



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ÇEŞİTLİ SENTETİK MEMBRANLARIN KARBOKSİLLİ
ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN AYRILMASINDA
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

**Kim.Yük.Müh. Yavuz Selim AŞCI
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

**Danışman
Prof.Dr. M. Umur DRAMUR**

Şubat, 2013

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ÇEŞİTLİ SENTETİK MEMBRANLARIN KARBOKSİLLİ
ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN AYRILMASINDA
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

**Kim.Yük.Müh. Yavuz Selim AŞCI
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

**Danışman
Prof.Dr. M. Umur DRAMUR**

Şubat, 2013

İSTANBUL

2602070022 Öğrenci numaralı Yavuz Selim AŞÇI tarafından hazırlanan bu çalışma 13/03/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. M. Umur DRAMUR (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mahmut R. BAYRAMOĞLU
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ş.İsmail KIRBAŞLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Hasan USLU
Beykent Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 4401 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, üniversitedeki tüm eğitim hayatım boyunca üzerimde büyük emeği olan, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. M. Umur DRAMUR'a en içten dileklerle sonsuz teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanışı sırasında ve çalışmalarımın her aşamasında bana her konuda yardımcı olan başta Sn. Doç. Dr. Mehmet BİLGİN olmak üzere Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın tüm değerli akademisyenlerine, çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca hayatım boyunca benden sevgi ve desteklerini esirgemeyen anneme, babama, kardeşime ve eşime, tez yazımı sırasında bana destek olan başta Yard. Doç. Dr. Musa ŞAHİN, Yard. Doç. Dr. Amaç Fatih TUYUN ve Araş. Gör. Dr. Aslı GÖK olmak üzere tüm dostlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Şubat, 2013

Yavuz Selim AŞCI

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. MEMBRANLAR	4
2.1.1. Membranların Tarihçesi	4
2.1.2. Membranların Sınıflandırılması	5
2.1.3. Membranların Üretimi	7
<i>2.1.3.1. Membranların Üretiminde Kullanılan Malzemeler</i>	7
<i>2.1.3.2. Membranların Üretim Teknikleri</i>	10
2.2. MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ	11
2.2.1. Membranların Ayırma Mekanizmaları	11
<i>2.2.1.1. Kütle Transferi Mekanizmaları</i>	12
<i>2.2.1.2. Akış Mekanizmaları</i>	13
2.2.2. Membranların Çalışma Prensipleri	15
2.2.3. Basınç İtici Güçlü Membranlar	17
<i>2.2.3.1. Mikrofiltrasyon (MF)</i>	18
<i>2.2.3.2. Ultrafiltrasyon (UF)</i>	19
<i>2.2.3.3. Nanofiltrasyon (UF)</i>	19
<i>2.2.3.4. Ters Osmoz (RO)</i>	21
2.2.4. Membranların Performansı	24
<i>2.2.4.1. Akı</i>	24
<i>2.2.4.2. Zenginleşme Oranı (% R)</i>	25
2.2.5. Membranların Performansını Etkileyen Faktörler	25
<i>2.2.5.1. Basınç</i>	25
<i>2.2.5.2. Sıcaklık</i>	26
<i>2.2.5.3. Konsantrasyon</i>	26
<i>2.2.5.4. Çapraz Akış</i>	26
<i>2.2.5.5. Kimyasal Uygunluk</i>	26
2.2.5. Membranlarda Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme	27

2.2.5.1. <i>Konsantrasyon Polarizasyonu</i>	27
2.2.5.2. <i>Membranlarda Kirlenme</i>	31
3. MALZEME VE YÖNTEM	33
3.1. KİMYASAL MADDELER	33
3.1.1. Formik Asit	33
3.1.2. Asetik Asit	35
3.1.3. Propiyonik asit	38
3.1.4. Glikolik Asit	41
3.1.5. Malik Asit	43
3.1.6. Sitrik Asit	45
3.2. MEMBRANLAR	48
3.3. DENEY SETİ	49
3.4. DENEMELERİN YAPILIŞI	52
3.5. DENEYSEL TASARIM	54
3.5.1. Cevap Yüzeyi Metodu (Response Surface Method)	54
3.5.2. Model Denklem Uygunluğu	56
3.5.2.1. <i>Korelasyon Katsayısı</i>	56
3.5.2.2. <i>Önem (Anlam) Seviyesi</i>	56
3.5.3. Merkezi Bileşik Deney Tasarımı	56
4. BULGULAR	58
4.1. NANOFİLTRASYON (NF) MEMBRANI İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	58
4.2. TERS OSMOZ (RO) MEMBRANI İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	61
4.3. AYIRMA İŞLEMİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ	66
4.3.1. Basınç Etkisi	66
4.3.2. Membran Türünün Etkisi	73
4.3.3. Asit Türünün Etkisi	75
4.4. OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI	77
4.4.1. NF Membrani ile Yapılan Çalışmaların Optimizasyonu	81
4.4.1.1. <i>NF Membrani Denemelerinde Permeat Akımı Optimizasyonu</i>	81
4.4.1.2. <i>NF Membrani Denemelerinde Konsantrasyon Akım Optimizasyonu</i>	84
4.4.1.3. <i>NF Membrani Denemelerinde Zenginleşme Oranı (%R) Optimizasyonu</i>	87
4.4.2. RO Membrani ile Yapılan Çalışmaların Optimizasyonu	89
4.4.2.1. <i>RO Membrani Denemelerinde Permeat Akımı Optimizasyonu</i>	90
4.4.2.2. <i>RO Membrani Denemelerinde Konsantrasyon Akım Optimizasyonu</i>	93

4.4.2.3. RO Membranı Denemelerinde Zenginleşme Oranı (%R) Optimizasyonu.....	95
4.5. MEMBRANLARIN AYIRMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ.....	98
4.5.1. Asetik Asit ile Yapılan Denemeler	98
4.5.2. Propiyonik Asit Denemeleri	99
4.5.3. %2.5 Asetik Asit - %7.5 Propiyonik Asit Denemeleri	102
4.5.4. %5 Asetik Asit - %5 Propiyonik Asit Denemeleri	103
4.5.5. %7.5 Asetik Asit - %2.5 Propiyonik Asit Denemeleri	104
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	108
KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİŞ.....	127

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Yapı ve ayırma prensiplerine göre membran prosesleri.....	7
Şekil 2.2 : Membranla ayırma işlemlerindeki akımların şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.3 : Membranlardaki kütle transfer mekanizmaları	13
Şekil 2.4 : Çapraz akış ve klasik filtrasyona ait akı azalması ve kek tabakası oluşumunun şematik gösterimi (a) çapraz akış filtrasyonu (b) klasik filtrasyon.....	14
Şekil 2.5 : Osmoz Prensibi	22
Şekil 2.6 : Membran yüzeyine etki eden direnç türleri.....	28
Şekil 2.7 : Membran yüzeyindeki konsantrasyon değişimi	29
Şekil 3.1 : Formik asidin yapısal formülü	33
Şekil 3.2 : Asetik asidin yapısal formülü.....	35
Şekil 3.3 : Propiyonik asidin yapısal formülü	38
Şekil 3.4 : Glikolik asidin yapısal formülü.....	41
Şekil 3.5 : Malik asidin yapısal formülü.....	43
Şekil 3.6 : Sitrik asidin yapısal formülü	45
Şekil 3.7 : SEPA CF II Laboratuvar ölçekli membran ünitesi	49
Şekil 3.8 : SEPA CF II ünitesinin şematik gösterimi	50
Şekil 3.9 : Pilot ölçekli membran deney düzeneği.	51
Şekil 3.10 : %10'luk sitrik asidin NF membranı kullanılarak farklı basınçlarda yapılan denemelere ait $C_{AK,S}$ ve $C_{AT,S}$ değerleri	54
Şekil 3.11 : Merkezi bileşik deney tasarım yöntemi	57
Şekil 3.12 : Üç faktörlü bir sistem için yüzey merkezli merkezi bileşik tasarımı	57
Şekil 4.1 : Glikolik asit - NF membranı denemesinde geçen akı miktarları.....	66
Şekil 4.2 : Malik asit - NF membranı denemesinde geçen akı miktarları.	67
Şekil 4.3 : Sitrik asit - NF membranı denemesinde geçen akı miktarları.....	67
Şekil 4.4 : Formik asit - RO membranı denemesinde geçen akı miktarları.....	68
Şekil 4.5 : Glikolik asit - RO membranı denemesinde geçen akı miktarları.	68

Şekil 4.6 : Malik asit - RO membranı denemesinde geçen akı miktarları.....	69
Şekil 4.7 : Sitrik asit - RO membranı denemesinde geçen akı miktarları.....	69
Şekil 4.8 : Glikolik asit - NF membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.....	70
Şekil 4.9 : Malik asit - NF membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.....	70
Şekil 4.10 : Sitrik asit - NF membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.....	71
Şekil 4.11 : Formik asit - RO membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.....	71
Şekil 4.12 : Glikolik asit - RO membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.....	72
Şekil 4.13 : Malik asit - RO membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.....	72
Şekil 4.14 : Sitrik asit - RO membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.....	73
Şekil 4.15 : Farklı membran kullanılarak elde edilen akı değerleri.....	74
Şekil 4.16 : Farklı membran kullanılarak elde edilen zenginleşme oranı değerleri.....	74
Şekil 4.17 : Farklı asit türleri ile NF membranı kullanılarak elde edilen akı değerleri..	75
Şekil 4.18 : Farklı asit türleri ile NF membranı kullanılarak elde edilen zenginleşme oranı değerleri.....	76
Şekil 4.19 : Farklı asit türleri ile RO membranı kullanılarak elde edilen akı değerleri.....	76
Şekil 4.20 : Farklı asit türleri ile RO membranı kullanılarak elde edilen zenginleşme oranı değerleri.....	77
Şekil 4.21 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- basınç-zaman cevap yüzeyi grafiği.....	82
Şekil 4.22 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.....	82
Şekil 4.23 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.....	83
Şekil 4.24 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- zaman-basınç kontur grafiği.....	83

Şekil 4.25 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği	83
Şekil 4.26 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği	84
Şekil 4.27 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- basınç-zaman cevap yüzeyi grafiği	85
Şekil 4.28 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği ..	85
Şekil 4.29 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.....	85
Şekil 4.30 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- zaman-basınç kontur grafiği	86
Şekil 4.31 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği	86
Şekil 4.32 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği.....	86
Şekil 4.33 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-akım basınç-zaman cevap yüzeyi grafiği	87
Şekil 4.34 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.....	88
Şekil 4.35 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.....	88
Şekil 4.36 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-zaman-basınç kontur grafiği.....	88
Şekil 4.37 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği	89
Şekil 4.38 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği.....	89
Şekil 4.39 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- basınç-zaman- cevap yüzeyi grafiği	91

Şekil 4.40 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği....	91
Şekil 4.41 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği ...	91
Şekil 4.42 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- zaman-basınç kontur grafiği	92
Şekil 4.43 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği	92
Şekil 4.44 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı- başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği	92
Şekil 4.45 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- basınç-zaman cevap yüzeyi grafiği	93
Şekil 4.46 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği ..	94
Şekil 4.47 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.....	94
Şekil 4.48 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- zaman-basınç kontur grafiği	94
Şekil 4.49 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği	95
Şekil 4.50 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım- başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği.....	95
Şekil 4.51 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı- akım basınç-zaman cevap yüzeyi grafiği	96
Şekil 4.52 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı- basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.....	96
Şekil 4.53 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı- zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.....	97
Şekil 4.54 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı- zaman-basınç kontur grafiği.....	97

Şekil 4.55 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı- başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği	97
Şekil 4.56 :	Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı- başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği	98
Şekil 4.57 :	Asetik asit ve propiyonik asidin RO ve NF membranları kullanılarak yapılan denemelerine ait zenginleşme oranı-zaman grafiği	100
Şekil 4.58 :	Asetik asit ve propiyonik asidin RO ve NF membranları kullanılarak yapılan denemelerine ait akı-zaman grafiği	101
Şekil 4.59 :	Asetik asit ve propiyonik asidin RO ve NF membranları kullanılarak yapılan denemelerine ait seçimlilik grafiği	101
Şekil 4.60 :	NF ve RO membranları ile yapılan karışım denemelerinde asetik asidin %R _{AA} değerleri	105
Şekil 4.61 :	NF ve RO membranları ile yapılan karışım denemelerinde propiyonik asidin %R _{PA} değerleri	106
Şekil 4.62 :	NF membranı ile yapılan karışım denemelerinde elde edilen akı değerleri	106
Şekil 4.63 :	RO membranı ile yapılan karışım denemelerinde elde edilen akı değerleri	107
Şekil 5.1 :	% 5 asetik asit- % 5 propiyonik asit içeren sulu çözelti ile yapılan NF ve RO membranı denemelerine ait permeat akımı değişimi	112
Şekil 5.2 :	% 5 asetik asit- % 5 propiyonik asit içeren sulu çözelti ile yapılan NF ve RO membranı denemelerine ait konsantre akım değişimi	112
Şekil 5.3 :	NF ve RO membranları ile yapılan tüm denemelere ait 30 bar ve 15. dakikadaki akı değerleri	113
Şekil 5.4 :	NF ve RO membranları ile yapılan tüm denemelere ait 30 bar ve 15. dakikadaki zenginleşme oranı değerleri	114
Şekil 5.5 :	%10'luk sitrik asit kullanılarak NF ve RO membranları ile yapılan denemelere ait permeat akımı ve konsantre akım asit konsantrasyonu değerleri	115

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 : Bazı membran türlerinin ayırma prosesleri, çalışma prensipleri ve uygulamaları	6
Tablo 2.2 : Membran üretiminde kullanılan malzemeler ve kullanıldığı alanlar.....	8
Tablo 2.3 : Membran üretiminde kullanılan bazı organik maddelerin yapıları	9
Tablo 2.4 : Farklı akırlar ve karşılık gelen itici güçler arasındaki temel eşitlikler.....	16
Tablo 2.5 : Basınç sürücülü membranların ayırdığı maddelere göre sınıflandırılması.....	17
Tablo 2.6 : Basınç sürücülü membranların özellikleri	18
Tablo 2.7 : Çeşitli sanayi dallarında nanofiltrasyon uygulamaları.....	20
Tablo 2.8 : Giriş sularının TDS değerlerine göre sınıflandırılması.....	23
Tablo 3.1 : Formik asidin bazı fiziksel özellikleri	33
Tablo 3.2 : Asetik asidin bazı fiziksel özellikleri.....	36
Tablo 3.3 : Propiyonik asidin bazı fiziksel özellikleri	39
Tablo 3.4 : Glikolik asidin bazı fiziksel özellikleri.....	41
Tablo 3.5 : Malik asidin bazı fiziksel özellikleri.....	43
Tablo 3.6 : Sitrik asidin bazı fiziksel özellikleri	46
Tablo 3.7 : NF 270 membranının teknik özellikleri.....	48
Tablo 3.8 : XLE membranının teknik özellikleri	48
Tablo 3.9 : Sitrik asidin ağırlıkça %10'luk sulu çözeltisi ile NF membranı kullanılarak yapılan denemelere ait farklı basınçlarda $C_{SA,K}$ ve $C_{SA,T}$ değerleri.....	53
Tablo 4.1 : Glikolik asidin farklı basınçlarda NF membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.....	59
Tablo 4.2 : Malik asidin farklı basınçlarda NF membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi	60
Tablo 4.3 : Sitrik asidin farklı basınçlarda NF membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi	61
Tablo 4.4 : Formik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.....	62
Tablo 4.5 : Glikolik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.....	63

Tablo 4.6 : Malik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi	64
Tablo 4.7 : Sitrik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi	65
Tablo 4.8 : % 5'lik sitrik asidin farklı basınçlarda NF membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.....	78
Tablo 4.9 : % 15'lik sitrik asidin farklı basınçlarda NF membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.....	79
Tablo 4.10 : % 5'lik sitrik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.....	80
Tablo 4.11 : % 15'lik sitrik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.....	80
Tablo 4.12 : Sitrik asit ile NF membranı çalışmaları deney tasarımı.....	81
Tablo 4.13 : Sitrik asit ile RO membranı çalışmaları deney tasarımı	90
Tablo 4.14 : Asetik asidin %10'luk sulu çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen NF ve RO membranı ile yapılan denemelerin sonuçları	99
Tablo 4.15 : Propiyonik asidin %10'luk sulu çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen NF ve RO membranı ile yapılan denemelerin sonuçları	100
Tablo 4.16 : %2.5 asetik asit - %7.5 propiyonik asit karışımı kullanılarak RO ve NF membranı ile yapılan denemelere ait sonuçlar.....	102
Tablo 4.18 : %7.5 asetik asit - %2.5 propiyonik asit karışımı kullanılarak RO ve NF membranı ile yapılan denemelere ait sonuçlar.....	104

SEMBOL LİSTESİ

A_m	: Membranın aktif kesit alanı (m ²)
C_{AA,K}	: Konsantre akımdaki ağırlıkça % asetik asit konsantrasyonu
C_{AA,P}	: Permeat akımındaki ağırlıkça % asetik asit konsantrasyonu
C_b	: Besleme akımı konsantrasyonu (%)
C_{FA,K}	: Konsantre akımdaki ağırlıkça % formik asit konsantrasyonu
C_{FA,P}	: Permeat akımındaki ağırlıkça % formik asit konsantrasyonu
C_{GA,K}	: Konsantre akımdaki ağırlıkça % glikolik asit konsantrasyonu
C_{GA,P}	: Permeat akımındaki ağırlıkça % glikolik asit konsantrasyonu
C_m	: Membran yüzeyinin konsantrasyonu (%)
C_{MA,K}	: Konsantre akımdaki ağırlıkça % malik asit konsantrasyonu
C_{MA,P}	: Permeat akımındaki ağırlıkça % malik asit konsantrasyonu
C_m / C_b	: Konsantrasyon polarizasyonu modülü
C_p	: Permeat akımı konsantrasyonu (%)
C_{PA,K}	: Konsantre akımdaki ağırlıkça % propiyonik asit konsantrasyonu
C_{PA,P}	: Permeat akımındaki ağırlıkça % propiyonik asit konsantrasyonu
C_{SA,K}	: Konsantre akımdaki ağırlıkça % sitrik asit konsantrasyonu
C_{SA,P}	: Permeat akımındaki ağırlıkça % sitrik asit konsantrasyonu
C_{SA,T}	: Tanktaki ağırlıkça % sitrik asit konsantrasyonu
J	: Akı (L / m ² . saat)
MF	: Mikrofiltrasyon
MWCO	: Ayırma Sınırı (Molecular Weight Cut Off)
NF	: Nanofiltrasyon
P	: Basınç (Bar)
R	: Yüzde zenginleşme oranı (%)
RO	: Ters osmoz
R_a	: Adsorpsiyon direnci
R_{AA}	: Asetik asidin yüzde zenginleşme oranı (%)
R_{cp}	: Konsantrasyon polarizasyon direnci
R_g	: Jel tabaka direnci
R_m	: Membran direnci
R_p	: Por tıkanma direnci
R_{PA}	: Propiyonik asidin yüzde zenginleşme oranı (%)
t	: Zaman (dakika veya saat)
UF	: Ultrafiltrasyon
X₁	: Asit başlangıç konsantrasyonunun deneysel tasarımda kodlanmış hali
X₂	: Zamanın deneysel tasarımda kodlanmış hali
X₃	: Basıncın deneysel tasarımda kodlanmış hali

Y_{Konsantre} : Cevap yüzey modelindeki konsantre akıma ait cevap değeri
Y_{Permeat} : Cevap yüzey modelindeki permeat akımına ait cevap değeri
Y_{%R} : Cevap yüzey modelindeki zenginleşme oranı değerlerine ait cevap değeri

ÖZET

ÇEŞİTLİ SENTETİK MEMBRANLARIN KARBOKSİLLİ ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN AYRILMASINDA KULLANIMININ İNCELENMESİ

Kimya endüstrisinde pek çok biyoteknolojik ürün üretilmektedir. Bu ürünlerin üretim aşamaları içerisinde elde edilmeleri kadar buldukları fermentasyon ortamından uzaklaştırılmaları ve saflaştırılmaları da önemli bir yer tutmaktadır. Başta gıda endüstrisi olmak üzere ilaç, kozmetik, deterjan, polimer ve metal sanayilerinden tarıma kadar çok farklı alanlarda hammadde ve katkı maddesi olarak kullanılan karboksilli asitler, kimya sanayiinde en çok kullanılan biyoteknolojik ürünler arasındadır.

Karboksilli asitlerin en yaygın üretim metodlarından biri fermentasyon yöntemidir. Doğal hammaddeler kullanılarak gerçekleştirilen bu prosesin avantajları bulunmakla birlikte ürünler ancak seyreltik sulu çözeltiler olarak elde edilebilmektedir. Bu nedenle üretim sonrasında ürünlerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasına gerek duyulmaktadır. Karboksilli asitlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerine destilasyon, kristalizasyon ve ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma işlemleri kullanılarak yapılan birçok çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışma kapsamında karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden sentetik membranlar kullanılarak ayrılması incelenmiştir. Denemelerde ayrılacak karışım olarak formik, asetik, propiyonik, glikolik, malik ve sitrik asitlerin sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Asit çözeltilerini ayırmak üzere nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) membranları kullanılmıştır. Denemeler 140 cm² aktif yüzey alanına sahip sentetik membranların kullanılabileceği yüksek basınçlı membran sisteminde gerçekleştirilmiştir. Denemeler 10, 20, 30 bar basınçlarda farklı başlangıç asit konsantrasyonları (ağ. %2.5-15) kullanılarak 20 °C'de yapılmıştır. Bu şekilde ilk aşamada tek asitli sulu çözeltiler kullanarak ayırma performansı üzerine basıncın, membran türünün ve asit türünün etkileri incelenmiştir. Cevap yüzey metodu yardımıyla ayırma işlemine ait model denklemler oluşturulmuştur. Daha sonra membran prosesinin karboksilli asit karışımlarını ayırmadaki etkinliğini incelemek üzere, asetik asit ve propiyonik asidin farklı oranlardaki (% 2.5-7.5, % 5-5, % 7.5-2.5) karışımlarını içeren sulu çözeltilerle deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma kapsamında yapılan denemelerden; karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması için genel olarak tek bir membran türünün önerilmesinin mümkün olmadığı anlaşılmıştır. Molekül büyüklükleri yüksek olan asitlerin sudan ayrılmasında veya molekül büyüklükleri birbirinden çok farklı olan asitlerin oluşturduğu karışımlarının ayrılmasında sentetik membranların başarılı bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE USE OF VARIOUS SYNTHETIC MEMBRANES FOR SEPARATION OF CARBOXYLIC ACIDS FROM ITS AQUEOUS SOLUTIONS

Numerous biotechnological products are produced in chemical industry. In the production processes, it is very important removing these products from the fermentation broth and purification as well as obtaining. Carboxylic acids are one of the most common used biotechnological products in chemical industry which are used as raw material or additives in food, pharmaceutical, cosmetics, detergents, polymer, and metal industries and in agriculture.

The most common production method of the carboxylic acids is the fermentation method. Natural raw material used fermentation method has many advantages, however, products can be obtained only as diluted solutions. For this reason, removing products from aqueous solution is required after the production. There are many studies about removing carboxylic acids from aqueous solution using conventional separation processes such as distillation, crystallization and extraction.

Separation of carboxylic acids from aqueous solutions using synthetic membranes has been investigated within the context of this study. Aqueous formic, acetic, propionic, glycolic, malic, and citric acid solutions were prepared in the experiments as mixtures to be separated. Nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes were used for the separation of acid solutions. Experiments were performed in high pressure membrane systems which allows to use synthetic membranes with an active surface area of 140 cm². Experiments were performed by using different initial acid concentrations (2.5-15 % w.) at 10, 20, 30 bar and 20 °C. Thus, the effects of pressure, the type of membrane and the type of acids were analysed on the separation performance by using single acid solutions. Model equations were formed with the help of response surface methodology (RSM). Furthermore, in order to examine the separation performance of membrane processes to separate the carboxylic acid mixtures, experiments were also performed with aqueous solutions of acetic and propionic acid mixtures in different proportion (2.5-7.5 %, 5-5 %, 7.5-2.5 %).

As a result of these studies, it has been understood that there is no way to recommend only one membrane type for the separation of various carboxylic acids from aqueous solutions. It has been also observed that synthetic membranes can be used successfully for the separation of large molecule carboxylic acids from water or mixtures of acids composed of very different molecule sizes.

1. GİRİŞ

Kimya sanayiinde üretimi hedeflenen kimyasalların elde edilmeleri kadar bunların üretim ortamından ayrılmaları ve saflaştırmaları büyük bir önem taşımaktadır. Bunun nedeni kimyasalların genelinin birçok yan ürün ve safsızlıkları da içeren karışımlar halinde bulunmalarındır. Ayrıca oluşan ürünlerin buldukları karışımlardan ayrılıp zenginleştirilmelerinin dışında, yan ürünlerin saflaştırılması ve atıkların geri dönüşümünün gerçekleştirilmesi de kimya sanayii için önemli bir alandır.

Özellikle küresel ısınmanın dünya üzerine etkilerinin daha iyi anlaşılmaya başlandığı günümüzde, atıkların yönetimi ve çevreye duyarlı üretim prosesleri üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Çevreye en az zarar veren prosesler tercih edilmekte ve oluşan atık karışımları mümkün olduğunca zararsız hale getirildikten sonra doğaya salınmaktadır. Aynı zamanda dünya genelinde çevre kirliliğini azaltmaya yönelik kararlarla kimya sanayisinin etkileri kontrol altında tutulmaktadır. Bu durum ayırma ve saflaştırma işlemlerinin öneminin bir kat daha artmasına neden olmuştur[1].

Kimya endüstrisinde ayırma işlemlerinin en çok kullanıldığı ürün grupları arasında yaygın kullanım alanı ve yoğun tüketimleri nedeniyle karboksilli asitler sayılabilir. Karboksilli asitler, başta gıda endüstrisi olmak üzere ilaç, kozmetik, deterjan, polimer ve metal sanayilerinden tarıma kadar çok farklı alanlarda hammadde ve katkı maddesi olarak önemli bir yere sahiptir[2].

Birçok endüstride kullanım alanı bulan karboksilli asitler üretim hacmi açısından da ilk sıralarda yer almaktadır. Karboksilli asitlerin üretiminde, petrokimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen pek çok yöntem ait patentler bulunmaktadır. Petrol ürünlerinin pahalı olması nedeniyle, bu kimyasalların üretimi ve saflaştırılması, bilim adamları için önemi artarak devam eden bir araştırma konusu haline gelmiştir. Ayrıca, kimya endüstrisinin tamamı çevre dostu teknolojilere yönelmekte ve bu çalışmaların sonucunda önümüzdeki dönemlerde karbon ekonomisinin önemli bir etken olacağı düşünülmektedir[3].

Tüm bu nedenlerden dolayı alternatif üretim metotları üzerinde pek çok çalışma yapılmıştır. Bu yöntemlerin arasında bilinen en eski üretim şekli olan fermentasyon prosesi ön plana çıkmaktadır. Ancak son dönemde kimya endüstrisinde de geniş kullanım alanı bulan bu yöntemin en önemli sıkıntısı, istenilen son ürünün ancak % 10 civarında sulu çözeltilerinin elde edilebilmesidir[4]. Ayrıca bazı üretim proseslerinde karboksilli asit içeren atıklar veya yan ürünler oluşmaktadır.

Büyük hacimler içerisindeki az miktarda bulunan bu kimyasalları ayırmak kimya mühendisleri için çok önemli bir araştırma sahası olmuştur. Karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması ile ilgili ekstraksiyon, adsorbsiyon, absorbsiyon, destilasyon başta olmak üzere farklı yöntemler kullanarak çok sayıda bilimsel çalışma yürütülmüştür[2-10].

Karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması konusunda yeni ve gelişmekte olan yöntemler de denenmektedir. Membranla ayırma prosesleri gelişmekte olan prosesler arasında çok önemli bir yere sahip olup, bu konudaki çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır [11-13]. Membran ile ayırma işlemlerinin başlıca avantajları düşük enerji gerektiren, çevre dostu, temiz ve kolay bir proses olmasıdır. Bu avantajları dolayısı ile ekstraksiyon, destilasyon ve iyon değişimi gibi geleneksel yöntemlerin yerini alması düşünülmektedir [14].

Membran prosesleri, Fransız bilim adamı Nollet'in 1748 yılında osmoz olayını keşfiyle membranların keşfine dayanmaktadır. Hiçbir kimyasal katkı ihtiyacı duymaksızın yüksek saflıkta ürünler elde etmeyi sağlayan seçici geçirgen membranlar son dönemde en çok araştırma yapılan konular arasında yer almaktadır. Son 20 yıl içerisinde membran teknolojilerinde yaşanan gelişmeler sayesinde çok sayıda ticari membran üretilmektedir. Bu sayede membran prosesleri birçok sanayi alanında kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde ekonomik oluşları ve verimlilikleri sayesinde öncelikli tercih edilen membran proseslerinin bazı avantajlar şu şekilde gösterilebilir[15].

- Yüksek saflıkta ürün elde etmeye imkan sağlarlar
- Hiçbir kimyasal ilavesi gerektirmezler

- Proseslerinin tasarımları basittir
- Klasik sistemlere göre daha az enerji ihtiyaçları vardır
- Ayrılacak maddelerin kimyasal yapıları veya biçimine etki etmezler
- Kesiksiz çalışabilme imkanı ve otomasyon kolaylığı sağlarlar
- Potansiyel olarak daha düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahiptirler
- Sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmezler

Bazı önemli avantajları sıralanan membran proseslerinin halen gelişmekte bir alan olması dolayısıyla birçok ayırma ve saflaştırma işlemi için uygulama esasları oluşturulmaya çalışılmaktadır. Yüksek saflıkta üretimi başarılan biyoteknolojik ürünlerden olan karboksilli asitlerin, seyreltik sulu ortamlarından aynı kalitede membran prosesleri ile ayrılıp uzaklaştırılmasının kimya endüstrisine önemli katkıları olacağı düşünülmektedir.

Bu nedenle çalışmamızda karboksilli asitlerin sulu ortamlardan ayrılması amacıyla sentetik katı membran sistemlerinin kullanımı incelenmiştir. Çalışma kapsamında “Nanofiltrasyon” ve “Ters osmoz” membranları kullanılmıştır. Karboksilli asit olarak molekül büyüklüğü bakımından en küçük yapıya sahip formik asit ile çalışmalara başlanmıştır. Ayrıca molekül büyüklüğünün ve karbon sayısının membran proseslerinde etkisini inceleyebilmek için glükolik asit, malik asit ve en son sitrik asit çözeltileri ile denemeler yapılmıştır.

Fermentasyon yöntemi ile karboksilli asitlerin üretimi esnasında arzu edilen ana ürün dışında düşük molekül ağırlıklı karboksilli asitler de yan ürün olarak oluşabilmektedir. Bu asitlerin en yaygınları asetik asit ve propiyonik asittir. Söz konusu asit karışımlarının ayrılması da kimya mühendisleri için başlı başına bir araştırma konusu olmuştur. Çalışmamızda bu yan ürün karışımlarının membran proseslerinde ayrılmasını inceleyebilmek için asetik ve propiyonik asitten oluşan karışımlarla da denemeler yapılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. MEMBRANLAR

Membranlar, basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetlerin etkisi ile seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir[16]. Bir membran, homojen veya heterojen, simetrik ya da asimetrik yapılı, katı veya sıvı formda, pozitif, negatif veya nötr yüke sahip olabilir[17].

Dolayısı ile "membran" terimi geniş bir madde ve strüktür çeşitliliği içermektedir ve bir membran daha ziyade ne olduğundan çok, ne yaptığı ile ilgili olarak tarih edilir. Bazı malzemeler membran olmak üzere yapılmış olmamalarına rağmen tipik membran özellikleri göstermektedirler ve gerçekte membrandırlar. Örnek olarak koruyucu kaplamalar veya paketleme (ambalajlama) malzemeleri gösterilebilir. membran olarak işlev gören bütün malzemelerin karakteristik özelliği ortaktır. Bunlar değişik kimyasal örneklerin geçişine çok özel bir tarzda direnç gösterirler[18,19].

Membranlar başta kimya sanayi olmak üzere, gıda, tekstil ve medikal sanayisinin de içinde bulunduğu pek çok alanda teknik ve ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Her geçen gün uygulama alanı artmakta olan membranların geçmişi 250 yıldan daha eskiye dayanmaktadır[20].

2.1.1. Membranların Tarihçesi

Membranların tarihçesi osmotik basıncın etkisinin keşfedilmesine dayanmaktadır. 1748 yılında Fransız bilim adamı Nollet, ağzına hayvan derisi gerilmiş bir şarap fıçısını suyun içine bırakmış ve suyun fıçıya girdiğini ancak şarabın fıçıdan dışarı çıkamadığını görmüştür. Böylece osmoz olayının keşfi gerçekleşmiştir. Bu keşif doğal membranların bulunması anlamına gelmiştir. İlk sentetik membran 1855 yılında Fick tarafından nitroselülozdan yapılmıştır. Sonraki yıllarda pek çok farklı malzemeden farklı

özelliklerde membranların üretimi başarılıdır. Ancak membran yüzeyindeki boşluk boyutuna müdahale ederek 1907 yılında Bechold ultrafiltrasyon membranlarını bulmuştur. İlk ticari membran 1920 yılında Almanya'da üretilmiştir [15,21].

1930 yılında mikro gözenekli membranlar ticari ürün haline getirilmiştir. 1950 yılında, Kaliforniya Üniversitesi'nden Sidney Loeb ve S. Sourirajan ile Florida Üniversitesi'nden Charles Reid, deniz suyunu demineralize etmek amacıyla selüloz asetat membranı ve ters osmozu geliştirmişlerdir. Membranın oldukça kalın olması sebebiyle denemeler istenildiği kadar başarılı olmamıştır. Membran teknolojisiyle ilgili önemli bir başarı da Loeb ve Sourirajan'ın ilk "anizotrop = asimetric membranı, üretmesiyle kazanılmıştır[22].

2.1.2. Membranların Sınıflandırılması

Membranlar çok farklı kimyasal doğaya sahip olmaları, farklı üretim metodları ile üretilibilmeleri ve çok farklı alanlarda kullanılmaları dolayısıyla, sınıflandırmaları kolay değildir. Ancak birkaç farklı yönden sınıflamak gerekirse[23,24];

- Özelliklerine göre;
 - a) Doğal
 - b) Sentetik
- Uygulanma şekillerine göre;
 - a) Gaz faz ayırma
 - b) Gaz-sıvı ayırma
 - c) Sıvı-sıvı ayırma

Membranlar yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [1,15]:

- Mikrogözenekli Membranlar
 - a) Sinterlenmiş membranlar
 - b) Gerilmiş membranlar
 - c) Kapiler gözenekli membranlar
 - d) Faz inversiyon membranları
- Homojen Membranlar
 - a) Homojen polimer membranlar

- b) Homojen cam ve metal membranlar
- c) Sıvı membranlar
- d) İyon deęiřtirici membranlar
- Asimetrik Membranlar
 - a) İntegral asimetrik membranlar
- Elektriksel Yüklü Membranlar

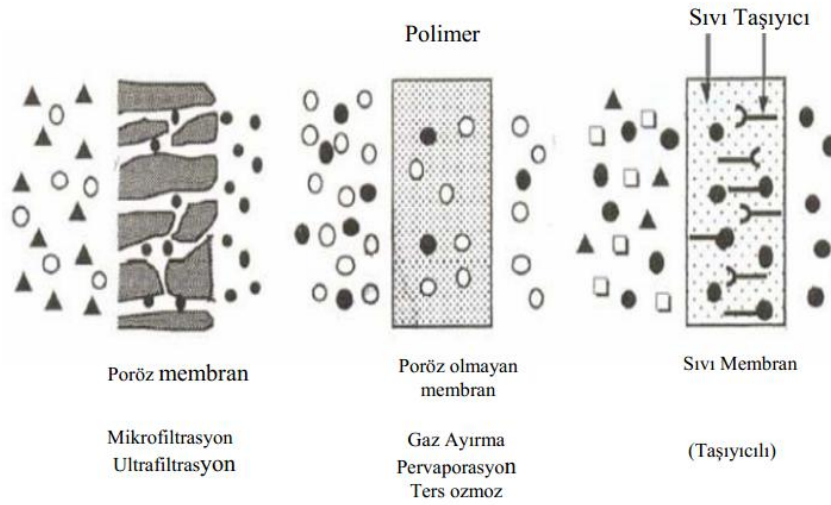
Tablo 2.1'de farklı açılardan sınıflandırılması yapılan membranların ayırma prosesleri, çalışma prensipleri ve uygulamaları sunulmuştur[14].

Tablo 2.1 : Bazı membran türlerinin ayırma prosesleri, çalışma prensipleri ve uygulamaları[14].

Ayırma Prosesi	Membran Tipi	İtici Güç	Ayırma yöntemi	Uygulama bölgesi
Mikrofiltrasyon	0.1-10 mikrometre gözenek çapına sahip simetrik mikro gözenekli membran	0.1-1 bar hidrostatik basınç farkı	Gözenek çapı ve absorpsiyondan ileri gelen eleme mekanizması	Steril süzme, Berraklaştırma
Ultrafiltrasyon	0.1-10 nanometre gözenek çapına sahip asimetrik mikro gözenekli membran	0.5-5 bar hidrostatik basınç farkı	Eleme mekanizması	Makromoleküller çözeltilerin ayrılması
Ters osmoz	Asimetrik deri tipi membran	20-100 bar hidrostatik basınç farkı	Çözelti difüzyon mekanizması	Çözeltilerden tuz ve mirosolutelerin ayrılması
Dializ	0.1-10 nanometre gözenek çapına sahip simetrik mikro gözenekli membran	Konsantrasyon dercelenmesi	Serbest konveksiyon tabakasındaki difüzyon	Makromoleküller çözeltilerden tuz ve mikrosoltelerin ayrılması
Elektrodializ	Katyon ve anyon değişim membranları	Elektriksel potansiyel derecelenmesi	Taneciklerin elektriksel yükü ve boyutu	İyonik çözeltilerin tuzlardan ayrılması
Gaz ayırma	Homojen ve gözenekli polimer	Hidrostatik basınç,konsantrasyon derecelenmesi	Çözünürlük, difüzyon	Gaz karışımlarında n ayırma

2.1.3. Membranların Üretimi

Membran üretiminde çok sayıda alternatif üretim tekniği mevcuttur. Bu tekniklerin çeşidi istenen membranın yapısına ve kullanılan malzemeye bağlı olarak değişim gösterir. Membranları yapılarına ve ayırma prensiplerine göre aşağıdaki üç grupta sınıflamak mümkündür. Ayrıca bu grubun şematik gösterimi Şekil 2.1 de sunulmuştur[1].



Şekil 2.1 : Yapı ve ayırma prensiplerine göre membran prosesleri[1].

2.1.3.1. Membranların Üretiminde Kullanılan Malzemeler

Membranlar kimyasal yapılarına göre organik ve anorganik olmak üzere sınıflanabilir. Her iki sınıfın üretimi içinde çok sayıda madde kullanılabilir. Genel olarak anorganik membranlar için seramik, cam ve metal sayılabilir. Organikler membranlar için ise ana malzeme polimerlerdir. Bu membranların üretimi için 100'ün üzerinde polimer madde kullanılabilir. Ancak membran ömrü ve proses şartları göz önünde bulundurularak belli sayıda madde ticarileşen membranların üretiminde kullanılmaktadır. Tablo 2.2'de bazı ticari membranların üretildiği maddeler kullanıldığı alanlarla birlikte verilmiştir[15-26].

Tablo 2.2 : Membran üretiminde kullanılan malzemeler ve kullanıldığı alanlar[1].

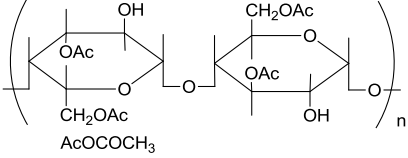
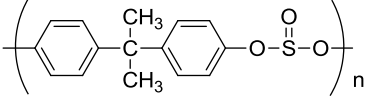
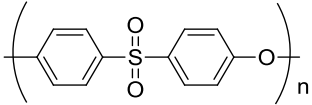
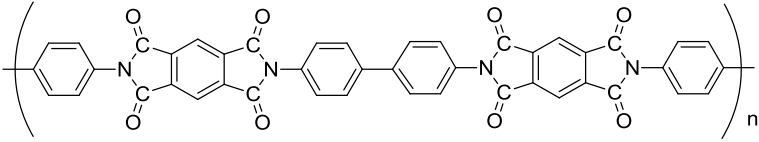
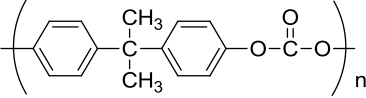
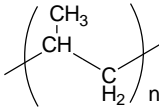
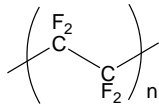
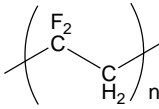
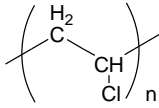
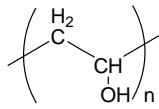
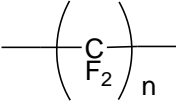
Malzeme	Uygulama Alanı			
	Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon	Nanofiltrasyon	Ters Osmoz
Alumina	+			
Selüloz Asetat	+			
Selüloz Nitrat	+			
Poliamid, alifatik (Naylon)	+			
Polikarbonat	+			
Polyester	+			
Polipropilen	+			
Politetrafloroetilen (PTFE)	+			
Polivinilklorür (PVC)	+			
Sinterlenmiş paslanmaz çelik	+			
Selüloz	+	+		
Seramik bileşikleri	+	+		
Poliakrilonitril (PAN)	+	+		
Polivinil alkol (PVA)	+	+		
Polisülfon (PS)	+	+	+	+
Polietersülfon (PES)	+	+	+	+
Selüloz asetat (CA)	+	+	+	+
Selüloztriasetat (CTA)	+	+	+	+
Poliamid (PA)	+	+	+	+
CA ve CTA karışımı	+	+	+	+

Üretim aşamasında çok sayıda farklı kimyasal madde kullanılması membranlarında birbirlerinden çok farklı özelliklere sahip olmalarını sağlamaktadır. Kullanılacakları proseslerde ihtiyaçlara göre öne çıkan özellikleri değerlendirilerek seçimleri yapılmaktadır. Organik maddeler kullanılarak yapılan sentetik membraların farklı özelliklerinden örnekler vermek gerekirse;

Selüloz asetat membranlar hidrofilik yapıları sayesinde daha geç kirlenmektedir. Polisülfon ve polietersülfon membranlar diğerlerine göre daha yüksek sıcaklıklara (75-125 °C) dayanabilmektedir. Poliamid membranlar kullanıldığında daha yüksek seçicilik

elde edilebilmektedir. Şekil 2.2'de membran üretiminde kullanılan bazı organik maddelerin kimyasal yapıları verilmektedir[25,18].

Tablo 2.3 : Membran üretiminde kullanılan bazı organik maddelerin yapıları[1].

Selüloz Asetat (CA)	
Polisülfon (PS)	
Polietersülfon (PES)	
Poliamid (PA)	
Polikarbonat (PC)	
Polipropilen (PP)	
Politetrafloroetilen (PTFE)	
Poliviniliden Florür (PVDF)	
Polivinil Klorür (PVC)	
Polivinil Alkol (PVA)	
Teflon	

2.1.3.2. Membranların Üretim Teknikleri

Sentetik membranların üretimi için kullanılan birkaç temel üretim tekniği vardır. Bunlar sentetik membranların üretiminde yoğun olarak kullanılmakla birlikte anorganik membranların üretiminde de kullanılabilir.

Bu üretim tekniklerini aşağıdaki gibi sınıflamak mümkündür[15,25-29].

- Sinterleme (sintering)
- Gerdirme (stretching)
- Yörüngeli aşındırma (track-etch)
- Faz dönüşüm (Phase inversion)
- Sol-jel (sol-gel)
- Buhar çökeltme (Vapor deposition)
- Çözelti kaplama (Solution coating)

Bu metotlardan sinterleme, hem organik hem inorganik malzemelerden membran üretimine imkan verir. Katı toz haldeki maddeleri sıkıştırarak membran haline getirildiği bir üretim metodudur. 0.1-10 µm gözenek boyutuna sahip membranlar üretilmektedir.

Gerdirme prosesinde polimer kökenli malzemeler kullanılmaktadır. Politetrafloroetilen, polipropilen ve polietilen gibi yarı kristalin polimerik maddeler yaygın olarak kullanılır. Minimum 0.1 µm maksimum 3µm gözenek boyutunda membranlar üretilmektedir.

iz oyma (track-etch) metodunun en yaygın kullanımı polikarbonat membranların üretimidir. 0.02 µm-10 µm aralığında düşük yüzey porozitesine sahip membranlar üretilmektedir[14].

Faz dönüşüm tekniği en fazla ticari membranın üretiminin yapıldığı üretim tekniğidir. Bu yöntemde membranlar sıvı fazdaki polimer malzemelerin kontrollü bir şekilde katılaştırılması ile üretilir. Katılaştırma öncesinde polimer yoğunluğu fazla olan sıvı faz bir diğer sıvı karışımı içerisinde çözülür. Daha sonra polimer içeriği düzgün yapılı bir polimer matris oluşturmak üzere kontrollü bir şekilde katılaştırılır. Birkaç çeşit

uygulama yöntemi bulunan bu metot sayesinde çok farklı morfolojiye sahip membranlar üretilebilmektedir. Gözeneksiz membran üretimine de imkan sağlar[15].

2.2. MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

Son 20 yıl içerisinde membran teknolojilerinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu sayede pek çok sanayi dalında farklı membran prosesleri kullanım alanı bulmuştur. Diğer ayırma işlemleriyle kıyaslandıklarında, ekonomikliği ve uygulama kolaylığı nedeniyle günümüzde birçok karışımın ayrılmasında membran prosesler tercih edilmektedir. Bu ayırma işlemleri, karışım içerisindeki çözünmüş maddelerin ayrılması ve tutulması istenen maddelerin uzaklaştırılması olarak iki ana sınıfta toplanmaktadır[14].

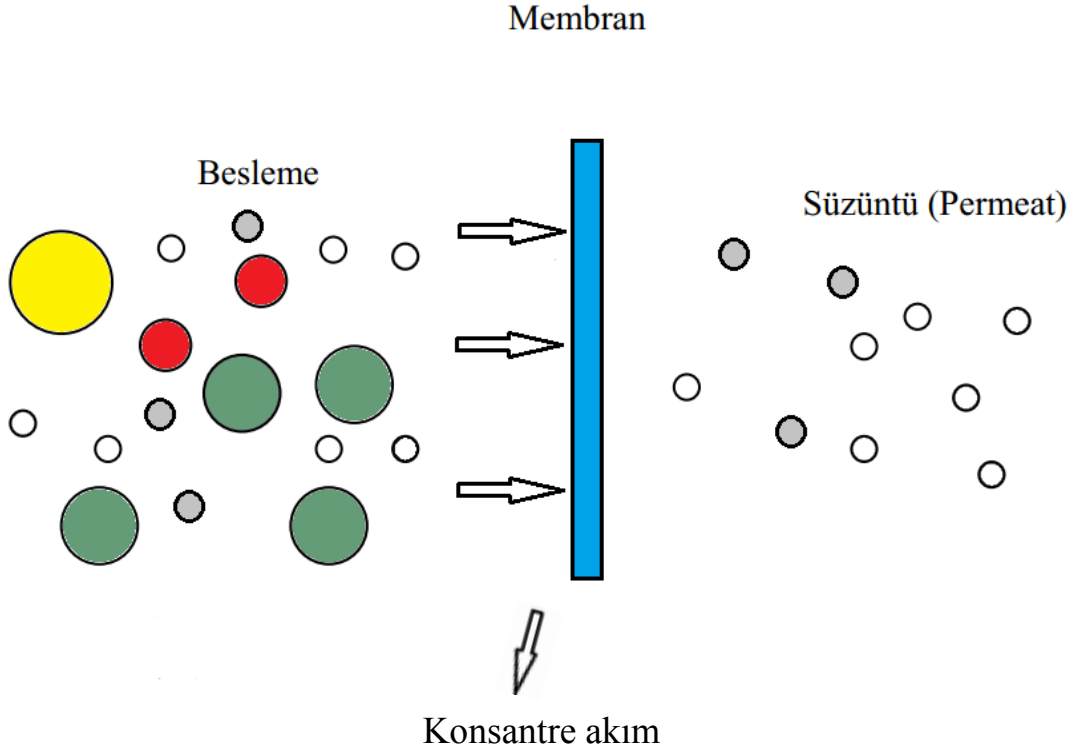
Membranlar genel olarak; sıvılardan büyük ölçekli moleküllerin ve kolloidlerin ayrılmasında, sıvılardan ve gazlardan mikro ölçekli partiküllerin filtrasyonunda, iyonik türlerin ayrılmasında, sıvılardan askıda veya çözünmüş haldeki maddelerin ayrılmasında ve konsantre çözeltiler elde etmek amacıyla kullanılmaktadır[1].

2.2.1. Membranların Ayırma Mekanizmaları

Membranlarla ayırma işlemlerinin temel mantığı, membran üzerine itici bir gücün etkisi altında gönderilen karışımın membranı geçebilen ve geçemeyen olmak üzere iki faza ayrılmasıdır[15,26]. Membran proseslerde itici güçler konsantrasyon farkı, basınç farkı, sıcaklık farkı ve elektriksel potansiyel farkı olarak temel dört grupta toplanabilir. Şekil 2.2’de gözenekli katı bir membran kullanılarak yapılan ayırma işlemi üzerinde bu akımların şematik gösterimi sunulmuştur.

Burada;

- ❖ Ayrılması istenen karışıma “besleme”
- ❖ Membranı geçebilen faza “permeat” veya “süzüntü”
- ❖ Membranı geçemeyerek geri dönen faza “konsentrat” veya “konsantre akım” denilmektedir.



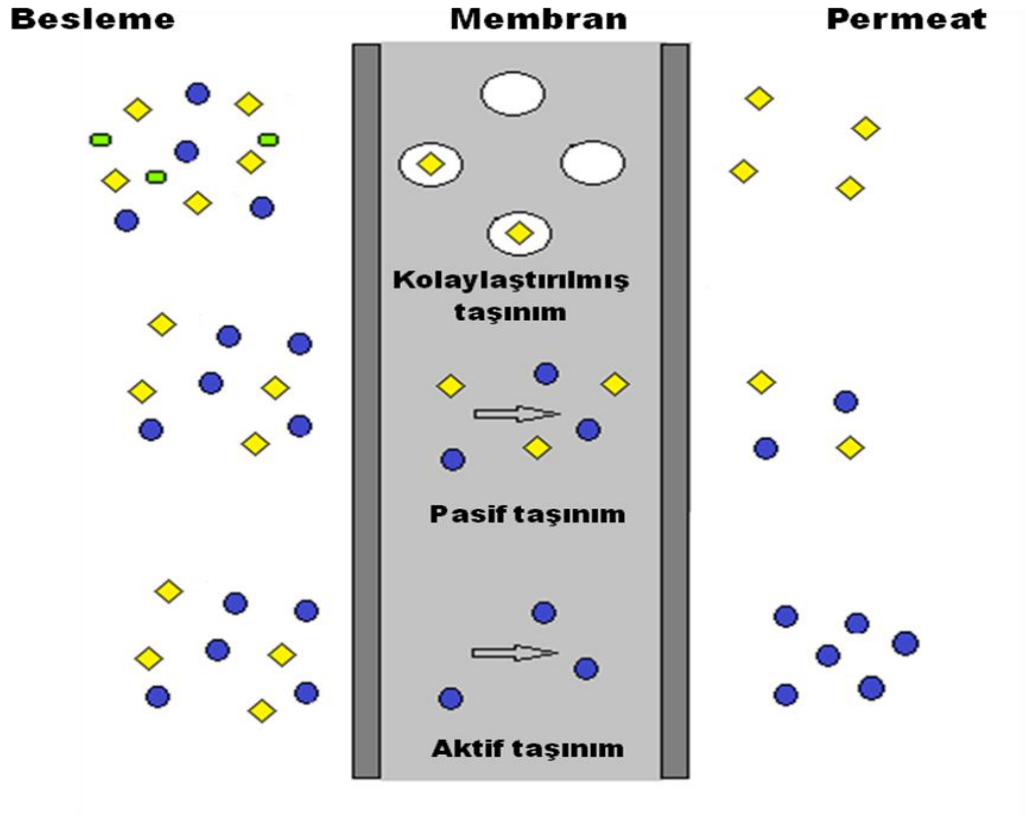
Şekil 2.2 : Membranla ayırma işlemlerindeki akımların şematik gösterimi[15].

2.2.1.1. Kütle Transferi Mekanizmaları

Membran proseslerinde ayırma kimyasal karışımların membran ara fazından geçişteki taşınım hızlarının bir sonucudur. Taşınım hızı bireysel olarak maddenin üzerine etki eden itici güç, maddelerin mobiliteleri ve fazlar arasındaki konsantrasyon farkı tarafından tayin edilir[14].

Çözünen maddelerin fazlar arasındaki mobilitesi ve konsantrasyonu verilen bir itici güç tarafından ortaya konan akının büyüklüğünü tayin eder. Mobilite birincil olarak çözünen molekülün büyüklüğü ve fazlar arası malzemenin fiziksel strüktürü tarafından tayin edilir. Çözünen maddelerin fazlar arasındaki konsantrasyonu da çözünen madde ve membranın kimyasal yapısının uyumu tarafından tayin edilir[14,15].

Membranla ayırma proseslerinde kütle Şekil 2.3'de gösterildiği gibi üç temel taşınım şekli vardır. En basit form "pasif taşınım" diye adlandırılır. Burada membran bütün komponentlerin taşınımının gerçekleştiği fiziksel bir engel olarak görev yapar.



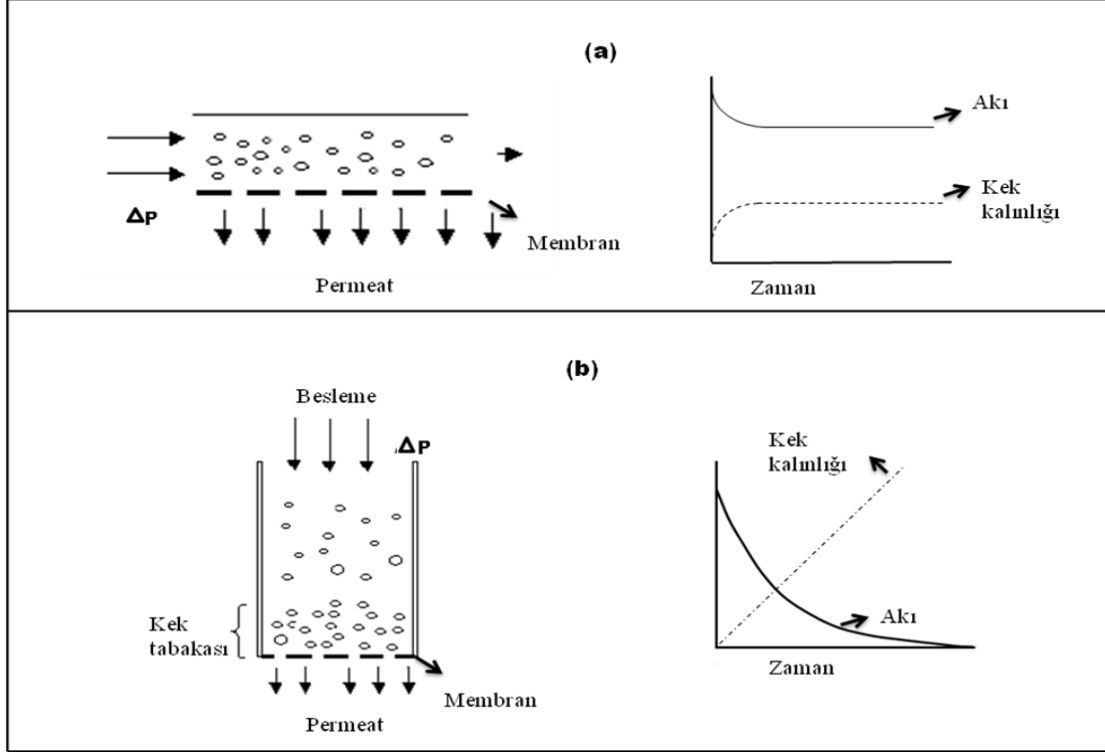
Şekil 2.3 : Membranlardaki kütle transfer mekanizmaları[15].

"Kolaylaştırılmış taşınım" olarak isimlendirilmiş bulunan türde ise farklı maddeler membran fazında spesifik bir taşıyıcı ile permeat fazına geçirilebilir. Burada çeşitli maddelerin taşınımı için itici güç yine bunların kimyasal potansiyel derecelenmesidir. Bundan dolayı kolaylaştırılmış taşınım pasif taşınımın sadece bir tür için yüksek seçimli halidir. "Aktif taşınım" ise bunlardan tamamen farklıdır. Burada maddelerin elektrokimyasal derecelenmesine zıt yönde taşınım yaşanmaktadır. Bu tür taşınım mekanizmasında konsantrasyon dengeye gelse bile taşınım devam edebilmektedir. Ancak enerji gereksinimi bulunmaktadır.

2.2.1.2. Akış Mekanizmaları

Membran proseslerde besleme akımı, yatay (çapraz) ve dikey akım olmak üzere iki çeşit olabilir. Yatay akımda; besleme çözeltisi membran ünitesi içerisine yatay olarak membrana paralel şekilde akar ve membranı geçemeyen akım tekrar besleme tankına yollar. Bu tür akımla yapılan filtrasyona çapraz akış filtrasyonu denilmektedir. Dikey akımda ise geri besleme olmaz, bütün besleme membrana dik olarak üniteye alınır ve iki

faz halinde farklı noktalarda biriktirilir. Çapraz akış kullanılarak yapılan membran proseslerine ise klasik filtrasyon denilmektedir[25,27]. Bu iki filtrasyon meknizmasına ait şematik gösterim Şekil 2.4'te sunulmuştur.



Şekil 2.4 : Çapraz akış ve klasik filtrasyona ait akı azalması ve kek tabakası oluşumunun şematik gösterimi (a) çapraz akış filtrasyonu (b) klasik filtrasyon[1-15].

Klasik filtrasyon uygulamalarında,

- Giderek kek oluşumu artar ve direnç oluşur
- Permeat akısında zamanla azalma meydana gelir
- Geri yıkama ihtiyacından dolayı sistem kesikli çalıştırılır

Klasik filtrasyondaki bu sıkıntılardan dolayı çapraz akış filtrasyonu daha çok tercih edilmektedir. Çapraz akış filtrasyonunda benzer konularda aşağıdaki gibi davranış gözlenir[1]:

Çapraz akış filtrasyonu uygulamalarında,

- Kontrolsüz bir kek oluşumu söz konusu değildir. Kek tabakası oluşumu çalışma esnasında kontrol altında tutulur
- Daha yüksek akı değerleri elde edilebilir

- Sistem kesinti olmaksızın daha uzun süreler çalıştırılabilir

2.2.2. Membranların Çalışma Prensipleri

Ayırma işlemi membran proseslerinde bir sürücü kuvvetin etkisi altında gerçekleşmektedir. Bu kuvvetler; basınç farkı, konsantrasyon farkı, sıcaklık farkı ve elektiriksel potansiyel farkı olarak sıralanabilir. Membranlarla yapılan ayırma işlemi, membranın hem kimyasal hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve maruz kaldığı itici gücün etkisiyle oluşan faz ayrımı olarak açıklanmaktadır[29-32].

Çeşitli membran prosesleri etkin itici güçlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır;

- Basınç farkına göre;
 - Mikrofiltrasyon
 - Ultrafiltrasyon
 - Nanofiltrasyon
 - Ters osmoz
- Konsantrasyon farkına göre;
 - Pervaporasyon
 - Gaz ayırma
 - Diyaliz
 - Buhar geçişi
- Sıcaklık farkına göre;
 - Membran destilasyonu
 - Termo-osmoz
- Elektriksel potansiyel farkına göre;
 - Elektrodializ

Taşınım prosesinin kendisi bir dengesizlik prosesidir. Geleneksel olarak taşınım mekanizmaları itici güçlerine göre çok temel denklemlerle ifade edilmektedir. Örneğin “Fick kanunu” madde akışı ve konsantrasyon derecelenmesi arasındaki ilişkiyi ifade

eder, orantı sabiti ise difüzyon katsayısıdır. “Ohm kanunu” bir elektrik akımı ve elektriksel potansiyel derecelenmesi arasındaki ilişkiyi ifade eder ve burada “Fourier kanunu” ısı taşınımı ile bir temperatur derecelenmesi arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. Temel dört itici güç ve bunlara karşılık gelen denklemler Tablo 2.4'de sunulmuştur.

Bazı membran proseslerindeki itici güçler yeni etkiler doğuracak şekilde birbirine etki ederler. Böylece bir membran boyunca olan konsantrasyon derecelenmesi kütle taşınımından başka, belirli şartlar altında bir hidrostatik basınç farkının meydana gelmesine sebep olan “osmos” olarak adlandırılan doğal olayın meydana gelmesine sebep olabilir. Başka bir örnekte bir temperatur derecelenmesinin sadece ısı akışına değil, fakat aynı zamanda madde akışına sebep olmasıdır. Bu prosesde “termodifüzyon” veya “termo osmoz” olarak adlandırılır. Bir kütle akımının temperatur derecelenmesine sebep olduğu zıt proses "dufour etkisi" olarak bilinir. Sık sık akılar ve sürükleyici güçler çiftleşir ve bir komponentin akışı diğerinin akışına sebep olur [14,15].

Tablo 2.4 : Farklı akılar ve karşılık gelen itici güçler arasındaki temel eşitlikler[14].

Temel eşitlik	Akı	İtici güç	Orantılılık sabiti
Fick kanunu	Kütle	Konsantrasyon farkı	Difüzyon katsayısı
Ohm kanunu	Elektrik	Elektriksel potansiyel farkı	Elektriksel direnç
Fourier kanunu	Isı	Temperatür farkı	Isı kondüktivitesi
Hagen Poiseuille kanunu	Hacim	Basınç farkı	Hidrodinamik permeabilite

2.2.3. Basınç İtici Güçlü Membranlar

Günümüz endüstrisinde basınç sürücülü gözenekli membranlar en yaygın kullanım alanı bulan proseslerdir. Bu membranlar gözenek boyutuna göre Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters osmoz (RO) olarak dört grupta sıralanabilir[33,34]. basınç sürücülü membran proseslerinin ayırdığı maddelere göre sınıflandırıldığı bir şema Tablo 2.5'te ve bu proseslerin bazı temel özellikleri Tablo 2.6'da verilmiştir.

Mikron	Angström	Molekül Ağırlığı	Madde Türü	Filtrasyon Tekniği
1000	10^7			
100	10^6		Kum	Klasik Filtrasyon
10	10^5		Maya	
1.0	10^4		Pigment	Mikrofiltrasyon
0.1	1000	500,000	Karbon Siyah	
0.01	100	20,000	Pirojen	Ultrafiltrasyon
0.001	10	5,000	Tuz çözeltisi	
		100	Metal İyonu	Ters Osmoz & Nanofiltrasyon
		200	Virüs	
		5,000	Kolloidal Silika	
		20,000	Albumin	
		100,000	Şeker	
		500,000	Bakteri	
			Polen	
			Kömür Tozu	

Tablo 2.5 : Basınç sürücülü membranların ayırdığı maddelere göre sınıflandırılması.

Tablo 2.6 : Basınç sürücülü membranların özellikleri[1].

Membran Prosesi	Ayırma Büyüklüğü	Çalışma Basıncı (Bar)	Ayırma Mekanizması	Akı
Mikrofiltrasyon	0.05-10 μm (mikro partiküller)	0-2	Eleme	Yüksek
Ultrafiltrasyon	1-100 nm (makro moleküller)	1-10	Eleme	Yüksek
Nanofiltrasyon	0.5-5 nm (moleküller)	5-30	Çözünme-Difüzyon	Orta
Ters osmoz	< 1 nm (moleküller)	10-100	Çözünme-Difüzyon	Düşük

2.2.3.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon (MF) bilinen en eski membran prosesidir. Adını μm boyutlarında partikül içeren karışımları ayırmakta kullanılmasından alır. MF membranları 0.1-1 μm aralığında gözenek çapına sahiptir. Ayırma işlemi bu membranlarda eleme mekanizması ile gerçekleşir. Ultrafiltrasyon membranları ile konvensiyonel filtreler arasında yer alırlar[15,35].

Membran dirençleri düşük olduğu için, düşük basınç farkları ile çalışma imkanı verirler. 0-2 bar basınçlar arasında çalıştırılırlar. MF membranlarında yaşanan en yaygın problem zamanla akıda meydana gelen azalmadır. Bunun sebebi membran yüzeyinde ve gözeneklerin içlerinde ayrılmak istenen karışımı oluşturan maddelerin birikmesidir. Bu durum farklı membran temizleme yöntemleri ile engellenmekte veya membran değiştirilerek aşılmaktadır[36,37].

MF membranların üretiminde Polipropilen (PP), politetrafluoroetilen (PTFE) ve polikarbonat malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun dışında son yıllarda anorganik membranlara da yoğun ilgi gösterilmiştir. Anorganik malzemeler, yüksek kimyasal ve termik dayanımları nedeniyle tercih edilmektedir. Bu membranlarda seramik, alüminyum, çelik ve elyaf destekli karbon malzemeler kullanılmaktadır[15,38].

2.2.3.2. Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon membranları 1-100 nm aralığındaki katı ve büyük moleküllü maddelerin ayrılmasında kullanılırlar. Ultrafiltrasyonda ayrılacak maddelerin büyüklükleri genellikle bilinmediği için burada karakteristik ayırma büyüklüğü olarak molekül ağırlığı kullanılır. Bir membran filtrasyonunda moleküllerin %90-95 oranında tutulduğu molekül ağırlığı “MWCO (Molecular Weight Cut Off) = Ayırma sınırı” olarak tanımlanır. Ancak bu ölçü ayırma işlemi için kesin bir sınır olarak algılanmamalıdır. UF prosesleri 1-10 bar basınç aralığında çalıştırılırlar. MF membranlarına benzer malzemelerle porlu membranlar olarak üretilirler. Ancak bu membranlar çift tabakalıdır. Üst tabaka esas işin yapıldığı, ayırmanın gerçekleştiği kısımdır. Alt tabaka ise bu membranı taşıyan destek tabakasıdır[18,39].

UF membranları; tekstil endüstrisinde boyarmadde geri kazanımında ve atık sularının arıtılmasında[40,41], kimya sanayiinde bazı büyük moleküllerin ayrılmasında[42], kağıt endüstrisinde atık suların arıtılmasında[43,44], metal ve deri endüstrisinde yağ emülsiyonlarının konsantre edilmesi ve atık su geri kazanımında kullanılmaktadır[45-48].

2.2.3.3. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon (NF) membranları 1970’li yıllarda üretilmeye başlanmıştır. En yaygın kullanımı sulardan düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin ayrılmasıdır. Tek değerlikli tuzların büyük bir kısmını da bu prosesle tutmak mümkündür. 0.5-5 nm ve MWCO değeri 200-1000 Da arasında olan maddeleri ayırmada kullanılabilir. MF ve UF membranlarına göre daha yüksek basınç gereksinimleri vardır. Bu membranlar 5-30 bar basınç aralığında çalıştırılırlar. Ters osmoz membranlarına göre daha düşük basınç ile çalıştırılmaları ve yüksek akı sağlamaları nedeniyle uygun oldukları durumlarda öncelikli tercih edilirler. Tablo 2.7’de bazı sanayi dallarında NF membranları ile yapılan örnek uygulamalar sunulmuştur[49].

NF membranlarındaki ayırma mekanizması, ters osmoz gibi çözünme – difüzyon modeline göre gerçekleştirilmektedir [1].

Nanofiltrasyon membranların diğer türlerden ayıran önemli özelliklerinden biriside iyon seçici olmalarıdır. İki değerlikli sülfat ve karbonat gibi iyonlar büyük oranda membran tarafından tutulur. Fakat bir değerlikli iyonların çoğunlukla membran fazı geçtiği görülmektedir.

Tablo 2.7 : Çeşitli sanayi dallarında nanofiltrasyon uygulamaları[50].

Sanayi Dalı	Uygulama
Gıda	Şeker endüstrisinde demineralizasyon[51] Fermentasyon ortamından ürün saflaştırma[52] Çiçek yağının solventlerden uzaklaştırılması[53] Peynir altı sularının geri dönüşümü[54,55]
Tekstil	Atık su kontrolü [56,57] Organik asitlerin geri kazanımı[58,59] Amino asitlerin ayrılması [60] Kullanım ve atık sulardan tuz giderimi[61-64]
Kimya	Ağartıcı kimyasalların geri dönüşümü[64-66] NaOH ve klorin üretiminde sülfat giderimi[67-69], Proses gazlarından CO ₂ giderimi[70] Bromid üretimi [71]
Metal	Asit çözeltilerinden ağır metal giderimi[72-74] Atık sulardan metal sülfat giderimi[75] Makine durulama sularının temizlenmesi[76] Nikel uzaklaştırma[77]
Su üretimi	Sertlik giderme[78,79] Doğal organik maddelerin giderilmesi[80-84] Pestisitlerin uzaklaştırılması[85-88] Ağır metallerin uzaklaştırılması[89,90]

Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçip geçemeyeceği anyonun değerliğine bağlı olarak değişim gösterir. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır [18]:

Kasyonlar : H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺

Anyonlar : NO₃⁻, Cl⁻, OH⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻

Nanofiltrasyon membranlarının bu seçiciliği, membrandaki negatif yük gruplarından kaynaklanmaktadır. Bunlar elektrostatik etkileşimlerle çok değerlikli anyonların membrandan geçişini engellemektedirler. Buradaki yük gruplarına örnek olarak COOH^- veya SO_3H^- verilebilir. Membran üretiminde yük membran polimeri kimyasal işlemlere sokularak, yüklü bir polimer ilave edilerek veya yüklü bir monomer polimerize edilerek oluşturulabilir[1].

İyon seçiciliği dolayısıyla NF membranları kullanılarak yapılan tuz giderme işlemlerinde ilginç etkiler gözlenebilmektedir. Bir ve çok değerlikli anyonları içeren çözeltilerin tuz gideriminde NF membranları kullanarak yapılan bir işlemi örnek olarak vermek gerekirse: NaCl çözeltisindeki sodyum ve klorürün nanofiltrasyon membranı ile tutulacağı bir ayırma işleminde ortama kademeli olarak Na_2SO_4 ilave edildiğinde ortamda üç farklı iyon bulunmaktadır (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}). Sodyum sülfat ilavesi ile iki değerlikli sülfat konsantrasyonu arttıkça, bir değerlikli klorür iyonu tutulma oranı düşmeye başlamaktadır. Yani klorür, daha büyük oranlarda membrandan geçmeye başlıyor. Hatta tutma oranı negatif (eksi) değerler alabilmektedir. Yani süzüntüdeki klorür konsantrasyonu, besleme akımındaki konsantrasyonun da üzerine çıkmaktadır. Bu olaya “Donnan Etkisi” adı verilmektedir. Suların yumuşatılması ve çözeltilerden tuzların giderilmesi gibi proseslerde anyonların geçişi hızlanacağı için Donnan Etkisi önemli yararlar sağlamaktadır ve tercih edilen bir durum olmaktadır [1,18].

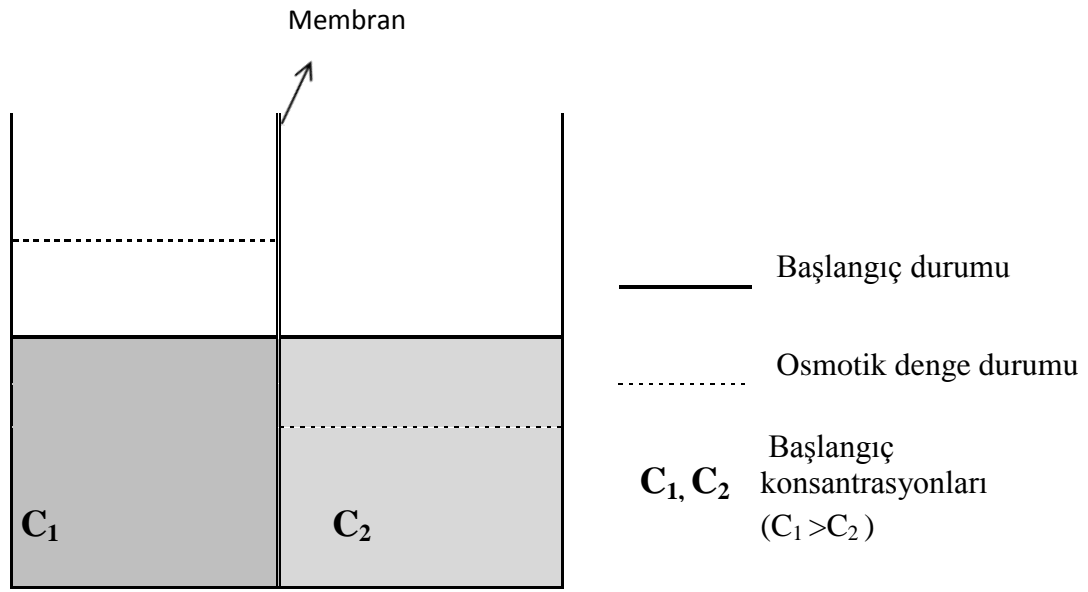
2.2.3.4. Ters Osmoz (RO)

Osmoz ve ters osmoz terminolojisi çok eskilere dayanmaktadır. Ancak çalışmaları 1748 yılında Fransız bilim adamı Nollet ile başlamış ve sonraki iki yüzyıl içerisinde daha da yaygınlaşmıştır. Buna rağmen Ters osmoz (RO) sistemlerinin ayırma işlemlerinde kullanımını nispeten yeni bir teknolojidir. 1950 yılında Reid selüloz asetat membranlarını kullanarak sulardan tuz giderimini başarmıştır[86]. Sonrasında Loeb ve Sorriajan asimetric selüloz membranlarını keşfetmiş, bu gelişme RO membranlarının daha yaygın bir kullanım alanı bulmasını sağlamıştır[92,93].

Ters osmoz olayını anlayabilmek için öncelikle doğada pek çok örneği bulunan osmoz olayının anlaşılması gerekir. Farklı konsantrasyona sahip iki sulu çözeltinin bir kap içerisinde yarı geçirgen bir bariyer ile ayrıldığı durumda, su konsantrasyonu düşük

çözeltiden yüksek olan tarafa bir konsantrasyon dengesi oluşturmak üzere geçmeye başlar. Bu arada başlangıçta eşit olan sıvı seviyeleri de değişir. Şekil 2.5'te bu durum şematik olarak gösterilmiştir.

Sistem dengeye geldiğinde meydana gelen basınç farkı çözeltinin saf çözücüye karşı osmotik basıncına denk gelir. İşte meydana gelen bu osmotik basıncı yenecek şekilde bir basınç uygulanarak çalıştırılan proseslere “ters osmoz” adı verilmektedir[1,21].



Şekil 2.5 : Osmoz Prensi.

Ters osmoz membranları ile çalıştırılan proseslerde basınç sayesinde düşük molekül ağırlığına sahip çözücüler (genellikle su) konsantre taraftan seyreltik tarafa geçirilirler. Ters osmoz membranları bütün çözülmüş organik ve anorganik maddeleri ayırabilirler. Bu proseslerde 10-100 bar arasında yüksek basınçlara ihtiyaç duyulmaktadır. Son dönemde yapılan çalışmalarla besleme çözeltisine de bağlı olarak çalışma basıncı 7 bar'a kadar düşürülen ters osmoz membranları üretilmektedir[94].

Ters osmoz membranları buhar kazanlarına besi suyu hazırlamada yoğun olarak kullanılmaktadır[95,96]. Ham su veya klasik su yumuşatma yöntemleri ile hazırlanan su kullanan buhar kazanlarında suyun içeriğinde yüksek miktarda mineral bulunmaktadır. Bu durum buhar kazanlarında verim düşüşüne ve yüksek miktarda ısı ve kimyasal

kaybına neden olmaktadır. Ters osmoz sistemleri ile ön işlem görmüş sistemler işletmenin ekonomisini önemli ölçüde etkilemektedir.

Ters osmoz sistemlerinin kullanıldığı en önemli alanlardan birisi de içme suyu arıtımıdır. İçme suyu kalitesi uluslar arası standartlarla belirlenmiş ve bu ölçütler birçok ülkede kabul edilmiştir. EPA'da (Environmental Protection Agency of USA) olduğu gibi Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) içme suyu standardında, müsaade edilen en yüksek toplam çözülmüş madde (TDS) sınır değeri 500 ppm (mg/lt)'dir. Tuzlu su arıtımı yapan bir RO sisteminde bu kalitenin elde edilebilmesi, giriş suyu ve buna göre seçilecek sistem şartlarına bağlı olmakla birlikte, mümkündür. WQA (Water Quality Association) giriş sularını TDS değerlerine göre sınıflamaktadır. Bu değerler Tablo 2.8'de sunulmuştur[97].

Tablo 2.8 : Giriş sularının TDS değerlerine göre sınıflandırılması[97].

Su tipi	TDS (mg/L)
Genel kullanım suyu	<1000
Tuzlu kuyu suyu	1000-5000
Çok tuzlu kuyu suyu	5000-15000
Tuzlu su	15000-30000
Deniz suyu	30000-40000
Salamura	40000 – 300000 +

Ters osmoz membranlarının bir diğer kullanım alanı hemodiyaliz suyu arıtımıdır. Bu sektör, başlangıçtan beri ters osmoz sistemlerinin en çok kullanıldığı alanlardan biri olmuş ve böbrek hastalarına hayat vermiştir. Sektörde, zaman zaman kullanılan diğer arıtma yöntemlerinin özellikle suların çok klorlu olmasına neden olmaktadır. Bu durum bazı vakalarda böbrek hastalarına zarar vermekte hatta ölümlerine neden olmaktadır. Bu durum ters osmoz sistemlerinin hemodiyaliz sistemlerinde yaygın olarak kullanılmasına ve standartlaşmasına neden olmuştur (AAMI/ASAIO/FDA Standartları).

Günümüzde, yer üstü ve yer altı sularının giderek azalması, kirlenmesi ve tuzlanması, bazı yerlerde ise hiç bulunmaması insanları, deniz suyu arıtımına yönlendirmiştir. Başlangıçta destilasyon metodu ile yapılan bu işlem çok pahalı ve hantal tesislere ihtiyaç gösterdiğinden, giderek yerini ters osmoz tesislerine bırakmışlardır. Deniz suyu

ters osmoz sistemlerinde son yıllarda meydana gelen yeni buluşlar, işletme ekonomisinde büyük avantajlar sağlamıştır. Önceki sistemlerde, bir ton tatlı su üretimi için yaklaşık 6 kw/h elektrik gideri varken, yeni bir buluş olan enerji geri kazanım sistemi (Pressure Exchanger) ile bu değer nerde ise yarıyarıya, 3 kw/h'e düşürülmüştür[97].

Bu alanların dışında ters osmoz sistemleri, arsenik gideriminde, eczacılık alanında deiyonizasyon ve bakteri gideriminde, gıda endüstrisinde pek çok uygulamada ve otel-toplu konut gibi yoğun nüfus olan noktalarda su arıtımında kullanılmaktadır.

2.2.4. Membranların Performansı

Bir membran prosesinde performans değerlendirilmesi temel olarak iki parametre üzerinden değerlendirilir. Bu parametreler “akı (J)” ve “zenginleşme oranı”dır. İdeal bir membranda yüksek akı ve zenginleşme oranı istenir.

2.2.4.1. Akı

Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akımın miktarıdır. Genel olarak [Hacim / (Alan·Zaman)] olarak birimlendirilir. Membran proseslerinde basınç arttırıldıkça akı değerleri artarken, ayrılacak karışımın viskozitesi ve içerisinde bulunan maddelerin molekül ağırlıkları arttıkça azalır. İyi çalışan bir membran prosesinde akının makul değerlerde stabil bir şekilde kalması istenir. Akı değerleri aşağıdaki denklemlerle hesaplanır[1,15].

$$J = \frac{V_p}{A_m \cdot t} \quad (2.1)$$

Burada;

- J** : Akı (L / m² . saat)
- V_p** : Birim zamandaki permeat akımı hacmi (L)
- A_m** : Membranın aktif kesit alanı (m²)
- t** : Zaman (saat)

2.2.4.2. Zenginleşme Oranı (% R)

Uluslararası literatürde “rejection” olarak kabul gören bu terim türkçeye genel olarak "giderim verimi" olarak çevrilmektedir. Giderim verimi atık su arıtımı ve istenmeyen maddelerin karışımlardan uzaklaştırdığı proseslerde anlamı doğru ifade eden bir terimdir. Ancak istenmeyen maddelerin daha küçük molekül ağırlığına sahip olduğu durumlarda permeat akımı uzaklaştırılan maddeleri içermekte, elde edilmesi istenen maddeler ise konsantre akımda zenginleşmektedir. Bu durumda “rejection” terimi “zenginleşme oranı” olarak ifade edilmektedir. Zenginleşme oranı “R” sembolü ile temsil edilmektedir. Birimsiz bir büyüklük olup 0-1 arasında değerler alır. Ancak yaygın olarak % R kullanılır. % R değerleri de 0-100 arasında değişmektedir. “0” değeri bütün çözülmüş maddelerin membrandan geçtiğini, “100” değeri ise membrandan hiçbir maddenin geçemediğini gösterir. Membran proseslerinde zenginleşme oranı (%R) aşağıdaki şekilde hesaplanır[10,21];

$$\% R = \frac{C_b - C_p}{C_b} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (2.2)$$

Burada;

% R : Yüzde zenginleşme oranı

C_b : Besleme akımı konsantrasyonu

C_p : Permeat akımı konsantrasyonu

2.2.5. Membranların Performansını Etkileyen Faktörler

Membran proseslerinde performansı belirleyen en önemli parametre membranın seçimidir. Kullanılacak membran belirlendikten sonra sistemlerin performansı aşağıdaki parametrelerin etkisi altında değişim göstermektedir.

2.2.5.1. Basınç

Membran proseslerinde basınç performansı akı değerlerini önemli ölçüde belirleyerek etkilemektedir. Bir proseste uygulanan basınç arttıkça, akı değerleride artar. Basınç değerlerinin yükselişi membranın mekanik dayanımı ile sınırlıdır. Membranın çalışma basıncı aralığının üzerinde bir basınç uygulandığında membranların yapıları bozulmaktadır[94].

2.2.5.2. Sıcaklık

Sıcaklık membran performansını etkileyen önemli parametrelerdendir. Akı değerleri basınç artışında olduğu gibi sıcaklığın artışıyla da artar. Membranın çeşidi çalışma sıcaklığında önemli rol oynar ters osmoz sistemlerinde 25 °C civarında çalışılmaktadır. Selüloz yapılı membranlar 35-40 °C'ye kadar çalışma imkanı verirken, anorganik maddelerden yapılan membranlarla 800 °C sıcaklık değerlerinde bile çalışmak mümkündür.

Yüksek sıcaklık değerleri çözünen maddenin difüzyonunu arttırmakta, çözücünün viskozitesini düşürmektedir. Ekipmanın ve ayrılması istenen karışımın mücade ettiği oranda yüksek sıcaklık değerlerinde çalışmak idealdir[98].

2.2.5.3. Konsantrasyon

Karışımlar içerisindeki madde konsantrasyonlarının membran performansına önemli etkileri vardır. Besleme içerisindeki çözülmüş madde konsantrasyonu arttıkça osmotik basınç artacağından, membrana uygulanan net basınç azalmaktadır. Bunun sonucu olarak akı ve zenginleşme oranlarında düşüş yaşanmaktadır. Bu durum aynı zamanda membranların yüksek konsantrasyonda madde içeren karışımları ayırırken daha çabuk tıkanacağı gözlenmektedir.

2.2.5.4. Çapraz Akış

Çapraz akış ile çalıştırılan bir sisteme sahip olmak akı değerlerinin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Aynı zamanda tıkanma ve kirlenmenin azalmasını da beraberinde getirmektedir[16,94].

2.2.5.5. Kimyasal Uygunluk

Membranların hazırlandığı maddeler kimyasal yapı olarak uygulanacak basınca dayanıklı ve ayrılması istenen karışıma uygun olmalıdır. Aksi durumlarda membran ömrü kısaltmakta veya hiç çalışmamaya sebep olmaktadır[99].

2.2.5. Membranlarda Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme

2.2.5.1. Konsantrasyon Polarizasyonu

Bir membran prosesinde ulaşılabilecek yüksek verimle doğru bir ayırma işlemi gerçekleştirebilmenin ilk adımı en uyumlu membranın seçilmesidir. Ancak, özellikle basınç itici güçlü membran proselerinde zamanla ayırma performansında düşüşler görülmektedir. Bu durumun en belirgin göstergelerinden birisi, akı değerlerinin permeat kolunda sürekli düşüş göstermesidir. Membran proselerinin performansındaki bu değişim konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme ile açıklanmaktadır.

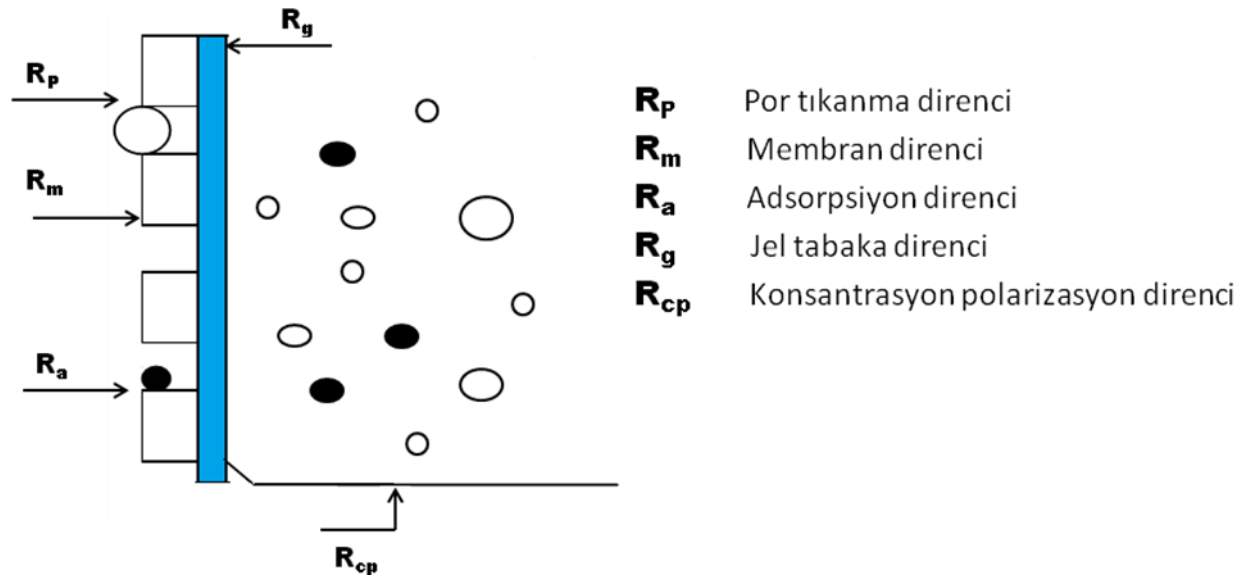
Membran proseslerinde, zamanla membranı geçemeyen maddelerin membranın yüzeyi üzerinde birikmesi, membrana yaklaştıkça besleme çözeltisine göre çok daha yüksek konsantrasyonlarda bir ortam meydana gelmesine sebep olur. Bu konsantrasyon farkı membrana yaklaştıkça artarak membran yüzeyinde en yüksek değerine ulaşır. Bu olay konsantrasyon polarizasyonu olarak isimlendirilir. Konsantrasyon polarizasyonu[1,18];

- Membran yüzeyindeki konsantrasyon artışıyla porların tıkanması ve akının azalması
- Membran yüzeyindeki osmotik basıncın artması
- Membran zenginleşme veriminin azalması
- Membran kirlenmesi

gibi önemli olumsuzluklara neden olabilir. Yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler konsantrasyon polarizasyonunun etkisiyle membran yüzeyinde bir tabaka oluştururlar. Oluşan bu ikinci tabaka nedeniyle düşük molekül ağırlığına sahip maddelerin membrandan geçiş oranı da azalmaktadır. Adsorpsiyon, jel tabakası oluşumu ve porların tıkanması gibi nedenler konsantrasyon polarizasyonunun oluşumunun temel sebepleridir. Tüm bu etkenler beslemenin membranı geçişine engel olan ek dirençler oluşmasına neden olmaktadır.

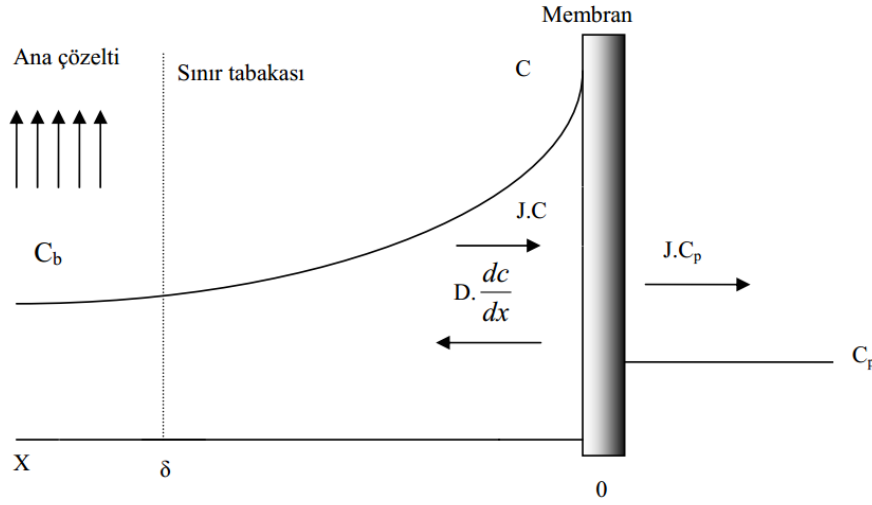
Konsantrasyon polarizasyonunun oluşmadığı ideal bir durumda akışkana karşı oluşan tek direnç “membran direnci”dir (R_m). Ayrılmak istenen çözelti içindeki çözünmüş maddeler membran tarafından geri çevirdiğinden, membran yaklaşıldıkça çözünmüş

madde konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. Bu da ek bir dirence sebep olmaktadır. Bu direnç “konsantrasyon polarizasyonu direnci” (R_{cp}) olarak adlandırılır. Zamanla membran kenarında meydana gelen konsantrasyon artışı daha da yükselmektedir. Bunun sonucunda “jel tabaka” (R_g) olarak adlandırılan bir direnç daha oluşmaktadır. Diğer bir direnç türü özellikle boşluklu membranlarda membran porlarının tıkanmasıyla oluşan “por tıkanma direnci”dir (R_p). Son olarak oluşan direnç membran boşlukları üzerinde kirleticilerin adsorblanmasına sebep olan ve “adsorpsiyon direnci”dir (R_a). Bu direnç zamanla membran gözenek çaplarının küçülmesine sebep olmaktadır. Tüm bu dirençler ve etkileri Şekil 2.6’da sunulmuştur[1,15].



Şekil 2.6 : Membran yüzeyine etki eden direnç türleri[15].

Konsantrasyon polarizasyonu, zamanla daha da yoğunlaşarak adeta bir kek tabakası gibi davranmaya başlar ve membrana ait bir katman gibi ayırma prosesine önemli oranda katkıda bulunur. Bir süre sonra membran yüzeyindeki konsantrasyon birikmesi geri difüze olmaya başlar. Durum daha kararlı hal alır ve iki yöndeki difüzyon birbirine eşitlenir. Böylece, membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon profili, sınır tabakası için gözlemlenir. Bu durum Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Membran yüzeyindeki konsantrasyon değişimi[1]

Membrandan δ kadar mesafede, C_b konsantrasyonlu, tam karışimli bir akım olduğu varsayılırsa, membrana doğru yaklaştıkça, sınır tabakası oluşumu söz konusu olacaktır. Konsantrasyon, bu sınır tabakası içinde membranın yüzeyine yaklaştıkça tam karışimli olan C_b konsantrasyon değerinden bir maksimuma, C_m konsantrasyon değerine çıkar.

Bu tabaka içinde akışın yükü $J \cdot C$ ile gösterilir. Çözelti içindeki maddelerin hepsinin membran tarafından % 100 tutulması halinde, membrandan geçen akışın yükü $J \cdot C_p$ ile ifade edilir. Membran yüzeyinde meydana gelen birikme, geriye doğru difüzyon akımının oluşmasına neden olur. Kararlı durumda membrandaki kütle denklemi[1,15];

$$J \cdot C + D \frac{dC}{dX} = J \cdot C_p \quad (2.3)$$

İle belirtilir. Sınır şartlarında,

$$X=0 \quad C = C_m$$

$$X=\delta \quad C = C_b$$

Olacaktır. 2.3 denkleminin integrasyonu ve tekrar düzenlenmesi sonucu;

$$J(C_p - C) = D \frac{dC}{dX} \quad (2.4)$$

$$\int_0^{\infty} J \cdot dX = D \int_{C_b}^{C_m} \frac{dC}{C_p - C} \quad (2.5)$$

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = e \frac{J\delta}{D} \quad (2.6)$$

Denklemi elde edilir. Burada, (D) difüzyon katsayısı ve (δ) sınır tabakası kalınlığı arasında ki oran, (k) kütle transfer katsayısını vermektedir.

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (2.7)$$

Gerçek giderim verimi R_g ;

$$R_g = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (2.8)$$

Şeklinde ifade edilirse, 2.8 bağıntısı;

$$\frac{C_m}{C_p} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_g + (1 - R_g) \cdot \exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (2.9)$$

Halini almaktadır. Burada, C_m ve C_b sırasıyla membran yüzeyinin ve besleme çözeltisinin konsantrasyonlarını temsil etmektedir. C_m / C_b oranı konsantrasyon polarizasyonu modülü olarak adlandırılmaktadır. Bu oran, artan giderme verimi (R_g) ve azalan kütle transfer katsayısı ile artar. Yüksek k değeri, konsantrasyon polarizasyonunun düşük olduğunu gösterir. C_p ise süzüntü akımındaki konsantrasyondur. Çözelti içindeki tüm maddelerin membran tarafından tutulduğu ideal durumda ($R=1$ ve $C_p=0$) denklem 2.9;

$$\frac{C_m}{C_p} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (2.10)$$

halini alır. Bu hal, kararlı durumu ifade eder. Burada, C_m/C_b oranı, sınır tabakası kalınlığı ve akı ile üstel olarak artar ve artan çözünmüş madde difüzyonu azalır. Buradan yüksek geçirgenliğe sahip membranlarda polarizasyon oluşumunun daha zor olduğu anlaşılmaktadır.

2.2.5.2. Membranlarda Kirlenme

Membran proseslerinde yaşanan sıkıntıların başında kirlenme gelir. Kirlenme terimi yüzeyde membranı geçemeyen maddelerin birikmesini ifade etmektedir. Membranların kirlenmesine genel olarak neden olan bazı olaylar aşağıda sıralanabilir[1,14];

- Besleme akımı içindeki maddelerin zamanla membran yüzeyinde birikmesi
- Çözünürlük sınırını aşan maddelerin membran yüzeyinde çökmesi
- Besleme akımı içindeki maddelerin kimyasal özelliklerinden dolayı bileşik oluşturması ve çökmesi
- Membran yüzeyinde düşük molekül ağırlıklı maddelerin adsorbsiyonu
- Membran yüzeyinde biyolojik aktivasyon ve bakteriyel oluşumu
- Membran polimeri ile çözeltinin kimyasal etkileşimi
- Membranın sınır tabakasında çözeltinin kimyasal reaksiyonu

Akı kaybının nedenlerini oluşturan konsantrasyon polarizasyonundan mı yoksa kirlenmeden mi olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Çünkü kirlenme konsantrasyon polarizasyonunun bir sonucudur. Membranlarda kirlenme yüzeyde bir kek oluşumu sonucu oluşmuşsa bu tip kirlenmeye "giderilebilir kirlenme", eğer membran porlarında gerçekleşmişse özel kimyasal yıkamalar yapılmadıkça temizlenemediğinden "giderilemez kirlenme" olarak adlandırılır.

Endüstride genellikle membranların temizlenmesi, akıda belirli bir oranda azalma meydana geldiğinde yapılmaktadır. Membranlarda en fazla izin verilebilen akı kaybı miktarı % 10-30'dur. Prosesin kirlenme durumuna bağlı olarak örneğin haftada bir kez uygun bir temizleme işlemi de yapılabilir.

Membran proseslerinde kirlenmeyi engelleyecek yöntemler denenmektedir. Bu yöntemler, ön arıtma işlemlerine başvurulması, membran özelliklerinin tekrar değerlendirilip farklı bir membran tercih edilmesi, membran modül ve proses şartlarının değiştirilmesi ve temizleme işlemlerine başvurulması olarak sıralanabilir. Membranların temizlenme işlemleri fiziksel veya kimyasal müdahale yöntemleri kullanılarak yapılabilir. Farklı temizleme yöntemlerini temel dört grup altında toplamak mümkündür.

- Hidrolik temizleme
- Mekanik temizleme
- Kimyasal temizleme
- Elektrik ile temizleme

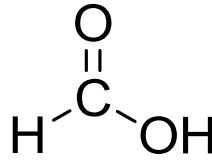
Bu yöntemlerin seçiminde membran tipi, besleme çözeltisinin özellikleri ve proses şartları göz önünde bulundurularak tercih yapılır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

3.1.1. Formik Asit

Formik asidin yapısal formülü Şekil 3.1'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.1 : Formik asidin yapısal formülü.

Tablo 3.1 : Formik asidin bazı fiziksel özellikleri.

Görünüş	renksiz, dumanlı sıvı
Molekül Ağırlığı	46.0254 g/mol
Yoğunluk ve Faz	1.22 g/cm ³
Erime Noktası	8.4 °C
Kaynama Noktası	100.8 °C
Parlama Noktası	69 °C
Asidite (pKa)	3.75
Viskozite	1.57 cP (26 °C' de)
Kırılma İndisi	1.3701 – 1.3721 (20 °C' de)

Sistemik isimlendirmesinde metanoik asit olarak adlandırılır. Formik asit, hidrojen karboksilik asit ve aminik asit olarak da adlandırılmaktadır. Balda ve karıncaların kendilerini koruma amaçlı olarak salgıladıkları sıvıda doğal olarak bulunur. Zarkanatlılar sınıfındaki bu tür böceklerin ısırıklarında mevcuttur. Adı Latince karınca anlamına gelen formica kelimesinden gelmektedir.

Bazı doğa bilim adamları ve simyacılar 15.yy'da karınca tepelerinin asit buharları yaydıklarını keşfettiler. 1671 yılında İngiliz doğa bilimci John Ray çok sayıda ölü

karıncayı topladı ve destilasyon yöntemiyle formik asidi ilk kez elde etti. Sentetik olarak formik asit sentezi ilk olarak Fransız kimyacı Joseph Gay-Lussac tarafından hidrosiyanik asitten elde edilmiştir. 1855 yılında Fransız kimyacı Marcellin Berthelot karbon monoksitten formik asit eldesini gerçekleştirmiştir. Günümüzde ise buna benzer bir yöntemle formik asit elde edilmektedir [24, 100].

Çözünürlük özelliklerine bakıldığında suyla ve en polar organik çözücülerle karışabilir. Formik asit bir miktar hidrokarbonlar içinde çözünebilir. Hidrokarbonlarda ve buhar fazında, tek başına bir molekülden ziyade hidrojen bağlı dimer yapıdadır. Formik asit, diğer karboksilik asitlerle birçok kimyasal özelliği paylaşmasına rağmen normal şartlar altında açıl klorür veya asit anhidrit formuna girmez. Çok yakın zamana kadar, bu iki türevi oluşturmak için yapılan tüm girişimler karbon monoksit ile sonuçlanmıştır. Formik asit, aldehytlerin de bazı azaltıcı özelliklerini paylaşır.

Metanol ve karbon monoksitin kuvvetli bir baz varlığında tepkimesi sonucunda formik asit türevi olan metil formamit meydana gelir. Oluşan bileşiğin hidrolizi sonucu formik asit elde edilir. Bu reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.



Hidroliz reaksiyonunun çok miktarda suya gereksinim duyması nedeniyle metil formamit'in amonyakla tepkimesi sonucu formamit elde edilir ve formamidin de sülfürik asitle hidrolizi sonucu formik asit açığa çıkar.

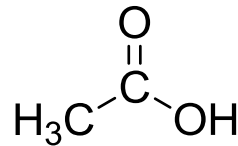
Formik asit bir çok kimyasalın üretimi sırasında ara ürün olarak oluşur. Örneğin alkanların yükseltgenmesi ile asetik asit üretiminde bol miktarda formik asit meydana gelir. Karbon monoksitin hidrojenasyonu ve karbondioksitin katalitik hidrojenasyonu ise diğer örneklerdir. Laboratuvar ölçeğinde oksalik asidin gliserol içinde ısıtılıp buhar destilasyonu ile ekstrakte edilmesi yoluyla elde edilir. Diğer bir yöntem olarak izonitrilin HCl ile asit hidrolizi örnek olarak verilebilir.

Kullanım Alanları [101, 102]:

- Sanayide bir çok alanda dezenfektan olarak kullanılır.
- Kümes ve çiftlik hayvanlarının yemlerinde koruyucu ve anti bakteriyel olarak kullanılır.
- Kireç gidericide, boyamada sabit yün renkleri için indirgeyici olarak kullanılır.
- Kimya ve ilaç endüstrisinde bir çok ürünün üretiminde bir ara madde olarak kullanılır.
- Tekstil ve deri prosesi, elektrolizle kaplama ve lateks kauçuğunun koagülasyonunda kullanılır.
- Formik asit kimyasal bir ara madde, solvent ve dezenfektan olarak kullanılır.
- Evlerdeki eşyalarda bulunan lekeleri çözmek için kullanılan kireç çözücüler içinde bulunan aktif bir bileşendir.
- Gıdalarda koruyucu olarak kullanılır.
- Ham kauçuktan organik lateks üretmek için kullanılır.
- Arı üreticileri formik asidi Varoa kenesine karşı zehir olarak kullanırlar.
- Bazı format esterler suni tatlandırıcı ve koku verici olarak kullanılırlar.
- Modifiye formik asidin kullanıldığı yakıt pillerinin de geleceği parlaktır.

3.1.2. Asetik Asit

Asetik asidin yapısal formülü Şekil 3.2'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.2'de sunulmuştur.



Şekil 3.2 : Asetik asidin yapısal formülü.

Tablo 3.2 : Asetik asidin bazı fiziksel özellikleri.

Görünüş	renksiz sıvı ya da kristal
Molekül Ağırlığı	60.05 g/mol
Yoğunluk ve Faz	1.049 g/cm ³ , sıvı; 1.266 g/cm ³ , katı
Erime Noktası	16.5 °C (289.6 ± 0.5 K)
Kaynama Noktası	118.1 °C (391.2 ± 0.6 K)
Parlama Noktası	43°C
Asidite (pKa)	4.76 (25°C' de)
Viskozite	1.22 mPa·s (25 °C' de)
Kırılma İndisi	1.37 (20 °C' de)

Eldesi ve kullanımı M.Ö. 10.000 yıllarına dayandığı sanılmaktadır. Çok eski yıllardan beri gıda maddesi olarak kullanıldığı gibi, medikal amaçlı da kullanılmıştır. Asetik asit kelime manası olarak Latince “asetum” kelimesinden türemiştir. Asetum, sirke demektir. Asetik asit IUPAC tarafından tercih edilen isimdir bunun yanında kimyasal terminolojide "etanoik asit" olarak da isimlendirilir. Diğer isimleri metan karboksilik asit, asetil hidroksit ve hidrojen asetattır. Sirkeye ekşi tadını ve keskin kokusunu veren maddedir. Bu nedenle sirke asidi olarak bilinir. Doğada karbonhidratların oksidasyonu sonucu oluşurlar. Asetik asidin %5-8'lik çözeltisi sirke olarak kullanılır, sirkenin tesirli kısmını meydana getirir.

Saf sulu asetik asit 16.7 °C'ın altında renksiz kristalin katıya dönüşen renksiz hidroskopik bir sıvıdır. Kristalleri buza çok benzediğinden buzlu asetik asitte denir. Asetik asit koroziftir ve buharları gözde iritasyona, burnun kurumasına ve yanmasına, boğazda şiddetli acıya ve akciğerlerde tıkanıklığa sebep olur. Buna rağmen sulu çözeltilerindeki ayrışma yeteneğine bağlı olarak zayıf asit temellidir. Su ile her oranda karışabilmektedir.

Asetik asidin kristal yapısı, moleküllerin hidrojen bağlarıyla bağlı dimerleri bir araya getirdiğini gösterir. Likit asetik asit etanol ve suya benzer şekilde hidrofilik (polar) bir çözücüdür. Sadece inorganik tuzlar ve şekerler gibi polar bileşikler değil, yağlar gibi apolar bileşikler ve kükürt, iyot gibi elementler de çözerler. Ayrıca su, kloroform ve hekzan gibi pek çok polar ve apolar çözücüyle de karışır. Bu çözücülük ve karışabilirlik özellikleri sayesinde endüstriyel kimyasal olarak oldukça yaygın şekilde kullanılırlar.

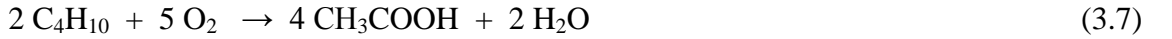
Bakteriyel fermentasyonla ve sentetik olarak üretimi mümkündür. En saf asetik asit metanol karboksilasyonu yöntemi ile elde edilir. Üç basamakta gerçekleşen üretime ait reaksiyonlar aşağıda görülebilir [102].



Diğer bir yöntem ise asetaldehit'in yükseltgenmesidir.



Asetaldehit, bütanın yükseltgenmesi ile oluşur. Çeşitli katalizörler varlığında hava ile ısıtma yapılırsa (150 °C, 55 atm) asetik asit oluşumu sağlanır. Toplam reaksiyon aşağıdaki reaksiyon şeklinde verilebilir.



Sirke şeklindeki asetik asit bakteriler tarafından üretilir. Oksijen varlığında elma şarabı, şarap, tahıl, malt, pirinç ve patates gibi alkol içerikli gıda maddelerinden bakteriler asetik asit üretir. Alkollerden asetik asit üretimi basit olarak aşağıdaki reaksiyon yolu ile olur. Bu sürece oksidatif fermentasyon denir.



Bazı tür anaerobik bakteriler etanol kullanmadan doğrudan şekeri anaerobik fermentasyon yolu ile asetik aside dönüştürebilirler.

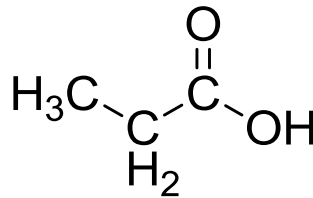


Kullanım Alanları[103, 104]:

- Hem doğal süreçlerde biyolojik olarak sentez edilebilen asetik asit sentetik yollarla da elde edilebilir. Oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir.
- Bir çok kimyasalın üretimde önemli bir hammaddedir. Vinil asetat üretimi ve bundan elde edilen tahta tutkalı üretimi örnek verilebilir.
- Önemli bir çözücüdür. Teraftalik asit üretiminde çözücü olarak kullanılır.
- Gıda sanayinde tampon özelliği nedeniyle gıda katkı maddesi (E260) olarak kullanılır.
- Önemli türevlerinden biri olan sodyum asetat dokuma sanayinde ve gıda katkı maddesi (E262) olarak kullanılır.
- Zayıf asidik özelliği ev içerisinde temizlik amaçlı kullanım imkanı sunar.
- Asitlik sağlayıcı, lezzet verici, koruyucu, şelatlayıcı gibi görevlerde bulunur.
- Sirke imalatında, ilaç ve kozmetik ürünlerde, emprenye, apre dağlama maddelerinin yapımında asetik asit kullanılır.
- Kauçuk imalatında koagülatör olarak kullanılır.

3.1.3. Propiyonik asit

Propiyonik asidin yapısal formülü Şekil 3.3'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.3'de sunulmuştur.



Şekil 3.3 : Propiyonik asidin yapısal formülü.

Tablo 3.3 : Propiyonik asidin bazı fiziksel özellikleri.

Molekül formülü	C ₃ H ₆ O ₂
Molar ağırlığı	74.08 g mol ⁻¹
Yoğunluk	0.993 g/mL (20 °C'de)
Erime noktası	-20 °C
Kaynama noktası	141 °C (1013 hPa'da)
Parlama noktası	50 °C
Suda çözünürlük	Çözünür
Viskozite	10 mPa·s (25 °C'de)
Kırılma indisi	1.386 (20 °C'de)
Asidite (pKa)	4.88 (25°C'de)

Sistemik adlandırılması propiyonik asittir. Diğer isimleri etan karboksilik asit, etil formik asit ve metil asetik asittir. Doğal olarak meydana gelen bir karboksilli asittir. Hoş olmayan ekşimsi bir kokuya sahip, renksiz, korozif yağimsi bir sıvıdır. Su, alkol, eter ve kloroformda her oranda çözünür. Birçok sıvıyla azeotrop bir karışım verir [105, 106].

İlk olarak tanımlanması 1844 yılında J. Gottlieb tarafından yapılmıştır. J. Gottlieb şekerin bozunma ürünleri arasında propiyonik asidi keşfetmiştir. Fransız kimyacı Jean-Baptiste Dumas yunanca 1847 yılında ilk anlamına gelen “protos” ve yağ anlamına gelen “pion” kelimelerinden türeterek propiyonik asidi adlandırmıştır. Propiyonik asit yağ asitlerinin özelliklerini sergileyen en küçük asittir. Tuz halinde sulu çözeltilerinden elde edilebilen ilk yağ asididir. Sulu tuz çözeltilerinde yağ tabakası halinde yüzer. Doğada serbest propiyonik asit birkaç eterik yağda, süt, süt ürünlerinde, yağ ve peynirde bulunur. Propiyonik asit esterleri az miktarda şarap ve dağ çamı yağında bulunur.

Karboksilli asitlerin genel özelliklerini taşır. Propionat anyonu (CH₃CH₂COO⁻) halinde tuz ve esterlerinde bulunur. Propiyonik asit suyla karışabilir ancak sudan tuz eklenerek ayrılabilir [24].

Propiyonik asit birçok yolla sentetik olarak üretilebileceği gibi fermentasyonla da üretimi gerçekleştirilebilir. Doğal gaz propiyonik asidin önemli bir kaynağıdır. Doğal

gaz hidrokarbonlarının hava oksidasyonu n-propil alkol ve propiyonik asit üretir (Fischer-Tropsch prosesi).

Endüstriyel olarak propiyonik asit genellikle propiyonaldehit'in hava ile oksidasyonundan meydana gelir. Reaksiyon basit olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.



Karbonhidratların özellikle naftanın doğrudan yükseltgenmesi ile propiyonik asit bakterilerinin çeşitli türleriyle melaslar gibi ham karbonhidrat fermentasyonu ile etilen, karbon monoksit ve suyun nikel karbonil varlığında karbonillenmesi ile (Reppe sentezi), Etilenin önce karbonillenerek propiyonaldehit vermesi daha sonra yükseltgenmesi ile üretimi mümkündür. Diğer bir yöntemde, katalizör olarak bakır oksit kullanımıyla hava varlığında n-propil önce propion aldehite dönüşür. Kobalt asetat veya propionat katalizörü kullanılarak bir kulede propiyonik aside yükseltgenir.

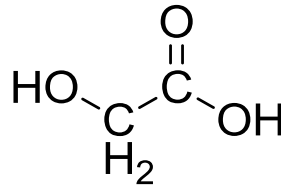
Kullanım alanları[106, 107] :

- Önemli miktarda hayvanların ve insanların tükettiği besinlerde koruyucu olarak kullanılır. Hayvanların beslenmesinde doğrudan ya da amonyum tuzları şeklinde kullanılır. Tuzları, özellikle de amonyum, kalsiyum ve sodyum tuzları gıda sektöründe önemlidir, mayalı gıdalarda yemlerde küflenmeyi yavaşlatıcı, koruyucu olarak ve dayanım arttırıcı olarak yaygın kullanım alanı vardır.
- Antifungal etkisi de vardır.
- Propionik asit, esterleşme vasıtası olarak, ester çözücülerinin üretiminde, meyve aromalarında, zirai kimyasallarda, plastiklerde, plastikleştiricilerde, kauçuk kimyasalları ve boyalarda kullanılır.
- Poliester reçinelerinin üretiminde katalizleyici olarak kullanılır.

- Fotoğrafçılıkta gümüş halide jelatin emülsiyon sistemlerinde ıslatma aracı olarak kullanılan amonyum propionat, aynı zamanda viskozite azaltıcı bir etkiye de sahiptir.
- Çeşitli propionik esterleri ise aromalarda ve parfüm endüstrisinde kullanılmaktadır.
- Çinko ve kadmiyum tuzları, tereftalat poliesterlerini oluşturmak için katalizör rolü oynar.
- Polimerler gibi bazı kimyasalların üretiminde yararlı bir ortam oluşturur. Selüloz asetat propionat bir termoplastiktir. Akış karakteristikleri iyidir. Enjeksiyon veya ekstrüzyon ile kalıba dökülebilir. Kullanımları optik çerçeveler, elektriksel yalıtım biçimlerini içerir.
- Pestisit ve ilaç üretiminde de kullanıldığı durumlar mevcuttur.

3.1.4. Glikolik Asit

Glikolik asidin yapısal formülü Şekil 3.4'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.4'de sunulmuştur.



Şekil 3.4 : Glikolik asidin yapısal formülü.

Tablo 3.4 : Glikolik asidin bazı fiziksel özellikleri.

Görünüş	renksiz, kokusuz kristalin
Molekül Ağırlığı	76.05 g/mol
Yoğunluk ve Faz	1.27 g/cm ³
Erime Noktası	75 °C
Suda Çözünürlük	% 70
Asidite (pKa)	3.83

Glikolik Asit (hidroksi asetik asit) alfa-hidroksi karboksilik asitler serisinin ilk üyesidir, yani hem asit hem de alkol fonksiyonelliği olan en küçük organik moleküllerden biridir. Renksiz ve kokusuz olan glikolik asit 1848'de Stecker tarafından glisin ve nitröz asidinden sentezlenmiş ve 1854'de Sokolov ve Stecker tarafından karakterize edilmiştir[108].

Saf glikolik asit 75 °C erir, ancak buharlaşması için gerekli ısı verildiğinde bozunmaktadır. Yanma ısısı 2191 cal / gram, çözünme ısısı 36.8 cal / gram dır. Soğuk sudan hidrasyon olmadan monoklinik kristalleri elde edilebilir. Uçucu bir madde olmadığından buharları zararlı olmamasına rağmen glikolik asit son derece korrozif bir maddedir.

Glikolik asit son yıllarda kozmetik endüstrisinde en yaygın kullanılan kimyasal olmuştur. Özellikle kimyasal peeling uygulamaları için üretilen ürünlerin neredeyse tümünde kullanılmaktadır. Deri altına kolay nüfuz edebilmesi ve bölgeyi korozif özelliği ile etkin temizlemesi kozmetik sektöründe bu kimyasalı ilk sıraya taşımıştır. Ancak % 10'dan fazla glikolik asit içeren ürünler insan sağlığına zararlıdır[109].

Glikolik asit doğada üzüm şeker pancarı gibi bazı bitkilerde bulunmaktadır. Ancak yoğun tüketimi olan bu kimyasalın ticari olarak bu kaynaklardan üretilmesi mümkün değildir. Keşfedildiği ilk yüzyılda üretilmeyen bu kimyasal ilk olarak mono halojenlendirilmiş asetik asidin hidroliz ürünü olarak çok az miktarlarda üretilmiştir 1940'lı yıllardan sonra Almanya'da oksalik asidin elektrolitik indirgenmesi ile glikolik asit üretimi gerçekleştirilmiştir. Günümüzde, etilen glikol'un üretimi esnasında bir ara ürün olarak elde edilmektedir. Bu proseste yüksek basınç altında (300 atm) ve asidik katalizörler varlığında, formaldehit karbon monoksit ve suyla reaksiyona girmekte ve glikolik asit oluşmaktadır [110].

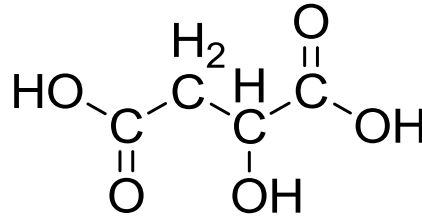
Kullanım alanları :

- Glikolik asidin en yaygın kullanım alanı kozmetik sektördür. Son yıllarda özellikle Çok çeşitli cilt bakım ürünü formülasyonlarında akne, kırıksıklık ve hiperpigmentasyon tedavi edici olarak yer almaktadır.

- Glikolik asit metallerle kompleks yapma kabiliyetine sahiptir. Bu nedenle temizlik uygulamalarında ve sert su çözülmesinde kullanılabilir.
- Uzun zincir polimerizasyonun da olduğu gibi, oksidasyon/redüksiyon, esterleşme ve oligomerlerin oluşumunda bir ara madde olarak kullanılır.
- Deri tabaklamada ve tekstil boyamada, gıda prosesinde tatlandırıcı ve koruyucu olarak kullanılır.
- Evsel, endüstriyel ve elektronik temizlik uygulamalarında kullanılır.

3.1.5. Malik Asit

Malik asidin yapısal formülü Şekil 3.5’de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.5’de sunulmuştur.



Şekil 3.5 : Malik asidin yapısal formülü.

Tablo 3.5 : Malik asidin bazı fiziksel özellikleri.

Görünüş,	Beyaz renkli katı
Molekül ağırlığı	134,09 g/mol
Erime noktası	130 °C
Kaynama noktası	(101,325 kPa) 150°C
Yanma ısısı	(20°C) 320,57 cal/mol
Yoğunluğu	(20°C) 1,6 g/cm ³
Disosiasyon sabiti	(25°C) $k_1 = 4 \cdot 10^{-4}$ - $k_2 = 9 \cdot 10^{-6}$

Beyaz kristal bir maddedir. Diğer kimyasal isimleri, Hidroksi süksinik asit, hidroksi bütandioik asit ve 1-hidroksi-1,2-etandikarboksilik asittir. Malik asit sulu çözeltilerinden beyaz kristaller olarak elde edilebilir. Normal şartlar altında kararlı, yüksek nem içeren ortamlarda da hidroskopik olan malik asit, 180 °C üzerindeki sıcaklıklarda bozunur [107].

İki karboksil grubuna ilave olarak birde karboksil grubu içermesi reaksiyon aktivitesinin yüksek olmasına yüksek çözünürlüğe sahip olmasına neden teşkil eder. Sudaki ve etanoldeki çözünürlüğü yüksektir. Benzende çözünmez. Birçok bitkide ve hayvan metabolizmasında doğal olarak bulunur. Elmada bulunan temel asittir bu yüzden "elma asidi" olarak da bilinir. Hafif ekşimsi şarap tadındadır. Meyvelerde miktarının değişmesiyle meyve olgunlaşır. [111, 112] . Gıda katkı maddesi olarak kullanıldığında E296 şeklinde gösterilir.

İlk olarak Amerika'da üretilmeye başlanan (1923) malik asit önceleri küçük ölçekte ve kesikli olarak üretilerek sınırlı miktarlarda kullanılmıştır. Daha modern ve sürekli üretim proseslerinin kullanılması 1960'lı yıllardadır ve bu tarihten sonra malik asit büyük miktarlarda üretilen ve tüketilen önemli bir kimyasal madde durumuna gelmiştir.

Malik asit üretim yöntemleri biyosentez ve kimyasal sentez olarak iki kısma ayrılabilir. Sulu fumarik asit çözeltisi, çeşitli mikro organizmalar tarafından S(-) malik aside dönüştürülür. Bu konuda patenti alınmış bir Japon prosesinde fumarik asit poliakrilamid jel üzerinde immobilize edilmiş *Brevibacterium ammonigenes* hücreleri tarafından S(-) malik aside dönüştürülür. Yaklaşık %70 verimle elde edilebilen asit farmasotik saflıktadır.

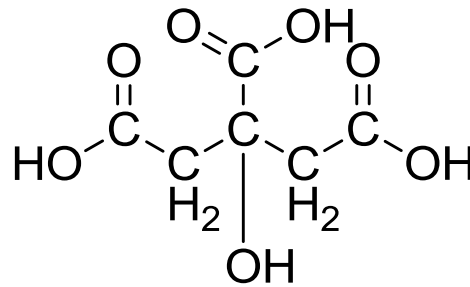
Kimyasal olarak ise maleik veya fumarik asidin orta sıcaklık veya basınçlarda hidrasyonuna dayanır. Örnek verilecek olursa, patenti alınmış bir proste maleik asit 180 °C de doğrudan hidrasyona uğratarak malik asit elde edilir. Hidrasyonun yavaş olması ve yan ürünler oluşması bu proste fumarik asit kullanımını kısıtlamaktadır.

Kullanım alanları:

- Malik asit tartlarda, meyveli pastalarda, jölelerde ve meyve sularında kullanılan doğada da meyvelerde bolca bulunan organik bir asittir.
- Asitliği düzenleyici ve lezzet verici olarak bazen sitrik asitle bazen de sitrik asidin yerine kullanılmaktadır.
- Tuzlu veya sirkeli cipslerin yapımında kullanılan ana tatlandırıcı içeriklerinden biridir.
- L-malik asidin ise cildi koruyucu etkisi olduğu için güneş koruyucularında ve kozmetik alanlarında kullanılır. Çünkü derinin güneş ile direkt temasında deri, güneşten aldığı enerjiyi toplar ve dağıtır; aynı zamanda zararlı etkilerinden alttaki yapıları korur.
- Ayrıca boğaz tahrişlerinde kullanılan ilaçlarda, öksürük şuruplarında ilaca meyve tadını vermek için kullanılmaktadır.
- Antiseptik özelliği nedeniyle gargaralarda ve diş temizlik maddelerinde kullanılmaktadır. Yalnız malik asitteki iki karboksil grubundan dolayı tahriş edici özelliği vardır. Bunu ortadan kaldırmak için alkollerle esterleşme reaksiyonuna tabi tutulurlar.
- Malik asidin mono esterleri de yine ilaç, kozmetik ve yiyecek sanayiinde malik asit yerine kullanılabilir [111, 113].

3.1.6. Sitrik Asit

Sitrik asidin yapısal formülü Şekil 3.6'da ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.6'da sunulmuştur.



Şekil 3.6 : Sitrik asidin yapısal formülü.

Tablo 3.6 : Sitrik asidin bazı fiziksel özellikleri.

Görünüş	Beyaz renkli kristalin katı
Molekül ağırlığı	192.14 g/mol
Erime noktası	153 °C
Kaynama noktası	175 °C
Yoğunluğu	(20°C) 1,665 g/cm ³
Suda çözünürlüğü	(20°C) 73 g/100 ml

Sitrik asidin diğer bir adı da karboksi-3-hidroksi-pentandioik asittir. Canlı organizmaların oksidatif metabolizmasında bulunan bir metabolittir [114]. En başta narenciyeler olmak üzere doğal olarak pek çok bitkide bulunur. Limon suyundan sitrik asidin izolasyonu 1784 yılında Schlee tarafından yapılmıştır. 1893 de Wehmer, fungusların şeker çözeltilerinde sitrik asit ürettiklerini gözlemlemiştir.

Sitrik asit, susuz, sıcak çözeltilisinden elde edilen kristalleri yarı şeffaf, renksiz ve beyaz kristal tozları halindedir. Nemli havada eriyebilir. Kuru havada veya sülfürik asit ile vakuma konulduğunda içerdiği suyu kaybeder. Sulu çözeltileri değerli tampon çözeltilerdir. Zayıf bir asittir. Üç adet karboksil grubuna sahiptir[113]. Üç karboksilik grubun olmasından dolayı 3 pK'ya sahiptir. Bunlar; oda sıcaklığında pK₁=3,14, pK₂=4,77, pK₃=6,39 şeklindedir [115].

Sitrik asidin sulu çözeltisi karbon çeliklerine orta derecede korozif etki gösterir. Genellikle cam, fiberglas, polietilen, poliprolen, polivinil klorür ve çapraz bağlı vinil klorür gibi plastikler sitrik asitle tepkimeye girmezler.

175 °C'nin üzerine ısıtılan sitrik asit bozunmaya uğrar. Bozunma ürünleri akonitik asit, sitrakonik asit, aseton dikarboksilik asit, karbon dioksit ve sudur [116]. Sitrik asit, peroksitler, hipokralit, persülfat, permanganat, periyot, hipobromit, kromat, mangan dioksit ve nitrik asit gibi yükseltgen maddelerle kolaylıkla okside olabilir. Hidrojenasyon sonucunda ele geçen ürün 1,2,3 propan-tri karboksiliktir.

Sitrik asit, peroksitler, hipokralit, persülfat, permanganat, periyot, hipobromit, kromat, mangan dioksit ve nitrik asit gibi okside edici farklı maddelerin varlığında kolaylıkla

okside olabilir. Sitrik asit hidrojenasyona uğradığında 1,2,3–propanetri karboksilik asit oluşur. Sitrik asit, alkaliler, amonyak ve aminler gibi katyonlarla mono, di ve tribazik tuzları oluşturur. Uygun bir baz kullanarak sitrik asidin sudaki çözeltisiyle doğrudan nötralleşme tepkimesiyle tuzları elde edilebilir. Bunların arasında trisodyum sitrat, sitrik asidin diğer tuzlarına göre, geniş olarak kullanılan tuzudur. Sitrik asidin en önemli özelliklerinden biriside metallerle şelat oluşturabilmesidir.

Kullanım alanları:

- Sitrik asit en yaygın kullanılan katkı maddelerindendir. A.B.D. Besin ve ilaç idaresi, sitrik asitin çok amaçlı ve genel kullanıma açık bir besin katkı maddesi olarak belirtmiş ve her türlü gıda maddesinde katılmasına izin vermiştir. Sitrik asit bu nedenle gıda endüstrisinde pH ayarlama, ekşilik verme, tatlandırma, antimikrobiyal koruma ve ürün kararlılığını artırma gibi pek çok farklı amaç için kullanılır.
- Eczacılıkta, pH ayarlama ve ilaç içeriğinde bulunan diğer maddelerin etkinliğini arttırmak amacıyla kullanılır.
- Kozmetik endüstrisinde pH ayarlamada ve metal iyonlarını bağlamada kullanılır.
- Deterjan üretiminde sitrat formunda biyolojik bozunabilirliği sağlamak amacıyla kullanılır.
- Zn, Fe ve Cu gibi toprağa zararlı metalleri tarım alanlarından uzaklaştırmak amacıyla kullanılır.
- Fotoğrafçılıkta pH ayarlama, stabilizör, metal bağlayıcı olarak kullanılır.

3.2. MEMBRANLAR

Tez çalışması kapsamında yapılan denemelerde kullanılan membranlar "The Dow Chemical Company" firmasından temin edilmiştir. Çalışma kapsamına uygun nitelikte 2 farklı membran seçilmiştir. Nanofiltrasyon çalışmalarında NF 270 kodlu membran ve ters osmoz çalışmalarında ise XLE kodlu membran kullanılmıştır. Her iki membranda 40 m x 1 m boyutunda tabaka halinde alınmış ve membran hücresi boyutunda kesilerek kullanılmıştır. Nanofiltrasyon membranı NF 270 ve ters osmoz membranı XLE'ye ait bazı teknik bilgiler sırasıyla Tablo 3.7'de ve Tablo 3.8'de sunulmuştur.

Tablo 3.7 : NF 270 membranının teknik özellikleri[117].

Parametreler	NF membranına ait değerler
Membran tipi	Poliamid thin-film kompozit
Ayrırma mekanizması	Nanofiltrasyon
Maksimum çalışma sıcaklığı	113°F (45°C)
Maksimum çalışma basıncı	600 psig (41 bar)
MWCO	270 Dalton
pH çalışma aralığı	3 ile 10 arası
Maksimum besleme yoğunluğu	SDI 5
Maksimum besleme debisi	15.9 m ³ /s
serbest klor toleransı	<0.1 ppm
Moleküler ağırlık kesme sınırı (MWCO)	200-300 Da
% Tuz giderim oranı	97

Tablo 3.8 : XLE membranının teknik özellikleri[118].

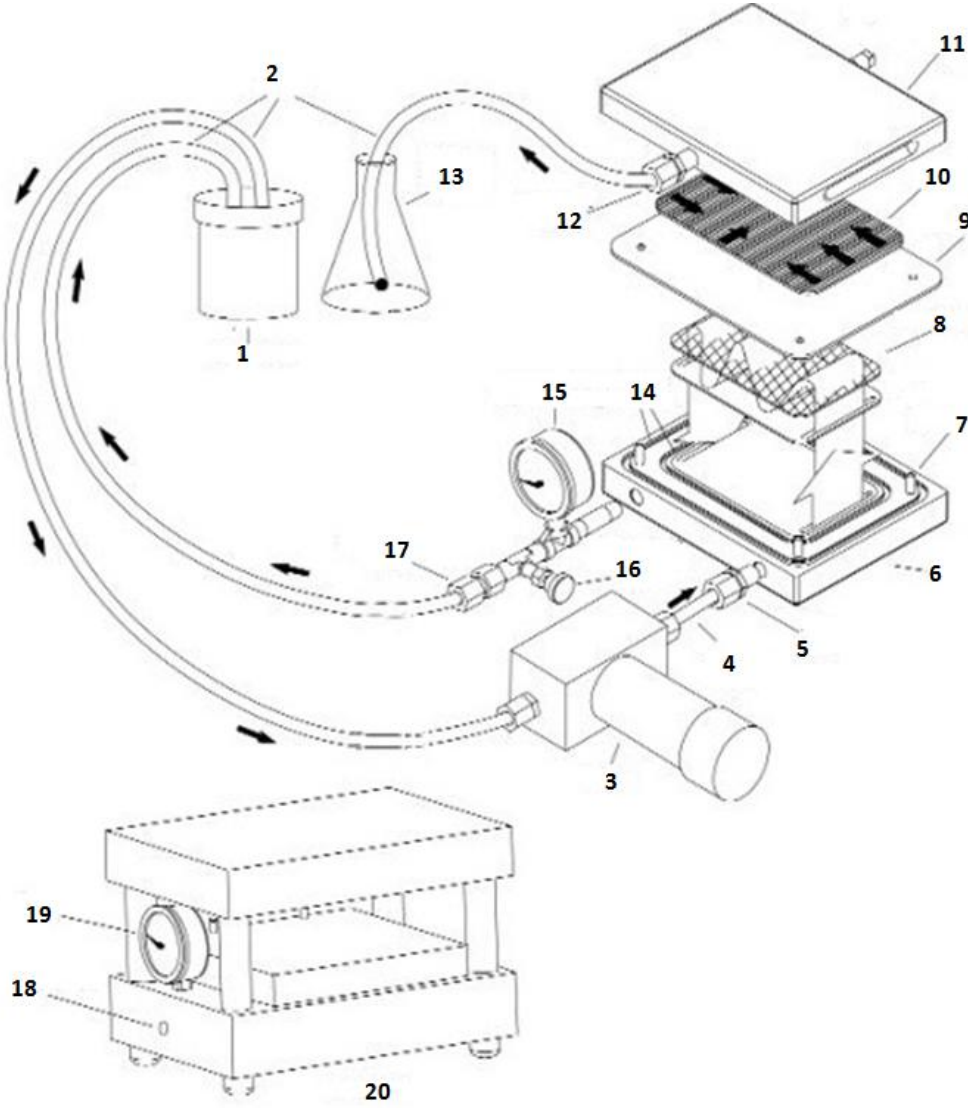
Parametreler	XLE membranına ait değerler
Membran tipi	Poliamid thin-film kompozit
Ayrırma mekanizması	Ters osmoz
Maksimum çalışma sıcaklığı	113°F (45°C)
Maksimum çalışma basıncı	600 psig (41 bar)
MWCO	100 Dalton
pH çalışma aralığı	3 ile 10 arası
Maksimum besleme yoğunluğu	SDI 5
Maksimum besleme debisi	3.2 m ³ /s
serbest klor toleransı	<0.1 ppm
Moleküler ağırlık kesme sınırı (MWCO)	100 Da
% Tuz giderim oranı	99

3.3. DENEY SETİ

Çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli deney düzeneği (SEPA CF II membran sistemi), Sterlitech firmasından temin edilmiştir. Bu membran düzeneği ile mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz prosesleri ayrı ayrı uygulanabilmektedir. Şekil 3.7’de ve Şekil 3.8’de sırasıyla membran sisteminin fotoğrafı ve şematik çizimi verilmiştir. Membran ünitesi içerisinde 70 ml sıvı bulundurabilmekte ve 69 bar basınca kadar çalışma imkanı sağlamaktadır. Ünitenin aktif membran alanı 140 cm^2 olup içerisinde 19 x 14 cm ölçülerinde tabaka membranlar yerleştirilmektedir.



Şekil 3.7 : SEPA CF II Laboratuvar ölçekli membran ünitesi.



Şekil 3.8 : SEPA CF II ünitesinin şematik gösterimi [119].

1	BESLEME TANKI	11	HÜCRE GÖVDESİ TAVANI
2	BORULAR	12	SÜZÜNTÜ ÇIKIŞI
3	POMPA	13	SÜZÜNTÜ TOPLAMA KABI
4	YÜKSEK BASINÇ BORUSU	14	O-RİNG OLUĞU
5	MEMBRAN BESLEME GİRİŞİ	15	MANOMETRE
6	HÜCRE GÖVDESİ TABANI	16	KONSANTRE AKIM ÇIKIŞ VANASI
7	KLAVUZ PİMİ	17	KONSANTRE AKIM ÇIKIŞI
8	DAĞITICI LEVHA	18	HÜCRE TAŞIYICI MANOMETRESİ
9	MEMBRAN	19	HİDROLİK PORT
10	SÜZÜNTÜ TAŞIYICI	20	HÜCRE TAŞIYICI KAFES

Membran ünitesi paslanmaz çelikten imal edilen bir platform üzerine monte edilmiştir. Bu platformda membran ünitesini sıkıştırıp yüksek basınçta açılmamasını sağlayan bir hidrolik el pompası, yüksek basınçta besleme yapabilmek için “Catpump” firmasından temin edilen 70 bar basınç kapasiteli paslanmaz iç aksamı “PM11055” model besleme pompası, pompanın debisini ayarlayabilmek için bir frekans konvertörü ve besleme tankı bulunmaktadır. Deneylede süzüntü (permeat) debisi AND firmasından temin edilen AND EK-3000i model 0.01 gr hassasiyetli elektronik terazi kullanılarak ölçülmüştür. Terazide ölçülen debi değerleri WinCT (ver2.01) yazılım programı ile sürekli takip edilmiş ve elde edilen veriler bir bilgisayarda kayıt altına alınmıştır. Pilot ölçekli membran deney düzeneğinin fotoğrafı şekil 3.9’da sunulmuştur.

Sistem basıncı el ile kontrol edilebilmiştir. Konsantre akım hattında bulunan basınç ayar vanası, sistem ilk çalıştırıldığında açık durumda bırakılarak basıncın sıfır olması sağlanmıştır. Daha sonra vana kısılarak membrana uygulanan basınç artırılmış ve basınç istenen değere geldiğinde vana o konumda bırakılmıştır. Yüksek basınç pompası üç fazlı akım ile çalışmaktadır ve 64 bar’a kadar basınç elde edilebilmektedir. Besleme tankı 5 Litre hacminde ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir.



Şekil 3.9 : Pilot ölçekli membran deney düzeneği.

3.4. DENEMELERİN YAPILIŞI

Karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması için önceki bölümlerde tanıtılan iki adet membran (NF ve XLE) kullanılmıştır. Şekil 3.2 de ki membran ünitesinin şematik gösteriminde görüldüğü gibi membran ünitesinin çelik tavan ve taban plakaları arasına 14 cm x 19 cm boyutunda membran tabakası kesilerek yerleştirildikten sonra hidrolik el pompası ile membran ünitesinin hidrolik port kısmı yukarı doğru kaldırılmıştır. Bu işleme hücre taşıyıcı üzerindeki manometredeki değer çalışma basıncının % 30 fazlasına ulaşana kadar devam edilmiştir. Böylece membran hücresi, hücre taşıyıcı çelik kafes içerisinde çalışma basıncına dayanabilecek şekilde sıkıştırılmıştır. Daha sonra denemelerde kullanılan asitlerin 3 L, ağırlıkça % 10'luk sulu çözeltileri hazırlandı besleme tankına konulmuştur. Çözeltiler hazırlanırken “GFL-2004” model saf su cihazından alınan saf su kullanılmıştır. Yapılan tüm deneysel çalışmalar 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin membran ünitesine besleme debilerinin ayarlanması için pompa frekans konvertörü 30 Hz değerine sabitlenmiştir. Böylece yapılan tüm denemelerde 3 L/dak debi ile besleme yapılması sağlandı. Membran hücresi ve pompa çalışmaya hazırlandıktan sonra denemelerde kullanılan teraziye süzüntü toplama kabı yerleştirilerek darası alınmıştır.

Denemelere başlarken konsantrasyon akım çıkış hattında bulunan basınç ayar vanası, sistem ilk çalıştırıldığında açık durumda bırakılarak basıncın sıfır olması sağlanmıştır. Daha sonra vana kısılarak membrana uygulanan basınç artırılmış ve basınç istenen değere geldiğinde vana o konumda bırakılmıştır. Denemelerde 10 bar, 20 bar ve 30 bar basınç değerleri ile çalışmalar yapılmıştır. Membran deney düzeneğinde çalışmaya başladıktan sonra üç farklı akım oluşmaktadır. Bunlar; membranı geçen maddelerin oluşturduğu süzüntü (permeat), membranı geçemeyerek geri dönen maddelerin oluşturduğu konsantrasyon akım ve içerisinden sürekli düşük konsantrasyonlu süzüntü akımı ayrıldığından değişken konsantrasyona sahip olan besleme tankıdır. Denemeler 2 saat süreli setler halinde yapıldı. Tüm denemelerde oluşan üç akımdaki asit konsantrasyonları her 15 dakikada bir numune alınarak ölçülmüştür. Numunelerdeki asit konsantrasyonları Schott firmasından alınan “Easy-2” model otomatik titrasyon cihazı ile 0.1 N sodyum hidroksit kullanılarak yapıldı.

Ancak yapılan analiz sonuçlarından tüm denemelerde konsantre akımdaki asit konsantrasyonları ile tank içerisindeki asit konsantrasyonları birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu nedenle örnek çalışmaların sunulduğu Tablo 3.9 ve Şekil 3.10'da sadece konsantre akım konsantrasyonlarına yer verilmiştir.

Burada;

P : Basınç (Bar)

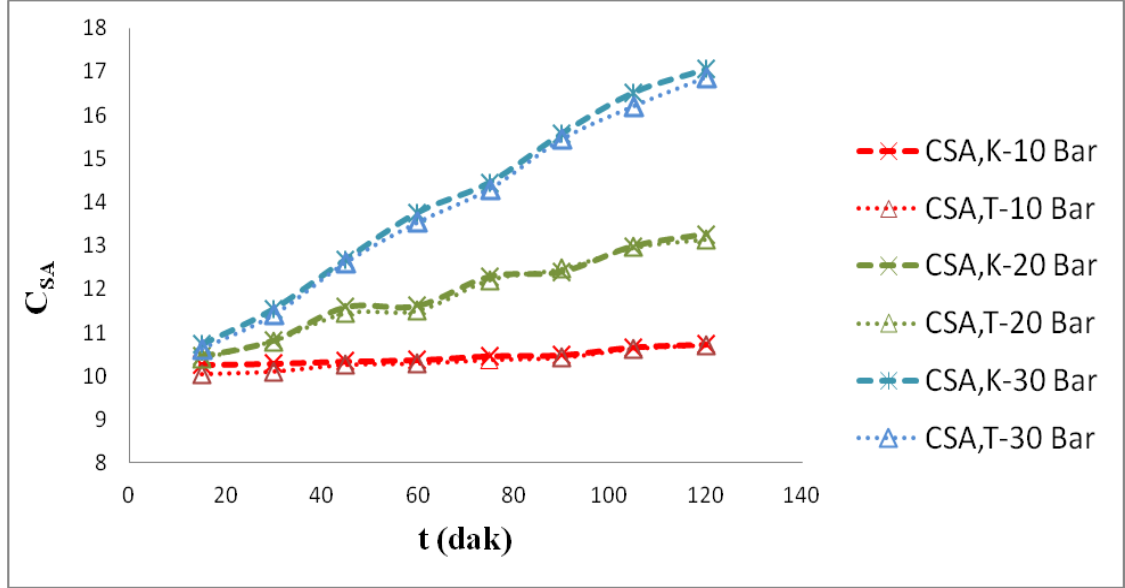
C_{SA,K} : Konsantre akımdaki ağırlıkça % sitrik asit konsantrasyonu.

C_{SA,T} : Tanktaki ağırlıkça % sitrik asit konsantrasyonu.

t : Zaman (Dakika)

Tablo 3.9 : Sitrik asidin ağırlıkça %10'luk sulu çözeltisi ile NF membranı kullanılarak yapılan denemelere ait farklı basınçlarda C_{SA,K} ve C_{SA,T} değerleri.

t (dk)	P (10 Bar)		P (20 Bar)		P (30 Bar)	
	C_{SA,K} (%)	C_{SA,T} (%)	C_{SA,K} (%)	C_{SA,T} (%)	C_{SA,K} (%)	C_{SA,T} (%)
15	10.26	10.05	10.45	10.39	10.72	10.63
30	10.29	10.11	10.82	10.8	11.54	11.42
45	10.34	10.26	11.58	11.44	12.68	12.62
60	10.37	10.29	11.61	11.5	13.76	13.54
75	10.46	10.37	12.28	12.21	14.45	14.31
90	10.48	10.42	12.39	12.47	15.57	15.45
105	10.66	10.62	12.98	12.96	16.52	16.21
120	10.72	10.7	13.25	13.15	17.05	16.87



Şekil 3.10 : %10'lük sitrik asidin NF membranı kullanılarak farklı basınçlarda yapılan denemelere ait $C_{AK,S}$ ve $C_{AT,S}$ değerleri.

3.5. DENEYSEL TASARIM

3.5.1. Cevap Yüzeyi Metodu (Response Surface Method)

Günümüzde istatistiksel süreç kontrolü ve deney tasarımı endüstriyel ve bilimsel kalitenin artırılması amacıyla yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda yanıt yüzey veya cevap yüzey ismiyle bilinen yöntem (Response Surface Method) deneysel tasarım çalışmalarında yoğun şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem Box ve Wilson tarafından 1951 yılında geliştirilmiş bir deneysel tasarım yöntemidir. En yaygın uygulama alanı birden fazla girdi değişkeninin ya da faktörün bir ürün yada kalite karakteristiğini etkilediği durumlardır [120].

Bu yöntemde tasarım yapılan bir sistem için kontrol edilebilir değişken olabilecek basınç (X_1), başlangıç konsantrasyonu (X_2), zaman (X_3) ile cevap değişkeni olabilecek verim, yoğunluk, saflık gibi çıktılar arasında fonksiyonel bir ilişki bulunur. Eğer ε deneysel hatayı simgelerse bu ilişki şu şekilde ifade edilebilir [121]:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3) + \varepsilon \quad (3.11)$$

k sayıda farklı kontrol edilebilir değişkenin olduğu bir durum için bu denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k) + \varepsilon \quad (3.12)$$

Denkelem en basit haliyle ifade edilirse, ortalama yanıt fonksiyonu şu şekildedir:

$$Y = f(X) \quad (3.13)$$

Eğer cevap yüzeyini veren bu fonksiyon bilinmiyorsa matematiksel bölge içerisinde 1. ve 2. dereceden polinomlar geliştirilir. Bu polinomal cevap yüzeyleri modeli bulmada kolaylık sağlar. Örneğin deney sistemimize uyguladığımız üç faktörlü bir sisteme ait polinom denklem 3.14'de sunulmuştur.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \varepsilon \quad (3.14)$$

Bu denkleme ait β katsayıları regresyon analizi ile hesaplanır. Bu amaçla çeşitli bilgisayar programlarından yararlanılabilir. Katsayıları hesaplandığında model denklemi oluşturulur ve bu model denklemine göre yanıt yüzeyi grafiği çizilir. Burada ana faktörler olan X_1 ve X_2 aralarındaki mümkün olan etkileşim $X_1 X_2$ olarak gösterilmiştir. sabit olan β_0 ana etkilerin sıfır olması durumunda çıktı değeri Y'nin alacağı değerdir [122].

Denklemden X 'ler tek başlarına ana faktörlerdir, $k(k-1)/2 = 3(2)/2$ adet ikili etkileşim ve 1 adet üçlü etkileşim vardır. Ancak üçlü etkileşim ve tek etkileşimlerin kareleri genellikle basitleştirilmek amacıyla ihmal edilir. Deneysel veriler analiz edildiğinde bütün bilinmeyen parametreler tahminlenir ve X değişkenlerinin sıfırdan farklı olup olmadığı test edilir.

3.5.2. Model Denklem Uygunluğu

Elde edilen polinomun deney sistemi ile ne kadar uyumlu olduğunu anlayabilmek için korelasyon katsayısı ve anlam (önem) seviyesi gibi bazı parametrelerin incelenmesi gerekir [120].

3.5.2.1. Korelasyon Katsayısı

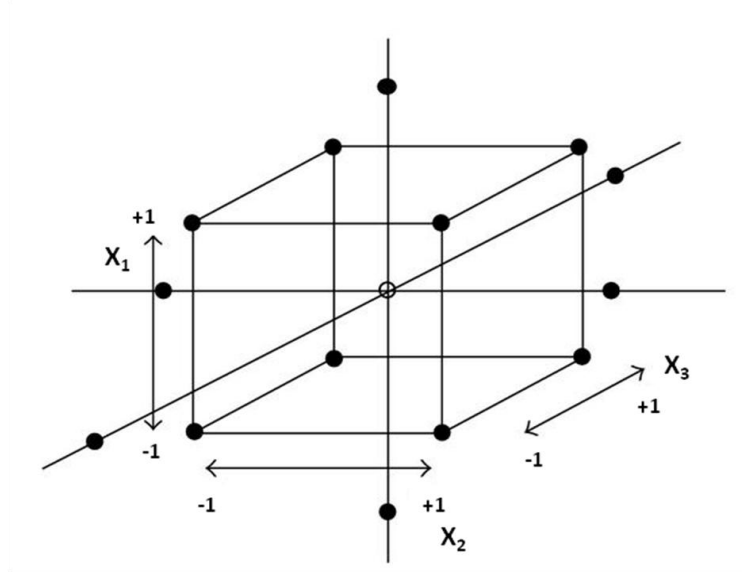
Korelasyon katsayısı iki değişken arasındaki bağıntının bir ölçüsüdür. R ile gösterilir +1 ve -1 aralığında değişir ve bu değerleri alırsa iki değişken arasındaki bağıntının çok iyi olduğu anlamına gelir. $R = +1$ ise değişkenler arasında doğru orantı, $R = -1$ ise değişkenler arasında ters orantı olduğu anlaşılır. $R = 0$ ise değişkenlerden birinin diğerinin üzerinde etkisi yoktur.

3.5.2.2. Önem (Anlam) Seviyesi

Varyans analizi sonucunda elde edilen bu değer, testler sonucu verilen kararın doğruluğunun güvenilirliğini belirler. Genellikle 0.01 ve 0.05 önem seviyelerinde çalışılır. Örneğin 0.01 kabul edilen önem seviyesi (p) test sonunda verilen kararın doğruluğunun % 99 güvenli bulunması demektir. Yani hata yapma olasılığı % 1'dir.

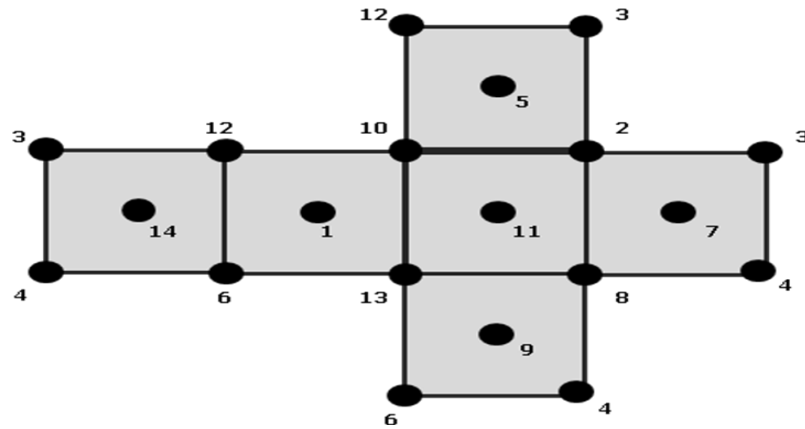
3.5.3. Merkezi Bileşik Deney Tasarımı

Merkezi bileşik deney tasarımı, cevap yüzeyi modelinin oluşturulmasında kullanılan en popüler yöntemlerden biridir. Şekil 3.11'de merkezi bileşik deney tasarımının üç faktörlü bir sistem için şematik gösterimi yer almaktadır. Şekilde üç faktör X_1 , X_2 ve X_3 terimleri ile temsil edilmektedir. Bu yöntemde en az üç düzey olması mecburidir. Yani her faktörden en az üç farklı ölçüm alınan nokta bulunmalıdır. Bu noktalar temsili olarak -1, 0, +1 ile gösterilmektedir[123].



Şekil 3.11 : Merkezi bileşik deney tasarımı yöntemi [124].

Üç faktörlü bir tasarımda eksensel ölçüm noktaları küpün yan yüzeylerinin merkezindedir, bu yüzden yüzey merkezli olarak adlandırılır. Yüzey merkezli merkezi bileşik deney tasarımı yönteminin kullanılmasının uygun olduğu sistemlerde faktörlerin alt ve üst seviyelerinin kesin olarak belirlenmesi gerekmektedir. Bu noktaların şematik gösterimi Şekil 3.12’de sunulmuştur [125].



Şekil 3.12 : Üç faktörlü bir sistem için yüzey merkezli merkezi bileşik tasarımı.

4. BULGULAR

4.1. NANOFİLTRASYON (NF) MEMBRANI İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Nanofiltrasyon denemeleri NF membranı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde Formik, glikolik, malik ve sitrik asidin % 10 sulu çözeltilerinden 3 L deney düzeneğine beslenmiş ve 3 farklı basınç (10, 20 ve 30 Bar) değeri için 2 saatlik setler halinde denemeler yapılmıştır. Her deney seti için 15 dakika aralıklarla numuneler alınarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

Ancak formik asitle yapılan çalışmalarda NF membranının su ve formik asit ikilisi arasında bir seçicilik sağlamadığı ve tank, süzüntü ve konsantre akım içerisindeki formik asit konsantrasyonunda her hangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle formik asidin NF membranı ile ilgili bir veri sunulmamıştır.

İlk olarak Tablo 4.1 de glikolik asidin NF membranı ile 10, 20 ve 30 bar basınçlardaki çalışmaların sonuçları sunulmuştur. Tabloda P basıncı, t ölçüm alınan süreyi, $C_{GA,P}(\%)$ permeat akımındaki ağırlıkça % glikolik asit konsantrasyonunu, $C_{GA,K}(\%)$ konsantre akımındaki ağırlıkça % glikolik asit konsantrasyonunu, J süzüntü akımının akı değerini ve % R zenginleşme oranını temsil etmektedir.

Glikolik asit-NF membranı çalışmalarında basınç arttıkça akı değerleri artmıştır. Bunun sonucu olarak 20 ve 30 bar basınçta yapılan denemeler 2 saat deney süresi tamamlanmadan tanktaki asit çözeltisi bitmiştir. 20 bar basınçtaki deneme 90. dakikada, 30 bar basınçtaki deneme ise 60. dakikada sona ermiştir. Elde edilen sonuçlarda en yüksek zenginleşme oranı % 14.18 olarak 30 bar basınç denemesinin ilk 15 dakikasında yaşanmıştır. ağırlıkça % 10'luk glikolik asit çözeltisi ile yapılan bu çalışmada konsantre akım ağırlıkça % 12 konsantrasyon değerinin üzerine çıkmıştır.

Tablo 4.1 : Glikolik asidin farklı basınçlarda NF membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

P (Bar)	t (dak)	C_{GA,P} (%)	C_{GA,K} (%)	J (L/m²·h)	R (%)
10	15	9.08	10.2	52.35	9.74
	30	9.12	10.28	49.64	9.52
	45	9.22	10.34	47.26	8.89
	60	9.34	10.38	44.97	8.34
	75	9.58	10.44	41.73	7.80
	90	9.72	10.54	39.83	7.43
	105	9.95	10.89	37.75	7.53
	120	10.15	11.11	36.46	7.31
20	15	9.01	10.5	94.59	12.78
	30	9.25	10.72	83.67	12.32
	45	9.48	10.97	76.40	11.98
	60	9.96	11.63	69.12	11.55
	75	10.6	11.75	65.48	10.85
	90	11.3	12.63	63.67	9.67
30	15	8.9	10.14	134.61	14.18
	30	9.4	10.52	120.05	13.36
	45	9.98	11.08	114.60	12.15
	60	10.87	11.93	108.40	11.27

Tablo 4.2 de malik asidin NF membranı ile 10, 20 ve 30 bar basınçlardaki çalışmaların sonuçları sunulmuştur. $C_{MA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % malik asit konsantrasyonunu, $C_{MA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % malik asit konsantrasyonunu, J süzüntü akımının akı değerini ve % R zenginleşme oranını temsil etmektedir. Malik asit-NF çalışmalarında her 3 basınç değeri içinde 2 saat süreyle ölçüm alınabilmektedir. En yüksek zenginleşme oranı % 47.45 olarak 30 bar denemesinin ilk 15 dakikasında elde edilmiştir. Bu deney setinde 2 saatlik ölçümlerin sonunda konsantre akım içerisindeki malik asit konsantrasyonunun ağırlıkça % 19.15 değerine yükseldiği ölçülmüştür.

Tablo 4.2 : Malik asidin farklı basınçlarda NF membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

P (Bar)	t (dak)	C _{MA,P} (%)	C _{MA,K} (%)	J (L/m ² ·h)	R (%)
10	15	7.63	10.07	28.25	24.31
	30	7.68	10.11	26.54	24.04
	45	7.74	10.45	25.52	23.74
	60	7.78	10.54	24.82	23.65
	75	7.82	10.58	24.14	23.56
	90	7.9	10.67	23.36	23.30
	105	7.98	10.72	22.98	23.27
	120	8.06	10.84	22.73	23.16
20	15	5.97	10.53	58.66	42.10
	30	6.25	10.64	54.23	41.04
	45	6.45	11.01	50.46	40.66
	60	6.67	11.38	48.70	40.23
	75	6.87	11.87	46.12	40.26
	90	7.18	12.13	43.25	39.15
	105	8.27	13.24	41.58	37.25
	120	8.58	13.88	39.58	37.51
30	15	5.47	10.68	90.23	47.45
	30	5.86	11.23	80.99	47.11
	45	6.55	12.1	73.42	45.46
	60	7.16	13.13	68.54	44.84
	75	8.19	14.39	65.94	42.12
	90	9.18	15.81	62.57	41.64
	105	10.31	17.49	60.87	40.85
	120	11.74	19.15	59.66	38.47

NF membranı ve asitlerin % 10'luk başlangıç sulu çözeltileri ile yapılan son denemelerde sitrik asit ile çalışılmıştır. Bu asidin 10, 20 ve 30 bar basınç değerleri için sonuçlar tablo 4.3'te sunulmuştur. Tabloda C_{SA,P} (%) permeat akımındaki ağırlıkça % sitrik asit konsantrasyonunu, C_{SA,K} (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % sitrik asit konsantrasyonunu, J süzüntü akımının akı değerini ve % R zenginleşme oranını temsil etmektedir. Yapılan denemelerde en yüksek zenginleşme oranı 30 bar basınç altında ilk 15 dakika ölçümlerinde ulaşılmıştır. Bu ölçümden yapılan hesaplamalar sonucu (%R) zenginleşme oranının %82.60 gibi çok yüksek bir değere ulaştığı görülmüştür. Denemeler sırasında konsantre akımdaki sitrik asit konsantrasyonu % 17.05 değerine kadar yükselmiştir. Bu değere 30 bar basınç altında yapılan denemenin 120. dakikasında alınan numunenin konsantrasyonu hesaplanarak ulaşılmıştır.

Tablo 4.3 : Sitrik asidin farklı basınçlarda NF membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

P (Bar)	t (dak)	C _{SA,P} (%)	C _{SA,K} (%)	J (L/m ² ·h)	R (%)
10	15	3.15	10.26	8.47	68.66
	30	3.18	10.29	7.89	68.55
	45	3.24	10.34	7.31	68.42
	60	3.32	10.37	6.98	67.74
	75	3.40	10.46	6.76	67.21
	90	3.59	10.48	6.57	65.55
	105	3.66	10.66	6.50	65.54
	120	3.69	10.72	6.44	65.51
20	15	2.20	10.45	34.05	78.83
	30	2.32	10.82	30.18	78.52
	45	2.45	11.58	26.81	78.58
	60	2.51	11.61	24.77	78.17
	75	2.62	12.28	22.67	78.54
	90	3.03	12.39	20.58	75.70
	105	3.23	12.98	18.46	75.08
	120	3.28	13.25	17.95	75.06
30	15	1.85	10.72	64.57	82.60
	30	1.96	11.54	56.04	82.84
	45	2.20	12.68	49.97	82.57
	60	2.31	13.96	45.83	82.94
	75	2.77	14.45	42.54	80.64
	90	2.99	15.57	39.40	80.65
	105	3.44	16.52	37.51	78.78
	120	3.74	17.05	35.72	77.83

4.2. TERS OSMOZ (RO) MEMBRANI İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Ters osmoz denemeleri XLE membranı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde Formik, glikolik, malik ve sitrik asidin % 10 sulu çözeltilerinden 3 L deney düzeneğine beslenmiş ve 3 farklı basınç (10, 20 ve 30 Bar) değeri için 2 saatlik setler halinde denemeler yapılmıştır. Nanofiltrasyon denemelerinde olduğu gibi değişimlerin takibi 15 dakika aralıklarla alınan numunelerle yapılmıştır. Ters osmoz denemelerinde formik ve glikolik asit için her 3 basınç değeri içinde denemeler yapılmıştır. Ancak malik ve sitrik asit denemelerinde 10 bar basınçta asit çözeltileri membranı geçemediğinden sadece 20 ve 30 bar basınç denemeleri yapılabildiği görülmüştür.

Ters osmoz çalışmalarında ilk olarak XLE membranının formik asidin sulu çözeltilerini ayırma performansı incelenmiştir. Besleme tankına 3 L ağırlıkça % 10'luk formik asit beslenmiş ve 10, 20 ve 30 bar basınçlarda çalışmalar yapılmıştır. Formik asit - RO membranı çalışmalarının sonuçları Tablo 4.4'te sunulmuştur. Tabloda P basıncı, t ölçüm alınan süreyi, $C_{FA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % formik asit konsantrasyonunu, $C_{FA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % formik asit konsantrasyonunu, J süzüntü akımının akı değerini ve % R zenginleşme oranını temsil etmektedir. Yapılan çalışmalarda en yüksek zenginleşme oranı değerlerine 30 bar basınçta yapılan çalışmalarda ulaşılmıştır. 30 bar basınç altında 15 dakika sonrasında % 11.89 zenginleşme oranı tespit edilmiştir. Bu denemede 2 saat süre sonunda formik asit konsantrasyonu ağırlıkça % 11.35 konsantrasyonu ulaştığı görülmüştür.

Tablo 4.4 : Formik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

P (Bar)	t (dak)	$C_{FA,P}$ (%)	$C_{FA,K}$ (%)	J (L/m ² ·h)	R (%)
10	15	9.50	10.03	31.25	5.09
	30	9.58	10.07	31.19	4.58
	45	9.62	10.11	31.11	4.47
	60	9.65	10.15	31.11	4.55
	75	9.72	10.20	30.89	4.33
	90	9.76	10.24	30.63	4.31
	105	9.81	10.30	30.52	4.20
	120	9.88	10.34	30.31	4.17
20	15	9.38	10.04	42.89	6.48
	30	9.45	10.12	42.42	6.25
	45	9.49	10.16	41.94	6.23
	60	9.53	10.21	41.32	6.20
	75	9.57	10.24	40.34	6.08
	90	9.63	10.29	40.12	5.87
	105	9.68	10.36	39.87	5.84
	120	9.78	10.41	39.19	5.42
30	15	9.04	10.26	69.39	11.89
	30	9.16	10.45	68.18	11.84
	45	9.35	10.63	67.67	11.71
	60	9.50	10.77	67.31	11.55
	75	9.62	10.96	66.90	11.34
	90	9.69	11.12	66.53	11.26
	105	9.87	11.26	66.24	11.08
	120	10.03	11.35	65.90	10.84

Tablo 4.5 de glikolik asidin RO membranı ile 10, 20 ve 30 bar basınçlardaki çalışmaların sonuçları sunulmuştur. $C_{GA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % glikolik asit konsantrasyonunu, $C_{GA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % glikolik asit konsantrasyonunu, J süzüntü akımının akı değerini ve % R zenginleşme oranını temsil etmektedir. Glikolik asit - RO çalışmalarında her 3 basınç değeri içinde 2 saat süreyle ölçüm alınabilmiştir. En yüksek zenginleşme oranı ağırlıkça % 48.34 olarak 30 bar denemesinin ilk 15 dakikasında elde edilmiştir. Bu deney setinde 2 saatlik ölçümlerin sonunda konsantre akım içerisindeki glikolik asit konsantrasyonunun ağırlıkça % 11.25 değerine yükseldiği görülmüştür.

Tablo 4.5 : Glikolik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

P (Bar)	t (dak)	$C_{GA,P}$ (%)	$C_{GA,K}$ (%)	J (L/m ² ·h)	R (%)
10	15	7.30	10.06	8.34	27.15
	30	7.48	10.10	8.24	25.72
	45	7.57	10.13	8.19	24.98
	60	7.64	10.16	8.19	24.51
	75	7.73	10.20	8.13	23.99
	90	7.77	10.25	7.94	23.90
	105	7.80	10.28	7.68	23.90
	120	7.86	10.37	7.43	23.84
20	15	6.32	10.27	16.26	38.16
	30	6.40	10.37	15.72	37.92
	45	6.50	10.48	15.58	37.68
	60	6.56	10.55	15.34	37.40
	75	6.63	10.63	15.06	37.16
	90	6.73	10.67	14.82	36.45
	105	6.83	10.83	14.54	36.70
	120	6.99	10.87	14.21	35.52
30	15	5.30	10.26	26.74	48.34
	30	5.39	10.45	24.94	48.12
	45	5.70	10.63	24.70	46.18
	60	5.80	10.77	24.41	46.00
	75	5.93	10.96	24.19	45.45
	90	6.04	11.12	24.01	44.69
	105	6.15	11.26	23.74	44.59
	120	6.25	11.35	23.51	44.44

Malik asit - RO membranı çalışmaları malik asidin % 10 çözeltisinin 10 bar basınç altında membranı geçemediği görülmüştür. Bu nedenle Malik asit - RO membranı çalışmaları sadece 20 ve 30 bar basınç değerleri için yapılabilmektedir. Bu iki basınç değeri için 2 saat boyunca ölçümler alınmıştır. Alınan ölçümler üzerinden yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 4.6'da sunulmuştur.

Bu tabloda $C_{MA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % malik asit konsantrasyonunu, $C_{MA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % malik asit konsantrasyonunu, J süzüntü akımının akı değerini ve % R zenginleşme oranını temsil etmektedir.

Yapılan denemeler sonucunda en yüksek zenginleşme oranı değeri % 92.56 olarak 30 bar basınçta 15 dakika sonrasında hesaplanmıştır. Bu deneme esnasında permeat akımındaki malik asit konsantrasyonunun ağırlıkça % 0.76 değerine düştüğü görülmüştür. 2 saatlik deney süresi sonunda konsantre akımın malik asit içeriği ağırlıkça % 11.82 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.6 : Malik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

P (Bar)	t (dak)	$C_{MA,P}$ (%)	$C_{MA,K}$ (%)	J (L/m ² ·h)	R (%)
20	15	1.59	10.12	11.44	84.19
	30	1.62	10.26	10.34	84.10
	45	1.63	10.30	10.05	84.08
	60	1.65	10.40	9.90	84.06
	75	1.67	10.45	9.71	83.94
	90	1.69	10.56	9.39	83.90
	105	1.72	10.60	9.22	83.68
	120	1.75	10.66	9.00	83.52
30	15	0.76	10.27	19.71	92.56
	30	0.81	10.47	17.98	92.23
	45	0.86	10.73	17.40	91.94
	60	0.91	10.84	16.94	91.56
	75	0.95	11.21	16.50	91.50
	90	0.98	11.35	16.07	91.33
	105	1.06	11.61	15.58	90.82
	120	1.11	11.82	15.11	90.56

Ters osmoz denemelerinin son çalışması sitrik asit ile gerçekleştirilmiştir. Malik asit - RO membranı çalışlarında olduğu gibi sitrik asit denemelerinde de 10 bar basınç altında asit çözeltisinin membranı geçmesi mümkün olmamıştır. Sitrik asit - RO membranı çalışmaları 20 ve 30 bar basınç değerleri için yapılabilmektedir. Sitrik asit ile yapılan ters osmoz çalışmasında elde edilen sonuçlar ile yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 4.7'de sunulmuştur.

Bu tabloda $C_{SA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % sitrik asit konsantrasyonunu, $C_{SA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % sitrik asit konsantrasyonunu, J süzöntü akımının akı değerini ve % R zenginleşme oranını temsil etmektedir.

Ters osmoz denemelerinde en yüksek zenginleşme oranı değerleri sitrik asit - RO çalışmasında elde edilmiştir. Bu denemelerde zenginleşme oranı 30 bar basınç altında 15 dakika sonunda % 98.36 değerine ulaşmıştır. Aynı dakikada yapılan ölçümlerde permeat akımındaki sitrik asit konsantrasyonunun % 0.17'ye kadar düşürülmesi başarılmıştır.

Tablo 4.7 : Sitrik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

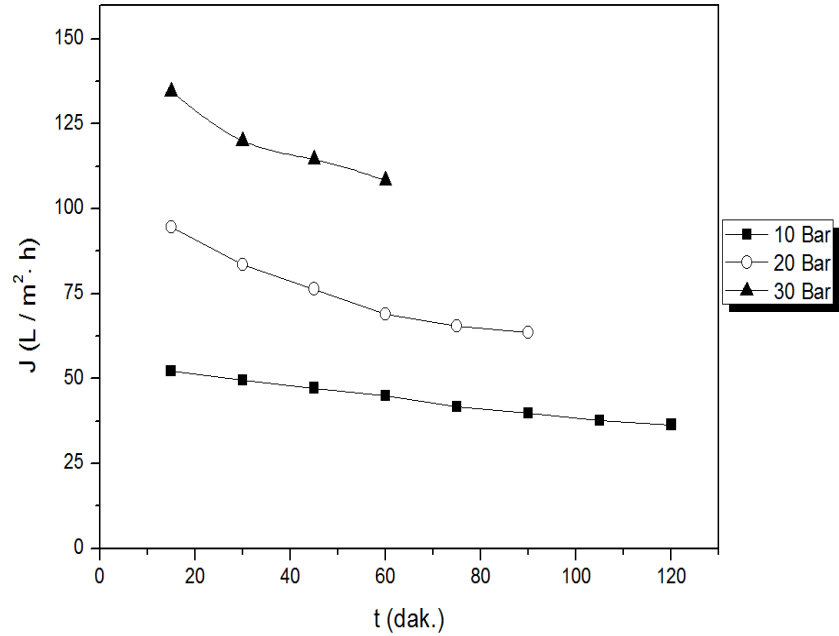
P (Bar)	t (dak)	$C_{SA,P}$ (%)	$C_{SA,K}$ (%)	J (L/m ² ·h)	R (%)
20	15	0.25	10.09	6.49	97.52
	30	0.28	10.2	5.20	97.25
	45	0.30	10.34	4.87	97.10
	60	0.36	10.54	4.48	96.58
	75	0.43	10.7	4.28	95.98
	90	0.50	10.84	4.19	95.39
	105	0.52	11.14	4.00	95.33
	120	0.57	11.32	3.83	94.96
30	15	0.17	10.39	16.80	98.36
	30	0.21	10.78	14.96	97.99
	45	0.24	11.03	13.66	97.71
	60	0.28	11.48	12.85	97.35
	75	0.32	11.96	12.20	97.05
	90	0.34	12.27	11.86	96.95
	105	0.37	12.79	11.39	96.78
	120	0.41	13.35	11.14	96.52

4.3. AYIRMA İŞLEMİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ

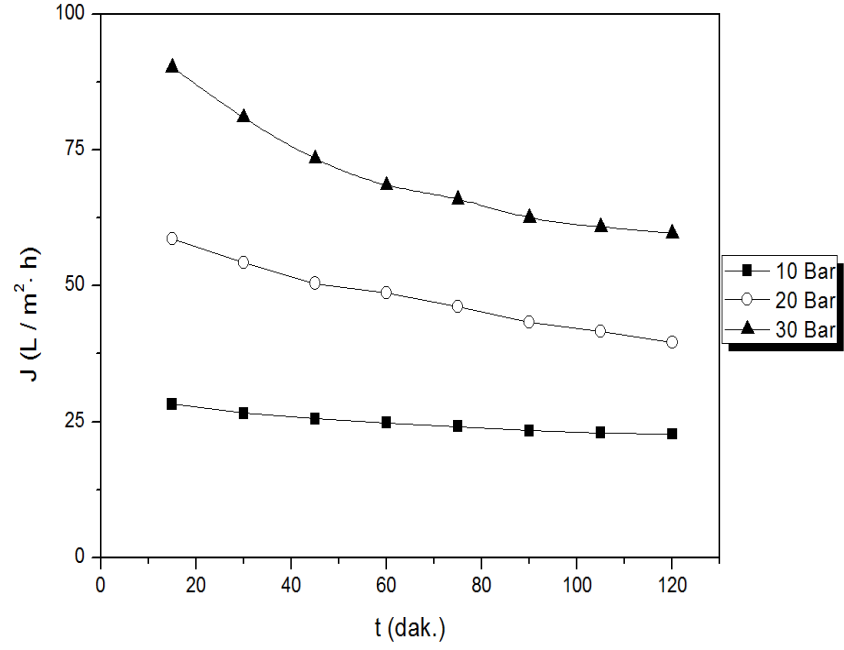
Yapılan deneysel çalışmaların ışığında elde edilen sonuçlar üzerinden membranların ayırma etkinliğine basınç, membran türü ve asit türünün etkilerin incelenmiştir. Bu bölümde başlıklar halinde, grafiksel sunumlar eşliğinde sunulmuştur. Ayrıca yapılan çalışmaların ayırma şartlarının optimizasyonu sitrik asit örneği üzerinden gösterilmiştir.

4.3.1. Basınç Etkisi

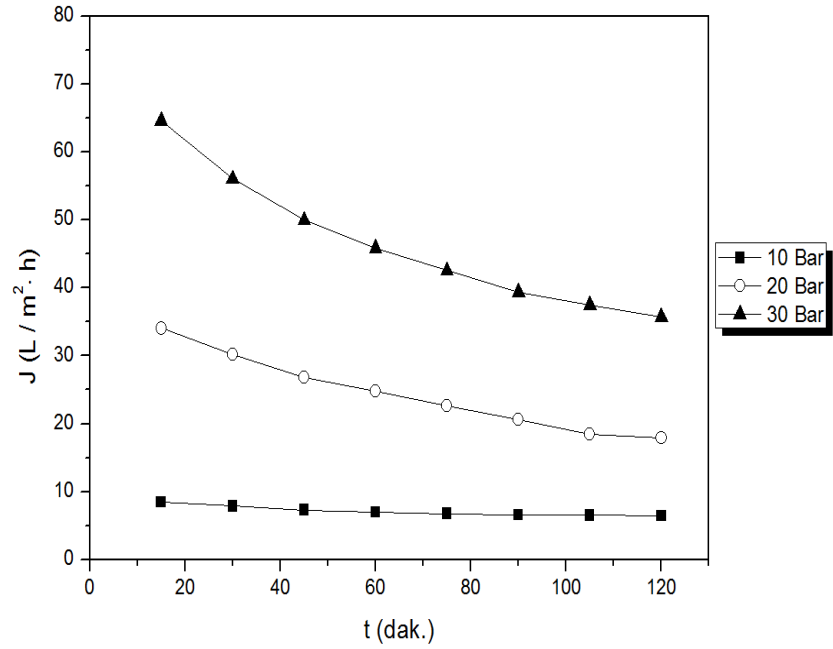
Tez çalışması kapsamında karboksilli asitlerin membran prosesleri ile ayrılmasına basınç faktörünün etkisini inceleyebilmek için her iki membran türü içinde 10, 20 ve 30 bar basınç uygulanarak denemeler yapılmıştır. Bu kapsamda basıncın akı ve zenginleşme oranı değerleri üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında basıncın etkisini göstermek üzere çizilen grafiklerde akı değerleri (J) Şekil 4.1-7'de ve yüzde zenginleşme oranı değerleri (% R) Şekil 4.8-14'te sunulmuştur.



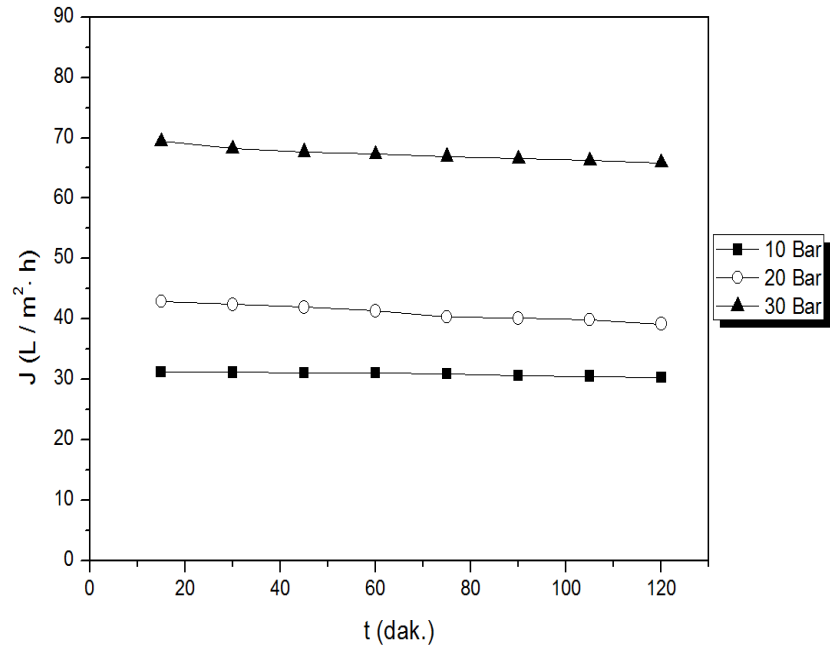
Şekil 4.1 : Glikolik asit - NF membranı denemesinde geçen akı miktarları.



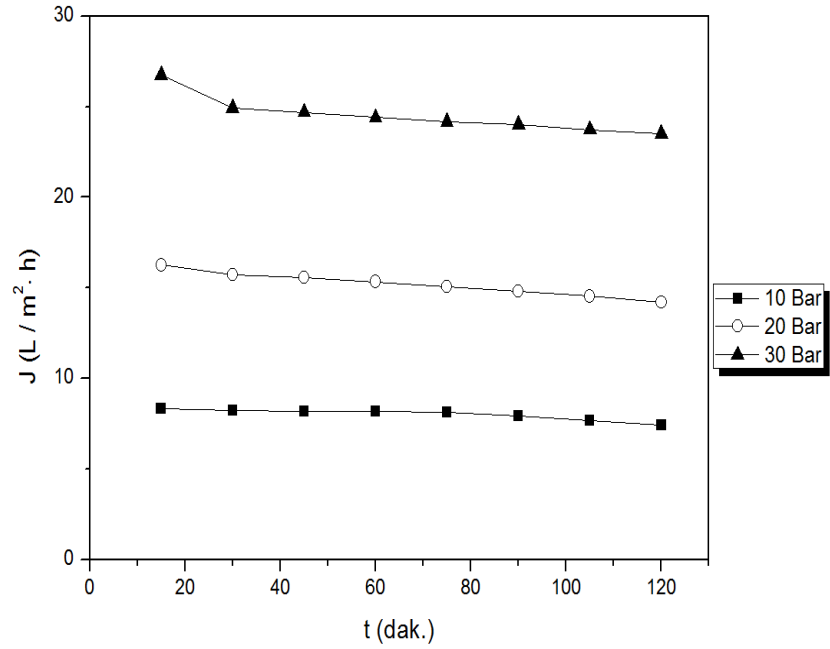
Şekil 4.2 : Malik asit - NF membranı denemesinde geçen akı miktarları.



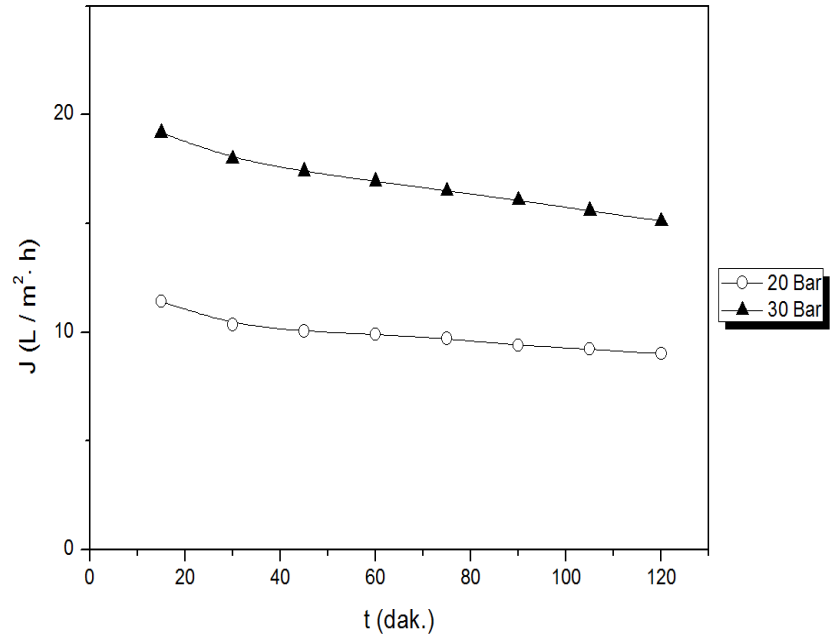
Şekil 4.3 : Sitrik asit - NF membranı denemesinde geçen akı miktarları.



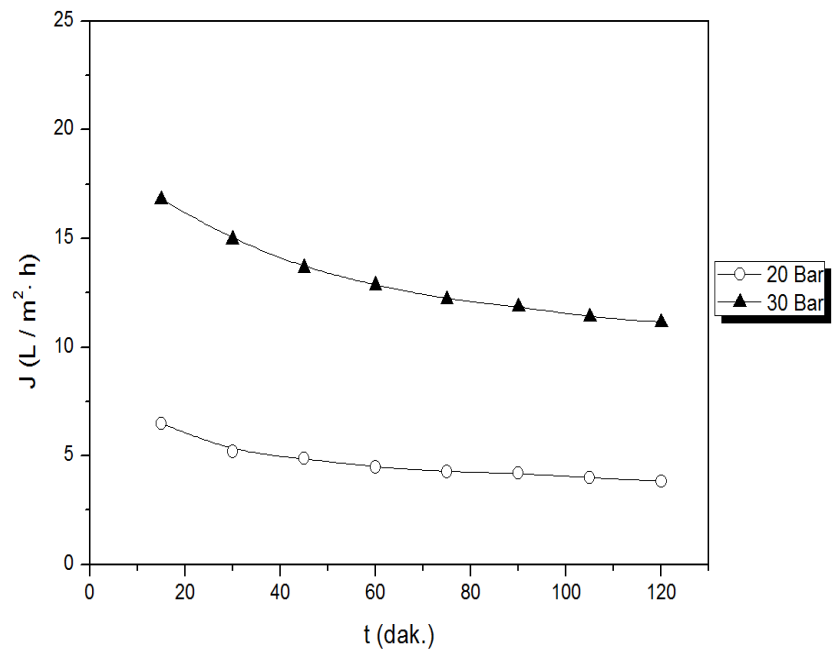
Şekil 4.4 : Formik asit - RO membranı denemesinde geçen akı miktarları.



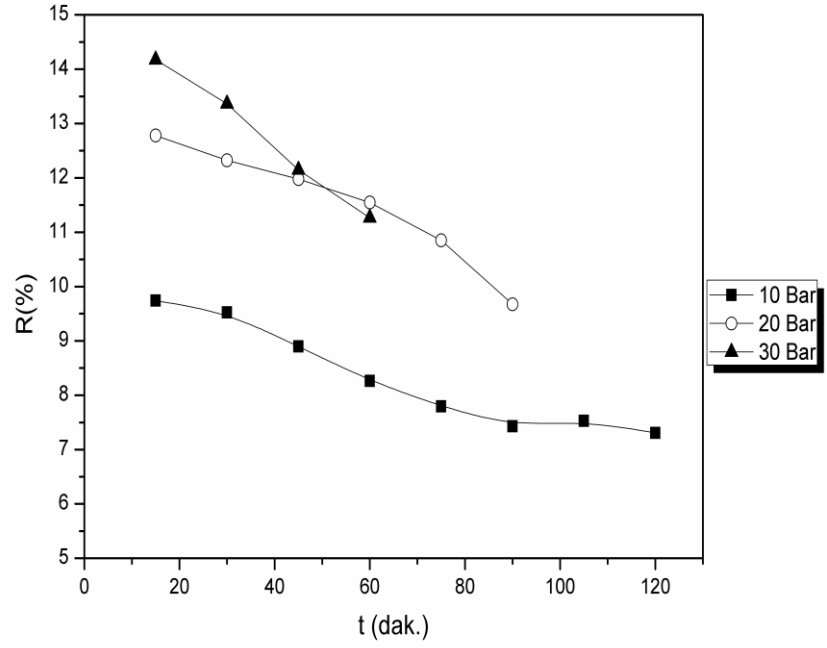
Şekil 4.5 : Glikolik asit - RO membranı denemesinde geçen akı miktarları.



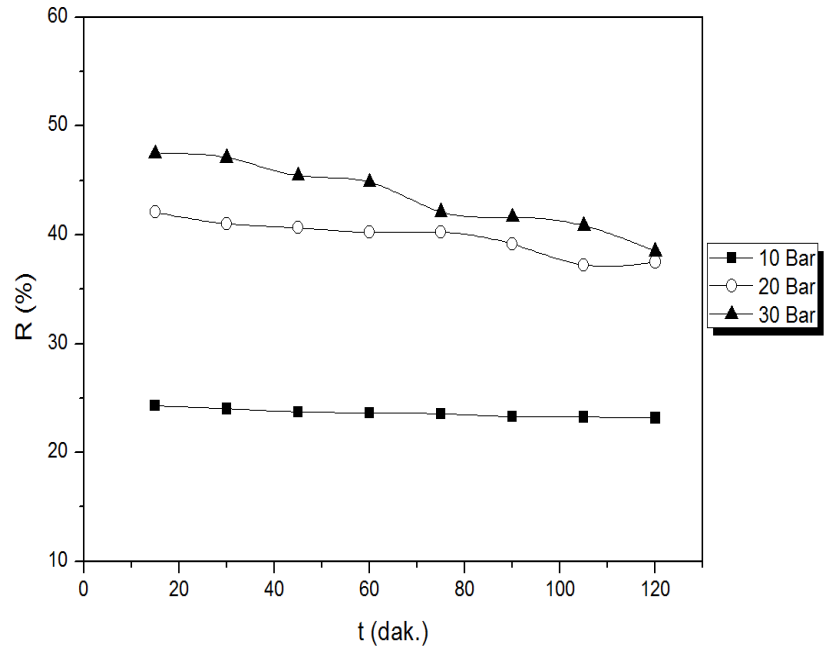
Şekil 4.6 : Malik asit - RO membranı denemesinde geçen akı miktarları.



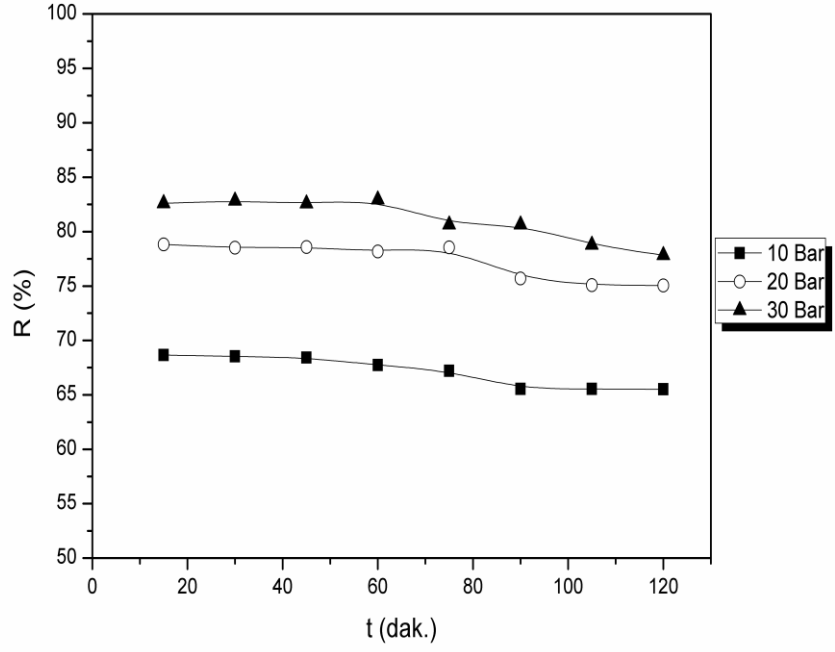
Şekil 4.7 : Sitrik asit - RO membranı denemesinde geçen akı miktarları.



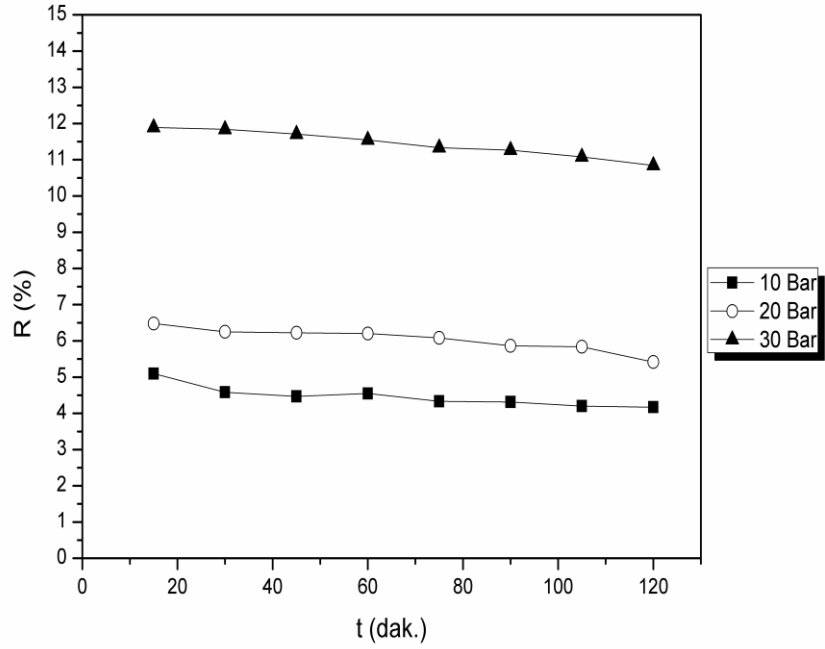
Şekil 4.8 : Glikolik asit - NF membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.



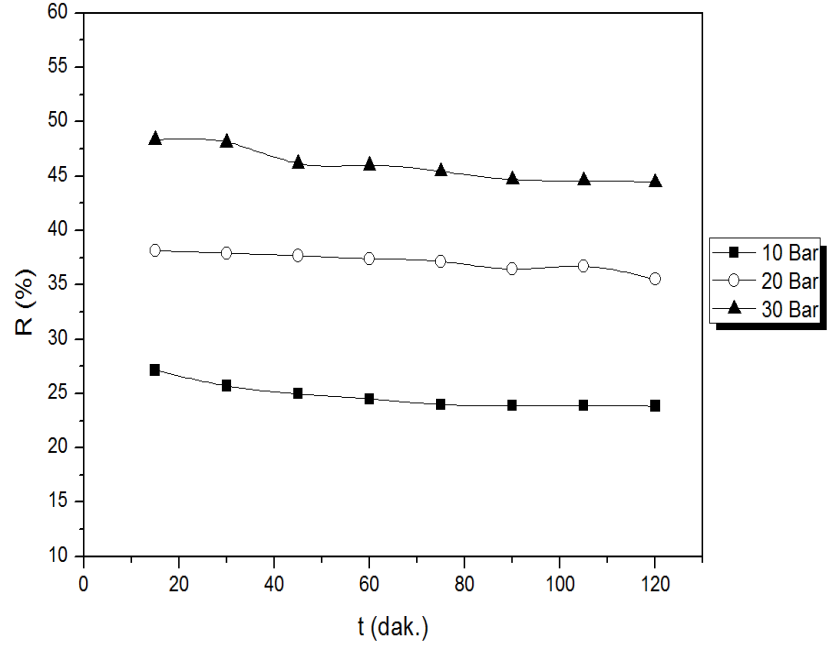
Şekil 4.9 : Malik asit - NF membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.



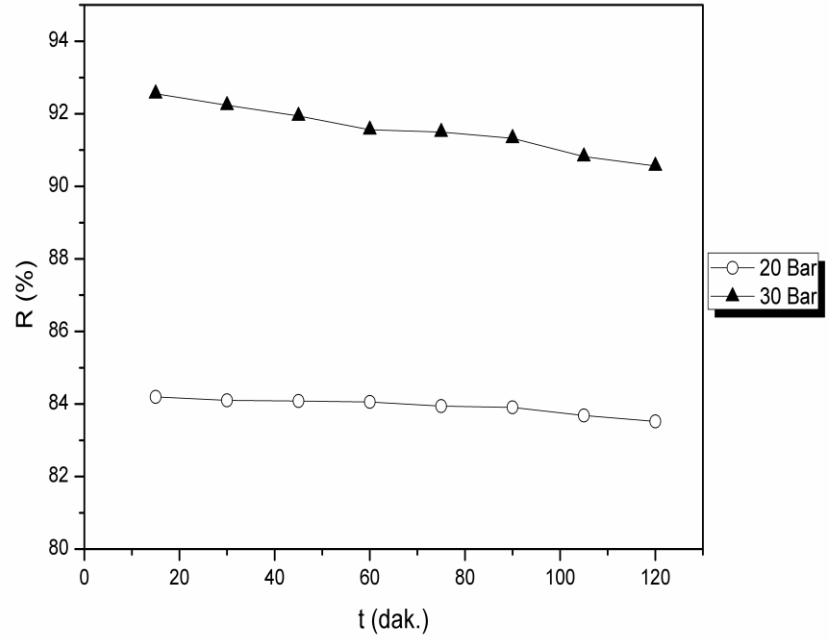
Şekil 4.10 : Sitrik asit - NF membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.



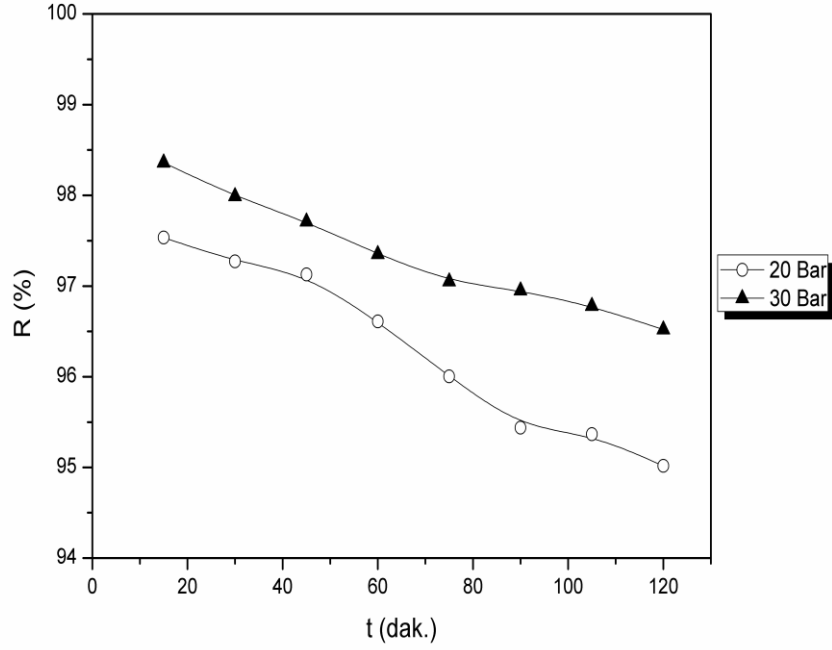
Şekil 4.11 : Formik asit - RO membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.



Şekil 4.12 : Glikolik asit - RO membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.



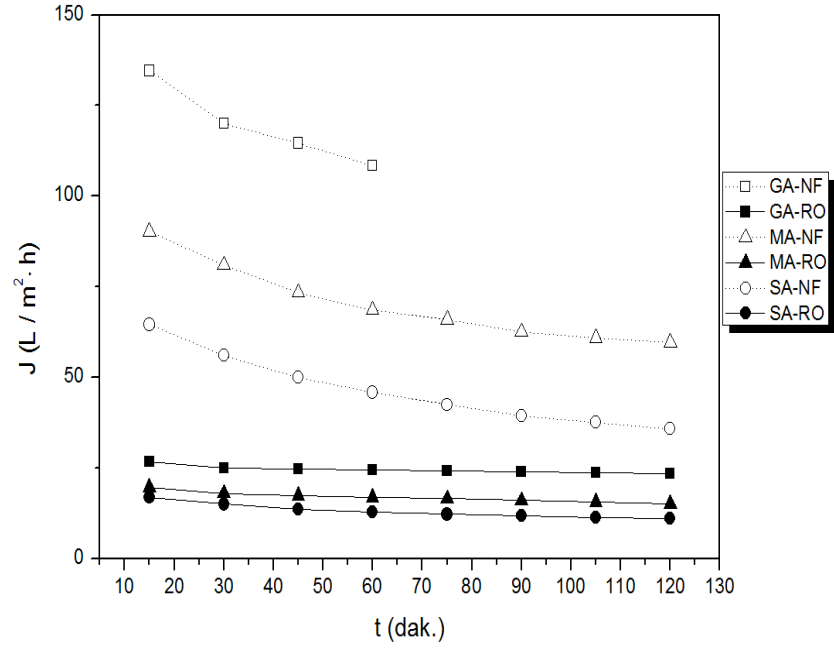
Şekil 4.13 : Malik asit - RO membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.



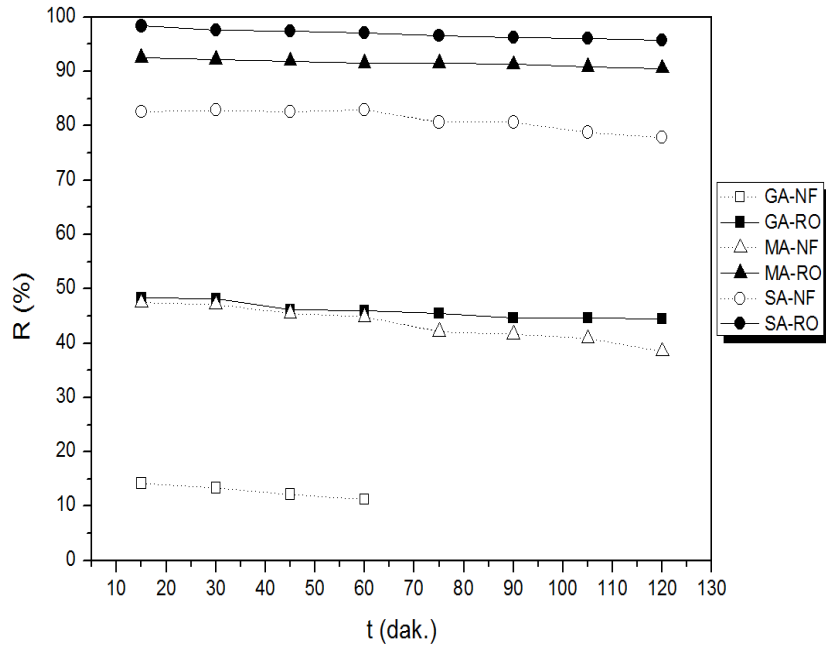
Şekil 4.14 : Sitrik asit - RO membranı denemesinde elde edilen zenginleşme oranı değerleri.

4.3.2. Membran Türünün Etkisi

Tez çalışması kapsamında karboksilli asitlerin membran prosesleri ile ayrılmasına incelemek amacıyla DOW Filmtech firmasına ait nanofiltrasyon membranı NF 270 ve ters osmoz membranı XLE kullanılmıştır. Her iki membranlarda yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bulgulardan membran türünün etkisini göstermek amacıyla zamanla akı ve zenginleşme oranı değerlerindeki değişimi gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.15'te ve Şekil 4.16'da sunulmuştur. Bu grafiklerde glikolik asit "GA", malik asit "MA" ve sitrik asit "SA" ile temsil edilmiştir. Ayrıca kullanılan membranı ifade etmek amacıyla her asidin kısaltmasından sonra elde edilen bulgulara hangi membran türü ile ulaşıldığını göstermek amacıyla nanofiltrasyon membranı NF için "NF" ifadesi ve ters osmoz membranı XLE için ise "RO" ifadesi eklenmiştir.



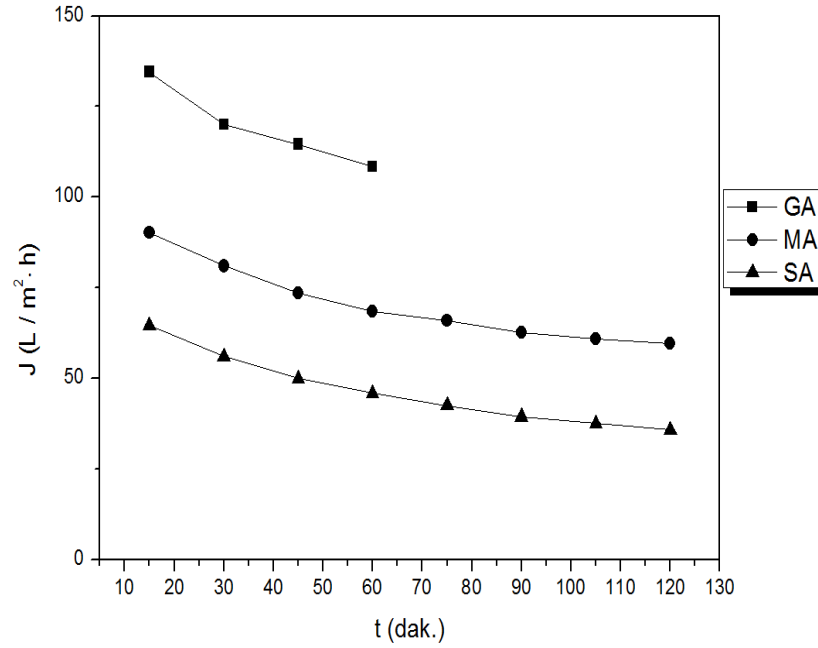
Şekil 4.15 : Farklı membran kullanılarak elde edilen akı değerleri.



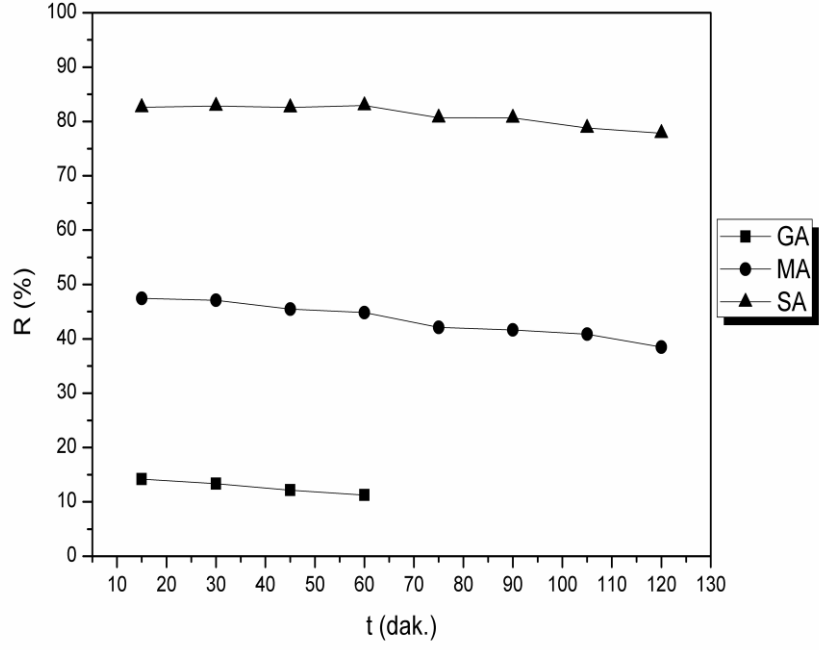
Şekil 4.16 : Farklı membran kullanılarak elde edilen zenginleşme oranı değerleri.

4.3.3. Asit Türünün Etkisi

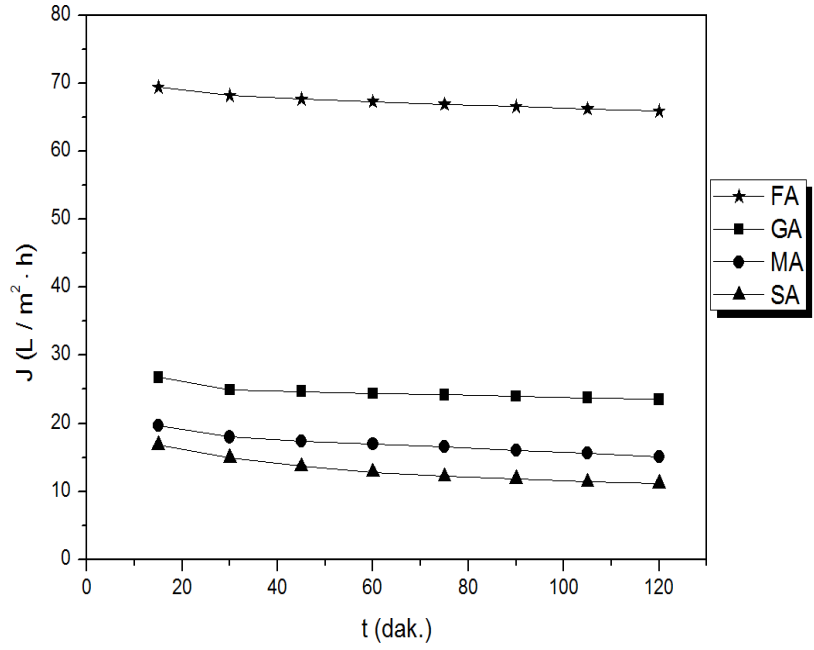
Karboksilli asitlerin membran prosesleri kullanılarak ayrılmasının asit türünün etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında asit türünün etkisini incelemek için farklı molekül büyüklüklerine sahip asitlerle çalışılmıştır. Asit türünün etkisini incelemek amacıyla elde edilen bulgulardan farklı asit türlerine ait akı ve zenginleşme oranı değerlerinin zamanla değişimleri iki ayrı grafikte toplanmıştır. Bu kapsamda NF membranı kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen akı ve zenginleşme oranı değerleri sırasıyla Şekil 4.17'de ve Şekil 4.18'de ve RO membranı ile yapılan çalışmaların akı ve zenginleşme oranı değerleri sırasıyla Şekil 4.19'da ve Şekil 4.20'de sunulmuştur. Bu grafiklerde formik asit "FA", glikolik asit "GA", malik asit "MA" ve sitrik asit "SA" ile temsil edilmiştir.



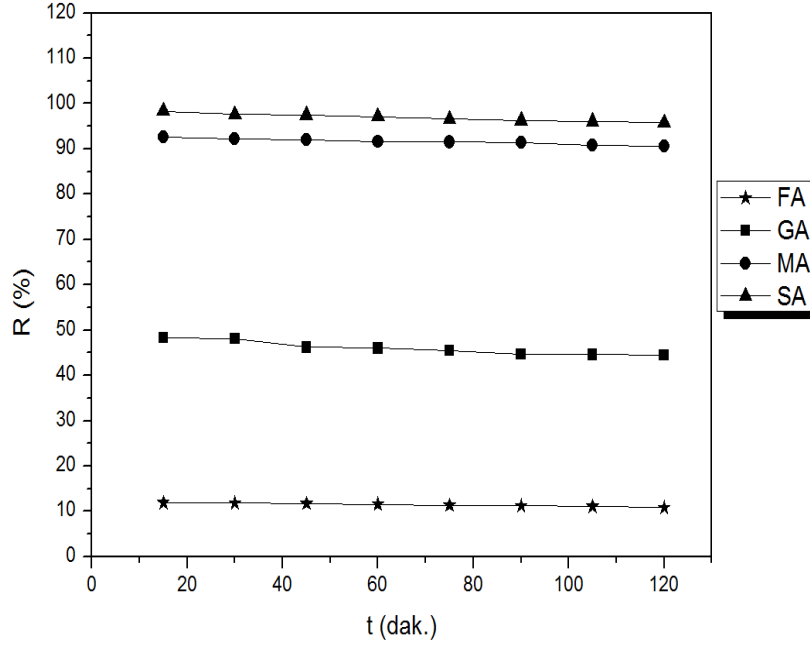
Şekil 4.17 : Farklı asit türleri ile NF membranı kullanılarak elde edilen akı değerleri.



Şekil 4.18 : Farklı asit türleri ile NF membranı kullanılarak elde edilen zenginleşme oranı değerleri.



Şekil 4.19 : Farklı asit türleri ile RO membranı kullanılarak elde edilen akı değerleri.



Şekil 4.20 : Farklı asit türleri ile RO membranı kullanılarak elde edilen zenginleşme oranı değerleri.

4.4. OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

Optimizasyon çalışmalarında cevap yüzeyi metodunun en yaygın uygulama şekillerinden biri olan merkezi bileşik tasarım yöntemi kullanılmıştır. Bu optimizasyon işlemleri "Mini Tab" paket programından faydalanarak oluşturulmuştur. İlgili yöntemde hesaplama yaparken gerekli girdi değişkenleri X_1 : Asidin başlangıç konsantrasyonu, X_2 : Zaman ve X_3 : Basınç olarak seçilmiştir. Bu çalışmalar kapsamında permeat akımı, konsatre akım ve % zenginleşme oranı değerlerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında yapılan optimizasyon hesaplamalarında sitrik asidin NF ve RO membranları ile yapılan ayırma işleminin verilerinden yararlanılmıştır. Ancak daha önceki çalışmalarda tüm asitlerin sadece ağırlıkça % 10'luk başlangıç konsantrasyonları için denemeler yapılmıştır. Optimizasyon hesaplamalarını yapabilmek için sitrik asidin farklı başlangıç konsantrasyonları ile denemeler yapılması gerekmektedir. Bu nedenle

sitrik asidin ağırlıkça % 5'lik ve % 15'lik başlangıç konsantrasyonları için her iki membran içinde denemeler yapılmıştır. Bu denemelerden NF membranı ile yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.8'de ve Tablo 4.9'da sunulmuştur.

Tablo 4.8 : % 5'lik sitrik asidin farklı basınçlarda NF membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

P (Bar)	t (dak)	C_{SA,P} (%)	C_{SA,K} (%)	J (L/m²·h)	R (%)
10	15	1.34	5.22	9.17	73.88
	30	1.54	5.31	8.94	70.72
	45	1.64	5.49	8.13	69.69
	60	1.7	5.59	8.02	69.09
	75	1.75	5.96	7.96	69.93
	90	1.85	6.15	7.92	69.52
	105	1.92	6.36	7.80	69.52
	120	2.12	6.63	7.40	67.63
20	15	0.85	5.31	21.59	84.82
	30	0.94	6.29	20.82	84.69
	45	1.01	6.58	19.68	84.49
	60	1.14	7.26	17.86	84.14
	75	1.35	8.14	15.64	83.29
	90	1.59	8.79	13.24	81.75
	105	1.93	9.61	11.52	79.64
	120	2.5	10.64	10.11	76.28
30	15	0.77	5.73	29.21	86.25
	30	0.92	6.73	26.80	86.04
	45	1.03	7.42	23.39	85.93
	60	1.24	8.36	21.68	85.02
	75	1.57	9.64	18.68	83.49
	90	1.96	10.89	15.63	81.75
	105	2.39	12.24	12.92	80.25
	120	3.02	13.78	10.10	77.55

Tablo 4.9 : % 15'lik sitrik asidin farklı basınçlarda NF membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

P (Bar)	t (dak)	C_{SA,P} (%)	C_{SA,K} (%)	J (L/m²·h)	R (%)
10	15	10.2	15.12	2.37	32.14
	30	10.29	15.16	2.30	31.76
	45	10.42	15.30	2.13	31.49
	60	10.49	15.46	2.01	31.39
	75	10.59	15.68	1.98	31.28
	90	10.67	15.73	1.90	31.12
	105	10.78	15.86	1.81	30.99
	120	10.87	16.00	1.76	30.81
20	15	6.06	15.54	4.88	60.16
	30	6.17	15.69	4.51	59.73
	45	6.24	15.59	4.30	59.64
	60	6.40	15.92	4.01	59.54
	75	6.85	16.41	3.51	57.90
	90	7.01	16.30	3.48	56.67
	105	7.09	16.41	3.38	56.56
	120	7.28	16.66	3.29	56.09
30	15	4.28	15.73	8.61	72.62
	30	4.36	15.84	7.88	72.39
	45	4.68	16.44	7.31	71.22
	60	4.91	16.72	6.82	70.46
	75	5.22	17.07	5.83	69.06
	90	5.44	17.45	5.20	68.41
	105	5.82	17.86	4.67	67.14
	120	6.24	18.14	4.08	65.54

Optimizasyon çalışmalarında gerekli olan sitrik asidin farklı başlangıç konsantrasyonları için XLE membranı kullanılarak yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.10'da ve Tablo 4.11'de sunulmuştur. Ancak sitrik asidin % 15'lik başlangıç çözeltisi ile yapılan çalışmalarda 10 ve 20 bar basınçta yapılan denemeler asit çözeltisi membranı geçemediği için sunulmamıştır. Bu basınçlarda yapılan denemelerde asit çözeltisi membranı geçemeyerek tüm besleme çözeltisinin konsantre akım olarak tanka geri döndüğü gözlenmiştir.

Tablo 4.10 : % 5'lik sitrik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

P (Bar)	t (dak)	C_{SA,P} (%)	C_{SA,K} (%)	J (L/m²·h)	R (%)
10	15	0.120	5.17	4.08	97.63
	30	0.130	5.25	3.78	97.48
	45	0.140	5.44	3.42	97.40
	60	0.142	5.52	3.34	97.38
	75	0.145	5.59	3.27	97.36
	90	0.149	5.67	3.19	97.34
	105	0.155	5.72	3.08	97.25
	120	0.161	5.86	2.78	97.20
20	15	0.100	5.42	9.96	98.13
	30	0.110	5.57	9.48	97.98
	45	0.128	5.64	9.28	97.69
	60	0.134	5.88	9.18	97.67
	75	0.140	6.21	8.96	97.64
	90	0.144	6.30	8.46	97.65
	105	0.149	6.42	7.95	97.63
	120	0.152	6.54	7.41	97.62
30	15	0.090	5.75	12.36	98.45
	30	0.096	6.14	11.86	98.41
	45	0.102	6.44	11.26	98.40
	60	0.104	6.59	10.31	98.38
	75	0.108	6.89	9.71	98.39
	90	0.113	7.13	9.08	98.37
	105	0.118	7.39	8.38	98.36
	120	0.127	7.83	7.96	98.33

Tablo 4.11 : % 15'lik sitrik asidin farklı basınçlarda RO membranı kullanılarak ayrılmasına ait verilerin zamanla değişimi.

P (Bar)	t (dak)	C_{SA,P} (%)	C_{SA,K} (%)	J (L/m²·h)	R (%)
30	15	0.41	15.33	2.80	97.32
	30	0.44	15.51	2.37	97.15
	45	0.48	15.81	2.03	96.92
	60	0.51	16.04	1.68	96.79
	75	0.54	16.40	1.48	96.69
	90	0.57	16.51	1.31	96.52
	105	0.62	16.54	1.25	96.23
	120	0.67	16.65	1.14	95.94

4.4.1. NF Membranı ile Yapılan Çalışmaların Optimizasyonu

Sitrik asidin NF membranı kullanılarak ayrılmasında yapılan çalışmaların optimizasyonunda mini tab programında istenilen girdi değişkenleri noktaları ve bu noktalarda prosesin permeat akımı, konsantre akım ve zenginleşme oranı cevap değerleri Tablo 4.12'de sunulmuştur. Bu tabloda X_1 : Asidin başlangıç konsantrasyonu; $C_{sa,b}$ (%), X_2 : Zaman; t (dak) ve X_3 : Basınç; P (Bar) girdi değişkenlerini ve Y_1 : Permeat akımı konsantrasyonu; $C_{sa,p}$ (%) , Y_2 : Konsantre akım konsantrasyonu; $C_{sa,k}$ (%) ve Y_3 : Zenginleşme oranı; % R cevap değişkenlerini temsil etmektedir.

Tablo 4.12 : Sitrik asit ile NF membranı çalışmaları deney tasarımı.

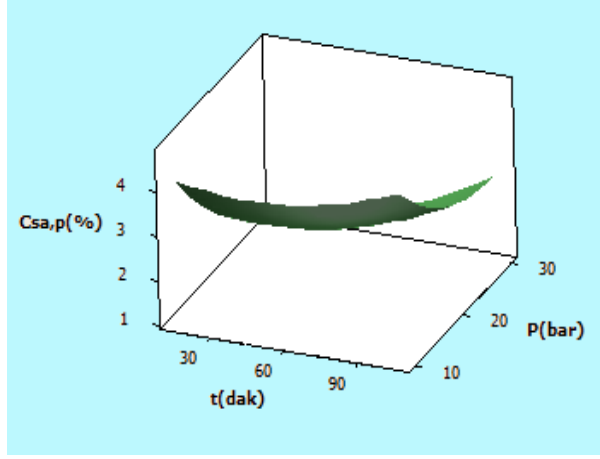
Deneme Sırası	X_1 $C_{sa,b}$ (%)	X_2 t (dak)	X_3 P (Bar)	Y_1 $C_{sa,p}$ (%)	Y_2 $C_{sa,k}$ (%)	Y_3 R (%)
1	5	15	10	1.34	5.22	73.88
2	15	15	10	10.2	15.12	32.14
3	5	105	10	1.92	6.36	69.52
4	15	105	10	10.78	15.86	30.99
5	5	15	30	0.77	5.73	86.25
6	15	15	30	4.28	15.73	72.62
7	5	105	30	2.39	12.24	80.25
8	15	105	30	5.82	17.86	67.14
9	5	60	20	1.14	7.26	84.14
10	15	60	20	6.4	15.92	59.54
11	10	15	20	2.2	10.45	78.83
12	10	105	20	3.23	12.98	75.08
13	10	60	10	3.32	10.37	67.74
14	10	60	30	2.31	13.96	82.94
15	10	60	20	2.51	11.61	78.17

4.4.1.1. NF Membranı Denemlerinde Permeat Akımı Optimizasyonu

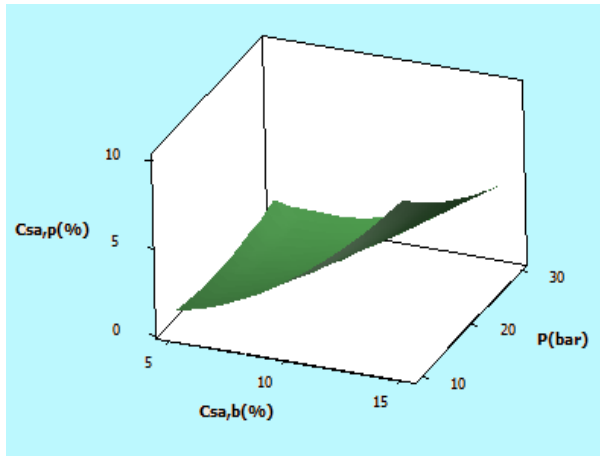
Permeat akımı için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen model denklem aşağıda sunulmuştur.

$$Y_{\text{Permeat}} = 2.3651 + 2.992 X_1 + 0.535 X_2 - 1.199 X_3 + 1.44 X_1^2 - 1.3475 X_1 \cdot X_3 \quad (4.1)$$

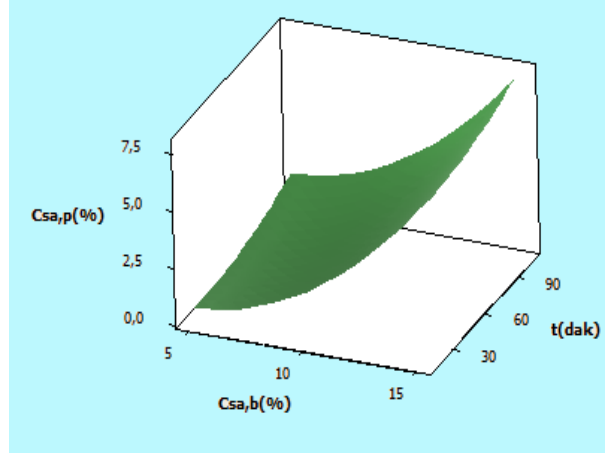
Denklem 4.1'e ait R^2 değeri % 98.85 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca denklemden görüldüğü üzere permeat akımındaki sitrik asit konsantrasyonu beslemenin başlangıç konsantrasyonu (X_1) artışıyla ve zamanla (X_2) artmakta, basınç (X_3) artışıyla azalmaktadır. Bu parametrelerden en etkili olanın başlangıç konsantrasyonu olduğu ve hemen sonra basınç değişiminin geldiği görülmektedir. Zamanın diğer parametrelere göre proses üzerinde daha az etkisi olduğu söylenebilir. Elde edilen bu polinom denklemine ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.21-4.23'de ve kontur plotları Şekil 4.24-4.26'da sunulmuştur.



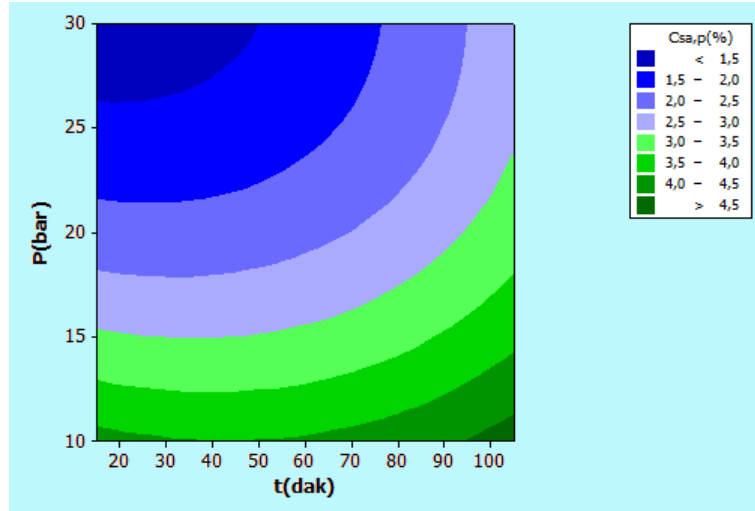
Şekil 4.21 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı-basınç-zaman cevap yüzeyi grafiği.



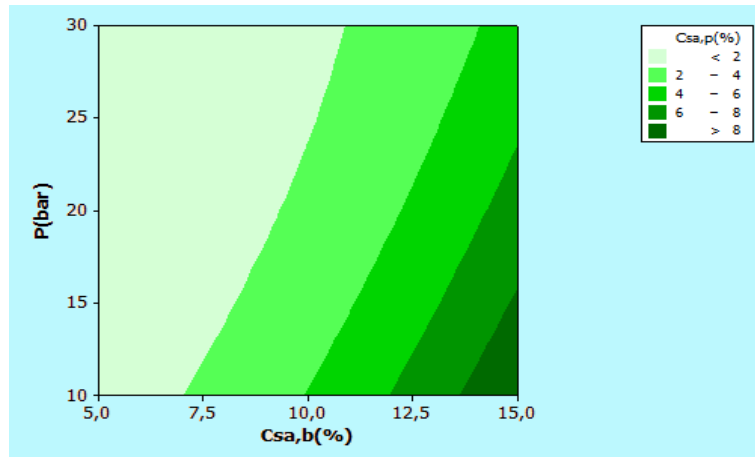
Şekil 4.22 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı-basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



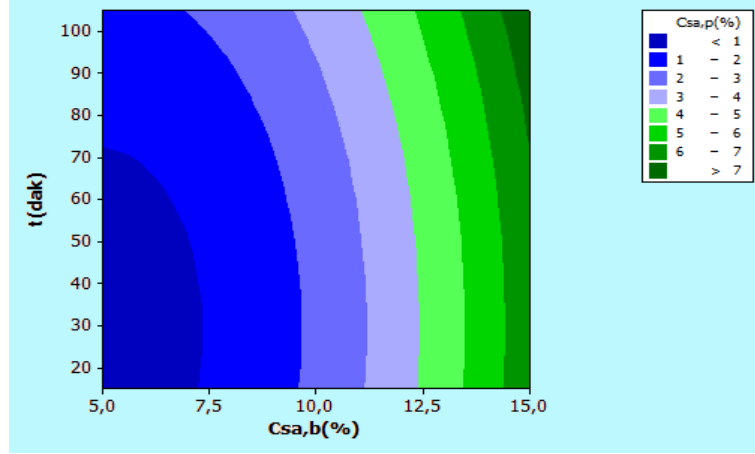
Şekil 4.23 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerde permeat akımı-zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



Şekil 4.24 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerde permeat akımı-zaman-basınç kontur grafiği.



Şekil 4.25 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerde permeat akımı-başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği.



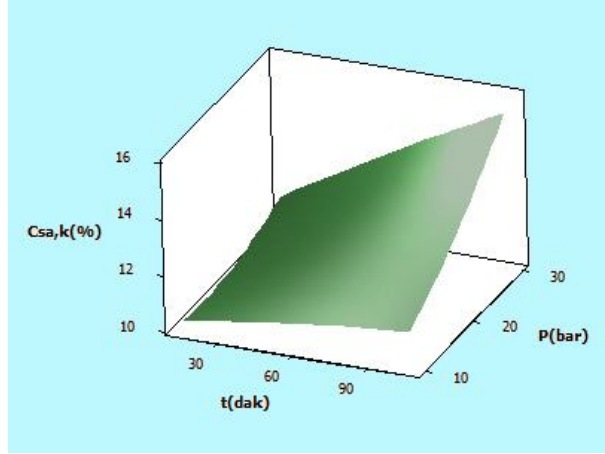
Şekil 4.26 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı-başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği.

4.4.1.2. NF Membranı Denemelerinde Konsantre Akım Optimizasyonu

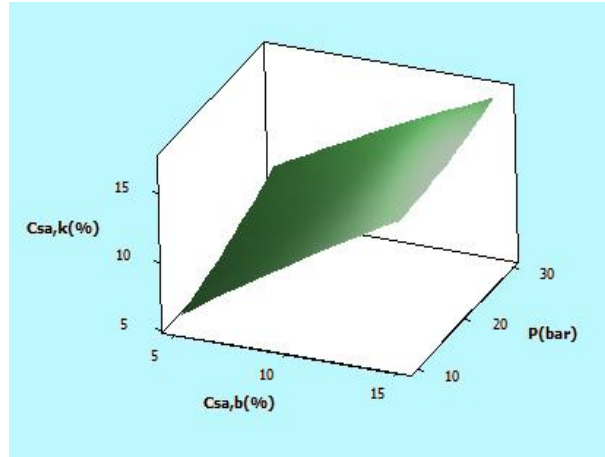
Konsantre akım için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen model denklem aşağıda sunulmuştur.

$$Y_{\text{Konsantre}} = 11.7824 + 4.3680 X_1 + 1.3050 X_2 + 1.2590 X_3 - 0.5975 X_1 \cdot X_2 + 0.8450 X_2 \cdot X_3 \quad (4.2)$$

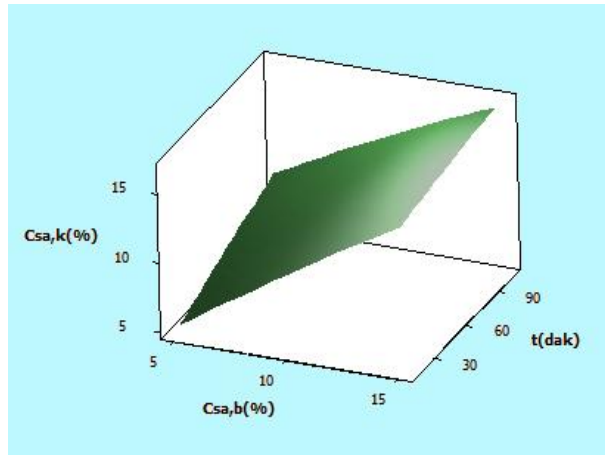
Denklem 4.2'ye ait R^2 değeri % 98.84 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca denklemden görüldüğü üzere konsantre akımdaki sitrik asit konsantrasyonu beslemenin başlangıç konsantrasyonu (X_1), zamanla (X_2) ve basınç (X_3) artışıyla artmaktadır. Bu parametrelerden en etkili olanın başlangıç konsantrasyonu olduğu ve hemen sonra basınç ve zaman değişiminin geldiği görülmektedir. Elde edilen bu polinom denklemine ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.27-4.29'da ve kontur plotları Şekil 4.30-4.32'de sunulmuştur.



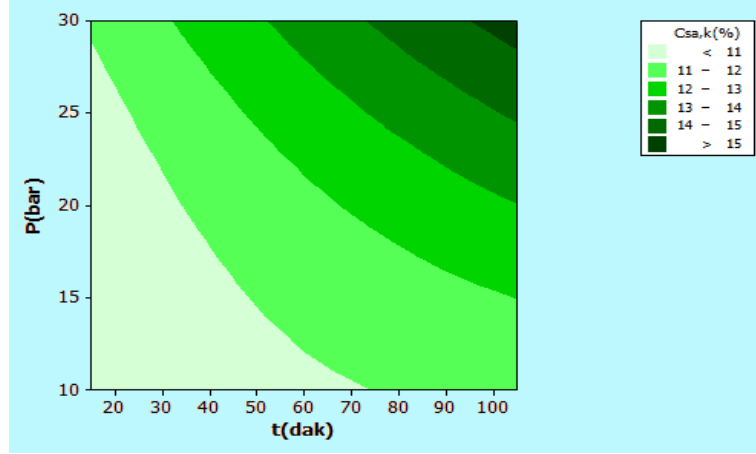
Şekil 4.27 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım-basınç-zaman cevap yüzeyi grafiği.



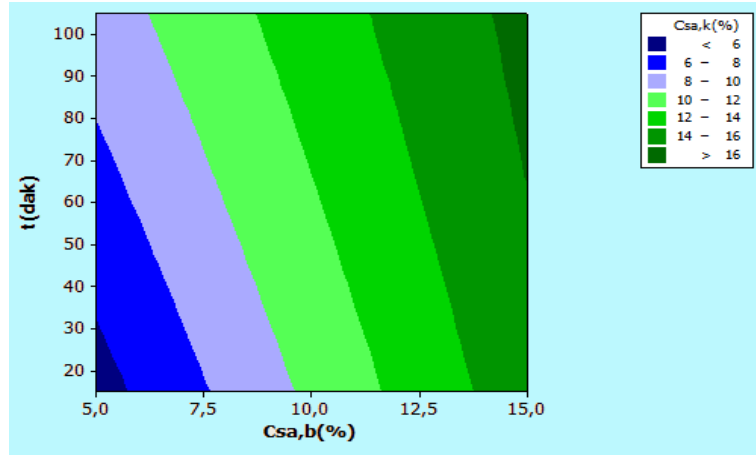
Şekil 4.28 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım-basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



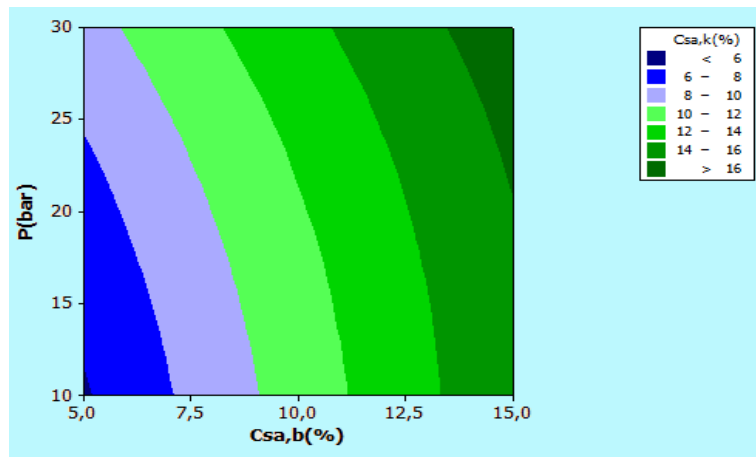
Şekil 4.29 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım-zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği



Şekil 4.30 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerde konsantre akım-zaman-basınç kontur grafiği.



Şekil 4.31 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerde konsantre akım-başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği.



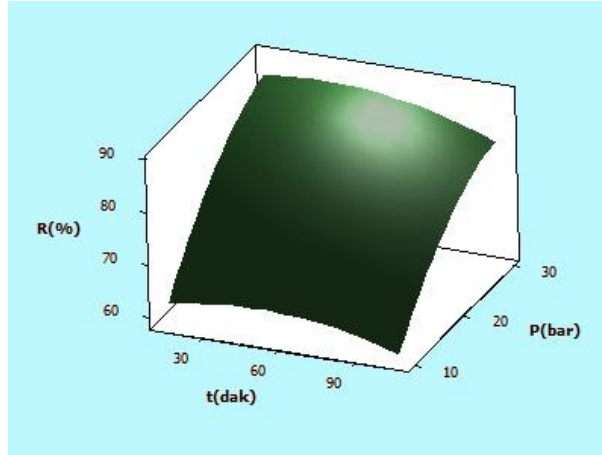
Şekil 4.32 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerde konsantre akım-başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği.

4.4.1.3. NF Membranı Denemelerinde Zenginleşme Oranı (%R) Optimizasyonu

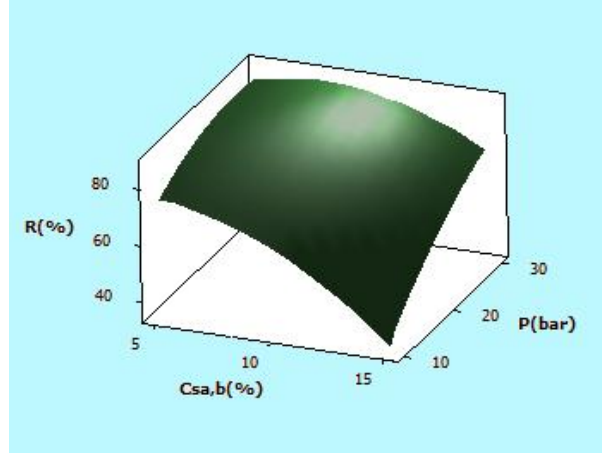
Zenginleşme oranı için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen model denklem aşağıda sunulmuştur.

$$Y_{\%R} = 79.4855 - 13.1625 X_1 + 11.4931 X_3 - 7.9687 X_1^2 - 4.4759 X_3^2 + 6.6922 X_1 \cdot X_3 \quad (4.3)$$

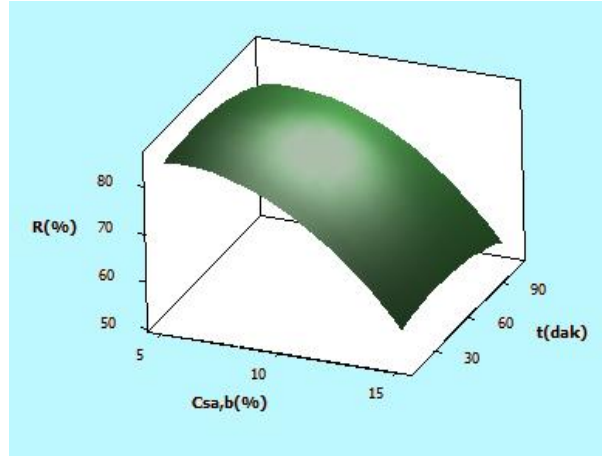
Denklem 4.3'e ait R^2 değeri % 98.92 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca denklemden görüldüğü üzere zenginleşme oranı beslemenin başlangıç konsantrasyonu (X_1) artışıyla azalmakta ve basınç (X_3) artışıyla artmaktadır. Her iki parametrenin sitrik asidin zenginleşme oranı değeri üzerine birbirine yakın düzeyde etki ettiği görülmektedir. Ayrıca bu parametrelerin kareleri ve birbiri arasındaki etkileşimlerini de önemli düzeyde etki ettiği söylenebilir. Zenginleşme oranı optimizasyonunda zamana bağlı parametreler anlamlı düzeyde etkilemediğinden ihmal edilmiştir. Elde edilen bu polinom denkleminin ait cevap yüzeyi model grafikleri Şekil 4.33-4.35'de ve kontur plotları Şekil 4.36-4.38'de sunulmuştur.



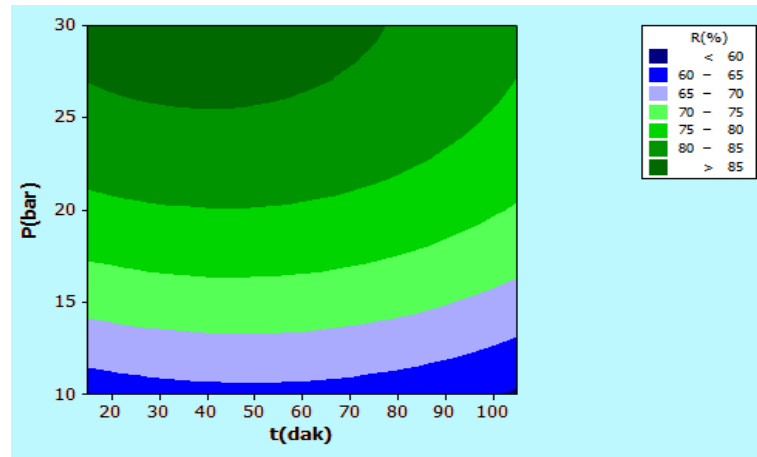
Şekil 4.33 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-akım basınç-zaman cevap yüzeyi grafiği.



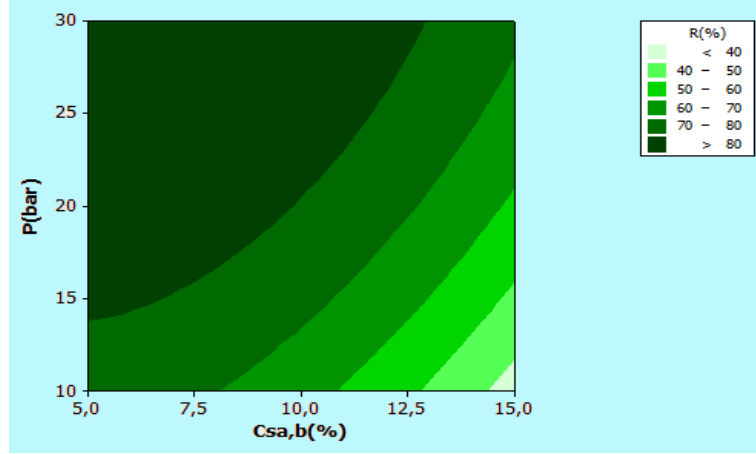
Şekil 4.34 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerde zenginleşme oranı-basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



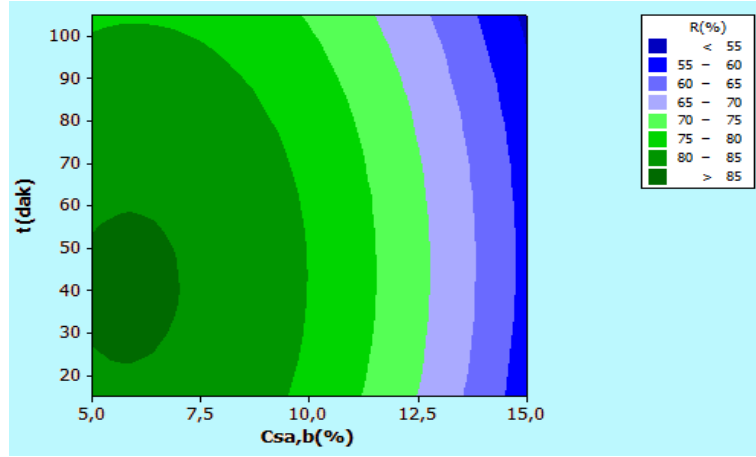
Şekil 4.35 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerde zenginleşme oranı-zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



Şekil 4.36 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerde zenginleşme oranı-zaman-basınç kontur grafiği.



Şekil 4.37 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği.



Şekil 4.38 : Sitrik asidin NF membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği.

4.4.2. RO Membranı ile Yapılan Çalışmaların Optimizasyonu

Sitrik asidin RO membranı kullanılarak ayrılmasında yapılan çalışmaların optimizasyonunda mini tab programında istenilen girdi değişkenleri noktaları ve bu noktalarda prosesin permeat akımı, konsantre akım ve zenginleşme oranı cevap değerleri Tablo 4.13'de sunulmuştur. Bu tabloda X_1 : Asidin başlangıç konsantrasyonu; $C_{sa,b}$ (%), X_2 : Zaman; t (dak) ve X_3 : Basınç; P (Bar) girdi değişkenlerini ve Y_1 : Permeat akımı konsantrasyonu; $C_{sa,p}$ (%), Y_2 : Konsantre akım konsantrasyonu; $C_{sa,k}$ (%) ve Y_3 : Zenginleşme oranı; % R cevap değişkenlerini temsil etmektedir.

Tablo 4.13 : Sitrik asit ile RO membranı çalışmaları deney tasarımı

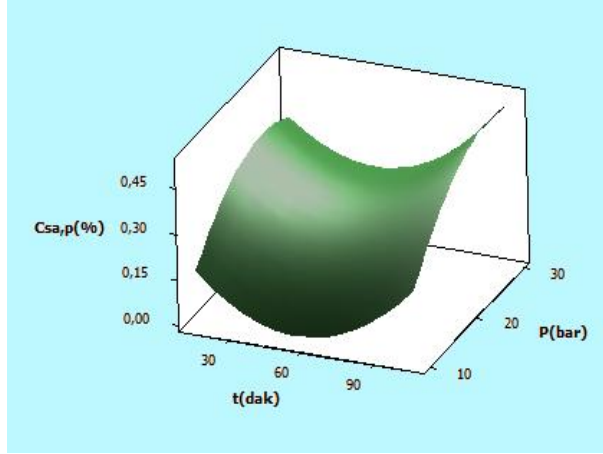
Deneme Sırası	X ₁ Csa,b (%)	X ₂ t (dak)	X ₃ P (Bar)	Y ₁ Csa,p (%)	Y ₂ Csa,k (%)	Y ₃ R (%)
1	5	15	10	0.120	5.17	97.62
2	15	15	10	0	0	0
3	5	105	10	0.155	5.72	97.25
4	15	105	10	0	0	0
5	5	15	30	0.090	5.75	98.45
6	15	15	30	0.410	15.33	97.31
7	5	105	30	0.118	7.39	98.36
8	15	105	30	0.620	16.54	96.23
9	5	60	20	0.134	5.88	97.67
10	15	60	20	0	0	0
11	10	15	20	0.250	10.14	97.52
12	10	105	20	0.520	11.22	95.33
13	10	60	10	0	0	0
14	10	60	30	0.188	11.48	97.15
15	10	60	20	0.360	10.62	96.58

4.4.2.1. RO Membranı Denemelerinde Permeat Akımı Optimizasyonu

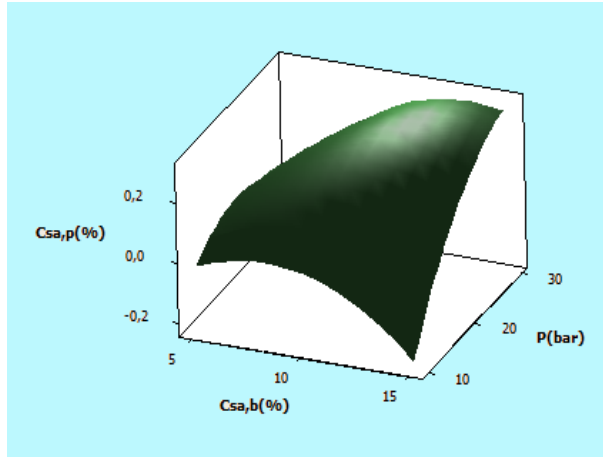
Permeat akımı için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen model denklem aşağıda sunulmuştur.

$$Y_{\text{Permeat}} = 0.2309 + 0.0543 X_2 - 0.1151 X_3 + 0.1864 X_2^2 + 0.1371 X_1 \cdot X_3 \quad (4.4)$$

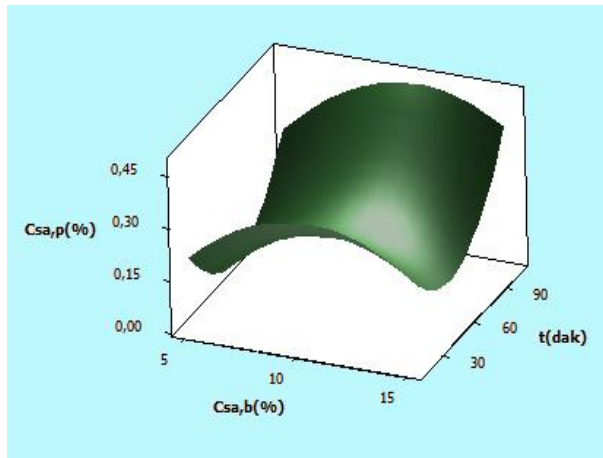
Denklem 4.4'e ait R² değeri % 85.99 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca denklemden görüldüğü üzere permeat akımındaki sitrik asit konsantrasyonu beslemenin zamanla (X₂) artmakta ve basınç (X₃) artışıyla azalmaktadır. Bu parametrelerden zamanla permeat konsantrasyonunun arttığı ve basıncın artmasıyla azaldığı görülmektedir. Ayrıca zamanın karesinden ve başlangıç konsantrasyonu (X₁) ile basınç parametresinin etkileşiminden gelen parametrelerin permeat konsantrasyonu üzerinde önemli etkisi olduğu söylenebilir. Elde edilen bu polinom denklemine ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.39-4.41'de ve kontur plotları Şekil 4.42-4.44'te sunulmuştur.



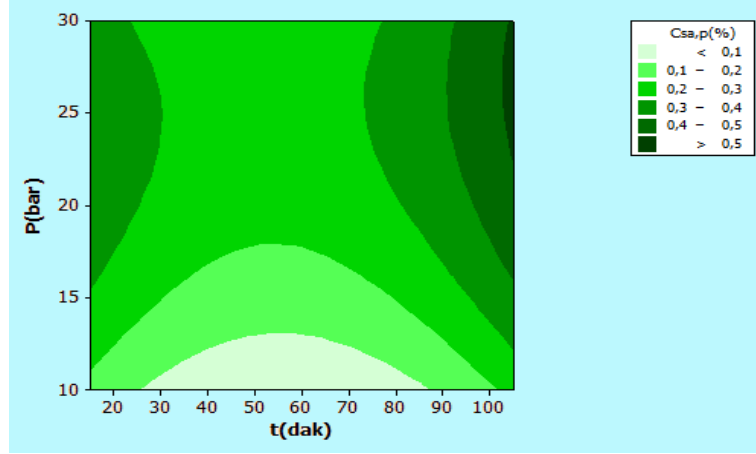
Şekil 4.39 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerde permeat akımı-basınç-zaman- cevap yüzeyi grafiği.



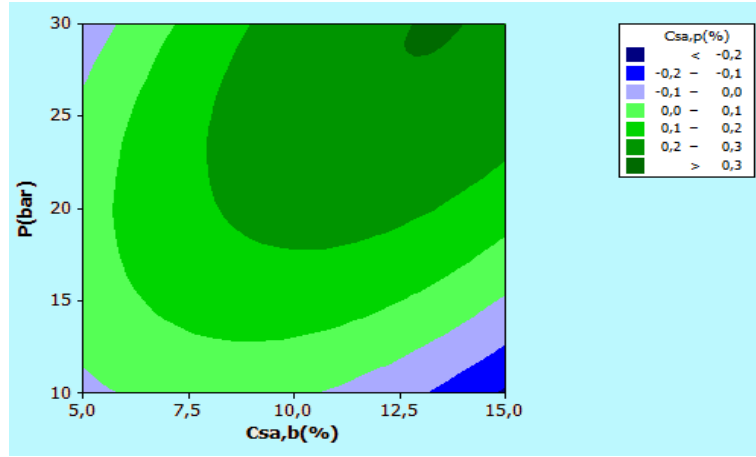
Şekil 4.40 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerde permeat akımı-basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



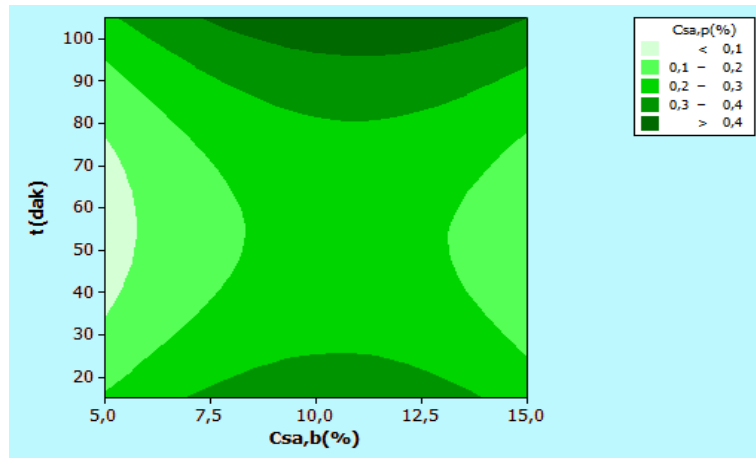
Şekil 4.41 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerde permeat akımı-zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



Şekil 4.42 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı-zaman-basınç kontur grafiği.



Şekil 4.43 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı-başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği.



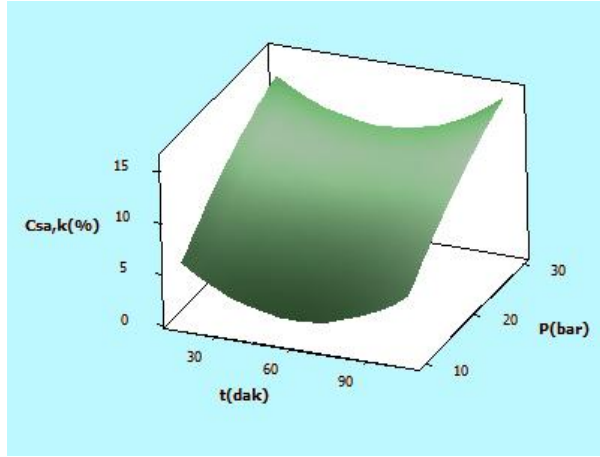
Şekil 4.44 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde permeat akımı-başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği.

4.4.2.2. RO Membranı Denemelerinde Konsantre Akım Optimizasyonu

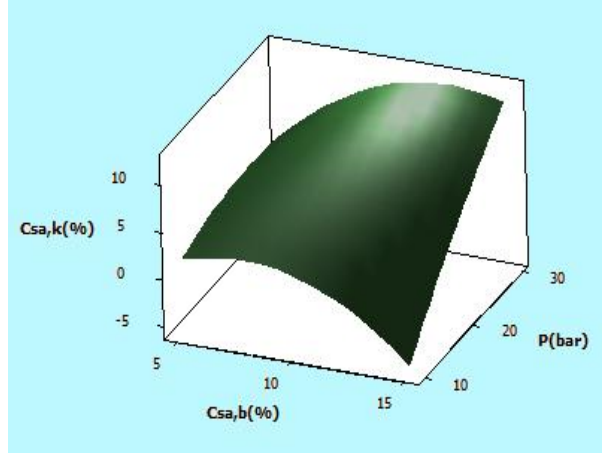
Konsantre akım için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen model denklem aşağıda sunulmuştur.

$$Y_{\text{Konsantre}} = 7.4671 + 4.56 X_3 - 3.739 X_1^2 + 4 X_3^2 + 3.7025 X_1 \cdot X_3 \quad (4.5)$$

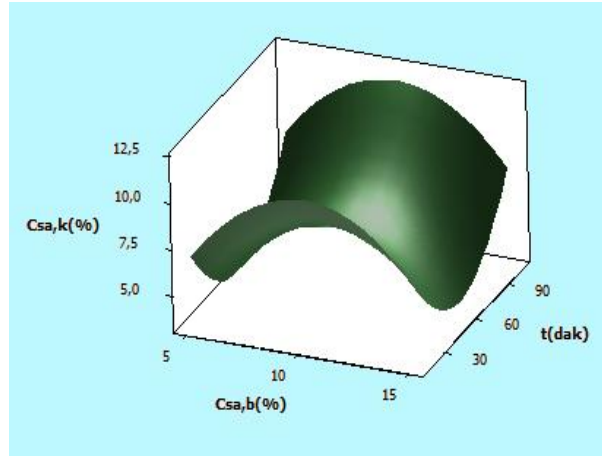
Denklem 4.5'e ait R^2 değeri % 90.11 olarak hesaplanmıştır. Denklemden görüldüğü üzere konsantre akımdaki sitrik asit konsantrasyonu lineer olarak sadece basınç (X_3) parametresinin artışıyla artmaktadır. Ayrıca beslemenin başlangıç konsantrasyonunun karesi, basıncın karesi ve başlangıç konsantrasyonu-basınç etkileşimi konsantre akımın model denklemini etkileyen önemli parametreler olduğu söylenebilir. Elde edilen bu polinom denklemine ait cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.45-4.47'de ve kontur plotları Şekil 4.48-4.50'de sunulmuştur.



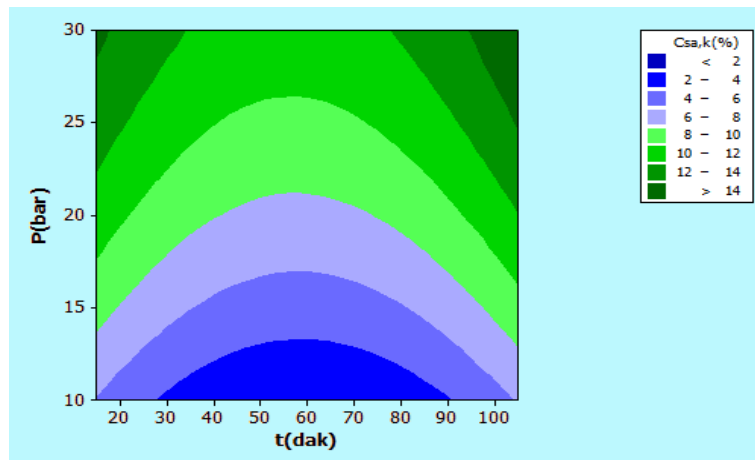
Şekil 4.45 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım-basınç-zaman cevap yüzeyi grafiği.



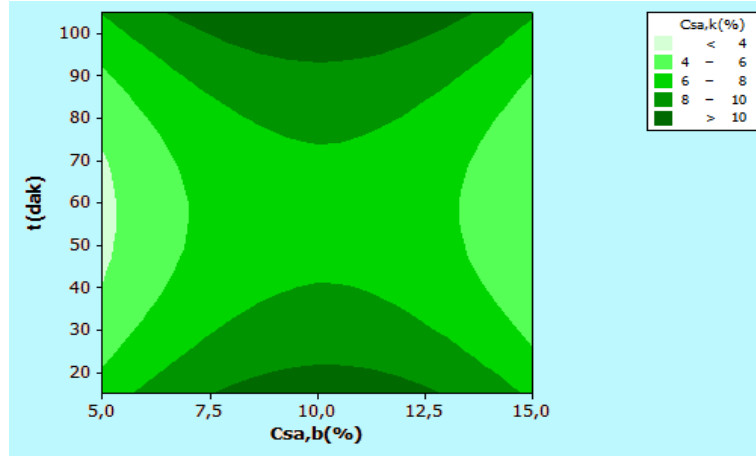
Şekil 4.46 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım-basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



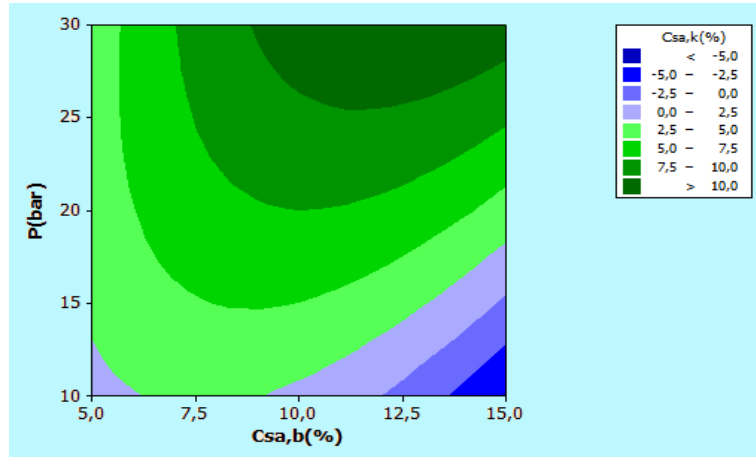
Şekil 4.47 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım-zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



Şekil 4.48 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım-zaman-basınç kontur grafiği.



Şekil 4.49 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım-başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği.



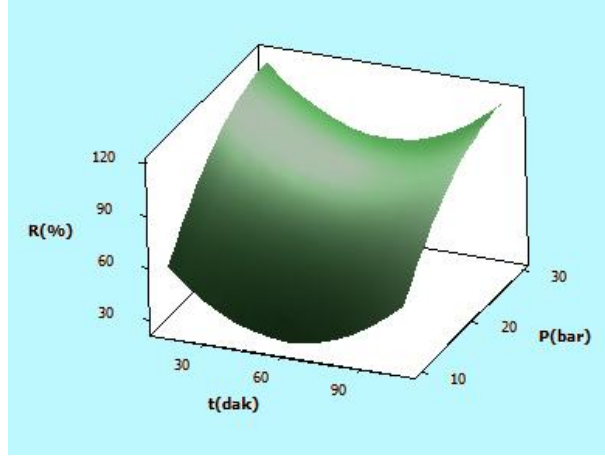
Şekil 4.50 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde konsantre akım-başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği.

4.4.2.3. RO Membranı Denemelerinde Zenginleşme Oranı (%R) Optimizasyonu

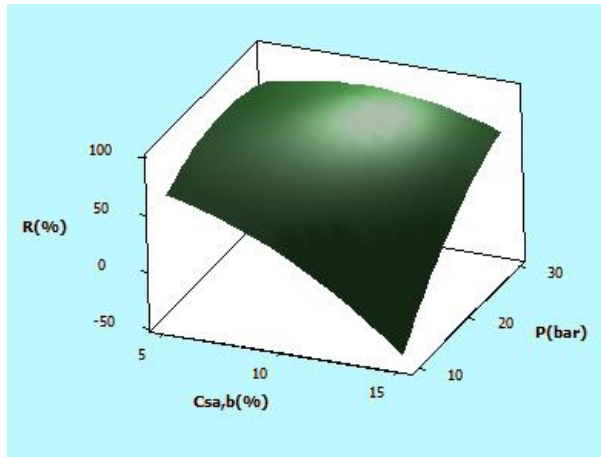
Zenginleşme oranı için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen model denklem aşağıda sunulmuştur.

$$Y_{\%R} = 71.024 - 29.5814 X_1 + 29.3822 X_3 + 31.7934 X_2^2 + 23.9525 X_1 \cdot X_3 \quad (4.6)$$

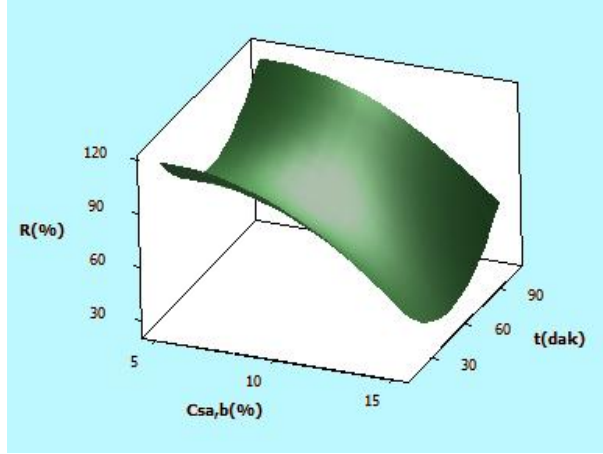
Denklem 4.6'ya ait R^2 değeri % 89.83 olarak hesaplanmıştır. Denklemden görüldüğü üzere zenginleşme oranı beslemenin başlangıç konsantrasyonu (X_1) artışıyla azalmakta ve basınç (X_3) artışıyla artmaktadır. Her iki parametrenin de sitrik asidin zenginleşme oranı değeri üzerine birbirine yakın düzeyde etki ettiği görülmektedir. Ayrıca zaman teriminin karesi ve beslemenin başlangıç konsantrasyonu ve basıncın arasındaki etkileşimlerin de önemli düzeyde etki ettiği söylenebilir. Elde edilen bu polinom denkleminin ait cevap yüzeyi model grafikleri Şekil 4.51-53'de ve kontur plotları Şekil 4.54-56'de sunulmuştur.



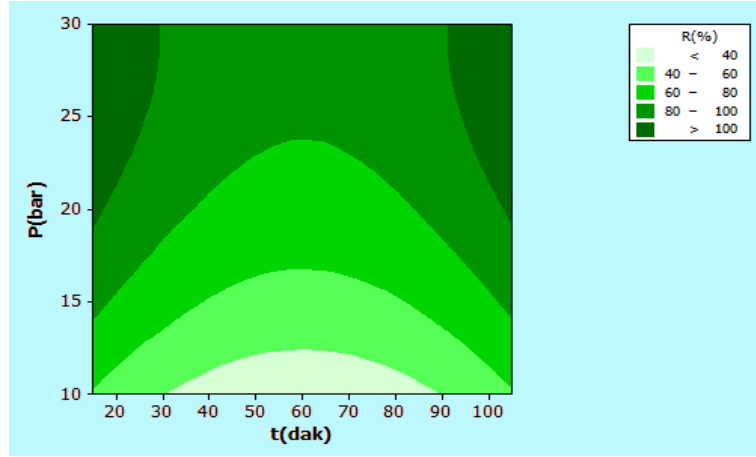
Şekil 4.51 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-akım basınç-zaman cevap yüzeyi grafiği.



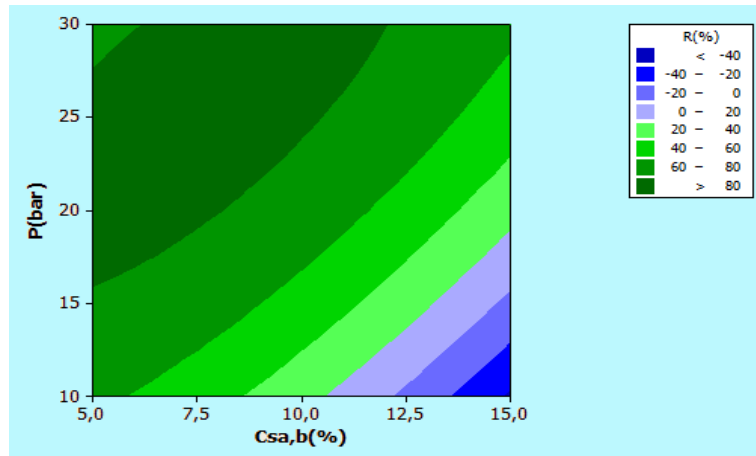
Şekil 4.52 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-basınç-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



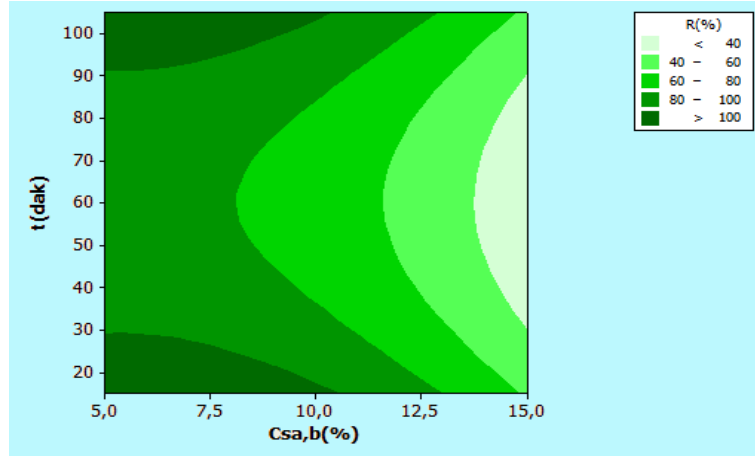
Şekil 4.53 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-zaman-başlangıç konsantrasyonu cevap yüzeyi grafiği.



Şekil 4.54 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-zaman-basınç kontur grafiği.



Şekil 4.55 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-başlangıç konsantrasyonu-basınç kontur grafiği.



Şekil 4.56 : Sitrik asidin RO membranı kullanılarak yapılan denemelerinde zenginleşme oranı-başlangıç konsantrasyonu-zaman kontur grafiği.

4.5. MEMBRANLARIN AYIRMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Membranların ayırma performansını incelemek amacı ile her iki membranla da asit karışımlarının ayrılması üzerine denemeler yapılmıştır. Bu kapsamda asetik asit ve propiyonik asidi üç farklı oranda bir arada içeren sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Bu karışımlar ağırlıkça % 2.5 asetik asit + % 7.5 propiyonik asit, % 5 asetik asit + % 5 propiyonik asit ve % 7.5 asetik asit + % 2.5 propiyonik asit içerecek şekilde hazırlanmıştır. Bu karışımlarla denemeler yapılmadan önce karşılaştırma yapabilmek amacıyla tek asitli sulu çözeltilerle denemeler yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar esnasında alınan numunelerin ölçümleri HP 6890 serisi GC cihazında analiz edilmiştir. Bu analizler esnasında FID dedektörü kullanılmıştır. Cihazda Ultra 1-Metilsiloksan (50m x 320 µm x 0.17 µm) kolon kullanılmıştır. Cihazın programında giriş sıcaklığı 70 °C olup dakikada 12 °C artışla 270 °C'ye kadar çıkılmıştır. Split oranı 100:1 olarak belirlenmiş. Azot ve He beslemesi 1 mL/dak. olarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde 0.3 µl besleme yapılmıştır.

4.5.1. Asetik Asit ile Yapılan Denemeler

Öncelikle asetik asidin ağırlıkça % 10 sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Denemeler basınç etkisi çalışmalarında en iyi sonuç verdiği görülen 30 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. NF ve RO membranları ile ayrı ayrı denemeler gerçekleştirilmiştir.

Her iki membran denemesinde 2 saat boyunca ölçümler alınmıştır. Alınan ölçümler üzerinden yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 4.14'te sunulmuştur.

Bu tabloda $C_{AA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % asetik asit konsantrasyonunu, $C_{AA,K}$ (%) konsantre akımdaki ağırlıkça % asetik asit konsantrasyonunu, J süzüntü akımının akı değerini ve % R zenginleşme oranını temsil etmektedir.

Tablo 4.14 : Asetik asidin %10'luk sulu çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen NF ve RO membranı ile yapılan denemelerin sonuçları.

Membran Türü	t (dak)	$C_{AA,P}$ (%)	$C_{AA,K}$ (%)	J ($L/m^2 \cdot h$)	R (%)
NF	15	9.35	10.19	189.42	8.24
	30	9.65	10.38	184.15	7.03
	45	9.8	10.48	179.60	6.49
	60	10.03	10.67	177.68	6.00
RO	15	7.35	10.43	33.54	29.53
	30	7.4	10.48	30.33	29.39
	45	7.59	10.56	29.12	28.13
	60	7.64	10.61	28.91	27.99
	75	7.81	10.65	28.67	26.67
	90	8.1	10.95	28.41	26.03
	105	8.32	11.14	28.15	25.31
	120	8.42	11.26	27.96	25.22

4.5.2. Propiyonik Asit Denemeleri

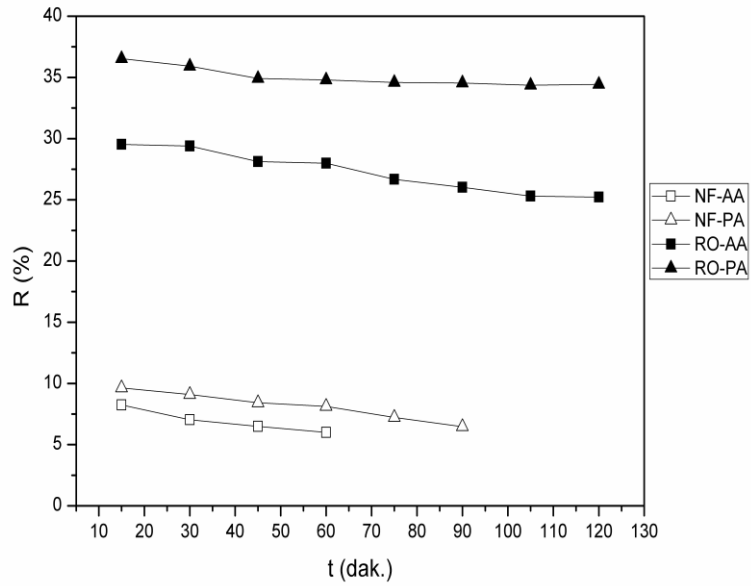
Propiyonik asit denemelerinde de ağırlıkça % 10 sulu çözeltisi hazırlanmıştır. 30 bar basınç altında NF ve RO membranları ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu iki membran için 2 saat boyunca ölçümler alınmıştır. Alınan ölçümler üzerinden yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 4.15'te sunulmuştur.

Bu tabloda $C_{PA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % propiyonik asit konsantrasyonunu, $C_{PA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % propiyonik asit konsantrasyonunu, J süzüntü akımının akı değerini ve % R zenginleşme oranını temsil etmektedir.

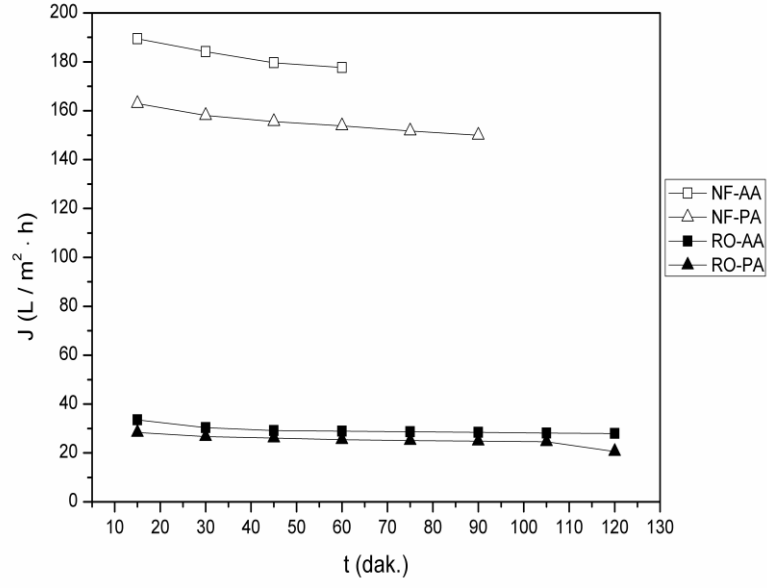
Tablo 4.15 : Propiyonik asidin %10'luk sulu çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen NF ve RO membranı ile yapılan denemelerin sonuçları.

Membran Türü	t (dak)	C _{SA,P} (%)	C _{SA,K} (%)	J (L/m ² ·h)	R (%)
NF	15	9.38	10.38	162.94	9.63
	30	9.6	10.56	158.02	9.09
	45	9.8	10.7	155.56	8.41
	60	9.96	10.84	153.81	8.12
	75	10.28	11.08	151.70	7.22
	90	10.55	11.28	149.95	6.47
RO	15	6.48	10.21	28.38	36.53
	30	6.64	10.36	26.72	35.91
	45	6.82	10.48	26.11	34.92
	60	6.86	10.52	25.40	34.79
	75	6.94	10.61	25.10	34.59
	90	6.99	10.68	24.86	34.55
	105	7.05	10.74	24.63	34.36
	120	7.16	10.92	24.50	34.43

Saf asetik asit ve saf propiyonik asit denemelerine ait sonuçları değerlendirmek amacıyla her iki membran için zenginleşme oranı (%R) ve akı (J) değerlerinin zamana karşı değişimini veren grafikler sırasıyla Şekil 4.57'de ve Şekil 4.58'de sunulmuştur.

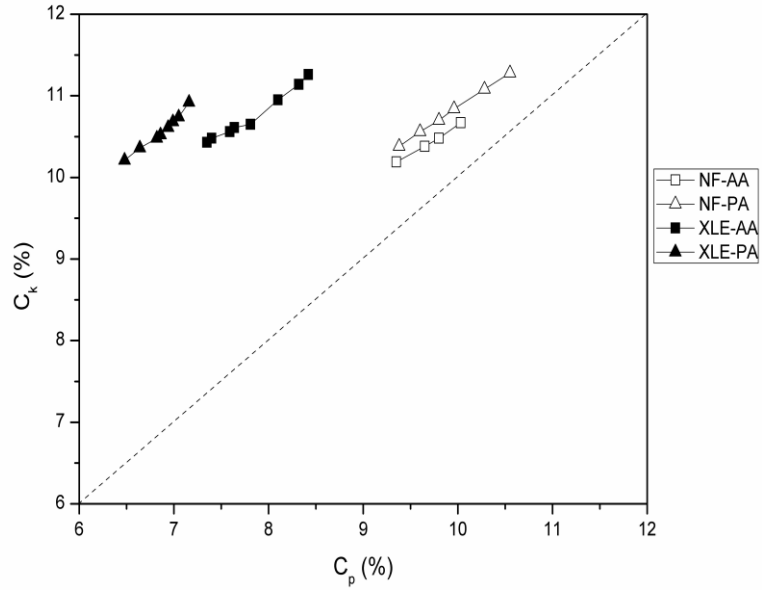


Şekil 4.57 : Asetik asit ve propiyonik asidin RO ve NF membranları kullanılarak yapılan denemelerine ait zenginleşme oranı-zaman grafiği.



Şekil 4.58 : Asetik asit ve propiyonik asidin RO ve NF membranları kullanılarak yapılan denemelerine ait akı-zaman grafiği.

Bu grafikleri ek olarak besleme akımının dağılımını incelemek amacı ile her iki membran ve asit için C_p (%) - C_k (%) grafiği Şekil 4.59'te sunulmuştur.



Şekil 4.59 : Asetik asit ve propiyonik asidin RO ve NF membranları kullanılarak yapılan denemelerine ait seçimlilik grafiği.

4.5.3. %2.5 Asetik Asit - %7.5 Propiyonik Asit Denemeleri

Membranların performansını incelemek üzere yapılan asit karışımı denemelerinde ilk olarak %2.5 asetik asit - %7.5 propiyonik asit içeren sulu çözeltilerle denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda her iki membran denemesi içinde hazırlanan asit karışımından tanka 3 L beslenmiş ve 30 bar basınçta çalışmalar yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar Tablo 4.16'da sunulmuştur. Tabloda t ölçüm alınan süreyi, $C_{AA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % asetik asit konsantrasyonunu, $C_{PA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % propiyonik asit konsantrasyonunu, $C_{AA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % asetik asit konsantrasyonunu, $C_{PA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % propiyonik asit konsantrasyonunu, % R_{AA} asetik aside ait zenginleşme oranını, % R_{PA} propiyonik aside ait zenginleşme oranını ve J süzüntü akımının akı değerini ve temsil etmektedir.

RO membranı ile yapılan denemede 2 saat boyunca ölçüm alınmıştır. Ancak besleme tankındaki çözeltinin bitmesi sebebiyle NF membranı denemesinde 90 dakika ölçüm alınabilmiştir.

Tablo 4.16 : %2.5 asetik asit - %7.5 propiyonik asit karışımı kullanılarak RO ve NF membranı ile yapılan denemelere ait sonuçlar.

Membran Türü	t (dak)	$C_{AA,P}$ (%)	$C_{AA,K}$ (%)	$C_{PA,P}$ (%)	$C_{PA,K}$ (%)	J (L/m ² ·h)	R_{AA} (%)	R_{PA} (%)
NF	15	2.32	2.55	6.98	7.82	166.46	8.89	10.74
	30	2.37	2.60	7.15	7.96	163.65	8.67	10.18
	45	2.41	2.63	7.32	8.12	159.19	8.30	9.85
	60	2.47	2.68	7.45	8.21	155.71	7.81	9.26
	75	2.50	2.69	7.58	8.27	153.81	7.06	8.34
	90	2.55	2.73	7.74	8.34	152.76	6.63	7.19
RO	15	1.69	2.58	4.73	7.57	28.93	34.54	37.52
	30	1.72	2.59	4.84	7.68	27.34	33.69	36.98
	45	1.76	2.61	4.96	7.77	26.75	32.78	36.16
	60	1.78	2.64	5.00	7.80	26.54	32.58	35.90
	75	1.83	2.68	5.06	7.86	26.01	31.72	35.62
	90	1.88	2.73	5.11	7.92	25.73	31.01	35.48
	105	1.92	2.76	5.14	7.96	25.25	30.37	35.43
	120	1.95	2.78	5.22	8.10	24.88	29.89	35.56

4.5.4. %5 Asetik Asit - %5 Propiyonik Asit Denemeleri

Bu aşamada %5 asetik asit - %5 propiyonik asit içeren sulu çözeltilerle denemeler gerçekleştirilmiştir. İlk denemede olduğu gibi her iki membran denemesi içinde hazırlanan asit karışımından tanka 3 L beslenmiş ve 30 bar basınçta çalışmalar yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar Tablo 4.17'de sunulmuştur. Tabloda t ölçüm alınan süreyi, $C_{AA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % asetik asit konsantrasyonunu, $C_{PA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % propiyonik asit konsantrasyonunu, $C_{AA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % asetik asit konsantrasyonunu, $C_{PA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % propiyonik asit konsantrasyonunu, % R_{AA} asetik aside ait zenginleşme oranını, % R_{PA} propiyonik aside ait zenginleşme oranını ve J süzöntü akımının akı değerini ve temsil etmektedir.

İlk karışıma benzer şekilde RO membranı ile yapılan denemede 2 saat boyunca ölçüm alınmıştır. NF membranı denemesi 90 dakika sonunda tanktaki çözelti tükendiğinden sonlanmıştır.

Tablo 4.17 : %5 asetik asit - %5 propiyonik asit karışımı kullanılarak RO ve NF membranı ile yapılan denemelere ait sonuçlar.

Membran Türü	t (dak)	$C_{AA,P}$ (%)	$C_{AA,K}$ (%)	$C_{PA,P}$ (%)	$C_{PA,K}$ (%)	J (L/m ² ·h)	R_{AA} (%)	R_{PA} (%)
NF	15	4.68	5.12	4.55	5.13	173.60	8.59	11.21
	30	4.75	5.18	4.66	5.22	169.74	8.30	10.68
	45	4.84	5.24	4.76	5.29	167.28	7.68	10.01
	60	4.96	5.34	4.83	5.36	163.76	7.11	9.72
	75	5.01	5.37	4.99	5.47	160.25	6.70	8.84
	90	5.11	5.47	5.12	5.57	156.04	6.58	8.11
RO	15	3.49	5.17	3.11	5.27	29.49	33.75	39.85
	30	3.53	5.23	3.18	5.29	28.26	33.32	39.20
	45	3.62	5.28	3.25	5.33	28.12	32.11	38.45
	60	3.65	5.3	3.29	5.36	27.03	31.90	37.92
	75	3.73	5.34	3.31	5.45	26.73	31.56	38.01
	90	3.86	5.39	3.35	5.53	26.58	30.15	37.89
	105	3.97	5.42	3.37	5.64	26.39	29.66	37.87
	120	4.05	5.48	3.42	5.71	26.24	29.07	37.59

4.5.5. %7.5 Asetik Asit - %2.5 Propiyonik Asit Denemeleri

Membranların performansını incelemek üzere yapılan asit karışımı denemelerinde son olarak %7.5 asetik asit - %2.5 propiyonik asit içeren sulu çözeltilerle denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda da her iki membran denemesi için hazırlanan asit karışımından tanka 3 L beslenmiş ve 30 bar basınçta çalışmalar yapılmıştır.

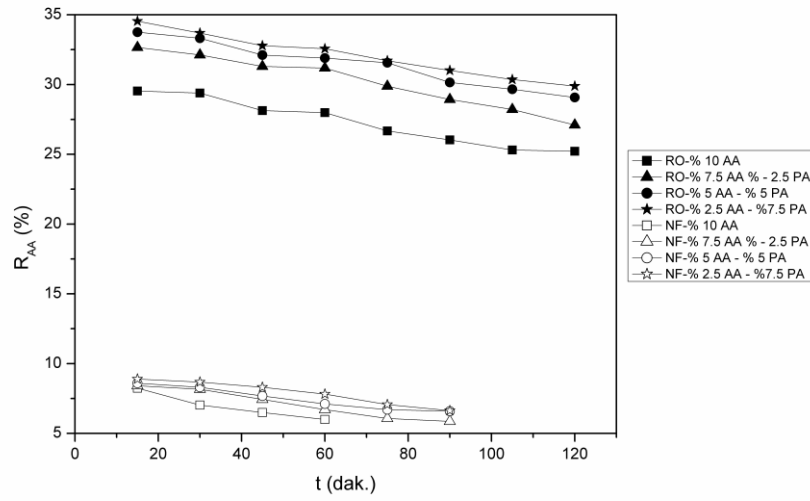
Elde edilen sonuçlar Tablo 4.18'de sunulmuştur. Tabloda t ölçüm alınan süreyi, $C_{AA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % asetik asit konsantrasyonunu, $C_{PA,P}$ (%) permeat akımındaki ağırlıkça % propiyonik asit konsantrasyonunu, $C_{AA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % asetik asit konsantrasyonunu, $C_{PA,K}$ (%) konsantre akımındaki ağırlıkça % propiyonik asit konsantrasyonunu, % R_{AA} asetik aside ait zenginleşme oranını, % R_{PA} propiyonik aside ait zenginleşme oranını ve J süzüntü akımının akı değerini ve temsil etmektedir.

Bu denemelerde de RO membranı ile 120 dakika ve NF membranı ile 90 dakika süre ile ölçümler alınmıştır.

Tablo 4.18 : %7.5 asetik asit - %2.5 propiyonik asit karışımı kullanılarak RO ve NF membranı ile yapılan denemelere ait sonuçlar.

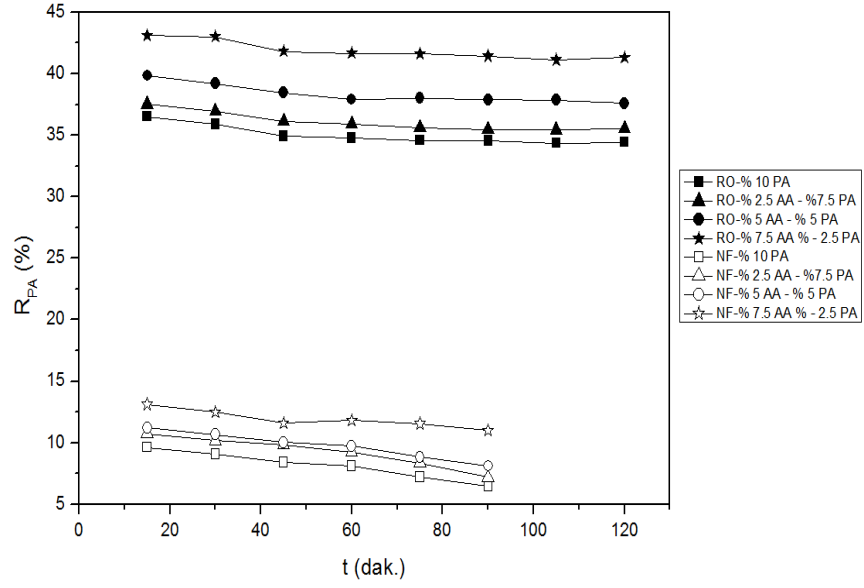
Membran Türü	t (dak)	$C_{AA,P}$ (%)	$C_{AA,K}$ (%)	$C_{PA,P}$ (%)	$C_{PA,K}$ (%)	J (L/m ² ·h)	R_{AA} (%)	R_{PA} (%)
NF	15	6.97	7.61	2.25	2.59	182.75	8.41	13.13
	30	7.15	7.79	2.31	2.64	180.98	8.16	12.50
	45	7.23	7.81	2.36	2.67	179.23	7.43	11.61
	60	7.52	8.06	2.39	2.71	176.41	6.70	11.81
	75	7.58	8.07	2.45	2.77	175.01	6.07	11.55
	90	7.71	8.19	2.51	2.82	171.22	5.86	10.99
RO	15	5.32	7.90	1.53	2.69	31.70	32.66	43.12
	30	5.39	7.94	1.55	2.72	30.11	32.12	43.01
	45	5.51	8.02	1.60	2.75	29.88	31.30	41.82
	60	5.54	8.05	1.61	2.76	28.86	31.18	41.67
	75	5.69	8.11	1.62	2.78	28.43	29.88	41.62
	90	5.87	8.26	1.64	2.8	28.29	28.93	41.43
	105	6.06	8.44	1.66	2.82	28.06	28.21	41.13
	120	6.13	8.41	1.69	2.88	27.77	27.10	41.32

Yapılan deneysel çalışmaları değerlendirmek amacıyla asetik asidin ve propiyonik asidin zenginleşme oranları tek grafik halinde sunulmuştur. Asetik asidin NF ve RO membranları ile yapılan denemelerde elde edilen zenginleşme oranları Şekil 4.60'da gösterilmiştir.



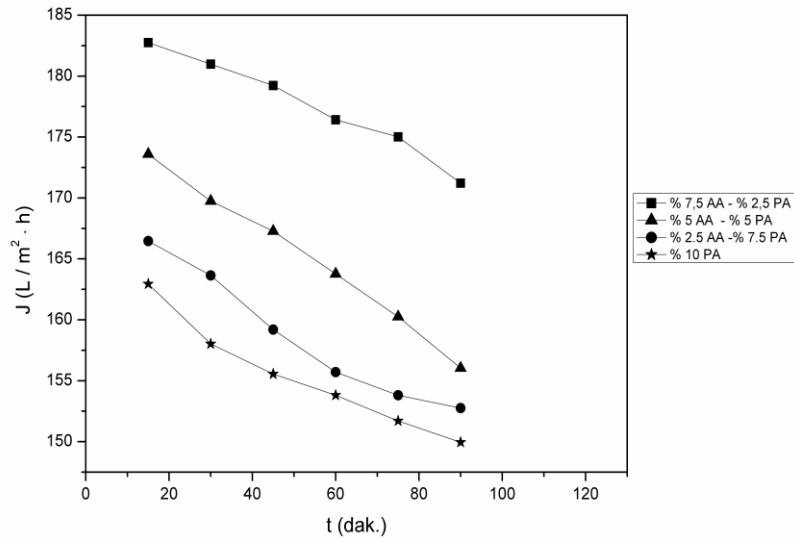
Şekil 4.60 : NF ve RO membranları ile yapılan karışım denemelerinde asetik asidin $\%R_{AA}$ değerleri.

Propiyonik asidin NF ve RO membranları ile yapılan denemelerden elde edilen zenginleşme oranları Şekil 4.61'de sunulmuştur.

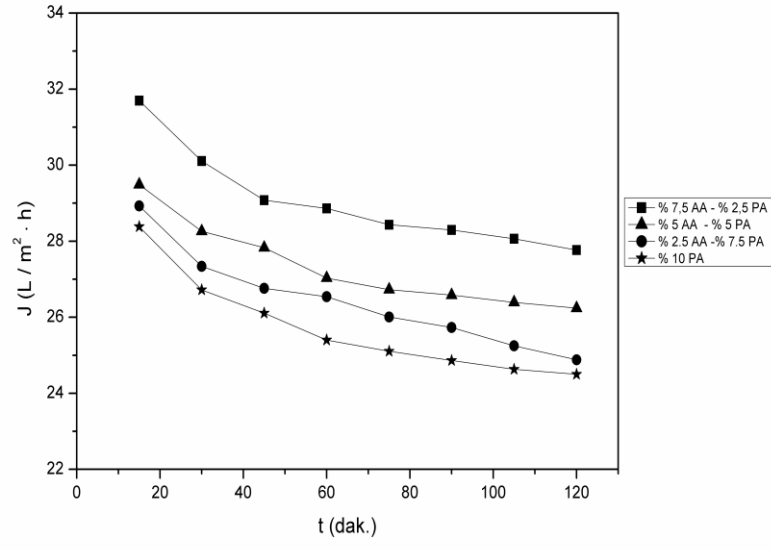


Şekil 4.61 : NF ve RO membranları ile yapılan karışım denemelerinde propiyonik asidin $\%R_{PA}$ değerleri.

Karışım denemelerinde elde edilen akı değerleri NF membranı için Şekil 4.62’de ve RO membranı için Şekil 4.63’de sunulmuştur.



Şekil 4.62 : NF membranı ile yapılan karışım denemelerinde elde edilen akı değerleri.



Şekil 4.63 : RO membranı ile yapılan karışım denemelerinde elde edilen akı değerleri.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında karboksilli asitlerin membran prosesleri ile ayrılmasındaki etkinliği incelenmiştir. Yapılan çalışmalara üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar, ayırma işlemine etki eden parametrelerin, optimizasyon çalışmalarının ve membranların karışımları ayırmadaki etkinliğini ifade eden membran performanslarının incelendiği bölümlerdir.

Membranlarla ayırma işlemlerine etki eden parametrelerden öncelikle basıncın etkisi inlenmiştir. 10, 20 ve 30 bar basınçlarda denemeler yapılmıştır. Elde edilen akı değerleri (J) Şekil 4.1-4.7'de ve yüzde zenginleşme oranı değerleri (% R) Şekil 4.8-4.14'te sunulmuştur. Tüm asitler için basınç artışı ile zenginleşme oranlarının ve akı değerlerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca basınç değerlerindeki artış ile birlikte denemelerin ilk dakikalarında akı azalmasının da daha fazla olduğu görülmüştür. Literatür paralelinde gerçekleşen bu sonuç, basınç artışı ile birlikte membran gözeneklerinde tıkanmanın artmasıyla yorumlanmaktadır[1,15]. Bu eğilim akıdaki azalma ivmesinin zamanla düşerek bir denge durumuna gelmesine kadar devam etmektedir. RO membranlarında akı değerlerinde denge durumuna NF membranlarına göre daha kısa sürede ulaşılması ise, RO membranlarının daha kısa sürede tıkanmasından kaynaklanmaktadır. Denemelerde konsantre akım, besleme tankına tekrar gönderildiğinden besleme tankındaki asit konsantrasyonu sürekli artmaktadır. Besleme akımının konsantrasyonunun da artmasına sebep olan bu durum zenginleşme oranı değerlerinin zamanla azalmasına sebep olmaktadır.

Yapılan denemeler sonucunda 30 bar basınçta en yüksek R (%) ve J ($L/m^2 \cdot h$) değerleri elde edilmiştir. Membran türünün etkisini incelemek üzere yapılan çalışmalarda kullanılan NF (NF 270) ve RO (XLE) membranlarını karşılaştırmak amacıyla 30 bar basınçta yapılan denemelerin akı ve zenginleşme oranı değerleri sırasıyla Şekil 4.15'te ve Şekil 4.16'da sunulmuştur. Akı değerleri 15. dakikada alınan ölçümlerle yapılan hesaplamalarda NF membranı için $64.57 - 164.61 L/m^2 \cdot h$ ve RO membranı için $16.8 -$

26.74 L/m²·h arasında bulunmuştur. Sonuçlardan NF membranı ile yapılan denemelerin akı değerlerinin RO membranı ile yapılan denemelere ait akı değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Membranların geçirgenliklerindeki bu fark MWCO değerlerinin arasındaki farktan kaynaklanmaktadır (MWCO_{XLE} = 100 Dalton, MWCO_{NF270} = 270 Dalton). Buna karşılık Şekil 4.16'dan RO membranlarının her zaman daha yüksek bir R değerine sahip olduğu, bir başka ifadeyle NF'e göre daha iyi bir ayırma gerçekleştirdiğini söyleyebiliriz.

Membranlarla ayırma işlemlerine etkisi incelenen son parametre asit türünün etkisidir. Bu bölümdeki grafik sunumlarda formik asit kullanılarak NF membranında yapılan deney sonuçları, besleme ile permeat akımlarındaki asit konsantrasyonlarında bir fark oluşmadığından (ayırma olmadığından) sunulmamıştır. Bu durum, kullanılan asitler içerisinde molekül ağırlığı en düşük asit olan formik asidin suya yakın bir molekül çapına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle NF membranı su-formik asit ikilisi için bir seçicilik göstermemiştir. Formik asidin NF membranı ile ayrılmasına ait zenginleşme oranı değeri hesaplanamamış olmasına rağmen karşılaştırmak üzere akı değerleri ölçülmüştür. Beklenildiği üzere, en yüksek akı değeri formik asit kullanılarak yapılan bu denemede 15. dakikada alınan ölçümde 224.81 (L/m²·h) olarak hesaplanmıştır. Buna benzer bir durum NF membranında gerçekleştirilen glikolik asit denemelerinde görülmüştür. Asit türünün ayırma üzerine etkilerinin incelendiği bu aşamada formik asit, glikolik asit, malik asit ve sitrik asit kullanılmıştır. Molekül ağırlığı sıralamasında formik asitten sonra gelen glikolik asit NF membranı denemeleri permeat akımı debisinin yüksek olmasından dolayı, 20 barda, 90. dakikada ve 30 barda, 60. dakikada tanka beslenen 3 L asitin tükenmesi ile sonlanmıştır. Diğer denemelerin sonuçları incelendiğinde her iki membran deneme seti içinde asitlerin molekül ağırlığı arttıkça, akı değerlerinin azaldığı buna karşın zenginleşme oranı değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Yapılan deney sonuçlarında zenginleşme oranlarının NF membranında 0 - 64.57 (%) (Formik asit denemesinde bir zenginleşme sağlanamadığından "0" olarak belirtilmiştir), RO membranında ise 11.89 - 98.36 (%) aralığında olduğu görülmektedir. Sonuçlar arasındaki ciddi farklar ayırılmak istenen asit türünün membranla ayırma işlemlerindeki etkisini açıkça göstermektedir. Özetle, asidin molekül büyüklüğü arttıkça asidi sudan ayırmanın daha etkili bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür.

Optimizasyon çalışmaları kapsamında MiniTab programı kullanılarak merkezi bileşik deneysel tasarım metoduyla hesaplamalar yapılmıştır. Bu aşamada sitrik asit ile her iki membranda yapılan denemelerden faydalanılmıştır. Yapılan tasarım çalışmasında basınç, başlangıç asit konsantrasyonu ve zaman girdi değişkenlerine karşı membranla ayırma prosesinin zenginleşme oranı, permeat akımı konsantrasyonu ve konsantre akım konsantrasyonu çıktıları açısından cevabı görsel ve matematiksel olarak incelenmiştir. Yapılan hesaplamalardan NF membranı optimizasyon çalışmalarının cevap yüzeyi tasarımlarında regresyon katsayıları % 98.86 ve üzerinde değerler göstermiştir. NF membranında elde edilen bu başarılı modele karşı RO membranına ait çalışmalarda regresyon katsayısı değerleri % 90 mertebesinde kalmıştır. Bu durum sitrik asidin % 15 başlangıç konsantrasyonu ile yapılan denemelerde 10 bar ve 20 bar basınçlarda çözeltinin membranı geçememesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle RO cevap yüzeyi modeli belli aralıklarda sonuç verebilmektedir.

NF membranı ile yapılan denemelerle geliştirilen cevap yüzey modelinden elde edilen optimum model denklemleri permeat akımı için Denklem 4.1'de konsantre akım konsantrasyonu için Denklem 4.2'de ve zenginleşme oranı için Denklem 4.3'de sunulmuştur.

$$Y_{\text{Permeat}} = 2.3651 + 2.992 X_1 + 0.535 X_2 - 1.199 X_3 + 1.44 X_1^2 - 1.3475 X_1 \cdot X_3 \quad (4.1)$$

$$Y_{\text{Konsantre}} = 11.7824 + 4.3680 X_1 + 1.3050 X_2 + 1.2590 X_3 - 0.5975 X_1 \cdot X_2 + 0.8450 X_2 \cdot X_3 \quad (4.2)$$

$$Y_{\%R} = 79.4855 - 13.1625 X_1 + 11.4931 X_3 - 7.9687 X_1^2 - 4.4759 X_3^2 + 6.6922 X_1 \cdot X_3 \quad (4.3)$$

Permeat akımının optimum model denklemi olan 4.1 numaralı denklem incelendiğinde, permeat akımındaki sitrik asidin konsantrasyonunun asit başlangıç konsantrasyonu arttıkça ve zamanla arttığı, buna karşılık basıncın artmasıyla azaldığı görülmektedir. Konsantre akımın optimum denklemi denklem 4.2'de konsantre akımdaki sitrik asit konsantrasyonunun ise tüm girdi değişkenlerinin artmasıyla arttığı görülmektedir. Optimizasyonu yapılan son çıktı değeri zenginleşme oranı değerlerinin başlangıç

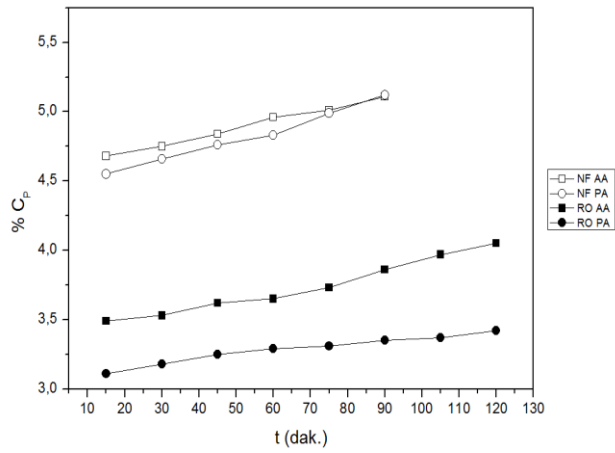
konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı, basıncın artmasıyla ise arttığı denklem 4.3'den görülmektedir.

Son olarak, membran proseslerinde karışımların ayrılmasının incelendiği çalışmalar yapılmıştır. Bu aşamada molekül büyüklükleri açısından homolog olan asetik ve propiyonik asitler kullanılmıştır. Öncelikle karşılaştırma yapabilmek üzere tek asit içeren sulu çözeltilerle 30 bar basınçta denemeler yapılmıştır. Bu çalışmalarda her iki membran denemelerinde de asetik asidin akı değerlerinin propiyonik asitten yüksek ve zenginleşme oranlarının da düşük olduğu görülmektedir. Propiyonik asidin molekül ağırlığı asetik asitten büyük olduğundan ilk çalışmalar ışığında beklenen bu sonuçlar Tablo 4.14'te ve Tablo 4.15'te sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar kullanılarak $C_P - C_K$ seçicilik grafiği çizilmiştir. Şekil 4.55'te sunulan grafikten seçicilik değerlerinin hepsinin 1'in üstünde olduğu ve ayırma işleminin başarılı olduğu görülmektedir.

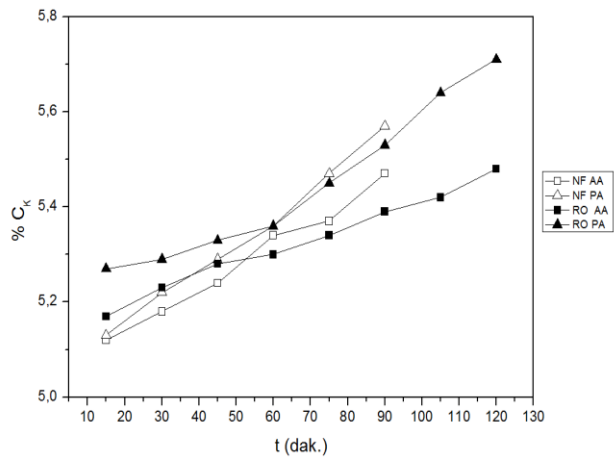
Yapılan karışım denemelerinde 3 farklı oranda asetik asit ve propiyonik asit karışımına ait sulu çözeltiler hazırlanarak NF ve RO membranlarında denemeler yapılmıştır. Her iki membrana ait R_{AA} (%) ve R_{PA} (%) verilerinin sunulduğu Şekil 4.56 ve Şekil 4.57 incelendiğinde, tek asitler ve tüm karışım oranları için RO membranı ile yapılan denemelerde NF membranından çok daha yüksek zenginleşme oranı değerleri elde edildiği görülmektedir. Asitlerin zenginleşme oranları incelendiğinde, karışım içerisinde başlangıçtaki oranı yükseldikçe asitlerin zenginleşme oranlarının düştüğü görülmektedir.

Karışım denemelerine ait akı verileri NF membranı için Şekil 4.58'de ve RO membranı için Şekil 4.59'da sunulmuştur. Grafiklerden membran türü denemeleri değerlendirilerek varılan yargılar paralelinde sonuçlar alındığı görülmektedir. NF membranı denemeleri 30 barda, 60. dakikada tanka beslenen 3 L asitin tükenmesi ile sonlanmıştır ve akı değerleri tıkanma dolayısıyla sürekli azalmış deney süresi içerisinde akı azalışında bir denge durumu gözlenememiştir. RO membranı denemelerinde ise denemenin ilk dakikaların akıda daha ani bir düşüş yaşandığı ve zamanla akı değerlerinde bir denge durumuna yönelme olduğu görülmektedir. Sonuçlardan karışım içerisinde propiyonik asit miktarı arttırıldıkça akı değerlerinin düştüğü görülmektedir.

Karışım denemelerine genel bir değerlendirme yapıldığında, karışım içerisindeki asitlerin başlangıçtaki konsantrasyonlarına kıyasla, karışım içerisindeki miktarlarının değiştiği görülmektedir. Permeat ve konsantre akımların değişimleri % 5 asetik asit- % 5 propiyonik asit içeren sulu çözelti için yapılan deneme sonuçları üzerinden Şekil 5.1'de ve Şekil 5.2'de sunulmuştur. Ancak her iki membranında asetik asit-propiyonik asit ikilisi için tek kademede yeterli seçicilik sağlayamadığı, daha fazla ayırma için çok sayıda membran içeren kaskad sistemlerin kullanımının gerektiği söylenebilir.

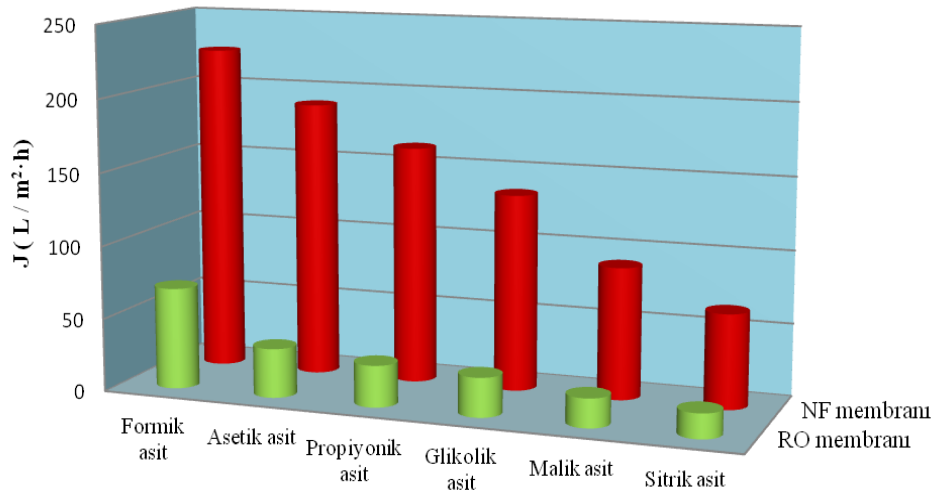


Şekil 5.1 : % 5 asetik asit- % 5 propiyonik asit içeren sulu çözelti ile yapılan NF ve RO membranı denemelerine ait permeat akımı değişimi.

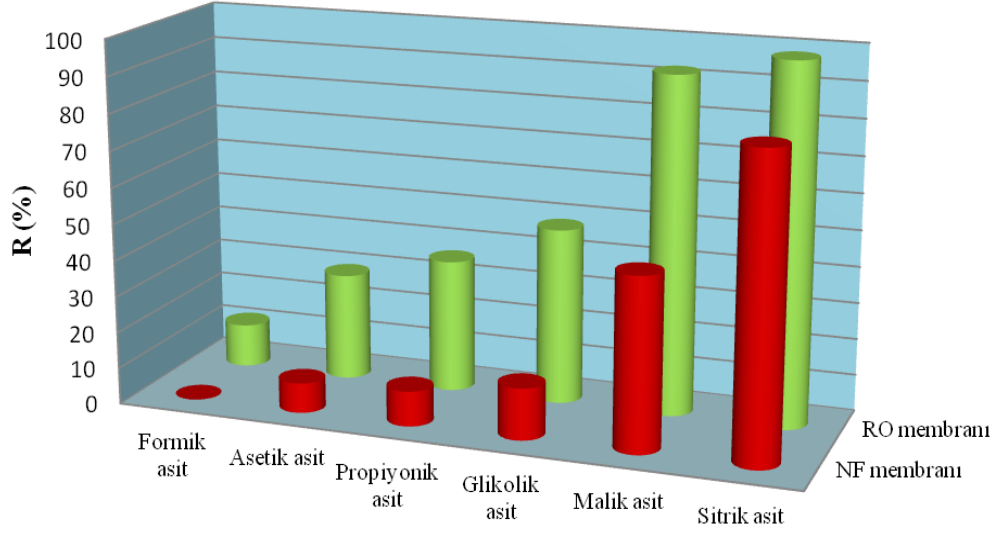


Şekil 5.2 : % 5 asetik asit- % 5 propiyonik asit içeren sulu çözelti ile yapılan NF ve RO membranı denemelerine ait konsantre akım değişimi.

Yapılan denemelere ait akı değerleri Şekil 5.3'te ve zenginleşme oranı değerleri şekil 5.4'te sunulmuştur. Elde edilen sonuçların toplu olarak sunulduğu grafikten akı ve zenginleşme oranı değerlerinin asitlerin molekül ağırlığı artışı ile düzenli bir değişimin olduğu görülmektedir. NF ve RO membranı denemelerinde elde edilen akı değerlerinin NF membranında her zaman yüksek olduğu görülmüştür. Zenginleşme oranları incelendiğinde ise RO membranı denemelerinde elde edilen zenginleşme oranlarının NF membranına göre çok yüksek olduğu görülmektedir. Ancak bu durum asitlerin molekül ağırlığı arttıkça değişmektedir. Grafik sunumdan asitlerin molekül ağırlığı değerleri arttıkça NF ve RO membranlarına ait zenginleşme oranı değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Özellikle sitrik asit ve malik asit için daha belirgin bir değişim gözlenmektedir.

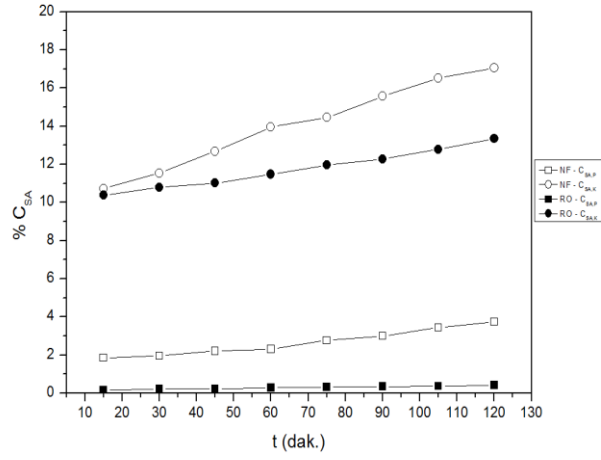


Şekil 5.3 : NF ve RO membranları ile yapılan tüm denemelere ait 30 bar ve 15. dakikadaki akı değerleri.



Şekil 5.4 : NF ve RO membranları ile yapılan tüm denemelere ait 30 bar ve 15. dakikadaki zenginleşme oranı değerleri.

Ayrıca membranın ayırma işlemindeki başarısını sadece zenginleşme oranları üzerinden değerlendirmenin doğru olmadığı görülmüştür. Buna örnek olarak sitrik asitle; 30 bar basınçta ağırlıkça %10'luk çözelti ile yapılan RO membranı denemesinde % 98.36 gibi yüksek bir zenginleşme oranı değeri elde edilmiş, aynı şartlarda NF membranı ile yapılan denemede zenginleşme oranı değeri % 82.6 mertebesinde kalmıştır. Ancak besleme tankındaki asit konsantrasyonu değerlerine bakıldığında yüksek akı değerleri sayesinde tanktan uzaklaştırılan su miktarı daha fazla olan NF membranı durumunda konsantrasyon ağırlıkça % 17'ye kadar yükselirken, RO membranında % 13 değerine kadar yükselmiştir. Sitrik asidin ağırlıkça % 10'luk sulu çözeltisi ile yapılan denemelerde elde edilen bu sonuçlar grafik olarak Şekil 5.5'te sunulmuştur. Bu durum membran performansını incelenirken akı ve zenginleşme oranı değerlerinin bir arada değerlendirilmesi gerektiğini açıkça göstermektedir.



Şekil 5.5 : %10'luk sitrik asit kullanılarak NF ve RO membranları ile yapılan denemelere ait permeat akımı ve konsantre akım asit konsantrasyonu değerleri.

Özetle, bu çalışma kapsamında yapılan denemelerden; karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması için genel olarak tek bir membran türünün önerilmesinin mümkün olmadığı görülmüştür. Formik asit, asetik asit, propiyonik asit gibi düşük moleküllü asitlerin ayrılmasında NF membranının uygun olmadığı ve RO membranının tercih edilebileceği; glikolik asit, malik asit, sitrik asit gibi yüksek moleküllü asitlerin ayrılmasında ise her iki membran türünün kullanılabilmesi belirlenmiştir.

Sonuç olarak molekül büyüklükleri yüksek olan asitlerin sudan ayrılmasında veya molekül büyüklükleri birbirinden çok farklı olan asitlerin oluşturduğu karışımlarının ayrılmasında katı membranların başarılı bir şekilde kullanılabilmesi görülmüştür. Yakın molekül büyüklüğüne sahip asitlerin oluşturduğu karışımların ayrılmasına yönelik ise ilave çalışmalar yapılmalıdır. Bu çalışmalar ya membranın malzemesine yönelik olabilir ya da birden fazla membranın arka arkaya bağlandığı pilot ölçekli sistemlerin performanslarının incelenmesi şeklinde olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KAYA, Y., 2007, *Nanofiltrasyon ile Proses Sularından Organik Maddelerin Geri Kazanımının Araştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [2] AŞÇI, Y.S., İNCİ, İ., 2009, Extraction of Glycolic Acid from Aqueous Solutions by Amberlite LA-2 in Different Diluent Solvents, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 2791–2794.
- [3] AŞÇI, Y.S., İNCİ, İ., 2010, Extraction Equilibria of Succinic Acid from Aqueous Solutions by Amberlite LA-2 in Various Diluents, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 847–85.
- [4] AŞÇI, Y.S., İNCİ, İ., 2009, Extraction equilibria of propionic acid from aqueous solutions by Amberlite LA-2 in diluent solvents, *Chemical Engineering Journal*, 155, 784–788.
- [5] AŞÇI, Y.S., HASDEMİR, İ.M., 2008, Removal of Some Carboxylic Acids from Aqueous Solutions by Hydrogels, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 2351–2355.
- [6] İNCİ, İ., BAYAZİT, Ş.S., AŞÇI, Y.S., 2011, Separation of Succinic Acid from Aqueous Solution by Alumina Adsorption, *J. Chem. Eng. Data*, 56, 4449–4453.
- [7] HELSEL, R.W., 1977, Removing Carboxylic Acids from Aqueous Wastes, *Chemical Engineering Progress*, 73 (5), 55-59.
- [8] TRAMOUNT, Y.A., 1992, Method for production of dicarboxylic acid and lactone, US Patent 5136055.
- [9] BANIEL, A.M., 1996, Lactic acid production separation and/or recovery process, US Patent 5510526.
- [10] KING, J.C., STARR, J., 1992, Recovery of carboxylic acids from water by precipitation from organic solutions, US Patent 5104492.
- [11] WENG, Y.H., WEI, H.J., TSAI, T.Y., LIN, T.Y., WEI, T.Y., GUO, G.L., HUANG, C.P., 2010, Separation of furans and carboxylic acids from sugars in dilute acid rice straw hydrolyzates by nanofiltration, *Bioresource Technology*, 101, 4889-4894.

- [12] RAGAINI, V., PIROLA, C., ELLI, A., 2004, Separation of some light monocarboxylic acids from water in binary solutions in a reverse osmosis pilot plant, *Desalination*, 171, 21-32.
- [13] WENG, Y., WEI, H.J., TSAI, T.Y., CHEN, Y.H., WEI, T.Y., HWANG, W.S., WANG, C.P., HUANG, C.P., Separation of acetic acid from xylose by nanofiltration, *Separation and Purification Technology*, 67, 95-102.
- [14] DRAMUR, U., 2002, İleri ayırma teknikleri ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.
- [15] MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 0-923-4248-8.
- [16] AYGÜN, S.S., 2008, *Recovery Of Sericin Protein From Silk Processing Wastewaters By Membrane Technology*, Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [17] TIMMER, J.M.K., KROMKAMP, J., ROBBERTSEN, T., 1994, Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 92, 185-197.
- [18] BARLAS, H., 2002, Suların arıtımında ileri teknolojiler ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.
- [19] PABBY, A.K., RIZVI, S.S.H., SASTRE, A.M., 2009, *Handbook Of Membrane Science*, CRC Press Taylor and Francis Group in UK, The London, 978-0-8493-9549-9.
- [20] TUNCEL, D., 2006, *Poli(vinil alkol-aşı-itakonik asit) ve Poli(vinil alkol-aşı akrilamid) Membranlardan Salisilik Asitin Kontrollü Salınımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21] KALELİ, B., 2006, *Atık suların ileri arıtımında membran proseslerinin kullanımının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [22] ÖZKAN, Ü., 2007, *Tekstil endüstrisi proses suyu hazırlanmasında membran proseslerin uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [23] SALT, Y., DİNÇER, S., 2006, Özel ayırma işlemlerinde bir seçenek: Membran prosesleri, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 4, 1-23.

- [24] BAŞLIOĞLU, B., 2012, *Karboksilli asitlerin sulu ortamdan sıvı membran tekniği kullanılarak ayrılmasının incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [25] YALÇIN, B., 2008, *Membran prosesleri kullanılarak sulardan bor uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [26] BÖDDEKER, K.W., 2008, *Liquid separation with membranes*, Springer Company, New York, 13 978-3-540-47451-7.
- [27] BÜYÜKDERE, A., 2008, *Tekstil Endüstrisinde Atıksuların Membran Teknolojileri ile Arıtılması ve Geri Kazanılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [28] ARSLAN, H., 2010, *Tekstil Endüstrisinde Farklı Proses Atıksularının Arıtımında Membran Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29] KOÇAK, İ., 2007, *Ters Osmoz Sistemi ile Sudan Borun Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [30] WANG, W.K., 2001, *Membran Separation In Biotechnology*, Marcel Dekker, Pennsylvania, 0-8247-0248-4.
- [31] YAN, Q., 2003, *Membrane Transporter Method and Protocols*, Human Press, New Jersey, 1064-3745.
- [32] ÇOŞKUN, T., 2010, *Zeytin Karasularının Fizikokimyasal ve Membran Proseslerle Arıtımı*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [33] WENG, H.Y., WEI, H.J., TSAI, T.S., LIN, T.H., WEI, T.Y., GUO, G.L., HUANG, C.P., HUANG, C.P., 2010, Separation of furans and carboxylic acids from sugars in dilute acid rice straw hydrolyzates by nanofiltration, *Bioresource Technology*, 101, 4889–4894.
- [34] LOPEZ-MUNOZ, M.J., ARSUAGA, J.M., SOTTO, A., 2010, Separation of phenols and their advanced oxidation intermediate products in aqueous solution by NF/RO membranes, *Separation and Purification Technology*, 71, 246-251.
- [35] NOBLE, R.D., SATTERN, S.A., 1999, *Membrane Separation Technology Principles and Application*, Elsevier, 0 444 81633.
- [36] DEMİRAL, N., 2008, *Pamukkale Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [37] NUNES, S.P., PEINEMANN, V., 2001, *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley, 3-527-28485-0.
- [38] VROON, Z.A.E.P., KEIZER, K., GILDE, M.J., VERWEIJ, H., BURGGRAAF, A.J., 1996, Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes, *Journal of Membrane Science*, 113, 293–300.
- [39] ÜNLÜ, M., 2008, *Indigo Dyeing Wastewater Treatment by The Membrane Based Filtration Process*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [40] SCHOEBERL, P., BRIK, M., BRAUN, R., FUCHS, W., 2005, Treatment and recycling of textile wastewater-case study and development of a recycling concept, *Desalination*, 171 (2), 173–183.
- [41] MIGNANI, M., NOSENZO, G., GUALDI, A., 1999, Innovative ultrafiltration for wastewater reuse, *Desalination*, 14 (1–3), 287–292.
- [42] RODRIGUEZ, M., GONZALEZ-MUNOZ, M.J., LUQUE, S., ALVAREZ, J.R., COCA, J., 2006, Extractive ultrafiltration for the removal of carboxylic acids, *Journal of Membrane Science* 274, 209–218.
- [43] NORDIN, A.K., JONSSON, A.S., 2006, Case study of an ultrafiltration plant treating bleach plant effluent from a pulp and paper mill, *Desalination*, 201 (1–3), 277–289.
- [44] AFONSO, M.D., NORBERTA DE PINHO, M., 1991, Nanofiltration of bleaching pulp and paper effluents in tubular polymeric membranes, *Separation Science and Technology*, 32, 2641–2658.
- [45] LIN, S.W., GOMEZ, H.E., 2005, Development of energy-saving spinning membrane system and negatively charged ultrafiltration membranes for recovering oil from waste machine cutting fluid, *Desalination*, 174 (2), 109–123.
- [46] ALVES, A.M.B., PINHO, M.N., 2000, Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters, *Desalination*, 130 (2), 147–154.
- [47] HUA, F.L., TSANG, Y.F., WANG, J.W., CHAN, S.Y., CHUA, H., SIN, S.N., 2007, Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 128 (3), 169-175.
- [48] CASSANO, A., MOLINARI, R., ROMANO, M., DRIOLI, E., 2002, Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes A review, *Journal of Membrane Science*, 181, 111–126.

- [49] RAMAN, L.P., CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N., 1994, Consider nanofiltration for membrane separations, *Chemical Engineering Progress*, 90 (3), 68–74.
- [50] TIMMER, J.M.K., 2001, *Properties of nanofiltration membranes; model development and industrial application*, Universiteitsdrukkerij T.U. Eindhoven, 90-386-2872-2.
- [51] VELENGA, E., TRAGARH, G., 1988, Nanofiltration of combined salt and sugar solutions: coupling between retentions, *Desalination*, 120, 211-220.
- [52] DURHAM, J., HOURIGAN J.A., SLEIGH, R.W., JOHNSON, R.L., 1999, Process for recycling of nutrients from food process streams, US Patent 6475390.
- [53] SCHMIDT, M., PAUL, D., PEINEMANN V., KATTANEK S., ROEDICKER H., 1996, Nanofiltration of process solutions highly contaminated with low-molecular organic compounds, *F&S Filtr. Sep.*, 10, 245-251.
- [54] FRITSCH, J., ZIMMERMANN, B., 1998, Recycling of caustic cleaning solution with nanofiltration, *F&S Filtr. Sep.*, 12, 248-253.
- [55] ROSLER, H.W., YACUBOWICZ, J., 1997, Novel membrane materials allow separation tasks under extreme process conditions, *Chem.-Tech*, 26, 200-202.
- [56] SRIVASTAVA, A., PATHAK, A.N., 1998, Modern technologies for distillery effluent treatment, *J. Sci. Ind. Res.*, 57, 388-392.
- [57] BROCKMANN, M., SCHEIBLER, U., LANGERMANN, J., REIDL, H., 1998, Sanitary water from anaerobically pretreated wastewater from processing of brewers' yeast, *AWT Abwassertech*, 49, 18-21.
- [58] TIMMER, J.M.K., VAN DER HORST, H.C., ROBBERTSEN, T., 1993, Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 85, 205-216.
- [59] TIMMER, J.M.K., KROMKAMP, J., ROBBERTSEN, T., 1994, Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, 92, 185-197.
- [60] HAN, I.S., CHERYAN, M., 1995, Nanofiltration of model acetate solutions, *J. Membr. Sci.*, 107, 107-113.
- [61] TIMMER, J.M.K., SPEELMANS, M.P.J., VAN DER HORST, H.C., 1998, Separation of amino acids by nanofiltration and ultrafiltration membranes, *Sep. Purif. Tech.*, 14, 133-144.

- [62] SOJKA-LEDAKOWICZ, J., KOPROWSKI, T., MACHNOWSKI, W., KNUDSEN, H.H., 1998, Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse, *Desalination*, 119, 1-10.
- [63] BOWEN, R.W., MOHAMMAD, W.A., 1998, A theoretical basis for specifying nanofiltration membranes - dye/salt/water streams, *Desalination*, 117, 257-264.
- [64] BOWEN, R.W., MOHAMMAD, W.A., 1998, Diafiltration by nanofiltration: prediction and optimization, *AIChE J.*, 44, 1799-1812.
- [65] ACHWAL, W.B., 1998, Treatment of dyehouse water by nano-filtration, *Colourage* 45, 39-40, 42.
- [66] AFONSO, M.D., NORBERTA DE PINHO, M., 1995, Treatment of bleaching effluents by pressure-driven membrane processes - a review, *Environ. Sci. Technol.*, 1, 63-79.
- [67] GERALDES, V. NORBERTA DE PINHO, M., 1995, Process water recovery from pulp bleaching effluents by an NF/ED hybrid process, *J. Membr. Sci.*, 102, 209-221.
- [68] ROSA, M.J., NORBERTA DE PINHO, M., 1995, The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimisation of the environmental impact of bleached pulp effluents, *J. Membr. Sci.*, 102, 155-161.
- [69] TWARDOWSKI, Z., ULAN, J.G., 1995, Nanofiltration of concentrated aqueous salt solutions, US 5858240.
- [70] HAGG, M.B., 1998, Membranes in chemical processing. A review of applications and novel developments, *Sep. Purif. Methods*, 27, 51-168.
- [71] MAYCOCK, K., TWARDOWSKI, Z., ULAN, J., 1998, A new method to remove sodium sulfate from brine, *Mod. Chlor-Alkali Technol.*, 7, 214-221.
- [72] HESSE, H.J.F.A., SMITH, M.J. DU TOIT, F.J., 2001, A method for removal of carbon dioxide from a process gas, US Patent 6312655.
- [73] LIN, K.F., 1998, Bromide separation and concentration using semipermeable membranes, US Patent 5158683.
- [74] ERIKSSON, P.K., LIEN, L.A., GREEN, D.H., 1996, Membrane technology for treatment of wastes containing dissolved metals, *Extr. Process. Treat. Minimization Wastes*, Proc. 2nd Int. Symp, 649.
- [75] KYBURZ, M., 1995, Acid preparation by reverse osmosis and nanofiltration, *F&S Filtr. Sep.*, 1, 13-20.

- [76] BARFKNECHT, S., 1999, Method and device for separation of metal ions from contaminated wash water, DE Patent 19729493.
- [77] HAMMER, J. RICHTER, A., KRAUS, W., 1998, Method and device for treating wastewaters from a chemical-mechanical polishing process in chip manufacturing, US Patent 6506306.
- [78] KATSELNIK, P., MORCOS, S.Y., 1998, Reduction of nickel in plating operation effluent with nanofiltration, *Plat. Surf. Finish.*, 85, 46-47.
- [79] SCHAEPE, J., VAN DER BRUGGEN, B., UYTTERHOEVEN, S., CROUX, R., VANDECASTEELE, C., WILMS, D., VAN HOUTTE, E., VANLERBERGHE, F., 1998, Removal of hardness from groundwater by nanofiltration, *Desalination*, 119, 295-302.
- [80] WITTMANN, E., COTE, P., MEDICI, C., LEECH, J., TURNER, A.G., 1998, Treatment of a hard borehole water containing low levels of pesticide by nanofiltration, *Desalination*, 119, 347-352.
- [81] BRAGHETTA, N.A., DIGIANO, F., BALL, W.P., 1998, Ball, OM accumulation at NF membrane surface: impact of chemistry and shear, *J. Environ. Eng.*, 124, 1087-1098.
- [82] SCHAFER, A.I., FANE, A.G., WAITE, T.D., 1998, Nanofiltration of natural organic matter: removal, fouling and the influence of multivalent ions, *Desalination*, 118, 109-122.
- [83] ALBORZ FAR, M., JONSSON, G., GRON, C., 1998, Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration, *Water Res.*, 32, 2983-2994.
- [84] YOON, S.H., LEE, C.H., KIM, K.J., FANE, A.G., 1998, Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production, *Water Res.*, 32, 2180-2186.
- [85] HOFMAN, J.A.M.H., BEERENDONK, E.F., KRUIHOF, J.C., TAYLOR, J.S., 1995, Modeling of the rejection of organic micropollutants by nanofiltration and reverse osmosis systems, *Proc.- Membr. Technol. Conf.*, 733-746.
- [86] VAN DER BRUGGEN, B., SCHAEPE, J., MAES, W., WILMS, D., VANDECASTEELE, C., 1998, Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters, *Desalination*, 117, 139-147.

- [87] CHEN, S.S., TAYLOR, J.S., NORRIS, C.D., HOFMAN, J.A.M.H., 1997, Flat sheet testing for pesticide removal by varying RO/NF membrane, *Membr. Technol. Conf. Proc.*, 843-855.
- [88] HOPMAN, R., VAN DER HOEK, J.P., VAN PAASSEN, J.A.M. KRUTHOF, J.C., 1998, The impact of NOM presence on pesticide removal by adsorption: problems and solutions, *Water Supply* 16, 1/2, 21st International Water Services Congress and Exhibition, 497-501.
- [89] BRANDHUBER, P., AMY, G., 1998, Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water, *Desalination*, 117, 1-10.
- [90] URASE, T., OHB, J.I., YAMAMOTO, K., 1998, , Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration, *Desalination*, 117, 11-18.
- [91] REID, C., BRETON, E., 1959, Water and ion flow across cellulosic membranes, *J. of applied Polymer Science*, 1, 133-143.
- [92] BHATTACHARYYA, D., BACK, S., KERMODE, R., 1990, Prediction of concentration polarization and flux behavior in reverse osmosis by numerical analysis, *Journal of Membrane Science*, 48, 231-262.
- [93] WILLIAMS, M.E., HESTEKIN, J.A., SMOTHERS, C.N., BHATTACHARYYA, D., 1999, Separation of Organic Pollutants by Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes: Mathematical Models and Experimental Verification, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (10), 3683-3695.
- [94] KOYUNCU, İ., 2001, Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [95] MATSURA, T., 1994, *Synthetic membranes and membrane separation processes*, CRC Press, 0-8493-4202-3.
- [96] SHAFER, A.I., 2001, Natural organics removal using membranes principles, CRC Press, 9781587160936.
- [97]
http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/3a23ae85df37f66_ek.pdf?dergi=1045, [1 Mart 2012]
- [98] KAYA, A., 2007, *Ağır metallerin sulu çözeltilerden polimer membranlar ve polimer membranlar ve polimer adsorplayıcılar kullanılarak ayrılması*, Yüksek lisans tezi, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [99] ÇEVİK, N., 2006, *Tekstil boyar maddelerinin membran filtre uygulaması ile giderimi*, Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [100] www.chm.bris.ac.uk, [Ziyaret Tarihi: 16 kasım 2012].
- [101] COHEN, J.B., 1930, *Practical organic chemistry*, McMillan press ltd., London.
- [102] BAŞLIOĞLU, B., 2007, *Su-karboksilik asit karışımı-çözücü dörtlü sistemlerinin sıvı-sıvı denge verileri*, Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [103] SÖNMEZOĞU, M., 2008, *Asetik asidin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu*, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [104] R ASMUSSEN, K.E., PEDERSEN-BIERGAARD, S., 2004, Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 1-10.
- [105] ARISOY, Ç., 2005, *Karboksilli asitlerin ekstraksiyonunda çözücü seçimi ve sıvı-sıvı denge verilerinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [106] OTHMER, K., 1953, *Encyclopedia of chemical technology*, Lanford, 9780471238966.
- [107] BATIR, D., 2004, *Su-karboksilik asit-çözücü sistemlerinin sıvı-sıvı denge verilerinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [108] http://www2.dupont.com/Products/tr_TR/Glycolic_Acid.html, [ziyaret tarihi 15 kasım 2012]
- [109] <http://www.sabuncuoglu.com.tr/glikolik-asit-sbkld88.html>, [Ziyaret tarihi 19 ekim 2012]
- [110] İNCİ, İ., 2000, *Bazı hidroksi karboksili asitlerin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [111] USLU, H., 2009, *Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden reaktif çözücülerle ekstraksiyonu ve modellenmesi*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [112] BIZEK, V., HORACEK, J., KOUSOVA, M., (1993), Amine extraction of citric acid: Effect of diluent, *Chem. Eng. Sci.*, 48, 1447-1457.

- [113] EREN, Ü., 2006, *İmmobilize fumaraz enzimiyle l-malik asit üretimi*, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [114] YALÇIN, S.K., BOZDEMİR, M.J., ÖZBAŞ, Z.Y., 2010, Fermantasyon yolu ile sitrik asit üretiminde farklı substrat kaynaklarının kullanılma olanakları, *Gıda*, 35(2), 135-142.
- [115] AŞÇI, Y.S., İNCİ, İ., 2010, Extraction Equilibria of Succinic Acid from Aqueous Solutions by Amberlite LA-2 in Various Diluents, *J. Chem. Eng. Data*, 55(2), 847-851.
- [116] DEVECİ, E. Ü., 2008, *Portakal atıklarından filamentli fungusu kullanılarak sitrik asit üretiminde değerlendirilmesi*, Doktora tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [117] http://www.dowwaterandprocess.com/products/membranes/nf270_400.htm, [ziyaret tarihi 21 kasım 2012].
- [118] http://www.dowwaterandprocess.com/products/membranes/xle_440.html, [ziyaret tarihi 18 kasım 2012]
- [119] <http://www.sterlitech.com/bench-scale-equipment/cross-and-tangential-flow-test-cells/sepa-cf-ii.html>, [ziyaret tarihi 10 kasım 2012-11-20].
- [120] GÖK, A., 2012, *Turunçgillerden farklı yöntemlerle uçucu yağ elde edilmesi ve kimyasal bileşiminin incelenmesi*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [121] KASAPOĞLU, Ö. A., 2007, *Talaşlı imalatta bir kalite karakteristiğinin modellenmesi*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İşletme Anabilim Dalı Üretim Yönetim Bilim Dalı.
- [122] GE, Y., NI, Y., YAN, H., CHEN, Y., CAI, T., 2002, Optimization of supercritical fluid extraction of natural vitamin e from wheat germ using response surface methodology, *Journal of food science*, 67, 239-243.
- [123] TEKİNDAL, M. A., 2009, *Yanıt yüzeyi metodu ve bir uygulama*, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [124] <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/plasun/node32.html>, [ziyaret tarihi: 20 kasım 2012]

[125] Bektaş, I., 2006, *Tripalmitin kaprik asit ile enzimatik asidolizi: tepki yüzey metodolojisi ile reaksiyon koşullarının optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul'da doğdum. 1998 yılında Eyüp Otakçılar Lisesini bitirdim. 1999 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandım. 2004 yılında mezun oldum ve İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans Eğitimine başladım. 2 yıl süre ile Peker Alüminyum A.Ş. firmasında çalışıp ardından Aralık 2006'da Kimya Mühendisliği bölümü Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladım. Haziran 2007'de Yüksek Lisans tez çalışmalarımı tamamlayıp mezun olduktan sonra aynı programda Doktora çalışmalarına başladım halen Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmekteyim.