

## KURITA İLE DAHA UZUN ÖMÜRLÜ MEMBRAN PROSESLERİ

Yazan: Dave Johnson (Kurita Europe GmbH, Almanya)

Çeviren: İpek Öztürk (Kurita Turkey Kimya A.Ş., Türkiye)

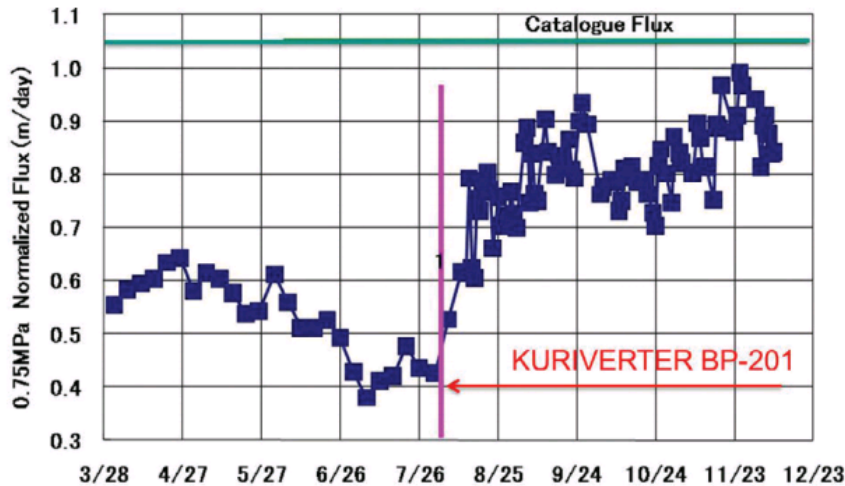
Bir çok endüstriyel işletmede kazan besleme suyu üretimi, su şartlandırma ve atık su geri kazanımı için membran prosesleri giderek yaygınlaşmakta ve çeşitli proseslere entegre edilmektedir. Su ve enerji açısından da tasarımlar ve buna paralel olarak da verimlilik hızla artmaktadır. Örneğin; besi suyu ısıtmasında solar havuzların kullanımı gibi tasarım değişiklikleri, enerji ihtiyacının %35 oranında azaltılmasını sağlamaktadır.<sup>1</sup> Membranların geliştirilmesi, enerji geri kazanımının ve pompalama veriminin artırılması, işletme maliyetlerinin her geçen yıl daha da azaltılmasına katkıda bulunmaktadır.

Ancak, tüm bu gelişmelere rağmen membran proseslerinde halen çeşitli kimyasal ve fiziksel sorunlarla karşılaşmaktadır. Yüksek geri kazanım oranları, tuzların konsantrasyonunu çözünürlük sınırlarının üstüne çıkararak birikinti ve kireç oluşumu riskini artırmaktadır. Yüksek akış hızları membranların birim yüzey alanı başına daha fazla su geçmesi anlamına gelmektedir, bu da membranların kirlenmesi ve tıkanması riskini artırmaktadır. Membranın içindeki ortam koşulları bakterilerin çoğalması için de idealdir, bakteri çoğalması ise yüksek biyolojik kirlilik riskini de beraberinde getirir. Yüksek geri kazanım, test edilmesi ve ön şartlandırma prosesleriyle temizlenmesi zor olan biyopolimerler gibi diğer kirlleticilerin etkisinin belirginleşmesine neden olur.

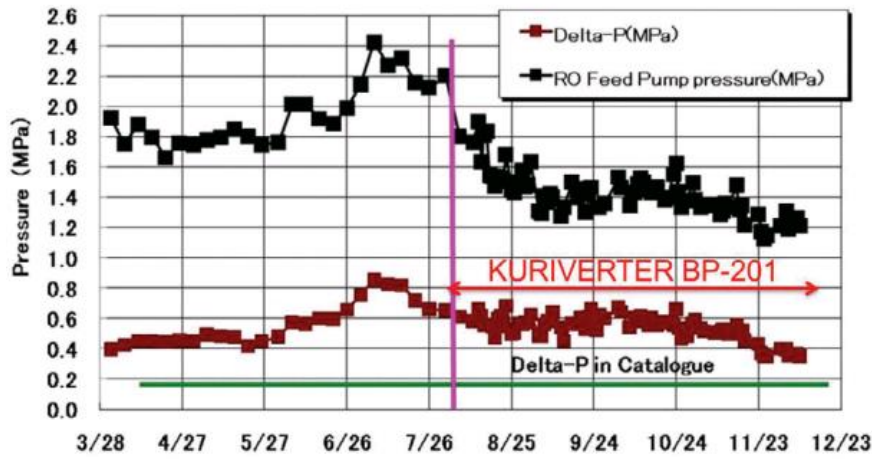
Tüm bu potansiyel koşulların ortaya çıkması verimliliğin azalmasına, tesis ömrünün kılmasına ve işletme maliyetlerinin yükselmesine neden olur.

### Sektörün İhtiyaçlarını Karşılamaya Yönelik Gelişmeler

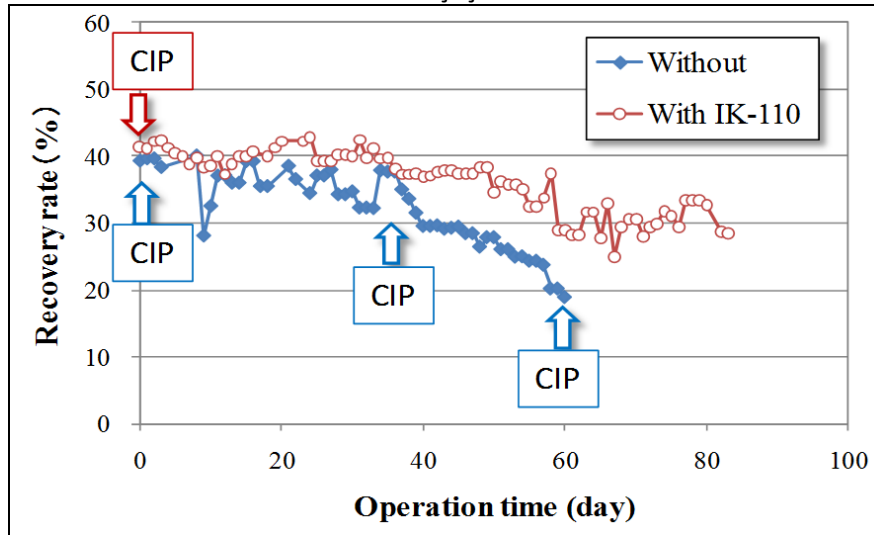
Japon Kurita Water Industries iştiraki olan Kurita Europe GmbH, araştırma ve geliştirme yatırımlarının büyük bir kısmını, şirketlerin membran proseslerinin toplam işletme maliyetini olumsuz etkileyecek ya da arttıracı sorunların çözümüne ayırmıştır. Bu teknik yazıda, temel yaklaşım ve her bir durumda uygulanan çözümler, vaka çalışmalarıyla açıklanmıştır.



Şekil 1. KURIVERTER™ BP 201 uygulanması sonrasında su akışındaki iyileşme



Şekil 2. KURIVERTER™ BP 201 uygulamasından sonra fark basıncı ve RO besi pompası basıncındaki düşüş.



Şekil 3. KuriverterIK-110 uygulama öncesi ve sonrası geri kazanım (recovery rate %) trendi

### Ön Şartlandırılarda Biyopolimerlerin Uzaklaştırılması

Biyopolimerler, ölü ve çürümüş biyolojik organizmaların artıklarıdır. İnorganik parçacıklar gibi biyopolimerler de membran yüzeylerinde birikip tıkanmaya yol açarlar ve ürün suyu miktarını korumak için basıncın artırılmasına buna bağlı olarak da enerji tüketiminin ve maliyetlerin yükselmesine neden olurlar.

Ancak elektrik yükü olan ve bu sayede koagülasyon veya flokülasyon gibi standart işlemlerle genellikle kolayca ayrılan inorganik parçacıkların aksine biyopolimerler nötrdür, dolayısıyla standart yöntemlerle ayrıştırılması zordur. KURİTA, geliştirmiş olduğu, biyopolimere yapışarak bu taneciklere elektrik yükü kazandıran koagülant ürün yelpazesi ile biyopolimerlerin standart flokülasyon prosesleriyle temizlenmesine olanak sağlamıştır.

Çin’de bulunan bir deniz suyu arıtma tesisinde KURIVERTER™ BP 201 biyopolimer koagülantı kullanılmaya başlandıktan çok kısa bir süre sonra besleme suyu Silt Yoğunluk Endeksinde (SDI) son derece hızlı ve belirgin bir düşüş elde edilmiş, bu da membrandaki su akışını iyileştirirken membrandaki fark basıncın ve pompalama basıncının düşmesini sağlamıştır.<sup>2</sup>

Şekil 1.’de SDI’nin azalmasıyla birlikte su akışını anında artmaya başlaması, Şekil 2.’de de fark basıncın ve pompalama basıncının düşüşü görülmektedir.

## **Membranlardaki Biyobirikintinin Giderilmesi**

Biyofilm oluşumu ve biyolojik kirlilik membran proseslerinin işleyişini son derece olumsuz etkilemektedir. Membran içindeki koşullar çoğu kez bakterilerin çoğalması için ideal şartlardır. Bakteriler üstel bir hızla çoğalır, su akışı hızlı bir şekilde düşer ve fark basınç artar. Bu durum sistemin durdurulmasını ve membranların kimyasal temizliğini gerektirmekte, bu da işletme maliyetlerini yükseltmektedir.

Membran içinde bakteri gelişimini kontrol etmek çok kolay değildir, çünkü oksitleyici biyositler membran yapısına da zarar verebilmekte ve böylece membranın yüksek miktarda tuz geçirmesine yol açmaktadır. Oksitleyici olmayan biyositlerin kullanımıysa işletme maliyetlerini önemli ölçüde artırmaktadır.

KURIVERTER™ IK 110 biyofilme nüfuz ederek biyofilmi membran yüzeyinden sıyırmak (*peel off*) için tasarlanmıştır, bu sıyırma sonrasında temiz bir yüzey açığa çıkar, akış ve fark basınç değerleri düzelir. KURIVERTER™ IK 110, kombine bir klor bileşiğidir, biyofilm merkezine ulaşmadan biyofilm yüzeyinde tükenmez (*burn off*), aksine biyofilme nüfuz eder ve biyofilmin yapışmasına engel olan bir ortam oluşturur, aynı zamanda membran malzemesi açısından herhangi bir risk yaratmaz.

KURIVERTER™ IK 110'un etkisine, deniz suyundan tatlı su elde edilen bir ters osmoz (SWRO) tesisi denemesinden örnek verilebilir. SWRO sisteminin 2 hattında (train) kireç önleyici ve standart sodyum metabisülfat (SMBS) kullanımına devam edilmiş, üçüncü sırasında ise ilave olarak KURIVERTER IK 110 uygulanmıştır. Şekil 3'te gösterilen sonuçlar, KURIVERTER™ IK 110 uygulaması yapılan hatta, üretimin kesilmemesi için düzenli olarak CIP temizlik yapılmasını gerektiren diğer hatlara göre çok daha az bir performans kaybı gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Geri kazanım oranı ve ürün suyu iletkenliğinde de eşzamanlı bir iyileşme görülmektedir.

**KURIVERTER IK 110 uygulaması biyokirliliklerin kontrol altına alınmasını ve tesisin uygulama yapılmayan hatlarına kıyasla üç kat daha uzun süre hiçbir müdahale gerektirmeden çalıştırılabilmesini sağlamıştır.**<sup>3</sup> Şekil 3'te her iki hattaki geri kazanım oranının zaman içindeki değişimi gösterilmiştir.

## **Oksidasyon Sonucu Hasar Görmüş Membranların Yenilenmesi (Rejuvenation)**

Daha önce de belirtildiği gibi, ters osmoz membranlarının içinde bakterilerin büyümesi ve çoğalması için çok uygun koşullar oluşmaktadır. Kontrol altına alınmayan bakteri üremesi hızla biyofilm oluşumuna yol açar, bu da membrandaki su akışını azaltarak, hem besleme hem de ürün suyu akış hızını etkiler. Durumun daha kötüye gitmesiyle beraber, ürün suyu akışını korumak için gerekli enerji tüketimi artar ve ürün suyu kalitesinin kabul edilemez bir noktaya gelmesi söz konusu olur ise tesisin durdurulması dahi gerekebilir.

Bakteri üremesinin kontrolünde en yaygın kullanılan ve düşük maliyetli yöntem membran ünitesinin SWRO giriş hattına veya ön şartlandırma bölümüne ya da her ikisine birden klor eklenmesidir. Klor ve diğer benzeri oksitleyiciler, poliamid membran yüzeyine temas etmeleri halinde membrana zarar vermekte ve zamanla membran yapısını bozmaktadır. Birçok membran üreticisi bu nedenle ürünlerinin stabilitesini "klor saati" (*Chlorine hours*) cinsinden ifade etmektedir.

Oksidasyon, membran yapı materyali içindeki amid bağlarının ayrılmasına ve buna bağlı olarak membranda deliklerin oluşmasına sebep olur, bu deliklerden geçen iyonlar ürün suyuna geçer. Bu olumsuzluk, ürün suyunun normalize edilmiş iletkenlik değerindeki artışla ve tuz itimindeki azalmayla kendini gösterir. Oksidasyon hasarı, membran otopsisinde X-ışını fotoelektron spektroskopisiyle (XPS) tespit edilebilir; bu inceleme, açığa çıkan karboksilat gruplarını ve atomlar arası değişme (substitution) sonucu artan klor seviyelerini gösterir. Bu proses geri dönüşüzdür ve ürün suyu kalitesinin bozulmasına yol açar, bu da sonuçta membranların zamanından önce değiştirilmesi gerekliliğini ortaya çıkarır.

Günümüzde, oksidasyona bağlı membran hasarını azaltmak amacıyla birçok membran ünitesinde SMBS gibi indirgeyici kimyasallar ya da aktif karbon tek tek veya kombine şekilde kullanılmaktadır. Bu işlemler aktif oksitleyicinin nihai besleme akımıyla membranlara gitme olasılığının azaltılmasına yardımcı olarak oksidasyon hasarı riskini düşürmektedir. Ancak, bu işlemler % 100 verimli değildir, zaman içinde az miktarda da olsa oksitleyici, membran ulaşır ve oksidasyon meydana gelir. Bazen, operasyonel kontroldeki sorunlar nedeniyle büyük miktarda oksitleyici membranlara ulaşır ve hızlı ve şiddetli bir şekilde oksidasyon hasarı yaratarak tesisi zor durumda bırakır ve doğru kalitede ürün suyu üretememesine neden olabilir. Her iki durumda da, bugün uygulanan çözüm membranların değiştirilmesidir. Bu değişimler zaman alıcı ve özellikle planlanan tarihten önce yapılması gerektiğinde masraflı işlemlerdir.

KURİTA, oksidasyon sonucu hasar görmüş membranların ömrünün uzatılmasını sağlayacak KURIVERTER™ RC çözümünü geliştirmiştir. KURIVERTER™ RC, membrandaki yıpranmaların kimyasal olarak giderildiği bir yenileme prosesidir; membranın tuz itimi kabiliyetini geri kazandırabilmekte ve hemen hemen yeni takılmış bir membranla aynı kalitede ürün suyu üretilebilmesini sağlamaktadır.

KURIVERTER™ RC'nin üç bileşeni vardır: RC 200, RC 300 ve RC 400. Bu üç bileşen de toz formunda olup, membran ünitesi ile birlikte monte edilen standart yerinde temizleme (CIP – Clean In Place) sistemi kullanılarak karıştırılıp, seyreltilebilmektedir. Sirkülasyona başlamadan önce homojen bir karışım elde edebilmek için CIP tankının üzerinde karıştırma ünitesi bulunması gereklidir, bunun dışında başka bir ekipman ihtiyacı bulunmamaktadır.

RC işleminin ön koşulu olarak membranların standart CIP sistemi ile temizlenmesi gereklidir. Membran üzerinde yoğun birikinti ve kireç birikimi olması halinde KURİTA tarafından daha özel bir temizleme işlemi tavsiye edilecektir. Membran yüzeylerinde yoğun kireç veya birikinti bulunması, RC 200'ün karboksilat gruplarıyla reaksiyona girmesini önleyecektir, bu da yenilenme (rejuvenation) işleminin etkisiz olmasına yol açabilir. RC işlemine başlamadan önce membran yüzeylerinin temiz olması şarttır.

Membranlar temizledikten sonra her bileşen sırayla çözülür ve belirtilen süre boyunca sistemde sirküle edilir. Her bir RC bileşeninin eklenmesinden önce yıkama işlemine gerek yoktur, ancak bazı durumlarda bir pH ayarlaması adımı gerekebilir.

### **Proses Teorisi**

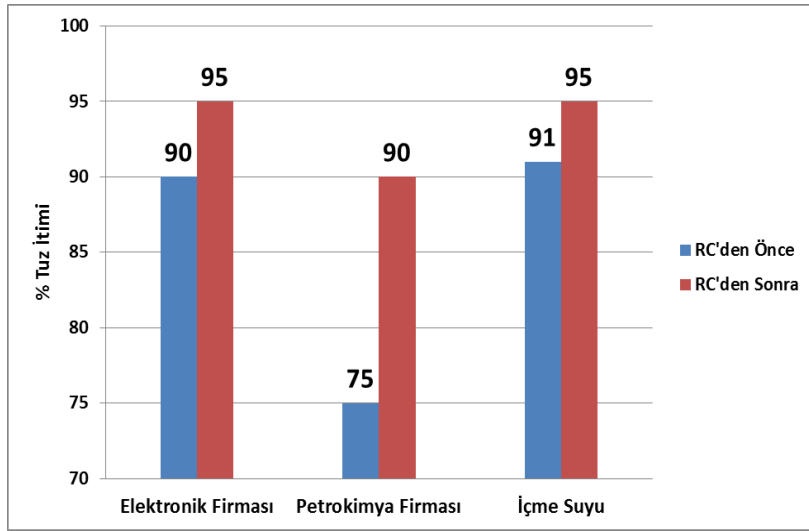
- Başlangıç Noktası: Poliamid membran yüzeyinin oksidasyonu deliklerin oluşmasına ve karboksilat gruplarının açığa çıkmasına yol açar.
- Aşama 1: RC 200 amin bileşiğinin eklenmesi; RC 200'deki amin grupları açığa çıkmış karboksilat gruplarıyla kimyasal bağ yapar.
- Aşama 2: RC 300 polifenol bileşiğinin eklenmesi; bu bileşik, amin bileşiklerine birkaç noktadan kimyasal olarak bağlanır ve delikleri kapatır (yama).
- Aşama 3: RC 400, polikasyonik bileşiğin eklenmesi, bu bileşik “yamalı” alanları stabilize eder ve korur.

### **Tesis Parametreleri Üzerindeki Etkiler**

CIP işlemi öncesinde, oksidasyon hasarı ve kireç ve birikinti oluşumu gibi sorunları bulunan membranlar zayıf bir akış performansı gösterir (kireç ve birikinti oluşumu etkisi ve düşük tuz itimi oranı).

**Tablo 1.** KURIVERTER™ RC Maliyeti ve İşletme Açısından Faydaları

| Membran Değişirme      |                                                                        | RC Teknolojisi                                        |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Fiili doğrudan maliyet | Maliyet faktörü %100                                                   | Maliyet faktörü <% 40                                 |
| Zamanlama              | Planlama gerektirir                                                    | Anında gerçekleştirilebilir                           |
| İşgücü                 | Tam bakım ekibi                                                        | Normal CIP Ekibi                                      |
| Üretim Kaybı           | Birkaç Gün                                                             | < 1 gün                                               |
| Risk                   | Sorun giderilene kadar geçen sürede yeni membranlar da zarar görebilir | RC, sorun giderilene kadar geçen sürede uygulanabilir |



**Şekil 4.** KURIVERTER RC uygulaması ile sağlanan tuz itimindeki iyileşme

CIP işlemiyle kireç ve birikinti oluşumlarının temizlenmesinden sonra oksidasyon hasarı tamamen açığa çıkar; bu da tuz itimi üzerinde daha olumsuz bir etki gösterir, besleme suyu membranın deliklerinden daha yüksek bir hızda, serbestçe akar.

KURIVERTER™ RC işleminden sonra membranın akış ve tuz itimi özellikleri hemen hemen yeni bir membranla aynı düzeye gelir, bu da KURIVERTER RC ile hasarlı kısımların yenilenmesinin su akışı üzerinde hiçbir olumsuz etki olmadan gerçekleştiğini gösterir. İşlemin, tesis parametrelerinden tuz itimi üzerindeki tipik etkileri Şekil 4'te görülmektedir.

KURIVERTER™ RC teknolojisinin, membran değiştirmeye kıyasla sağlayacağı maliyet avantajı, uygulamaya ve sistem tasarımına göre değişecektir. Dikkate alınması gereken noktalar Tablo 1.'de belirtilmiştir. <sup>4</sup>

## Sonuç

Membran proseslerinin kullanıldığı bir işletmedeki toplam maliyet, birbiriyle bağlantılı pek çok değişkene bağlıdır, ancak kurulumu tamamlanmış ve işletmeye alınmış bir tesiste ön şartlandırmanın optimize edilmesi, biyofilm oluşumunun önlenmesi, doğru kireç önleyicinin doğru dozda uygulanması, planlı CIP temizleme programları ve düzeltici eylemlerin aktif bir biçimde belirlenip uygulanması işletme maliyetlerini çarpıcı bir biçimde azaltırken tesisin de ömrünü uzatacaktır.

## Referanslar

- (1) Sustainable Reverse Osmosis Desalination - Sasan Moridpour B. Eng. School of Aerospace, Mechanical and Manufacturing Engineering, RMIT University, Australia, March 2014
- (2) New Fouling Index of Biopolymer for Reverse Osmosis Membrane System (Soluble Substance Fouling Factor) - RO chemical technology department, Chemicals division – Kurita Water Industries Ltd. – Japan IDAWC/TIAN13-134244
- (3) New Combined Chlorine Disinfection for Bio-fouling control - Katsumi Matsumoto, Tetsuya Aoki, Takanori Hirao, Katsurou Yoda, Akira Morita, Naohiro Nagai, Nozomu Ikuno, Keiji Uemura – IDAWC/DB09-069
- (4) Innovative Chemicals for Deteriorated RO Membranes - Taeko Nakamura, Takahiro Kawakatsu, Kunihiro Hayakawa, Katsumi Matsumoto, Yusuke Matoba, Kazuki Ishii – IDAWC15-Nakamura