

Bunların yanı sıra, PAS'ın konsantre edilmesinin, PAS tozu üretimi noktasında besin içeriği açısından dikkate alınacak PAS'taki kalite değişimleri Şekil 4.58'de verilmiştir.

PAS'ın konsantre olmasının ve PAS'a çekme çözeltisinden tuz geçişinin bir sonucu olarak amonyak ve iletkenlik değerleri deney sonunda artmıştır. İletkenlikte en çok artış % 81.0 ile 2 M'da en az artış ise % 38.7 ile 3 M'da olmuştur. Amonyak konsantrasyonu 116 mg/L'den 665-1179 değerlerine yükselmiştir. 4.4'lük başlangıç pH değeri, artan konsantrasyon sırasında 6.1, 8.0, 7.8, 6.9 ve 7.6 seviyelerine yükselmiştir. Klorda ise % 14 ile 33 değerleri arasında artışlar olduğu tespit edilmiştir.

PAS'ın konsantre olmasına bağlı olarak azot ve fosfor bileşenlerindeki artışlar da, Şekil 4.55 ve 4.56'dan açık bir şekilde görülmektedir. Bu birbirlerine yakın ama değişik artış seviyelerine rağmen her bir tuz konsantrasyonu için, toplam azot için organik azot, toplam fosfor için ise ortofosfat PAS'taki başlıca azot ve fosfor bileşeni olarak varlığını sürdürmüştür. Azot ve fosfor parametrelerinde en çok artış 2 M'da görülmüş, diğer konsantrasyonlarda ulaşılan değerlerin birbirlerine kısmen yakın seviyelerde kaldığı belirlenmiştir.

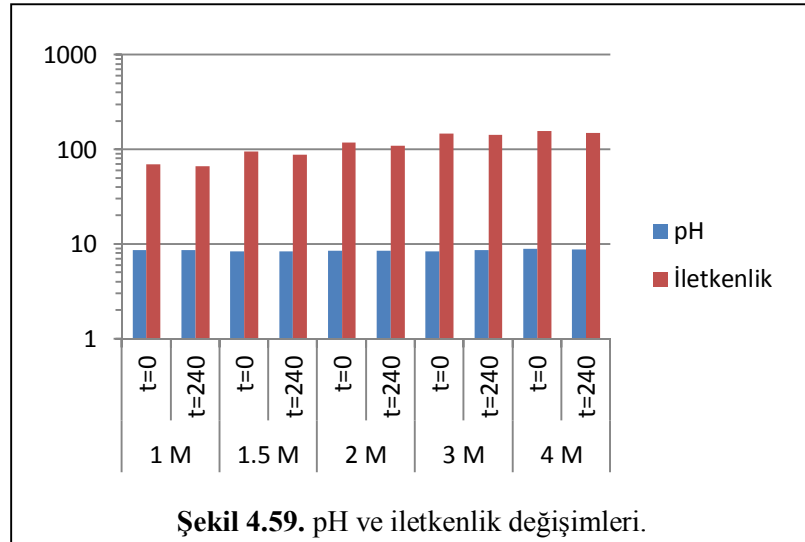


ÇKOİ yaklaşık 61.200 mg/L değerinden, en yüksek olduğu deney sonu değerine 2 M ile yaklaşık 71.700 mg/L değerinde ulaşmıştır. ÇTOK için olan değişimlerin de 4 M hariç ÇKOİ ile aynı yönde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki, PAS'ta konsantre edilen C, N ve P'daki değişimler, farklı tuz konsantrasyonları için birbirlerinden farklı olarak meydana gelmiştir.

Şekil 4.58 göstermektedir ki, PAS'ın toplam katı içeriği, çalışılan şartlarda $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$ 'un farklı konsantrasyonları ile ancak % 7.7-8.7 civarına çıkarılabilmektedir. PAS'ın % besin içeriği kalitesinde, tüm parametreler açısından artışlar elde edilmiştir. Performans, sırasıyla 3, 1 ve 4 M'da diğer iki konsantrasyon şartına kıyasla biraz daha düşük konsantre seviyelerinde kalmıştır. Genel anlamda bakıldığında ise, sistemin sürekli işletim şartları altında 1.5 M ve özellikle de 2 M civarında iyi bir konsantre etme performansı ile çalıştırılabileceği sonucuna varılmıştır.

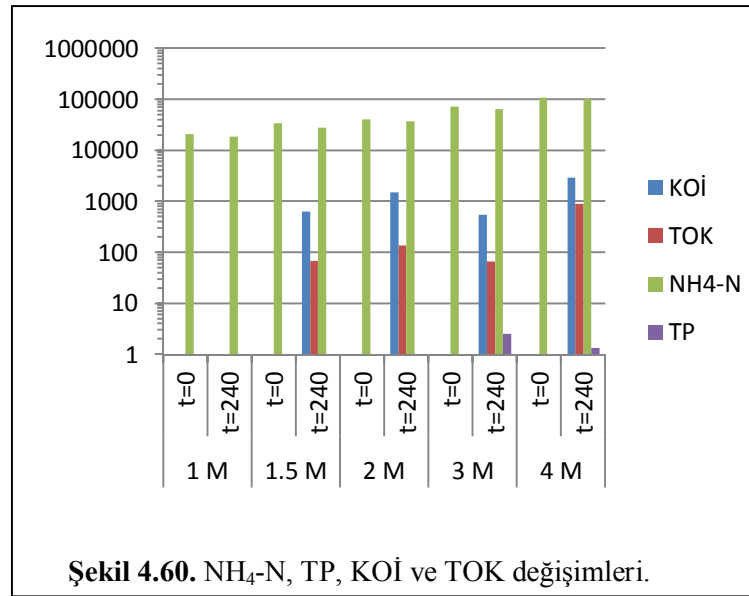
4.3.4.2 Çekme Çözeltisinde Su Kalitesi Değişimleri

pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.59'da, amonyum iyonu, toplam fosfor, KOİ ve TOK değişimleri Şekil 4.60'da gösterilmiştir.



Çekme çözeltilerinin pH değerleri, 8.4-9.0 aralığındaki ilk pH değerlerinden bu değerlere çok yakın deney sonu değerlerine ulaşmış, sistemde akış hızının çekme pH'sı üzerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. İletkenlik değerleri de deney sonu itibarıyla su geçişleri sebebiyle bir miktar azalmıştır.

1 M hariç diğer tüm tuz konsantrasyonlarında çekme çözeltisinde KOİ ve TOK değerlerine rastlanmıştır. Çekme çözeltisinde en yüksek KOİ değerleri, 2935 ve 1593 mg KOİ/L ile sırasıyla 4 ve 2 M’da görülmüştür. 3 M’da KOİ değeri 541 mg/L olmuş iken 1.5 M’da 628 mg/L olarak tespit edilmiştir. Membrandan KOİ ile TOK geçişleri arasında konsantrasyona göre değişimler olduğu belirlenmiştir. En yüksek TOK geçişinin 889 mg/L ile en yüksek KOİ geçişli 4 M’da gözlenmiş, KOİ azaldıkça geçen TOK değerinin azaldığı belirlenmiştir.



1, 1.5 ve 2 M şartlarında, 4 saat sonunda, beslemeden çekme çözeltisine hiç fosfor geçişi gözlenmemişken, 3 ve 4 M’da sırasıyla 2.5 ve 1.4 mg/L’lik geçişler olduğu tespit edilmiştir.

PAS’tan çekme çözeltisine geçen organik kirliliğin şeker ve/veya protein kaynaklı olup olmadığının tespiti amacıyla gerçekleştirilen TLC ölçümlerinde, çeşitli şeker türlerinin (laktoz, lökroz, sukroz, glukoz ve fruktoz) deney sonu çekme çözeltisi numunelerinde mevcudiyetleri aranmıştır. Sonuçlar tuz konsantrasyonuna bağlı olarak Tablo 4.6’da gösterilmiştir.

Tablo 4.6 Tuz konsantrasyonuna bağı olarak deney sonu çekme çözeltileri şeker analiz sonuçları

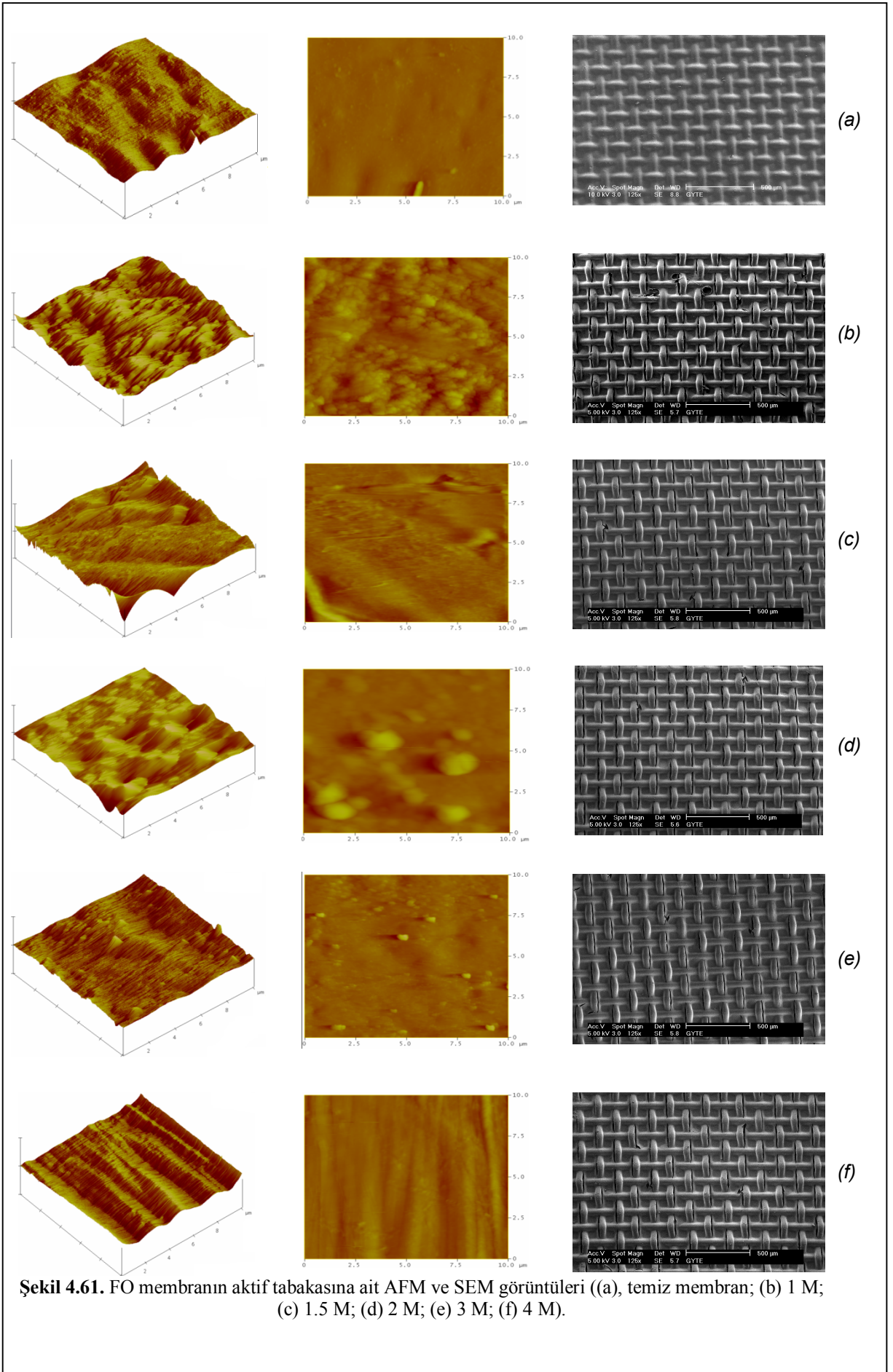
Konsantrasyon (M)	Şeker türü*				
	Laktoz	Lökroz	Sukroz	Glukoz	Fruktoz
1.0	—	—	—	—	—
1.5	—	—	—	—	—
2.0	—	—	—	—	—
3.0	—	—	—	—	—
4.0	Az miktarda	—	—	—	—

* “az miktarda” sonuç, numunede düşük seviyelerde mevcut olduğunu; “—” işaret numunede tespit edilemediğini ya da olmadığını ifade etmektedir.

FO proste ters işletme modunda yürütülen farklı konsantrasyonlardaki işletme şartlarında; PAS’tan çekme çözeltilisine şeker geçişinin sadece 4.0 M (r:2.6) şartında laktoz geçişi şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, PAS’tan çekme çözeltilisine farklı konsantrasyonlar altında geçen organik madde muhteviyatı için söylenebilir ki, çekme çözeltilisinde görülen organik kirlilik türü, esasen suda çözünmüş halde bulunan düşük moleküler ağırlıklı protein yapıları kaynaklıdır. Çok yüksek konsantrasyonda laktoz muhteviyatı söz konusu olmaktadır.

4.3.5. Membran Kirlenmesi Analizleri

Çekme çözeltilisi konsantrasyonuna bağı olarak FO membranın aktif tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri Şekil 4.61’de verilmiştir. FO membranın aktif tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları ise Tablo 4.7’de sunulmuştur.



Konsantrasyon etkisi deneyleri ters modda yürütüldüğünden membranın aktif tabakası PAS ile destek tabakası ise çekme çözeltisi ile temas halinde bulunmaktadır. SEM görüntüsü, 2 M’da daha temiz bir yüzey tabakası varlığını göstermektedir. Her ne kadar membranın bazı yüzey noktalarında küçük açılmalar olduğu gözlenmiş ise de en iyi su geçiş performansının 2 M ile elde edildiği göz önüne alınırsa bunun sistem performansını etkilemediği söylenebilir. Membran yüzeyine ait AFM ve SEM sonuçları, FO membranın aktif tabakasında farklı kirlenme tabakaları oluşumuna işaret etmektedir. Özellikle 3 ve 4 M şartlarında aktif tabakada dış kirlenmenin ne derece arttığı daha iyi gözlemlenebilmektedir. Konsantrasyona bağlı olarak membranın performansı ile aktif tabakanın yüzey pürüzlülüğü arasında doğrudan bir ilişki tespit edilememiştir. Buna karşın, yüzey hidrofobisitesinin rölatif olarak arttığı hallerde aktif tabakada dış kirlenmenin arttığı genel anlamda anlaşılabilmektedir. Aktif tabakada yüksek hidrofilisitenin ($\theta < 10^\circ$) dış kirlenmeyi amonyum bikarbonat çözeltisi varlığında azalttığı belirlenmiştir. Yine de bu sonuçlar göstermektedir ki, membran aktif tabaka yüzeyinde artan kirliliğe rağmen, prosese etki eden başlıca etkili kirlenme olayları, membranın içerisinden kaynaklanmaktadır ve amonyum bikarbonat varlığında yüzey kirlenmelerinin performans ile ilişkilendirmek pek kolay ya da mümkün gözükmemektedir.

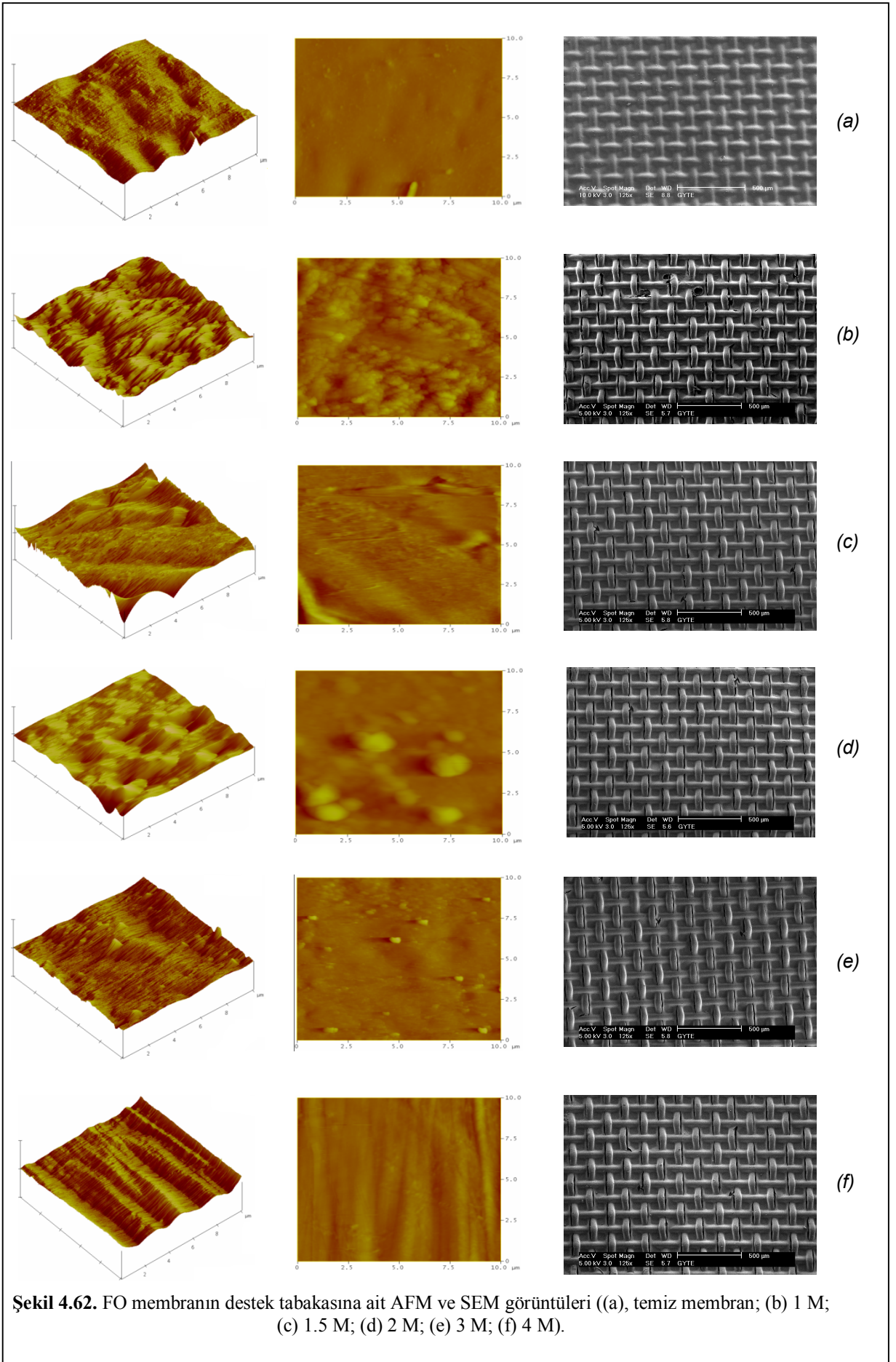
Tablo 4.7 FO membranın aktif tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları

Çekme çözeltisi konsantrasyonu (M)	Temas açısı, θ (o)		Yüzey pürüzlülüğü (nm) ^a		
	Ortalama	Standart sapma	R_A	R_{RMSE}	R_Z
Temiz membran	67.9	10.7	2.2	3.4	12.5
1	50.4	30.8	28.9	36.3	137.2
1.5	70.6	13.2	19.7	27.9	60.3
2	<10	<10	11.2	19.4	83.6
3	79.9	13.9	8.0	11.3	45.0
4	64.8	11.7	19.7	31.9	70.4

^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.

Çekme çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak FO membranın destek tabakasına ait AFM ve SEM görüntüleri Şekil 4.62’de verilmiştir. FO membranın destek tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları ise Tablo 4.8’de sunulmuştur.

Çekme çözeltisiyle temas halde bulunan destek tabaka yüzeyinde, çalışılan tüm konsantrasyon değerlerinde tabakaların eklem yerlerinde açılmalar ya da deformasyonlar olduğu gözlenmiştir. Bununla beraber, yüzeyde tespit edilen farklı pürüzlülük değerleri sebebiyle bu yüzeylerdeki kirlenmenin varlığı ortaya konmuştur. Bu sonuçlara göre, destek tabakası üzerinde tuz konsantrasyonu ile değişen farklı kirlenme tabakaları oluşumu söz konusudur. Destek tabaka hidrofilisitesi, çalışılan tüm konsantrasyonlar için artmıştır. Özellikle 1.5, 3 ve 4 M’da yüzey oldukça hidrofil hale gelmiştir. 2 M’da yüzeyin bazı noktalarında çok hidrofil yerler tespit edilmiş ise de, ortalama değerler olarak yüzey hidrofilisitesinin homojen olmayan bir yapıda yüzeyin bütününe dağıldığı ölçümlenmiştir.



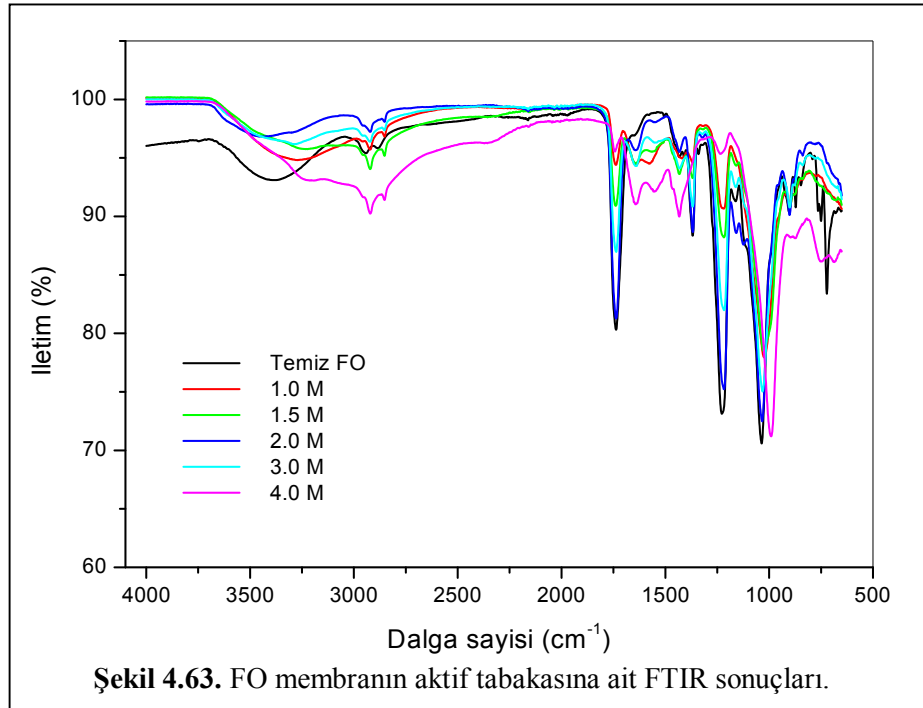
Tablo 4.8 FO membranin destek tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları

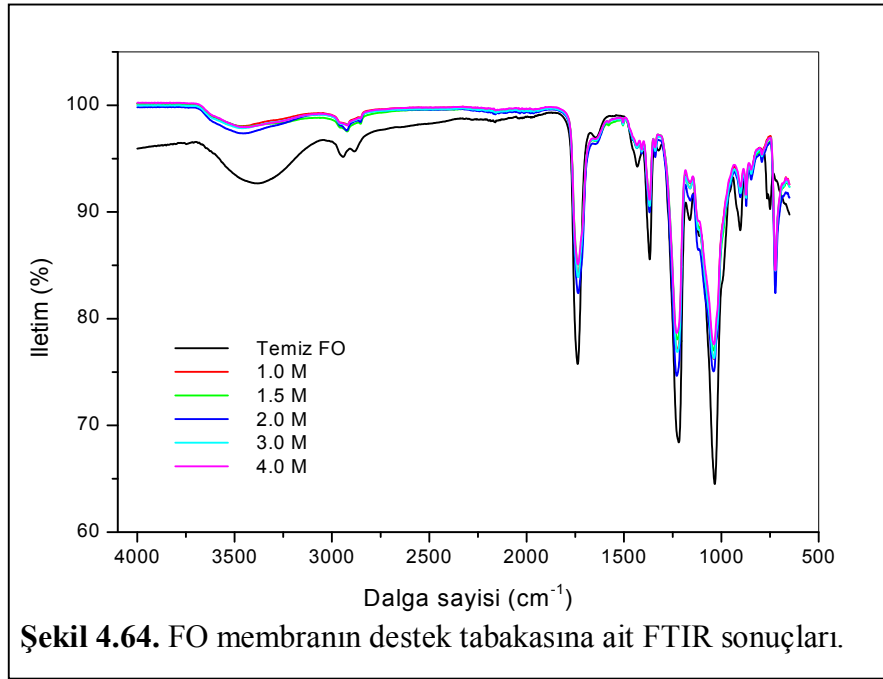
Çekme çözeltisi konsantrasyonu (M)	Temas açısı, θ (o)		Yüzey pürüzlülüğü (nm) ^a		
	Ortalama	Standart sapma	R_A	R_{RMSE}	R_Z
Temiz membran	93.5	4.0	2.8	3.6	12.8
1	69.8	13.6	2.0	52.4	153.3
1.5	<10	<10	15.7	24.6	79.3
2	46.5	42.2	46.4	66.8	153.1
3	<10	<10	20.2	27.7	76.6
4	<10	<10	8.9	12.5	46.8

^a R_A , R_{RMSE} ve R_Z : Bknz. Tablo 4.7.

Farklı konsantrasyonlara rağmen destek tabakanın yüzey pürüzlülükleri önemli derecelerde artmıştır. En iyi su geçişini veren 2 M’da en yüksek yüzey pürüzlülüğünün belirlenmiş olması dikkat çekici olup bu sonuç, PAS’tan çekmeye geçen su miktarının artması ile yüzeyin özellikle çözünmüş tuz iyonları tarafından daha fazla kirletilmesi sonucunu beraberinde getirmektedir.

Temiz ve çalışılmış FO membranların aktif ve destek tabakalarının FTIR analiz sonuçları, sırasıyla Şekil 4.63 ve 4.64’te verilmiştir.





Temiz FO membranın FTIR spektroskopisinde $1730\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$ 'de karboksilik asitten kaynaklanan C=O grubuna ait gerilme, $1370\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ 'de CH_3 deformasyonuna ait düzlem dışı eğilme, $1235\text{--}1245\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O grubuna ait gerilme, $1040\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ 'de karboksilik asitten kaynaklanan O-C grubuna ait gerilme veya C-N grubuna ait amin olabilir. $880\text{--}995\text{ cm}^{-1}$ 'de ise $=\text{C-H}$ & $=\text{CH}_2$ düzlem dışı eğilmesi görülmektedir. Bu pikler membranların hazırlanması sırasında kullanılan polimerlere ve çeşitli polimer ilavelerine aittir. FTIR analizlerinden görüldüğü gibi aynı çekme türüne ait farklı çekme konsantrasyonları ile yapılan deneylerde aktif tabakanın temas ettiği durumda 4 M tuz konsantrasyonunun bazı bantların yoğunluğu ve geçirgenliğini düşürdüğü görülmüştür. Destek tabakanın temas ettiği durumda ise çekme tuzunun konsantrasyonu pikleri etkilememiştir. Aktif tabaka çekme tuzu konsantrasyonundan destek tabakaya göre 4 M tuz konsantrasyonunda daha fazla etkilendiği söylenebilir.

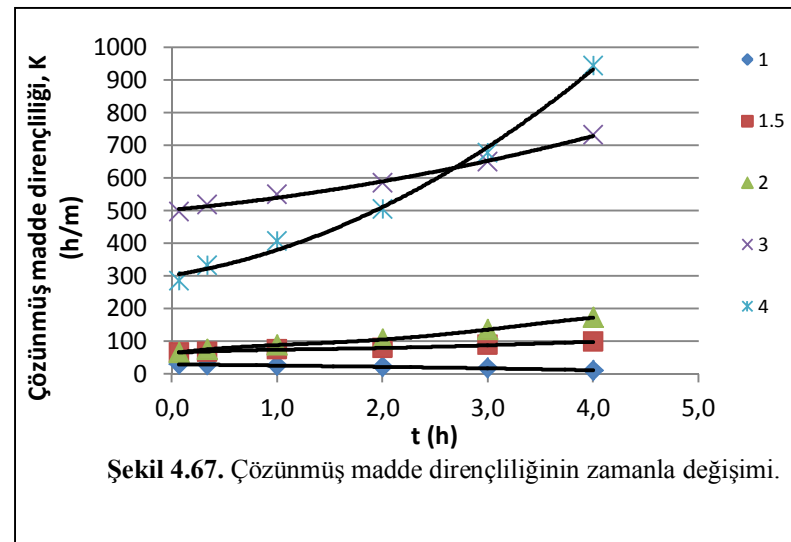
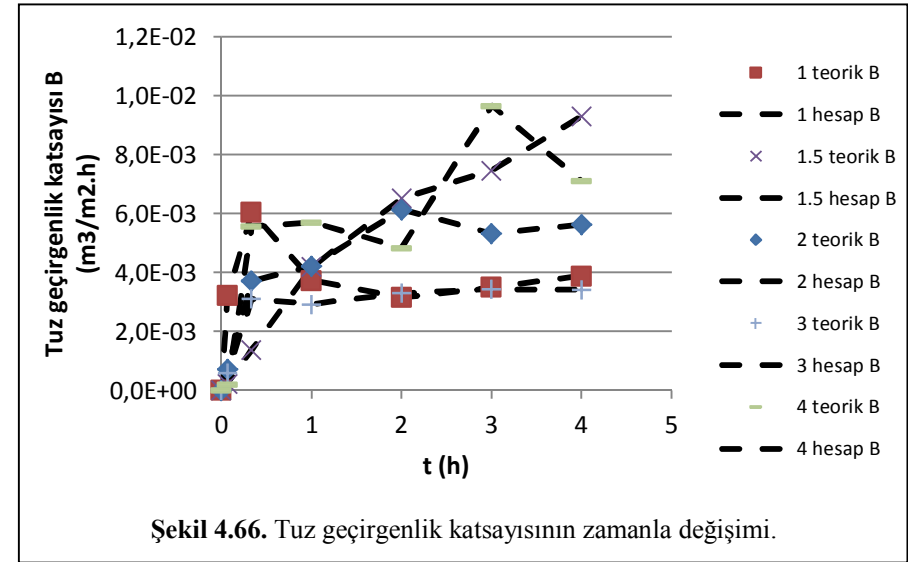
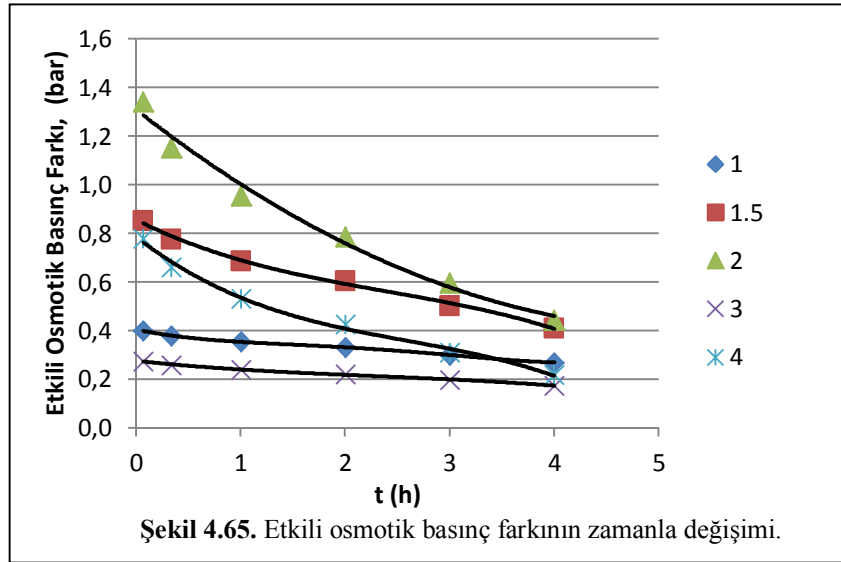
4.3.6. Modelleme Sonuçları

Elde edilen deneysel su ve tuz akıları verilerinin modellenmesi neticesinde elde edilmiş çekme çözeltisi konsantrasyonuna bağlı etkili osmotik basınç farkının zamanla değişimi, Şekil 4.65'te gösterilmiştir.

FO prosesinde etkili osmotik basınç değerleri, çalışılan konsantrasyonların tamamı için net osmotik basınç farkı değerlerinden oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır. Bu husus, FO prosesinde etkin işletme sağlanabilmesinin, bu prosese uygun çok özel tasarımlar gerektiren membranlar kullanmayı gerekli kılmakta olup, 2010 yılı itibariyle bu yönde yenilikçi tasarımlar içeren FO membranların geliştirilmesine yönelik çalışmaların yapılmaya başlandığını literatürden takip etmek mümkündür [Wang ve ark., 2010]. Düşük değerlerine rağmen etkili osmotik basınç farkı için en yüksek değer, en yüksek su ve tuz akısı sunmuş olan 2 M ve 1.5 ile elde edilmiştir. 4 ve 3 M'lık yüksek konsantrasyonlardaki düşük su çekme performansının, diğer tuz konsantrasyonlarınıninkine nazaran, esasen etkili osmotik basınç farkı değerlerinin daha düşük kalmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. 1, 3 ve 4 M'a ait çalışmalarda deney sonu itibariyle etkili sürücü kuvvet değerlerinin yaklaşık aynı değerlere indiği görülmüştür.

Tuz geçirgenlik katsayısı ve çözünmüş madde dirençliliğinin her bir tuz çözeltisi için zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.66 ve 4.67'de gösterilmiştir. Şekil 4.66'ya göre, farklı konsantrasyonlardaki tuz geçirgenlikleri, tuz akıları eğrileri ile kıyas bakımından önemli farklılıklar içermektedir. Deney sonu en yüksek tuz akıları 2, 1.5 ve 1 M sırasında gerçekleşmiş iken, en yüksek tuz geçirgenliklerinin 1.5, 4 ve 2 M sırasında olduğu belirlenmiştir. Bu da farklı iç ve dış kirlenme dirençlerinin bir sonucu olarak meydana gelmektedir.

Şekil 4.67'ye göre, 3 ve 4 M'daki membran içerisindeki kirlenmeler, bu şartlarda elde edilmiş en düşük iki su akısı değerlerinin temel sebebini açıkça ortaya koymaktadır. Proseste K değişimleri ile su ve spesifik su akıları arasında birebir bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Bundaki temel etken de, membranın tuz geçirgenlik katsayısındaki artış olarak görünmektedir.



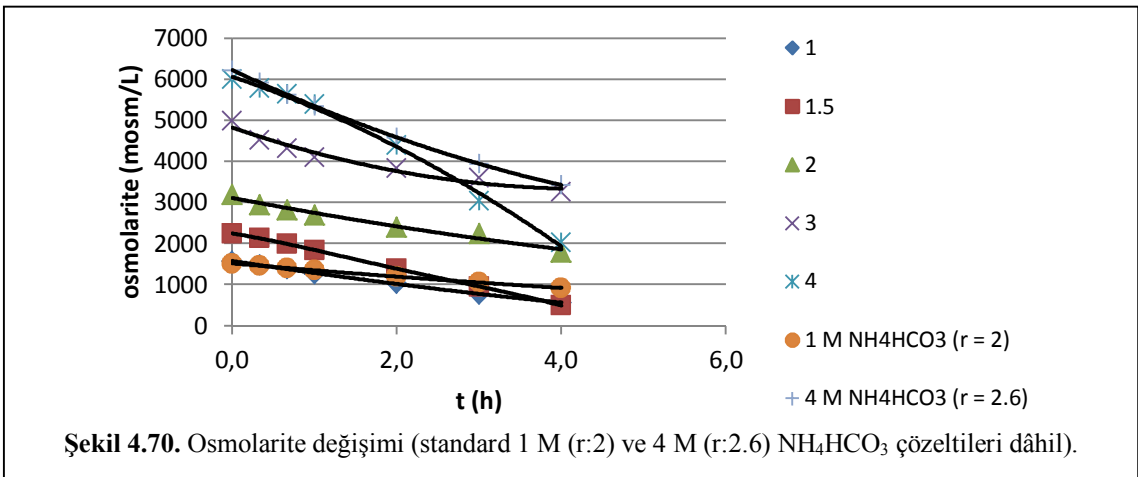
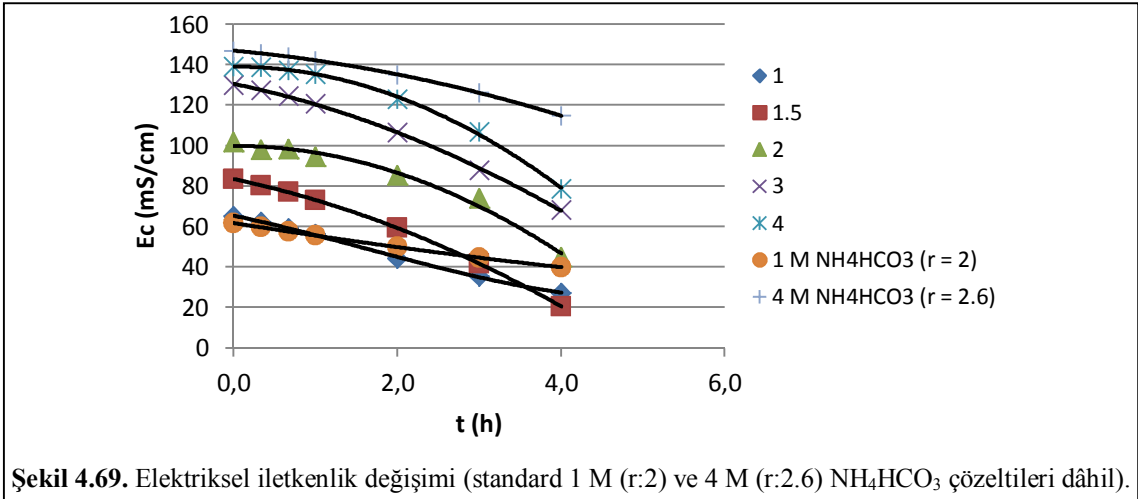
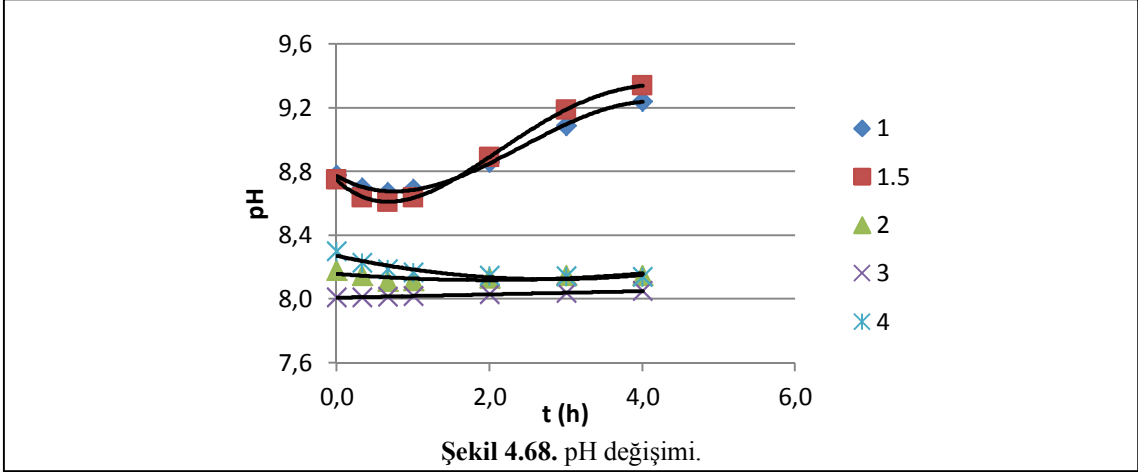
Bir diğerk dikkat çeken husus, dış kirlenmedeki artışa rağmen baskın seviyede olmayan bir iç kirlenmenin, FO performansını pek de etkilemeyeceğidir. Yani FO proste birbiriyile ilişkili olarak eş zamanlı cereyan eden dış ve iç kirlenmeden oluşan toplam kirlenmede; esasen iç kirlenme prosesin etkinliğini şekillendirici parametre olmaktadır. Bu sonuçlar göstermektedir ki, FO prosesinin PAS'ın konsantre edilmesinde etkin bir düzeyde işletilebilmesi için, çekme ve besleme çözeltileri arasında belli bir net osmotik basınç seviyesinin üzerinde olacak şekliyle çekme çözeltisi konsantrasyonunda çalışılması gerektiği; bu suretle de, hem membran kirlenmesinin rölatif olarak düşük tutulması hem de prosesin sürekli işletim şartlarında seyrelecek olan çekme çözeltisine rağmen uzun süreli olarak daha az FO membran temizleme frekansında işletilmesinin sağlanabileceği anlaşılmıştır.

4.3.7. Gazlaştırma Deneyleri

FO proste farklı konsantrasyonlarda elde edilmiş çekme çözeltileri, 60 °C'da gazlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Sadece FO sisteminde konsantrasyon değişiminin etkisini incelemeyi değil aynı zamanda elde edilen çözeltilerin gazlaşma potansiyellerini inceleyerek, sürekli işletim altında gazlaştırmaya dayalı su geri kazanılabilirliği ve sistemin sürekli işletilebilirliği yönünde bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Gazlaştırma deneylerinde süre, FO deney süresi ile aynı tutulmuş olup bu süre konsantrasyon etkisinde 4 saattir. Her bir çözelti, ısıtıcı bir tablada 60 °C'a ısıtılarak çözeltilerin pH, elektriksel iletkenlik ve osmolarite değişimleri izlenmiş, deney sonuçları sırasıyla Şekil 4.68, 4.69 ve 4.70'te sunulmuştur.

Farklı sıcaklıklardan elde edilen çekme çözeltilerinin gazlaştırma işlemleri neticesinde 8.0-8.8 mertebelerindeki başlangıç pH değerlerinin zamanla çok az azalan ya da artan seyirlerine rağmen, deney sonu değerleri itibariyle önemli seviyede bir değişime uğramadıkları görülmüştür. 4 saatlik gazlaşma neticesinde, iletkenlik değerlerinin zamanla önemli derecelerde azaldıkları tespit edilmiştir. 65-139 mS/cm mertebelerindeki iletkenlik değerleri, gazlaştırma işlemi neticesinde 27-79 seviyelerine düşürülmüştür. Osmolarite değerleri itibariyle kısmen biraz daha yüksek seviyelerde düşüşler elde edilmiştir. 1575-6007 mosm/L olan başlangıç değerleri 567-2022 son seviyelerine indirilmiştir. Deney sonu gazlaştırma performansının $1.5 > 4 > 1 > 2 > 3$ M sırasında gerçekleştiği belirlenmiştir. 1.5 M'da % 78 olan gazlaştırma performansı, 2

M'da % 44 iken 3 M'da % 35 seviyesine inmiştir. Bu sonuçlar FO performansı ile gazlaştırma performanslarının da birbirinden farklılıklar gösterdiğini ortaya koymaktadır.



4.4. Membran Türünün Etkisi

4.4.1. Ters Mod İşletiminde Deneysel Sonuçlar

Bu adımda gerçekleştirilen çalışmalarda, $r:\text{NH}_4/\text{HCO}_3=2$ oranında 2 M NH_4HCO_3 tuzu kullanılmıştır. Deneyler, $v=300$ L/h (0.5 m/sn), $T: 30\pm 0.5$ °C, $t=240$ dk, membran yerleşim modu: ters mod (aktif tabaka PAS çözeltisine doğru), besleme ve çekme çözeltileri hacmi: 3'er L ve membran türü: FO, ESPA-2, CPA-3, LFC-3 ve GE-PA olacağı şekliyle gerçekleştirilmiştir.

4.4.1.1 PAS Kalitesi

PAS kalite parametreleri ve her bir membran türü etkisi deneyi için çalışılmış PAS'tan analiz edilmiş kalite değerleri ortalamaları Tablo 4.9'da sunulmuştur.

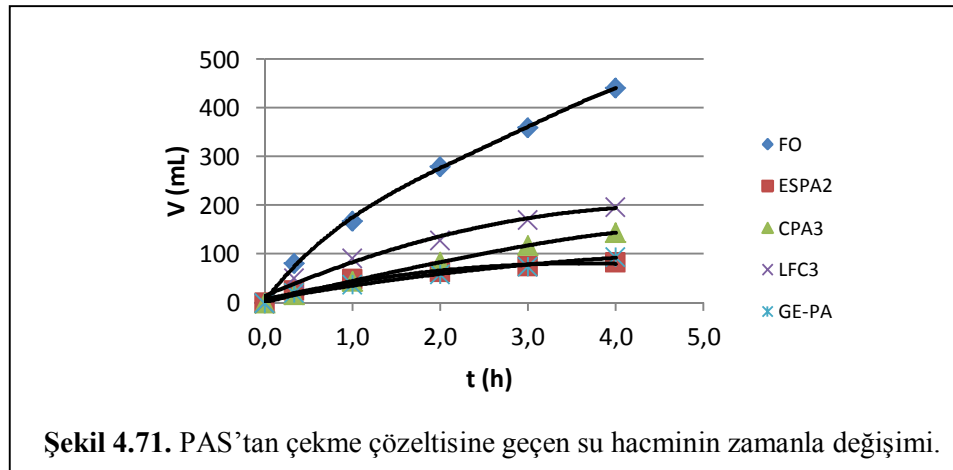
Tablo 4.9 PAS Kalitesi

<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Standart sapma</i>
Cl-	mg/L	893	11
Ozmolalite	mmol/kg	331	19
AKM	mg/L	4280	110
Yoğunluk	g/cm ³	1.0206	0.0004
pH	–	4.29	0.17
İletkenlik	mS/cm	6.81	0.09
KOİ (Çözünmüş)	mg/L	60822	799
TOK (Çözünmüş)	mg/L	39510	1333
NH ₄ -N	mg/L	116	15
NO ₂ -N	mg/L	0.2	0.2
NO ₃ -N	mg/L	252	4
TKN	mg/L	1462	13
TN	mg/L	1346	27
Org-N	mg/L	1713	16

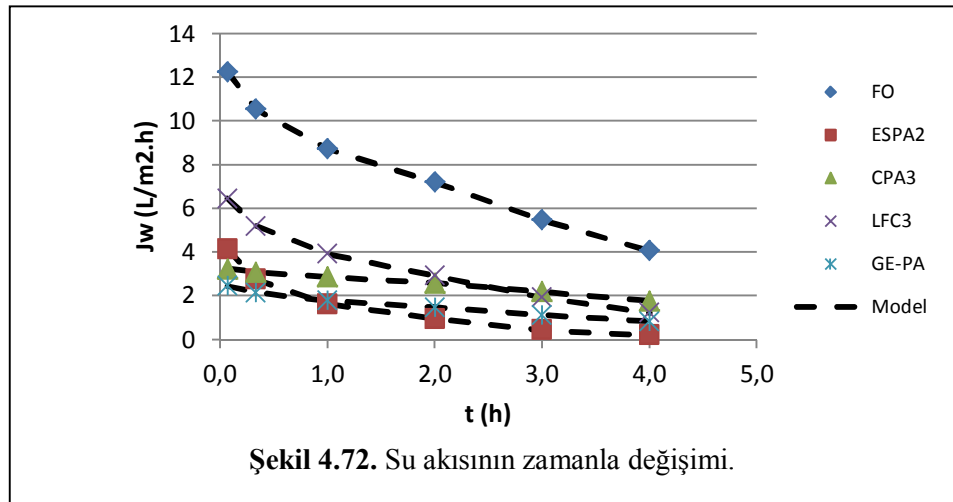
PO4-P	mg/L	291	39
TP	mg/L	344	46
Toplam protein	%	2.59	0.11
Yağ	%	0.13	0.05
Yağsız kuru madde	%	7.13	0.26
Toplam katı madde	%	7.26	0.31
Laktoz	%	3.83	0.16
Mineraller	%	1.15	0.01

4.4.1.2 Akılar ve Osmotik Basınçlar

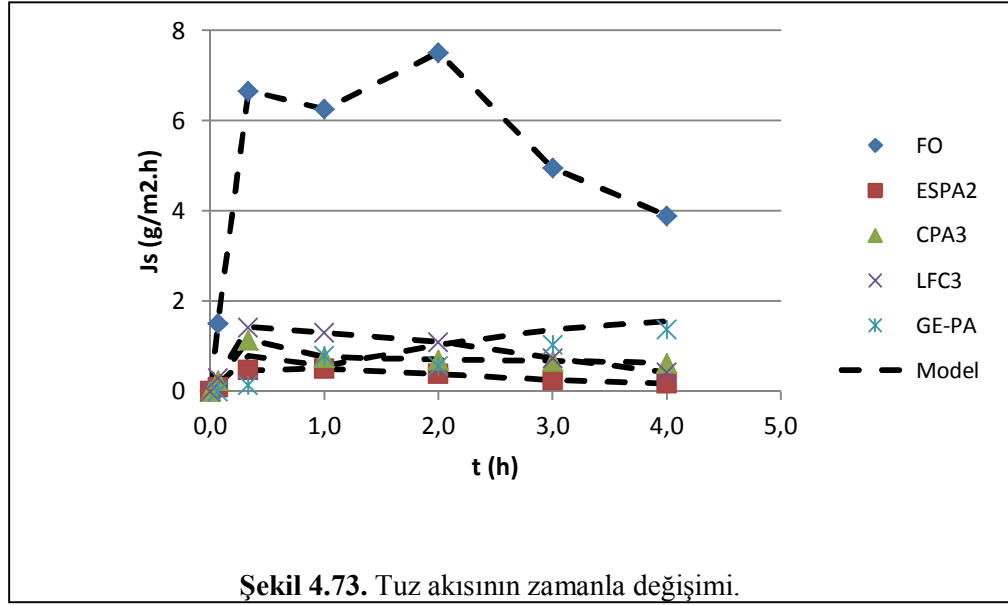
Deneyler sonucunda her bir membran türü için belirlenmiş, PAS'tan çekme çözeltisine geçen su hacmi, su ve tuz akıları, sırasıyla Şekil 4.71, 4.72 ve 4.73'te gösterilmiştir.



Şekil 4.71. PAS'tan çekme çözeltisine geçen su hacminin zamanla değişimi.

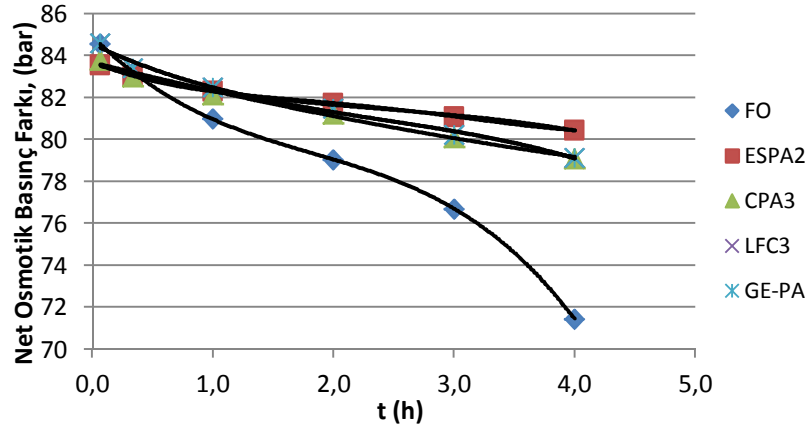


Şekil 4.72. Su akısının zamanla değişimi.

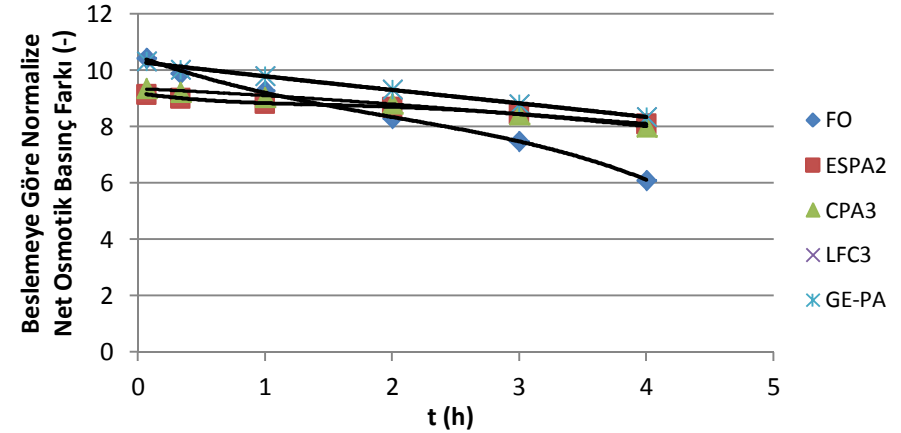


Şekil 4.71'den görüleceği üzere, proseste en fazla su geçişi FO membranı ile elde edilmiştir. En düşük su geçişi ise, yaklaşık beşte bir FO membran performansı ile ESPA-2 membranında görülmüştür. İkinci en iyi performans LFC-3 membranı ile elde edilmiştir. Membran türüne göre elde edilen su akıları sonuçları, geçen su hacmi ile iki membran hariç aynı performanslarda olmuştur. Geçen su hacmi daha fazla olan LFC-3'e göre CPA-3 membranı yaklaşık 3. saatten sonra daha yüksek su akısı eldesine imkan sağlamıştır.

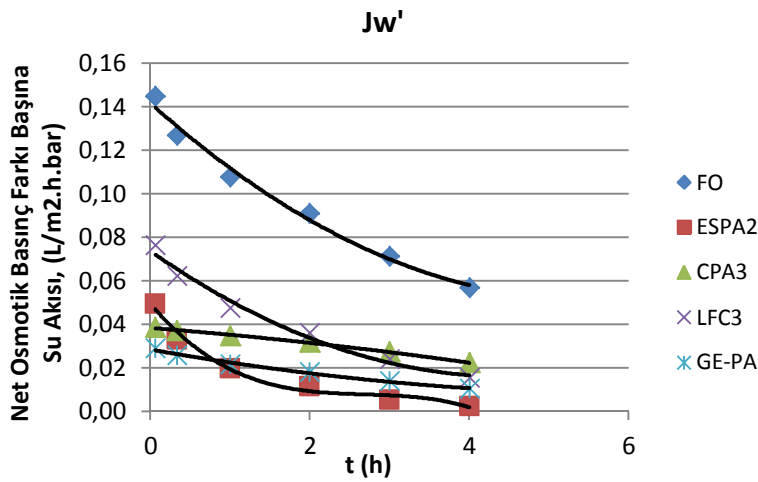
Tuz akılarında bazı farklı durumlar görülmüştür. FO, CPA-3, LFC-3 ve GE-PA membranlarda 20. dk, ESPA-2 membranında ise 1. saate kadar artan tuz akısı, bu zamanlardan sonra dönüm yaparak FO ve GE-PA membranlar hariç azalmıştır. Bu iki membranda ise 1. dönüm noktası sonrasında 2. bir dönüm yaptıktan sonra azalma göstermiştir. En yüksek deney sonu tuz akısı $3.89 \text{ g/m}^2.\text{h}$ ile FO membranda görülmüştür. En düşük deney sonu tuz akısı $0.17 \text{ g/m}^2.\text{h}$ ile ESPA-2 membranında elde edilmiş, CPA-3 membranında tuz akısı $0.63 \text{ g/m}^2.\text{h}$ olarak tespit edilmiştir. Farklı membranlar için elde edilmiş net osmotik basınç farkı, beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı, net osmotik basınç farkı başına su akısı ve beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 4.74, 4.75, 4.76 ve 4.77'de gösterilmiştir.



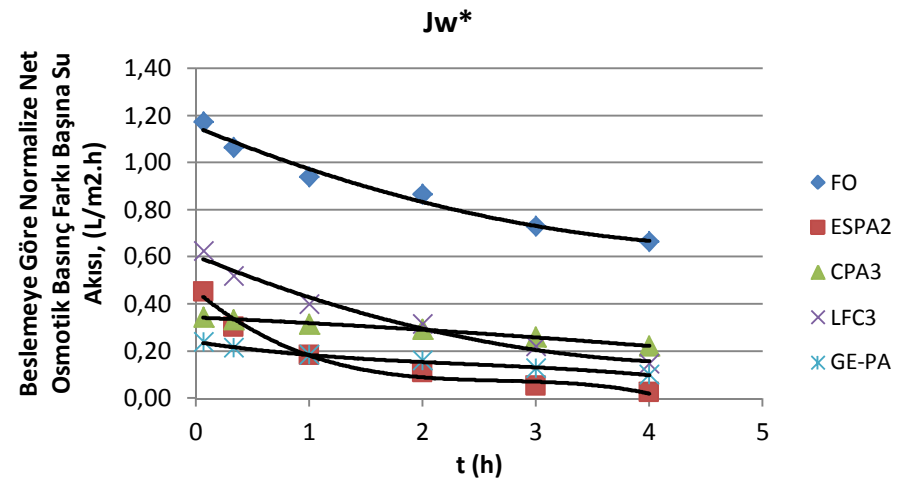
Şekil 4.74. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.



Şekil 4.75. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.



Şekil 4.76. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.



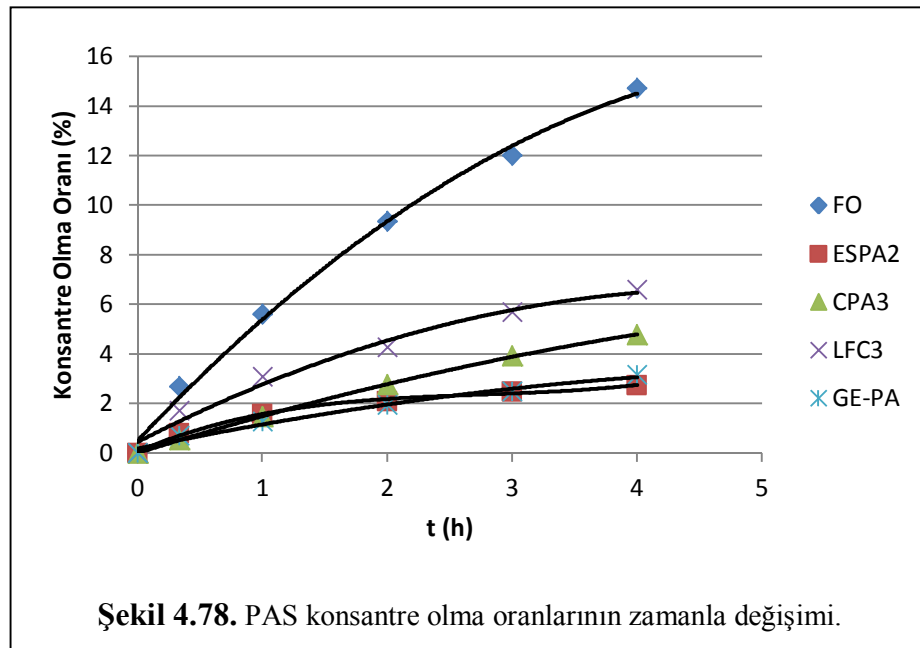
Şekil 4.77. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.

Proseste en yüksek net osmotik basınç farkı en az su geçişi görülmüş ESPA-2 membranında, en düşük net osmotik basınç farkı ise en çok su geçişi elde edilmiş FO membranında belirlenmiştir. Proses süresi sonunda diğer membranlar için 80 barlar civarındaki bu basınç değeri, FO membranda 71.5 bara kadar düşmüştür. PAS çözeltisinin osmotik basıncına göre normalize edilmiş net osmotik basınç farkının FO membranda yine en düşük seviyede kaldığı Şekil 88'den görülmektedir. Ancak ESPA-2 membranı net osmotik basınç farkı için en en yüksek değerleri vermiş olsa da, bu parametre için GE-PA membranı daha yüksek değerler sunmuştur. FO membran hariç diğer membranların deney sonu itibariyle normalize net basınçları yaklaşık birbirlerine eşit ve FO membranından daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

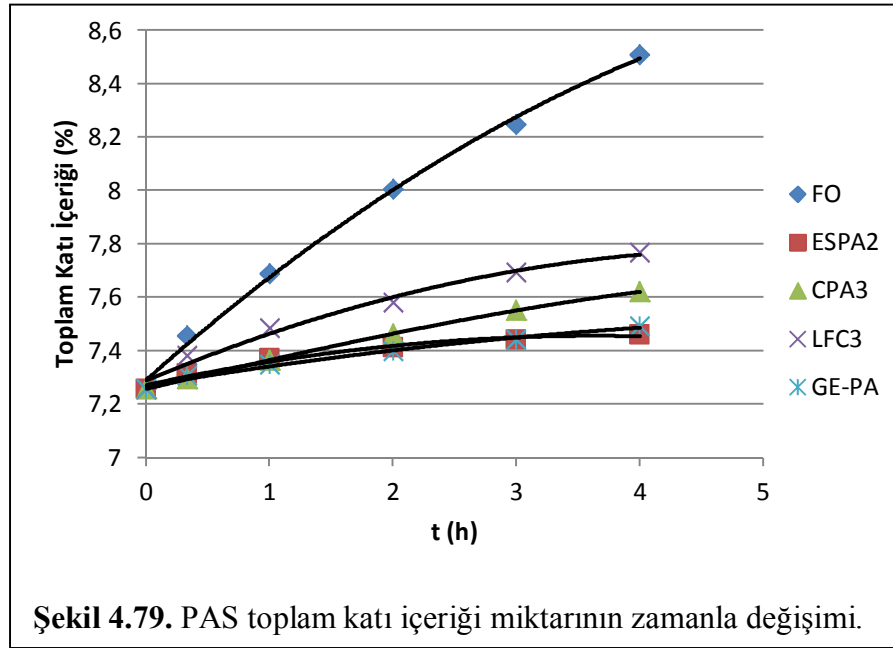
J_w' ve J_w^* parametrelerine bakıldığında, membran türleri için elde edilmiş İO prosesteki performansların, su akıllarında elde edilmişlerle aynı seyirde olduğu görülmüştür.

4.4.1.3 PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri

Farklı membran türleri için elde edilmiş PAS konsantre olma oranı ve toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.78 ve 4.79'da verilmiştir.



Şekil 4.78'den görüleceği üzere, FO membranı ile PAS'ın yaklaşık % 15'inin suyu alınmışken, bu değer diğer membranlarda yaklaşık % 2.7-6.6 arasında kalmıştır. Konsantre olma oranına bağlı olarak en yüksek katı içeriğine, % 8.51 değeri ile FO membranında ulaşılmıştır. Başlangıçta % 7.26 olan bu değer, diğer membranlar için deney sonunda % 7.46-7.77 aralığında gerçekleşmiştir.

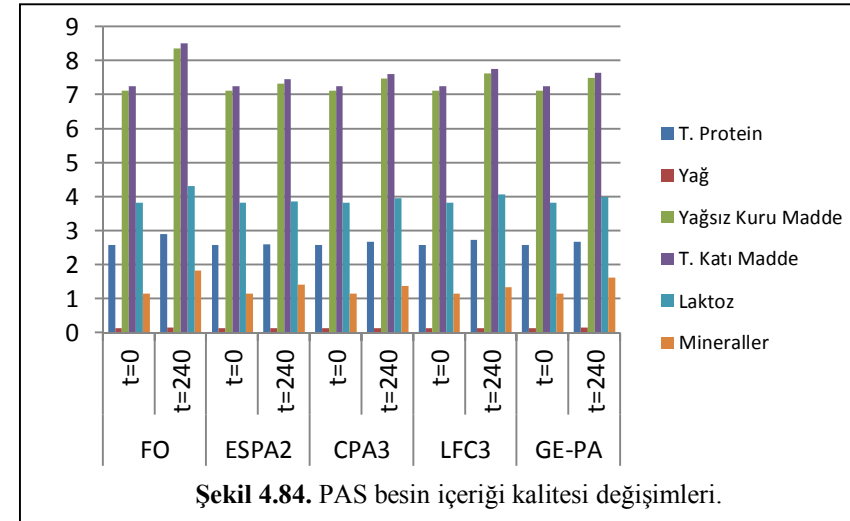
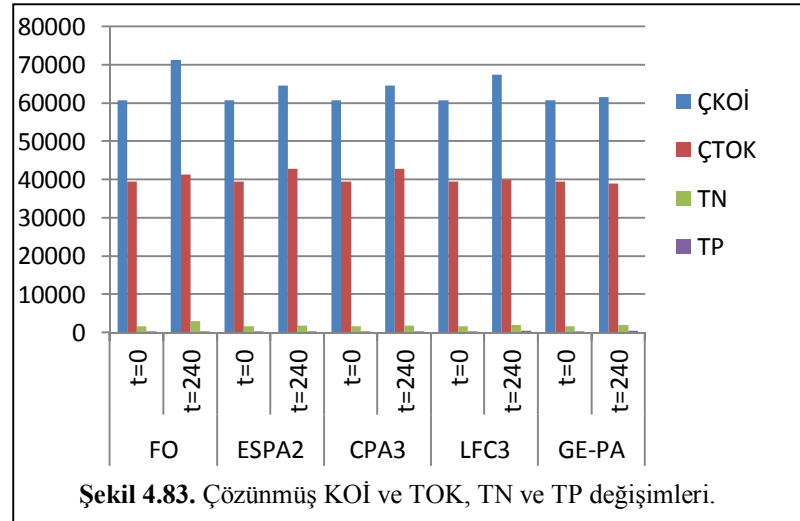
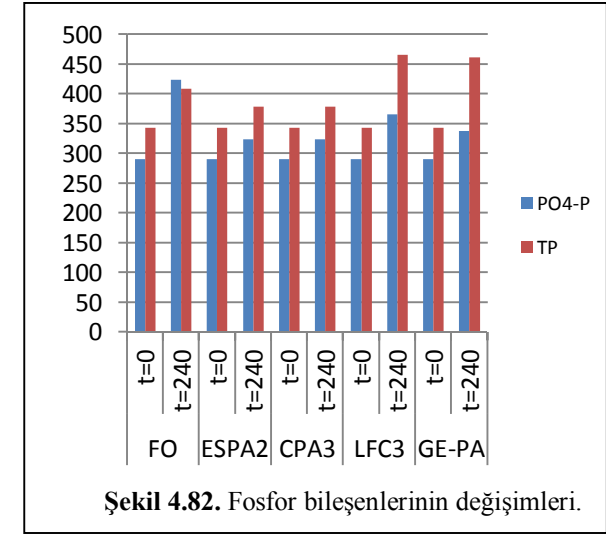
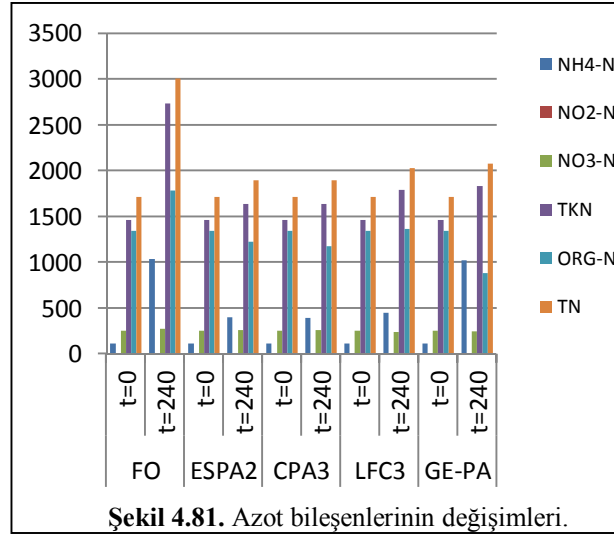
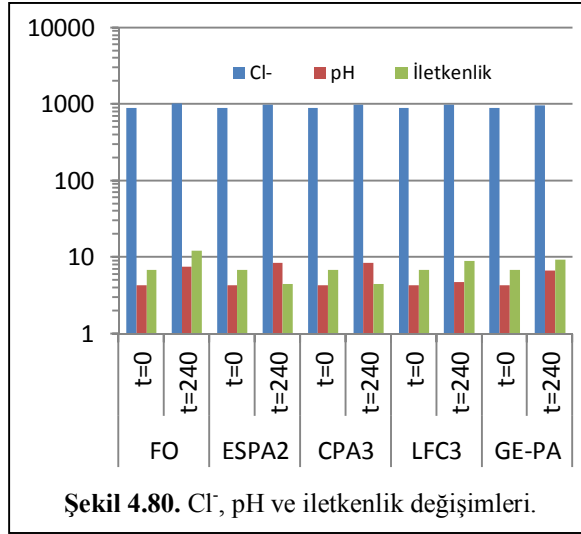


Şu ana kadar ki çalışılan işletme şartlarında PAS'tan PAS tozu üretiminde FO prosesin teknolojik uygulanabilirliği açısından görülmüştür ki, FO prosesinde beslemeden çekme çözeltisine yüksek miktarda su geçişi ve buna bağlı PAS'ta yüksek katı içeriği eldesi pek mümkün olmamıştır.

4.4.1.4 Su Kalitesi Değişimleri

4.4.1.4.1 PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri

Cl⁻, pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.80'te, azot bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.81'de, fosfor bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.82'de ve çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri Şekil 4.83'de gösterilmiştir.



PAS'ın konsantre olduğunun ve PAS'a çekme çözeltisinden tuz geçişinin açık bir göstergesi olarak klor değerleri deney sonunda artmıştır. Artış miktarları % 8.5 ile 14 arasında gerçekleşmiştir.

ESPA-2 ve CPA-3 membranlarında deney sonu iletkenlik değerlerinde bir miktar düşüş görülmüş olmakla birlikte diğer üç membranla PAS iletkenlik değerleri artmıştır.

pH değerleri, sırasıyla 4.3'ten, LFC-3 ve GE-PA membranlarında 4.8 ve 6.7'ye; FO, ESPA-2 ve CPA-3 membranlarında ise, 7.6, 8.5 ve 8.5 değerlerine artmıştır. Bu sonuçlar farklı membranlar kullanılması halinde PAS'ta farklı su kalitesi değerlerine ulaşıldığını ortaya koymaktadır.

Membran türlerine bağlı olarak farklı değişim seviyelerine karşılık, PAS'ın konsantre olmasına bağlı olarak azot ve fosfor bileşenlerindeki artışlar da, Şekil 4.81 ve 4.82'den açık bir şekilde görülmektedir. Bu değişik artış seviyelerine rağmen her bir membran türü için, toplam azot için organik azot, toplam fosfor için ise ortofosfat PAS'taki başlıca azot ve fosfor bileşeni olarak varlığını sürdürmüştür.

ÇKOİ ve ÇTOK, sırasıyla yaklaşık 60.820 ve 39.510 mg/L değerlerinden, FO membranı ile, yaklaşık 71.268 ve 41.415 mg/L'lik deney sonu değerlerine ulaşmıştır.

Bu sonuçlara göre, PAS'ta C, N ve P'nun konsantre edilmesi, farklı membran türleri için birbirlerinden farklı seviyelerde meydana gelmiştir. Bu noktada, PAS'ta içerik olarak bu parametreleri konsantre etme açısından özellikle FO membranının, diğer dört membran türüne kıyasla oldukça avantaj sağlar bir performans sergilediği açıkça tespit edilmiştir.

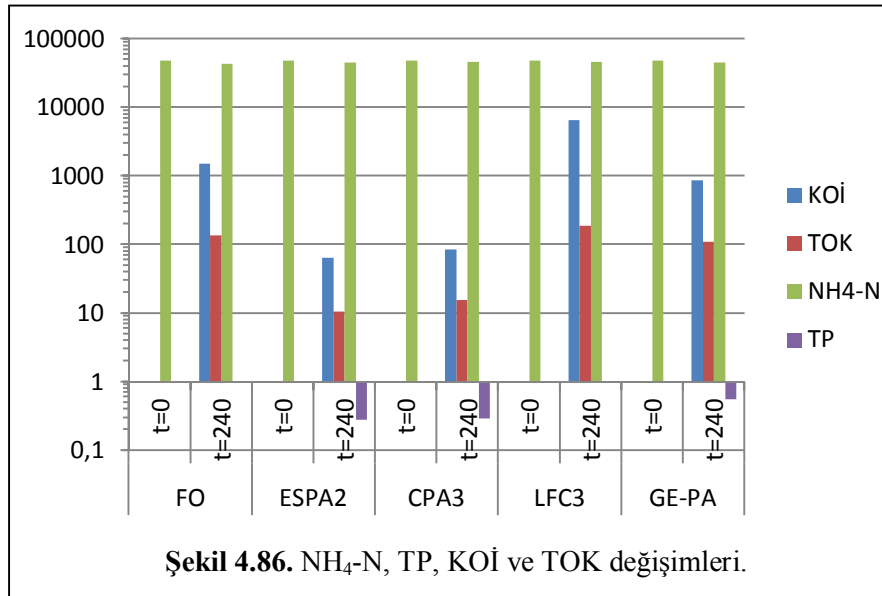
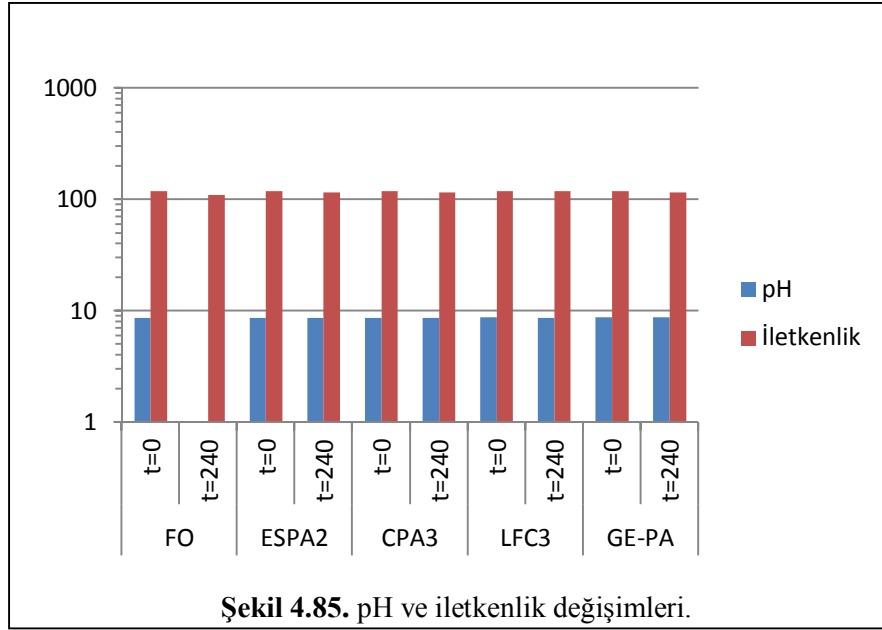
PAS'ın konsantre edilmesinin, PAS tozu üretimi noktasında besin içeriği açısından dikkate alınacak PAS'taki kalite değişimleri Şekil 4.84'te verilmiştir.

Şekil göstermektedir ki, PAS'ın toplam katı içeriğindeki artış, % 8.51 ile diğerlerine nazaran daha belirgin, ancak şu ana kadar ulaşılmış değer olarak yetersiz seviyededir. PAS'ın besin içeriği kalitesi olarak bakıldığında, FO membranı şekilde verilen tüm parametreler için diğer membran türlerine kıyasla daha iyi PAS

susuzlaştırma performansı ortaya koymuştur. Mineraller hariç bu oran % 12.5-17.3 arasında olup minerallerde bu değer % 59.0'dır.

4.4.1.4.2 Çekme Çözeltilisinde Su Kalitesi Değişimleri

pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.85'de, amonyum iyonu, toplam fosfor, KOİ ve TOK değişimleri Şekil 4.86'da gösterilmiştir.



Çekme çözeltisinin pH değerleri, 8.6-8.7 aralığındaki ilk pH değerlerinden, tüm membranlar için 0.02-0.1 mertebesinde artışlarla artmıştır. İletkenlik değerleri ise, sadece LFC-3 membranında 118.7’den 118.9’a çok az artmış, diğer membranlarda ise 110.5-115.7 değerlerine azalmıştır.

Tüm membranlarda çekme çözeltisinde KOİ ve TOK değerlerine rastlanmıştır. Çekme çözeltisinde en yüksek KOİ değerleri, 6539 ve 1523 mg KOİ/L ile sırasıyla LFC-3 ve FO membranlarında görülmüştür. GE-PA membranı ile KOİ değeri 869 mg/L olarak gerçekleşmiştir. En düşük değerlere ise 65 ve 85 mg KOİ/L ile sırasıyla ESPA-2 ve CPA-3 membranlarında tespit edilmiştir. Artan KOİ ile TOK değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. En yüksek ve en düşük TOK değerleri ise, 190 ve 11 mg /L değerleri ile sırasıyla LFC-3 ve ESPA-2 membranlarda görülmüştür.

FO ve LFC-3 membranlarda çekme çözeltisine hiç fosfor geçişi gözlenmemişken, diğer üç membran ile 0.28-0.55 mg/L düzeyinde geçiş olduğu tespit edilmiştir.

PAS’tan çekme çözeltisine geçen organik kirliliğin şeker ve/veya protein kaynaklı olup olmadığının tespiti amacıyla gerçekleştirilen TLC ölçümlerinde, çeşitli şeker türlerinin (laktoz, lökroz, sukroz, glukoz ve fruktoz) deney sonu çekme çözeltisi numunelerinde mevcudiyetleri aranmıştır. Sonuçlar ters modda çalışılan membran türlerine bağlı olarak Tablo 4.10’da gösterilmiştir.

Tablo 4.10 Ters modda membran türüne bağlı olarak deney sonu çekme çözeltileri şeker analiz sonuçları

Membran	Şeker türü*				
	Laktoz	Lökroz	Sukroz	Glukoz	Fruktoz
FO	—	—	—	—	—
ESPA-2	—	—	—	—	—
CPA-3	—	—	—	—	—
LFC-3	—	—	—	—	—
GE-PA	—	—	—	—	—

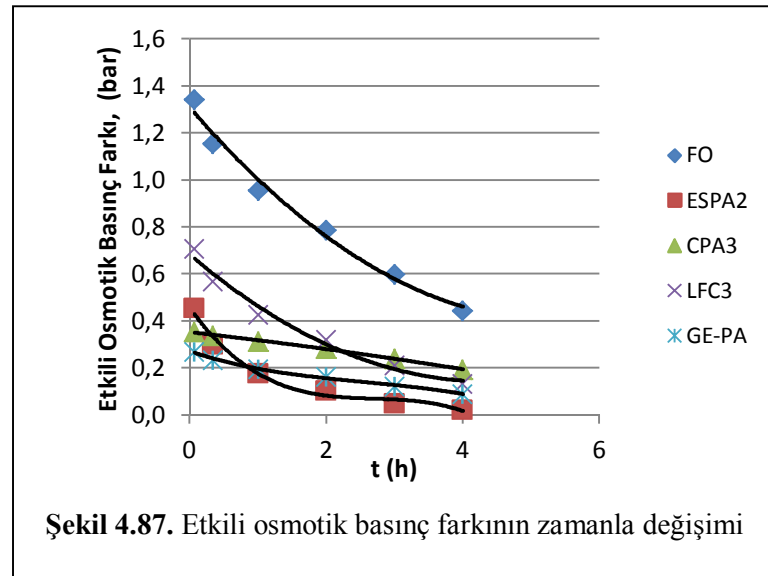
* “—” işaret numunede tespit edilemediğini ya da olmadığını ifade etmektedir.

FO proste ters işletme modunda farklı membranlar kullanılarak yürütülen çalışma şartlarında; PAS’tan çekme çözeltisine şeker geçişinin olmadığı gözlenmiştir. Buna göre, farklı membranlar ile PAS’tan çekme çözeltisine çalışılan şartlar altında

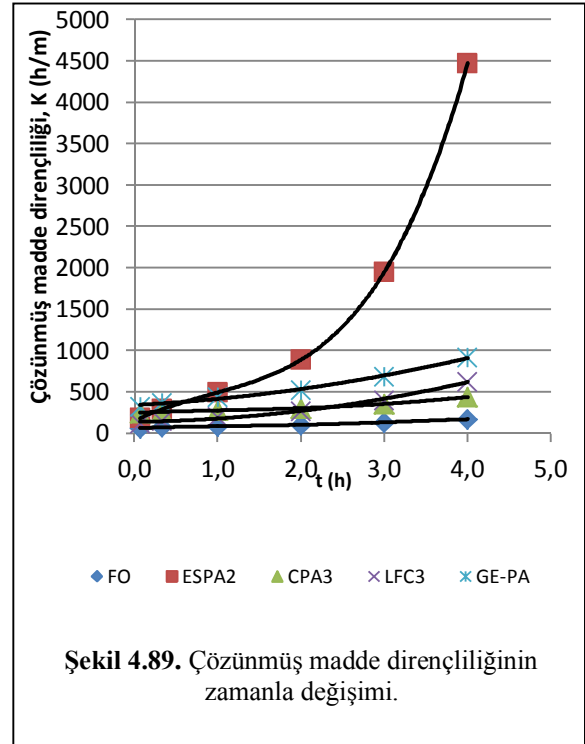
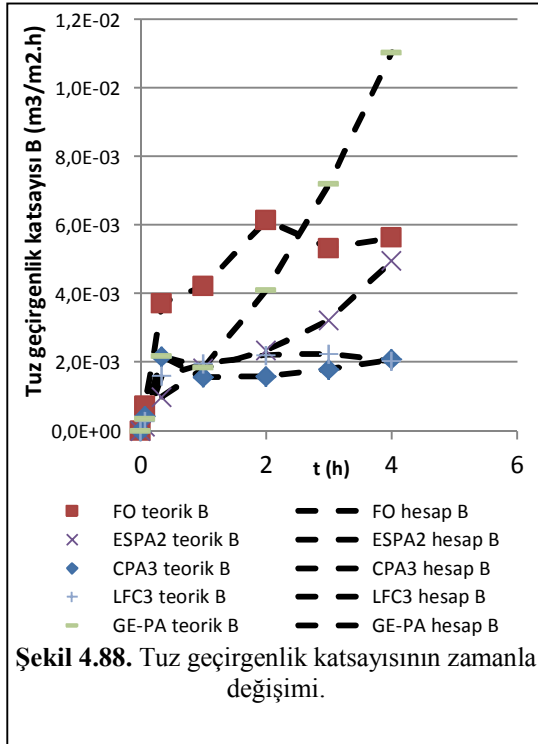
geçen organik madde muhteviyatı veya çekme çözeltisinde görülen organik kirlilik türü, esasen suda çözülmüş düşük moleküler ağırlıklı protein yapılarından ileri gelmektedir.

4.4.1.5 Ters Mod İşletimi Modelleme Sonuçları

Elde edilen deneysel su ve tuz akıları verilerinin modellenmesi neticesinde farklı membran türleri için elde edilmiş etkili osmotik basınç farklarının zamanla değişimleri, Şekil 4.87’de gösterilmiştir. FO prosesinde etkili osmotik basınç değerleri, çalışılan tüm membran türleri için net osmotik basınç farkı değerlerinden oldukça düşük seviyelerdedir. En iyi performansı sunmuş olan FO membranının, deney süresince en yüksek etkili osmotik basınç farkı seviyelerinde çalıştığı açıkça ortadadır. LFC-3 RO membranına nazaran, CPA-3 RO membranının yaklaşık 3. saatten sonra proseste daha iyi su akısı sağlamış olması, esasen bu membran ile daha yüksek etkili sürücü kuvvet elde edilmiş olması sebebiyledir. FO ve CPA-3 hariç diğer üç RO membranda daha düşük su akısı görülmüş olmasının temel sebebi de, etkili sürücü kuvvetin rölatif olarak daha zayıf olmasıdır.



Tuz geçirgenlik katsayısı ve çözülmüş madde dirençliliğinin her bir membran için zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.88 ve 4.89’da gösterilmiştir.



Şekil 4.88'e göre, ESPA-2 ve GE-PA membranlarının tuz geçirgenlik katsayıları zamanla artmaktadır. CPA-3 membranı, LFC-3 membranı ile birlikte en düşük tuz geçirgenliği sergilemiş membranlar olarak gözükmiştir. FO membran tuz geçirgenliğinin artma-azalma dönümlü bir kararlı hal seviyesine ulaşmış olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan, LFC-3 ve CPA-3 membranının fizikokimyasal ve yapısal özelliklerinin incelenmesi suretiyle daha etkili bir FO membran üretiminin gerçekleştirilebileceği öngörülebilir.

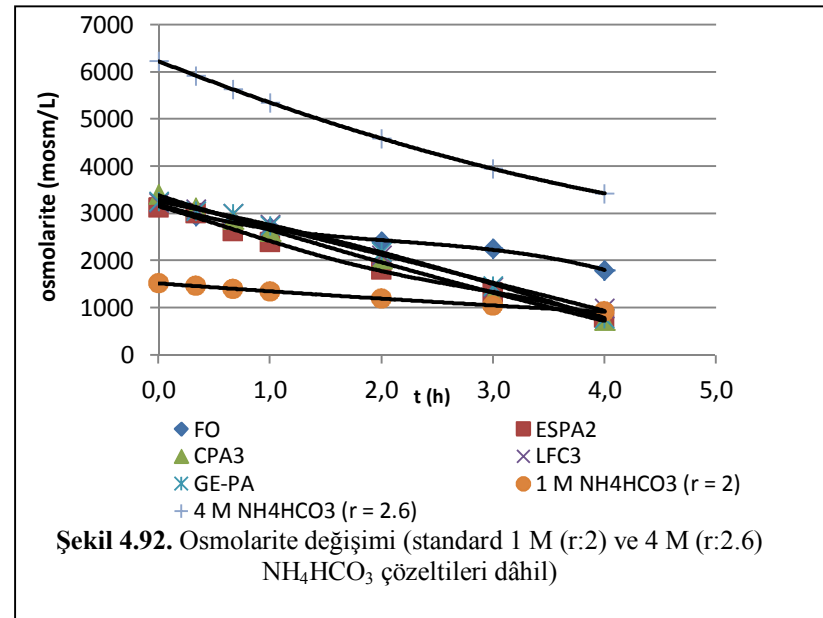
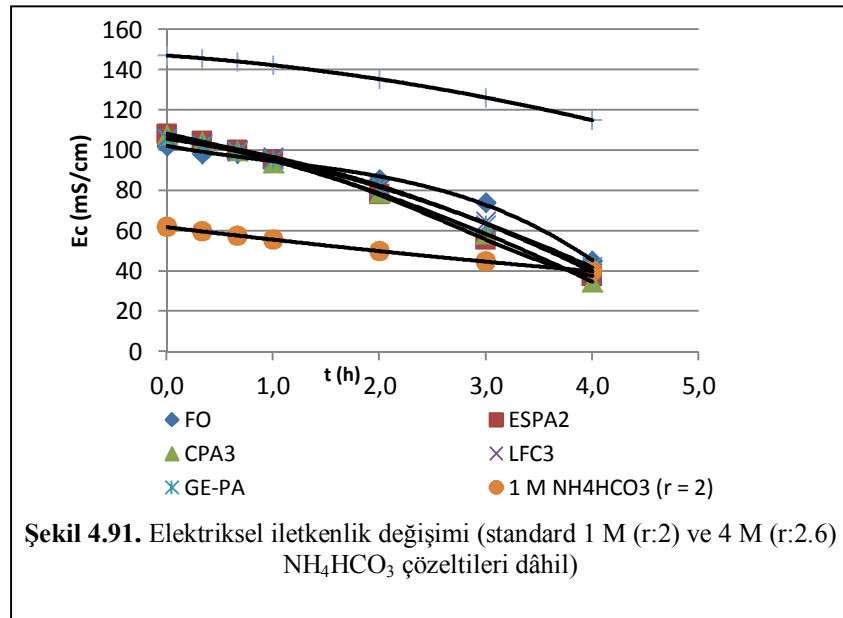
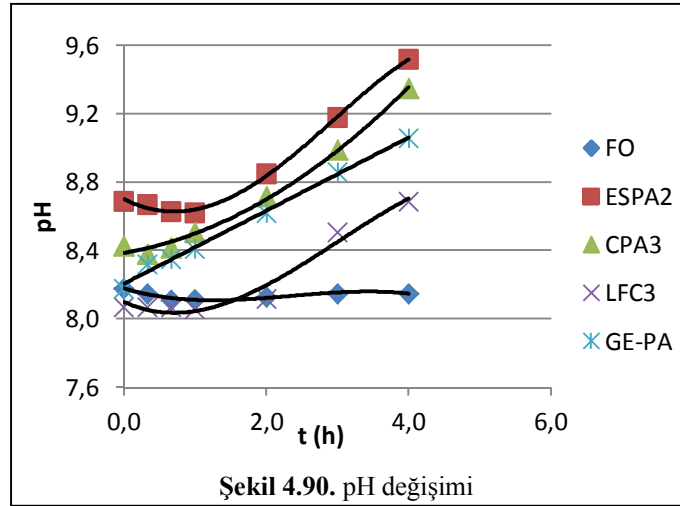
Şekil 4.89'a göre, en düşük su akısını vermiş olan ESPA-2 membranında, membran içerisindeki kirlenmenin bunda başlıca etken olduğu açıkça görülmektedir. Bu husus, LFC-3 ve GE-PA membranlarında da aşikârdır.

Burada dikkat çeken husus ise, tuz geçirgenlik katsayısının en düşük seviyelerinden biri CPA-3 membranıyla görülmüş olmasına rağmen, en az iç kirlenmenin FO membranında belirlenmiş olmasıdır. Bu husus, membrandaki kirlenme ve buna bağlı su akısının, tuz geçirgenlik katsayısı ile birebir ilişkili olmadığını açıkça ortaya koymaktadır. En az bu parametre kadar etkili olan membrana ait diğer bir ya da birkaç parametrenin de (porozite, turtozite, gözenek büyüklüğü, hacimsel yük yoğunluğu gibi) membran performansında etkili olduğu kanaatine varılmıştır.

4.4.1.6 Ters İşletim Modunda Gazlaştırma Deneyleri

FO proseste farklı membranlar kullanılarak elde edilmiş çekme çözeltileri, 60 °C’da gazlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Gazlaştırma deneylerinde süre, 4 saat ile FO deney süresi ile aynı tutulmuştur. Her bir çözelti, ısıtıcı bir tablada 60 °C’a ısıtılarak çözeltilerin pH, elektriksel iletkenlik ve osmolarite değişimleri izlenmiş, deney sonuçları sırasıyla Şekil 4.90, 4.91 ve 4.92’de sunulmuştur.

Farklı membranlar kullanıldığında elde edilen çekme çözeltilerinin gazlaştırma işlemleri neticesinde başlangıç pH değerlerinin 8.1-8.7 mertebelerinden 8.2-9.5 mertebelerine arttığı görülmüştür. 4 saatlik gazlaşma neticesinde, iletkenlik değerlerinin de birbirlerine yakın değerlerde olduğu, ancak osmolarite değerleri arasında bir dereceye kadar bir farklılık bulunduğu tespit edilmiştir. FO membran uygulamalı sistemde gazlaştırma performansının diğer membranlı sistemlere kıyasla daha olumsuz fakat yine de kabul edilebilir bir seviyede kaldığı sonucuna varılmıştır. Sürekli sistemde sıcaklığın arttırılması suretiyle gazlaştırma performansının arttırılması ya da sürenin kısaltılması buradan çıkarılan bir sonuç olarak gözükmektedir.



4.4.2. Farklı İşletim Modlarında Deneysel Sonuçlar

Ters işletim modundaki deneysel çalışmalar, sonuçların birbirleriyle kıyaslanabilir olması amacıyla normal işletim modundaki deneysel çalışma şartlarıyla aynı tutulmuştur. Deneyler, $v=300$ L/h (0.5 m/sn), $T: 30\pm0.5$ °C, $t=240$ dk, membran yerleşim modu: normal mod (aktif tabaka çekme çözeltisine doğru) ve ters modda (aktif tabaka besleme çözeltisine doğru), besleme ve çekme çözeltileri hacmi: 3'er L ve tuz konsantrasyonu ve türü: $r:NH_4/HCO_3=2$ oranında 2 M NH_4HCO_3 olacağı şekliyle yürütülmüştür. Ters modda gerçekleştirilen çalışmalarda en iyi performansı sunmuş olan FO ve CPA-3 membranları kullanılarak FO proses performansı incelenmiş ve FO ve CPA-3 membranlarının performansları, hem normal hem de ters mod işletimleri için aşağıda beraberce değerlendirilmiştir.

4.4.2.1 PAS Kalitesi

PAS kalite parametreleri ve farklı işletim modu deneyleri için çalışılmış PAS'tan analiz edilmiş kalite değerleri ortalamaları Tablo 4.11'de sunulmuştur.

Tablo 4.11 PAS Kalitesi

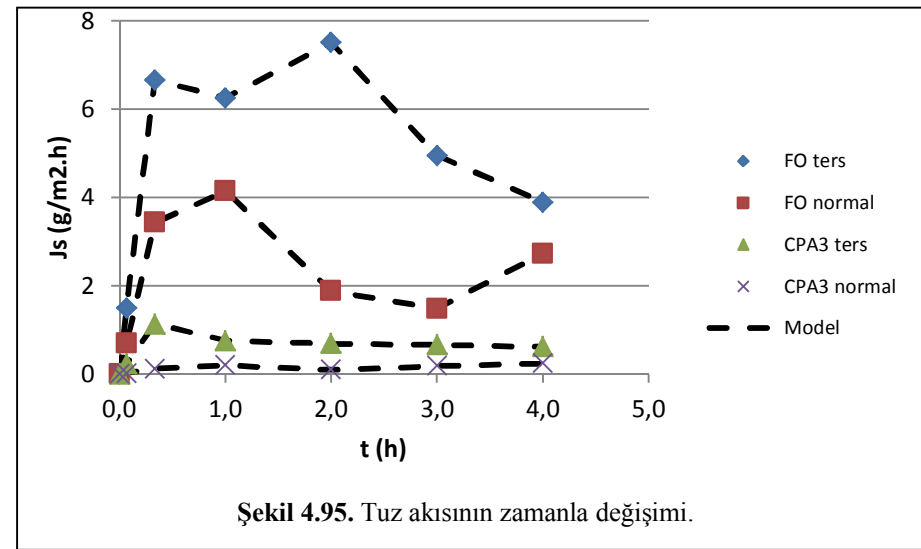
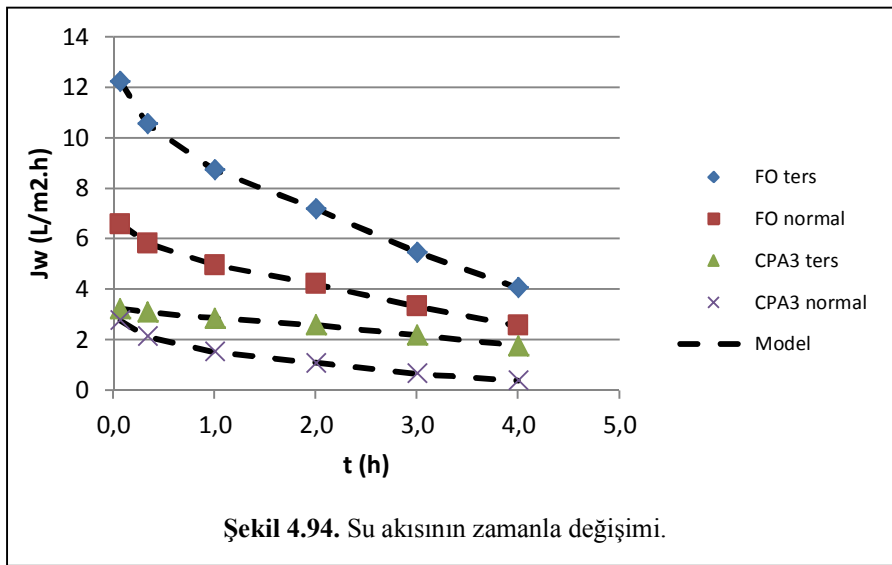
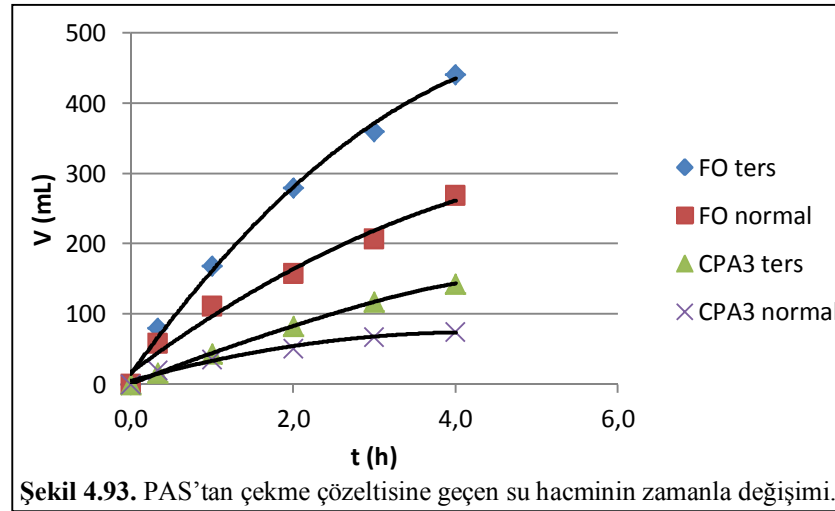
<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Standart sapma</i>
Cl-	mg/L	877	38
Ozmolalite	mmol/kg	335	23
AKM	mg/L	4300	115
Yoğunluk	g/cm ³	1.0206	0.0005
pH	–	4.32	0.21
İletkenlik	mS/cm	6.83	0.09
KOİ (Çözünmüş)	mg/L	60495	2056
TOK (Çözünmüş)	mg/L	34034	10068
NH ₄ -N	mg/L	121	19
NO ₂ -N	mg/L	0.2	0.2
NO ₃ -N	mg/L	247	6
TKN	mg/L	1410	69
TN	mg/L	1289	65

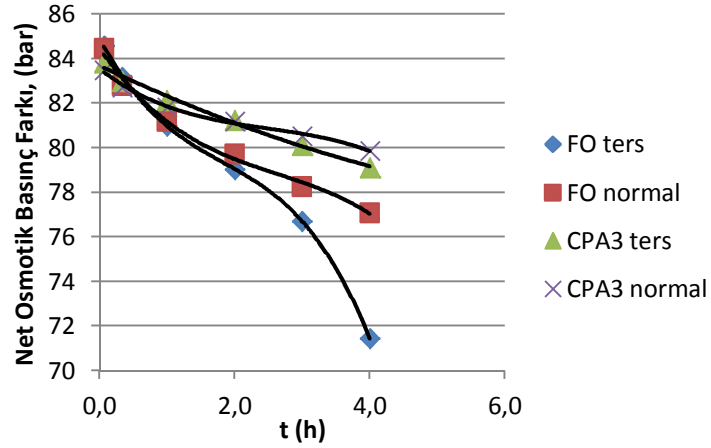
Org-N	mg/L	1657	67
PO4-P	mg/L	299	47
TP	mg/L	370	24
Toplam protein	%	2.59	0.11
Yağ	%	0.13	0.07
Yağsız kuru madde	%	7.17	0.26
Toplam katı madde	%	7.30	0.32
Laktoz	%	3.85	0.15
Mineraller	%	1.15	0.03

4.4.2.2 Akılar ve Osmotik Basınçlar

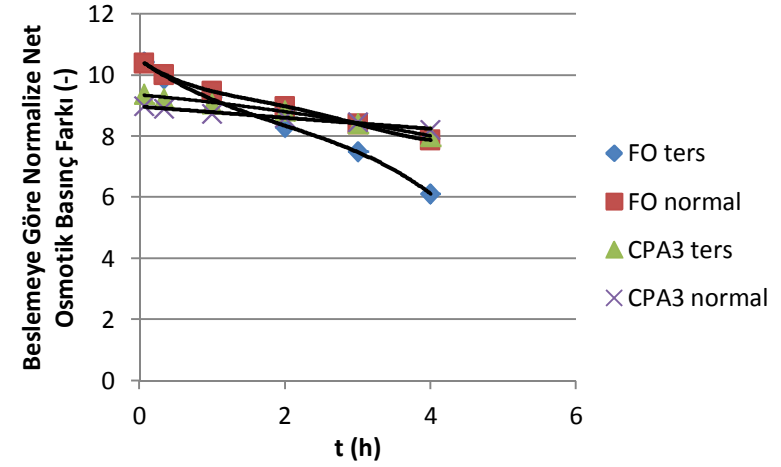
Deneyler sonucunda farklı işletim modları için belirlenmiş, PAS'tan çekme çözeltisine geçen su hacmi, su ve tuz akıları, sırasıyla Şekil 4.93, 4.94 ve 4.95'te gösterilmiştir.

Şekil 4.93'ten görüleceği üzere, FO membranının ters işletim modunda normal işletim moduna kıyasla hem PAS'tan çekme çözeltisine su geçişi hem de su akısı olarak daha iyi performanslar elde edilmiştir. Tuz akılarının zamana göre farklı davranış dinamiklerine rağmen, deney sonu değerleri olarak ters modda çekmeden PAS'a daha çok tuz geçişine sebep oldukları belirlenmiştir. Su geçiş hacimleri, 4 saat sonunda ters mod FO'dan normal mod FO'ya 442 ve 269 mL olarak gerçekleşmiştir. FO normalde elde edilen su geçiş hacmi CPA-3 ters ile elde edilenin neredeyse iki misli olduğu belirlenmiştir. FO sistemin ters modda açık bir üstünlük sağladığı aşikârdır. Sonuçlar göstermektedir ki, FO prosesi, ancak uygun niteliklere haiz membran kullanılmak suretiyle etkin bir şekilde işletilebilir. Bir başka deyişle, RO membranları ile FO prosesinde etkili bir performans eldesi mümkün olamamıştır.

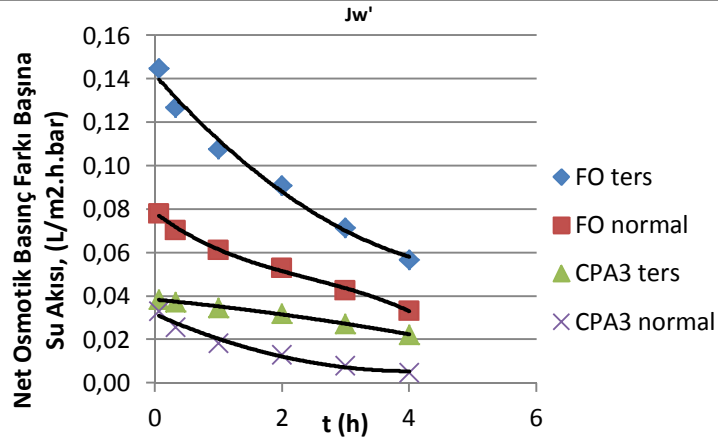




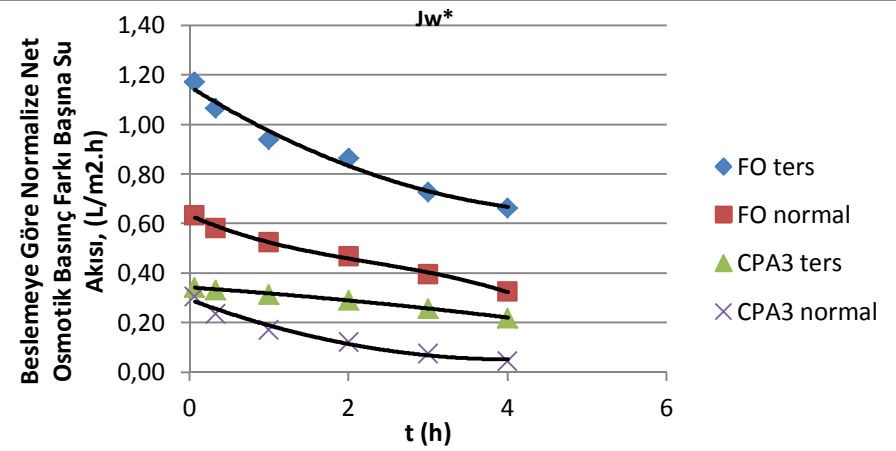
Şekil 4.96. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.



Şekil 4.97. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.



Şekil 4.98. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.



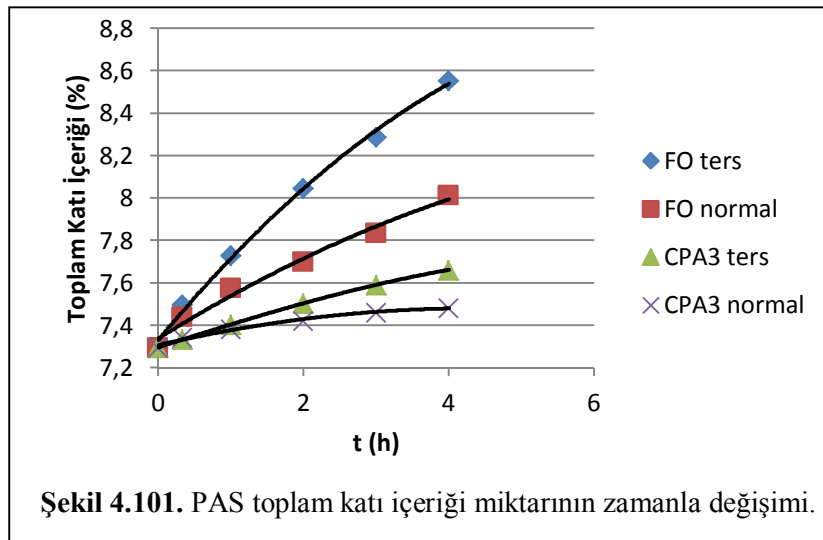
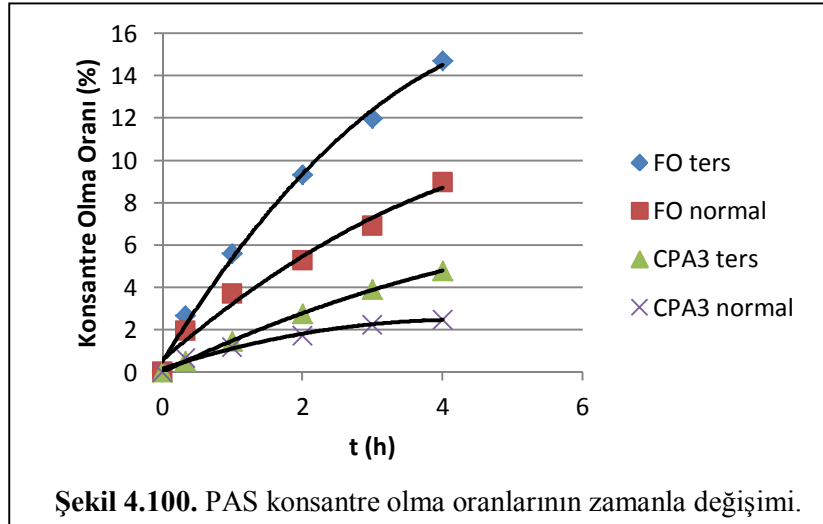
Şekil 4.99. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.

Farklı işletme modları için elde edilmiş net osmotik basınç farkı, beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı, net osmotik basınç farkı başına su akısı ve beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 4.96, 4.97, 4.98 ve 4.99’da gösterilmiştir.

Proseste en düşük net osmotik basınç farkına ve en çok su geçişine FO ters işletim modunda ulaşılmıştır. Proses süresi sonunda CPA-3 normal ve ters işletim modları için 79.9 ve 79.1 bar olan bu basınç değeri, FO normal mod için 77.1 bar olarak gerçekleşmiştir. Ters modda işletilmiş FO membranda deney sonunda yaklaşık 84.6 bardan 71.5 bara düşmüş olan net basınca rağmen geçen su hacminin halen daha kararlı hale ulaşmadığı Şekil 4.93’ten açıkça görülmektedir. Bunun da, sürekli işletim şartlarında, çalışmanın bu adımında elde edilmiş su geçiş hacmi ve PAS konsantre etme seviyelerinden daha yüksek performansla FO prosesin işletilmesini beraberinde getireceği tahmin edilmektedir. PAS çözeltisinin osmotik basıncına göre normalize edilmiş net osmotik basınç farkının ters modda işletilmiş FO membranda 1.5. saatten sonrası itibarıyla yine en düşük seviyelerde kaldığı Şekil 4.97’den görülmektedir. Diğer üç şarta ait değerler birbirlerine yakın seviyelerdedir. Bu sonuçlar CPA-3’e ait performanslar ile kıyaslandığında anlaşılmaktadır ki, FO prosesini temelde etkin kılan sürücü kuvvetten daha çok membranın yapısı ve kirlenme dinamikleri olmaktadır. J_w' ve J_w^* parametrelerine bakıldığında, her iki parametrenin de ters mod FO membranında diğer işletim modlarına kıyasla çok daha yüksek seviyelerde kaldığı görülmektedir.

4.4.2.3 PAS’ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri

Farklı işletim modları için elde edilmiş PAS konsantre olma oranı ve toplam katı içeriğinin zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.100 ve 4.101’de verilmiştir.



Şekil 4.100'den görüleceği üzere, ters işletim modunda FO membranı ile PAS'ın yaklaşık % 15'inin suyu alınmışken, bu oran normal mod işletim FO membranında % 9 civarında kalmıştır. Normal ve ters mod CPA-3 membranında ise, PAS ancak % 3-5 seviyelerinde konsantre edilebilmiştir. Konsantre olma oranına bağlı olarak en yüksek katı içeriğine, % 8.55 değeri ile ters modda işletilen FO membranı ile ulaşılmıştır (Şekil 4.101). Başlangıçta % 7.30 olan bu değer, normal mod FO membranı için % 8.01, normal ve ters mod CPA-3 membranları için ise sırasıyla % 7.66 ve % 7.48 olarak gerçekleşmiştir.

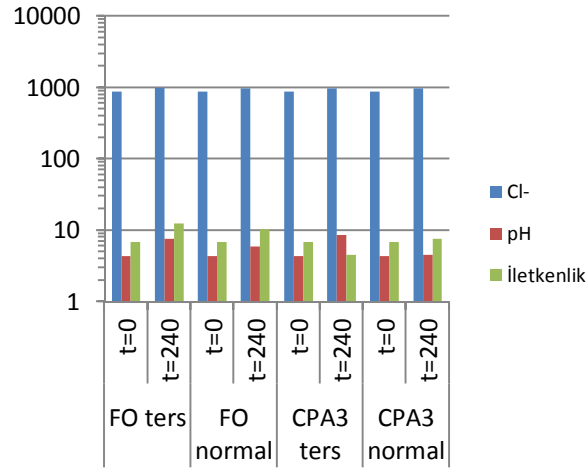
4.4.2.4 Su Kalitesi Değişimleri

4.4.2.4.1 PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri

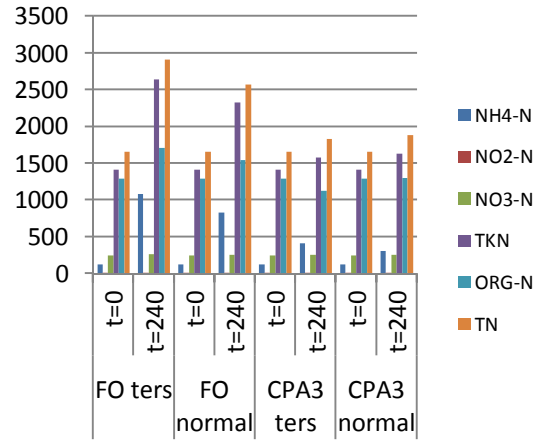
Cl⁻, pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.102'de, azot bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.103'te, fosfor bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.104'te ve çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri Şekil 4.105'de gösterilmiştir. Bunların yanı sıra, PAS'ın konsantre edilmesinin, PAS tozu üretimi noktasında besin içeriği açısından dikkate alınacak PAS'taki kalite değişimleri Şekil 4.106'da verilmiştir.

PAS'ta klor miktarı ve iletkenlik değerleri deney sonunda artmıştır. 878 mg/L olan klor konsantrasyonu, FO membranı ile, normal ve ters işletim modları için sırasıyla 968 ve 1001 mg/L değerlerine yükselmiştir. pH değerlerinin bu membran için 4.3 değerinden 7.7 ve 5.9 değerlerine arttığı belirlenmiştir. pH, CPA-3 normal ve ters modlarda ise sırasıyla 4.6 ve 8.5'e artmıştır. İletkenlik değişimleri ise, CPA-3 ters ve normal modlarda % -33.9 ve 11.7 seviyelerinde olmuşken, FO normal ve ters modlarda % 51.9 ve 81.0 seviyelerinde artmıştır.

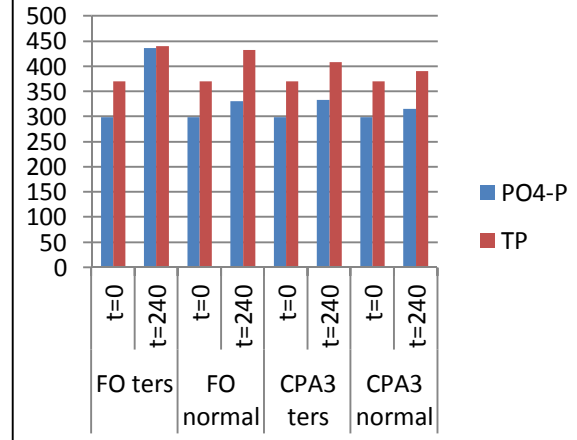
Azot ve fosforda en çok artış, sırasıyla % 75.7 ve 19.1 ile ters modda işletilen FO membranında gözlenmiştir. ÇKOİ ve ÇTOK, sırasıyla yaklaşık 60.495 ve 34.034 mg/L değerlerinden, sırasıyla % 5.0-17.2 ve % 1.4-8.5 aralığında artışlar ile artmıştır. Amonyum geçişi ile PAS ta amonyum konsantrasyonu, 121 mg/L'den en yüksek değerine FO ters ile 1079 mg/L ile ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre, PAS'ta C, N ve P'nun konsantre edilmesi, farklı işletim modları için birbirlerinden farklı seviyelerdedir. Bu sonuçlar farklı işletme modlarında hem aynı hem de farklı membranlar kullanılması halinde PAS'ta farklı su kalitesi değerlerine ulaşıldığını ortaya koymaktadır. PAS'ın toplam katı içeriğindeki artış, % 8.55 ile diğerlerine nazaran daha belirgin ancak PAS tozu üretimi için yeterli olmayan bir değer olarak ters mod FO membranında tespit edilmiştir. PAS'ın besin içeriği kalitesi olarak bakıldığında, ters mod FO membranı şekilde verilen tüm parametreler için diğer membran türlerine kıyasla daha iyi konsantre olma performansları sağlamıştır. Mineraller hariç bu oran % 12.5-17.3 arasında olup minerallerde bu değer yaklaşık % 59 civarındadır. FO membranından sonra ikinci en iyi performans, % 44.1'lik yüksek mineral miktarı artışına rağmen, diğer parametrelerde yaklaşık % 6.9-9.8'lik artışlar ile normal modda işletilen FO membranında elde edilmiştir.



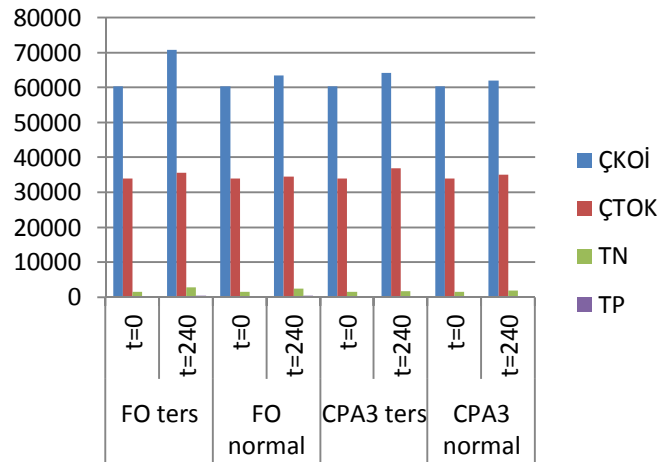
Şekil 4.102. Cl⁻, pH ve iletkenlik değişimleri.



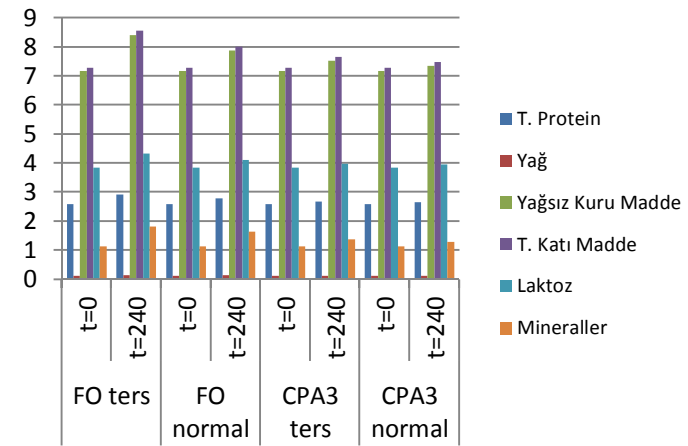
Şekil 4.103. Azot bileşenlerinin değişimleri.



Şekil 4.104. Fosfor bileşenlerinin değişimleri.



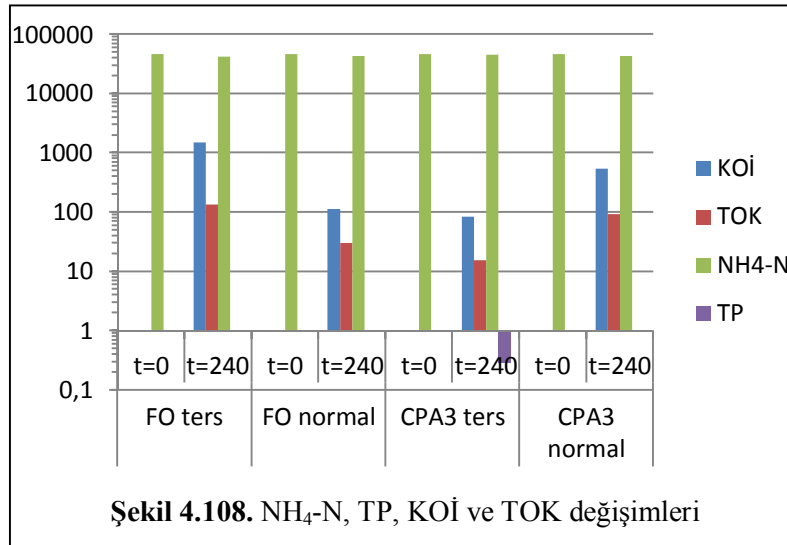
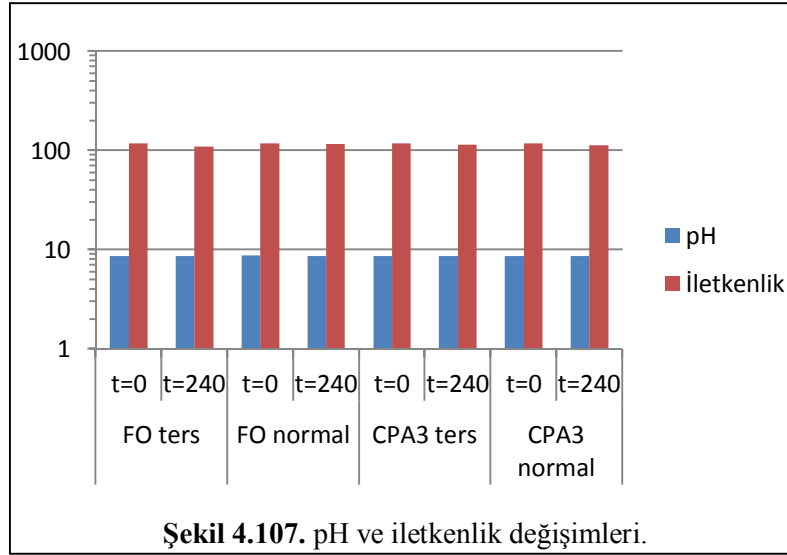
Şekil 4.105. Çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri.



Şekil 4.106. PAS besin içeriği kalitesi değişimleri.

4.4.2.4.2 Çekme Çözeltilisinde Su Kalitesi Değişimleri

pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.107’de, amonyum iyonu, toplam fosfor, KOİ ve TOK değişimleri Şekil 4.108’de gösterilmiştir.



Çekme çözeltisinin pH değişimlerinde, farklı modda işletilen her iki membran için önemli farklılıklar meydana gelmediği görülmüştür. İletkenlik değerlerinin ise, % 7-8 mertebelerine kadar azaldığı belirlenmiştir. Normal işletim modlarında beslemeden çekmeye hiç fosfor geçişi gözlenmemiş iken, ters işletim modlarından sadece CPA-3 membranında yaklaşık 0.3 mg/L ile geçiş söz konusu olmuştur. Amonyak seviyelerinin deney sonunda da başlangıçtaki değerlere yakın kaldığı görülmüştür. Her iki membranın

tüm modları için çekme çözeltisinde KOİ ve TOK değerlerine rastlanmıştır. FO ters şartında 1523 mg/L KOİ ve 135 mg/L TOK ile en yüksek organik kirlilik değerleri tespit edilmiştir. En düşük organik kirlilik seviyeleri ise CPA-3 ters membranında gözlenmiştir.

PAS'tan çekme çözeltisine geçen organik kirliliğin şeker ve/veya protein kaynaklı olup olmadığının tespiti amacıyla gerçekleştirilen TLC ölçümlerinde, çeşitli şeker türlerinin (laktoz, lökroz, sukroz, glukoz ve fruktoz) deney sonu çekme çözeltisi numunelerinde mevcudiyetleri aranmıştır. Sonuçlar iki farklı membran için işletme moduna bağlı olarak Tablo 4.12'de gösterilmiştir.

Tablo 4.12 Membran türü ve işletme moduna bağlı olarak deney sonu çekme çözeltileri şeker analiz sonuçları

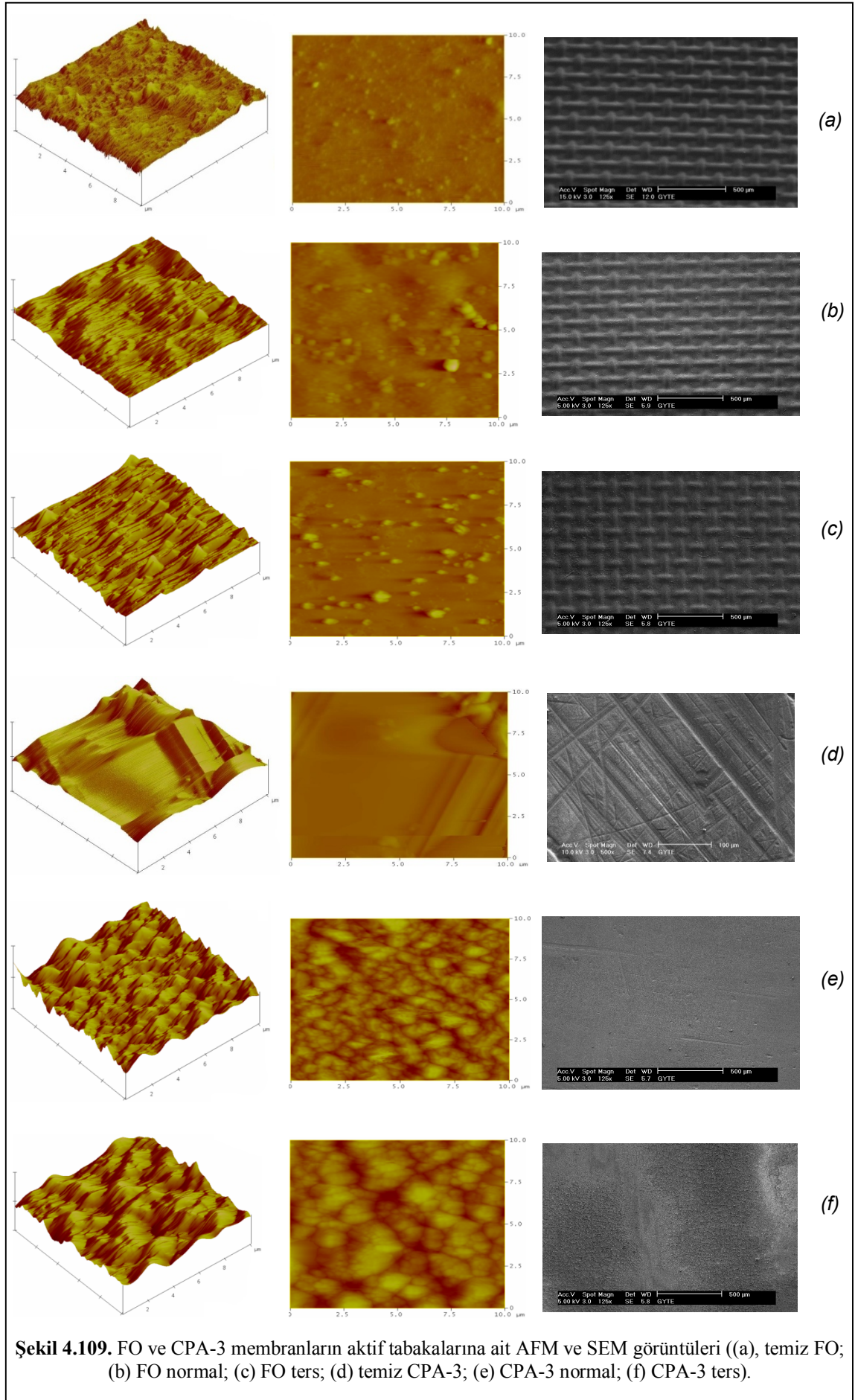
Membran türü ve işletme modu	Şeker türü*				
	Laktoz	Lökroz	Sukroz	Glukoz	Fruktoz
FO ters	—	—	—	—	—
FO normal	—	—	—	—	—
CPA-3 ters	—	—	—	—	—
CPA-3 normal	—	—	—	—	—

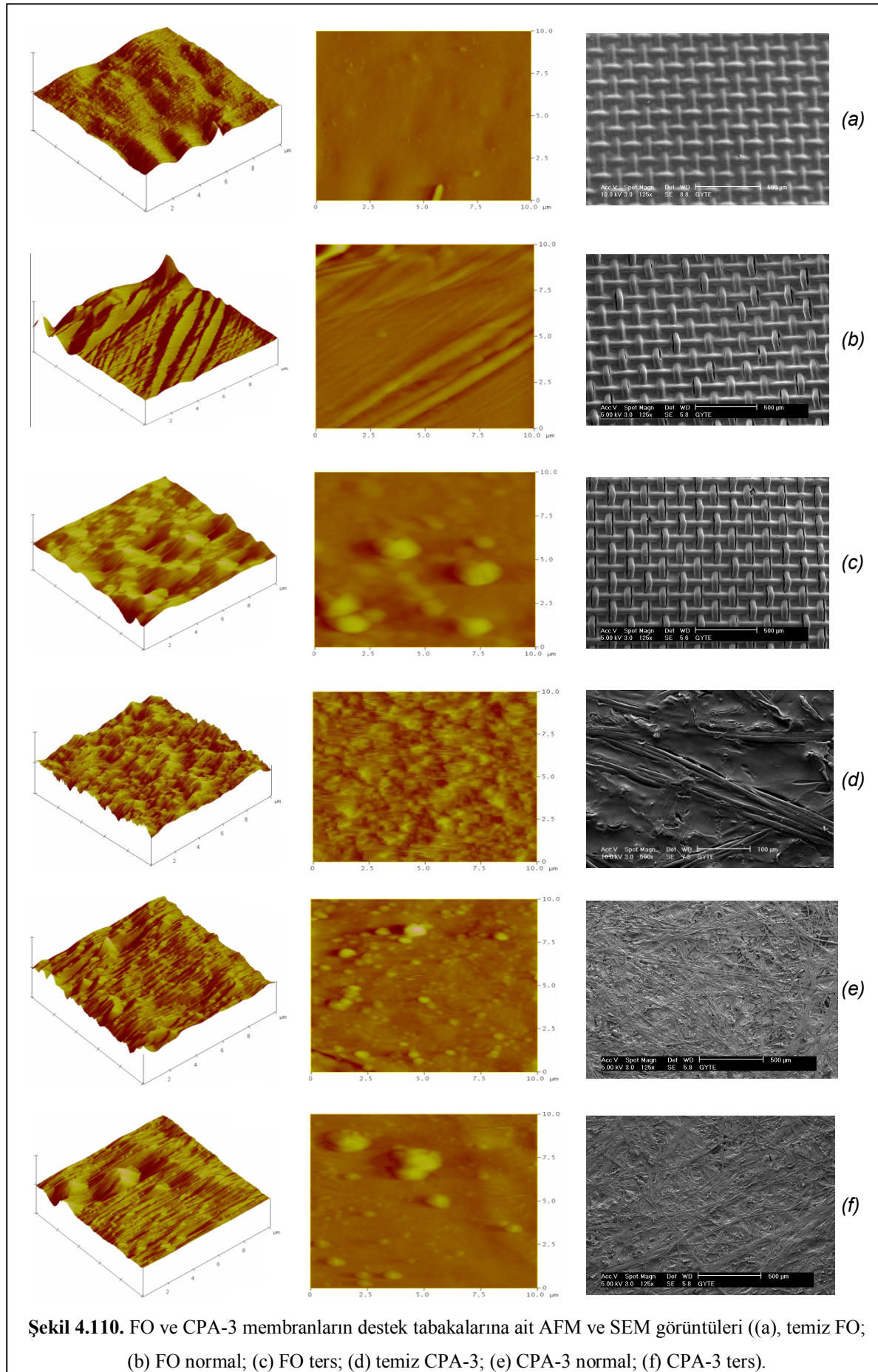
* “—” işaret numunede tespit edilemediğini ya da olmadığını ifade etmektedir.

FO proste ters işletme modunda farklı membranlar kullanılarak yürütülen çalışma şartlarında; PAS'tan çekme çözeltisine şeker geçişinin olmadığı gözlenmiştir. Buna göre, farklı membranlar ile PAS'tan çekme çözeltisine çalışılan şartlar altında geçen organik madde muhteviyatı veya çekme çözeltisinde görülen organik kirlilik türü, esasen suda çözünmüş düşük moleküler ağırlıklı protein yapılarından ileri gelmektedir.

4.4.2.5 Membran Kirlenmesi Analizleri

Farklı işletme modlarına bağlı olarak FO ve CPA-3 membranların aktif tabakalarına ait AFM ve SEM görüntüleri Şekil 4.111'de, destek tabakalarına ait AFM ve SEM görüntüleri ise Şekil 4.112'de verilmiştir. FO ve CPA-3 membranların aktif tabakalarında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları Tablo 4.13'te, destek tabakalarında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları ise Tablo 4.14'te gösterilmiştir.





Tablo 4.13 FO ve CPA-3 membranların aktif tabakasında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları

Membran türü ve işletme modu	Temas açısı, θ (o)		Yüzey pürüzlülüğü (nm) ^a		
	Ortalama	Standart sapma	R _A	R _{RMSE}	R _Z
Temiz FO	67.9	10.7	2.2	3.4	12.5
Temiz CPA-3	62.5	2.9	30.1	50.2	191.6
FO normal	58.7	5.0	44.1	64.7	178.2
FO ters	<10	<10	11.2	19.4	83.6
CPA-3 normal	46.2	7.9	42.4	56.8	195.0
CPA-3 ters	65.2	9.3	80.0	91.3	293.0

^a R_A, R_{RMSE} ve R_Z: Bknz. Tablo 4.7.

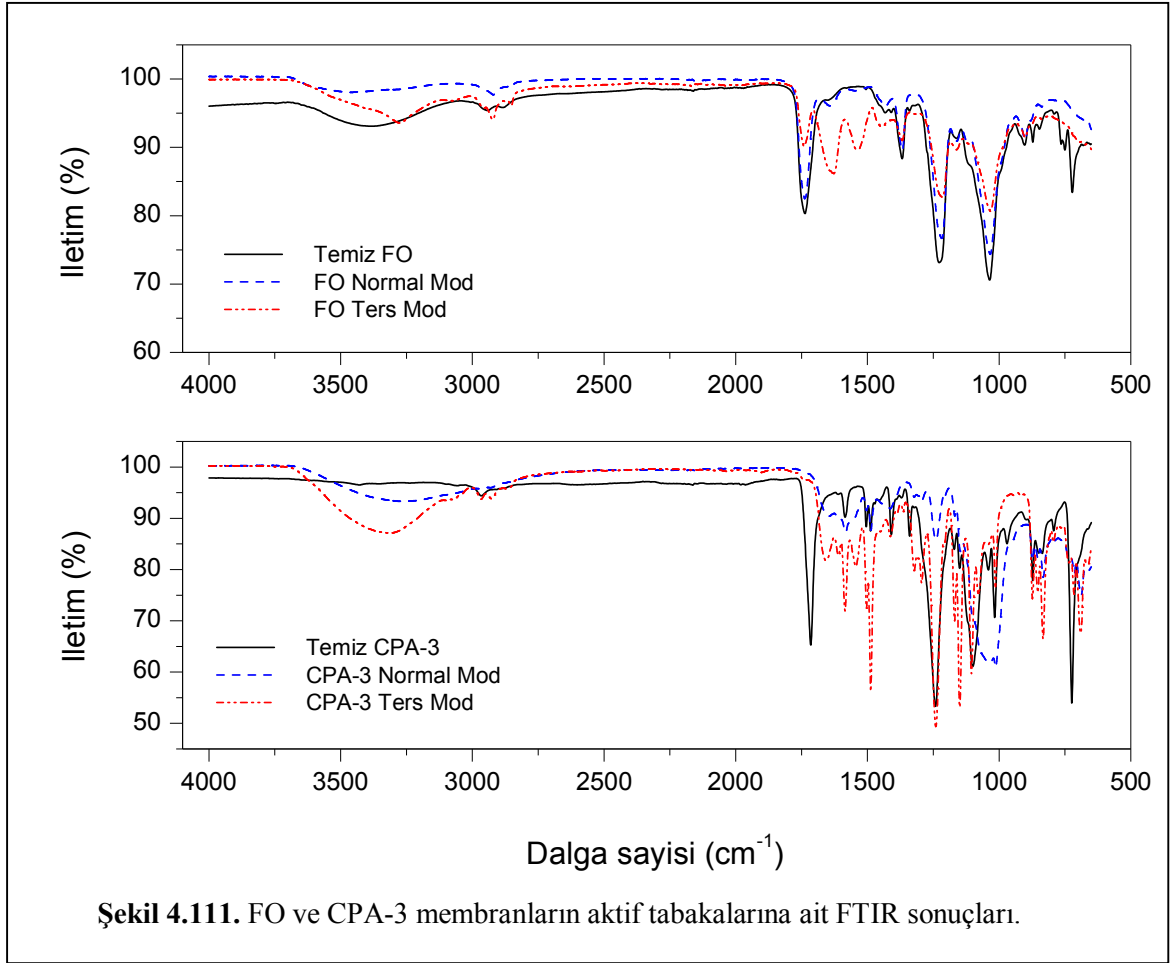
Tablo 4.14 FO ve CPA-3 membranların destek tabakalarında ölçülmüş temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları

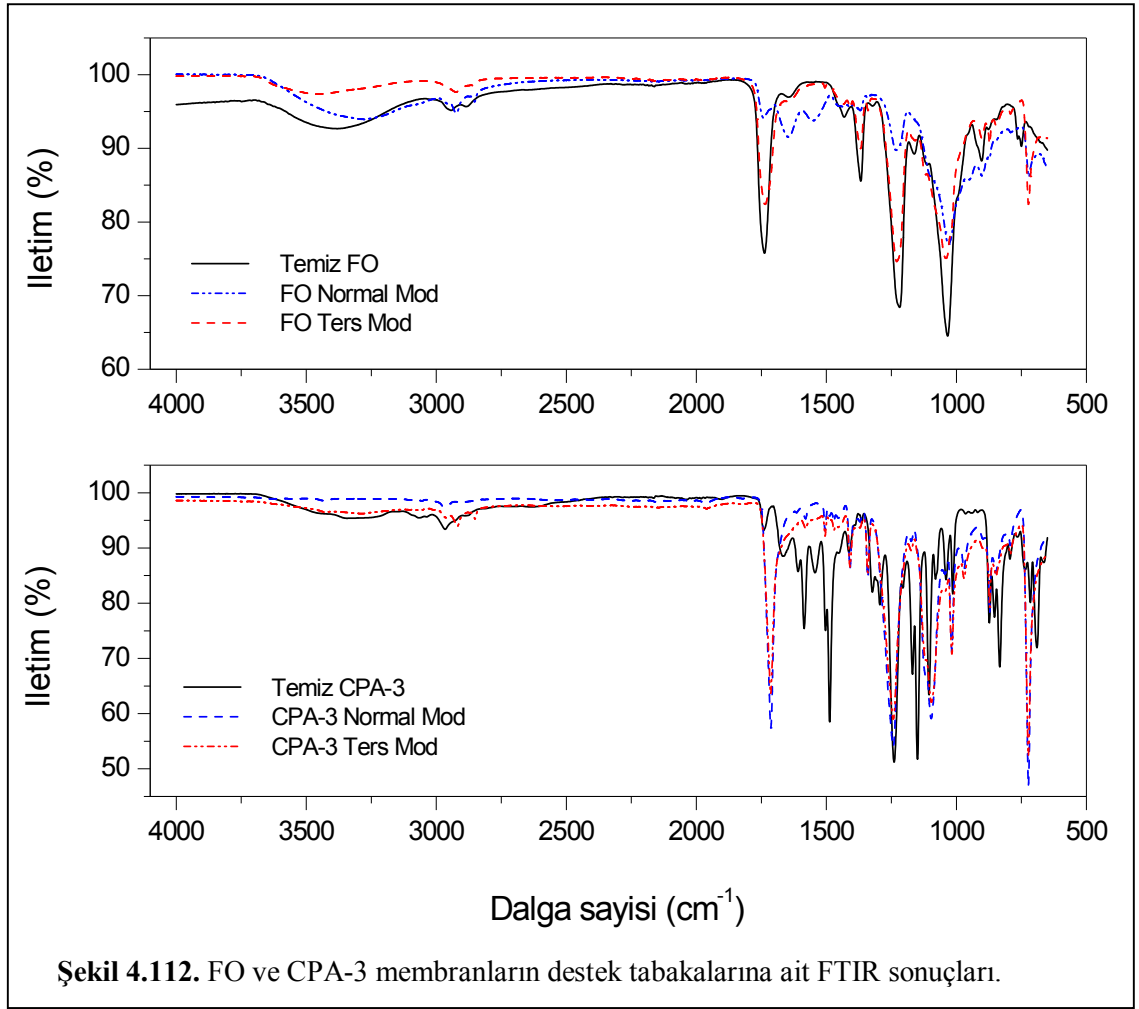
Membran türü ve işletme modu	Temas açısı, θ (o)		Yüzey pürüzlülüğü (nm)		
	Ortalama	Standart sapma	R _A	R _{RMSE}	R _Z
Temiz FO	93.5	4.0	2.8	3.6	12.8
Temiz CPA-3	43.0	8.1	74.5	93.4	368.2
FO normal	<10	<10	18.9	30.9	125.1
FO ters	46.5	42.2	46.4	66.8	153.1
CPA-3 normal	67.1	12.9	15.9	20.2	72.8
CPA-3 ters	73.2	9.8	21.1	30.3	101.5

Normal modda destek tabakası besleme çözeltisi veya PAS ile temas halinde iken ters modda çekme çözeltisi ile temas halinde bulunmaktadır. FO ve CPA-3 membranların aktif tabakalarındaki hidrofilisiteler ve yüzey pürüzlülükleri, normal ve ters işletim modlarında, temiz membranlara kıyasla daha yüksek olarak tespit edilmiştir. CPA-3 membranı aktif yüzeyindeki kirlenmiş tabaka kalınlıklarının, FO membrandakilere kıyasla, normal modda birbirlerine yakın seviyelerde olmasına rağmen ters işletim modunda daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Destek tabakalarındaki değişimler dikkate alındığında ise, FO normal destek tabakasındaki hidrofilisite çok hidrofil bir yapıya kavuşmuştur. Ters mod FO'ya göre daha düşük

yüzey pürüzlülükleri tespit edilmiştir. CPA-3 membranının destek tabakası hidrofobisitesi ise işletme modundan bağımsız olarak artmış, buna karşılık pürüzlülük değerlerinde azalmalar olduğu tespit edilmiştir.

Temiz ve çalışılmış FO ve CPA-3 membranların aktif ve destek tabakalarına ait FTIR analiz sonuçları, sırasıyla Şekil 4.111 ve 4.112’de verilmiştir.





Temiz FO membranının FTIR spektroskopisinde $1730\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$ 'de karboksilik asitten kaynaklanan $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait gerilme, $1370\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ 'de CH_3 deformasyonuna ait düzlem dışı eğilme, $1235\text{--}1245\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{C}-\text{O}$ grubuna ait gerilme, $1040\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ 'de karboksilik asitten kaynaklanan $\text{O}-\text{C}$ grubuna ait gerilme veya $\text{C}-\text{N}$ grubuna ait amin olabilir. $880\text{--}995\text{ cm}^{-1}$ 'de ise $=\text{C}-\text{H}$ & $=\text{CH}_2$ düzlem dışı eğilmesi görülmektedir. Bu pikler membranların hazırlanması sırasında kullanılan polimerlere ve çeşitli polimer ilavelerine aittir. Temiz CPA-3 membranının FTIR spektroskopisinde $1730\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$ 'de karboksilik asitten kaynaklanan $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait gerilme, $1640\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{C}=\text{C}$ konjuge gerilmesi, $1550\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ 'de nitro grubuna ait aromatik $-\text{NO}_2$, $1440\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 'de karboksilik asitten kaynaklanan $\text{O}-\text{H}$ grubuna ait eğilme, $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 'de eterlere ait $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi, $700\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{C}-\text{H}$ eğilmelerine ait pikler görülmektedir. Bu pikler membranların hazırlanması sırasında kullanılan polimerlere ve çeşitli polimer ilavelerine aittir. FO aktif ve destek tabaka normal ve ters modda çalıştırıldığında FTIR

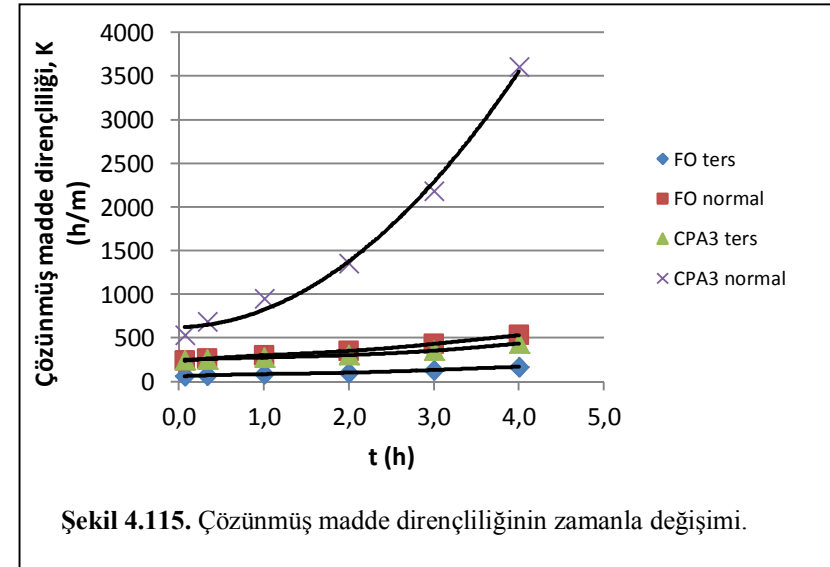
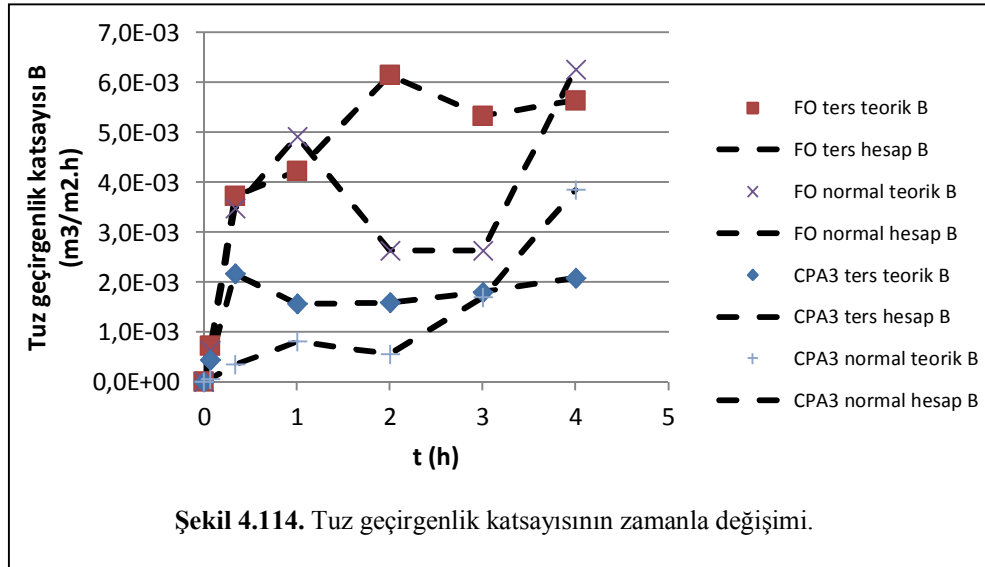
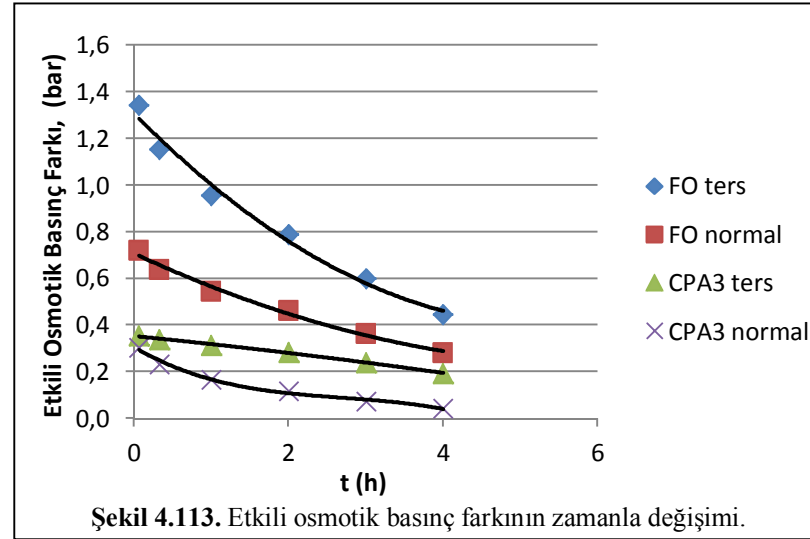
spektroskopisinde temiz FO membrana göre farklı piklerin olduğu görülmüştür. 2950–2800 cm^{-1} 'de C-H gerilmesi, 1465 cm^{-1} 'de C-H eğilmesi, 1640–1500 cm^{-1} 'de N-H eğilmesi ve 2950–2800 cm^{-1} 'de C-H gerilmesi görülmektedir. CPA–3 aktif ve destek tabaka normal ve ters modda çalıştırıldığında FTIR spektroskopisinde temiz CPA–3 membrana göre farklı piklerin olduğu görülmüştür. 1630–1740 cm^{-1} 'de karbonil gruba ait C=O gerilmesi, 1430–1290 cm^{-1} 'de C-H düzlem içi eğilmesine ait pikler görülmektedir. Karbonil grubuna ait pikler çekme çözeltisi olarak amonyum bikarbonatın kullanılması ve membran ile etkileşime girdiğini göstermektedir.

4.4.2.6 Farklı İşletim Modlarında Modelleme Sonuçları

FO ve CPA-3 membranlar ile FO prosesin normal ve ters mod işletimlerinden elde edilmiş deneysel su ve tuz akıları verilerinin modellenmesi neticesinde belirlenmiş, etkili osmotik basınç farkının zamanla değişimi, Şekil 4.113'te gösterilmiştir.

Tuz geçirgenlik katsayısı ve çözünmüş madde dirençliliğinin zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.114 ve 4.115'te gösterilmiştir.

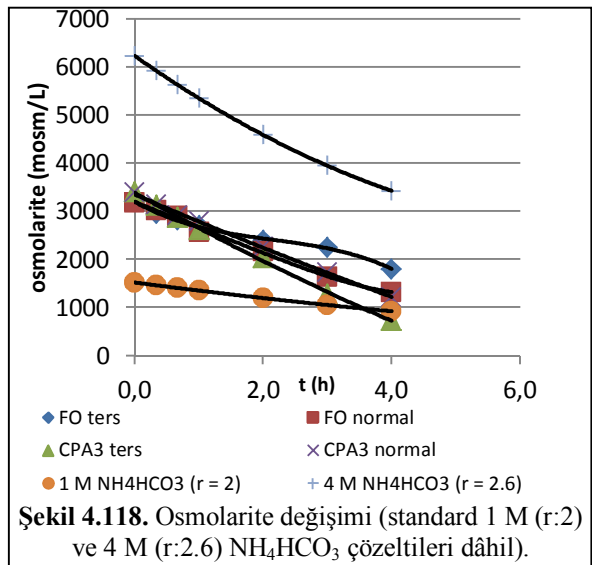
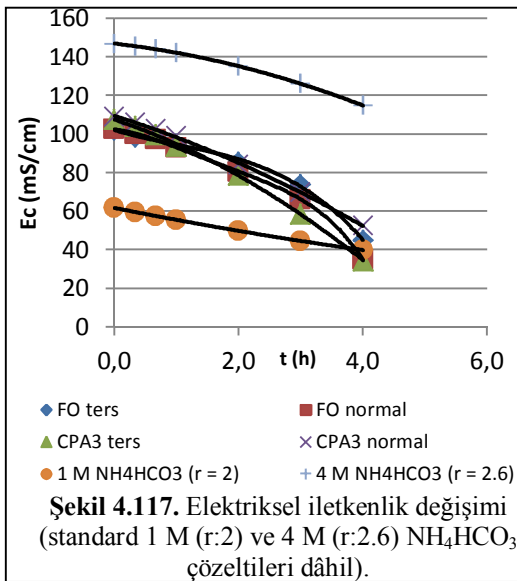
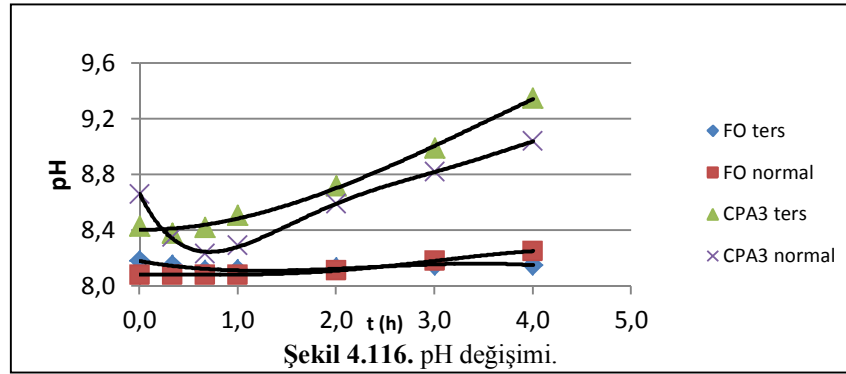
Şekil 4.113'ten açıkça görülmektedir ki, FO prosesinde etkili sürücü kuvvet, her iki işletme modunda da, net sürücü kuvvete kıyasla oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır. İlgili şekiller kıyaslandığında, sistemin su akısı performanslarının, etkili sürücü kuvvetin baskınlığı altında cereyan ettiği anlaşılmaktadır. Tuz geçirgenlik katsayısı ve çözünmüş madde dirençliliğinin FO ve CPA-3 membranlar ile normal ve ters mod işletimler için zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.114 ve 4.115'te gösterilmiştir. Normal mod FO membranı deney sonunda en yüksek tuz akısı vermiş olmasına rağmen ilk 1. saat için ters mod FO'ya göre daha yüksek tuz geçirgenliği sergilemiş ancak sonrasında tuz geçirgenlik katsayısı düşerek yaklaşık 4. saatte artış yapmak suretiyle deney sonundaki değerine ulaşmıştır. CPA-3 membranının her iki moddaki tuz geçirgenliklerinin, FO membrana kıyasla daha düşük değerlerde kaldığı tespit edilmiştir.



Membran içerisindeki kirlenme olayına bakıldığında, su geçişi ve su akışı ile ters orantılı olarak iç kirlenme etkisinin değiştiği tespit edilmiştir. En az su geçişi ve en düşük su akışı değerleri gözlenmiş ters mod CPA-3 membranında en fazla iç kirlenme etkisi söz konusu olmuştur. Şekilden açıkça görülmektedir ki, FO membranının her iki modda daha etkin performans sağlamasını, etkili sürücü kuvvetin temeldeki varlığından ziyade membranın içerisindeki kirlenmenin mertebesi belirlemektedir.

4.4.2.7 Farklı İşletim Modlarında Gazlaştırma Deneyleri

FO proste iki farklı membran ile farklı işletme modlarından elde edilmiş çekme çözeltileri, 60 °C'da gazlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Gazlaştırma deneylerinde süre, 4 saat ile FO deney süresi ile aynı tutulmuştur. Her bir çözelti, ısıtıcı bir tablada 60 °C'a ısıtılarak çözeltilerin pH, elektriksel iletkenlik ve osmolarite değişimleri izlenmiş, deney sonuçları sırasıyla Şekil 4.116, 4.117 ve 4.118'de sunulmuştur.



Farklı modlardan elde edilen çekme çözeltilerinin gazlaştırma işlemleri neticesinde başlangıç pH değerlerinin 8.1-8.7 mertebelerinden 8.2-9.4 mertebelerine arttığı görülmüştür. 4 saatlik gazlaşma neticesinde, iletkenlik değerlerinin de birbirlerine yakın değerlerde olduğu, ancak osmolarite değerleri arasında bir dereceye kadar bir farklılık bulunduğu tespit edilmiştir. Ters mod FO sisteminde gazlaştırma performansının diğer işletme modu sistemlerine kıyasla daha olumsuz fakat yine de kabul edilebilir bir seviyede olacağı sonucuna varılmıştır.

4.5. Ön Arıtmanın Etkisi

Bu adımda gerçekleştirilen çalışmalarda, $r:NH_4/HCO_3=2$ oranında 2 M NH_4HCO_3 tuzu kullanılmıştır. Deneyler, $T=30\pm0.5$ °C, $v= 300$ L/h (0.5 m/sn), $t=240$ dk, membran yerleşim modu: ters mod (aktif tabaka PAS çözeltisine doğru), besleme ve çekme çözeltileri hacmi: 3'er L ve membran türü: FO membranı olacağı şekliyle gerçekleştirilmiştir. İki farklı FO deneyi yürütülmüş, birinde FO deneyi öncesinde PAS herhangi bir ön arıtma işlemine tabi tutulmamış, diğerinde ise MF ile PAS ön arıtmaya tabi tutulduktan sonra FO prosesinde konsantre edilmiştir. MF ön arıtma uygulaması, $T=25\pm0.5$ °C, $v= 6.67$ L/dk (0.6 m/sn), $t=180$ dk, membran geçiş basıncı=2 bar, besleme çözeltisi hacmi: 4.5 L ve membran türü ve gözenek büyüklüğü: PVDF ve 0.45 µm şartlarında yürütülmüştür.

4.5.1. PAS Kalitesi

PAS kalite parametreleri ve ön arıtmasız ve mikrofiltrasyon (MF) ile ön arıtmalı FO deneyleri ile çalışılmış PAS'tan analiz edilmiş kalite değerleri ortalamaları Tablo 4.15'te sunulmuştur.

Tablo 4.15 PAS Kalitesi

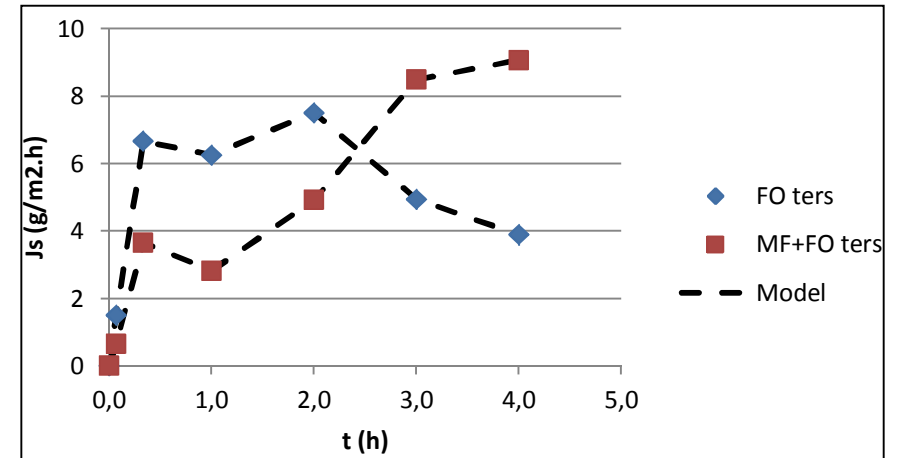
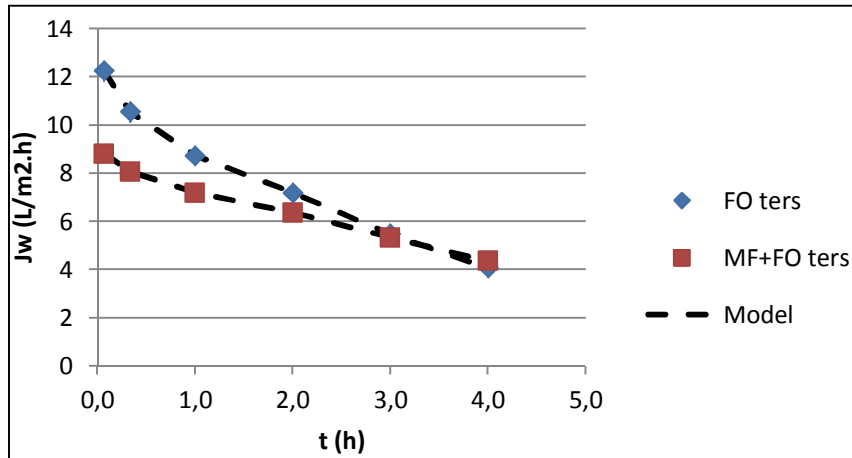
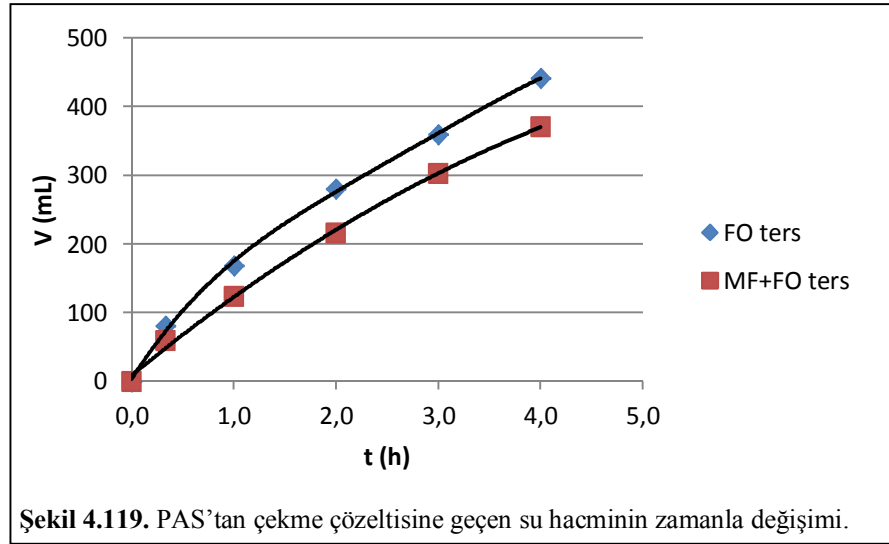
<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Standart sapma</i>
Cl-	mg/L	909	28
Ozmolalite	mmol/kg	318	4
AKM	mg/L	4215	21
Yoğunluk	g/cm ³	1.0197	0.0005

pH	–	4.59	0.32
İletkenlik	mS/cm	6.89	0.21
KOİ (Çözünmüş)	mg/L	64077	4276
TOK (Çözünmüş)	mg/L	38025	3429
NH ₄ -N	mg/L	87	26
NO ₂ -N	mg/L	0.5	0.2
NO ₃ -N	mg/L	257	12
TKN	mg/L	1464	12
TN	mg/L	1378	14
Org-N	mg/L	1722	1
PO ₄ -P	mg/L	285	74
TP	mg/L	369	43
Toplam protein	%	2.48	0.02
Yağ	%	0.14	0.10
Yağsız kuru madde	%	6.92	0.04
Toplam katı madde	%	7.06	0.13
Laktoz	%	3.70	0.01
Mineraller	%	1.17	0.01

4.5.2. Akılar ve Osmotik Basınçlar

Deneyler sonucunda ön arıtma seçeneği için belirlenmiş, PAS'tan çekme çözeltilisine geçen su hacmi, su ve tuz akıları, sırasıyla Şekil 4.119, 4.120 ve 4.121'de gösterilmiştir.

Şekil 4.120'den görüleceği üzere, ön arıtma olmaksızın FO uygulaması ile daha fazla su eldesi söz konusudur. Deneyin yaklaşık ilk 3 saatindeki su akısı ön arıtmasız FO prosesinde daha yüksek kalmışken, sonrasında ön arıtmalı seçenek daha yüksek su akısı sağlamıştır.

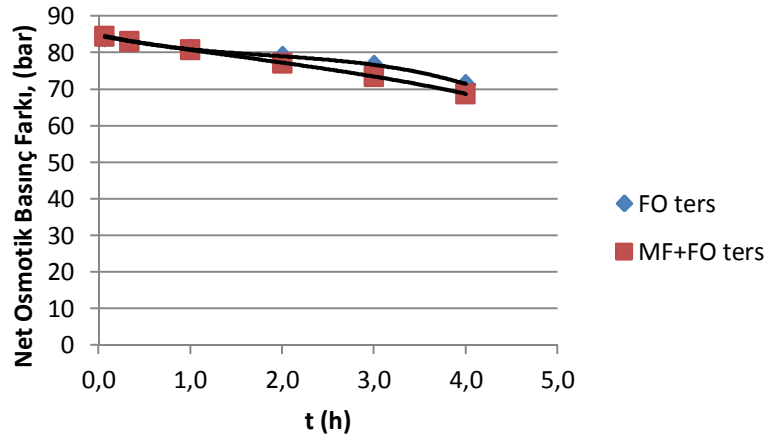


Deney sonu akısı, MF+FO sistemi için $4.37 \text{ L/m}^2.\text{h}$ olurken, ön arıtmasız FO için $4.06 \text{ L/m}^2.\text{h}$ olarak her iki sistem için birbirlerine yakın fakat düşük değerlerde elde edilmiştir. Tuz akıları, her iki sistemde de birbirlerinden farklı bir devinim içerisinde zaman seyri göstermiştir. Her iki sistemde de tuz akısı, 1. saatin sonunda artışını önce kesmiş; ön arıtmasız sistemde 2.saate kadar artarak sonrasında azalma yönünde bir seyir göstermiştir. Aynı seyir ön arıtmalı sistemde, deney süresi sonuna kadar artma şeklinde gerçekleşmiş ve 4. saatte ön arıtmasız sistemdekinden yaklaşık iki katı bir akı değeri ile kararlı hale ulaşmıştır.

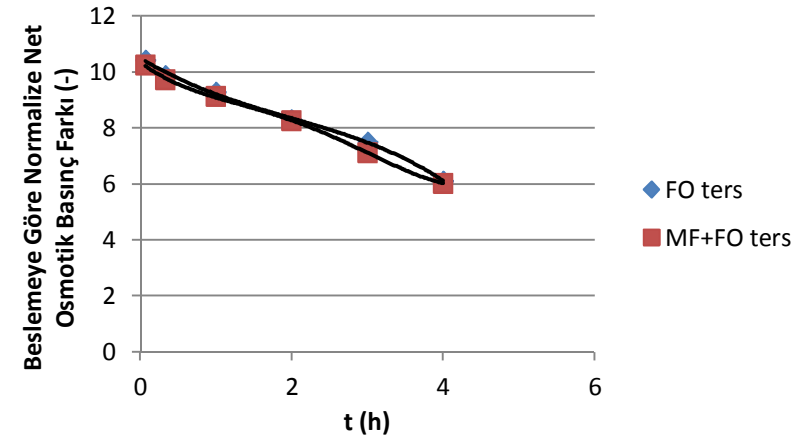
Ön arıtma uygulamasının olup olmaması durumunda elde edilmiş net osmotik basınç farkı, beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı, net osmotik basınç farkı başına su akısı ve beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 4.122, 4.123, 4.124 ve 4.125'te gösterilmiştir.

Proseste en yüksek net osmotik basınç farkı tedricen daha az su geçişi görülmüş ön arıtmalı seçenekte görülmüş, deney sonu değeri yaklaşık 69 bar olarak gerçekleşmiştir. Ön arıtmasız sistemde ise bu değer 72 bar civarlarına kadar düşmüştür.

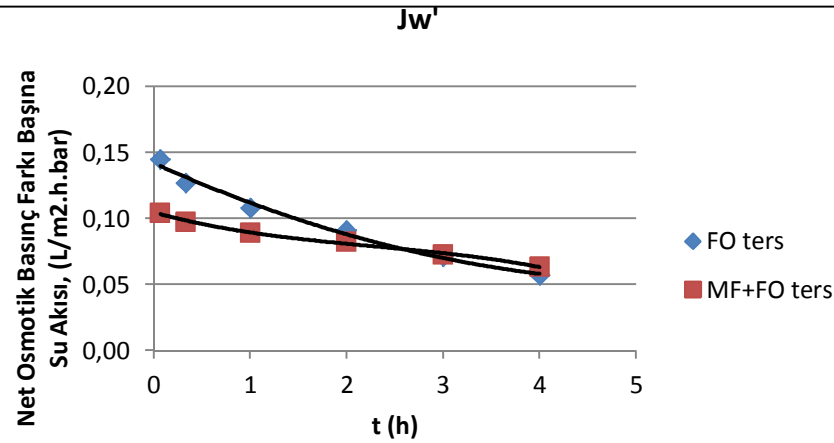
PAS çözeltisinin osmotik basıncına göre normalize edilmiş net osmotik basınç farkı her iki sistemde deney süresince birbirlerine çok yakın seviyelerde seyretmiştir. Ancak sistemler arasındaki esas fark J_w' ve J_w^* parametrelerinde açığa çıkmıştır. Deneyin yaklaşık 160. dakikalarına kadar ön arıtmasız sistemde daha yüksek olan spesifik su akısı değerleri, bu zaman sonrasında ön arıtmalı seçeneğe doğru avantaj sağlamış ve bu sistemde daha yüksek değerlerde kalmıştır. Spesifik su akılarının deney sonu itibariyle azalışlarını halen sürdürür durumda bulunduğu tespit edilmiştir.



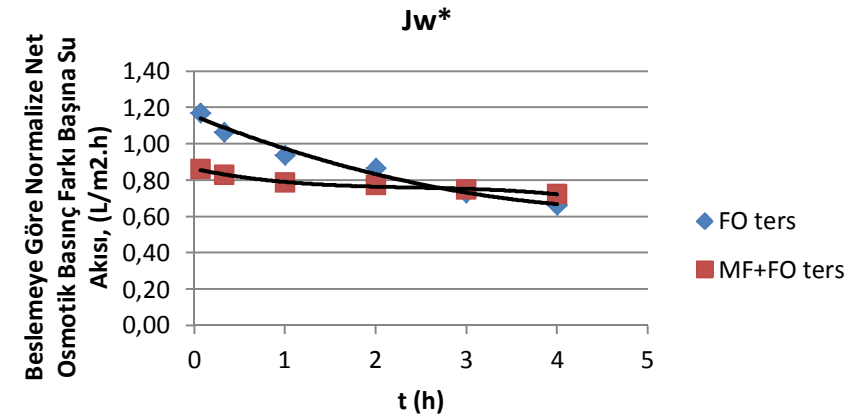
Şekil 4.122. Net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.



Şekil 4.123. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkının zamanla değişimi.



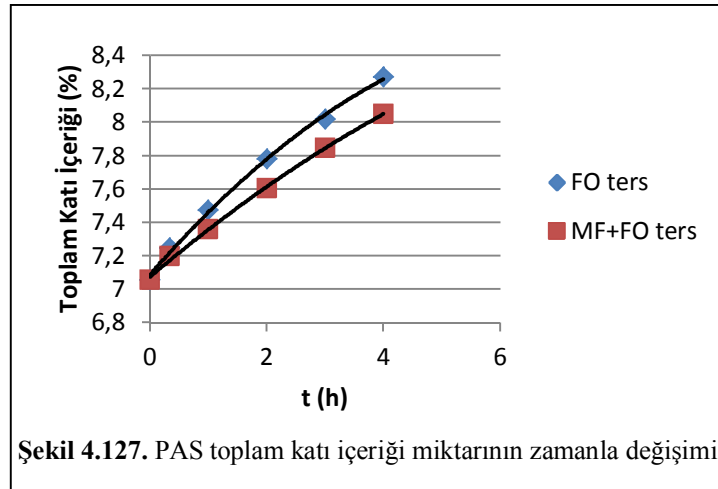
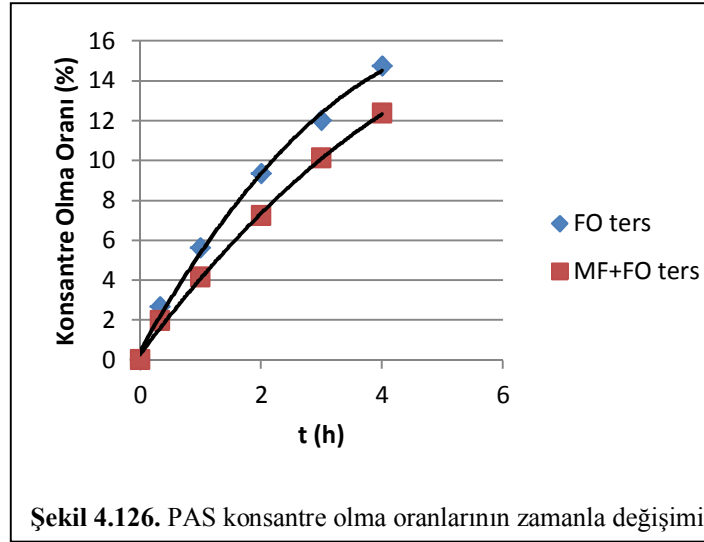
Şekil 4.124. Net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.



Şekil 4.125. Beslemeye göre normalize net osmotik basınç farkı başına su akısının zamanla değişimi.

4.5.3. PAS'ın Konsantre Edilmesi ve Katı İçeriği Değişimleri

Ön arıtma seçeneği kapsamında elde edilmiş PAS konsantre olma oranı ve toplam katı içeriği miktarının zamanla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.126 ve 4.127'de verilmiştir.



Şekil 4.126'dan görüleceği üzere, ön arıtmasız sistemde PAS'ın % 14.7'i suyu alınmışken, bu oran ön arıtmalı sistemde % 12.4 değerinde kalmıştır. Konsantre olma oranı olarak ön arıtmasız sistemde % 8.3, diğer sistem için ise % 8.1 seviyelerinde düşük toplam katı içeriği değerlerine ulaşılmıştır.

4.5.4. Su Kalitesi Değişimleri

4.5.4.1 PAS'ta Su Kalitesi Değişimleri

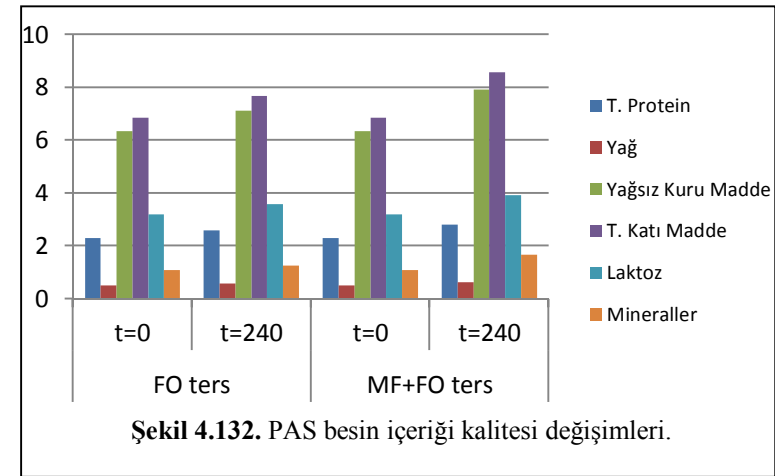
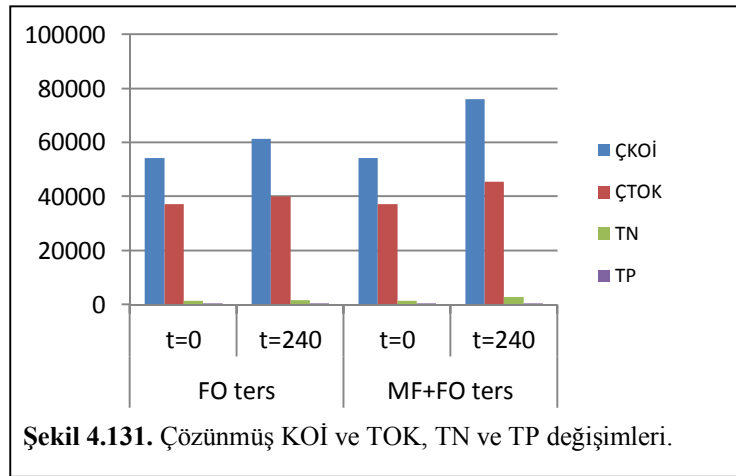
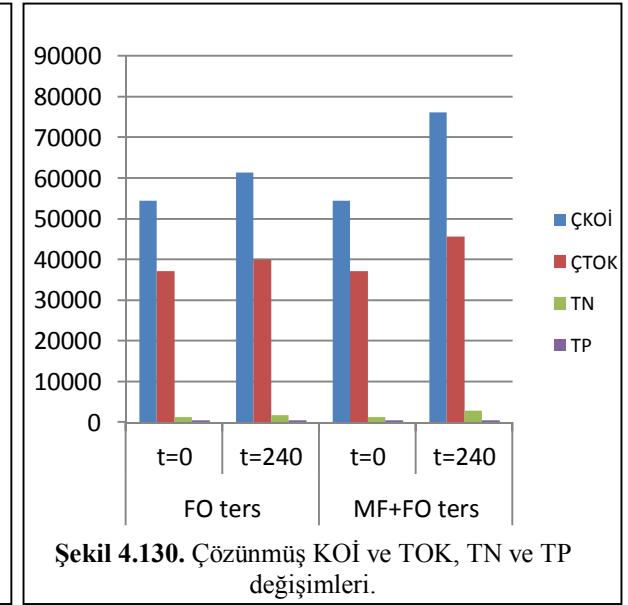
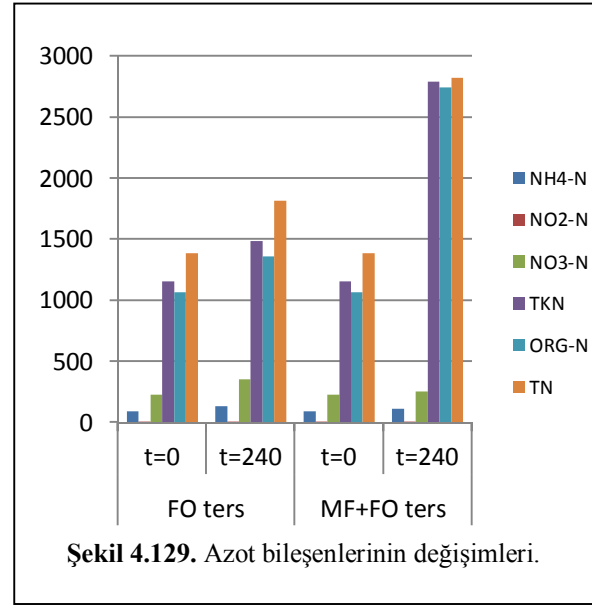
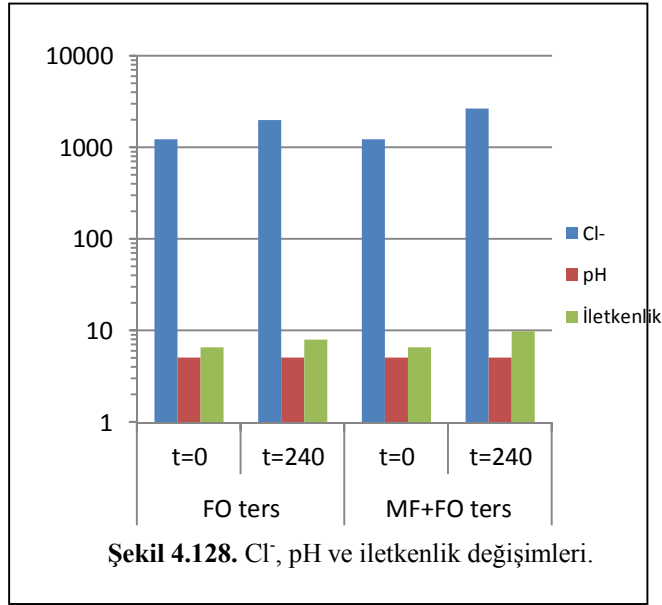
Cl⁻, pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.128'de, azot bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.129'da, fosfor bileşenlerinin değişimleri Şekil 4.130'da ve çözünmüş KOİ ve TOK, TN ve TP değişimleri Şekil 4.131'de gösterilmiştir.

Bunların yanı sıra, PAS'ın konsantre edilmesinin, PAS tozu üretimi noktasında besin içeriği açısından dikkate alınacak PAS'taki kalite değişimleri Şekil 4.132'de verilmiştir.

PAS'ın konsantre olduğunun ve PAS'a çekme çözeltisinden tuz geçişinin açık bir göstergesi olarak klor miktarı ve iletkenlik değerleri deney sonunda artmıştır. İletkenlik artışı, ön arıtmasız ve ön arıtmalı sistemlerde sırasıyla % 81 ve 60 civarında gerçekleşmiştir. 909 mg/L olan klor miktarı, sırasıyla 1037 ve 982 mg/L değerlerine çıkmıştır. pH değerleri de, başlangıçtaki 4.6 değerinden, sırasıyla 8.1 ve 6.1 değerlerine azalmıştır.

PAS'ın konsantre olması ile azot ve fosfor bileşenlerindeki artışlar da, Şekil 4.129 ve 4.130'dan açık bir şekilde görülmektedir. Amonyak azotu en çok ön arıtmalı sistemde artmıştır. 87 mg/L olana değeri, MF'siz ve MF'li FO sistemde 775 ve 1469 mg/L değerlerine çıkmıştır. Ancak TN ve TP değerleri MF'siz sistemde % 76 ve % 46'lık sıralı artışlar ile daha çok artışlar göstermiştir.

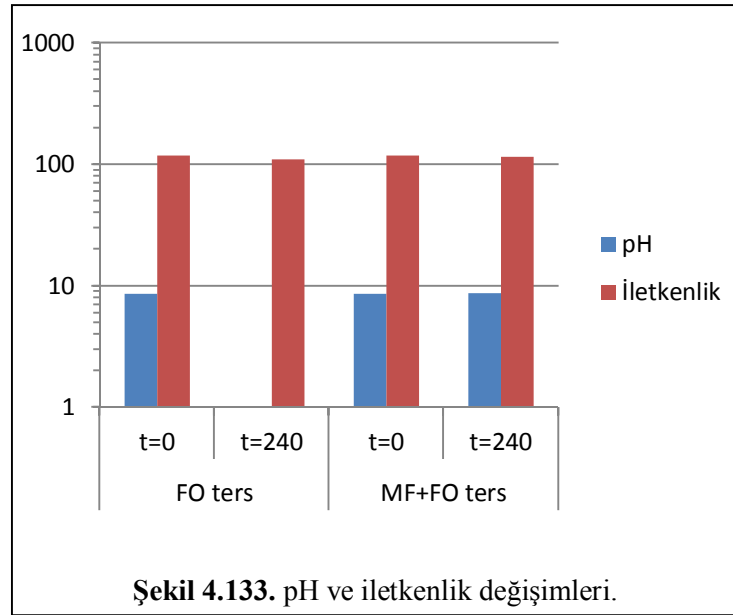
ÇKOİ ve ÇTOK parametreleri, sırasıyla yaklaşık 64.077 ve 38.025 mg/L değerlerinden, % 4-17 arasında değişen artışlar ile Şekil 4.130'da verilen deney sonu değerlerine yükselmiştir. Bu sonuçlara göre, PAS'ta C, N ve P'nun konsantre edilmesi, ön arıtma uygulanıp uygulanmaması şartları için birbirlerinden bir derece farklı seviyelerde meydana geldiği söylenebilir.



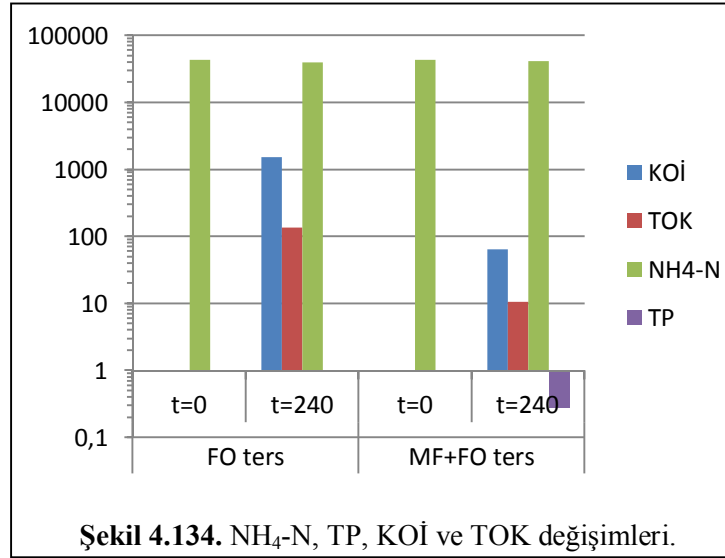
Şekil 4.132 göstermektedir ki, PAS'ın besin içeriği kalitesinde, tüm parametreler açısından özellikle ön arıtmasız sistemde olmak üzere bir derece daha yüksek seviyelerde artışlar elde edilmiştir. Ancak her iki sistemde de elde edilen toplam katı içeriği yüzdesi, Dünya'da PAS konsantre edilmesinde yaygın ön işlem olarak kullanılan UF+RO sistemi ile elde edilen % 15-20 seviyelerine, FO teknolojisi olarak çalışılan NH_3/CO_2 FO sistemi ile daha zor veya maliyetli olarak ulaşılabileceği sonucunu bir ön değerlendirme sonucu olarak ortaya koymaktadır. Bu noktada kesin değerlendirme, sürekli denemelerden elde edilecek sonuçların yorumlanması ve mali değerlendirmeler neticesinde yapılabilecektir.

4.5.4.2 Çekme Çözeltisinde Su Kalitesi Değişimleri

pH ve iletkenlik değişimleri Şekil 4.133'te, amonyum iyonu, toplam fosfor, KOİ ve TOK değişimleri Şekil 4.134'te gösterilmiştir.



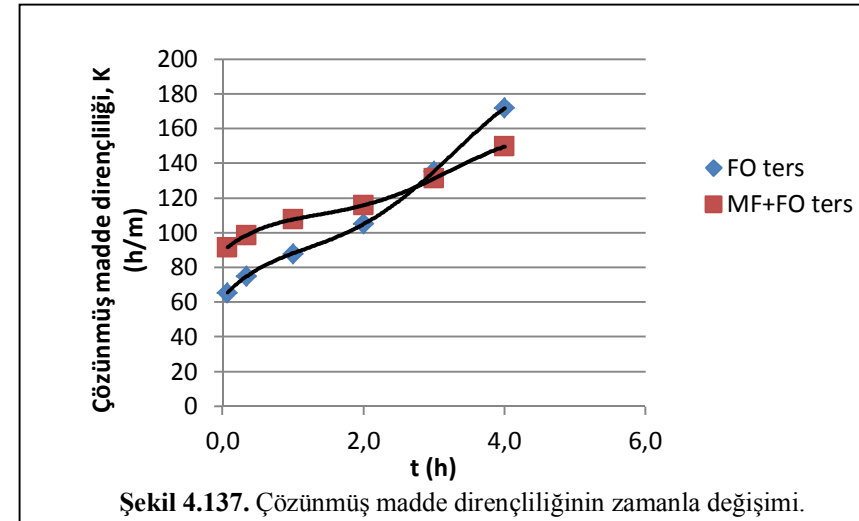
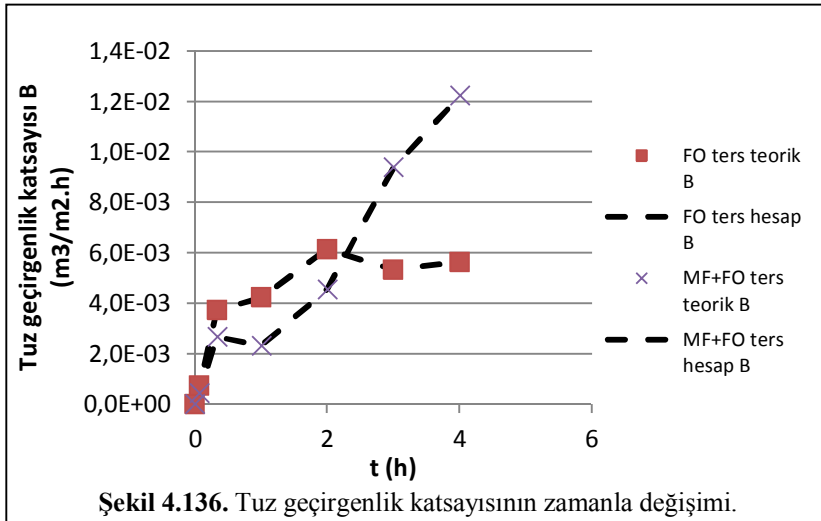
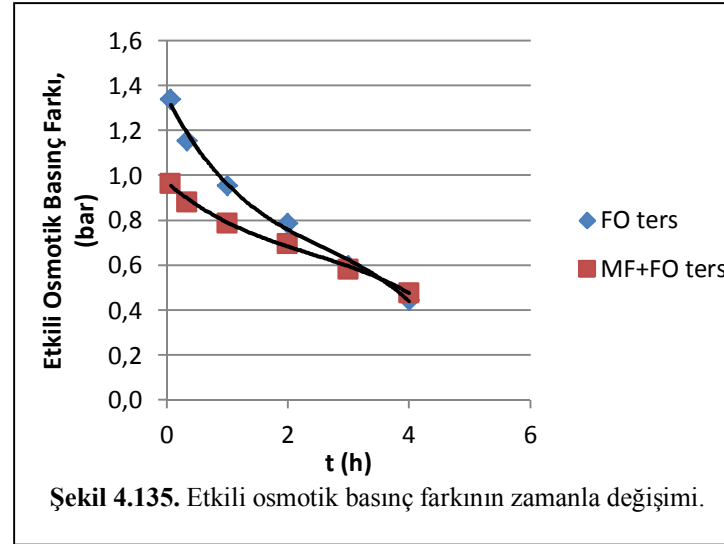
Çekme çözeltisinin hem pH hem de iletkenlik değerleri her iki uygulamada da azalmıştır. Ön arıtmasız sistemde beslemeden çekmeye hiç fosfor geçişi gözlenmemişken, ön arıtmalı sistemde, yaklaşık 0.3 mg/L'lik fosfor geçişinin olduğu belirlenmiştir. Her iki sistemde, çalışılan şartlar ışığında, beslemeden çekme çözeltisine organik karbon geçişlerine rastlanmıştır. MF'siz FO sisteminde MF'li sisteme nazaran çekme çözeltisine daha fazla organik kirletici geçişi olduğu tespit edilmiştir.



PAS'tan çekme çözeltisine geçen organik kirliliğin şeker ve/veya protein kaynaklı olup olmadığının tespiti amacıyla gerçekleştirilen TLC ölçümlerinde, çeşitli şeker türlerinin (laktoz, lökroz, sukroz, glukoz ve fruktoz) deney sonu çekme çözeltisi numunelerinde mevcudiyetleri aranmıştır. Ne ön arıtmasız ne de mikrofiltrasyon (MF) ile ön arıtmalı FO deneyleri ile çalışılmış çekme çözeltisinde yukarıdaki şeker türlerine rastlanmıştır. Buna göre, çalışılan şartlar altında PAS'tan çekme çözeltisine geçen organik madde muhteviyatı veya çekme çözeltisinde görülen organik kirlilik türünün, esasen suda çözünmüş halde bulunan düşük moleküler ağırlıklı protein yapılarından ileri geldiği söylenebilir.

4.5.5. Modelleme Sonuçları

Elde edilen deneysel su ve tuz akıları verilerinin modellenmesi neticesinde ön arıtmalı ve ön arıtmasız seçenekler için elde edilmiş etkili osmotik basınç farklarının zamanla değişimleri, Şekil 4.135'te gösterilmiştir. Tuz geçirgenlik katsayısı ve çözünmüş madde dirençliliğinin zamanla değişimleri ise, sırasıyla Şekil 4.136 ve 4.137'de gösterilmiştir.



Görüleceği üzere etkili osmotik basınç değerleri, ön arıtma olup olmaması şartlarında da net osmotik basınç farkı değerlerinden oldukça düşük seviyelerdedir. Proseste etkili basınçların zamanla değişimleri, su akısının zamanla değişimleri ile aynı yöndedir. Bu da göstermektedir ki, ön arıtmalı FO proseste su akısı performansı, membrandaki iç kirlenmeye bağlı oluşan etkili basınca göre ortaya çıkmaktadır.

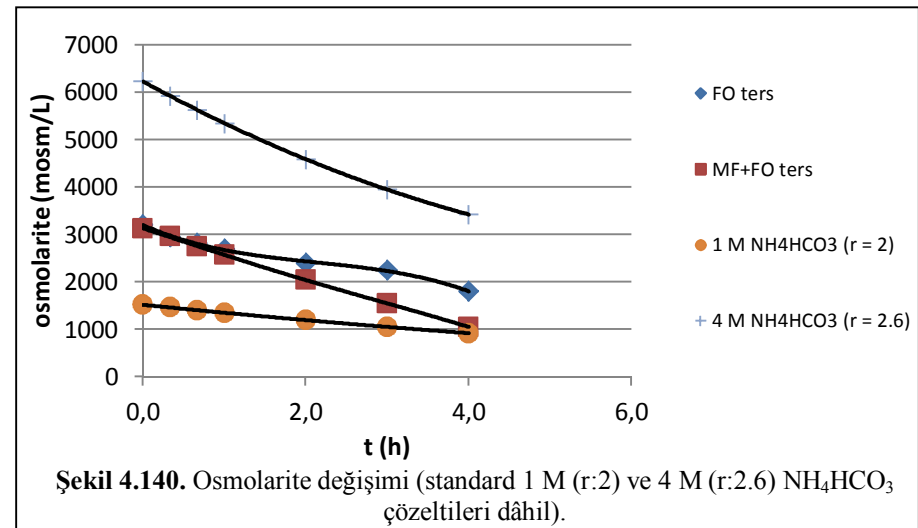
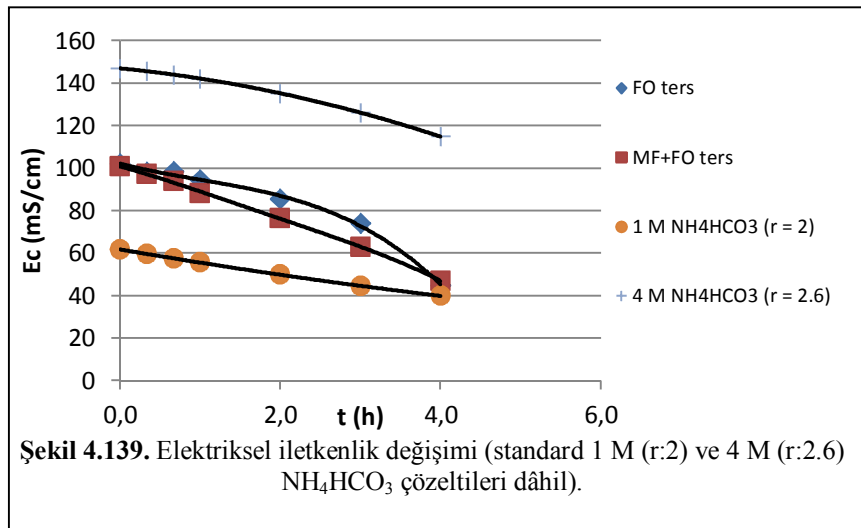
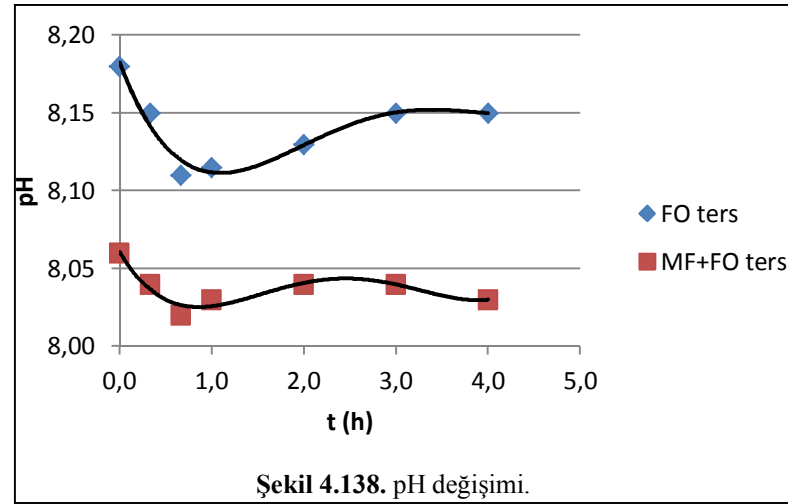
Şekil 4.136'ya göre, tuz geçirgenlikleri, birbirlerinden kısmen farklı davranışlar göstermiş olmakla birlikte, ön arıtmalı sistemde 1. saatten sonra artan bir seyir neticesinde deney süresi sonunda ön arıtmasız sisteme kıyasla daha yüksek tuz geçirgenlikleri söz konusu olmuştur.

Şekil 4.137'ye göre, K katsayısı, ön arıtmalı ve ön arıtmasız her iki sistemde de artmış, 3. Saate doğru membranlarda birbirleriyle özdeş bir iç kirlenme olduğu kanaatine varılmıştır. Bu ana kadar ön arıtmasız sistem için daha düşük seviyede kalan iç kirlenme değeri, bu zamandan sonra ön arıtmalı sisteme nazaran kısmen daha yüksek seviyelere ulaşmıştır. Bu durum, ön arıtmasız sistemde daha yüksek su geçişi elde edilmiş olmasına rağmen, ön arıtmalı sistemde daha yüksek deney sonu akısı elde edilmiş olmasını açıklayıcı gerekçe olmaktadır.

4.5.5.1 Gazlaştırma Deneyleri

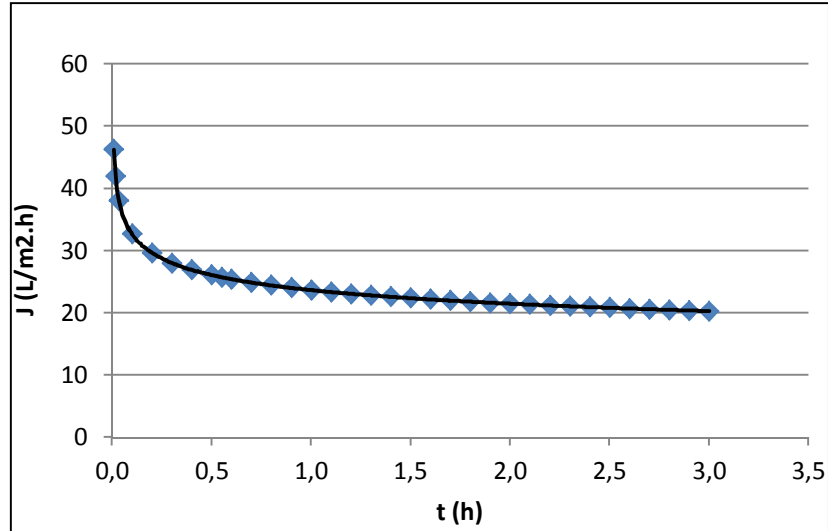
FO proseste, ön arıtmalı ve ön arıtmasız iki farklı seçenekten elde edilmiş çekme çözeltileri, 60 °C'da gazlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Gazlaştırma deneylerinde süre, 4 saat ile FO deney süresi ile aynı tutulmuştur. Her bir çözelti, ısıtıcı bir tablada 60 °C'a ısıtılarak çözeltilerin pH, elektriksel iletkenlik ve osmolarite değişimleri izlenmiş, deney sonuçları sırasıyla Şekil 4.138, 4.139 ve 4.140'ta sunulmuştur.

Her iki sistemde birbirlerine yakın seviyelerde ve birbirlerine çok benzer bir çekme çözeltisi pH değişim eğrileri gözlenmiştir. 4 saatlik gazlaşma neticesinde, iletkenlik değerlerinde birbirlerine yakın değerlerde olduğu, ancak osmolarite değerleri arasında bir derece farklılık bulunduğu tespit edilmiştir. MF ön arıtmalı sistemden elde edilen çekme çözeltisi ile ön arıtmasız (doğrudan FO uygulamalı) sisteme kıyasla daha iyi gazlaşma performansı elde edildiği sonucuna varılmıştır.

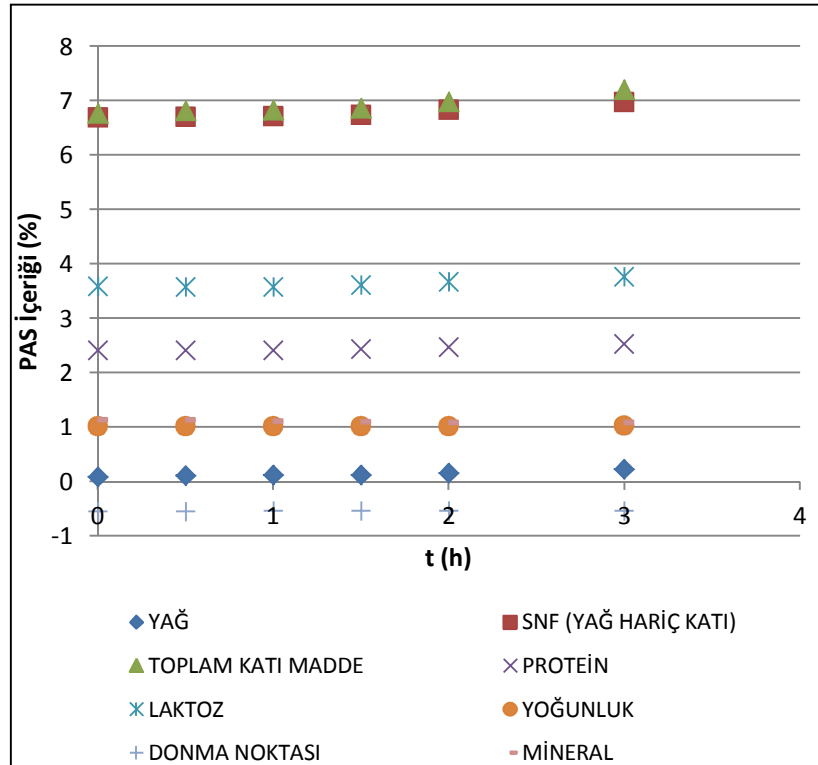


4.5.5.2 MF Performansı

PAS'ın MF ile ön arıtma uygulaması neticesinde elde edilmiş süzöntü akısının zamanla değişimi, Şekil 4.141'de gösterilmiştir. MF ile ön konsantre etme işlemine dayalı olarak PAS için besin içeriği kalitesinin zamanla değişimleri ise Şekil 4.142'de verilmiştir.



Şekil 4.141. MF prosesinde süzöntü akısının zamanla değişimi.



Şekil 4.142. PAS besin içeriği kalitesi değişimleri.

Şekil 4.141'den görüldüğü üzere, MF akısı, deneyin ilk yarım saatinde hızla azalmış ve sonrasında lineer bir azalma seyrine girmiştir. 3 saat sonunda elde edilmiş süzöntü akısı değeri, 20.29 L/m².h'tir.

Şekil 4.142'den görüleceği üzere, MF uygulaması ile PAS'ın katı içeriği % 6.8'den ancak % 7.2 civarına çıkarılabilmektedir. PAS kalitesinin mevsimsel değişiminin (yaz mevsiminde su içeriğindeki artışa bağlı olarak) bunda etkili bir diğer faktör olduğu düşünülmektedir.

MF uygulaması neticesinde, 3 saatlik deney süresi sonunda elde edilmiş süzme oranı değerleri Tablo 4.16'da sunulmuştur.

Tablo 4.16 MF süzme oranları

Parametre	Birim	Besleme	Süzüntü	Süzme Oranı (%)
pH	-	5.19	5.18	—
İletkenlik	mS/cm	7.14	7.31	-2.4
Yağ	%	0.23	0.00	100.0
Yağsız kuru madde	%	6.98	5.49	21.3
Toplam katı madde	%	7.21	5.49	23.9
Toplam protein	%	2.54	1.94	23.6
Laktoz	%	3.77	2.88	23.6
Yoğunluk	g/cm ³	1.0265	1.0207	0.6
Donma noktası	°C	-0.532	-0.504	5.3
Mineraller	%	1.09	1.14	-4.6
Cl-	mg/L	832	1020	-22.5

Ön arıtma uygulaması neticesinde belirlenmiştir ki, FO ile PAS'ın konsantr etmede ön arıtma yapılması ya da yapılmaması, NH₃/CO₂ FO sisteminde prosesin teknolojik uygulanabilirliğini çok etkileyen önemli bir faktör olarak gözükmemektedir. Tablo 4.16'dan görüldüğü üzere MF uygulaması ile PAS'taki yağın tamamı alınmıştır. Bu durum, MF ile ön arıtma uygulanarak PAS'taki yağın alınıp krema, yağ vb. yan ürünlerin üretimi amacıyla kullanımı için uygun olacağı uygulamayı beraberinde getirecektir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasındaki genel amaç, düşük enerji tüketimi sebebiyle çevre dostu olduğu bilinen NH_3/CO_2 İleri Osmoz (İO) prosesinin peynir altı suyunu (PAS) konsantre etmedeki etkinliğini araştırmaktır. Bu amaç doğrultusunda; akış hızı, sıcaklık, çekme çözeltisinin konsantrasyonu ve MF ile ön arıtma, sistem parametresi olarak seçilmiş ve proses performansı bu parametrelerin etkisi altında incelenmiştir. Bu kapsamda proses performansı, net osmotik basınç farkı, çekme çözeltisine geçen su hacmi, su ve tuz akıları ile PAS'ın katı madde içeriği parametrelerine dayalı olarak belirlenmiştir. Ayrıca, işletilmiş çekme çözeltisine 60 °C'da gazlaştırma (termoliz) işlemi uygulanarak, PAS'tan temiz su üretilebilme imkânları değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak akış hızının etkisine bakılmıştır. 150 L/h (0.25 m/sn), 300 L/h (0.5 m/sn), 450 L/h (0.75 m/sn), 600 L/h (1.0 m/sn) olmak üzere dört farklı akış hızı değerlerinde çalışılmıştır. Farklı akış hızlarına rağmen PAS'ın başlangıç su hacminin yaklaşık yirmide biri çekmeye alınmıştır. Sürekli sistem düşünüldüğünde beslemeye en düşük tuz geçişini sağlayan, bu sırada seyrelen tuz çözeltisini en hızlı konsantre edebilen ve gazlaştırmanın en hızlı yapılabilirdiği akış hızı olarak 300 L/h (0.5 m/sn) belirlenmiştir. Akış hızları için gazlaştırma performansının $300 > 450 > 600 > 150$ L/h düzeni içerisinde olduğu belirlenmiştir.

İkinci adımda sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık değerleri olarak, 20 ± 0.5 , 25 ± 0.5 , 30 ± 0.5 , 35 ± 0.5 ve 40 ± 0.5 °C değerlerinde FO prosesinin tüm performansı incelenmiştir. PAS, 30 °C'de diğer sıcaklıklara kıyasla daha fazla konsantre olma oranına sahiptir ve konsantre olma oranına bağlı olarak PAS en yüksek katı içeriğine bu sıcaklıkta ulaşmıştır. Deney sonu gazlaştırma performansının $25 > 35 \approx 40 > 20 > 30$ °C sırasında gerçekleştiği belirlenmiştir.

Tuz konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı kısımda çekme çözeltisi konsantrasyonları 1, 1.5, 2, 3 ve 4 M olacağı şekliyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Sistemin sürekli işletim şartları altında 1,5 M ve özellikle 2 M civarında iyi bir konsantre etme performansı ile çalıştırılabileceği sonucuna varılmıştır. Deney sonu gazlaştırma performansının $1.5 > 4 > 1 > 2 > 3$ M düzeninde gerçekleştiği belirlenmiştir.

PAS'ın NH_3/CO_2 İO sistemi ile konsantre edilmesi ve su geri kazanımı sağlanması amacıyla FO, ESPA-2, CPA-3, LFC-3 ve GE-PA membranları ile çalışılmış ve membran türünün etkisi araştırılmıştır. FO membranı, diğer membran türlerine kıyasla daha iyi PAS susuzlaştırma performansı ortaya koymuştur. FO membran uygulamalı sistemde gazlaştırma performansının diğer membranlı sistemlere kıyasla daha olumsuz fakat yine de kabul edilebilir bir seviyede kaldığı sonucuna varılmıştır. Ters modda gerçekleştirilen çalışmalarda en iyi performansı FO membranından sonra CPA-3 membranı göstermiştir. Bu yüzden FO ve CPA-3 membranlarının performansları, hem normal hem de ters mod işletimleri için beraberce değerlendirilmiştir. Her iki membranda PAS'tan çekme çözeltisine su geçişi noktasında normal işletim moduna kıyasla ters işletim modunda daha iyi performans göstermiştir. Ters modda da FO membranı beslemeden çekmeye en yüksek su geçişi sağlamıştır. Ayrıca ters osmoz membranları ile İO prosesinde etkili bir performans eldesinin mümkün olmadığı görülmüştür.

Ön arıtma uygulaması neticesinde belirlenmiştir ki, NH_3/CO_2 İO sistemi ile PAS'ı konsantre etmede ön arıtma yapılması ya da yapılmaması, NH_3/CO_2 İO sisteminde prosesin teknolojik uygulanabilirliğini çok etkileyen önemli bir faktör olarak gözükmemektedir.

Bütün bu elde edilen veriler doğrultusunda, laboratuvar ölçekli 140 cm^2 'lik etkili membran alanına sahip NH_3/CO_2 İO prosesi göz önüne alınıp sonuçlar özetlenecek olursa;

- 4 saatlik PAS işleme neticesinde, 85 bardan 75 bara azalan net sürücü kuvvet etkisi altında prosesin, yaklaşık $4 \text{ L/m}^2.\text{h}$ su akısı ve $4 \text{ g/m}^2.\text{h}$ tuz akısı ile işletilebileceği tespit edilmiştir.
- Proseste, PAS'ın % 14 suyu alınarak, katı içeriği % 8'in üzerine çıkarılmıştır.
- Zamana bağlı performanslar gerçek ölçek uygulamalar için göstermiştir ki; PAS tozu eldesi öncesinde, NH_3/CO_2 İO prosesi ile PAS daha uzun süreli

(15–20 saat) işlenerek, katı içeriğinin % 15–20 seviyelerine çıkarılması teknik olarak mümkündür.

- Çekme çözeltisinin termolizi sonrasında, PAS'tan çekilen sudan, yeniden kullanım amaçları doğrultusunda dolaylı olarak temiz su elde edilebilir gözükmemektedir.

Bu çalışma sonuçlarına dayalı olarak, çevrede önemli kirlenme problemlerine sebebiyet veren PAS'tan NH_3/CO_2 İO prosesi kullanılarak su ve değerli ürün kazanımının, pratikte uygulanabilir bir teknolojik niteliğe sahip olduğu söylenebilir.

6. ÖNERİLER

MF ile ön arıtma uygulanarak PAS'taki yağ alınıp krema, yağ vb. yan ürünlerin üretimi amacıyla kullanılabilir. MF uygulaması ile PAS'ın yağının alınması neticesinde de protein içeriği bakımından daha zengin PAS tozu eldesi söz konusu olabilecektir. MF uygulaması her ne kadar tüm sistemin maliyetini arttıracak bir ilave proses adımı olaksa da, bu prosesle yan ürün elde edilerek sağlanacak ekonomik fayda, bu maliyet artışını ortadan kaldırabilir veya tüm sistem için artı faydaya çevirebilir. Bu hususun ayrı bir çalışmanın konusu olup, kapsamlı olarak araştırılabilir bilimsel bir içerik taşıdığı düşünülmektedir.

Hem MF uygulaması ile hem de MF uygulaması olmadan elde edilen PAS'taki toplam katı içeriği yüzdesi, Dünya'da PAS konsantre edilmesinde yaygın ön işlem olarak kullanılan UF+RO sistemi ile elde edilen % 15-20 toplam katı içeriği seviyelerine ulaşmanın, çalışılan NH_3/CO_2 İO sistemi ile zor veya maliyetli olabileceği sonucunu bir ön değerlendirme sonucu olarak ortaya koymaktadır. Bu noktada kesin değerlendirme, sürekli denemelerden elde edilecek sonuçların yorumlanması ve mali değerlendirmeler neticesinde yapılabilecektir. Belki de NH_3/CO_2 İO sistemi ve FO-RO İO sistemlerinin ortak bir kombinasyonu ile yeni bir çözüm önerilebilir olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Kuvvet, F., “İleri ozmoz prosesi kullanılarak peynir altı atıksuyunda hacim azaltımı üzerine çekme çözeltisi ve ozmotik basıncın etkisi”, Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2011
2. Siso, G.M.I., “The biotechnological utilization of cheese whey: a review”, *Bioresearch Technology*, 57: 1-11 (1996).
3. Kalyuzhnyi, S.V., Martinez, E.P., Martinez, J.R., “Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and pilot UASB reactors”, *Bioresearch Technology*, 60: 59-65 (1997).
4. Topçu, S., “Kesikli ileri osmoz/ters osmoz kombine prosesi kullanılarak peyniraltı atıksuyunda hacim azaltımı ve su geri kazanımı”, Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2012
5. McCutcheon, J.R., McGinnis, R.L. ve Elimelech, M., “A Novel Ammonia-Carbon Dioxide Forward (Direct) Osmosis Desalination Process”, *Desalination*, Cilt 174, 1–11, 2005.
6. Işık, F., “Peyniraltı sularının yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktörü ile arıtılabilirliği”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 16 (1999).
7. Yiğit N, Peyniraltı suyundan sürekli sistemde biyogaz üretimi için en uygun koşulların belirlenmesi, Gazi üniversitesi, Ankara, (2007)
8. Kurt, A., “Süt Teknolojisi”, *Atatürk Üniversitesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü Yayınları, Erzurum*, 353 (1996).
9. Üçüncü, M., “A’dan Z’ye Peynir Teknolojisi”, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, (2004)

10. Dinçoğlu, A.H., Ardiç, M., Peynir altı suyunun beslenmemizdeki önemi ve kullanım olanakları, Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 1(1):54-60,2012
11. Yerlikaya, o., Kınık, Ö., Akbulut, N., Gıda 35 (4):289-296, 2010
12. Pala, A., Sponza, D., “Bir süt endüstrisi atık sularının karakterizasyonu ve arıtma sisteminin incelenmesi”, İTÜ 4. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu 94, İstanbul, 55-65 (1994).
13. Otlu, B., “Peyniraltı suyu ve alkol fabrikası atık sularının arıtımı ve değerlendirilmesi”, Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 5-6 (2002).
14. Mawson, A.J., “Bioconversions for whey utilization and waste abatement”, Bioresearch Technology, 47: 195-203 (1994).
15. Malaspina, F., Cellamare, C.M., Tilche, A., “Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor”, Bioresearch Technology, 55: 131-139 (1995).
16. Ünalın, D., “Peynir Altı Suyunun Değerlendirilmesi ve Biyolojik Arıtılabilirliği”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Bitirme Tezi, (1997).
17. Gönc, S., Y. Gahun, 1981. Sütçülük artıklarının elektrodializle minerallerinden arındırılarak değerlendirilmesi. Gıda 6 (4): 25-35.
18. Kurt, A., Gülümser, S., Peynir suyu ve kullanım imkanları, 1987.
19. Bakırcı, İ., Kavaz, A., “Peyniraltı suyunun değerlendirilme olanakları”, Türkiye 9. Gıda Kongresi, 2006.

20. Mleko, S. ve W. Gustaw,” Rheological changes due to substitution of total milk proteins by whey proteins in dairy desert.”, Journal of Food Science and Technology, Vol.39 (2): 170-172,(2002).
21. Herceg, Z. ve V. Lelas, 2005,” The influence of temperature and solid matter content on the viscosity of whey protein concentrates and skim milk powder before and after tribomechanical treatment”, Journal of Food Engineering, Vol.66 (4): 433-438,(2005).
22. Barth, C.A. ve U. Behnke,”Nutritional significance of whey and whey compenents”, Nahrug, 41 (1): 2-12, 1997.
23. Demirci, M., O. Şimşek ve Ş. Kurultay, Sütçülük yan ürünleri ve gıda sanayinde kullanımları. Süt mikrobiyolojisi ve katkı maddeleri, VI. Süt ve süt ürünleri sempozyumu tebliğler kitabı, 219-226 s, Tekirdağ, 2000.
24. Özcan, T., Delikanlı, B., Gıdaların Tekstürel Özelliklerinin Geliştirilmesinde Peynir Altı Suyu Protein Katkılarının Fonksiyonel Etkileri, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, Cilt 25, Sayı 2, 77-88, 2011
25. Cath Y.T., Childress A.E., Elimelech M. Forward ozmosis: Principles, aplications, and recent developments. Journal of Membrane Science. 281 (2006) 70-87.
26. Miller J.E. and Evans L.R. Forward ozmosis: A new approach to water purification and desalination. Sandia Report. New Mexico 2006.
27. <http://www.ltfwater.com/index.php?id=490>
28. Holloway R.W., Childress A.E., Dennett K.E., Cath T.Y. Forward ozmosis for concentration of anoerobic digester centrate. Water Research. 47 (2007) 4005-4014

29. 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.
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. Chanukya, B.S., Patil, S., Rastogi, N.K., Influence of concentration polarization on flux behavior in forward osmosis during desalination using ammonium bicarbonate, *Desalination*, 2012
32. Nayak, C.A., Rastogi, N.K., Forward osmosis for the concentration of anthocyanin from *Garcinia indica* Choisy, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 144–151.
33. Kravath, R.E., Davis, J.A., Desalination of seawater by direct osmosis, *Desalination* 16 (1975) 151–155.
34. Kessler, J.O., Moody, C.D., Drinking water from sea water by forward osmosis, *Desalination* 18 (1976) 297–306.
35. McCutcheon, J.R., McGinnis, R.L., Elimelech, M., Desalination by ammonia–carbon dioxide forward osmosis: influence of draw and feed solution concentrations on process performance, *J. Membr. Sci.* 278 (2006) 114–123.
36. Zhao, S., Zou, L., Tang, C. Y., Mulcahy, D., Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges, *Journal of membrane science*, 396(2012) 1–21
37. Pattle, R.E., Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile, *Nature* 174 (1954) 660.

38. Post, J.W., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 5785–5790.
39. Veerman, J., Saakes, M., Metz, S.J., Harmsen, G.J., Reverse electrodialysis: performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water, *Journal of Membrane Science* 327 (2009) 136–144.
40. Weinstein, J.N., Leitz, F.B., Electric power from differences in salinity: the dialytic battery, *Science* 191 (1976) 557–559.
41. Wick, G.L., Schmitt, W.R., Prospects for renewable energy from sea, *Marine Technology Society Journal* 11 (1977) 16–21.
42. Tan, C.H., Ng, H.Y., A novel hybrid forward osmosis–nanofiltration (FO–NF) process for seawater desalination: draw solution selection and system configuration, *Desalination and Water Treatment* 13 (2010) 356–361.
43. Petrotos, K.B., Lazarides, H.N., Osmotic concentration of liquid foods, *Journal of Food Engineering* 49 (2001) 201–206.
44. Yang, Q., Wang, K.Y., Chung, T.S., A novel dual-layer forward osmosis membrane for protein enrichment and concentration, *Separation and Purification Technology* 69 (2009) 269–274.
45. Wang, K.Y., Teoh, M.M., Nugroho, A., Chung, T.S., Integrated forward osmosis–membrane distillation (FO–MD) hybrid system for the concentration of protein solutions, *Chemical Engineering Science* 66 (2011) 2421–2430.

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı :Elif BÜYÜKSARI

İletişim Bilgileri

Adres :Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Çayırova Kampüsü Darıca/KOCAELİ

Telefon :0 262 605 21 15
Mail :enisancioglu@gyte.edu.tr

2. Doğum Tarihi :09/07/1987

3. Ünvanı :Araştırma Görevlisi

4.Öğrenim Durumu :Yüksek Lisans

Derece	Alan	Üniversite	Yıl
Lisans	Gıda Mühendisliği	Ankara Üniversitesi	2005-2010
	İşletme	Anadolu Üniversitesi	2007-2012
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü	2010-2012

5. Lisans Tezi

Ayran ve Yoğurttaki Laktik Asit Bakterilerinin Tayin Yöntemlerinin Analizi

6. Yüksek Lisans Tezi

NH₃/CO₂ İleri Osmoz Prosesi Kullanılarak Peynir Altı Suyunun Konsantre Edilmesi

7. Yayınlar

Aydıner, C., Büyüksarı E., Topçu, S., Sesli, D., Ekinci, D., Şeker, M., Keskinler, B.,“NH₃/CO₂ İleri Osmoz Prosesi Kullanılarak Peynir Altı Suyunun Konsantre Edilmesi”, 10.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2012