



Derleme Makalesi / Review Paper
LIQUID MEMBRANES IN ADVANCED TREATMENT

Levent GÜREL^{*}, Hanife BÜYÜKGÜNGÖR

Öndokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, SAMSUN

Geliş/Received: 27.10.2005 Kabul/Accepted: 04.04.2006

ABSTRACT

Membrane separation processes are often more capital and energy efficient when compared with conventional separation processes. Membrane systems are always compact and modular. Liquid membranes can be constituted by placing a third immiscible phase between two miscible phases. Membrane processes composed from liquid phase are; Bulk Liquid Membranes (BLM), Electrostatic Pseudo Liquid Membranes (ESPLIM), Supported Liquid Membranes (SLM) and Emulsion Liquid Membranes (ELM). Liquid membrane processes are used in wastewater treatment, chemical engineering, hydrometallurgy, biotechnological and biomedical applications. It is stated in the studies exist at the literature that ionic pollutants are removed with high efficiencies such as 99.9%. In this article, liquid membrane processes and advantages, disadvantages, superiorities and applications in water treatment of these processes were investigated.

Keywords: Liquid membranes, ionic pollutants, wastewater treatment.

İLERİ ARITIMDA SIVI MEMBRANLAR

ÖZET

Membran ayırma prosesleri konvansiyonel ayırma prosesleri ile karşılaştırıldıklarında enerji ihtiyacı ve maliyet açısından daha verimlidirler. Membran sistemleri daima az yer kaplarlar ve modülerdirler. Sıvı membranlar birbirine karışabilen iki faz arasında karışmaz nitelikteki üçüncü bir faz yerleştirmek suretiyle oluşturulabilmektedirler. Sıvı fazdan oluşturulmuş membran prosesler arasında; Yığın (bulk) Sıvı Membran (BLM), Elektrostatik Yalancı Sıvı Membran (ESPLIM), Destekli Sıvı Membran (SLM) ve Emülsiyon Sıvı Membran (ELM) prosesleri sayılabilir. Sıvı membran prosesleri, atıksu arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar. Literatürde yer alan çalışmalarda çeşitli iyonik kirleticilerin sıvı membranlarla % 99.9 gibi yüksek oranlarda giderildiği belirtilmektedir. Bu makalede sıvı membran prosesleri ve bu proseslerin avantajları, dezavantajları, üstünlükleri ve su arıtımındaki uygulamaları incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Sıvı membranlar, iyonik kirleticiler, atıksu arıtımı.

1. GİRİŞ

Son yıllarda gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte artan su ihtiyacına bağlı olarak sınırlı miktarda bulunan kaynakların tüketimi hızlanmış ve bu kaynakları kısmen de olsa geri kazanmak için konvansiyonel arıtım yöntemleri yetersiz kalmaya başlamıştır. Ortaya çıkan kirliliğin yanı sıra doğal kaynaklarında hızlı bir şekilde sarf edilmesi gelecekte ortaya çıkabilecek muhtemel

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-mail/e-ileti: lgurel@omu.edu.tr, tel: (0362) 312 19 19 / 1323

problemlerin habercisidir. Bu yüzden hem ekonomik açıdan uygun olan hem de mevcut kaynakların yitip gitmesine imkan vermeyecek sistemlerin geliştirilmesi kaçınılmaz bir hal almıştır.

Çevre koruma yasalarının getirdiği sınırlamaların giderek daralmasıyla birlikte ağır metallerin ve organik maddelerin ayrılması atıksu üreticileri için de çok daha önemli bir hale gelmiştir [1].

İşte bu noktada gün geçtikçe yenilenen ve ileri artım sistemleri olarak ele alınan membran proseslerin kullanımı önem kazanmaktadır. Günümüzde katı membranların kullanımı yaygınlaşmaya başlamış bunun yanı sıra sıvı membranların kullanımı pilot ölçekli çalışmaların ardından seyrekte olsa bazı endüstrilerce büyük ölçekli olarak uygulama alanı bulmuştur.

Membran iki yığın faz arasında yer alan yarı geçirgen özellikteki ara fazdır [2]. Bu bariyer, çok spesifik bir tarzda moleküllerin membran içindeki hareketlerini sınırlandırabilir. Yarı geçirgen yapı, bir ayırma işleminin gerçekleşmesini sağlamak için gereklidir [3]. Membran, ya homojendir ya da fazların heterojen olarak toplanmasından meydana gelir. Membran faz aşağıdakilerden herhangi biri olabileceği gibi bunların bir kombinasyonu da olabilir. Bunlar;

- a. Gözeneksiz katı
- b. Gözeneklerinde bir akışkan (sıvı veya gaz) taşıyan mikro veya makro gözenekli katı
- c. İkinci bir fazlı veya fazsız bir sıvı faz
- d. Jel

Bu makalede gelişimini sürdüren bir artım tekniği olan sıvı membranların çeşitleri ve bunlarla yapılan çalışmalar sunulmaktadır.

2. SIVI MEMBRANLAR

Eğer bir membran, iki faz arasında yarı geçirgen bir bariyer olarak görülüyorsa, karışmaz nitelikteki bir sıvı da iki sıvı veya gaz faz arasında bir membran olarak görev yapabilir [3]. Dolayısıyla "Sıvı Membran" iki faz arasında yer alan ve bu fazlarla karışmaz nitelikte olan sıvıdır [4-7].

Sıvı membran prosesleri, atıksu arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar [8-10].

Sıvı membran proseslerin potansiyel avantajları arasında; yüksek ayırma faktörleri [11], katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları [12], çok yüksek seçicilik [4], düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme [6, 13], pahalı ekstrakte edicilerin kullanılabilmesi [14], yüksek besleme/çözücü hacim oranları [13], askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi [15], ölçeklendirme kolaylığı [13], düşük yatırım ve işletme maliyeti [16, 17] sayılabilir.

Sıvı membranlar ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek bir kademede birleştirmektedirler. Bu işlemler genellikle çözücü ekstraksiyonu gibi konvansiyonel proseslerde iki ayrı kademede yürütülmektedir [16, 18, 19].

Sıvı membran sistemlerinin başlıca dört çeşidinden söz etmek mümkündür. Bunlar; Yığın Sıvı Membran (BLM), Destekli Sıvı Membran (SLM), Elektrostatik Yalancı Sıvı Membran (ESPLIM) ve Emülsiyon Sıvı Membran (ELM)'lerdir.

Sıvı membranlar çeşitlerine göre yüzey aktif, organik çözücü ve taşıyıcı (ekstrakte edici) maddelerin her üçünü içerebildikleri gibi bunların farklı kombinasyonlarına da sahip olabilmektedirler. Literatürde sıvı membranı oluşturmak için kullanılan bazı maddeler Çizelge 1'de verilmektedir.

2.1. Sıvı Membran Sistemlerinde Taşınım Mekanizmaları

Sıvı membran içerisinden taşınım mekanizmasının bir çok farklı şekli bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri Şekil 1'de gösterilmektedirler. Herhangi bir membran prosesindeki önemli

hususlardan bir tanesi, membran içinde taşınma aracılık edecek olan sürücü kuvvetin varlığıdır. Şekil 1(a) ve (b), difüzyona yönelik taşınımı göstermektedir. Şekil 1(a)'da nüfuz eden A maddesi, membran sıvısındaki çözünürlüğünün bir sonucu olarak besleme solüsyonundan giderilmektedir. Başlangıçta nüfuz eden sıvının alıcı fazdaki konsantrasyonu sıfırdır, daha sonra ise giderek bu değer artmaktadır. Membranın her iki tarafındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar yani transfer olabilen bileşenlerin tümü diğer tarafa geçene kadar bu proses devam eder. Taşınım işleminin en basit hali olan bu mekanizma nüfuz eden maddenin makul bir şekilde geri kazanımına veya konsantre edilmesine izin vermez. Bu durumda ayırma işleminin seçiciliği, bileşenlerin farklı taşınım hızlarının bir fonksiyonudur, bu da öncelikle membranda nüfuz eden maddelerin çözünürlükleri arasındaki farka ve daha düşük oranda da difüzyon katsayıları arasındaki farka bağlıdır. Şekil 1(b)'de, nüfuz eden A maddesi, membrandaki seçici çözünürlüğünden dolayı besleme fazından ekstrakte edilmektedir. B reaktifini içeren sıyırma fazı, A'nın her bir molekülünü eşzamanlı olarak AB bileşiği içerisine sıyrır ve tersinmez bir şekilde bağlar. Sonuçta elde edilen madde membran fazda çözünmez. Bu mekanizmada A çözülmüş maddesi konsantrasyon gradiyentine karşılık besleme fazından sıyırma fazına aktarılır. Bu mekanizma ile zayıf organik asitler veya bazlar, fenoller, aminler, antibiyotikler ve bunun gibi maddeler transfer edilebilir ve zenginleştirilebilir [20]. Şekil 1(c) ve (d) taşınma aracılık eden taşıyıcıyı göstermektedir ve basit permeasyon proseslerinden çok daha fazla seçicidir. Şekil 1(e), yaygın olarak bilinen karşı taşınım mekanizmasını göstermektedir.

Bu mekanizma özellikle sulardan metal iyonlarının, karşı taşınım iyonları olan protonlarla yer değiştirmek suretiyle giderimi için kullanılmaktadır. Şekil 1(f)'de ifade edilen birlikte-taşınım mekanizmasında ise besleme fazında bulunan iki bileşen eş zamanlı olarak taşınır ve membran içinde sürücü kuvvetin korunabilmesi için sıyırma fazındaki bileşenlerden biri bu fazdaki reaktifle reaksiyona girer [4].

Son zamanlarda, daha kompleks mekanizmalara dayanan sıvı membran prosesleri geliştirilmiştir. Bunlar, besleme ve sıyırma fazlarının ara yüzeylerinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarını içermektedirler.

Çizelge 1. Sıvı membranları oluşturan kimyasal maddeler

Organik Çözücü	Yüzey Aktif Madde	Taşıyıcı
Kerosen	ECA 11522	Alamine 336
Ksilen	ECA 4360	Aliquat 336
LOPS	Lan 113-b	DC18C6
Mineral Yağ	LMS-2	DTPA
n-Dodekan	Rofetan OM	D2EHPA
Parafin	SPAN 20	Ekstractant M
S100N	SPAN 80	Karboksilik saf eter
Sikloheksan	SPAN 85	LIX64N
Toluen	Tween 85	MTPA

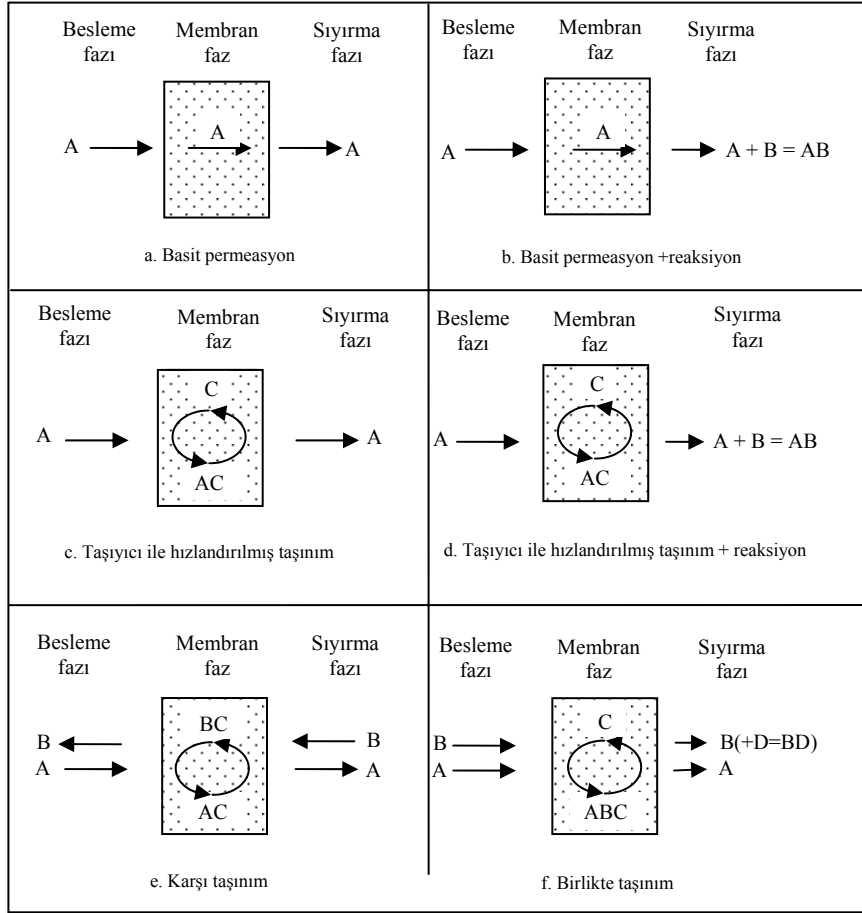
2.2. Yığın Sıvı Membranlar

Yığın sıvı membranlar (BLM) sucul besleme ve alıcı fazları ayıran organik fazdan oluşmaktadır. Genellikle sucul fazın organik oranı 2/1'dir ve de taşınım mekanizması, çözücü ekstraksiyonunda meydana gelen basit ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemlerine benzerlik göstermektedir [21].

Şekil 2'de BLM proseslerinde kullanılan kütle transferi ve difüzyon hücrelerinin bazı tipleri gösterilmektedir.

Her bir düzenek iki kısma ayrılmaktadır; membran sıvısını (M) içeren ortak bölüm, verici F solüsyonu ve alıcı R solüsyonunu katı geçirimsiz bir bariyerle ayıran ikinci bölüm. M sıvısı diğer iki sıvıyla temas etmek suretiyle besleme ve alıcı fazlar arasındaki transferi

etkilemektedir. Her üç sıvı, verici ve alıcı solüsyonlar karışmayacak şekilde uygun hızda karıştırılmaktadır.

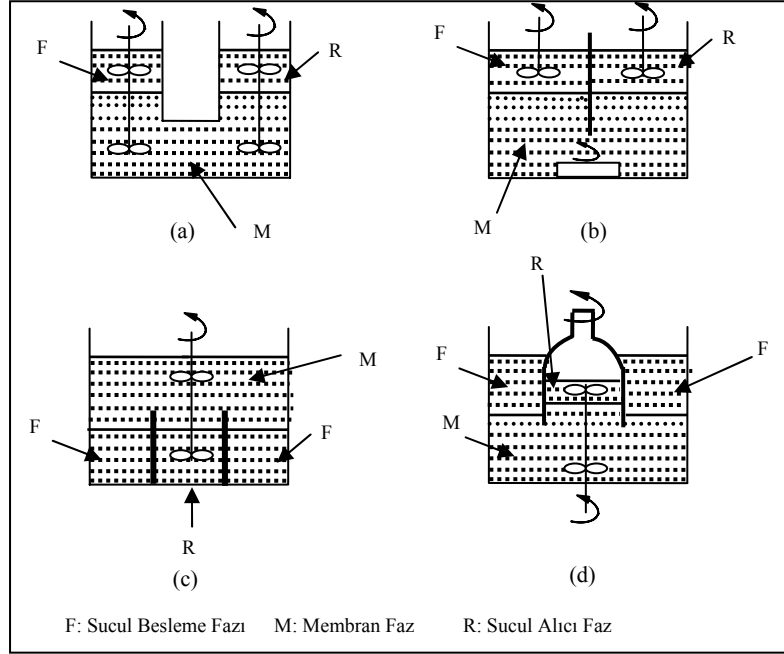


Şekil 1. Sıvı membran teknolojisindeki tipik taşınım mekanizmaları [4]

U-tüpü, sıvı membran kavramının çok basit ve sıklıkla kullanılan bir uygulamasıdır. Çoğunlukla sucül fazlardan oluşan birbirine karışabilir iki sıvı ayrı kaplara konur. Kaplardan biri besleme solüsyonunu diğeri ise alıcı solüsyonu içermektedir. Bu iki kap, karışmaz nitelikte (hekzan veya kloroform) bir çözücü madde içeren U şeklindeki ters çevrilmiş veya normal bir tüp aracılığıyla bağlanır. Ters çevrilmiş bir U tüpünün kullanımı, çözücü maddenin alıcı ve besleme solüsyonlarından daha az yoğun halde (hekzan ve su) olması durumunda söz konusudur. Şayet çözücü madde, alıcı ve besleme solüsyonlarından daha fazla yoğun (kloroform ve su) ise normal bir U tüpü kullanılır. Karıştırıcı çubuklar ve numune alıcı yapılar çoğunlukla besleme ve alıcı fazın bulunduğu kaplara yerleştirilirler [22]. Sucül faz ve membran fazın her ikisi, homojen çözülmüş madde konsantrasyonlarını elde etmek ve sınır tabakaların kalınlığını minimize etmek için karıştırılmaktadırlar [11].

Yığın sıvı membran taşınım deneylerini yürütmek için kullanılan düzenekler daha basittirler [2]. Bundan dolayı yeni taşıyıcılar ve taşınım mekanizmalarını incelemek mümkündür.

Her üç fazda da (besleme, membran ve alıcı fazlar) çözünmüş madde konsantrasyonunun deneysel olarak ölçülebilmesi söz konusudur [11, 22]. Fazla miktarda taşıyıcı ve organik çözücü madde kaybı olmamaktadır [21]. Tüm bu avantajlarına karşın BLM sistemi bazı olumsuzluklara da sahiptir. Örneğin; BLM sisteminin stabilitesi oldukça düşüktür. Büyük miktarlarda organik çözücü ve taşıyıcı maddeye gereksinim vardır [11]. U tüpü içerisinde çözücü fazdaki makroskobik difüzyon mesafelerinin yanı sıra besleme fazı/çözücü ve çözücü/alıcı fazında kütle transferi için kısıtlı bir yüzey alanının bulunması, ayırma işleminin çok düşük hızlarda gerçekleşmesine neden olmaktadır [22].



Şekil 2. Kütle transferi (difüzyon) hücreleri: (a) U-tüpü (Schulmann köprüsü); (b) Düz düşey ayırma duvarlı; (c) Deneysel şişesi içinde deneysel şişesi tipi (d) Döner iç silindiri [23]

2.3. Elektrostatik Yalancı (Pseudo) Sıvı Membranlar (ESPLIM)

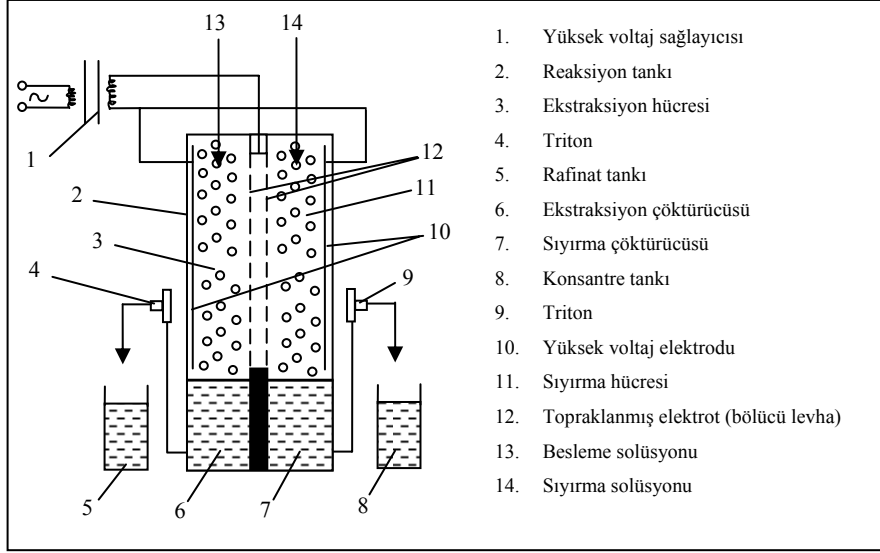
Elektrostatik tekniğin sıvı membran prensibiyle birleştirilmesiyle elde edilen proses Elektrostatik Yalancı Sıvı Membran (ESPLIM) olarak adlandırılmaktadır.

Bu proses, özel olarak yapılmış bir reaksiyon tankında ekstraksiyon ve sıyırmanın eş zamanlı olarak gerçekleştirildiği sürekli bir prosestir. Şekil 3 ESPLIM prosesinin şematik bir görünümüdür [17].

2.3.1. Sistemin İşleyişi

Reaksiyon tankı ekstrakte edici ve çözücü ile doldurulur. Reaksiyon tankının üst kısmı bölücü bir levha ile ekstraksiyon ve sıyırma hücrelerine ayrılır. İşletme esnasında, ekstraksiyon ve sıyırma hücrelerine ara yüzeyel gerilimi azaltmak için eş zamanlı olarak yüksek voltajlı elektrostatik bir alan uygulanır. Faz dispersiyonu için yeterli ölçüdeki elektriksel alan altında, ekstraksiyon hücresine eklenen besleme solüsyonu ve sıyırma hücresine eklenen sıyırma solüsyonu sürekli

organik faz içinde sayısız kürecikler halinde disperse edilir. Ekstraksiyon hücresinde, sucul küreciklerdeki çözülmüş madde organik faza ekstrakte edilir. Ekstraksiyon hücresinde oluşan kompleks kendi konsantrasyon gradiyentiyle (sürücü kuvvet) hareket eder ve delikli bölücü levhadan geçerek sıyırma hücreğine difüze olur. Çözülmüş madde sıyırma bölümünde sıyrıldıktan sonra ekstrakte edici madde rejenere olmuş olur. Ekstrakte edici maddenin konsantrasyon gradiyenti onun delikli bölücü levha içerisinden geçerek ekstraksiyon hücreğine geri difüze olmasına neden olur. Bu proseslerle, ekstraksiyon ve sıyırma, reaksiyon tankı içerisinde birleştirilir, böylelikle çözülmüş madde sürekli olarak besleme solüsyonundan sıyırma solüsyonuna taşınabilir.



Şekil 3. ESPLIM prosesinin şematik gösterimi [17]

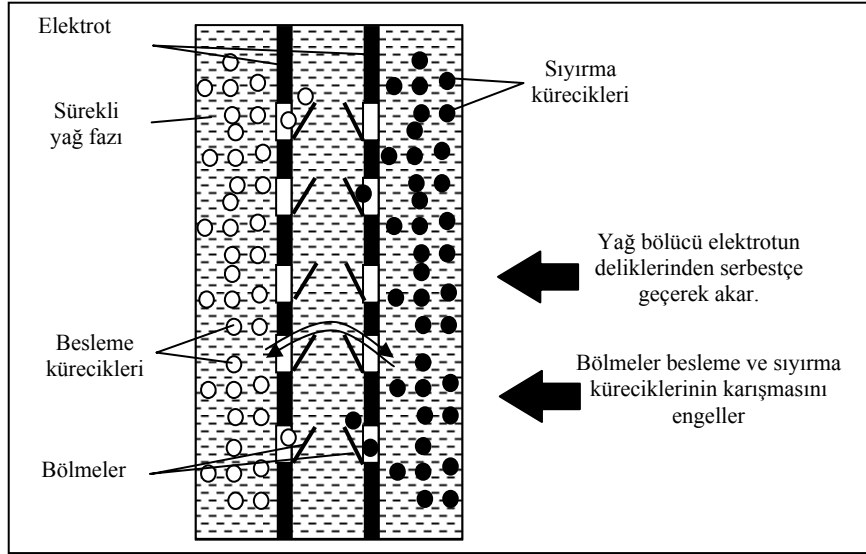
Şekil 4 elektrotların ve bölmenin yapısını şematik olarak göstermektedir. Bölmeler sürekli yağ fazının geçişine izin verirken besleme ve sıyırma solüsyonlarının karışmasını önlerler. Bununla birlikte sucul besleme veya sıyırma solüsyonu kürecikleri deliklere girerlerse, delikler içerisinde çok zayıf halde olan elektrik alanı birleşmelerini sağlar. Yerçekiminin etkisiyle bu birleşmiş küreler deliklerden çıkarlar ve kendi hücrelerine geri dönerler. Yapılan çalışmalarda 5 mm'lik bölme kısmı yüksekliğinin, besleme ve sıyırma solüsyonlarının karışmasını önlemek için yeterli olduğu bulunmuştur [17].

2.3.2. ESPLIM Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

ESPLIM prosesi emülsiyon ve destekli sıvı membran tekniklerinin avantajlarından birçoğunu sunmakta olup dezavantajlarını neredeyse yok etmektedir [24]. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir;

- ESPLIM'de emülsifikasyon ve demülsifikasyon teçhizatına gereksinim yoktur. Bunun bir sonucu olarak, proses dikkate değer şekilde basitleştirilir.
- ESPLIM basit bir proses olduğu için, işletimi kolaydır, bundan dolayı, yatırım ve işletme maliyetleri düşmektedir. İşletme esnasında, organik solüsyon reaksiyon tankında kalırken sadece besleme ve sıyırma solüsyonları taşınmaktadır. Bu nedenle, organik reaktif maddelerin kaybı minimize edilmektedir.

- c. ESPLIM prosesinde sızma, işletme esnasında sıyrıcı solüsyonun sıyrma hücrelerinden ekstraksiyon hücrelerine sızması anlamına gelmektedir. Sızma hızı bölücü duvarın yapısının, uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Yapılan çalışmalarda maksimum sızma hızının ELM'ler için bildirilenlerden çok daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu sonuç ESPLIM prosesinin yüksek ekstraksiyon verimliliğini göstermektedir.
- d. ESPLIM sisteminde, besleme kürecikleri yağ solüsyonu (sürekli faz) ile bölücü kanallardan geçerek ekstraksiyon hücrelerinden sıyrma hücrelerine karışabilmektedir. Bu karışma ELM prosesine benzer şekilde şişme olarak ele alınmaktadır. Burada şişme hızı, birim zamanda sürüklenen besleme solüsyonu hacminin, sıyrma solüsyonunun akış hızına oranı olarak tanımlanmaktadır. ESPLIM prosesinin oldukça düşük şişme hızı, çözülmüş maddeleri seyreltik solüsyonlardan konsantre etmede bu teknolojinin yüksek potansiyelini göstermektedir.



Şekil 4. Elektrotlu bölme yapısının şematik gösterimi [17]

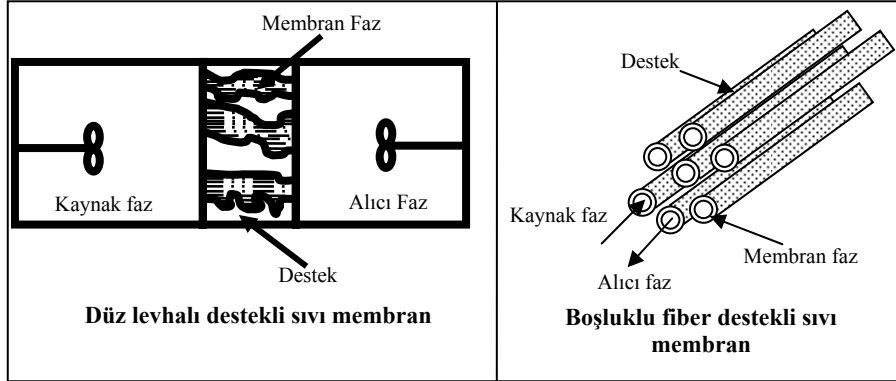
Bu sıvı membran tekniğinin böylesine avantajlar sunmasına karşın bazı olumsuz yanları da bulunmaktadır. Özellikle ESPLIM teknolojisinde membran faz düşük polariteli bir organik solüsyonla ve de disperse edilen faz sucul solüsyonla oluşturulmadıkça etkili bir ayırma elde edilemez [17].

2.4. Destekli Sıvı Membranlar (SLM)

SLM'lerde, sıvı membran faz, mikro gözenekli bir desteğin (örneğin mikro gözenekli polipropilen boşluklu fiberler) gözenekleri içerisine yerleştirilmiş organik sıvıdır. Organik sıvı mikro gözenekli destek ile temas ettiği zaman, kolayca gözenekleri ıslatır ve SLM oluşur. Bir hedef türün ekstraksiyonu için organik bazlı SLM, besleme ve sıyrma solüsyonlarının oluşturduğu iki sucul solüsyon arasında yerleştirilir. SLM, hedef türün besleme solüsyonundan sıyrma solüsyonuna taşınımı için yarı geçirimli bir membran olarak davranır. SLM'deki organik faz, sucul besleme ve sıyrma akımlarıyla karışmaz haldedir ve genellikle inert bir organik çözücü veya ekstrakte edici maddeyi içermektedir [18].

Destekli sıvı membranların sıklıkla kullanılan iki konfigürasyonu bulunmaktadır.

Bunlar; düz levhalı (flat sheet) destekli sıvı membran ve boşluklu fiber destekli sıvı membran (HFCLM)'lardır [21]. Bu membran konfigürasyonlarının şematik gösterimleri Şekil 5'de yer almaktadır.



Şekil 5. Farklı SLM sistemlerinin şematik gösterimi [11]

2.4.1. Düz Levhalı (Flat Sheet) Destekli Sıvı Membran

Düz levhalı destekli sıvı membran, bir sucül solüsyonla yada alıcı bir fazla doldurulmuş olan iki hücre arasına sıkıştırılmıştır. Basit oluşundan, az miktarlarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden ve iyi tanımlanmış difüzyon tabakasından (membran kalınlığı; 100 μm) dolayı mekanistik çalışmalar için elverişli bir sistemdir [11]. Bu avantajlarına karşın bu konfigürasyonun önemli bir dezavantajı stabilitesiz oluşudur. Bunun yanı sıra diğer tekniklere nazaran birim hacme düşen membran yüzey alanı da ($200 \text{ m}^2 / \text{m}^3$) düşüktür.

2.4.2. Boşluklu Fiber Destekli Sıvı Membran

Boşluklu fiber destekli sıvı membran silindirik bir geometriye sahiptir. Organik taşıyıcı solüsyonun durağanlaştırıldığı birkaç yüz boşluklu fiberden oluşmaktadır [11]. HFCLM konfigürasyonu iki setten oluşan mikro gözenekli fiber membranlar içermektedir. Bunlardan bir tanesi besleme fazını taşıırken diğeri ise sıyırıcı fazı taşımaktadır. Organik sıvı, bu iki setten oluşan fiberlerin arasında bulunmaktadır ve burada sucül fazın basıncı organik fazın basıncından daha yüksek tutulur, ancak bu değer kırılma noktası değerini aşmamalıdır.

Bu sistemlerde membran sıvısı bir rezervuar ile birleştirilmiş olup herhangi bir kayıp durumunda sisteme eksilen miktar geri verilmektedir. Böylelikle uzun süreli stabilite sağlanmış olmaktadır [22]. Bunun yanı sıra her bir kademedeki yüksek ayırma faktörü; düşük ilk yatırım, işletme ve enerji maliyetleri; çok düşük miktarlarda ekstrakte edici madde (veya membran sıvısı) gereksinimleri; çözücü ekstraksiyonuna kıyasla yetersiz birleşmeden dolayı meydana gelen ekstrakte edici madde kayıplarının olmaması ve de düşük bakım maliyetleriyle sonuçlanan daha az hareket eden parçalar bu sistemin avantajlarını oluşturmaktadır. Az yer kaplayan ve modüler olan boşluklu fiber cihazlar, istisnai olarak birim teçhizat hacmi başına yüksek kütle transfer alanıyla kullanılabilirler [17]. Bu sistemlerin yüzey alanlarının hacimlerine oranı $10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'ü bulmaktadır [3]. Buradaki en önemli dezavantaj ise düşük oranda sıvı membran kalınlığı elde etmek için iki fiber setinin karıştırılmasında ortaya çıkan zorluktur. Kalınlıklar büyük olmakla birlikte (yaklaşık olarak 500 mikron) eğer membran içerisinden gerçekleşen difüzyon hız-kısıtlamalı ise düşük akılar elde edilmektedir [22].

Bu iki konfigürasyonun yanı sıra stabiliteyi iyileştirmek amacıyla Ho ve Poddar (2001)

tarafından sıyırma dispersiyonlu SLM tekniği geliştirilmiştir [18].

2.5. Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran (ELM) ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır [25]. Dış faz (sürekli, kaynak veya besleme faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir [26].

ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) ve yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilebilmektedirler. W/O/W sisteminde iki sucul fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran su fazının membran olarak işlev görmesinden söz edilebilir. W/O/W çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. O/W/O çoklu emülsiyonları diğer taraftan büyük su kürecikleri içinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden ibaret olup sürekli bir yağ fazında disperse olmaktadır [27-29]. Uygulamada çoğunlukla su-yağ-su (W/O/W) sistemi kullanım alanı bulmaktadır.

Bir ELM sistemi birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ (W/O) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır [30-32]. Atıksu ve emülsiyon arasındaki temas esnasında, çözünmüş madde taşınımı membran fazdan, konsantrite edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olur. Emülsiyondan çıkan suyun yerçekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, çözünmüş maddenin geri kazanımı için emülsiyonun kırılması (demülsifikasyon) işlemi yürütülür [33]. Emülsiyonu kırmak suretiyle iç fazda konsantrite edilen madde geri kazanılabilmektedir. Sistemin işleyişi Şekil 6'da gösterilmektedir.

2.5.1. ELM Sistemlerinde Taşınım Mekanizmaları

ELM prosesinin etkililiği iki mekanizmayla açıklanabilmektedir. Bu mekanizmalar 1.Tip ve 2.Tip hızlandırma olarak adlandırılmaktadır. Bunlar, difüze olan türler için ekstraksiyon hızını, membran fazdan geçen akıyı ve alıcı fazın kapasitesini maksimize edebilirler.

Birinci tip mekanizmada membranda çözünebilir özellik gösteren hedef madde, membrandan difüze olarak iç fazdaki reaktifle reaksiyona girmek suretiyle maksimize edilir. Meydana gelen bu reaksiyon sonucu hedef madde tekrar membrandan dış faza difüze olamaz. Diğer tip hızlandırma metodu ise Tip 2 hızlandırma olarak adlandırılır. Bu sistemde membran faza dahil edilmiş bir iyon değiştirici madde difüze olan türleri membrandan alıcı faza taşır [34]. Bu iki tip mekanizma Şekil 7'de gösterilmektedir. Birinci tip mekanizmada fenol, ikinci tip mekanizmada ise çinkonun giderimi örnek olarak verilmiştir.

2.5.2. ELM Sisteminin Avantaj ve Dezavantajları

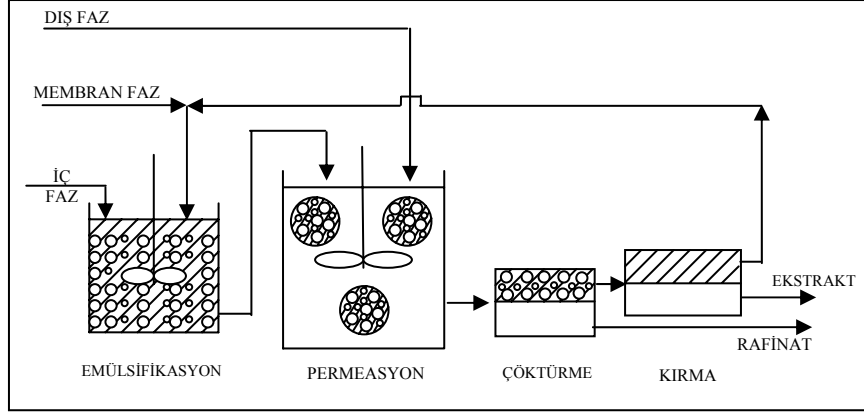
Emülsiyon sıvı membran sisteminin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür;

- Ekstraksiyon için büyük spesifik yüzey alanı ($10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$) [35, 36]
- Çok hızlı ekstraksiyon [37]
- Düşük konsantrasyonlu akışlardan çözünmüş maddelerin hızlı ve verimli bir şekilde geri kazanımı [38]
- Düşük ilk yatırım ve işletme maliyetleri [39]
- Membranın inceliği ve dolayısıyla kısa difüzyon mesafeleri [38]

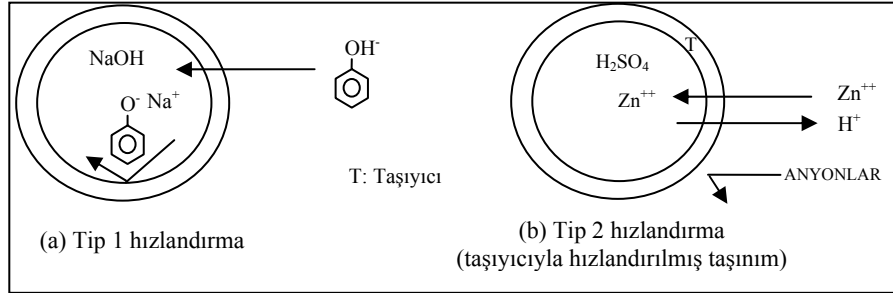
ELM sistemleri tüm avantajlarına karşın bir takım dezavantajlara da sahiptirler. Bu dezavantajlar;

- Membranın kırılması
- Membranın şişmesi

Özellikle yapılmış çalışmalarda membran stabilitesinin tam olarak sağlanamamasından ve kullanılan membran maddelerinin özelliklerinden dolayı bir miktar organik maddenin artılmakta olan atıksuya kaçtığı ve bu suretle atıksudaki organik madde yükünü arttırdığı bulunmuştur. Bu durum ELM sistemlerinin kullanımı için büyük bir dezavantajdır [40].



Şekil 6. ELM prosesinin şematik diyagramı [33]



Şekil 7. İki hızlandırılmış mekanizmanın şematik gösterimi
(a) Tip 1 hızlandırma ve (b) Tip 2 hızlandırma [17]

3. SIVI MEMBRANLARIN SU ARITIMINDAKİ UYGULAMALARI

Yukarıda bahsedilen tüm sıvı membran prosesleri arasında büyük ölçekli uygulama alanı bulan tek proses emülsiyon sıvı membrandır. Diğer sıvı membran proseslerle yapılan uygulamalar genelde laboratuvar ölçekli olmaktadır. Çizelge 2'de sıvı membran proseslerle yapılmış çalışmalardan bazıları yer almaktadır.

Emülsiyon sıvı membranlarla yapılmış büyük ölçekli çalışmalardan bazıları şunlardır;

Avusturya:

ELM teknolojisi 1986 yılında Avusturya'nın Lenzing kentinde bir tekstil fabrikası atıksularından Zn^{+2} iyonunu gidermek ve geri kazanmak amacıyla kullanılmıştır. Ticari ölçekli olan bu sistemde karşı akımlı ekstraksiyon kolonları kullanılmış ve emülsiyonu kırmak ve Zn^{+2} iyonunu geri kazanmak için bir de elektostatik birleştiricilere yer verilmiştir.

Atıksuyun 200 mg/L olan çinko konsantrasyonu değeri 20 dakikalık bir arıtım süreci

sonunda 0.3 mg/L'ye indirilmiştir. İç küreciklerde tutulan çinko konsantrasyonları 50 g/L'nin üstüne çıkmıştır. Tesisin debisi 75-100 m³/saat'tir.

Çin:

ELM sistemlerinin diğer bir ticari uygulaması ise Çin'de atıksudan fenol giderimi üzerine gerçekleştirilmiştir. Çin'de Guangzhou'daki Nanchung Plastik fabrikasında 250 L/sa'lik debiye sahip olan ve başlangıçta 1000 mg/L konsantrasyonunda fenol içeren atıksuyun fenol değeri 0.5 mg/L'ye indirilmiştir.

ELM teknolojisi aynı zamanda yine Çin'de Huang-hua dağı altın tesisinde kullanılmıştır. Hidrometalurji prosesinde oluşan atık sıvıdan siyanür giderimi yapılmıştır. Atık sıvıdaki siyanür konsantrasyonu 130 mg/L'den 0.5 mg/L'ye indirilmiştir [41].

Çizelge 2. Sıvı membranlarla giderimi çalışılmış olan maddeler ve giderim verimleri

Proses	Çalışılan Maddeler	Giderim Yüzdeleri (%)	Referans
BLM	Siyanür	99.40	[59]
	Kadmiyum	-	[42]
	Bakır	76.21	[43]
ESPLIM	Seryum	99.00	[44]
	Samaryum	99.47	[45]
	Kobalt	~98.00	[61]
SLM	Bakır	99.93	[46]
	Çinko	99.94	[46]
	Nikel	35.11	[46]
	Krom	88.48	[47]
	Krom	~99.95	[18]
	Zirkonyum	>90.00	[60]
	Kurşun	~95.00	[48]
	Kadmiyum	~99.99	[48]
	Kurşun	98.26	[49]
	Uranyum	~98.00	[50]
ELM	Molibden	~90.00	[51]
	Fenol	99.85	[52]
	Penisilin G	98.20	[53]
	Anilin	99.50	[26]
	Nitrofenol	99.90	[54]
	Uranyum	>70.00	[55]
	Altın	>90.00	[56]
	Anilin	98.53	[57]
Bakır	>80.00	[58]	

4. SONUÇLAR

Özellikle günümüzde doğal kaynakların hızlı bir şekilde tüketilmesi ve alıcı ortamlara kirletici olarak deşarj edilmeleri gelecek için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Sıvı membranlar spesifik türlerin su ortamından uzaklaştırılması ve değerli olanlarının geri kazanılması amacıyla kullanılan ve oldukça yüksek verimler sunan arıtım teknolojileridir. Bu tehdidin bu sistemler ile çözümü

oldukça yerinde olacaktır. Yapılan çalışmalar da bu sistemlerin etkinliğini desteklemektedir. Ancak tüm avantajlarına karşın sıvı membranlar da bir takım dezavantajlara sahiptirler. Özellikle stabilite problemleri bazen bu tekniklerin sağladıkları avantajları ortadan kaldırmaktadır. Gelişen teknolojinin bu dezavantajları yok edeceği söylenebilir. Oldukça yeni bir teknik olarak kullanılan ESPLIM sistemi diğer sıvı membran sistemlerinin dezavantajlarını ortadan kaldırmaktadır. Özellikle bu prosesle organik reaktif madde kaybı ve ELM sistemlerinde karşılaşılan şişme ve sızma gibi problemler en aza indirilmektedir. ESPLIM sisteminde ELM sistemlerinde kullanılan emülsifikasyon ve demülsifikasyon cihazlarına ihtiyaç duyulmamaktadır. Bunun yanı sıra SLM sistemlerinin bir modifikasyonu niteliğindeki sıyırma dispersiyonlu teknik de arıtım yönünden oldukça parlak sonuçlar göstermekte, geleneksel SLM sistemlerinde sıklıkla karşılaşılan membran fazın besleme ve sıyırma fazlarına karışma problemini ortadan kaldırmaktadır.

Sonuç olarak söz konusu olan membran sistemlerinin dezavantajlarının ortadan kaldırılması için yenilenen teknoloji ışığında çalışmalara devam edilmeli, bunun yanı sıra ESPLIM tekniği gibi yeni sistemlerin de geliştirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ruppert M., Draxler J., Marr R., "Liquid-Membrane-Permeation and Its Experiences in Pilot-Plant and Industrial Scale", Separation Science and Technology, 23, 1659-1666, 1988.
- [2] Bartsch R.A., Way J.D. "Chemical Separations with Liquid Membranes: An Overview", 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 1995, 1-10.
- [3] Noble R.D., Way J.D. "Liquid Membrane Technology: An Overview", 8th Rocky Mountain Regional Meeting of the American Chemical Society, Denver, Colorado, USA, June, 1986, 1-26.
- [4] Franken T., "Liquid Membranes- Academic Exercise Or Industrial Separation Process", Membrane Technology, 85, 6-10, 1996.
- [5] Kralj D., Brecevic L., "Precipitation of Some Slightly Soluble Salts Using Emulsion Liquid Membranes", Croatica Chemica Acta, 71(4), 1049-1060, 1998.
- [6] Breembroek G.R.M., Witkamp G.J., Van Rosmalen G.M., "Design and Testing of An Emulsion Liquid Membrane Pilot Plant", Separation Science and Technology, 35(10), 1539-1571, 2000.
- [7] Urriaga A.M., Alonso A., Ortiz I. et.al., "Comparison of Liquid Membrane Processes for the Removal of Cadmium from Wet Phosphoric Acid", Journal of Membrane Science, 164, 229-240, 2000.
- [8] Bartsch R.A., Way J.D., "Preface", 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 1995, ix-x.
- [9] Naim M.M., Monir A.A., "Desalination Using Supported Liquid Membranes", Desalination, 153, 361-369, 2002.
- [10] Pal P., Datta S., Bhattacharya P., "Multi-Enzyme Immobilization in Eco-Friendly Emulsion Liquid Membrane Reactor- A New Approach to Membrane Formulation", Separation and Purification Technology, 27, 145-154, 2002.
- [11] Chrisstoffels L.A.J., Jong F., Reinhoudt D.N., "Mechanistic Studies of Carrier Mediated Transport through Supported Liquid Membranes", 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 1995, 18-55.
- [12] Ulbrich M., Marr R., Draxler J., "Selective Separation of Organic Solutes by Aqueous Liquid Surfactant Membranes", Journal of Membrane Science, 59, 189-203, 1991.
- [13] Tutkun O., Kumbasar R.A., "Metal İyonlarının Sıvı Membranlarla Ayrılması ve Zenginleştirilmesi", Türk Devletleri Arasında I. İlimi İşbirliği Konferansı, Lefkoşe,

- KKTC, Haziran 1992, 577-587.
- [14] Teresa M., Reis A., Carvalho J.M.R., "Recovery of Zinc from An Industrial Effluent by Emulsion Liquid Membranes", *Journal of Membrane Science*, 84, 201-211, 1993.
- [15] Hayworth H.C., Ho W.S., Burns W.A. et.al., "Extraction of Uranium from Wet Process Phosphoric Acid by Liquid Membranes", *Separation Science and Technology*, 18(6), 493-521, 1983.
- [16] Draxler J., Fürst W., Marr R., "Separation of Metal Species by Emulsion Liquid Membranes", *Journal of Membrane Science*, 38, 281-293, 1988.
- [17] Ho W.S.W., Sirkar K.K., "Membrane Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, 976s.
- [18] Ho W.S.W., Poddar T.K., "New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Wastewaters", *Environmental Progress*, 20, 1, 44-52, 2001.
- [19] Chakraborty M., Bhattacharya C., Datta S., "Studies on the Applicability of Artificial Neural Network (ANN) in Emulsion Liquid Membranes", *Journal of Membrane Science*, 220(1-2), 155-164, 2003.
- [20] Noble R.D., Stern S.A., "Membrane Separations Technology", Elsevier Science, New York, 1995, 738s.
- [21] Peterson R.T., Lamb J.D., "Rational Design of Liquid Membrane Separation Systems", 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 1995, 57-74.
- [22] Wiecek J.M., Hu S-Y., Raghuraman B., "Use of Emulsions, Microemulsions, and Hollow Fiber Contactors as Liquid Membranes", 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 1995, 319-328.
- [23] Sahoo G.C., Dutta N.N., "Perspectives in Liquid Membrane Extraction of Cephalosporin Antibiotics", *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 75, 209-242, 2002.
- [24] Williams T.J., Bailey A.G., Broan C.J., "Ion Extraction Using the Electrostatic Pseudo Liquid Membrane Technique", *Journal of Electrostatics*, 40&41, 729-734, 1997.
- [25] Wan Y., Zhang X., "Swelling Determination of W/O/W Emulsion Liquid Membranes", *Journal of Membrane Science*, 196, 185-201, 2002.
- [26] Devulapalli R., Jones F., "Separation of Aniline from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes", *Journal of Hazardous Materials*, B70, 157-170, 1999.
- [27] Bandyopadhyaya R., Bhowal A., Datta S. et.al., "A New Model of Batch Extraction in Emulsion Liquid Membrane: Simulation Of Globule-Globule Interaction And Leakage", *Chemical Engineering Science*, 53, 15, 2799-2807, 1998.
- [28] Pal R., "Rheology of Liquid Membranes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 2052-2058, 1998.
- [29] Lizon T.G., Ortiz E.S.P., "Drop Sizes in Liquid Membrane Dispersions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 5020-5028, 2000.
- [30] Lin C.C., Long R.L., "Removal of Nitric Acid by Emulsion Liquid Membrane: Experimental Results and Model Prediction", *Journal of Membrane Science*, 134, 33-45, 1997.
- [31] Okamoto Y., Nomura Y., Nakamura H. et.al., "High Preconcentration of Ultra Trace Metal Ions by Liquid-Liquid Extraction Using Water/Oil/Water Emulsions as Liquid Surfactant Membranes", *Microchemical Journal*, 65, 341-346, 2000.
- [32] Bhowal A., Datta S., "Studies on Transport Mechanism of Cr (VI) Extraction from an Acidic Solution Using Liquid Surfactant Membranes", *Journal of Membrane Science*, 188, 1-8, 2001.
- [33] Correia P.F.M.M., Carvalho J.M.R., "Recovery of 2-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Emulsion Liquid Membranes: Batch Experimental Studies and Modeling", *Journal of Membrane Science*, 179, 175-183, 2000.

- [34] Bhowal A., Datta S., "Facilitated Transport through Liquid Surfactant Membrane: Analysis of Breakage Model", *Journal of Membrane Science*, 135, 245-250, 1997.
- [35] Shere A.J., Cheung H.M., "Effect of Preparation Parameters on Leakage in Liquid Surfactant Membrane Systems", *Separation Science and Technology*, 23, 687-701, 1988.
- [36] Kasaini H., Nakashio F., Goto M., "Application of Emulsion Liquid Membranes to Recover Cobalt Ions from a Dual-Component Sulphate Solution Containing Nickel Ions", *Journal of Membrane Science*, 146, 159-168, 1998.
- [37] El-Said N., El-Sheref E., Borai E., "Modeling of Transport of Cs (137) by Emulsion Liquid Membrane (18C6) in Xylene Promoted by Ephedrine Hydrochloride in Stripping Phase", *Journal of Membrane Science*, 211, 183-191, 2003.
- [38] Ohtake T., Hano T., Takagi K., "Effects of Viscosity on Drop Diameter of W/O Emulsion Dispersed in a Stirred Tank", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 20, 5, 443-447, 1987.
- [39] Li Q., Liu Q., Li K. et.al., "Separation Study of Cadmium through an Emulsion Liquid Membrane", *Talanta*, 44, 657-662, 1997.
- [40] Turan N.A., Gürel L., Altaş L., Büyükgüngör H., "Emülsiyon Sıvı Membran Sistemi Organik Faz Bileşenlerinin Su Arıtımında KOİ Yüküne Etkisinin İncelenmesi", 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, Türkiye, Haziran, 2004, 553-558.
- [41] Way J.D., Ho W.S.W., "A Tribute to Norman N. Li", 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 1995, 11-15.
- [42] He D., Ma M., "Effect of Paraffin and Surfactant on Coupled Transport of Cadmium (II) Ions through Liquid Membranes", *Hydrometallurgy*, 56, 157-170, 2000.
- [43] Mendiguchia C., Moreno C., Vargas M.G., "Determination of Copper in Seawater Based On a Liquid Membrane Preconcentration System", *Analytica Chimica Acta*, 460, 35-40, 2002.
- [44] Yang X.J., Gu Z.M., Fane A.G., "Multicomponent Separations by a Combined Extraction/Electrostatic Pseudo-Liquid Membrane (II): Extraction and Group Separation of Rare Earths from Simulated Rare Earth Ore Leach Solutions", *Hydrometallurgy*, 53, 19-29, 1999.
- [45] Yang X.J., Gu Z.M., Fane A.G., "Multicomponent Separations by a Combined Extraction/Electrostatic Pseudo-Liquid Membrane (I): Separation of Al, La, Sm And Y", *Hydrometallurgy*, 49, 275-288, 1998.
- [46] Ho W.S.W., Wang B., Neumuller T.E. et.al., "Supported Liquid Membranes for Removal and Recovery of Metals from Wastewaters and Process Streams", *Environmental Progress*, 20, 2, 117-121, 2001.
- [47] Salaün M.C.F., Vaclair C., "Recovery of Chromique Ions from Aqueous Effluents by Liquid Membrane in Continuous Mode", *Desalination*, 144, 227-229, 2002.
- [48] Raghuraman B.J., Tirmizi N.P., Kim B-S. et.al., "Emulsion Liquid Membranes for Wastewater Treatment: Equilibrium Models for Lead-And-Cadmium-Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid Systems", *Environmental Science and Technology*, 29, 979-984, 1995.
- [49] Gürel L., Altaş L., Büyükgüngör H., "Removal of Lead from Wastewater Using Emulsion Liquid Membrane Technique", *Environmental Engineering Science*, 22/4, 411-420, 2005.
- [50] Kulkarni P.S., Mukhopadhyay S., Bellary M.P. et.al., "Studies on Membrane Stability and Recovery of Uranium (VI) from Aqueous Solutions Using a Liquid Emulsion Membrane Process", *Hydrometallurgy*, 64, 49-58, 2002.
- [51] Kulkarni P.S., Mahajani V.V., "Application of Liquid Emulsion Membrane (LEM) Process for Enrichment of Molybdenum from Aqueous Solutions", *Journal of Membrane Science*, 201, 123-135, 2002.
- [52] Wan Y.H., Wang X.D., Zhang X.J., "Treatment of High Concentration Phenolic Wastewater by Liquid Membrane with N_{503} as Mobile Carrier", *Journal of Membrane*

- Science, 135, 263-270, 1997.
- [53] Lee S.C., "Effect of Volume Ratio of Internal Aqueous Phase to Organic Membrane Phase (W/O Ratio) of Water-In-Oil Emulsion on Penicillin G Extraction by Emulsion Liquid Membrane", *Journal of Membrane Science*, 163, 193-201, 1999.
- [54] Luan J., Plaisier A., "Study on Treatment of Wastewater Containing Nitrophenol Compounds by Liquid Membrane Process", *Journal of Membrane Science*, 229, 235-239, 2004.
- [55] Kulkarni P.S., "Recovery of Uranium (VI) from Acidic Wastes Using Tri-n-octylphosphine oxide and Sodium Carbonate Based Liquid Membranes", *Chemical Engineering Journal*, 92, 209-214, 2003.
- [56] Kargari A., Kaghazchi T., Sohrabi M., et.al., "Batch Extraction of Gold (III) Ions from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membrane via Facilitated Carrier Transport", *Journal of Membrane Science*, 233, 1-10, 2004.
- [57] Datta S., Bhattacharya P.K., Verma N., "Removal of Aniline from Aqueous Solution in a Mixed Flow Reactor Using Emulsion Liquid Membrane", *Journal of Membrane Science*, 226, 185-201, 2003.
- [58] Sengupta B., Sengupta R., Subrahmanyam N., "Copper Extraction into Emulsion Liquid Membranes Using LIX 984 N-C", *Hydrometallurgy*, 81, 67-73, 2006.
- [59] Aydiner C., Kobya M., Demirbas E., "Cyanide Ions Transport from Aqueous Solutions by Using Quaternary Ammonium Salts through Bulk Liquid Membranes", *Desalination*, 180, 139-150, 2005.
- [60] Yang X.J., Fane A.G., Pin C., "Separation of Zirconium and Hafnium Using Hollow Fibers Part I. Supported Liquid Membranes", *Chemical Engineering Journal*, 88, 37-44, 2002.
- [61] Heckley P.S., Ibana D.C., "Extraction and Separation of Nickel and Cobalt by Electrostatic Pseudo Liquid Membrane", 2003 (5), 8-11, 2003.