

**METAN-KARBONDİOKSİT GAZ KARIŞIMINDAN
MEMBRAN YÖNTEMİ İLE METANIN SAFLAŞTIRILMASI**

Mehmet Harun Boğaç Barbaros DURMUŞ

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nilüfer NACAR KOÇER
OCAK-2015**

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAN-KARBONDİOKSİT GAZ KARIŞIMINDAN MEMBRAN YÖNTEMİ İLE
METANIN SAFLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Harun Boğaç Barbaros DURMUŞ

121112109

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Aralık 2014
Tezin Savunulduğu Tarih :**

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nilüfer NACAR KOÇER (F.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Yusuf SAATÇI (F.Ü)

Prof. Dr. CENGİZ YILDIZ (F.Ü)

OCAK-2015

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında bilgi, deneyim ve tecrübeleriyle bana destek olan Sayın Hocam Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK'e ve Sayın Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Nilüfer NACAR KOÇER'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, her zorlukta yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Harun Boğaç Barbaros DURMUŞ
ELAZIĞ, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. BİYOĞAZ.....	2
2.1. Biyogazın Oluşumu	3
2.2. Biyogazın Kullanım Alanları.....	5
3. BİYOĞAZ ENERJİ KALİTESİNİN ARTIRILMASI	7
3.1. Hidrojen Sülfür Giderim Teknolojileri.....	7
3.2. Karbondioksit Giderim Teknolojileri.....	10
3.2.1. Absorpsiyon	11
3.2.2. Adsorpsiyon	13
3.2.3. Kriyojenik (Yoğuşurma) Yöntem	13
3.2.4. Membran Gaz Ayrımı.....	14
4. MEMBRAN YÖNTEMİYLE YAPILAN GAZ AYIRIM ÇALIŞMALARI.....	16
4.1. Membranların Sınıflandırılması.....	19
4.1.1. Yoğun Simetrik Membranlar	19
4.1.2. Asimetrik Membranlar	21
4.1.3. Kompozit Membranlar	25
4.2. Membranlar İle Ayırım Yöntemleri Kullanım Alanları	26
4.3. Taşınım	27
4.3.1. Membran Proseslerinin Uygulaması	27
4.3.2. Basınç Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri.....	27
4.3.3. Elektriksel Potansiyel Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri.....	31
4.3.4. Konsantrasyon Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri	32
4.3.5. Membran Proseslerin Özellikleri	34
4.3.6. Polimerik Membranlarda Gaz Taşımını ve Teorisi.....	34
5. ASİDİK GAZLARIN AYRILMASI.....	39
6. MATERYAL METOD.....	40

6.1.	Deneysel Sistem.....	40
6.1.1.	Çalışmada Kullanılan Membran	41
6.1.2.	Gaz Karışımının Hazırlanması.....	41
6.1.3.	Gaz Konsantrasyonunun Ölçülmesi	42
6.1.4.	Absorpsiyon Sıvısının Hazırlanması	42
6.1.5.	Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması	43
6.1.6.	CO ₂ 'nin Ca(OH) ₂ Çözeltisindeki Çözünürlüğünün Tespiti.....	43
6.3.	Deneysel Kütle Transfer Katsayısının Hesabı	47
7.	BULGULAR.....	51
8.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
	KAYNAKLAR	58
	EKLER	62
	ÖZGEÇMİŞ.....	72

ÖZET

Biyogazın depolanma, nakledilme ve araçlarda yakıt olarak kullanılabilmesi için onun enerji değerini azaltan karbondioksit, su buharı ve hidrojen sülfür gibi kimyasalların biyogazdan ayrıştırılması gerekmektedir. Bu kimyasallar arasında en büyük yüzdeye sahip olan karbondioksitin giderimi için uygulanan geleneksel yöntemlere alternatif olarak son yıllarda membran ayırma tekniği gittikçe artan bir önem kazanmıştır. Membran prosesler, az enerji tüketmelerinin yanı sıra; düşük sıcaklık ve düşük gaz akım hızlarında çalışabilmeleri, modüler olmaları ve basitlikleri nedeniyle uygulanabildikleri alanlarda tercih edilmektedir.

Bu çalışmada biyogaz içindeki karbondioksiti ayırmak amacıyla hidrofobik, poroz, polisülfon membran kullanılmıştır. Karbondioksit poroz membrandan doğru akmakta olan su ve kalsiyum hidroksit çözeltisi içine absorplanmıştır. Karbondioksit giderim verimi farklı gaz ve sıvı akış hızlarında incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre karbondioksit giderimi gaz akım hızındaki azalma ile artmış, absorpsiyon sıvısı akış hızındaki artış ile artmıştır. Maksimum CO₂ giderimi gaz akış hızı 122,5 ml/dk, sıvı akış hızı 1000 ml/dk ve absorpsiyon sıvısı olarak musluk suyu kullanıldığında elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metan-Karbondioksit, Gaz Ayrımı, Membran Yöntemi, Metanın Saflaştırılması

SUMMARY

Purification Of Methane in Methane-Carbon Dioxide Gas Mixture by The Membrane Method

Carbon dioxide, hydrogen sulfur and water vapor which are energy diluting components must be separated from biogas in order to storage, transport and use in vehicles as fuel. Membrane separation technique has an increasing importance in last decades compared to conventional techniques for the separation of carbon dioxide which has the highest percentage between those chemicals in biogas. Despite low energy consumption of membrane processes, they can perform at low temperature and gas flow rates, and can be preferred because of their modularity and simplicity in applied areas.

In this study, hydrophobic, porous polysulphone membrane was used for the separation of CO₂ in biogas. CO₂ was absorbed into water and calcium hydroxide solution through the porous membrane. The removal efficiency of CO₂ was investigated at different gas and liquid flow rates.

The results obtained showed that CO₂ removal efficiency was increased by the increase of liquid flow rates and by decrease of gas flow rates. The maximum CO₂ removal was obtained at a gas flow rate of 122,5 ml/min and a liquid flow rate of 1000 ml/min and water was used as absorbing liquid

Keywords: Methane - Carbondioxide, Gas Separation, Membrane Method , Purification of Methane

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Biyogazın Bileşimi	2
Tablo 3.1. İçerdiği H ₂ S Miktarına Göre Biyogaza Verilmesi Gereken Hava ve Oksijen Miktarları.....	9
Tablo 3.2. Bazı Gazların 20°C ve 1 atm Basıncıta Sudaki Çözünürlüğü	11
Tablo 4.1 Günümüzde belli başlı gaz ayırma uygulamaları şöyle sıralanabilir	26
Tablo 4.2 Membran Prosesleri ve Özellikleri	34
Tablo 6.1. Çalışmada Kullanılan Membranın Özellikleri.	41
Tablo 6.2. Çalışmada Kullanılan Gaz ve Sıvı Akış Hızları.....	42
Tablo 7.1. Deneysel Bağlantılar	52
Tablo 7.2. Deneysel Bağlantılar	53

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Yenilenebilir Enerji Üretimi Döngüsü Biyogaz Çevrimi .	3
Şekil 2.2.	Biyokütlenin Anaerobik Fermantasyonundaki Aşamalar ve Mikroorganizma Grupları.	5
Şekil 3.1.	Biyogaz saflaştırma ünitesi .	12
Şekil 4.1.	Membranların Yapılarına Göre Sınıflandırması	19
Şekil 4.2.	Polimerik Membran Çeşitleri.	20
Şekil 4.3.	Asimetrik membran et kalınlığı boyunca gözenek çapı değişimi.	21
Şekil 4.4.	Seçicilik ve Geçirgenlik Grafiği	26
Şekil 4.5.	Mikrofiltrasyon Prosesinin Şematik Gösterimi	28
Şekil 4.6.	Ultrafiltrasyon Prosesinin Şematik Gösterimi	29
Şekil 4.7.	Ters Osmoz Prosesinin Şematik Gösterimi.	31
Şekil 4.8.	Membranda Yüksek Potansiyelden Düşük Potansiyele Gaz Taşınımı	35
Şekil 4.9.	Membranlarda taşımının şematik gösterimi	36
Şekil 6.1.	Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi.	40
Şekil 6.2.	Çözünürlük Tespit Düzenegi.	43
Şekil 6.3.	Deney Düzenegi	44
Şekil 6.4.	Rotametre	45
Şekil 6.5.	Vizkozimetre	45
Şekil 6.6.	Vakum Pompası.	45
Şekil 6.7.	Sabun Köpüğü Kolonu.	46
Şekil 7.1.	Kütle Transfer Sayısının Reynold Sayısı ile Değişimi	51
Şekil 7.2.	CO ₂ Giderme Veriminin Reynold Sayısı ile Değişimi	52
Şekil 7.3.	Kütle Transfer Sayısının Reynold Sayısı ile Değişimi	54
Şekil 7.4.	CO ₂ Giderme Veriminin Reynold Sayısı ile Değişimi	54
Şekil 7.5.	Seçiciliğin Reynold Sayısı İle Değişimi	54

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SEMBOLLER

K_T	Kütle transfer katsayısı (kmol/m ² .s.kPa)
A	:Etkin yüzey alanı (m ²)
d_{lm}	:Ortalama logaritmik çap (cm)
OD	:Kılcalın dış çapı (μm)
ID	:Kılcalın iç çapı (μm)
de	:Eş değer çap (cm)
ds	:Modülün iç çapı (cm)
ø	:Paketleme faktörü
a	:Membranın yüzey alanı (cm ² /cm ³)
S	:Çözünürlük mg/l.t.atm
V_L	:Modül içerisindeki suyun hızı (cm/sn)
Re	:Reynolds sayısı
ρ	:Yoğunluk (kg/m ³)
P	:Basınç (atm)
A_T	:Kılcalların iç kesit alanı (m ²)
R	:Henry sabiti 0.082
V	:Hacim (lt)
T	: Sıcaklık (°K)
μ	:Viskozite (kg/m.s)
Reg	:Gaz için reynolds sayısı
U_g	:Gazın kılcallar içerisinde geçiş hızı (m/s)
L_F	:Giriş gazın molar akış hızı (kmol/sn)
L_o	:Çıkış gazın molar akış hızı (kmol/sn)
Q_{g(çıkış)}	:Çıkış gaz karışımının debisi (ml/dk)
Q_{g(giriş)}	:Giriş gaz karışımının debisi (ml/dk)
J_{CO2}	:Membrandan doğru gaz akısı (kmol/sn)
C_o	:Konsantrasyon (kmol/m ³)
Δplm	:Logaritmik basınç düşmesi (kpa)
Å	:Å (Angstrom)
n	:Modül içerisindeki kılcal sayısı
i	:CO ₂ veya CH ₄

KISALTMALAR

STP	: Standart Sıcaklık ve Basınç,
MF	: Mikrofiltrasyon,
UF	: Ultrafiltrasyon,
HF	: Hiperfiltrasyon,
RO	: Ters ozmos,
GS	: Gaz ayırımı,
PV	: Pervoporasyon,
D	: Dializ,

1. GİRİŞ

Organik atıkların anaerobik şartlarda fermentasyonu sonucunda elde edilen biyogaz, alternatif enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Doğalgaz veya biyogazdan karbondioksitin ayrıştırılması bu gazların saflaştırılmasında en önemli ve en masraflı işlemdir. Günümüzde endüstriyel proseslerin bir çoğunda klasik ayırma yöntemleri yerini membran ayırma proseslerine terk etmektedir. Membran prosesleri daha az enerji tüketmelerinin yanı sıra düşük sıcaklıklarda ve düşük akım hızlarında çalışılabilmesi, modüler olmaları ve basitlikleri nedeniyle de uygulanabildikleri alanlarda tercih edilmektedir.

Biyogaz genel olarak % 60-70 CH_4 , % 30-40 CO_2 ve bunun yanında H_2S , N_2 , H_2 , CO gibi gazlardan oluşmaktadır. Metan içeriğinin % 70'in üzerinde olması teorik olarak mümkün değildir. Bu değer üzerinde metan elde edilen sistemler, fermente malzemenin CO_2 'yi absorplamasıyla oluşmaktadır. Gerekli durumlarda istenmeyen gazların biyogaz içerisinde uzaklaştırılması için çeşitli arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Biyogazın arıtılmasında dört faktör rol oynamaktadır.

- ❖ Isıl değerini artırmak
- ❖ Korozyonu önlemek
- ❖ İnsan sağlığını korumak
- ❖ Çevre kirliliğini azaltmaktır.

Biyogazın arıtımında CO_2 , H_2S , H_2O gibi üç bileşik göz önüne alınmaktadır. Biyogazın arıtılmasıyla elde edilen CH_4 oranı yüksek gaza biyometan adı verilmektedir. Ham biyogazın arıtılması yerine fermentasyon sırasında biyolojik yöntemlerin kullanılmasıyla, üretilen biyogazın içerisindeki CH_4 yüzdesi artırılmaktadır. Yani fizikokimyasal yöntemlerdeki istenmeyen bileşiklerin giderilmesi yerine oluşması engellenmektedir.

2. BİYOGAZ

Biyogaz terimi temel olarak organik atıklardan kullanılabilir gaz üretilmesini ifade eder. Diğer bir ifade ile oksijensiz ortamda mikroorganizma faaliyetlerinin etkisi altında organik maddenin karbondioksit ve metan gazına dönüştürülmesidir. Biyogaz elde edilmesi temel olarak organik maddelerin ayrıştırılmasına dayandığı için temel madde olarak bitkisel atıklar ya da hayvansal gübreler kullanılabilir. Kullanılan hayvansal gübrelerin biyogaza dönüşüm sırasında fermente olarak daha faydalı hale geçmesi sebebiyle dünyada temel materyal olarak kullanılmaktadır.

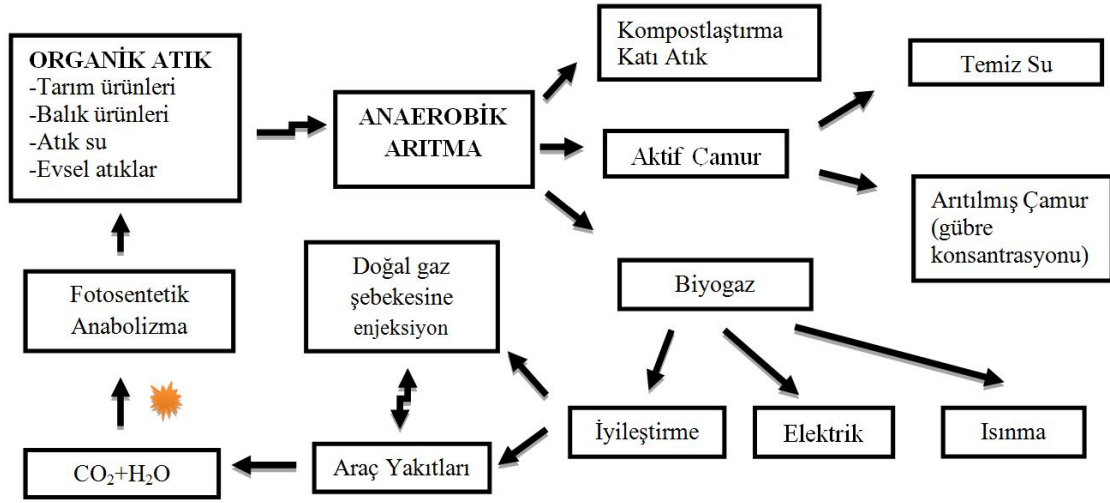
Biyogaz organik kaynaklı artıkların oksijensiz ortamlarda fermentasyon yolu ile oluşan renksiz, kokusuz, havadan hafif, parlak mavi bir alevle yanan ve bileşiminde organik maddelerin bileşimine bağlı olarak yaklaşık; % 50-70 CH₄, % 30-50 CO₂, % 0-3 H₂S ile çok az miktarda azot ve hidrojen bulunan bir gaz karışımıdır. Biyogaz havadan daha hafiftir ve havaya göre yoğunluğu 0,94 kg/m³, oktan sayısı yaklaşık 110, yanma sıcaklığı 700°C, alev sıcaklığı 870°C ve ısı değeri 5,96 kWh/m³ olan bir gaz karışımıdır [11].

Gaz bileşimi sabit olmayıp ortam sıcaklığına, su miktarına, asiditesine (pH) ve kullanılan gübrenin bileşimine göre değişmektedir. Tipik bir biyogazın bileşimi Tablo 2.1'deki gibidir [12].

Tablo 2.1. Biyogazın Bileşimi

GAZIN CİNSİ	YÜZDE BİLEŞİMİ
Metan, (CH ₄)	54-80
Karbondioksit, (CO ₂)	20-45
Azot, (N ₂)	0-1
Karbonmonoksit, (CO)	0.1
Oksijen, (O ₂)	0.1
Hidrojen Sülfür, (H ₂ S)	Az Miktarda

Biyogazın yakıt değeri karışımındaki metan gazından ileri gelmektedir. Biyogazın ısı değeri metana bağlı olarak 17.000 – 25.000 kJ / Nm³ arasında değişmektedir



Şekil 2.1. Yenilenebilir Enerji Üretimi Döngüsü Biyogaz Çevrimi [11].

2.1. Biyogazın Oluşumu

Biyogaz; anaerobik parçalanma biyokütlenin oksijensiz ve mikroorganizmaların bulunduğu ortamda, mikroorganizmalar tarafından başka ürün ve yan ürünlere dönüştürülmesidir. Anaerobik işlemler, yıllardır, gerek gelişmiş gerekse gelişmekte olan ülkelerde biyokütleden enerji üretimi amacıyla kullanılmaktadır.

Gelişmekte olan ülkelerde tarımsal ve hayvansal atıklar yakılarak elde edilen enerji ısınma ve konvansiyonel enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde ise, bu atıklar merkezi biyogaz üretim tesislerinde fermente edilerek, üretilen metan gazından önemli miktarlarda enerji üretilmekte ve kullanılmaktadır [1,2]. Biyokütlenin anaerobik fermentasyonundaki aşamalar ve mikroorganizma grupları Şekil 2.2’de görülmektedir. Anaerobik parçalanma temelde üç aşamada gerçekleşmektedir.

- ❖ Hidroliz
- ❖ Asit oluşumu
- ❖ Metan oluşumu

a) Hidroliz Aşaması

İlk aşamada mikroorganizmaların salgıladıkları enzimler ile çözünür halde bulunmayan maddeler çamur içerisinde çözünür hale dönüşürler. Uzun zincirli kompleks karbonhidratları, proteinleri yağları ve lipidleri kısa zincirli yapılara dönüştürürler. Bu basit organiklere dönüşüm sonucunda birinci aşama olan hidroliz tamamlanmış olur.

b) Asit Oluşturma Aşaması

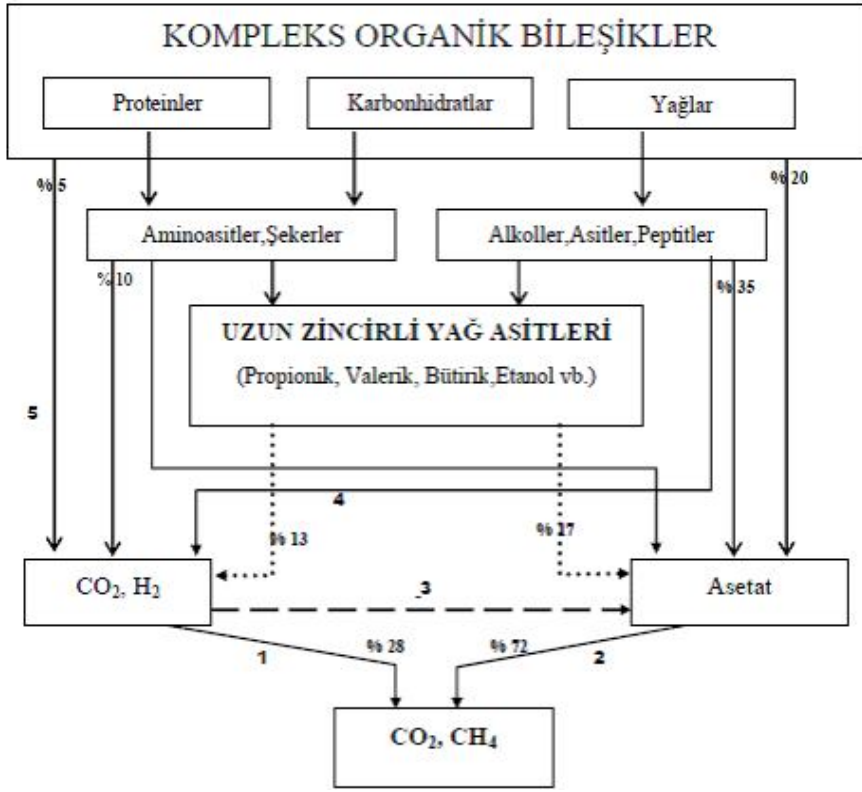
Çözünür hale dönüşmüş organik maddeleri asetik asit, uçucu yağ asitleri, hidrojen ve karbondioksit gibi küçük yapıli maddelere dönüşür. Bu aşama anaerobik bakteriler ile gerçekleştirilir. Bu bakteriler metan oluşturuu bakterilere uygun ortam oluşturuur.

c) Metan Oluşumu

Bakterilerin asetik asiti parçalayarak veya hidrojen ile karbondioksit sentezi sonucunda biyogaza dönüştürülmesi işlemdir. Metan üretimi diğere süreçlere göre daha yavaş bir süreçtir. Metan oluşumundaki etkili bakteriler çevre koşullarından oldukça fazla etkilenirler.

Bu üç aşamada, üç değişik bakteri grubu etkinlik göstermektedir. Aneorobik fermentasyon da, bekletme süresine, atıksu ve atık organik maddelerin türüne, ortamın pH'sına, içerdikleri iyonlara ve bunlara bağımlı olarak oluşan mikroorganizmalar topluluğunun yapısına göre üç değişik sıcaklık bölgesi mevcuttur. Anaerobik fermentasyonun üçüncü aşamasında devreye giren ve metan oluşumunu sağlayan metan bakterileri, fermentasyon ortamının sıcaklığına göre üç gruptur [46]. Bunlar;

- ❖ Sakrofilik (5-25°C),
- ❖ Mezofilik (25-38°C) ve
- ❖ Termofilik (50-60°C) bakterilerdir.



Şekil 2.2. Biyokütlenin Anaerobik Fermantasyonundaki Aşamalar ve Mikroorganizma Grupları.

1.2. Biyogazın Kullanım Alanları

Biyogaz doğalgazın kullanım alanlarıyla paralel olarak kullanılabilen bir enerji kaynağıdır. Biyogaz kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- ❖ Doğrudan yakarak ısınma ve ısıtma,
- ❖ Motor yakıtı olarak kullanımı suretiyle ulaşım,
- ❖ Türbin yakıtı olarak kullanımı ile elektrik üretimi,
- ❖ Yakıt pillerinde kullanımı,
- ❖ Mevcut doğalgaza katılarak maliyetlerin düşürülmesi,
- ❖ Kimyasal maddelerin üretimi sırasında biyogaz kullanımı.

Tüm bu kullanım alanlarının yanı sıra biyogaz çevreye karşı duyarlı bir enerji kaynağıdır. Bu yüzden gelişen koşullarda çevre kirliliğinin önlenmesinde yeşil yakıt olarak bilinen organik madde kökenli biyogaz kullanımı daha önemlidir.

Biyogaz üretimi için kullanılan hammaddeler tarımsal arazilerde üretildiği için, tarımsal işletmelerde, seraların ve iskân yapılarının ısıtılmasında, taşıtlarda araç yakıtı

olarak kullanılmasında, hem doğrudan hem de elektrik enerjisine çevrilerek aydınlatmada kullanılmasında ve biyogaz üretimi sonucu fermente organik gübrenin sıvı veya granül olarak tarım topraklarında kullanılmasında önemli faydalar sağlayabilmektedir. Bu şekilde kullanılan biyogaz, işletme maliyetlerini de önemli ölçüde azaltmaktadır. Ancak yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasına rağmen günümüzde çok yaygın kullanılmamaktadır.

3. BİYOGAZ ENERJİ KALİTESİNİN ARTIRILMASI

Biyogaz enerji kalitesinin artırmak için; biyogaz içerisinde yüksek oranda bulunan metan oranını artırarak, yüksek oranda bulunan karbondioksit ve hidrojen sülfürü ortamdan uzaklaştırmak gerekir.

Biyogazdan CO₂'in ayrıştırılması bu gazların kalitesinin artırılmasında en önemli ve en masraflı işlemdir. Günümüzde endüstriyel proseslerin birçoğunda klasik ayırma yöntemleri yerini yavaş yavaş membran ayırma proseslerine terk etmektedir. Membran prosesleri daha az enerji tüketmelerinin yanı sıra düşük sıcaklıklarda çalışılması, düşük gaz akım hızlarında çalışılabilmeleri, modüler olmaları ve basitlikleri nedeniyle uygulanabildikleri alanlarda tercih edilmektedir.

3.1. Hidrojen Sülfür Giderim Teknolojileri

Kullanılan organik maddeye göre miktarı değişmesine rağmen H₂S daima biyogaz içinde mevcuttur. H₂S korozyona neden olduğundan, kötü koktuğundan ve biyogazın yakılması esnasında SO₂/SO₃ haline dönüştüğünden biyogazdan giderilmesi gerekmektedir. Kapalı bir yerde yakılan gazdan iç ortama H₂S, SO₂ ve SO₃ yayılır. Bilindiği gibi bu gazlar insan ve diğer canlılar için zehirlidirler. Ayrıca H₂S anaerobik proses içerisinde bakteri gelişimini de olumsuz etkilediği için H₂S oluşumunun proses içerisinde engellenmesi gerekir [24].

İnorganik sülfür ve sülfat, fermentasyon sırasında H₂S'e dönüşür. Sülfat indirgeyen bakteriler, asetik ve propiyonik asitten H₂S üretirler. H₂S'in kaynağı besleme materyalinde bulunan proteinler ve sülfürlü bileşenlerdir. Çok miktarda nitrat ve sülfat içeren atık maddeler anaerobik fermentasyon sırasında, metan oluşum safhasında azot ve H₂S üretirler [25,27].

Besleme materyalinin içerdiği sülfat miktarına bağlı olarak biyogaz içerisinde 1.500–5.000 ppm H₂S bulunmaktadır. H₂S fermante malzemede çözünmüş halde ve gaz halinde bulunur ve yüksek konsantrasyonlarda sistemin inhibe olmasına neden olur [28]. Bu yüzden H₂S miktarı fazla olduğunda ayrı bir kimyasal reaktörde H₂S giderimi daha uygun olmaktadır [29].

H₂S yanıcı ve zehirli bir gazdır. 0,05–500 ppm gibi düşük konsantrasyonlarda dahi, oluşan çürük yumurta kokusuyla hissedilebilir. Suda çözündüğünde zayıf asit formuna dönüşür. Yanma sırasında oluşan SO₂, asit yağmurlarına ve yüksek derecede korozyif sülfürik asit oluşumuna neden olur. Havada % 0,1 oranında bulunması durumunda derhal, % 0,05 civarında bulunması durumunda 30 dakikada ölüme sebep olur. H₂S'in mekân içinde izin verilebilecek sınır değeri 5–20 ppm 'dir [30,31].

H₂S'in giderilmesi için kullanılan yöntemler;

- ❖ Biyogazın içine O₂ veya hava verilmesi,
- ❖ Besleme materyaline demir klorür katılması,
- ❖ Demir talaş içerisinden biyogazın geçirilmesi,
- ❖ Demir oksit paletlerden biyogazın geçirilmesi,
- ❖ Aktif karbon kullanılması,
- ❖ Su ile temizleme,
- ❖ Sodyum hidroksit ile temizleme,
- ❖ Biyolojik desülfürizasyon olarak sıralanabilir.

Biyogaz içerisine yaklaşık olarak % 2–6 hava karıştırıldığında, yüzeyde bulunan bakteriler, H₂S'in oksitlenmesini gerçekleştirirler. Bu proses hem kimyasal hem de biyolojik bir prosestir. Biyogazın içerisine hava karışmasının engellenmesi için, reaktörle bağlantılı ve havalandırılmış fermenter atığın sirküle edildiği bir depo kullanılmalıdır. Böylece H₂S'in giderilmesi aynı yolla sağlanmış olur. Ya da doğrudan gazometrenin içerisine bir miktar hava veya oksijen verilerek, H₂S % 80–85 civarında azaltılabilir. Biyogazın içerdiği H₂S miktarına göre verilmesi gereken hava veya oksijen miktarları Tablo 3.1' de verilmiştir [32].

Tablo 3.1. İçerdiği H₂S Miktarına Göre Biyogaza Verilmesi Gereken Hava ve Oksijen Miktarları

Biyogaz İçerisindeki H ₂ S Miktarı		Gerekli Oksijen Miktarı (%)	Gerekli Hava Miktarı (%)
ppm	% Hacim		
500	0,05	0,025	0,125
1000	0,10	0,050	0,250
1500	0,15	0,075	0,375
2000	0,20	0,100	0,500
2500	0,25	0,125	0,625
3000	0,30	0,150	0,750

Birçok reaktör % 0,3 – 2 H₂S rettiğinden H₂S üretiminin artması durumunda reaktöre daha az sülfür içeren materyal verilir veya su oranı arttırılır. Besleme materyaline demir klorür (FeCl₂) eklenmesi de H₂S giderimin de uygulanır. Bu malzemenin pahalı olması, klorun korozyon oluşturması, reaktör içindeki bakterilerin ölme riski, bu tip kullanımı engellemektedir. Ayrıca H₂S miktarının yüksek olduğu tesislerde bu yöntem pahalıdır. Oluşan H₂S'in giderilmesinde iki uygulanabilir yöntem daha vardır. Bunlardan birincisi, biyogazın bakır sülfat - su karışımından geçirilmesidir. H₂S bakır tarafından tutulur ve siyah bir çökelti meydana gelir. Diğer yöntemde ise, biyogaz demir yonga içerisinden geçirilir [33].

Az gelişmiş ülkelerde kullanılabilen giderim yöntemleri içinde gazın demir yonga içeren toprak içinden geçirilmesi, en ucuz ve kolay uygulanan yöntemlerdendir. Bu yöntemde demir içeren toprak veya demir cevheri, gaz sızdırmaz bir hacim içerisinde tabakalar şeklinde hazırlanır. Biyogaz bu hacmin altından girer, demir sülfit (FeS₂) oluşur ve stten H₂S'i alınmış olarak çıkar. İçerdiği demirin miktarına göre, materyal boşaltılır ve yeni materyalle doldurulur. Boşaltılan malzeme atmosfere açık olarak bekletilerek rejenerasyon sağlanır ve tekrar kullanılır. Malzeme yere serilerek ve arada bir ters yüz edilerek yaklaşık 1–2 gün bekletilir. Tekrar kullanım, materyalin içerdiği demirin bozunmasına kadar sürdürülebilir. Bu işlem yaklaşık 10 kez tekrarlanabilir. Bir rejenerasyon yöntemi de az miktarda havanın biyogazla karıştırılarak verilmesidir. Fakat hassas gaz ölçüm ve kontrol cihazları gerektirdiğinden, küçük tesisler için uygun değildir.

Demir hidroksit'de (FeH₃O₃) H₂S arıtımı için kullanılabılır. Katı demir hidroksit kullanıldığında, rejenerasyon için içerisinden sıcak hava geçirilir. Fakat sıcaklıkla beraber çok fazla havaya maruz bırakmak, biriken sülfürün yanmasına neden olur. Bu durumda SO₂ emisyonu oluşur. Diğer bir yöntem de demir oksit (hematit-Fe₂O₃) kullanılmasıdır. H₂S hematit ile reaksiyona girerek, demir sülfür (FeS) oluşturmakta, demir sülfürün

oksidasyonu ile kükürt ve hematit tekrar elde edilebilmektedir. 1 m³ hematit, 2 g/m³ H₂S bulunduran, yaklaşık 33.000 m³ biyogazı temizleyebilmektedir. Ham biyogaz, demir klorid (FeCl₃) ile doyurulmuş talaş içerisinde geçirilebilmekte, H₂S yine demir sülfür şekline dönüşmektedir. Çinko oksit de aynı amaçla kullanılabilir [32].

H₂S arıtımında ayrıca doğal veya sentetik absorbentlerde kullanılmaktadır. Bu absorbentlerin içindeki demir miktarı, en az ağırlığının % 40 - 50'si civarında olmalıdır. Aktif demirin, toplam demir içindeki oranı da en az % 70 olmalıdır. Bu prosesde en uygun sıcaklık aralığı, 15 – 25 °C'dir. H₂S giderilmesinde kullanılan yöntemlerden birisi, sönmüş veya sönmemiş kireç ile arıtmadır. Fakat bu prosesler, büyük ölçekli tesislerde, çok miktarda kokulu atık oluşturmaları ve bu atığın bertarafının zor olması nedeniyle kullanım yönünden uygun değildir [29].

H₂S, CO₂ kadar suda çözünmese de miktarı azaltılabilir. Suyun tekrar kullanılması için arıtılması gerekmektedir. Fakat H₂S yüzünden su içinde sülfürlü bileşenler çoğalmakta ve problemlere yol açmaktadır. Suyun bol ve ucuz olduğu yerlerde devamlı yeni su kullanılması daha sağlıklıdır [30].

Bazı solventler ve zeolit de H₂S arıtımı amacıyla kullanılabilir. Zeolit, biyogazın nemini de aldığından tekrar kullanılması için içinden sıcak hava geçirilmesi gerekir. Polietilen glikol ile temizleme de su ile temizleme gibi fiziksel bir prosestir. Ticari olarak kullanımdaki markalardan biri selexoldür. Suyu göre içerisinde CO₂ ve H₂S in çözünmesi daha fazladır. Ayrıca bu yöntemle halojenler ve suda giderilmiş olur [33]. Yine H₂S arıtımı için kullanılan yöntemlerden biri de, ham biyogazın aktif karbon içerisinde geçirilmesidir.

3.2. Karbondioksit Giderim Teknolojileri

Biyogazın içindeki karbondioksitin giderilmesi veya temizlenmesi, biyogazın zenginleştirilmesi anlamına gelmektedir. Biyogaz içindeki CO₂ miktarı metandan sonra biyogazın en yüksek bileşenini oluşturmaktadır. Bu nedenle CO₂ biyogazın enerji seviyesini düşürmekte ve enerji seyreltici olarak adlandırılmaktadır. Biyogazın doğal gaz veya otomobil yakıtı olarak kullanılabilmesi için içindeki CO₂ miktarının belli bir seviyenin altına düşürülmesi gerekmektedir. Biyogazın CO₂ içeriği, su buharıyla birlikte zayıf asit oluşturarak, korozyona ve sıkıştırma sırasında kompresör içinde kuru buz oluşumuna neden olmaktadır [34]. Biyogaz reaktörlerinde CO₂ miktarı, kullanılan materyale, bekletme süresine, pH ve sıcaklık seviyesine, reaktör çalışma basıncına, reaktör

geometrisine ve tipine bağılı olarak değişmektedir [35]. Biyogaz içerisindeki CO₂ gazının giderilmesinde genellikle dört metot kullanılmaktadır; Bunlar;

- ❖ Absorpsiyon
- ❖ Adsorpsiyon
- ❖ Kriyojenik (Yoğuşturma)
- ❖ Membranla ayırma'dır.

3.2.1. Absorpsiyon

Absorpsiyon, absorbent sıvısı veya sıvı damlaları içerisinde yayılan gaz kabarcıklarının, gaz içinde dağıldığı bir kule ya da kolonda meydana gelmesidir. Seçilen spesifik proses absorplanacak olan gaza bağlıdır. Sıvıdaki seçimli olarak cznmş gaz, ısı, basınç ve kimyasal faaliyetler sayesinde daha sonradan geri kazanılmaktadır [6].

Absorpsiyon kolonunun işletilmesindeki yükleme ve taşma gibi bazı problemler olmaktadır. Yükleme noktasında gaz akış hızı yükseldiğinde basınç düşüşü artmakta ve sıvının bir kısmı haznede tutulmaktadır. Daha yüksek bir gaz hızında ise taşma meydana gelerek ve basınç hızlı bir şekilde yükselmektedir [6].

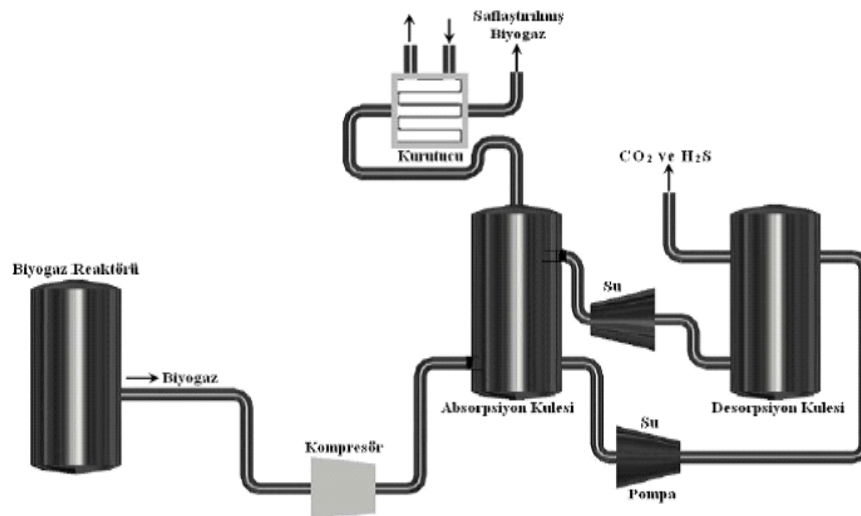
Biyogaz içindeki CO₂, H₂S ve NH₃ gazlarının kısmi basınçları artırıldığında su içine fiziksel olarak absorpsiyonlanabilmektedir. Bu esnada bir miktar metan da su içinde cznmekte fakat metanın su içindeki cznrlğ düşük olduğundan kayıp az olmaktadır. Tablo 3.2'te bazı gazların sudaki cznrlkleri verilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı Gazların 20°C ve 1 atm Basınçta Sudaki Cznrlğ [11].

Gaz	Sudaki Cznrlğ (cm ³ /kgsu)	Kaynama Sıcaklığı (°C)	Erime Sıcaklığı (°C)	Kritik Sıcaklık (°C)	Kritik Basınç (bar)
CH ₄	3,3	-161,5	-182,5	-82,1	46,4
CO ₂	85,1	-78	-57	31	73,8
N ₂	1,5	-196	-210	-146,9	34
O ₂	3,0	-183	-219	-118,6	50,4
H ₂ S	25,0	100	0	374	221
H ₂	1,8	-62	-83	100,4	90,1

Basınçlı su içine CO_2 , H_2S ve NH_3 absorblayarak, biyogazın temizlenmesi sistemin basit ve düşük maliyetli olması nedeniyle en fazla kullanılan ve uygulanan bir yöntemdir (36). Bu yöntemle temizlenen gaz su ile doygun halde olacağından sıkıştırılmadan veya gaz nakil hattına verilmeden önce kurutulmalıdır. Su ile temizlemede CO_2 ve H_2S 'in metana göre daha fazla çözünmesinden yararlanılır. 1 atm basınçta ve 21°C 'de 1 lt suda 1,8 gr CO_2 çözünürken, sadece 4 mg CH_4 çözünmektedir. Su ile CO_2 giderilmesinde genellikle % 5-10 arası CO_2 geriye kalmaktadır [36].

CO_2 gazı giderildikten sonra biyogazın ısı değeri $37,3 \text{ MJ/m}^3$ 'e kadar yükselmektedir. İçerisinde zararlı sülfürler ve kirlenme meydana geldiği için uzun süre kullanıldıktan sonra suyun değiştirilmesi gerekmektedir. Arıtılan karbondioksit ise seralarda kullanılabilir. Elde edilen CO_2 'nin diğer bir kullanım şekli ise kuru buz üretimidir. Yaklaşık olarak 1 m^3 biyogazdan 0,3–0,5 kg kuru buz elde edilebilir (10). İçerisinde su bulunan absorpsiyon kulelerinin alt kısmından basınçlı şekilde gönderilen biyogaz, sudan geçerken içeriğindeki CO_2 ve H_2S çözünerek su ile birlikte absorpsiyon kulesinden dışarı alınmaktadır. Metan gazı ise suda çözünmediği için absorpsiyon kulesinin üst kısmında toplanmaktadır. Absorpsiyon kulesinin üst kısmında istenilen metan oranına ulaşan biyogaz, bir kurutucudan geçirilerek içeriğindeki nem alınmaktadır. Absorpsiyon kulesinin alt kısmından alınan, içeriğinde CO_2 ve H_2S çözünmüş su ise desorpsiyon kulesinde CO_2 ve H_2S 'den ayrıştırılarak tekrar kullanılabilir (38). Şekil 3.1' de biyogazdan karbondioksitin absorpsiyonla giderim sisteminin ana üniteleri ve akış şeması görülmektedir.



Şekil 3.1. Biyogaz saflaştırma ünitesi [38].

3.2.2. Adsorpsiyon

Gazlar, fiziksel olarak (Van Der Waals) veya kimyasal kuvvetler (kemisorpsiyon) yardımıyla adsorbentin katı yüzeyinde tutulabilir. Katı bir yüzeydeki durgun gazın adsorpsiyon hızı; gazın basınç ve sıcaklığı ile katı cisimdeki gazın kimyasal yapısına bağlıdır. Adsorpsiyon için en uygun katılar, karbon, alümina, silika jel gibi materyallerle elde edilen, çok geniş yüzey alanlarıyla çok gözenekli olanlardır. Adsorplayıcı katıların arzu edilen diğer özelliği ise granüllerin sert olmasıdır. Böylece kule içerisine doldurulduklarında kendi ağırlıkları altında çökmezler.

Büyük moleküllere sahip olan organik gazlar kolayca adsorplanırken daha küçük organik moleküller ve tüm inorganik olanlar ise daha zor adsorplanmaktadır.

Moleküller soğurulurken eğer daha düşük bir ısı çıkıyorsa, soğurulan bu gazları geri kazanmak için adsorbe edilen maddenin ısıtılması gerekmektedir [6].

3.2.3. Kriyojenik (Yoğuşurma) Yöntem

Kriyojenik metot, düşük sıcaklık uygulayarak gaz karışımı içinde bulunan kolay yoğuşabilir maddelerin ayrıştırılmasıdır. En pratik gaz ayırma işlemleri gaz moleküllerinin kaynama noktası farklılıklarından yararlanılarak gerçekleştirilmektedir. Yaygın gaz moleküllerinin kaynama noktaları oda sıcaklığının altında olduğundan, ayırma düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bu kriyojenik metot olarak adlandırılmaktadır. Bu proseste gazlar kademeli yoğunlaşma ve damıtma sayesinde ayrılmaktadır [6].

Ticari uygulamalar için üç genel düşük sıcaklık uygulaması mevcuttur:

- ❖ Sıvı Buharlaştırma
- ❖ Joule-Thomson (J-T) Etkisi
- ❖ Çalışma Performanslı Bir Motorda İlerleme.

Biyogaz içerisinde bulunan CO₂'i ayrıştırmak için kullanılan yoğuşurma yönteminde, karışım içindeki gazlar yoğuşma sıcaklıklarındaki farklılıklardan yararlanılarak fraksiyonel olarak yoğuşturulur ve distile edilirler. Örneğin CO₂ metana göre daha düşük basınçta ve yüksek sıcaklıkta yoğuşmaktadır (Tablo 3.2).

CO₂ yoğuşturulurken sistemde aynı zamanda H₂S ve nem de yoğuşur, fakat yoğuşan nem buz haline geldiğinde sistemde tıkanma problemi ile karşılaşılır. Bu yüzden

biyogazdan öncelikle nem giderilmeli ve sonra sıcaklık CO_2 'in yoğuşacağı seviyeye düşürülmelidir. 80 bar basınç ve -45°C sıcaklıkta biyogaz içindeki CO_2 yoğuşarak, yoğuşan CO_2 bir ayırıcı yardımıyla gazdan ayrıştırılır. Bu yöntemle % 97 saflıkta metan gazı elde etmek mümkündür.

Gazlar, havanın kriyojenik ayrımıyla nispeten düşük maliyetli olarak elde edilebilir ve birçok endüstride yaygın olarak kullanılabilir.

Bu metodun en önemli dezavantajlarından birisi; hava ayırmada, havanın içerdiği su ve karbondioksit bileşenlerinin soğutma ve nakil boruları içerisinde katı maddeler gibi yerleşmesidir. Bu durum ön-dondurma yapılarak veya adsorbentlerle yakalanarak başlangıçta uzaklaştırılmalıdır [6].

3.2.4. Membran Gaz Ayrımı

CO_2 ve H_2S gideriminde polimerik yapıdaki membranlar da kullanılmaktadır. Membran gaz ayrımı, gazların molekül hacimleri, şekilleri ve membran materyali ile olan etkileşimleri arasındaki farklılıklardan dolayı membranın bir tarafından diğerine farklı hızlarda geçmektedir. Transfer hızları arasındaki farklılıklar ise gaz moleküllerinin birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Bir gazın membrandan doğru transferinde itici güç o gazın membranın iki yüzü arasındaki kısmi basınç veya konsantrasyon farkından kaynaklanmaktadır. Biyogazın yakıt kalitesinin yükseltilmesinde membran gaz ayırma teknolojisi pratikte çok fazla uygulanan bir teknoloji değildir. Fakat farklı bileşimde birçok membran materyali biyogazdan CO_2 ve H_2S 'in ayrıştırılması için test edilmiştir. Bu test çalışmaları sonunda biyogazın metan içeriği membran kullanılarak % 80, % 94 ve % 97 değerlerine yükseltilmiştir [11,39].

Polietilen glikol ile ayrıştırma yöntemi, su ile ayrıştırma yöntemine benzeyen fiziksel bir işlemdir. Bu yöntemin su ile ayrıştırma yönteminden farkı, su yerine seleksol denilen bir kimyasal kullanılmasıdır. CO_2 ve H_2S seleksolde suya göre daha iyi çözündüğünden, biyogazın absorpsiyon kulesine daha düşük basınçla gönderilmesine imkân sağlamaktadır. Toplama kabında biriken biyogaz, toplama kanalları vasıtası ile ayrıştırıcılara gelmektedir. Ayrıştırıcılardan biyogazın sıvı ve gaz fazları fiziksel olarak birbirinden ayrılmaktadır. Daha sonra biyogaz içeriğinde bulunan zararlı H_2S gazından arındırılması için kulelere gönderilmekte ve bu kulelerden CO_2 gazı biyogazdan ayrıştırılmaktadır. Eğer CO_2 herhangi bir amaç için kullanılacaksa saf olarak çıkan bu

gazın neminin alınması için dehidrasyon ünitesine gönderilmektedir. Bu yöntemde de suda çözme ile ayrıştırmada olduğu gibi seleksol desorpsiyon yoluyla tekrar kazanılabilmektedir

4. MEMBRAN YÖNTEMİYLE YAPILAN GAZ AYIRIM ÇALIŞMALARI

Endüstriyel ve ticari uygulamalar için yüksek saflıkta azot gerektirmiyorsa membran gaz ayırma işlemleri ideal uygulamalar olarak görülmektedir. Membran gaz ayırma teknikleri kullanılarak % 99,5 saflıkta ekonomik olarak azot üretebilmek günümüzde mümkündür ve üretilen azot gazının yaklaşık % 30'nun bu teknik ile elde edildiği tahmin edilmektedir. Bu değerin gelecek yıllarda daha da artacağı düşünülerek, kullanılan membranların performanslarının geliştirilmesi ve bu alanda yapılacak araştırmalar için kullanılması büyük önem kazanmaktadır [7].

Membran gaz ayırma prosesleri, ilk olarak amonyak fabrikalarında denenmiş ve atık gaz hattından hidrojenin ayırımı yapılmıştır. Membran gaz ayırımı ile ilgili yapılan bu çalışma günümüzde de devam etmektedir [8].

Membran gaz ayırma teknikleri, katalitik ve adsorpsiyon prosesleri ile birlikte bir bütünlük oluşturmakta ve prosese ekonomik bir katkı sağlamaktadır. Sentez gazında H_2/CO oranının ayarlanması, hidrokarbon akımlarından ve diğer petrokimyasal uygulamalardan H_2 eldesi gibi uygulamalar, hidrojenin geri kazanımına verilebilecek örneklerdendir [5].

Günümüzde, petrokimya endüstrisinde ticari olarak damıtma ile gerçekleştirilen olefin-parafin ayırımı da yine önemli bir prosestir ancak büyük ölçüde ilk yatırım maliyetine ve enerji kullanımına bağlıdır. Membran gaz ayırma tekniği, hem az enerji kullandığından hem de daha basit olduğundan ileriki yıllarda olefin-parafin ayırımı için de uygun olabilecek alternatif bir tekniktir [7].

Gaz ayırma alanında birbirinden çok farklı, çok çeşitli karışımların ayrılması söz konusudur. Bu çeşitlilik klasik yöntemlerle rekabet etmekte olan membran gaz ayırma prosesleri için bir dezavantaj olmaktadır. Bir membran gaz ayırma prosesinin başarısı membran malzemesinin seçimi, membran hazırlama yöntemi ve modül ve sistem dizaynı gibi üç alanda yoğun çalışmaları gerektirmektedir [9].

İlk gaz ayırma çalışmaları 1830'larda doğal kauçuk membranlarla yapılmış olmasına karşın ilk ticari uygulama atılımları 1960'larda gerçekleştirilmiştir. Bu ilk çalışmalar membran alanının acı gerçeği ile karşı karşıya kalmıştır. Bir ayırmanın laboratuarda

gerçekleştirilmiş olması ticari boyutta uygulanabileceği anlamına gelmemektedir. Yeterli verimlilikte endüstriyel çapta ayırma sağlamanın karşısındaki en büyük engel membranların kalın olmasıdır. Kalın membranların geçirimsiliği düşük ve seçiciliği yüksektir. Membran kalınlığının azaltılması durumunda ise, membranlarda seçiciliğin düşmesine neden olan iğne deliği şeklinde gözenekler oluşturmaktadır. Loeb ve Sourirajan'ın 1960'ların başında hazırladığı asimetrik selüloz asetat ters ozmos membranları ilk olarak 1970'lerde gaz ayırmada kullanılmaya başlanmıştır. 1970'li yılların ortalarında Carbide tarafından çok tabakalı membranlar geliştirilmiştir.

Mikro gözenekli bir yapı üzerinde $1000 \text{ \AA}$ ($1000 \text{ \AA} = 1000 \times 10^{-10} \text{ m}$; $10^{-7} \text{ m} = 0,1 \mu\text{m}$) kalınlığında ayırıcı katman oluşturmak üzere birden fazla katman lamine edilerek, kusurların bertaraf edilmesi yoluna gidilmiştir. Bu membranlar ticari plaka ve çerçeve tipi modüllerde paketlenmiş olmalarına rağmen ince ayırıcı tabakaları sayesinde yüksek verimlilik göstermişlerdir. Teknik olarak başarılı olmasına rağmen bu membranlar, küçük çaplı tıp amaçlı oksijence zenginleştirilmiş hava elde edilmesi dışında kullanılmamışlardır. Bunun nedeni de söz konusu membran hazırlama prosesinin büyük çaplı ticari uygulamaya uygun olmamasıdır [9].

1977'de DuPont, iç çapı $36 \mu\text{m}$ olan çok ince poliester kılcallar (içi boş lifler) üreterek, yüksek basınçta hidrojen ayırımında kullanmıştır. Akıyı artırabilmek için daha ince membran yapmak yerine DuPont düşük verimlilik problemini çok yüksek membran alanı elde ederek çözümlenmiştir. Daha sonraları poliester dışında polimerlere de rahatlıkla uygulanan içi boş lif çekme işlemi ile bugün asimetrik yapıda lifler de üretilebilmektedir [9].

1980'lerin başında Monsanto devrim gibi bir açıklama yaparak "kompozit direnç" veya "yüzey kusurları kapatılmış" membran kavramını ortaya atmıştır. Bu kavram ilk olarak silikon kauçuk ile kaplanmış polisülfon lifler üzerinde denenmiş ve Monsanto Prism'ın adını verdiği bu tür membranlar ilk olarak amonyak akımlarından H_2 ayırmada kullanılmıştır [5].

Gaz ayırma alanındaki üçüncü önemli gelişme ise havadan azotça zengin akımların elde edilmesinde olmuştur. % 95 - 99 saflıkta azotu ekonomik olarak üretebilecek membran sistemleri düşük O_2/N_2 seçicilikleri ve düşük O_2 geçirgenlikleri nedeniyle uzun süre gerçekleşememiştir. 1988'de Monsanto Prism Alpha adı altında yeni bir membran sistemini piyasaya sürmüştür [5,10].

Prism Alpha® sistemi bisphenol-A polisülfondan hazırlanmış membranlar içermekte olup daha önceki sistemlere oranla verimliliği üç katına çıkmaktadır. Membran performansındaki bu gelişme seçici tabakanın kalınlığında önemli bir azalma sağlanarak elde edilmektedir. Monsanto'nun hava ayırma alanındaki bu önemli atağı, birçok gaz üretici firmayı harekete geçirmiş olup bu alanda çok geniş araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Bütün bu gelişmeler membran teknolojisinin gelişmesini sağlarken, ticari olarak kullanımını da özellikle gaz ayırma alanında yaygınlaştırmaktadır. Membran teknolojisinin pazar payı şu anda bile oldukça geniş olup, membran seçiciliği ve verimliliğinin optimize edilmesi ile daha da artması beklenmektedir [9].

Membranların hangi ayırma işleminde kullanılırsa kullanılsın bazı temel özelliklere sahip olmaları istenir. Bunlar yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik mekanik ve ısıl dayanıklılık ve kimyasal dayanıklılık gibi özelliklerdir. Bu özelliklerden ısıl dayanıklılık ve kimyasal dayanıklılık direk olarak membran malzemesinin yapısı ile ilgilidir. Diğerleri ise membran malzemesinin yanı sıra membranın hazırlanış yöntemine de bağlıdır.

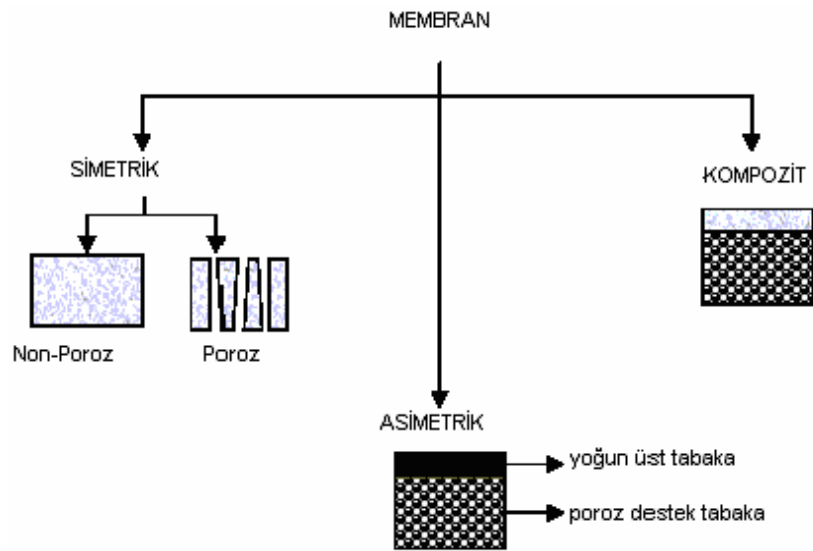
Yoğun polimer filmlerde akışın kalınlıkla ters orantılı olması, mümkün olduğunca ince yapıda membranlar ile çalışılma arzusunun oluşturur. Gaz ayırma proseslerinin 1-20 atm basınç seviyelerinde çalıştığı düşünülürse, membranın yeterince ince olmasının yanında mekanik dayanıklılığının da yeterli olması gereklidir. Bu nedenle ince bir membran, gaz akışına direnç göstermeyecek, daha büyük gözenekli bir destekle desteklenmelidir. Bu destekler, membranın cinsine bağlı olarak seramik, metal veya polimerden hazırlanabilir. Membran ve gözenekli taşıyıcı destek ayrı ayrı oluşturularak bir araya getirilebilir. Ancak bu işlem çok zor ve problemlidir olduğundan genellikle bu tür membranlar destek tabakaları ile birlikte aynı hazırlama işlemi esnasında oluşturulmaktadır.

Gaz ayırma için kullanılacak bir membranın yapısında bazı özellikler bulunmalıdır. Bu özellikler; ayırıcı tabaka gaz akışını çözünme-difüzyon mekanizması ile kontrol edebilmeli ve film yapısında zayıf bölgeler ve delikler şeklinde kusurlar bulunmamalıdır. Ayırıcı tabaka, membran verimini arttıracak kadar kalın yeterli akışı sağlayacak kadar da ince olmalıdır. Bu bir optimizasyon gerektirdiğinden, ince filmlerin basınca dayanıklılığı destek yapısıyla çözümlenebilir. Ancak desteğin yüksek basınçlarda yeterli mekanik dayanıklılığa sahip olması kadar gaz geçişine direnç göstermemesi de önemlidir. Bu tip özelliklere sahip membranlar pek çok yöntemle çeşitli malzemelerden hazırlanabilirler.

4.1. Membranların Sınıflandırılması

Membranlar yapılarına ve membran materyalinin cinsine göre Şekil 4.1'deki gibi gruplara ayrılabilir. Ancak gaz ayırmada en yaygın kullanılan iki tip membran bulunmaktadır [9]. Bunlar;

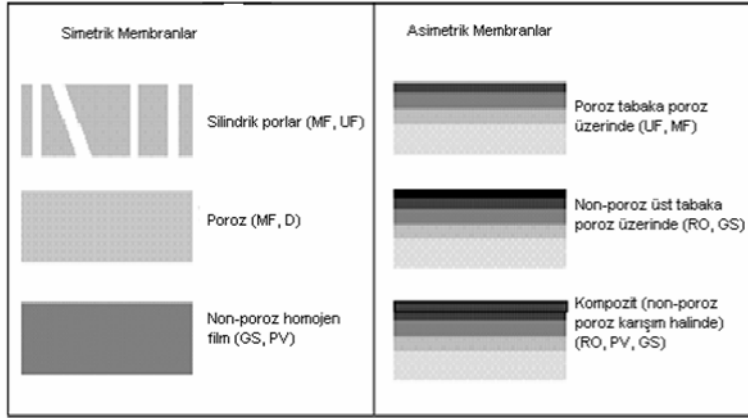
- ❖ Yoğun Simetrik Membranlar
- ❖ Asimetrik Membranlar



Şekil 4.1. Membranların Yapılarına Göre Sınıflandırması [23].

4.1.1. Yoğun Simetrik Membranlar

Gözenek çapı membran et kalınlığı boyunca aynı olan membranlardır. Şekil 4.2 'de polimerik membran çeşitleri gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Polimerik Membran Çeşitleri [24].

Membran kesiti içerisinde geçirgenliğin sabit olduğu bu tür membranlar yapılarındaki yoğunluktan dolayı da yüksek geçirgenliğe sahip değildirler. Bu nedenle ticari olarak kullanım alanları dardır. Bu tür membranlar membran malzemelerinin özelliklerini tespit etmek amacıyla daha çok laboratuvar çalışmalarında kullanılırlar. Başlıca iki yöntemle hazırlanırlar;

a) Çözültiden Döküm Yöntemi

İnce bir film oluşturacak kadar viskoz hazırlanan polimer çözeltisinin bir dökme bıçağı yardımı ile düz bir yüzey üzerinde istenilen kalınlıkta dökülmesi ile elde edilir. Tipik polimer konsantrasyonu ağırlıkça % 15-20 arasındadır. Film oluşturulduktan sonra çözücüsü buharlaştırılır ve ince ve homojen bir polimer filmi elde edilmiş olur. Bu yöntemle polimer filmi oluşturulması esnasında, çözücünün kaynama noktasının yüksek olduğu durumda, buharlaşma süresi uzayarak işlemi olumsuz etkileyebilir. Bu süre içerisinde polimer filmi havanın neminin bir kısmını adsorplayarak polimerin çökme işlemini hızlandırabilir. Bu durumda elde edilen film benekli ve mat olacaktır [9].

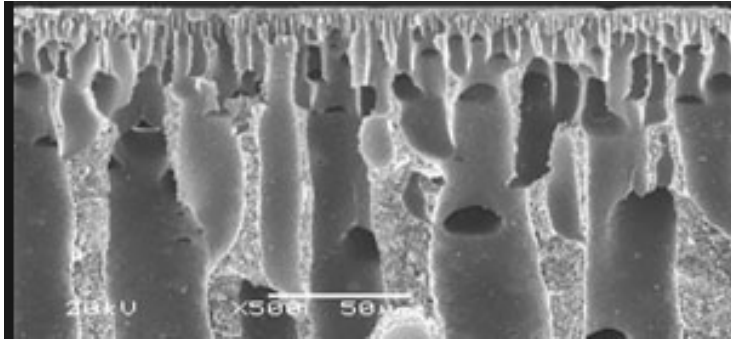
b) Baskı Altında Eritme

Uygun çözücüsü olmayan polimerler için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, polimerin ısıtılmış iki plaka arasında basınç altında sıkıştırılarak eritilmesi şeklinde

uygulanır. İşlem, polimerin erime noktası üzerinde bir sıcaklıkta, 140-350 atm basınç altında, 0.5-5 dakika arasında tutulması ile gerçekleştirilir [9].

4.1.2. Asimetrik Membranlar

Gözenek çapı membran et kalınlığı boyunca farklı olan (üniform olmayan) membranlardır [6].



Şekil 4.3. Asimetrik Membran Et Kalınlığı Boyunca Gözenek Çapı Değişimi.

a) Poroz (Gözenekli) Membranlar

Poroz membranlar yapılarındaki porun (gözeneğin) büyüklüğüne göre makroporoz, mezoporoz ve mikroporoz olmak üzere 3 gruba ayrılır. Bunlardan mikroporoz olanlar (gözenek çapı $< 0,2 \mu\text{m}$) gaz ayırımında iş görürler, diğerleri iş görmezler. Poroz membranlar gazları molekül büyüklüklerine göre ya geçirirler veya geçirmezler. Poroz membranlardan doğru gazın geçişi iki şekilde olur;

Poiseuille akışı (yüzey difüzyonu) Knudsen akışı *Pouseuille akışında* gaz moleküllerinin birbirleriyle çarpması gaz moleküllerinin por çeperi ile çarpışmasından daha fazladır. Bunun sebebi porun geniş olmasıdır.

Knudsen akışında ise gaz moleküllerinin por iç yüzeyi ile çarpışması birbirleriyle çarpışmasından daha fazladır. Bunun sebebi por çapının küçük olmasıdır veya $K = \text{Ortalama serbest yol} / \text{Por çapı} \leq 1$ Ortalama serbest yol, bir gaz molekülünün normal şartlarda diğer bir gaz molekülüne çarpıncaya kadar gittiği yoldur. Gaz ayırımında Knudsen difüzyonunun olduğu membranlar etkilidir. Knudsen difüzyonunda önemli olan gazın molekül çapının por (gözenek) çapına oranıdır. Gaz molekül çapı/por çapı < 1 ise

poroz membranda gaz ayırımı gerçekleşmeye başlar. İşte burada zeolitler devreye girmektedir. Çünkü zeolitlerin gözenek çapları düzgün ve oldukça küçüktür. Bu yüzden zeolitlere moleküler elek de denir. Bazen zeolit porunu karşı tarafa geçmesini istemediğimiz gaz molekülü tı kayabilir, bu por artık ölü por olarak kabul edilir [24,6].

b) Non-Poroz (Yoğun) Membranlar

Yapısında hiç gözenek bulunmayan membranlar non-poroz (yoğun) membran olarak tanımlanmaktadır. Bu membranlar, genellikle polimerik yapıdadırlar. İnce metal folyolar da nonporoz membran olarak kullanılabilir. Fakat bunları gaz geçişine izin vermeleri için yüksek sıcaklıklara (400-500°C) ısıtmak gerekir. Alüminyumdan gaz geçişi diğer metallere göre daha düşük sıcaklıklarda (≈ 350 °C) gerçekleşebilmektedir.

Poroz polimerik membranların yapısını oluşturan polimer molekülleri arasında çok küçük boşluklar vardır (A° mertebesinde). Bu boşluklar gaz molekül çapından çok küçük olduklarından non-poroz membranlardan doğru gaz geçişinin porlardan doğru değil membranın içerisinden gazın önce çözündüğü sonra gaz konsantrasyonunun düşük olduğu yüzeye doğru difüzlendiği kabul edilir. Buna çözünerek difüzlenme (solution diffusion) denir.

Gazın bir membranda çözünmesi membranın o gaza karşı olan ilgisine (affinity) bağlıdır. Polimerik membranın bir gaza karşı ilgi duyması hem polimerin yapısına hem de gazın özelliğine bağlıdır. Non-poroz membranların, seçicilik özellikleri poroz olanlara göre daha yüksektir. Fakat membrandan doğru olan kütle transferi (gaz akış hızı) düşüktür. Bugün dünyada yapılan çalışmalar membranın seçiciliğini ve geçirgenliğini artırma yönündedir. Genelde geçirgenlik arttırılırken seçicilik azalır, seçicilik arttırılırken geçirgenlik azalır.

Non-poroz membranların geçirgenliğini arttırmak için kalınlığını düşürmek gerekmektedir. Bu da membranın basınca karşı dayanıksız hale getirmektedir. İnce non-poroz membranları dayanıklı hale getirmek için seçicilik özelliği olmayan poroz bir materyalle desteklemek gerekmektedir. Bu yüzden poroz bir materyalin (inorganik veya organik de olabilir) üzeri, ince non-poroz bir film ile kaplanır. Buradaki poroz materyalin herhangi bir seçiciliği yoktur, sadece ince seçici tabakaya destektir. Bir diğer yol ise polimerik yapı içine zeolit gibi ince gözenekli bir materyal ilavesi gerekmektedir. Non poroz membranların seçiciliği yüksek, geçirgenliği düşüktür.

Non-poroz membranların kalınlığını inceltildiğinde; geçirgenlik artar, seçiciliği fazla azalmaz, ancak dayanıklılığı azalır. Homojen bir polimer çözeltisinden hazırlanan bu tür membranlar yüksek akış hızlarına ve yüksek seçicilik özelliklerine sahip olduklarından ticari olarak daha fazla kullanım alanına sahiptirler.

Ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, diyaliz ve ters ozmos yöntemleri ile yapılan ayırma işlemlerinde en çok kullanılan membran türüdür. Bu tür membranlar, gözenekli bir taşıyıcı katman üzerinde daha yoğun bir başka polimer tabakasının oluşturulması ile elde edilirler. İnce olan yoğun tabaka ayırmayı sağlar. Gözenekli yapı ise membranın fiziksel dayanıklılığını artırır. Başlıca üretim şekilleri bakımından asimetrik membranlar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [9].

c) Faz Dönüşümü Membranları

Kayıtlara göre bu yöntemle ilk çalışma 1872 yılında yapılmıştır [41]. Mikro gözenekli yapıda olan bu membranlarda Knudsen difüzyonu gerçekleşmiştir. 1920 'li yıllara kadar nitroselüloz membranlarda gözeneklilik kontrol parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Loeb ve Sourirajan'ın ilk asimetrik yapıdaki membranları hazırlamalarından sonra membran teknolojisinde kaydedilen büyük gelişmeler sonucu gaz ayırmaya elverişli membranlar elde edilmeye başlanmıştır. [9].

Faz dönüşümü membranları elde ediliş şekillerine göre dört ayrı grupta toplanabilir:

- ❖ Yaş Döküm / Yaş Faz Dönüşümü
- ❖ Kuru Döküm / Yaş Faz dönüşümü
- ❖ Kuru Döküm / Kuru Faz Dönüşümü
- ❖ Kuru Döküm / Kuru-Yaş Faz Dönüşümü

Bu dört yöntem arasındaki önemli bir ayrım döküm işleminin kuru ya da yaş olmasıdır. Yaş dökümde, dökme bıçağı ile film oluşturulduğu anda hava ile temasına izin vermeden çözücü olmayan bir sıvı banyosuna daldırılır.

Kuru dökümde ise; film oluşturulduktan sonra çözücü olmayan sıvı banyosuna konulmasına kadar bir süre geçer. Bu süre kısa da olsa polimer içerisindeki çözücü buharlaşarak yüzeyde polimer konsantrasyonu yüksek ince bir tabaka oluşur.

Çözücü buharlaşma süresinin uzunluğuna bağlı olarak kuru ve yaş döküm sonunda elde edilen membranlar arasında büyük farklar olabilir. Yukarıdaki yöntemler arasındaki diğer önemli bir ayırım, membran morfolojisini oluşturan faz dönüşümü prosesinin hangi şartlar altında gerçekleştirildiğidir.

Kuru ve yaş faz dönüşümleri arasındaki fark tek fazdan iki fazlı yapıya geçişin kuru faz dönüşümünde havada çözücü buharlaştırılması ile sağlanması, yaş faz dönüşümünde ise çözücü olmayan bileşen banyosuna daldırılması ile sağlanmasıdır. Eğer faz dönüşümünün bir kısmı çözücü buharlaştırılması ile gerçekleştirildikten sonra banyoya daldırılıyorsa bu da kuru-yaş faz dönüşümü yöntemi olarak adlandırılır [9].

Ticari olarak kullanılan en yaygın gaz ayırma membranları kuru döküm yaş faz dönüşümü yöntemi ile hazırlanmaktadır. Çözünme-difüzyon prensibine göre ayırma yapan membranlar genellikle yaş prosese göre hazırlanırlar. Kuru faz dönüşüm membranlarından daha yüksek akı veren ilk ters ozmos membranları yaş faz dönüşüm yöntemi ile yapıldığından bu yana asimetrik membran çalışmaları artmıştır.

Kuru ve yaş faz dönüşüm tekniklerinin kombinasyonu, membran oluşumunun çalışıldığı ilk yıllardan beri kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda bu yöntemle istenilen şartlara uygun gaz ayırma membranlarının üretilmesine kadar bu konuda pek fazla çalışma yapılmamıştır [9].

Hidrofobik polimerler gaz ayırmaya daha elverişlidirler. Üstün gaz ayırma özelliklerine sahip olan bu hidrofobik yüksek performanslı membran polimerlerine örnek olarak polisülfon verilebilir.

Polisülfon yaş faz dönüşüm yöntemi ile hazırlanan polimerlerden üzerinde en çok çalışılanlardan biridir. Yaş faz dönüşüm yönteminde, oluşturulan film çözücü olmayan sıvı banyosuna daldırıldıktan sonra alttaki destek yapısının ani oluşumu ya birkaç saniyeden yarım dakikaya kadar varan bir gecikmeli proses ile ya da ani bir ayrışma prosesi ile meydana gelir. Ani faz ayrımı olursa membran tipik olarak çok ince ancak mikro gözenekli bir ayırıcı tabaka ya da süngerimsi yapıya sahip bir destek tabakasından meydana gelir. Bu tür membranlar genellikle mikro ve ultrafiltrasyon uygulamalarına uygundur. Eğer membran gecikmiş bir faz dönüşümü işlemi sonunda meydana gelirse, yoğun ve nispeten kalın bir ince tabaka, süngerimsi kapalı hücre yapısına sahip bir destek tabakası ile desteklenir.

Kapalı hücre sünger yapısı, yavaş olarak gerçekleşen basit bir büyüme prosesinin sonucudur. Ayırıcı tabakanın kalın olması faz dönüşümüne uğramadan önce çözücü

çıkışına ayrılan sürenin uzun olmasından kaynaklanır. Bu tip membranlar çözünme difüzyon ayırması yapar ve gaz ayırma için çok kullanışlı olmakla birlikte düşük akılar vermektedirler.

Yaş faz dönüşümü işleminden önce, film dökümünü takiben, kısa bir ara yüzey kuru faz dönüşüm işlemi kuru-yaş faz dönüşüm işlemi olarak adlandırılır. Kuru faz dönüşüm işlemi sırasında çözeltideki uçucu bileşen buharlaşır. Bu buharlaşma işlemi sırasında film yüzeyinde birkaç mikronu geçmeyen ince bir tabaka oluşur.

Kuru-yaş faz dönüştürme yoluyla oluşturulan ve optimize edilen membranlar genelde çok ince ve kusurlar içermeyen ayırıcı tabakaları içerir [9].

4.1.3. Kompozit Membranlar

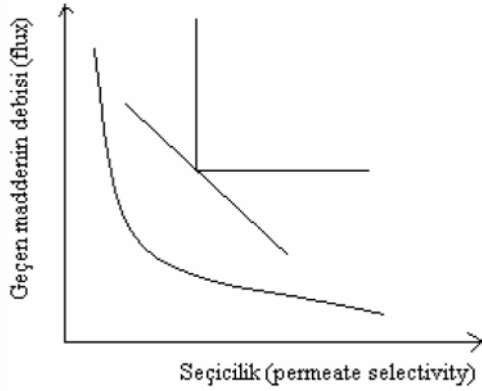
Asimetrik membranın genel yapısı, ince bir ayırıcı tabaka ve bir gözenekli destekten oluşur. İnce tabaka ile destek tabakasının aynı polimerik malzemeden aynı hazırlama işlemi sonunda hazırlanmasında faz dönüşüm teknikleri kullanılmaktadır. Oysa ayırıcı tabaka ve gözenekli destek ayrı iki malzemeden farklı yöntemlerle ayrı ayrı hazırlanırsa elde edilen membran kompozit membran olarak adlandırılır. Seçicilik ve geçirgenlikle kimyasal ve ısı kararlılık gözönüne alındığında, kompozit membranların avantajı optimum bir membran performansı elde etmek için her bir tabakasının diğerlerinden bağımsız olarak optimize edilebilmesidir. Destek tabakası genellikle faz dönüşüm yöntemi ile elde edilir.

Değişik tekniklerle elde edilen kompozit membranların gaz ayırmada en çok kullanılan şekli ara yüzey kompozit membranlarıdır. Ara yüzey polimerizasyon ile gözenekli bir taşıyıcı üzerinde ince bir film oluşturulabilir. Bu yöntemde iki karışmayan çözücünün ara yüzeyinde iki reaktif monomer (veya bir yarı polimer) arasında bir polimerizasyon reaksiyonu meydana gelir [9].

Günümüzde seçiciliği düşürmeden yüksek geçirgenliğe sahip (hem seçiciliği hem de geçirgenliği yükseltmek amacıyla) kompozit membranlar veya farklı polimer membranlar üretilmektedir. Non-porozu poroz bir materyalin üzerine ince bir film şeklinde kaplayarak kompozit membranlar oluşturulmaktadır.

Şekil 4.4 'de görüldüğü gibi membranlarda aranan iki özellik bulunmaktadır:

- ❖ Seçicilik yüksek olmalı.
- ❖ Madde transferi yüksek olmalı.



Şekil 4.4. Seçicilik ve Geçirgenlik Grafiği [6].

Polimerik membran materyalleri içerisine zeolit ilave ederek seçicilik ve geçirgenliğini arttırmak mümkündür [6].

4.2. Membranlar İle Ayırım Yöntemleri Kullanım Alanları

Tablo 4.1 Günümüzde Belli Başlı Gaz Ayırma Uygulamaları Şöyle Sıralanabilir [44].

MİKROFİLTRASYON	ULTRAFİLTRASYON
İçecek Ve İlaçların Sterilizasyonu	Süt'ün Yoğunlaştırılması
Ultra Saf Su Üretimi	Peynir Üretimi
Atık Sulardan Metan Kazanımı	İçeceklerin Sterilizasyonu
Atık Su Arıtımı	Su Arıtımı
Yağ-Su Karışımlarının Ayırımı	
Bioreaktörler	
GAZ AYIRIMI	PERVAPORASYON
Oksijen/Azot Üretimi	Organik Sıvıların Susuzlaştırılması
Organik Buharlardan Azot, Metan vs. Ayırımı	Atık Sulardan Organik Ayırımı
Metan/Karbondioksit Ayırımı	Alkol/Alifatik, Alkol/Aromatik Karışımlarının Ayırımı
Hidrojen/Helyum Ayırımı	Doymuş/Doymamış Hidrokarbonların Ayırımı
Gazlardan Su Buharı Ayırımı	İzomerlerin Ayırımı (c-8, o-xylene, m-xylene, p-xylene, etilbenzen, styrene)
Asit Gazların Ayırımı	

4.3. Taşınım

Bir membranın kalınlığı nanometre (nm) ile santimetre (cm) arasında değişiklik gösterirken, taşınım aktif veya pasif olabilmektedir. Taşınımında itici güç basınç farkı, konsantrasyon farkı veya elektriksel potansiyel farkıdır. Membranlar doğal veya sentetik olabildikleri gibi nötr veya yüklü membranlar da mevcuttur. Membran ayırma prosesleri maddelerin taşınımında uygulanan itici güç esas alınarak sınıflandırıldıklarında üç ana gruba ayrılmaktadırlar.

- ❖ Basınç farkı ile yürüyen membran prosesler,
- ❖ Elektriksel potansiyel farkı ile yürüyen membran prosesler.
- ❖ Konsantrasyon farkı ile yürüyen membran prosesler.

*Aktif Taşınım*da, molekül direk kendisi karşıdan karşıya geçerken.

*Pasif Taşınım*da, molekül bir başka moleküle tutunarak karşıdan karşıya geçmektedir. Örneğin; poroz bir membranın poru içine uygun sıvıyı yerleştirerek membranın bir yüzeyindeki karışım içinde bulunan gazlardan sıvıda daha fazla çözünen membranın diğer yüzeyine daha fazla geçmektedir. Bu gaz molekülünü membrandan sıvı sayesinde taşınmaktadır [43].

4.3.1. Membran Proseslerinin Uygulaması

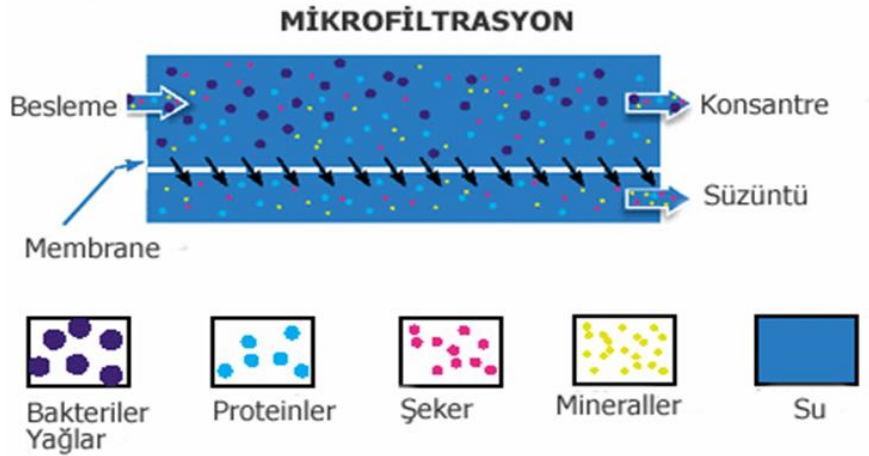
4.3.2. Basınç Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri

Saflaştırma ve konsantre etme işlemlerinde çeşitli membran prosesleri kullanılmaktadır. Parçacık büyüklüğü veya moleküler boyut, çözünen maddenin kimyasal özellikleri kullanılacak membranın gözenek büyüklüğünü belirlemektedir. Klasik filtrasyonla ayrılmayan, boyut açısından filtreden geçmeyen maddeler için uygulanan membran filtrasyon proseslerinde, parçacık boyutu azalırken uygulanan basınç artmaktadır. Basınç uygulaması ile çözücü ve çözünen moleküller membrandan geçerken, diğerleri geri çevrilir. Mikrofiltrasyondan ultrafiltrasyona doğru gidildikçe ayrılan parçacık veya moleküllerin küçüldüğü ve sonuç olarak membran gözeneklerinin daha küçük olması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu nedenle membranın kütle iletimine direnci artacağından uygulanan basınç da artmaktadır [43].

a) Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon genellikle 0,05- 5 µm arasındaki gözenek boyutları ile karakterize edilmekte olup, daha çok su ortamında partiküler maddelerin, mikroorganizmaların, virüslerin ve koloidal maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Membran direnci düşük olduğu için düşük basınç altında işletilmekte ve ortalama olarak 2 bar'a kadar olan basınçlarda çalıştırılmaktadır.

Mikrofiltrasyon prosesi bakteriler, yağlar, proteinler ve mantarlar gibi yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin gideriminde, kimyasal, biyolojik, farmakolojik ve gıda çözeltilerinin arıtımında ve atıksu arıtmada kullanılmaktadır. Bu proses aynı zamanda diğer membran proseslerde soruna yol açacak maddelerin giderilmesi için ön arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır [46].



Şekil 4.5. Mikrofiltrasyon Prosesinin Şematik Gösterimi [46].

Mikrofiltrasyon'nun ana uygulama alanları şu şekilde sıralanabilir [43]:

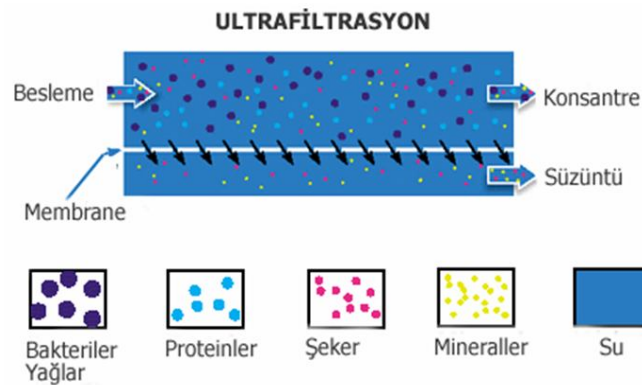
- ❖ Analitik uygulamalar,
- ❖ Sterilizasyon (gıda ve ilaç endüstrisi),
- ❖ Ultra saf su (elektronik endüstrisi),
- ❖ Berraklaştırma (içecek endüstrisi),
- ❖ Membran biyoreaktör (biyoteknoloji),
- ❖ Atıksu arıtma,
- ❖ Fermantasyon,
- ❖ Yağ-su emülsiyon ayırma.

b) Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon membranlarının gözenek büyüklükleri 0,05-1 nm arasında değişmektedir. Uygulanan basınç 1-10 bar aralığındadır. Ultrafiltrasyon membranları da mikrofiltasyon membranları gibi yatay akışlı olarak işletilmektedir [46].

UF membranlarında moleküler ağırlık engelleme sınırı, çözülmüş maddenin moleküler ağırlığına göre karakterize edilmekte, ancak parçacığın boyutuna, şekline ve yüküne göre değişmektedir. Membran tutma mekanizmasında küresel şekiller (protein vb.) doğrusal şekillere (polimer vb.) göre daha fazla tutulmaktadır. Moleküler ağırlığı daha fazla olmasına rağmen doğrusal olan bir madde membran gözeneklerinden geçebildiğinden, küresel olanlara göre membranın tutma verimi doğrusal maddeler için daha azdır. UF membran performansını belirlemekteki etkin faktör, kolloidlerin ve büyük moleküllerin membran yüzeyinde birikerek membran tıkanmasına sebep olan konsantrasyon polarizasyonudur [47].

Bu prosesler genellikle askıda katı maddeler, kolloidal maddeler, bakteriler ve yüksek molokül ağırlıklı maddelerin giderilmesi için kullanılırlar. Ayırmadaki temel etken molekül büyüklükleridir. Ultrafiltrasyon membranları ters osmoz prosesi öncesinde konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmayı önlemek için ön arıtım amaçlı kullanılmaktadır. Böylelikle ters osmoz membranlarının ekonomik ömrü uzatılmış olmaktadır [46].



Şekil 4.6. Ultrafiltrasyon Prosesinin Şematik Gösterimi[46].

Elek mekanizması ile ayırma yapan ultrafiltrasyonun başlıca uygulama alanları şunlardır [43].

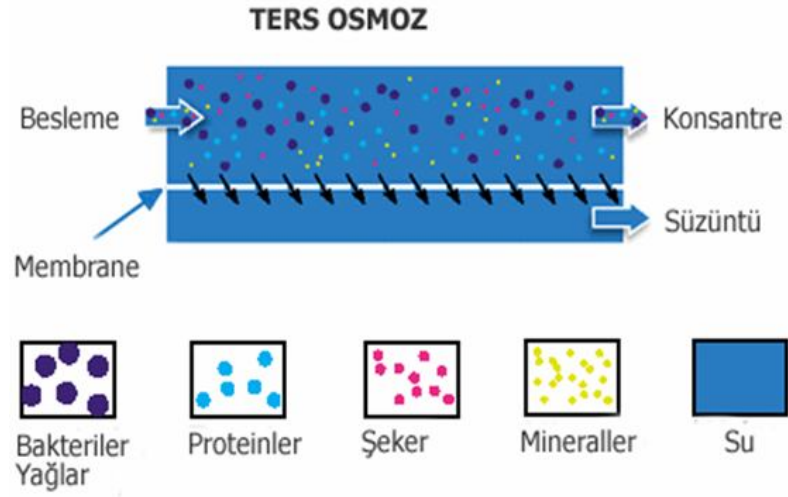
- ❖ Gıda endüstrisi (süt, peynir, nişasta, protein),
- ❖ Metalurji,
- ❖ Tekstil (indigo),
- ❖ Eczacılık (enzim, antibiyotik).

c) Hiperfiltrasyon (HF) veya (Ters Ozmoz)

Ozmoz, yarı geçirgen bir membrandan çözünen maddenin konsantrasyonunun küçük olduğu yerden çözünen maddenin konsantrasyonunun büyük olduğu yere, her iki taraftaki kimyasal potansiyel eşit oluncaya kadar su geçişinin meydana geldiği doğal bir olaydır. Meydana gelen bu dengede membranın her iki tarafındaki basınç farkı da ozmotik basınç farkına eşittir. Suyun akış yönünü ters çevirmek için ozmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uygulandığında doğal olarak çözeltiden suyun ayrımı gerçekleşmektedir. Bu olay ise Ters Ozmoz yada hiperfiltrasyon olarak adlandırılmaktadır.

Ters ozmozun temel ilkesi membran içerisinden yalnızca su geçişine izin verilmesidir. Bunun dışında kalan bütün maddeler (tuz, şeker vs.) membran tarafından tutulmaktadır. Arıtılan su kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik olarak saftır. Ters ozmoz sistemlerinde kullanılan ve arıtma işleminin gerçekleştiği membranlar ham su içindeki bazı iyonlara karşı oldukça hassastırlar ve bu sebeple iyi bir ön arıtma sistemine ihtiyaç duymaktadır.

Ters ozmoz (RO) membranları bütün çözünmüş organik ve inorganik türleri ayırabilmektedir. RO olayının teorisi, solvent ve çözeltilerin membranın üst tabakasında çözündüğü ve difüze olduğu “Çözünme-Difüzyon Modeli” ne dayandırılmaktadır. RO membranlarında 10-100 bar arasında değişen yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir [46].



Şekil 4.7. Ters Osmoz Prosesinin Şematik Gösterimi.

Polimerik membran malzemelerinin kullanıldığı hiperfiltrasyonun uygulama alanları şu şekilde verilebilmektedir [43].

- ❖ Deniz suyundan su eldesi,
- ❖ Ultra safsu eldesi (elektronik endüstrisi),
- ❖ Meyve suyu, şeker, süt konsantrasyonu (gıda endüstrisi).

4.3.3. Elektriksel Potansiyel Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri

a) Elektrodiyaliz

Elektriksel potansiyel farkını itici güç olarak kullanılan membran proseslerinde, yüklü iyon veya moleküllerin bir elektrik akımını iletilmesinden yararlanılır. Bir tuz çözeltisine elektriksel potansiyel farkı uygulandığında pozitif iyonlar (katyonlar) negatif elektroda (katod), negatif iyonlar (anyonlar) pozitif elektroda (anod) doğru hareket ederler. Yüksüz moleküller bu itici güçten etkilenmeyeceklerinden, elektrik yüklü bileşenler yüksüz bileşenlerden ayrışabilirler. İyon değiştirici membranların kullanıldığı bu tip proseslerin en iyi örneği elektrodiyalizdir [43].

4.3.4. Konsantrasyon Farkı ile Yürüyen Membran Prosesleri

Konsantrasyon farkı ile yürüyen membran proseslerinde taşınım konveksiyondan çok difüzyon yolu ile olmakta, maddeler yüksek kimyasal potansiyelden düşük kimyasal potansiyele doğru difüze olmaktadır. İtici gücün konsantrasyon farkı olduğu membran prosesleri; gaz ayırma, pervaporasyon, ve diyalizdir. Bu proseslerde gözeneksiz membran kullanılmaktadır [43].

a) Pervaporasyon

Organik/su karışımlarını ayırmak için kullanılabilecek olan pervaporasyon ayırma prosesine olan ilgi gittikçe artmaktadır. Yeni gelişen bir membran ayırma prosesi olan pervaporasyonda besleme karışımı, atmosferik basınçtaki yoğun bir membranın bir yüzeyi ile doğrudan temas ederken; membranın diğer yüzeyi vakum veya sürücü inert bir gaz ile düşük basınçta tutularak geçen bileşen buhar elde edilerek yoğunlaştırılır. Ayırma için itici gücün, besleme akımından geçen akıma doğru olmak üzere membran boyunca oluşan kimyasal potansiyel farkı olduğu pervaporasyonda; ayırma mekanizması sıvı bileşenlerin membran içine seçici çözünmesi ve membrandan farklı difüzyon hızlarında geçmesi ile açıklanırken, homojen bir membrandan bileşenlerin taşınımı genellikle çözünme-difüzyon modeli ile tanımlanmaktadır. Yakın gelecekte enerji problemi ile ilgili olarak biyokütleden fermentasyon ile etanol üretimi önemli bir endüstriyel proses olacak ve sulu çözeltinin pervaporasyon ile seçici olarak ayrılması oldukça ilgi çekecektir. Sıvı karışımların özellikle de azeotropik karışımların ayrılmasında, distilasyona göre çok daha etkin ve ekonomik bir proses olan pervaporasyon ile ilgili, araştırmalar çok geniş ve yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Pervaporasyon uygulamaları genel olarak şu şekilde verilebilmektedir [43].

- ❖ Organik çözücülerin dehidrasyonu,
- ❖ Sulardan organik bileşiklerin uzaklaştırılması,
- ❖ Organik karışımların ayrılması.

b) Diyaliz

Diyaliz, iki sıvı faz arasında konsantrasyon farkı sonucu membran yardımı ile çözünen maddelerin seçici olarak ayrılmasıdır. İki sıvı arasında basınç farkının çok az olduğu diyaliz de amaç çözeltiyi saflaştırmaktır. Çözünen moleküller arasında ayırma, moleküler boyut farkından dolayı farklı difüzyon hızları sonucunda elde edilir. İnsan kanının metabolik atıklardan temizlendiği hemodiyaliz, diyalizin en büyük uygulamasıdır.

Homojen gözeneksiz membranların kullanıldığı diyalizde, hidrofilik polimerlerden yapılan membranların kalınlığı 10-100 µm arasında değişmektedir. Ayırma prensibinin çözünme–difüzyon modeline dayandığı diyalizin başlıca uygulamaları şu şekilde verilebilir [43].

- ❖ Hemodiyaliz,
- ❖ Biradan alkol uzaklaştırılması.

c) Gaz ayırımı

Membran kullanımı ile gaz ayırmada, membran girişine yüksek basınç uygulanması ile gaz karışımındaki bileşenlerden biri membranda geçer ve ayırma gerçekleşir. Klasik tekniklere göre ekonomik avantaja sahip olan gaz ayırmaya, tıpta büyük uygulama alanı bulan havadan oksijenin elde edilmesi örnek olarak verilebilir. Gaz ayırmada, gözenekli veya gözeneksiz olmak üzere iki tip membran kullanımı mümkündür. Gözenekli membranlarda gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu gözenek çapından daha büyük olduğunda Knudsen akışı ile ayırma gerçekleşmektedir. Gözeneksiz membranlarda ise ayırma, çözünme–difüzyon yolu ile gerçekleşmektedir. Gaz ayırmada ya üst akıma 100 bar gibi değerlere kadar basınç uygulanmakta, ya da alt akıma vakum uygulanmakta. Gaz ayırmanın başlıca uygulamaları ise şunlardır [43]:

- ❖ H₂, He geri kazanımı,
- ❖ CH₄/CO₂ ayırımı,
- ❖ O₂ /N₂ ayırımı,
- ❖ Kurutma (su uzaklaştırması),
- ❖ Havadan organik buharların uzaklaştırılması

4.3.5. Membran Proseslerin Özellikleri

Membran proseslerinin özellikleri Tablo 4.2’ de verilmektedir.

Tablo 4.2 Membran Prosesleri ve Özellikleri [43].

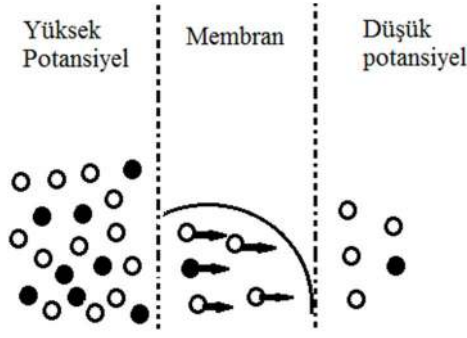
Membran Prosesi	Ayrılan Karışım	Ayrırma Mekanizması	İtici Güç	Tercihen Geçen Bileşen
Mikrofiltrasyon (MF)	Süspansiyon, Emülsiyon	Elek	Basınç Farkı (≤ 5 bar)	Çözelti
Ultrafiltrasyon (UF)	Makromoleküler Çözeltiler, Emülsiyonlar	Elek	Basınç Farkı (≤ 10 bar)	Çözücü
Hiperfiltrasyon (HF)	Sulu Çözeltiler	Sorpsiyon/Kapiler akış	Basınç Farkı (≤ 100 bar)	Çözücü
Diyaliz	Sulu Çözeltiler	Difüzyon/Çözünme	Konsantrasyon Farkı	Mikro Çözünen
Elektrodiyaliz	Sulu Çözeltiler	Zıt İyon Taşınımı	Elektrik Akımı	Mikro İyon
Gaz Ayrırma	Gaz Karışımları	Difüzyon/Çözünme	Basınç Farkı (≤ 80 bar)	Bileşenlerden biri.
Pervaporasyon	Sulu Organik Karışımlar, Organik Karışımlar	Difüzyon/Çözünme	Konsantrasyon Farkı	Bileşenlerden biri

4.3.6. Polimerik Membranlarda Gaz Taşımını ve Teorisi

Seçici geçirgen bir engel olarak tanımlanan membranın bir tarafından diğer tarafına moleküllerin taşınması için bir itici kuvvet gereklidir. Şekil 4.8’ de membranlarda gaz taşınımının bir şeması görülmektedir. Aşağıda Eşitlik 4.1 ’de gösterildiği gibi itici kuvvet, potansiyel farkının (ΔX) membranın kalınlığına (l) oranına eşittir:

$$\text{İtici Kuvvet} = \Delta X/l \quad (4.1)$$

Membran proseslerinde önemli iki potansiyel farkı bulunmaktadır. Bunlar kimyasal ve elektrik potansiyel farklarıdır. Manyetik alan, santrifüj ve yerçekimi gibi kuvvetler bu proseslerde ihmal edilebilir.



Şekil 4.8. Membranda Yüksek Potansiyelden Düşük Potansiyele Gaz Taşınımı [5].

Membranlarda taşınım Şekil 4.9 'da görüldüğü gibi aktif ve pasif taşınım olarak ikiye ayrılabilir. Pasif taşınım da bileşikler ya da moleküller, yüksek potansiyelden düşük potansiyele doğru taşınırlar (Şekil 4.9-a). İtici kuvvet potansiyeldeki değişimdir (dX/dx). Diferansiyel yerine fark kullanılarak ortalama itici kuvvet hesaplanırsa, membranın iki tarafı arasındaki potansiyel fark kullanılarak aşağıdaki Eşitlik 4.2 deki gibi yazılabilir:

$$F_{ort} = -\Delta X/l \quad (4.2)$$

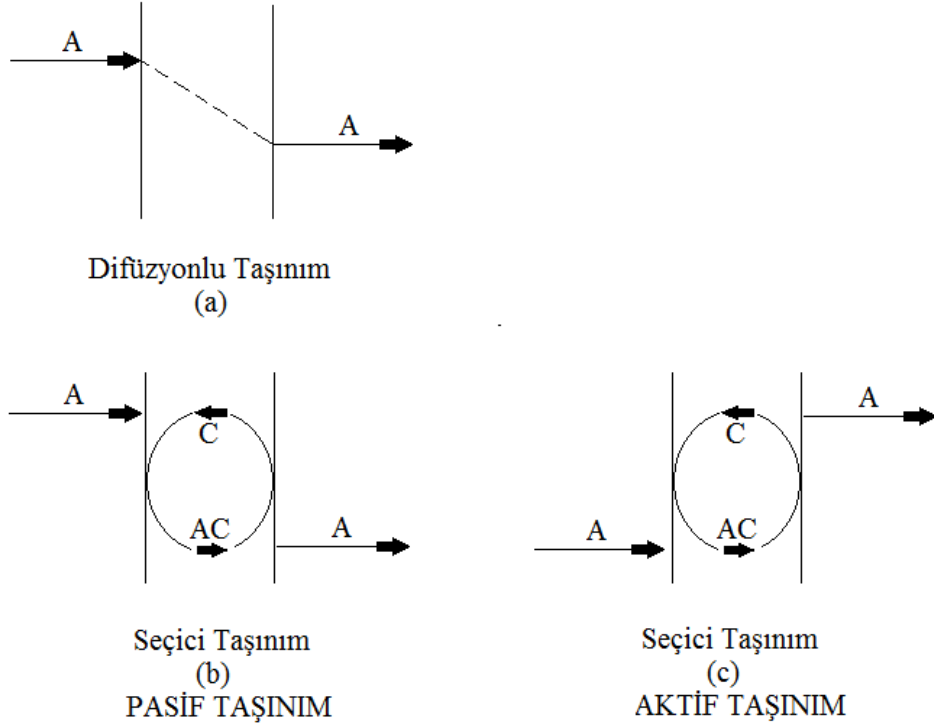
Sisteme hiçbir dış kuvvetin etkimemesi durumunda bir süre sonra potansiyel fark sıfır olacak ve sistem dengeye ulaşacaktır. Membran proseslerinde önemli olan dengeye ulaşmak değil kütle akışını korumaktır. Bu nedenle itici kuvvet korunursa, kararlı hale ulaşıldığında membranda sabit kütle akışı olacaktır. Akı (J) ile itici kuvvet ($\Delta X/l$) arasındaki oransal ilişki Eşitlik 4.3 de verilmiştir.

$$Akı (J) = A. (\Delta X/l) \quad (4.3)$$

Burada (A) oransal faktör olup membrana uygulanan belli bir kuvvete karşı, difüzyon ortamı olarak membranın gösterdiği direncin bir ölçütüdür. Bu bağıntıya örnek olarak konsantrasyon gradyanına karşı kütle akışını ifade eden Fick Kanunu verilebilir.

Diğer bir pasif taşınım Şekil 4.9-b' den de görülebileceği gibi seçici taşınım ya da taşıyıcı aracılığı ile yapılan (carrier-mediated) taşınım dır. Bu yöntemde bileşenlerden birinin membrandaki taşınımını bir taşıyıcı kullanılarak arttırılır. Taşıyıcının besleme

tarafındaki bir veya birkaç bileşenle ilişkiye girmesi sonucunda ortaya çıkan ek mekanizma taşınımı kolaylaştırır [9].



Şekil 4.9. Membranlarda Taşınımın Şematik Gösterimi [9].

Aktif taşınım kimyasal potansiyel farkının ters yönünde bir taşınım gerçekleşmesi durumu olarak tanımlanır. Bu durumda taşınacak bileşene enerji verilmesi sonucunda daha üst seviyede bir potansiyele taşınır (Şekil 4.9-c). Örneğin bir kimyasal reaksiyonla sisteme enerji verilerek taşınım gerçekleştirilebilir [9].

Membranlarda gaz taşınım teorisi gözenekli ve yoğun membranlarda ayrı ayrı incelenebilir. Gaz karışımlarının gözenekli membranlar üzerinden düşük basınç bölgesine difüze olmasına izin verildiğinde, düşük molekül ağırlıklı maddeler daha hızlı difüze olurlar. Bu da diğer tarafta gazın zenginleşmesini sağlar. Gözenekler, ortalama serbest yoldan küçük olduğunda (yaklaşık 1000 Å standart durumda), gazlar Knudsen difüzyonu ile taşınırlar. Difüzivite gözenek boyutu ve ortalama molekül hızı ile orantılıdır.

Asimetrik membranlarda gaz taşınımının en önemli olduğu yer ince ayırıcı tabakadır. İnce ayırıcı tabakanın geçirgenliği ve seçiciliği genellikle membranın tamamı için geçerlidir. İnce ayırıcı tabakada yoğun, gözeneksiz membranlarda gerçekleşen çözünme-

difüzyon mekanizması, hemen altındaki dar gözeneklerde Knudsen akışı, daha alttaki geniş gözeneklerde ise viskoz akış söz konusudur. Bu taşınım adımlarından belirleyici olan ince ayırıcı tabakada gerçekleşen yoğun gözeneksiz membran taşınımıdır. Bununla birlikte diğer mekanizmaların da taşınımına etki etmeleri mümkündür [9].

Polimerik yoğun membranlarda gaz taşınımı, çözünme-difüzyon (solution- diffusion) modeli ile açıklanabilmektedir [36]. Bu mekanizmada gaz önce yüksek basınç tarafında membran malzemesinde çözünmekte (membran malzemesi tarafından adsorblanır) ve daha sonra membran kesiti boyunca difüze olmaktadır. Bir konsantrasyon gradiyeni boyunca difüze olan gaz düşük basınç tarafında membrandan desorblanmaktadır. Kütle transfer hızı membranın iki tarafı arasındaki kimyasal potansiyel ya da konsantrasyon farkına bağlıdır [9].

Çözünme-difüzyon membranlarında ayırma iki faktöre dayanmaktadır;

- ❖ Çözünme veya adsorbsiyon
- ❖ Hareketlilik (mobilité) veya difüzyon:

Bir gazın bir membran içerisindeki geçirgenliği, çözünürlük ve difüzivitenin çarpımı olarak tanımlanır. Difüzivite küçük moleküllü gazlar için yüksektir, çünkü moleküllerin mobilitesi fazladır. Çözünürlük ise en çok yoğunlaşabilen molekülü tercih etmektedir. Membran içinde hareket edecek molekül sayısı çözünen molekül sayısına bağlı olduğundan geçirgenlik bu iki faktörün toplam etkisi tarafından belirlenmektedir. İdeal bir ikili gaz karışımının çözünme-difüzyon membranlarından geçişi sırasında membranın seçiciliği, karışımdaki bileşenlerin geçirgenlik katsayılarının oranı olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir.

$$a_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (4.4)$$

Membran içinde konsantrasyonun tek bir eksen (membran kalınlığı) boyunca değiştiği düşünülürse, gazın difüzyonu Eşitlik 4.5 ile bulunabilir.

$$\partial n_1 = D \frac{\partial c_1}{\partial x} A \partial 1$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial 1} = \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad \text{Fick Kanunu} \quad (4.5)$$

Konsantrasyonun zamanla değişmediği durağan hal göz önüne alınırsa aşağıdaki Eşitlik 4.6 elde edilir.

$$dCl / dx^2 = 0 \quad (4.6)$$

Kararlı haldeki bu durum konsantrasyonun membran kalınlığı boyunca lineer şekilde artışının bir ifadesidir. Birim zamanda birim alandan geçen sabit kütle miktarı ise Eşitlik 4.7 gibidir.

$$J = D. (dCl / dx) \quad (4.7)$$

Durağan hal durumunda konsantrasyon değişimi lineer değil ise, difüzyon katsayısı konsantrasyonun bir fonksiyonu olup sabit değildir. Gazın membrandan geğişi düşünüldüğünde, fazlar arasındaki sınır tabakaların etkileri de hesaba katılmalıdır.

Sabit sıcaklıkta, basınç ya da konsantrasyona karşı dengedeki adsorpsiyon miktarını (G) veren ilişki adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon mekanizmasına bağlı olarak birçok izoterm tipi olduğu bilinmektedir.

5. ASİDİK GAZLARIN AYRILMASI

Membran gaz ayırma yöntemi ile yapılan en yaygın uygulama alanları, CH_4 ve CO_2 ihtiva eden gaz karışımlarından CO_2 ayrılmasıdır. Bu tür gazlar genellikle çöp depolama sahalarından ve petrol çıkarma sahalarından gelmektedir. Tipik bir petrol çıkarımında CO_2 geri kazanma sistemi Shell tarafından detaylı bir şekilde çalışılmaktadır. Yapılan çalışmalarda % 95 saflıkta CO_2 ve % 98,5 saflıkta CH_4 elde edilmektedir. Bu konudaki en büyük potansiyel ise doğal gaz saflaştırılmasındadır. Doğalgaz kaynaklarının genellikle % 50'si CO_2 olup, membran yöntemi ile gaz ayırma için çok uygun bir yöntemdir. Bu alanda da daha seçici ve daha yüksek verimlilik gösteren membranların hazırlanması membran teknolojisinin ekonomisini geliştirmektedir [9].

Doğalgaz, dünya piyasasında önemli bir enerji kaynağı olmaya devam etmekte ve petrolün varil fiyatı yükseldikçe önemi daha da artmaktadır. İçerisindeki hidrokarbon gazlarının yanı sıra, hidrokarbon olmayan (H_2S , CO_2 , su gibi) gazlar da bulunmaktadır.

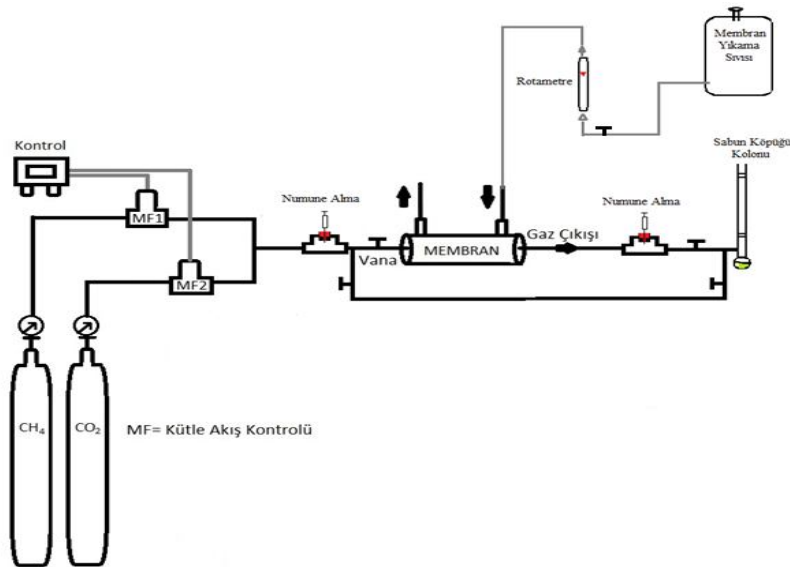
H_2S ve CO_2 gazları, doğalgaz taşıma hattında çürümeye neden olduğundan ve gazın enerjisini düşürdüğünden, derişimlerinin belli bir seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Ancak bu işlem ekonomik olarak yapıldığında anlamlı olmaktadır. Amerika'da 48 eyaletin sahip olduğu doğal gazın % 40'ı yüksek gaz arıtma maliyeti yüzünden kullanılamamaktadır. CO_2/CH_4 membran gaz ayırma prosesi, uygun membranların geliştirilmesiyle doğal gazı kaliteli hale getirebilmek için kullanılabilecek ekonomik bir teknik olarak gözükmekte ve bu konuda yapılan araştırmaları çekici hale getirmektedir [7].

6. MATERYAL METOD

Bu çalışmada $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ gaz karışımından metandan sonra hacimce en yüksek oranın oluşturan CO_2 'in membran gaz absorpsiyon yöntemi kullanılarak arıtılması amaçlanmıştır. Araştırmada gazların membrandan geçiş mekanizmasını belirlemek için CH_4 ve CO_2 gazları kullanılmıştır. Çalışma için hazır membran modül seçilmiştir. Çalışmanın asıl amacı CO_2 'nin metandan ayrıştırılmasıdır. CO_2 'yi gidermek için iki farklı temizleme çözeltisi kullanılmıştır. Bu temizleme çözeltisinden biri şebeke suyu diğeri de bazik bir çözelti olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'dir. Buna göre de farklı konsantrasyonlarda sıvı ve gaz akış hızları tespit edilmiştir.

6.1. Deneyel Sistem

$\text{CH}_4\text{-CO}_2$ gaz karışımından CO_2 'nin membran gaz absorpsiyonu yöntemi ile giderimi amacıyla kullanılan deneyel sistem; gaz karışımında kütle akış kontrolünü sağlayan kontrolör, bağlantı elemanları, gazların akış hızlarını tespit etmek için sabun köpüğü kolonu, absorpsiyon sıvısının akış hızını ölçmek için rotametre, membran hazırlama ve bağlantı elemanları, absorpsiyon sıvısı hazırlama ve bağlantı elemanları ile gaz karışımı içindeki gazların konsantrasyonunu ölçmek için kullanılan gaz kromatografisinden ibarettir. Çalışmada kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 6.1' de yer almaktadır.



Şekil 6.1. Deney Düzeneğinin Şematik Gösterimi

6.1.1. Çalışmada Kullanılan Membran

Çalışmada kullanılan membranda CO₂ ve CH₄ gazlarının tek tek geçirgenlikleri ölçülerek CO₂/CH₄ için seçicilikleri hesaplanmıştır. Membranın yapısında absorblanan gazı temizlemek için geçirgenlik deneyi öncesinde vakumlama işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 6.6).

Bu çalışmada hidrofobik, poroz, polisülfon membran kullanılmıştır. Membrana ait diğer özellikler Tablo 6.1’de yer almaktadır.

Tablo 6.1. Çalışmada Kullanılan Membranın Özellikleri.

İç çapı (ID)	160µm
Dış çapı (OD)	240µm
Fiber sayısı	9200 adet
Uzunluğu	0,23m
Modülün iç çapı	4cm
Membranın et kalınlığı	40µm
Por çapı	0,22 µm
Porozite	%60
Tortosite	3,2

6.1.2. Gaz Karışımının Hazırlanması

Çalışmada % 60 oranında CH₄, % 40 oranında CO₂ karıştırılarak gaz karışımı hazırlanmıştır. CO₂ ve CH₄ akış hızları kütle akış kontrolörü ile ayarlanmış ve sabun köpüğü kolonu kullanılarak akış hızları tespit edilmiştir. Elde edilen gaz karışımı içindeki CO₂ ve CH₄ konsantrasyonları ise gaz kromatografisi yardımıyla ölçülmüştür. Bilinmeyen gaz konsantrasyonunu tespit etmek için önceden hazırlanan ve EK-1 ve EK-2’de yer alan kalibrasyon grafikleri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan gazlardan % 99,9 saflıktaki metan, Linde A.Ş. ’den ve % 99,9 saflıktaki karbondioksit Habaş’dan temin edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan gaz ve sıvı akış hızları Tablo 6.2’ de yer almaktadır.

Tablo 6.2. Çalışmada Kullanılan Gaz ve Sıvı Akış Hızları

Sıvı Türü	Q_g (ml/dk)	Q_L (ml/dk)
Şebeke Suyu	122,5	250
		500
		750
		1.000
	252	250
		500
		750
		1.000
	389	250
		500
		750
		1.000
Ca(OH) ₂ Çözeltisi	122,5	250
		500
		750
		1.000
	252	250
		500
		750
		1.000

6.1.3. Gaz Konsantrasyonunun Ölçülmesi

Gaz konsantrasyonunun ölçülmesi için Shimadzu marka (Shimadzu QP 2010, Japan) termal iletkenlik dedektörlü gaz kromatografisi kullanılmıştır. Gaz karışımlarının ayırımında 25 m uzunluğunda iç çapı 0,53 mm, dış çapı 0,63 mm ve dolgu malzemesi fused silica olan Restek Marka kılcal kolon ile çalışılmıştır. Gaz kromatografisinde enjektör sıcaklığı 150 °C, fırın sıcaklığı 200 °C ve dedektör sıcaklığı 225 °C’de sabit tutulmuştur. Gaz kromatografisi split mod’da ve split oranı 50, taşıyıcı gaz basıncı 100 kPa ve taşıyıcı gaz olarak da helyum kullanılarak çalıştırılmıştır. Konsantrasyonu belirlenecek gaz karışımından, gaz sızdırmaz şırınga ile 1 ml alınarak gaz kromatografisine enjekte edilmiştir.

6.1.4. Absorpsiyon Sıvısının Hazırlanması

Çalışmada CO₂ absorpsiyonu için musluk suyu ve musluk suyu ile hazırlanmış Ca(OH)₂ çözeltileri kullanılmıştır. Ca(OH)₂ çözeltisi ağırlıkça % 10 Ca(OH)₂ içerecek şekilde hazırlanmıştır. Çalışmada Ca(OH)₂ çözeltisinin seçilmesinin nedeni ise; bu absorpsiyon sıvısının ekonomik olması ve membranın gözeneklerini hangi aşamada ve ne kadar sürede tıkadığının tespit edilmesidir.

6.1.5. Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması

Kalibrasyon grafiğı için CO₂ ile N₂ ve CH₄ ile N₂ farklı oranlarda TEDLAR Bag (Tedlar Torbası) içinde karıştırılarak her bir karışım içindeki CO₂ veya CH₄ konsantrasyonları gaz kromatografisi ile ölçülerek hazırlanmıştır. Pik altında kalan alana karşı karışımlardaki CO₂ veya CH₄ yüzdeleri çizilerek elde edilen kalibrasyon grafikleri EK-1 ve EK-2’de verilmiştir.

6.1.6. CO₂’nin Ca(OH)₂ Çözeltisindeki Çözünürlüğünün Tespiti

Metandan CO₂’nin membran absorpsiyonu ile giderilmesinin amaçlandığı bu çalışmada hesaplamalar için CO₂’nin oda ısısında su veya Ca(OH)₂ çözeltisindeki çözünürlüklerine ihtiyaç duyulmaktadır. CO₂ ’in sudaki çözünürlüğü ve suyun vizkozite değerleri Chemical Engineering Handbook (Perry and Chilton, 1973)’dan alınmıştır. CO₂’nin % 10 Ca(OH)₂ içeren sulu çözelti içindeki çözünürlüğü ise laboratuarda sabit hacim-azalan basınç yöntemi ile 0.5, 1, 2, 3 atm basınçlar uygulanarak Şekil 6.2’deki düzenek kullanılarak tespit edilmiştir. Ca(OH)₂ çözeltisinin dinamik vizkozitesi ise vizkozimetre (Fungilab Alpha Series) ile ölçülmüştür (Şekil 6.5).



Şekil 6.2. Çözünürlük Tespit Düzeneğı

6.2. Deneylerin Yapılışı

Bu çalışmada mevcut deney düzeneği için gerekli olan rotametre, membran ve su tankları satın alındıktan sonra deney düzeneği kurulmuştur. Kurulan deney düzeneği Şekil 6.3’de gösterilmiştir. Bağlantı noktalarında gaz ve sıvı kaçaqları kontrol edilerek CO₂ çıkış basıncı kalibre edilmiştir (EK-3). Daha sonra rotametre istediğimiz değerler için kalibre edilmiştir (EK-4). (Şekil 6.4). Kullanılan yıkama çözeltilerinin pH’ ları düzenli olarak kontrol edilmiş ve kalibrasyon değerleri, grafik olarak çizilmiş ve lineer denklemler elde edilmiştir. Sistem çalışmadığı zamanlar membranın temizlenmesi ve içerisine su dolmaması için vakum pompasına bağlanmıştır (Şekil 6.6). İşlemlerde gazın debisini ölçmek için 10 ml hacmindeki sabun köpüğü kolonu kullanılmıştır (Şekil 6.7).



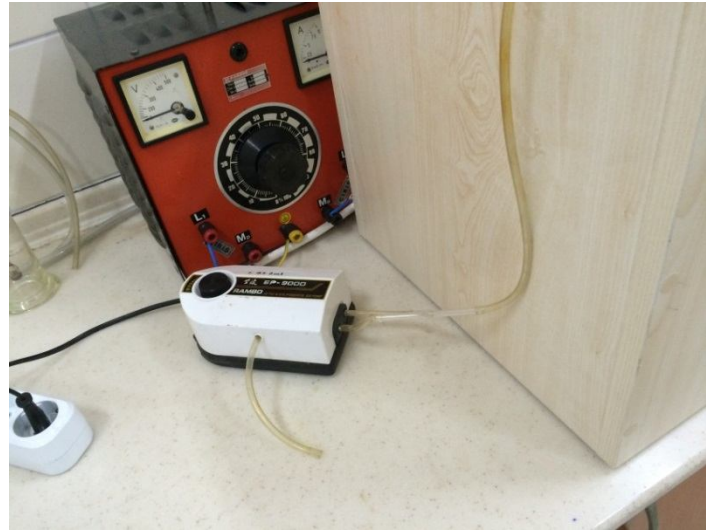
Şekil 6.3. Deney Düzeneği



Şekil 6.4. Rotametre



Şekil 6.5. Vizkozimetre



Şekil 6.6. Vakum Pompası



Şekil 6.7. Sabun Köpüğü Kolonu

Gaz geçirgenlik deneyleri ölçülürken deneyler en az iki kez bazen de üç ya da daha fazla tekrarlanmış ve ortalama değer alınarak sonuçlar rapor edilmiştir. Bu araştırmada aynı yol izlenerek toplam 90 tane deney yapılmıştır.

Deneyler aynı membranda iki farklı yıkama çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. İlk yıkama çözeltisi su olarak kabul edilmiş ve su ile birlikte % 40 CO₂ % 60 CH₄ karışımı membrana gönderilmiştir. Ayrıştırılacak gaz miktarı 122,5 ml/dk, 252 ml/dk ve 389 ml/dk olmak üzere üç farklı debide gönderilmiştir. Yıkama suyu ise 250 ml/dk, 500 ml/dk, 750 ml/dk ve 1000 ml/dk olmak üzere 4 farklı debide gönderilmiştir.

İkinci kısım deneylerde ise yıkama çözeltisi olarak Ca(OH)₂ çözeltisi seçilmiştir. Bu çözeltinin seçilmesinin nedeni ise CO₂'nin asidik bir gaz olmasından dolayı bazik bir çözelti kullanılmasının uygun olacağının düşünülmesidir. Bu çözeltide de deneyler 122,5 ml/dk ve 252 ml/dk gaz debilerinde yapılmıştır. Fakat verim ve kütle transferi düşüşü gözlemlendiğinden 389 ml/dk gaz debisi denenmemiştir. Çalışmada kullanılan Ca(OH)₂ çözeltisi ve su için aynı debiler seçilmiştir. Tablo 6.2'de deneylerde kullanılan gaz ve sıvı akışları verilmiştir.

6.3. Deneysel Kütle Transfer Katsayısının Hesabı

Deneysel kütle transfer katsayısı $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ olarak aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır. Örnek hesaplama (EK-5) 'de verilmiştir.

$$K_T = \frac{J_{CO_2}}{A \cdot \Delta P_{lm}} \quad (6.1)$$

- K_T** :Toplam kütle transfer katsayısı ($\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$),
J :Membrandan doğru gaz akısı ($\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$),
A :Membran yüzey alanı (m^2),
 ΔP_{lm} :Logaritmik basınç düşmesi (kPa)
i :CO₂ veya CH₄
A :Etkin yüzey alanı (m^2)

$$A = \pi \cdot d_{lm} \cdot L \cdot n \quad (6.2)$$

- d_{lm}** :Ortalama logaritmik çap, (cm)
L :Membran uzunluğu, (cm)
n :Modül içerisindeki kılcal sayısı

$$d_{lm} = \frac{OD - ID}{\ln \frac{OD}{ID}} \quad (6.3)$$

- OD** :Kılcalın dış çapı, (μm)
ID :Kılcalın iç çapı, (μm)

$$de = \frac{ds^2 - n \cdot (OD)^2}{ds - n \cdot (OD)} \quad (6.4)$$

- de** :Eşdeğer çap, (cm)
ds :Modülün iç çapı, (cm)

$$\emptyset = \frac{n.OD^2}{(ds)^2} \quad (6.5)$$

ø :Paketleme faktörü

a :1cm³ membran yatağındaki membran yüzey alanı, (cm²/cm³)

$$a = \frac{4.n.\pi.OD}{\pi.\frac{ds^2}{4} - n.\pi.\frac{OD^2}{4}} \quad (6.6)$$

CO₂ nin 20°C da saf sudaki çözünürlüğü

$$\log S = \frac{1140}{T} - 5.3 \quad (6.7)$$

S :Çözünürlük, (mg/lt.atm)

V_L :Modül içerisindeki suyun hızı, (cm/sn)

$$V_L = \frac{\text{Suyun Akış Hızı}}{\text{Modül iç kesit alanı} - \text{Kılcalların Toplam Kesit Alanı}} \quad (6.8)$$

$$Re = \frac{de.V_L.\rho}{\mu} \quad (6.9)$$

de :Eş değer çap, (cm)

ρ :Sıvının yoğunluğu, (kg/m³)

μ :Sıvının vizkozitesi, (kg/m.sn)

% 60 CH₄ ve % 40 CO₂ içeren gazın molekül ağırlığı

$$MW = 0,6.16 + 0,4.44 = 27,2 \text{ g/mol} \quad (6.10)$$

20°C ‘de ve 1 atm ‘de karışımın yoğunluğu

$$PV = n.R.T \quad (6.11)$$

$$n = \frac{M}{MW} = \frac{\rho.V}{MW} \quad (6.12)$$

$$\rho = \frac{P.mW}{R.T} \quad (6.13)$$

- P** :Basınç, (atm)
V :Hacim, (L)
R :Henry sabiti 0,082,
T :Sıcaklık, (°K)

$$A_T = \pi \cdot n \cdot \frac{(ID)^2}{4} \quad (6.14)$$

A_T :Kılcalların iç kesit alanı, (m²)

$$\mu_{Karışım} = 0,6.0,0109 \times 10^{-3} + 0,4 \times 0,0145 \times 10^{-3} \quad (6.15)$$

$$\mu_{Karışım} = 7,12 \times 10^{-5} \quad (6.15)$$

$$U_g = \frac{Q_{g(giriş)}}{A_T} \quad (6.16)$$

Q_{g(giriş)} :Girişteki gaz karışımının debisi (ml/dk)

$$Reg = \frac{ID \cdot U_g \cdot \rho_{karışım}}{\mu_{Karışım}} \quad (6.17)$$

Reg :Gaz için Reynold sayısı,

U_g :Gazın kılcal içinden geçiş hızı, (m²)

$$\rho_{CO_2} = \frac{P \cdot M_a}{R \cdot T} \quad (6.18)$$

L_f :Giriş gazın molar akış hızı, (kmol/sn)

$$L_f = \%CO_{2(giriş)} \cdot Q_{g(giriş)} \cdot \frac{1dk}{60s} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \frac{1}{44} \cdot \frac{1}{10^6} \quad (6.19)$$

L_o :Çıkış gazının molar akış hızı, (kmol/sn)

$$L_o = \%CO_{2(çıkış)} \cdot Q_{g(çıkış)} \cdot \frac{1}{60} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \frac{1}{44} \cdot \frac{1}{10^6} \quad (6.20)$$

Q_{g(çıkış)} :Çıkış gaz karışımının debisi ml/dk, (ml/dk)

$$J_{CO_2} = L_f - L_o \quad (6.21)$$

J_{CO2} :Membrandan doğru gaz akı'sı, (kmol/sn)

$$Q_L = Q_L \left(\frac{ml}{dk} \right) \cdot \frac{1dk}{60s} \cdot \frac{1m^3}{10^6 ml} \quad (6.22)$$

$$C_0 = \frac{J}{Q_L} \quad (6.23)$$

C₀ :Konsantrasyon, (kmol/m³)

$$\Delta P_{lm} = \frac{(\Delta P_1) - (\Delta P_2)}{\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2}} \quad (6.24)$$

$$\Delta P_1 = \left(P_t \cdot X_{in} - \frac{C_1}{H} \right) \quad (6.25)$$

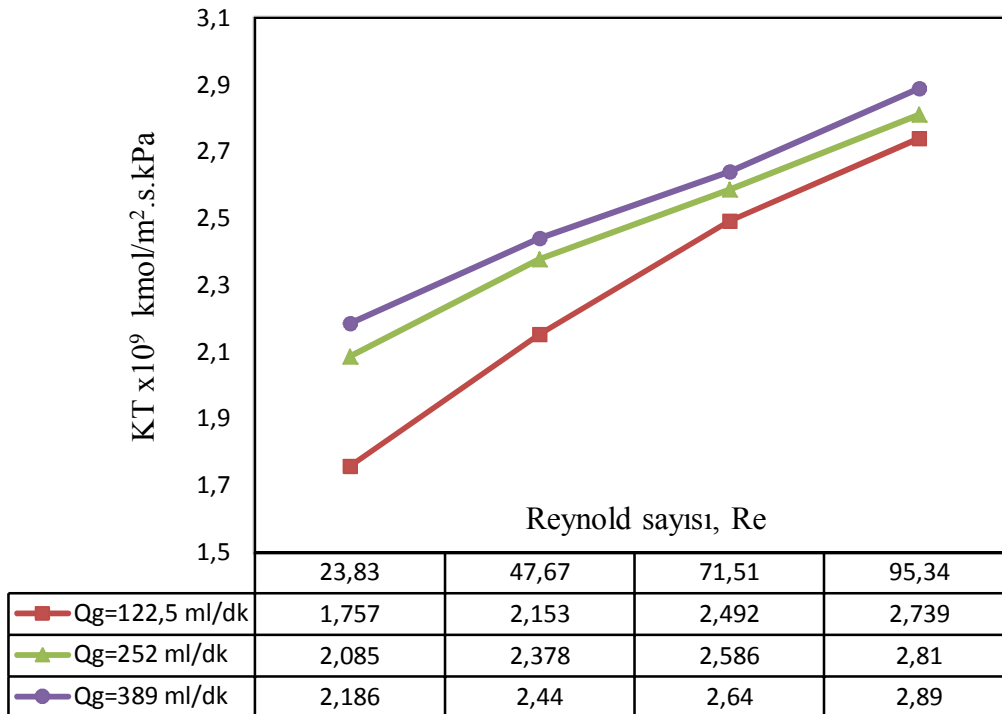
$$\Delta P_2 = (P_t \cdot X_0 - C_0) \quad (6.26)$$

$$\Delta P_{lm} = \frac{\left(P_t \cdot X_{in} - \frac{C_1}{H} \right) - (P_t \cdot X_0 - C_0)}{\ln \frac{P_t \cdot X_{in} - \frac{C_1}{H}}{P_t \cdot X_0 - C_0}} \quad (6.25)$$

ΔP_{lm} :Logaritmik basınç düşmesi, (kpa)

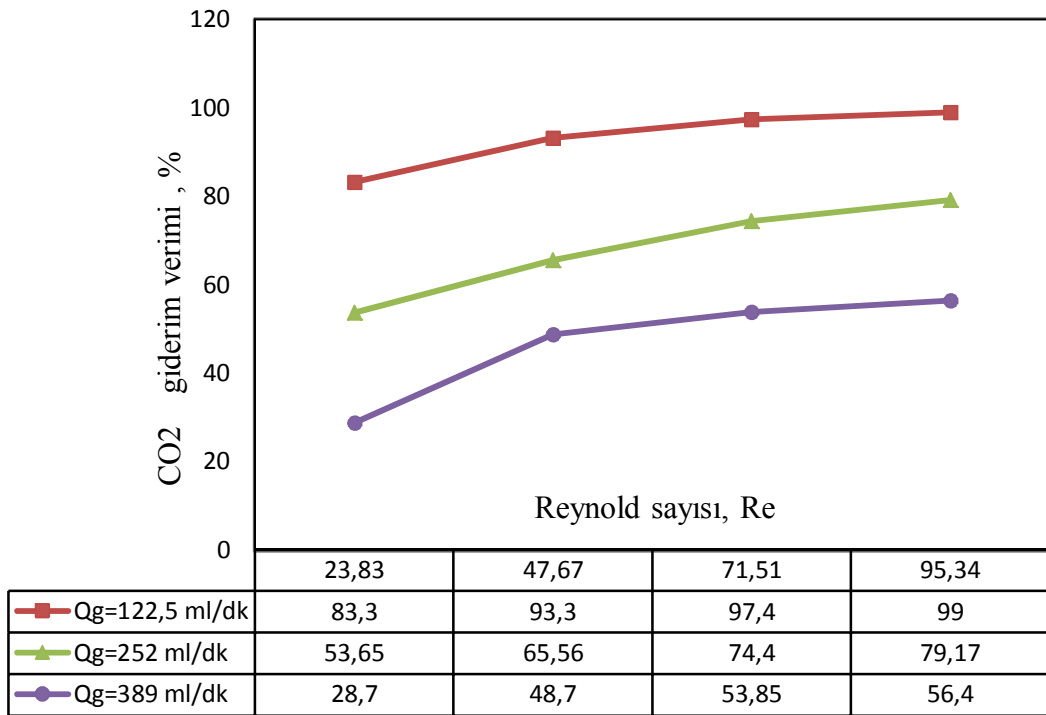
7. BULGULAR

Literatürden elde edilen bilgiye göre; CO₂'nin su içindeki çözünürlüğü CH₄'e göre yaklaşık olarak 26 kat daha fazladır. Absorpsiyon sıvısı olarak su kullanıldığında CO₂ - CH₄ gaz karışımından CO₂'nin giderimine ait kütle transferleri Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de görülmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi CO₂'nin giderimi artan su akış hızı ile artış göstermiştir. Su akış hızındaki artış Reynold sayısında artışa, yani modül içinde türbülansın artışına neden olmuştur. Reynold sayısındaki bu artış gaz transferine karşı sıvı direncini azaltarak kütle transfer katsayısının artışına neden olmuştur. Beslenen gaz akımının debisindeki artış kütle transferini artırmıştır (Şekil 7.1 ve Şekil 7.2). Gaz akış hızındaki artış gazın membran içindeki bekletme süresini, diğer bir deyişle gaz - sıvı temas süresini azaltmakta fakat birim zamanda sıvı ile temas eden gaz kütlesi arttığından kütle transferi artış göstermektedir.



Şekil 7.1. Kütle Transfer Sayısının Reynold Sayısı ile Değişimi

Şekil 7.1'e bakıldığında Reynold sayısının ve gaz debisinin artması kütle transfer katsayısını artırmaktadır. Ancak Reynold sayısındaki artış, gaz debisindeki artıştan daha fazla kütle transfer katsayısını arttırmaktadır. Yani gaz debisi 122,5 ml/dk 'da Reynold sayısı 71,51 iken kütle transfer katsayısı $2,492 \times 10^{-9}$ kmol/m².s.kPa'dır. Aynı gaz debisinde Reynold sayısı 91,34 çıktığında kütle transfer katsayısı $2,739 \times 10^{-9}$ kmol/m².s.kPa olmaktadır. Gaz debisini artırılarak 252 ml/dk 'ya çıkarıldığında aynı Reynold sayısında yani 71,51 iken kütle transfer katsayısı $2,586 \times 10^{-9}$ kmol/m².s.kPa olmaktadır.



Şekil 7.2. CO₂ Giderme Veriminin Reynold Sayısı ile Değişimi

Deneyler su için düşük Reynold değerlerinde gerçekleştirilmiş ve aşağıda verilen deneysel bağıntılar elde edilmiştir.

Tablo 7.1. Deneysel Bağlantılar

Giriş Gazı Debileri	Kütle Transfer Katsayısı
$Q_g=122.5$ ml/dk	$K_T \times 10^9 = 2,1632 Re^{0,135}$
$Q_g=252$ ml/dk	$K_T \times 10^9 = 2,0719 Re^{0,211}$
$Q_g=389$ ml/dk	$K_T \times 10^9 = 1,7462 Re^{0,321}$

Yapılan deneysel çalışmada elde edilen bilgilere göre; Reynold sayısının $20 < Re < 100$ arasındaki değerleri ile gaz debisinin $100 \text{ ml/dk} < Q_g < 400 \text{ ml/dk}$ aralığındaki değerleri için enterpolasyon yardımıyla çıkarılan bağıntı aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$$K_T \times 10^9 = 0,2 \times Re^{0,2} \times Q_g^{0,3}$$

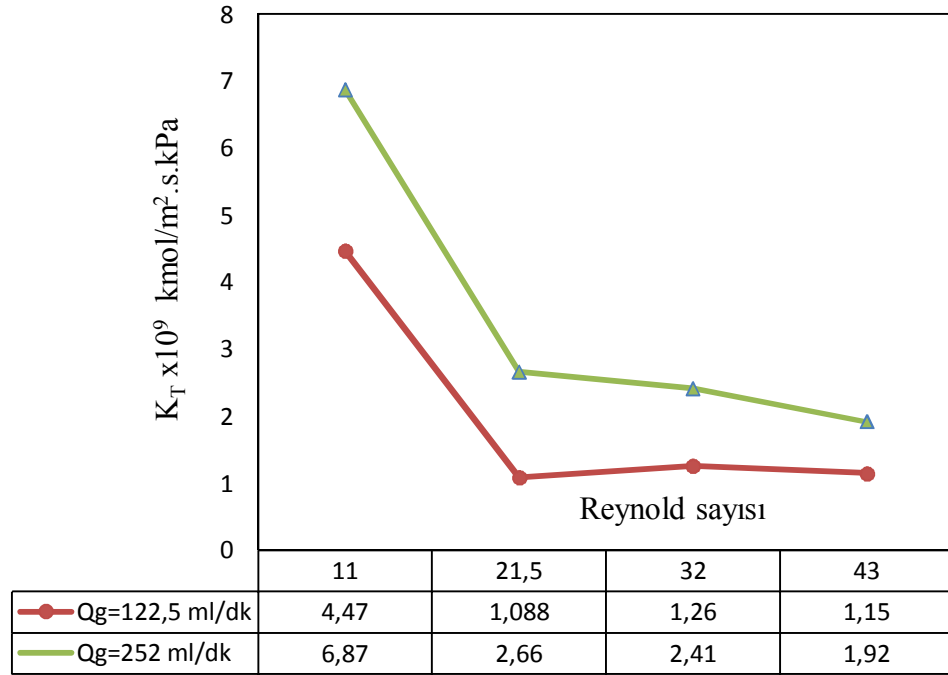
Şekil 7.2’de ise Reynold sayısı ile CO₂ giderim veriminin değişimi verilmektedir. Şekil 7.2 incelendiğinde, artan Reynold sayısına karşılık CO₂ giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. Fakat burada kütle transferinin tersi bir durum söz konusudur. Gaz debisi arttıkça CO₂ giderim verimi hızlı bir şekilde düşmektedir. Yani Reynold sayısı 23,83’de gaz debisi 122,5 ml/dk ’da CO₂ giderim verimi % 83,3 olarak bulunurken, gaz debisi 252 ml/dk ’da CO₂ giderim verimi % 53,65, gaz debisi 389 ml/dk ’da CO₂ giderim verimi % 28,7’ye düşmektedir. Bu düşüşün sebebi; debi arttıkça membrandan geçen gazın hızı artmakta, temas süresi azalmakta ve ayrışmaya yeterince süre kalmamaktadır. Bu nedenle düşük gaz debisi, yüksek su debisi verim için etkili olmaktadır.

Yıkama suyundaki 20 ile 50 Reynold değerlerindeki hızlı artış oranı ile 50 ile 100 Reynold değerleri arasında gözlenmemiştir. Yani Reynold sayısının 50 değerinin üzerine çıkması CO₂ giderim verimindeki artış oranını fazla etkilememektedir. Şekil 3.2’de elde edilen ampirik bağlantılar aşağıdaki Tablo 7.2’de verilmiştir. Bu bağlantılar ise yine Reynold sayısı $20 < Re < 100$ değerleri için geçerlidir ve burada gaz debisi ayrı ayrı seçilmiştir.

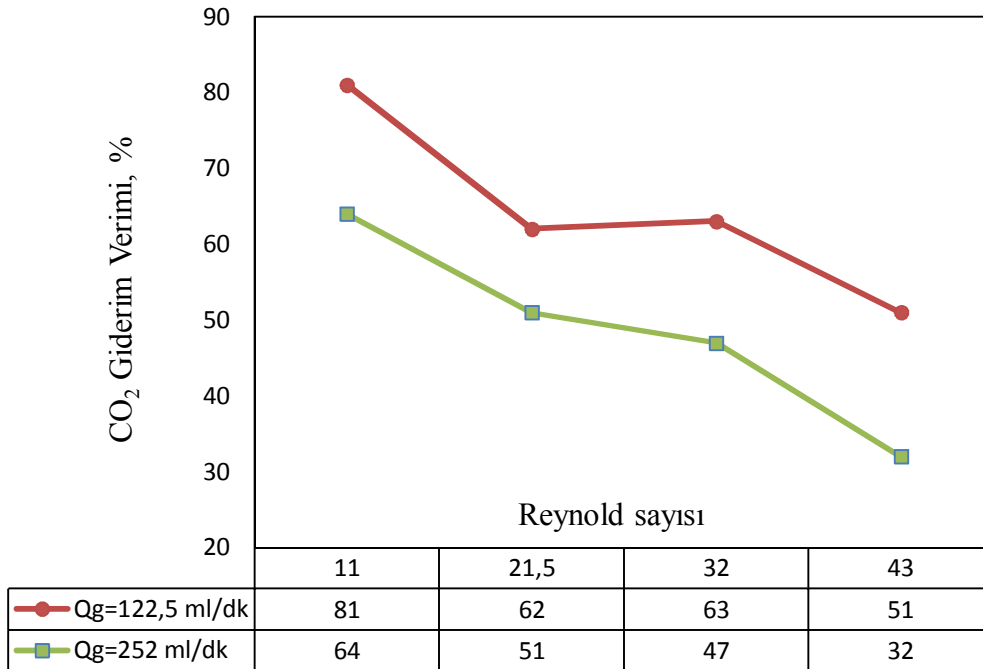
Tablo 7.2. Deneysel Bağlantılar

Giriş Gazı Debileri	Verim
$Q_g=122.5 \text{ ml/dk}$	$\% \text{ Verim} = 84,078Re^{0,1275}$
$Q_g=252 \text{ ml/dk}$	$\% \text{ Verim} = 53,78Re^{0,2854}$
$Q_g=389 \text{ ml/dk}$	$\% \text{ Verim} = 30,612Re^{0,4958}$

Çalışmada ikinci absorpsiyon sıvısı olarak da % 10’luk Ca(OH)₂ çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti ile ilgili yapılan kütle transfer sayısının Reynold sayısı ile değişimi Şekil 7.3.’de CO₂ giderme veriminin Reynold sayısı ile değişimi ise Şekil 7.4’de verilmiştir.

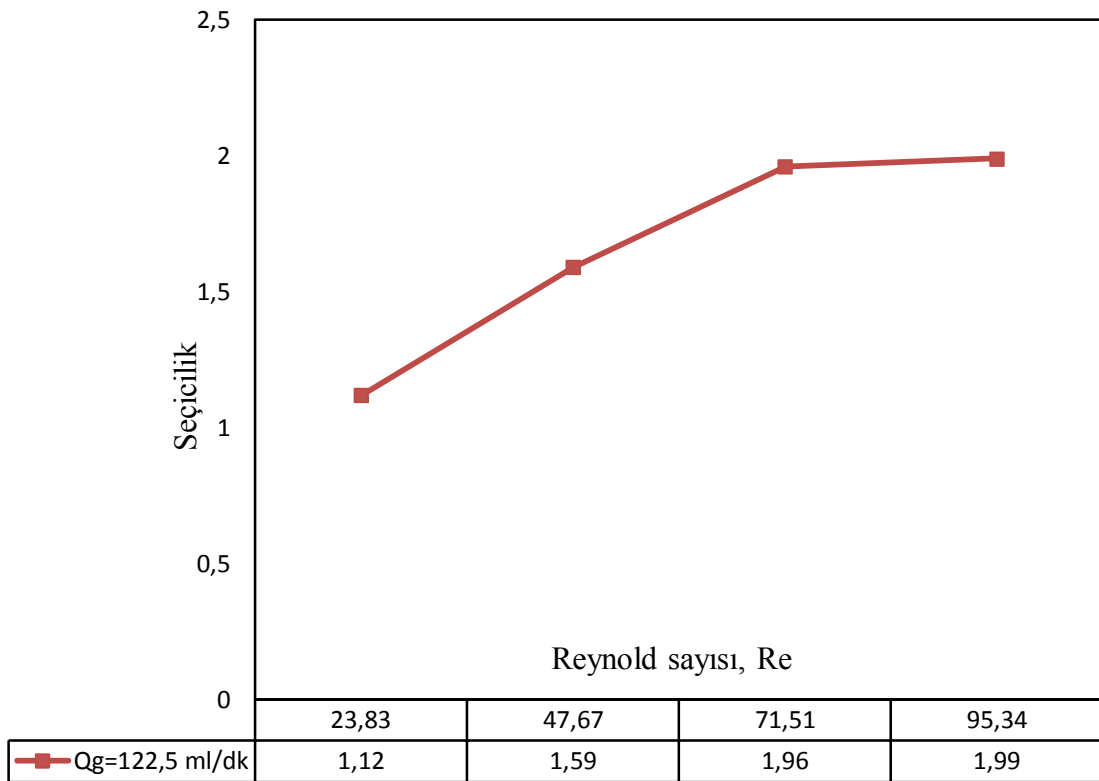


Şekil 7.3. Kütle Transfer Sayısının Reynold Sayısı ile Değişimi



Şekil 7.4. CO₂ Giderme Veriminin Reynold Sayısı ile Değişimi

Ca(OH)_2 çözeltisi ile yapılan çalışmada; membranın gözeneklerinin 30 - 45 dakikalık bir süre içinde tıklandığı ve bu durum da hem kütle transferini hem de verimi aşırı derecede düşürdüğü görülmüştür. Bu nedenle ayrıştırılacak gaz 122,5 ml/dk ve 252 ml/dk giriş debilerinde denenmiştir. Ca(OH)_2 çözeltisi membranın gözeneklerini tıkadığı için 389 ml/dk gaz debisinde denenmesine gerek duyulmamıştır. Ca(OH)_2 çözeltisi ile yıkama, membranda önerilmediğinden bu deneysel sonuçların ampirik denklemleri de çıkarılmamıştır. Şekil 7.3'de görüldüğü gibi Ca(OH)_2 çözeltisinin debisi arttıkça kütle transferi olumsuz yönde etkilenmektedir. Şekil 7.4.'de de Ca(OH)_2 çözeltisinin debisi arttıkça verim düşmektedir. Verimdeki bu düşüş membran gözeneklerinin tıkanmasından olduğu tespit edilmiştir. Membran birkaç kez sökülerek su ile temizlenip tekrar işletmeye alınmıştır. Bu durumda verim bir miktar artmış fakat daha sonra Ca(OH)_2 çözeltisi gözenekleri hızlı bir şekilde tıkadığından verim tekrar düşmeye başlamıştır. Yani membranı temizlemenin anlık verimi arttırdığı ilerleyen zamanda verimin ani bir şekilde düştüğü görülmüştür.



Şekil 7.5. Seçiciliğin Reynold Sayısı İle Değişimi.

Bu tez çalışmasında, absorpsiyon sıvısı olarak musluk suyu kullanıldığında en uygun gaz debisinin 122,5 ml/dk olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlar altında tespit edilen en ideal gaz akış hızı için çalışma yapılan debilere göre membrana ait gaz seçicilikleri tespit edilmiştir. Şekil 7.5’ de görüldüğü gibi artan Reynold sayısının artmasına karşılık seçiciliğin arttığı ve Reynold sayısının 71,51 değerinin üzerinde olduğu durumlarda da hemen hemen sabitlendiği tespit edilmiştir. Bunun sebebi artan su akış hızında kütle transferi katsayısının artması ve belirli bir noktadan sonra ise sabit kalmasıdır.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında, metan-karbondioksit gaz karışımından karbondioksitin giderilmesi ve metanın zenginleştirilmesi amacıyla çalışılmıştır.

Çalışmada absorpsiyon için iki farklı yıkama çözeltisi ve her yıkama çözeltisi için de 4 farklı debi kullanılmıştır.

Absorpsiyon için su kullanıldığında CO₂'nin kütle transferinin su akış hızı ile arttığı bulunmuştur. Yani gaz debisi 122,5 ml/dk da düşük su akış hızında yani düşük Reynold değerinde kütle transfer katsayısı $1,757 \times 10^{-9}$ kmol/m².s.kPa iken yüksek su akış hızında $2,739 \times 10^{-9}$ kmol/m².s.kPa olarak bulunmuştur. Bunun nedeni artan su akış hızı ile birlikte membran modül içerisinde türbülansın artması ve kütle transferine karşı su film direncinin azalmasıdır.

Ca(OH)₂ çözeltisi membranın gözeneklerini 30 ile 45 dakikalık bir sürede tıkamakta ve kireç taşı oluşturmaktadır. Oluşan bu kireç taşı ise membran modül içerisinde gittikçe artmakta ve membranın yüzeyinde birikmesine sebep olmaktadır. Teorik yönden Ca(OH)₂ çözeltisi kullanılması avantajlı gibi görünse de işletme problemlerinden dolayı dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmada musluk suyu kullanılmasının hem ekonomik açıdan hem de işletme açısından membranda kullanılmasının avantajlı olduğu tespit edilmiştir. Ancak Ca(OH)₂ çözeltisi kullanılmasının çalışmada ekonomik olduğu fakat işletme problemlerinden dolayı membranda kullanılmasının uygun olmadığı görülmüştür.

Deneylerden elde edilen bulgular incelendiğinde, gaz karışımının debisi arttırıldığında verim düşmektedir. Yapılan bu çalışmada; yıkama suyu debisi 1.000 ml/dk için, gaz debisi 122,5 ml/dk iken karbondioksit giderim verimi % 99, gaz debisi 252 ml/dk iken karbondioksit giderim verimi % 79,17 ve gaz debisi 389 ml/dk iken karbondioksit giderim verimi % 56,4 bulunmuştur. Bu nedenle gaz karışımının debisi düşük tutulmalıdır.

Çalışmada dolgu malzemesi olarak zeolit kullanılıp, karbondioksit giderim veriminin artırılmasında düşünülmüştür. Fakat seçilen membran modülü için zeolit kullanılması uygun olmadığı için deneylerde zeolit kullanılmamıştır.

Absorbsiyon sıvısı olarak musluk suyu kullanıldığında en uygun gaz debisinin 122,5 ml/dk olduğu ve bu gaz akış hızı için Reynold sayısının artmasına karşılık seçiciliğin arttığı ve belli bir noktadan sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Öztürk, M. “Hayvan Gübresinden Biyogaz üretimi” Çevre ve Orman Bakanlığı
- [2] “Proje Çıktıları ve Genel Bilgi Paylaşımı” Biyogaz.org.tr
- [3] Karaosmanoğlu, Filiz “Biyogaz Üretiminde Kullanılabilecek Atıklar”
- [4] Nesteren, Bilgin “ Biyogaz Nedir?”
- [5] Okumuş, E., Öztürk, B., DPT 2005.
- [6] Öztürk, B., PhD Thesis, 1997. “Removal Of Acidic Gases Flue Gases Using Membrane Contactors” Salford 1997.
- [7] Koros, W. J., Mahajan, R., 2000, ‘Pushing the Limits on Possibilities for large scale gas Separation: which strategies ?’, J. Memb. Sci., 175, p181-96.
- [8] Okumuş, E., Kelley, D., Baç, N., “Polyimide-Zeolite Beta Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation”, North American Membrane Society, NAMS 2002, 17 May 2002, Membrane Characterization Session I, Oral Presentation.
- [9] <http://danabeyin.ifreepages.com/lab1/gozde/doc>
- [10] **Koros, W. J. And G. K. Fleming , (1993).** “Membrane – Based Gas Separation “ , Annual Reviews in Membr.Sci., J. Of Membr. Sci, 83,1 (1993).
- [11] Lie, J. A Synthesis, performance and regeneration of carbon membranes for biogas upgrading (2005)
- [12] Hao, J, P. A. and Stern , S. A., Upgrading Low-Quality Natural gas with H₂S and CO₂ Selective Polymer Membranes. Part I. Process design and Economics of Membrane Stages without Recycle Streams, J. Memb. Sci., **209** (2002) 177-206.
- [13] Al-Juaied, M. and Koros, W. J., Performance of natural gas membranes in the presence of heavy hydrocarbons, J. Memb. Sci., 2005, baskıda.
- [14] Robeson, L. M., 1999, ‘Polymer membranes for gas separation’, Current Opinion in Solid State and Materials Science, **4** s 549-552 .
- [15] Jihua, H., 2000, ‘Polymeric Membrane Materials for CO₂-selective separation’, www.chemistrymag.org/cji/2000/028036re.htm
- [16] Wind, J. D., Paul, D., and Koros, W., 2004, Natural gas permeation in polyimide membranes’, J. Memb. Sci., **228** (2004), 227-236.

- [17] Yoem, C. K., Lee, J. M., Hong, Y. T., Choi, K. Y., and Kim, S.C., 2000, ‘Analysis Of Permeation Transients Of Pure Gases Through Dense Polymeric Membranes Measured By A New Permeation Apparatus’, J. Memb. Sci., **166**, P71-83.
- [18] Fang, J., Kita H., and Okamoto, K., 2001, ‘Gas Permeation Properties of Hyperbranched PI Membranes’, J. Memb. Sci., v**182**, p245-256.
- [19] Koros, W. J., Zimmerman, C. M., and Singh, A., 1997, ‘Tailorng Mixed-Matrix Composite Membranes for Gas Separations’, J. Memb. Sci., **137**, p145-154.
- [20] Liu, Y., Wang, R., and Chung, T. S., 2001, ‘Chemical Cross-linking Modification of Polyimide Membranes for Gas Separation’, J. Memb. Sci., **189**, p231-239.
- [21] Gür, M. T., 1994, ‘Permselectivity of Zeolite-Filled Polysulfone Gas Separation Membranes’, J. Memb. Sci., **93**, p283-289.
- [22] Süer, M. G., Baç, N., Yılmaz, L., 1994, ‘Gas Permeation characteristics of polymerzeolite mixed-matrix membrane’, Jou. Memb. Sci., **91**, p77. 72
- [23] <http://etd.lib.metu.edu.tr/upload/1262963/index.Pdf>
- [24] Beerlage ,M.A.M., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., Strathman , H., “Membrane Separation Technology” 1989.
- [25] Mulder,M., “Basic Principles Of Membrane Technology” Kluwer Academic Pub.,2000.
- [26] Durmaz Hilmioğlu, N., Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü 2004.
- [27] www.geocities.com/ukibaroglu/çalışmalar/zeolit.htm.101k-Ek sonuç.
- [28] Okumuş, E., 1998, ‘Development of PAN Based Composite Membranes for Pervaporation’, Ph. D. Thesis, METU, September, Ankara.
- [29] Yong, H. H., 2001, ‘Zeolite-Filled PI Membrane Containing 2,4-6-Triamino Pyrimidine’, J. Memb. Sci., V**188**, P151-163.
- [30] www.tarim.gov.tr/sanal_kutuphane/biyogaz/biyogaz.htm
- [31] Duval, J.M., Folkers, B., Mulder.M.H.V., Desgrandchamps, G and Smolders, C.A., 1993, ‘adsorbent Filled Membranes for gas Separation . Part 1. Improvement of the Gas Separation properties of Polimeric Membranes by Incorporation of Microporous Adsorbents’ , J. Memb. Sci., 80, 189-198.
- [32] Jia, M., Peinemann, K. V. And Behling, R. D., 1992, ‘Preparation and Characterization of Thin – film zeolite – PDMS Composite Membranes’ , J. Memb. Sci., 73, 119-128.

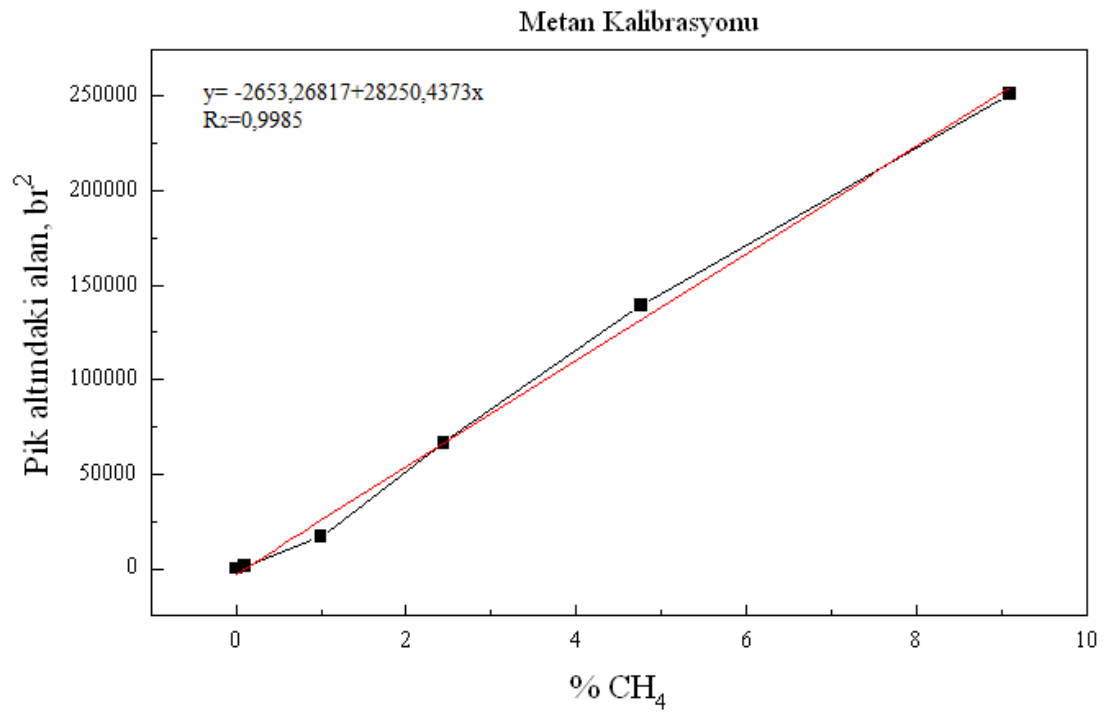
- [33] Paul, D.R. And Kemp, D.R., 1973, 'The Diffusion Lang in Polymer Membranes Containing Adsorptive Filler' , J.Polym. Sci: Symp. Nr: 41, 79.
- [34] Long, R. B., 1964, Division of Petroleum Chemistry, 148 th meeting ACS, Los Angeles, March.
- [35] Goldman, M., Frankel, D. And Levin, G., 1989, 'A Zeolite – Polymer membran efor the separation of Ethanol Water Azeotrope' , J. Appl. Polym. Sci., 37, 1791.
- [36] Hennpe, H. J. C., Bargman, D., Mulder, M. H. V. And Smolders, C. A., 1987, Zeolite – Filled Silicone Rubber Membranes Part I. Membrane Preparation and Pervaporation Results' , J. Memb. Sci. , 35, 39 – 55.
- [37] Kulprathipanja, S. And Funk E.W. 1988, "Preparation of Gas Selective Membrane ", U. S. Patent 4737,104 June.
- [38] Pinnau, I. And Koros, 1991 W. J., "Structures and gas separation properties of asymmetric polysulfone mmbranes made by dry, wet, and dry/wet phase inversion " J. Appl. Polym. Sci, 43, 1491 ().
- [39] Koros, W. J. And Chern., R. T, 1987, " Separation Of Gaseous Mixtures Using Polymer Membranes , " Chapter 20 In Handbook Of Separation Process Technology , John Wiley And Sons , New York
- [40] Pinnau, I. And W. J. Koros 1993. , "A Qualitative skin formation mechanism for membranes made by dry/wet phase universion " , J. Polym. Sci., Polm. Phys. Ed., 31, 419.
- [41] Koros, W. J. And G. K. Fleming , 1993 " Membrane – Based Gas Separation " , Annual Reviews in Membr.Sci., J. Of Membr. Sci, 83,1.
- [42] Kesting, R. E., 1985 " Membrane Polymers , Ch. 4, in Synthetic Polymeric Membranes : - A Structural Perspective , 2nd Ed., 106-179.
- [43] Koros, W. J. And Paul, D. R. 1976, " Design consideration for mearsurement of gas separation in polymers by pressure decay, " , J. Poly. Sci.: Phys. Ed., 14, 1903.
- [44] Pinnau, I. and Koros. W. J. 1992, "Gas permeation properties of asymmetric poly(carbonate), poly(ester carbonate) and fluorinated poly(imide) membranes", J. Appl. Polym. Sci., 46, 1195.
- [45] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 1991, Kluwer Academic Publishers
- [46] Eren, B. 2006. Yapay Sinir Ağları İle Membran Proses Verimine Etki Eden Parametrelerin Analizi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.

- [47] Taşıyıcı, S. 2009. Batık Membran Sistemleri İle İçme Suyu Arıtımı: Membran Tıkanıklığının Azaltmak İçin Farklı Yöntemlerin Kullanılması, İstanbul Teknik, Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

EKLER

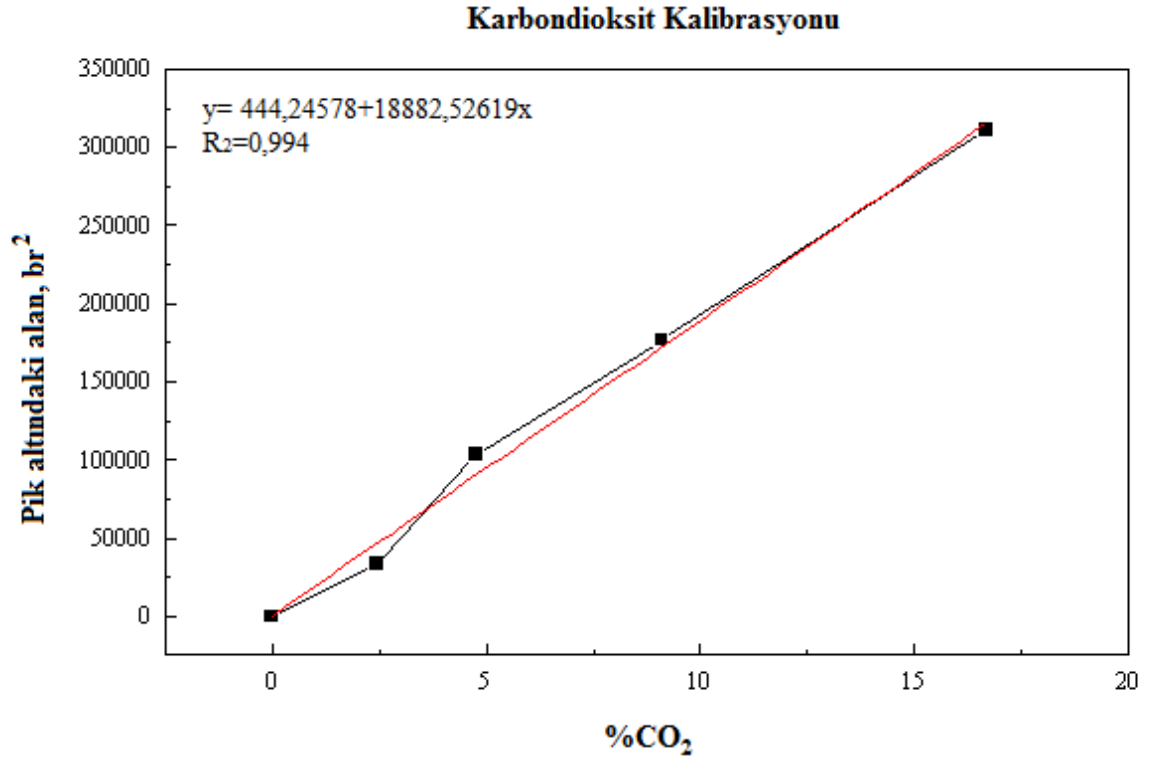
EK-1

Metan Kalibrasyonu



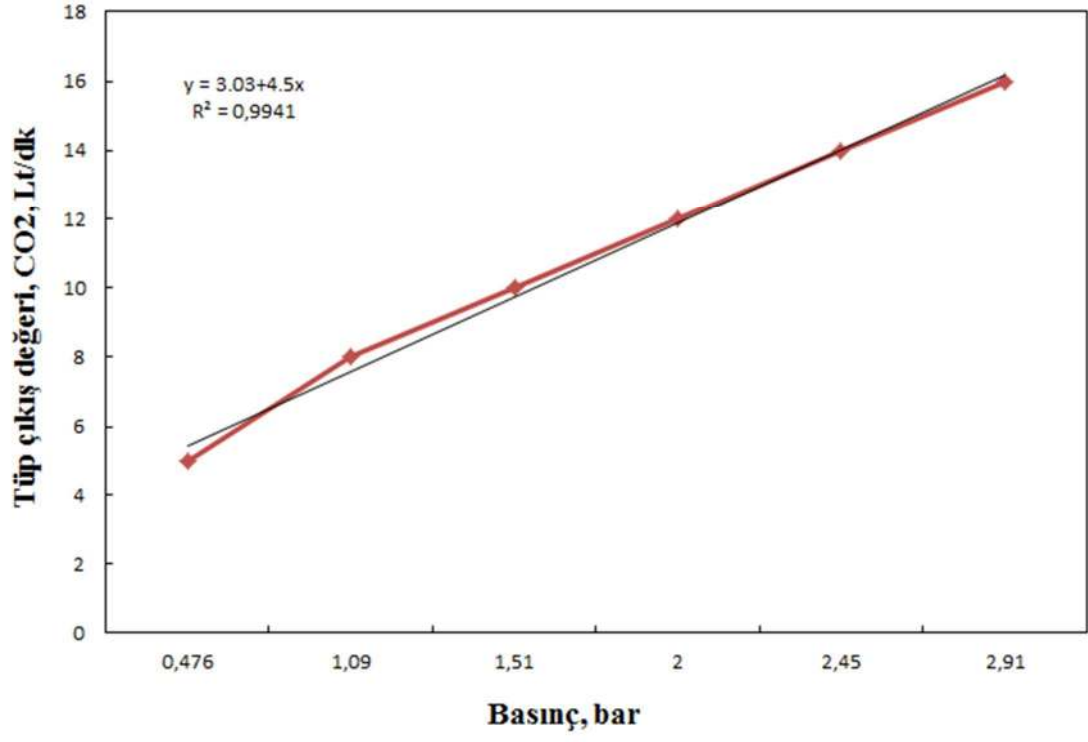
EK-2

Karbondioksit Kalibrasyonu



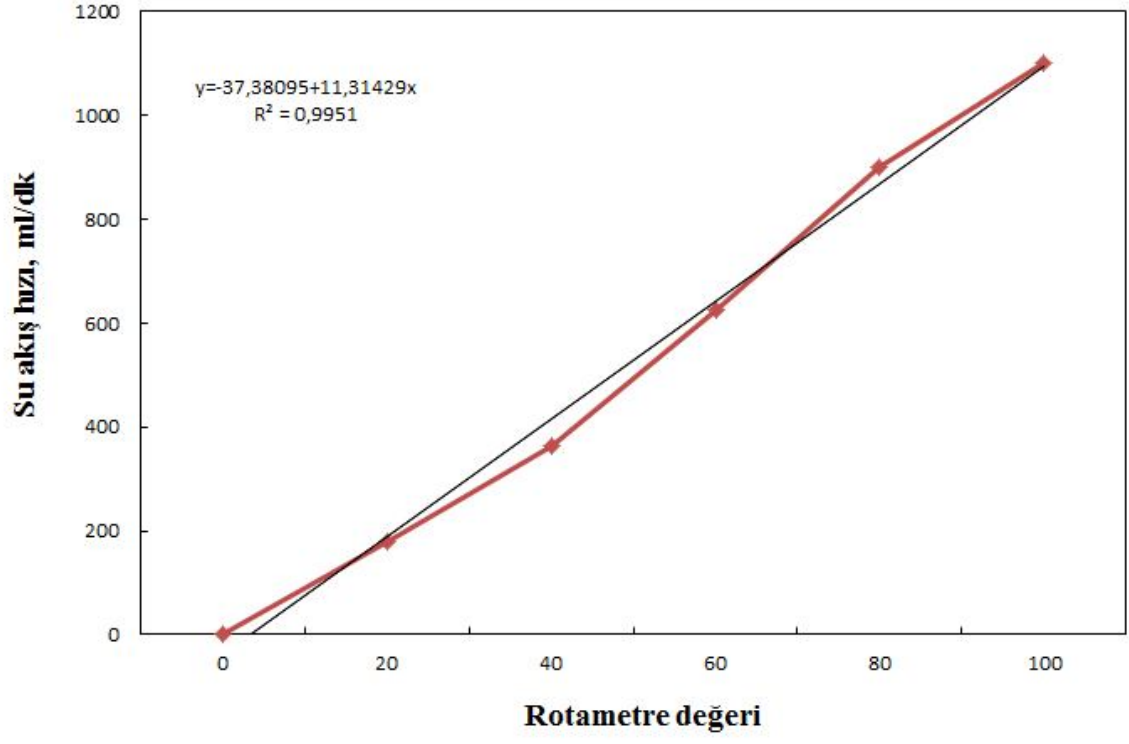
EK-3

CO₂ Tüp Çıkış Basıncı Kalibrasyonu



EK-4

Rotametre Kalibrasyonu



EK-5

Örnek Hesaplama:

Etkin yüzey alanı A;

$$A = \pi \cdot d_{lm} \cdot L \cdot n \quad (1)$$

d_{lm} : ortalama logaritmik çap, L: membran uzunluğu, n: modül içerisindeki kılcal sayısı

$$d_{lm} = \frac{OD-ID}{\ln \frac{OD}{ID}} \quad (2)$$

ID: 160 μ m OD:240 μ m

$$d_{lm} = \frac{240\mu m - 160\mu m}{\ln \frac{240\mu m}{160\mu m}} \times \frac{1m}{10^6\mu m} \quad (2)$$

$$d_{lm} = 197,3 \times 10^{-6}m \quad (2)$$

$$A = \pi \cdot (197,3 \times 10^{-6}m) \cdot (0,23m) \cdot 9200 \quad (1)$$

$$A = 1,31m^2 \quad (1)$$

$$de = \frac{ds^2 - n \cdot (OD)^2}{ds - n \cdot (OD)} \quad (3)$$

de: eşdeğer çap, ds: modülün iç çapı

de: 4cm, n:9200

$$de = \frac{4cm^2 - 9200 \cdot (240 \times 10^{-4}cm)^2}{4cm - 9200 \cdot (240 \times 10^{-4}cm)} \quad (3)$$

$$de: 0,48 cm \quad (3)$$

Paketleme faktörü:

$$\emptyset = \frac{n \cdot OD^2}{(ds)^2} \quad (4)$$

$$\emptyset = \frac{9200 \cdot (240 \times 10^{-4}cm)^2}{(4cm)^2} \quad (4)$$

$$\emptyset = 13,8 \quad (4)$$

$\emptyset$: paketleme faktörü

1cm³ membran yatağındaki membran yüzey alanı, a;

$$a = \frac{4 \cdot n \cdot \pi \cdot OD}{\pi \cdot \frac{ds^2}{4} - n \cdot \pi \cdot \frac{OD^2}{4}} \quad (5)$$

EK-5 'İN DEVAMI

$$a = \frac{4.9200.\pi.(240 \times 10^{-4} \text{ cm})}{\pi.\frac{(4 \text{ cm})^2}{4} - 9200.\pi.\frac{(240 \times 10^{-4})^2}{4}} \quad (5)$$

$$a = 330 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3} \quad (5)$$

CO₂'in 20 °C'de saf sudaki çözünürlüğü

$$\log S = \frac{1140}{T} - 5,3 \quad (6)$$

$$\log S = \frac{1140}{(273,20)} - 5,3 \quad (6)$$

$$\log S = -1,409215 \quad (6)$$

$$S = 0,039 \frac{\text{gmol}}{\text{lt atm}} \times \frac{44000 \text{ mg}}{1 \text{ gmol}} \quad (6)$$

$$S = 1714,9 \frac{\text{mg}}{\text{L.atm}} \quad (6)$$

S: çözünürlük mg/L.atm

Modül içerisindeki suyun hızı

$$V_L = \frac{\text{Suyun Akış Hızı}}{\text{Modül iç kesit alanı} - \text{Kılcalların Toplam Kesit Alanı}} \quad (7)$$

$$V_{L250} = \frac{250 \frac{\text{cm}^3}{\text{dk}} \times \frac{1 \text{ dk}}{60 \text{ sn}}}{\pi.\frac{(4 \text{ cm}^3)^2}{4} - 9200.\pi.\frac{(240 \times 10^{-4})^2}{4}} \quad (7)$$

$$V_{L250} = 0,5 \frac{\text{cm}}{\text{sn}} \quad (7)$$

Reynold sayısı;

$$Re = \frac{de.V_L.\rho}{\mu} \quad (8)$$

$$Re_{(250)} = \frac{(0.48 \times 10^{-2} \text{ m}).(5 \times 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{sn}}).(998.23 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3})}{1.005 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m.s}}} \quad (8)$$

$$Re_{(250)} = 23,83 \quad (8)$$

V_L: modül içerisindeki suyun hızı, de: eş değer çap, ρ:sıvının yoğunluğu, μ:sıvının vizkozitesi

% 60 CH₄ ve % 40CO₂ içeren gazın molekül ağırlığı

EK-5 'İN DEVAMI

$$MW = 0,6.16 + 0,4.44 = 27,2 \text{ g/mol} \quad (9)$$

20°C de ve 1 atm 'de karışımın yoğunluğu

$$PV = n. R. T \quad (10)$$

$$n = \frac{M}{MW} = \frac{\rho.V}{MW} \quad (11)$$

$$\rho = \frac{P.mW}{R.T} \quad (12)$$

$$\rho = \frac{1atm.27,2\frac{g}{mol}}{0,082\frac{lt.atm}{mol.K}.293K} \quad (12)$$

$$\rho = 1,132\frac{g}{lt} = 1,132\frac{kg}{m^3} \quad (12)$$

P:Basınç, V:Hacim, R:Henry Sabiti 0,082, T: °K Sıcaklık

$$A_T = \pi. n. \frac{(ID)^2}{4} \quad (13)$$

$$A_T = \pi. 9200. \frac{(160 \times 10^{-4} cm)^2}{4} \quad (13)$$

$$A_T = 1,85 cm^2 = 1,85 \times 10^{-4} m^2 \quad (13)$$

A_T: kılcalların iç kesit alanı

$$\mu Karışım = 0,6.0,0109 \times 10^{-3} + 0,4 \times 0,0145 \times 10^{-3} \quad (14)$$

$$\mu Karışım = 7,12 \times 10^{-5} \frac{kg}{ms} \quad (14)$$

$$U_g = \frac{Q_{g(giriş)}}{A_T} \quad (15)$$

$$U_{g_{122,5}} = \frac{122,5\frac{ml}{dk}}{1,85 \times 10^{-4} m^2} \times \frac{1dk}{60s} \times \frac{1m^3}{10^6 ml} \quad (15)$$

$$U_{g_{122,5}} = 0,011 \frac{m}{s} \quad (15)$$

Q_{g(giriş)}: girişteki gaz karışımının debisi ml/dk

EK-5 'İN DEVAMI

$$Reg = \frac{ID \cdot U_g \cdot \rho_{karışım}}{\mu_{Karışım}} \quad (16)$$

$$Reg_{(122,5)} = \frac{(1,6 \times 10^{-4} m) \cdot (0,011) \cdot (1,132 \frac{kg}{m^3})}{7,12 \times 10^{-5} \frac{kg}{ms}} \quad (16)$$

$$Reg_{(122,5)} = 0,028 \quad (16)$$

Reg: gaz için Reynold sayısı, U_g : gazın kılcal içinden geçiş hızı

$$\rho_{CO_2} = \frac{P \cdot M_a}{R \cdot T} \quad (17)$$

$$\rho_{CO_2} = \frac{1 atm \cdot 44 \frac{g}{mol}}{0,082 \cdot \frac{lt \cdot atm}{mol \cdot K} \cdot 293 K} \quad (17)$$

$$\rho_{CO_2} = 1,83135 \frac{kg}{m^3} \quad (17)$$

L_f : giriş gazın molar akış hızı,

$$L_f = \%CO_{2(giriş)} \cdot Q_{g(giriş)} \cdot \frac{1 dk}{60 s} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \frac{1}{44} \cdot \frac{1}{10^6} \quad (18)$$

$$L_{f_{122,5}} = \frac{39}{100} \cdot 122,5 \cdot \frac{ml}{dk} \cdot \frac{1 dk}{60 s} \cdot 1,83135 \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{1}{44} \cdot \frac{1 m^3}{10^6 ml} \quad (18)$$

$$L_{f_{122,5}} = 3,314 \times 10^{-8} \frac{kmol}{sn} \quad (18)$$

L_o : çıkış gazının molar akış hızı

Q_L : 250 ml/dk için $Q_{g(çıkış)}$: 81,74 ml/dk

$$L_o = \%CO_{2(çıkış)} \cdot Q_{g(çıkış)} \cdot \frac{1}{60} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \frac{1}{44} \cdot \frac{1}{10^6} \quad (19)$$

$$L_{o_{122,5}} = \frac{6,5}{100} \cdot 81,74 \frac{ml}{dk} \cdot \frac{1 dk}{60 sn} \cdot 1,83135 \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{1}{44} \cdot \frac{1 m^3}{10^6 ml} \quad (19)$$

$$L_{o_{122,5}} = 3,686 \times 10^{-9} \frac{kmol}{sn} \quad (19)$$

$Q_{g(çıkış)}$: Çıkış gaz karışımının debisi ml/dk

$Q_{g(122,5)}$ ve $Q_{L(122,5)}$ için

$$J_{CO_2} = L_f - L_o \quad (20)$$

$$J_{CO_2} = 3,314 \times 10^{-8} \frac{kmol}{sn} - 3,686 \times 10^{-9} \frac{kmol}{sn} \quad (20)$$

EK-5 'İN DEVAMI

$$J_{CO_2} = 2,945 \times 10^{-8} \frac{kmol}{sn} \quad (20)$$

J_{CO_2} : membrandan doğru gaz akısı

$$Q_L = Q_L \left(\frac{ml}{dk} \right) \cdot \frac{1dk}{60s} \cdot \frac{1m^3}{10^6 ml} \quad (21)$$

$$Q_{L(250)} = 250 \frac{ml}{dk} \cdot \frac{1dk}{60s} \cdot \frac{1m^3}{10^6 ml} \quad (21)$$

$$Q_{L(250)} = 4,1667 \times 10^{-6} \frac{m^3}{s} \quad (21)$$

$Q_{g(122,5)}$ ve $Q_{L(122,5)}$ için

$$C_0 = \frac{J}{Q_L} \quad (22)$$

$$C_0 = \frac{2,945 \times 10^{-8} \frac{kmol}{sn}}{4,1667 \times 10^{-6} \frac{m^3}{s}} \quad (22)$$

$$C_0 = 7,068 \times 10^{-3} \frac{kmol}{m^3} \quad (22)$$

C_0 : konsantrasyon

$Q_{g(122,5)}$ ve $Q_{L(122,5)}$ için

$$\frac{C_0}{H} = kpa \quad (23)$$

$$\frac{7,068 \times 10^{-3} \frac{kmol}{m^3}}{4,05 \times 10^{-4}} = 17,452 \text{ kpa} \quad (23)$$

$$\Delta P_{lm} = \frac{(\Delta P_1) - (\Delta P_2)}{\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2}} \quad (24)$$

$$\Delta P_1 = \left(P_t \cdot X_{in} - \frac{C_1}{H} \right) \quad (24)$$

$$\Delta P_1 = ((101,3) \cdot (0,39) - 17,452) \quad (25)$$

$$\Delta P_1 = 22,055 \text{ kpa} \quad (25)$$

$$\Delta P_2 = (P_t \cdot X_0 - C_0) \quad (26)$$

$$\Delta P_2 = ((101,3) \cdot (0,065) - 0) \quad C_0 = 0 \quad (26)$$

$$\Delta P_2 = 6,5845 \text{ kpa} \quad (26)$$

$$\Delta P_{lm} = \frac{\left(P_t \cdot X_{in} - \frac{C_1}{H} \right) - (P_t \cdot X_0 - C_0)}{\ln \frac{P_t \cdot X_{in} - \frac{C_1}{H}}{P_t \cdot X_0 - C_0}} \quad (24)$$

EK-5 'İN DEVAMI

$$\Delta P_{lm} = \frac{22,055kpa - 6,5845kpa}{\ln \frac{22,055kpa}{6,5845kpa}} \quad (24)$$

$$\Delta P_{lm} = 12,8kpa \quad (24)$$

ΔP_{lm} : logaritmik basınç düşmesi

$$K_T = \frac{J_{CO_2}}{A \cdot \Delta P_{lm}} \quad (27)$$

$$K_T = \frac{2,945 \times 10^{-8} \frac{kmol}{sn}}{1,31m^2 \cdot 12,8kpa} \quad (27)$$

$$K_T = 1,757 \times 10^{-9} \frac{kmol}{m^2 \cdot sn \cdot kPa} \quad (27)$$

ÖZGEÇMİŞ

19.05.1989 tarihinde Elazığ'da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini Elazığ'da görmüştür. Lisans öğrenimini 2008-2012 dönemleri arasında Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde tamamlamıştır. Yüksek lisans öğrenimine 2012-2013 eğitim-öğretim yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Teknolojileri Programı'nda başlamış olup öğrenimini 2012-2014 yılları arasında tamamlamıştır.

Mehmet Harun Boğaç Barbaros DURMUŞ