



KAYNAK SUYUNUN DİYATOMİT KAPLAMALI MEMBRAN FİLTRELER İLE SÜZÜLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Osman ŞAN¹, Cem ÖZGÜR¹, Muhterem KOÇ², Tuba ERGÜLER¹, Ali İMARETLİ¹

¹Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya, osmansan@dumlupinar.edu.tr
cozgur@dumlupinar.edu.tr, tuba_erguler@hotmail.com.tr, imaretli@hotmail.com.tr

²Celal Bayar Üniversitesi, Turgutlu Meslek Yüksekokulu, Turgutlu, muhteremkoc_@hotmail.com.tr

Geliş Tarihi: 22.07.2010 Kabul Tarihi: 21.02.2011

ÖZET

Doğal diyatomit, yüksek yüzey alanına sahip olması sebebiyle membran filtre üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Su filtrasyonu amaçlı üretilen bu filtrelerin çalışma prensipleri derin-yatak olup filtreler zamanla tıkanmakta ve süzme işlemi durmaktadır. Son zamanlarda geri yıkama ile temizlenebilen ve uzun süreli süzme sağlayan filtrelerin üretilmesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, silika altlık üzerine zenginleştirilmiş diyatomit tozu kaplanarak üretilmiş membran filtre, Kütahya-Türkmendağı'ndan çıkan kaynak suyunun süzülmesinde test edilmiştir. Kaynak suyunda bulunan kil tanelerinin ortalama çapları 0.5 µm'dir. Süzme işlemleri 5 bar basınç altında yapılmış olup filtrasyon periyodik olarak uygulanmıştır. Burada süzme periyotları 5 dakika olup her süreç sonunda filtre geri yıkama ile temizlenmiştir. Bu testler ile filtrenin süzme kapasitesi ve süzülen suyun berraklığı belirlenmiştir. Membran filtre ile süzülen suyun bulanıklılığı 2 NTU değerinden 0.1 NTU değerine inmiştir. Aynı zamanda filtre yüksek süzme performansı sağlamakta olup her periyodik süreçte 0.16 m³/m² süzünü vermektedir.

Anahtar Kelimeler: Seramik filtre, Filtrasyon, Kaynak suyu

THE FILTERABILITY OF SPRING WATER WITH DIATOMITE MEMBRANE FILTER

ABSTRACT

The purified natural diatomite has high surface areas, and thus the material used for membrane fabrication is advantageously for water filtration. However, the diatomite membrane produced as deep-bed microstructures did not high performance where the pores of the diatomite were clogged by the filtered particles and thus the filtration rate was diminished. In membrane technology, the recent studies are focused on the multilayer fabrication where the filter easily cleanable by backflushing and thus produced long time usage. In this study, the diatomite filter was fabricated using purified diatomite as a coating material onto a silica substrate. Filtration testing of the present filter was performed on spring water (located in Kütahya-Türkmendağı) which contained clay particles being the mean particle sizes of at about 0.5 µm. The filtration response of the membrane filter was tested in periodic pressure filtration modes with the pressure of 5 bars. The feed water contained sub-micron particles with the turbidity of two nephelometric turbidity units (NTU). The filtration testing indicates superior filtrate clarity (0.1 NTU turbidity) and the periodic filtration proved high separation capacity as 0.16 m³/m².

Key Words: Ceramic filter, Filtration, Spring Water

1. GİRİŞ

Ticari olarak üretilen seramik membranlar en az iki tabakalı olarak yapılırlar ve bu tabakalardan biri altlık olup membran filtrenin temel yapısını oluşturur, bunun üzerine yapılan kaplama ise daha ince gözenekli olarak oluşturulur ve filtrenin süzme işlemi bu tabaka tarafından sağlanır. Filtrenin performansı da büyük oranda bu kaplama tabakası özellikleri ile belirlenir. Filtrenin gözenek boyutu küçüldükçe sağladığı süzümü daha berrak olmakta, gözenek boyutu daha dar bir dağılım gösterdiğinde ise filtre daha seçici süzme yapabilmektedir. Kaplama tabakasının bir diğer önemli özelliği de hidrofilik veya hidrofobik yüzeylere sahip olmasıdır. Filtreler yüksek hidrofilik özellikte üretildiklerinde yüksek kapilerite sağlarlar ve böylece süzme işleminde ilave bir basınç ortaya çıkarak filtrelerin süzme performansı artmaktadır. Filtrenin yüksek hidrofilik özellikte üretilmesinin başka avantajları da olmaktadır. Bu filtrelerin gözenek cidarlarında ince bir su filmi bulunur, dolayısıyla filtrenin tıkanması daha az olur, ayrıca tıkanan gözeneklerin açılması daha kolay gerçekleştirilebilmektedir.

Bugüne kadar kapiler filtrelerin üretimi hidrofilik özellikte polimerik veya seramik malzemeler veya seramik üzerinde ince film polimer kaplama şeklinde yapılmıştır. Seramik olarak üretilen kapiler filtrelerin son zamanlarda ucuz hammaddelerden ve basit seramik süreçler ile sağlanması ise şu şekilde olmaktadır. Doğal silika partikülleri ince boyuta öğütülmekte ve kurşun-borosilikat cam ve cam yapıcı diğer katkıları (kil, zeolit, feldspat, çinko oksit gibi) ile birlikte sinterlenmektedir. Sinterleme sürecinde cam ve cam yapıcı malzemeler eriyerek silika partiküllerinin yüzeyinde ince camsı film oluşturmakta ve böylece cam gözenekli kapiler filtreler ortaya çıkmaktadır [1-6]. Bu teknik kullanılarak üretilebilecek kapiler filtrelerin ortalama 2 µm gözenek çapında ve gözenek boyut dağılımlarının da oldukça geniş bir aralıkta (0.5-4 µm gibi) gerçekleştiği, dolayısıyla filtrelerin seçiciliğinin düşük olduğu görülmektedir. Diğer taraftan burada kullanılan partiküllerin boyutunun küçültülmesi daha seçici filtre üretimini gerçekleştirme noktasında başarılı değildir. Bunun sebebi; gözenek boyutu küçüldükçe camsı katkıları sebebiyle filtrelerde kapalı gözenek oluşumları görülmektedir. Burada birim alandaki gözenek sayısının azalması ise filtrelerin süzme performansını düşürmektedir.

Daha düşük gözenek çaplı bir kaplama tabakasının kapiler filtrelerin yüzeyinde oluşturulması filtrenin seçiciliğini arttıracak, ayrıca geri yıkama suyu uygulanarak filtrenin temizlenmesini de kolaylaştıracaktır. Diğer taraftan, bu kaplama tabakasının yüksek hidrofilik özellikte oluşturulması filtrenin kapiler özelliğini korumasını, hatta gözenek çapının azalmasıyla birlikte daha yüksek kapilerite sağlamasını sağlayacaktır. Bu amaçla mikron altı boyuta öğütülmüş kurşun-borosilikat tozları kullanılmıştır [7]. Kurşun-borosilikat düşük termal genleşmesi ile cam gözenekli kapiler filtrelerin yüzeyinde çatlaksız kaplama tabakası yapma imkanı sağlamaktadır. Ancak cam malzemelerin sinterlenme aralığının düşük olması sebebiyle burada yeterli açık gözenekliliğe sahip bir kaplama tabakası oluşturulamamıştır. Burada sinterleme sürecinde cam yapılı partiküller eriyerek toplanmakta ve kaplamadaki gözenek sayısını düşürmektedir.

Amorf veya kristal yapılı diğer silika tozlarının mikronaltı boyuta öğütülerek kapiler filtre yüzeyine kaplanması iki temel sorun ortaya çıkmaktadır: (i) filtrenin kaplama tabakasının daha düşük hidrofilik özellikte oluşması ve (ii) kaplama tabakasının sinterleme sürecinde çatlaması. Bilindiği gibi silika tozların termal genleşmeleri yüksektir, bu malzemeler sıcaklık uygulamalarında faz dönüşümlerine de uğradıklarından yapıda hacim değişikliği meydana gelmektedir ve böylece kaplama tabakasında çatlak oluşumu kaçınılmaz olmaktadır. Kristobalit fazındaki silika tozları oda sıcaklığında kararlı olarak üretildiğinde membran üretiminde kaplama tabakası amaçlı kullanılmaya potansiyelleri bulunmaktadır. Bilindiği gibi, beta-kristobalit silikanın termal genleşmesi en düşük olan polimorfudur. Bu malzemenin termal genleşmesi düşük olmakla birlikte meydana gelen genleşmenin doğrusal olması, bu malzemenin silika membran üretiminde kaplama tabakası olarak geniş kullanım alanı bulma şansını arttırmaktadır. Ayrıca, bu malzemenin kimyasal direncinin ve sertliğinin de yüksek olması membran teknolojisinde kullanımını daha avantajlı hale getirmektedir. Kimyasal direncin yüksek olması filtrasyon tabakasının özelliklerini uzun süre koruyarak filtrenin yüksek performansta kalmasını sağlayacaktır. Filtrenin kaplama tabakasının sertliğinin yüksek olması ise özellikle temizleme süreçlerinde önem taşımakta olup filtre yüzeyinden kekin bıçakla kazınarak alınması veya filtre yüzeyinin fırça ile temizlenmesinde avantaj sağlayacaktır.

Bu çalışmada, termal genleşmesi düşük beta-kristobalit seramik tozunun doğal silika hammaddelerinden olan diyatomit'ten üretilmesi ve kapiler seramik filtre yüzeyine kaplanması ve böylece süzme performansı yüksek kapiler filtre üretilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, filtrenin nano-boyutta kil içeren kaynak suyu filtrasyonunda başarı ile kullanılabilirliği gösterilerek malzemenin ticari potansiyeli ortaya çıkartılacaktır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Seramik Filtre Üretimi

Bu çalışmada üretilen membran filtre üç tabakalıdır. Filtrenin temel yapısını altlık, üzerinde gözenek boyutunun daha düşük olduğu bir ara tabaka ve son olarak da kararlı hale getirilmiş beta-kristobalit seramik tozundan yapılan ince gözenekli kaplama tabakası oluşturmaktadır. Filtrenin altlık üzerine kaplama yapılarak süzme performanslarının araştırılması daha önceki çalışmada yapılmış olup, burada daha yüksek süzme performansı olan filtre üretilmesi hedeflenmiş ve bu amaçla ilave bir kaplama tabakası oluşturulması planlanmıştır. Kaplama tabakası olarak termal genleşmesi düşürülmüş diyatomit tozu seçilmiştir.

Filtrenin altlığı kuvars, doğal zeolit (klinoptilolit), soda kireç camı ve kalsiyum karbonat karışımından oluşturulmuş olup kimyasal kompozisyon şu şekildedir: %93.50 SiO₂, %1.53 Al₂O₃, %0.57 MgO, %0.17 Fe₂O₃, %3.27 CaO, %0.52 K₂O, %1.1 Na₂O. Altlık üzerine yapılan kaplama ise kuvars, doğal zeolit (klinoptilolit) ve kurşun borosilikat frit karışımından meydana gelmektedir. Bu malzemenin kimyasal kompozisyonunda silika ve alümina daha ağırlıklı olarak bulunmaktadır: %86.86 SiO₂, %3.47 Al₂O₃, %5.28 PbO, %1.54 B₂O₃, %0.28 Na₂O, %0.71 MgO, %1.11 CaO ve %0.11 K₂O. Filtrenin son kaplama malzemesi olan diyatomit liç işlemi ile safsızlıklarından temizlenmiş ve beta-kristobalit formuna dönüştürülmüştür. Bu şekilde toz üretimi daha önce yapılmış olup [5, 8] burada beta-kristobalit tozu doğrudan kaplama malzemesi olarak kullanılacaktır. Liç edilmiş diyatomit'in termal kararlı hale getirildikten sonra elde edilen kimyasal kompozisyonu şu şekilde hesaplanmıştır: Si_{0,937}Al_{0,049}Ca_{0,024}Na_{0,005}K_{0,004}Mg_{0,008}Fe_{0,001}Ti_{0,003}O₂.

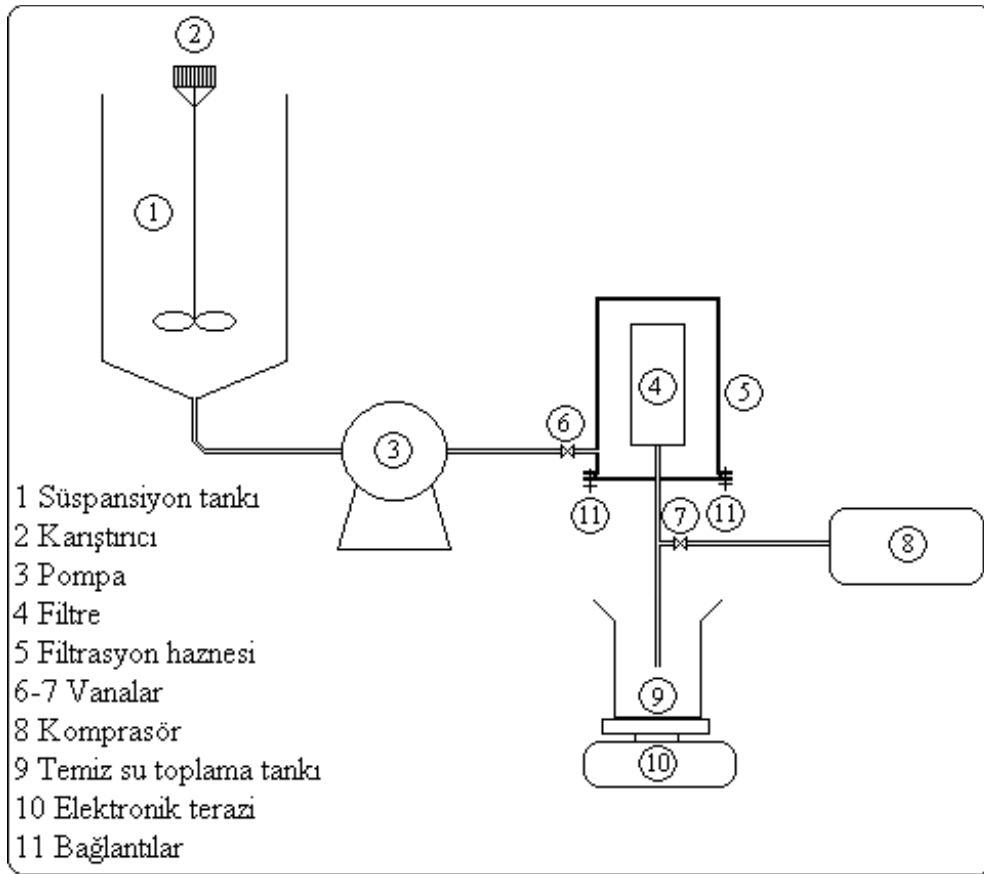
Filtre altlığı silindirik boru şekilli olup dış yüzey alanı 37.68 cm² dir. Kaplama tabakası ağırlıkça %0.1 katı içerecek şekilde hazırlanmış süspansiyondan 5 bar basınç altında filtrasyon tekniği ile yapılmıştır. Kaplama sonrası malzeme %60 nemli oda ortamında 24 saat bekletilmiş daha sonra etüvde 105°C sıcaklıkta 12 saat kurutulmuştur. Kaplama tabakası daha sonra 940°C sıcaklıkta 20 dakika sinterlenmiştir.

Kaynak suyunda bulunan katı partiküllerin tane boyutları (Malvern Zeta-Sizer Nano ZS cihazı) ve bu katı partiküllerin hangi fazlardan oluştuğu (Rigaku Miniflex powder diffractometer) saptanmıştır. Diyatomit filtrenin kırık yüzeyden mikro yapısı elektron mikroskop yardımıyla incelenmiştir (Zeiss EVO-50 EP).

2.2. Filtrasyon Deneylerinin Yapılması

Membran filtrenin süzme performans testleri ortalama tane boyutu 0.5 µm olan kaynak suyunun 5 bar basınç altında filtrasyonu ile yapılmış olup filtrasyon konvansiyonel ve periyodik olarak uygulanmıştır. Bu testler ile filtrenin süzme kapasitesi ve içme suyunun berraklığı belirlenmiştir. Kaynak suyunun bulanıklığı 2 NTU değerindedir. Suyun pH değeri 6.39 olarak ölçülmüştür.

Filtrasyon işlemlerinin yapıldığı deney düzeneği Şekil 1'de görülmektedir. Deney düzeneği su tankı, karıştırıcı, pompa, filtre ünitesi, hava tankı, valflar ve elektronik terazi gibi donanımlardan oluşmaktadır. Periyodik deneyler 5 dakika aralıklarla yapılmakta olup filtreden her defasında süzülen suyun bir miktarı ters akım olarak geçirilmekte ve böylece filtrenin temizlenmesi sağlanmaktadır. Filtrasyon deneylerinde süzülen suyun miktarı elektronik terazi ve bulanıklık değeri türbidimetre (Merck Turbiquant 1500 T) ile ölçülmüştür.

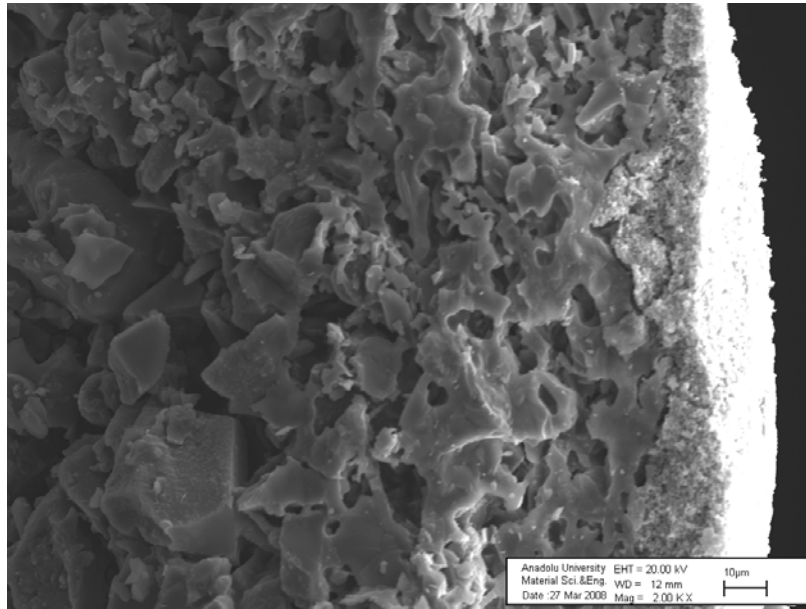


Şekil 1. Filtrasyon deney düzeneği.

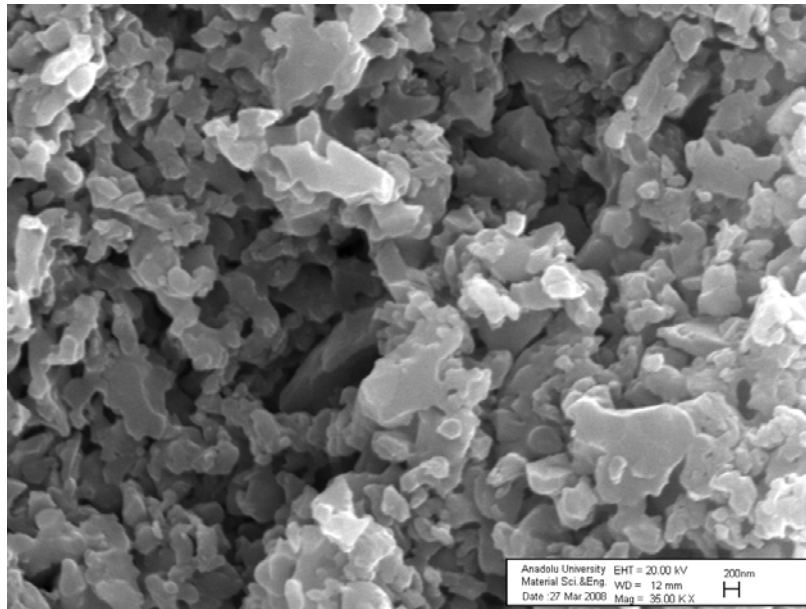
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Membran Filtrenin Mikroyapısı

Şekil 2’de kaplama yapılan membran filtrenin kırık yüzey elektron mikroskop (Zeiss EVO–50 EP) görüntüsü verilmiştir. Burada elde edilen kaplama tabakası kalınlığı 10-20 µm arasında değişmektedir. Kaplama tabakası kalınlığındaki değişme ara tabaka yüzey pürüzlülüğüne bağlı meydana gelmektedir. Şekil 3’de kaplama tabakası mikroyapısı daha ayrıntılı olarak görülmekte olup burada gözenekler ortalama 250 nanometre çapındadır ve filtre yüzeyi çatlaksız olarak üretilmiştir.



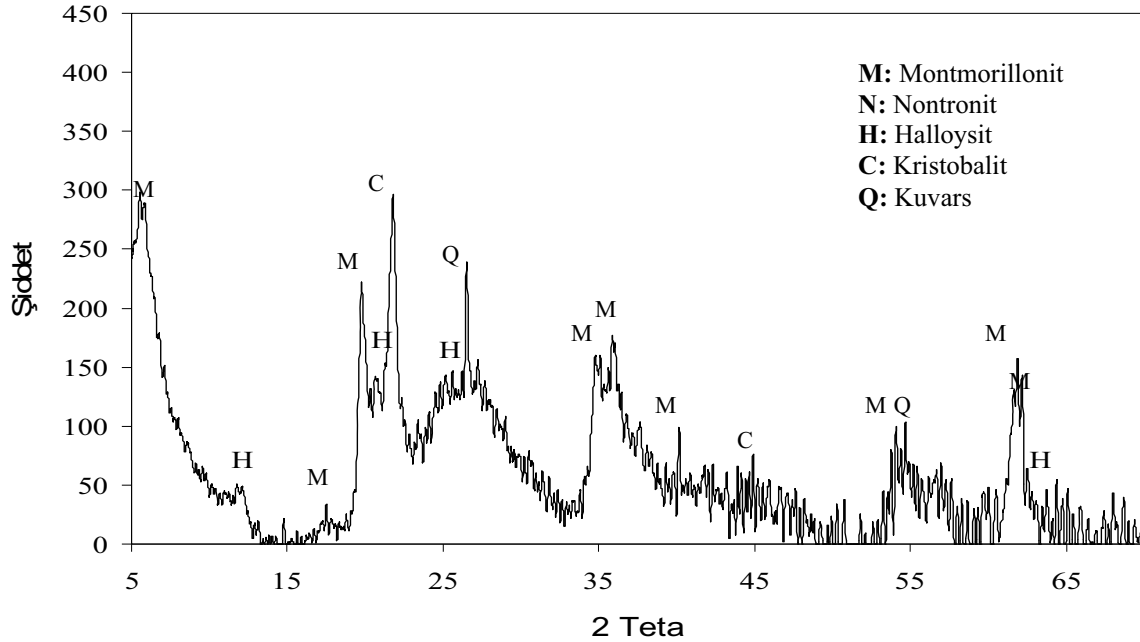
Şekil 2. Kaplama yapılan membran filtrenin kırık yüzey elektron mikroskop görüntüsü.



Şekil 3. Kaplama tabakası mikroyapısı.

3.2. Filtrasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi

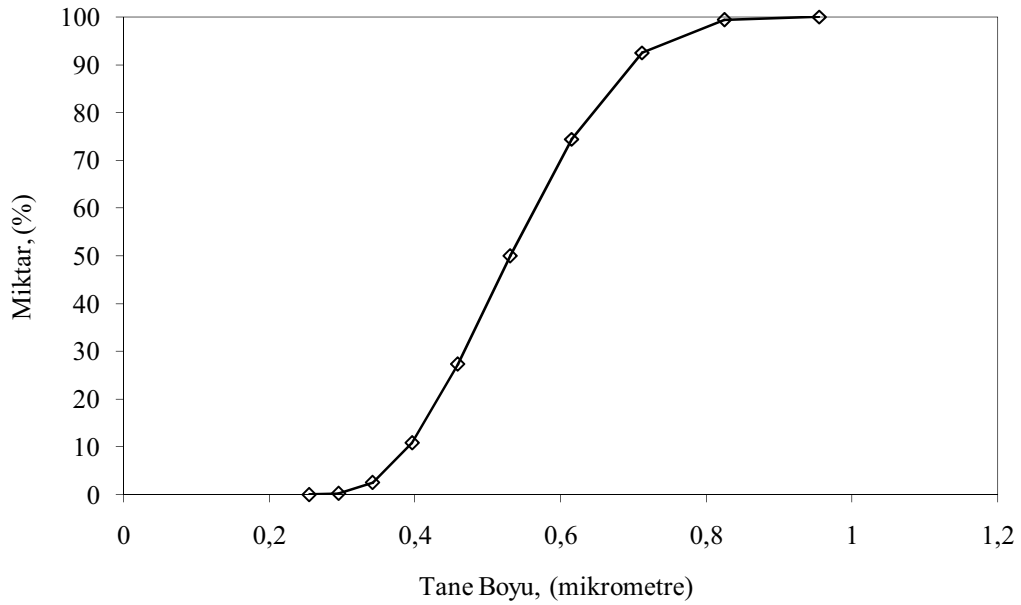
Bu çalışmada üretilen membran filtrenin performansını test etmek için kullanılan kaynak suyu Kütahya Belediyesi'ne ait olup, kaynak suyu filtre edilerek damacana suyu haline getirilmekte ve ticari olarak satılmaktadır. Burada ki partiküller başlıca kil gurubu mineralleri olup (bakınız Şekil 4) tane boyutları 1 µm altındadır (bakınız Şekil 5).



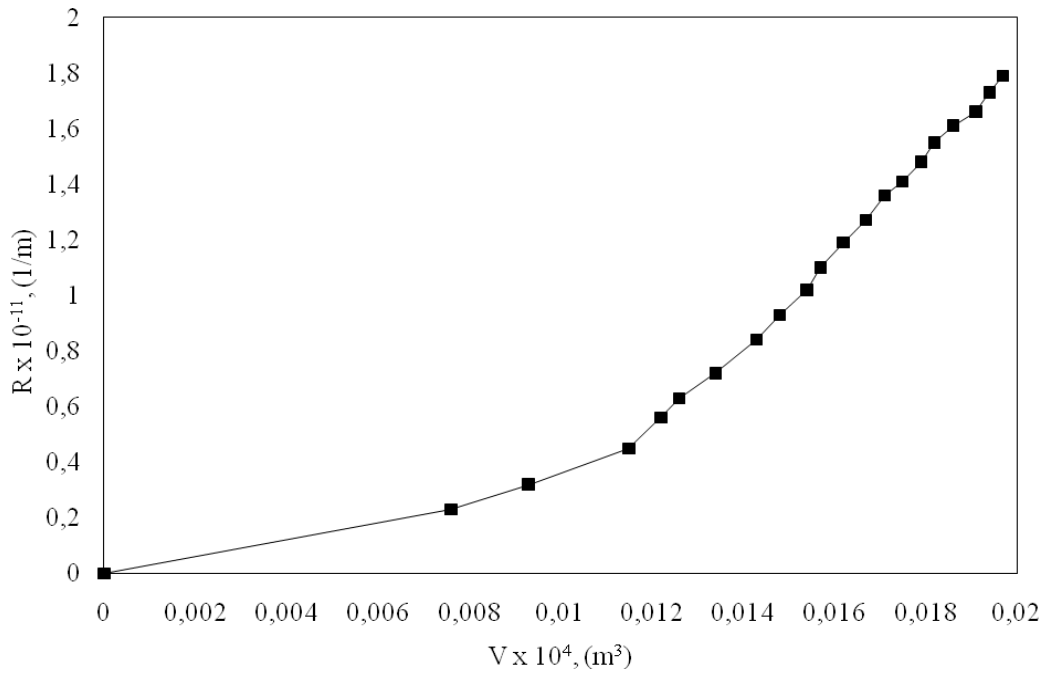
Şekil 4. Kaynak suyu katı partiküllerinin kristal fazları.

Bilindiği gibi mikron altı boyutta ve özellikle kil şeklindeki partiküllerin bulunduğu bir suyun filtrasyonu son derece zordur. Partiküller filtre gözeneklerinde sıkışarak gözenekleri geçirimsiz yapmaktadırlar, buradan ters akım yıkama ile gözeneklerin açılması da son derece zor olmaktadır. Filtre performansının bu tür bir su filtrasyonu ile test edilmesi daha önce yapılmış çalışmalarda elde edilen veriler ile karşılaştırma imkanı sağlamanın yanı sıra, süzülmesi zor sulara filtrenin başarılı bir şekilde kullanılabileceğini de ortaya koyacaktır.

Membran filtrenin filtrasyon direnci Darcys' denkleminde ($R = P / \mu q$) hesaplanmıştır. Burada P uygulanan filtrasyon basıncı değeri, q : filtrasyon debisi ve μ : suyun viskozitesidir. Şekil 6'da membran filtre ile yapılan konvansiyonel süzme işleminde filtrasyon direncinin süzülen su miktarına göre değişimi görülmektedir. Filtrasyon verilerinin bu grafik çerçevesinde değerlendirilmesinden şu sonuç ortaya çıkmaktadır; filtrasyon direnci ile süzme miktarı grafiği negatif bir direnç eksenini kesişimi vermektedir. Bu sonucun anlamı şudur: membran filtre süzme işlemi sürecinde tıkanmaktadır [5]. Burada elde edilen sonuç süzülen sudaki partikül boyutu ile kaplama tabakası gözenek boyutu karşılaştırıldığında (bakınız Şekil 3 ve Şekil 5) beklenen bir durumdur. Ancak bu tıkanmanın kaplama yapılmadan aynı şartlarda yapılan filtrasyon deneylerinde çok daha fazla olduğu görülmüştür [5]. Daha önceki sonuçlar ile burada elde edilen sonuç karşılaştırıldığında kaplama tabakasının gerçekte filtrenin başlangıç direncini artırmasına rağmen toplam süzme direncinin düşük olmasını sağladığını göstermektedir. Bu sonuç ayrıca şu bilgiyi de ortaya koymaktadır: filtreler süzmeye karşı dirençlerini büyük oranda tıkanmaya bağlı olarak gösterebilmektedirler.



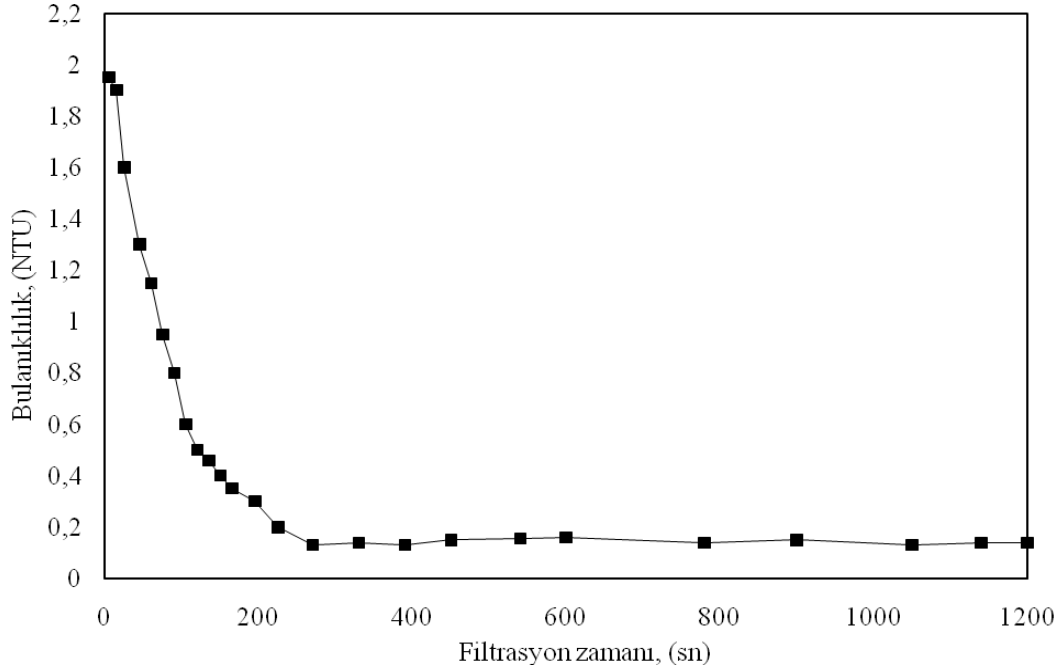
Şekil 5. Kaynak suyu partikül boyutu.



Şekil 6. Membran filtrenin filtrasyon direncinin süzüntü miktarı ile değişimi.

Şekil 7'de süzülen suyun bulanıklık değerlerinin filtrasyon zamanına göre değişimi görülmektedir. Filtrasyonun başlangıcından 300 saniye sonra süzülen suyun bulanıklık değeri 0.1 NTU gibi son derece düşük değere ulaşmış ve bu aşamadan sonra süzülen suların bulanıklık değerleri sabit kalmıştır. Filtrede bu aşamaya kadar tıkanmanın

devam ettiği ve daha sonra sabit kaldığı ve filtrasyon direncinin oluşan kek kalınlığı ile arttığı düşünülmektedir. Bu görüş Şekil 6'da filtrasyon direncinde 300 saniye sonrasında doğrusal artış görülmesi ile doğrulanmaktadır.

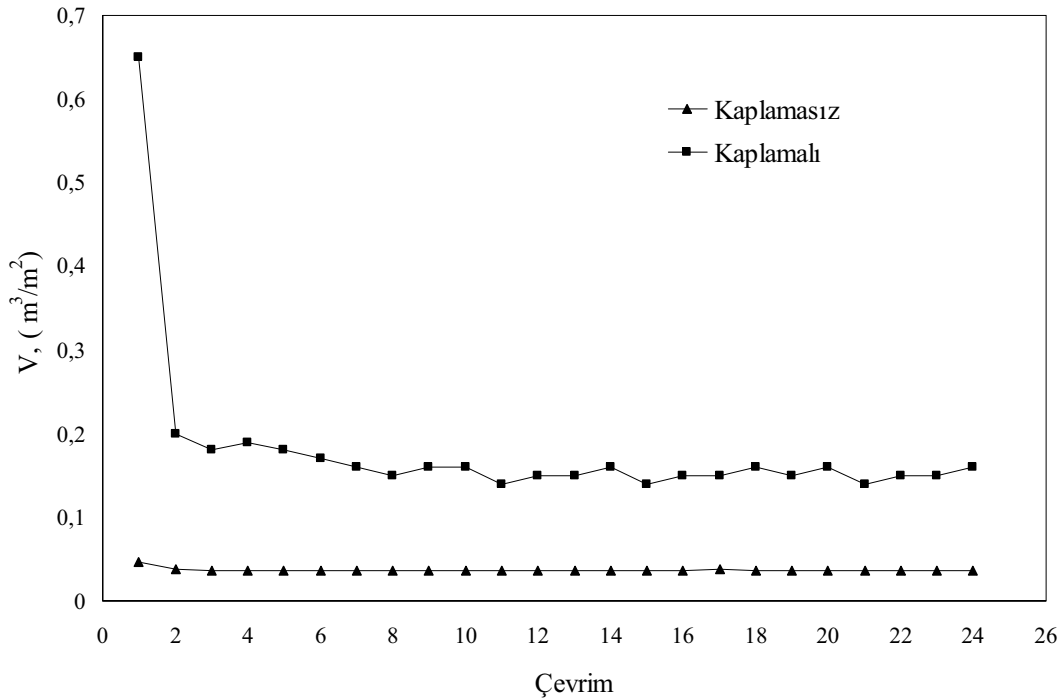


Şekil 7. Filtrasyon işleminde süzülen suyun bulanıklık değerinin zamana göre değişimi.

Membran filtre ile 5 dakikada bir 2 bar ile geri yıkama yapılarak süzme işlemi yapılmış ve buradan sağlanan süzüntü ile filtrenin süzme kapasitesi belirlenmiştir. Şekil 8'de her bir periyodik süreçte sağlanan süzüntü miktarları görülmektedir. Deney sonuçları her bir periyot'ta sabit bir filtrasyon kapasitesi sağlandığını göstermektedir, bunun anlamı filtre geri yıkama süreçlerinde temizlenmektedir. Ancak bu temizlenme tam olarak yapılamamaktadır. Burada geri yıkama ile başlangıç aşamasında sağlanan süzme kapasitesinin dörtte biri kadar bir kapasite ancak sağlanabilmiştir. Filtrenin belirli kirlenmeden sonra hemen hemen sabit bir süzme kapasitesi vermesi ise son derece önem taşımaktadır: filtre başlangıç aşamasında oluşan kirlilikten sonra belirli bir oranda yıkanabilmektedir ve bu oran diatomit kaplamalı filtrede çok daha yüksek olmaktadır. Burada sağlanan süzme kapasite $0.16 \text{ m}^3/\text{m}^2$ olmuştur. Diatomit kaplama yapılmadan filtrenin sağladığı süzüntü miktarı $0.037 \text{ m}^3/\text{m}^2$ gibi oldukça düşük bir değerde kalmıştır. Bu sonuç diatomit kaplamalı filtrenin süzme performansının ne kadar yüksek olduğunu ortaya koymaktadır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, diatomit doğal hammaddesinden sentezlenmiş beta-kristobalit seramik tozunu kapiler filtre yüzeyine kaplayarak nano-gözenekli süzme tabakası oluşturmak ve böylece kapiler filtrelerin süzme performanslarını arttırmak hedefi gerçekleştirilmiş olup, beta-kristobalit kaplamalı filtre kaplama yapılmayan filtreye göre süzme kapasitesini $0.037 \text{ m}^3/\text{m}^2$ değerinden $0.16 \text{ m}^3/\text{m}^2$ değerine çıkarmıştır. Diatomit kaplama ile süzme kapasitesinde sağlanan artış oranı kaplama yapılmayan filtreye göre 4 katı civarından daha fazla olmuştur. Ayrıca kaplama yapılmayan filtreden sağlanan süzüntünün bulanıklık değeri 0.2 NTU iken yeni filtre bu değeri 0.1 NTU yapmıştır. Burada su süzme kalitesinde sağlanan iyileşme daha sağlıklı su üretme imkanı vermesinin yanı sıra damacana suyunda raf ömrünü arttırması yönüyle de ayrıca önem taşımaktadır.



Şekil 8. Periyodik filtrasyonda diyatomit kaplamalı ve kaplamasız filtre ile sağlanan süzme kapasiteleri.

KAYNAKLAR

- [1] O. Şan and Ç. Hoşten, "Filtration testing of a ceramic capillary filter produced from a high-silica glaze", *Minerals Engineering* 15, 553-556 (2002).
- [2] O. Şan, "Microstructural Characterization of Capillary Filter Produced from a High Silica-Containing Glaze", *Materials Letters*, 57, 2189-2192 (2003).
- [3] O. Şan and C. Özgür, "Dewatering Testing of a Ceramic Capillary Filter Produced from a High Silica-Containing Glaze", *Key Engineering Materials, Euro Ceramics VIII*, Vol. 264-268, pp. 2223-2226 (2004).
- [4] O. Şan and S. Yener, "Capillary Filters Produced from a Quartz-Natural Zeolite-Lead Borosilicate Frit", *Industrial Ceramic*, 25, 3, 183-186 (2005).
- [5] O. Şan and C. Özgür, "Fabrication of glassy ceramic membrane filters for filtration of spring water with clogging phenomena", *Journal of Membrane Science*, 305, 1-2, 169-175 (2007).
- [6] C. Özgür and O. Şan, "Slip cast forming of multilayer ceramic filter by fine particles migration", *Ceramic International*, 34 1935-1939 (2008).
- [7] O. Şan, C. Özgür and C. Karagüzel, "Preparation of High Performance Capillary Ceramic Filter Using Frit Glass Powder", *J.G. Heinrich and C. Aneziric, Proc. 10th ECerS Conf., Göller Verlag, Baden-Baden*, 2116-2121 (2007).
- [8] O. Şan and C. Özgür, "Preparation of a stabilized β -cristobalite ceramic from diatomite", *Journal of Alloys and Compounds*, 484, 920-923 (2009).

