



KÜTLE AKTARIMININ MEMBRAN SİSTEMLERİNDEKİ ROLÜ THE ROLE OF MASS TRANSFER IN MEMBRANE SYSTEMS

Levent GÜREL^{1*}, Hanife BÜYÜKGÜNGÖR²

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.
lgurel@pau.edu.tr

²Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye.
hbuyukg@omu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 25.06.2014, Kabul Tarihi/Accepted: 02.10.2014

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2014.96977

Derleme Makalesi/Review Article

Öz

Membranlar, son yıllarda oldukça popüler arıtım sistemleri arasında ön planda yer almaktadır. İçme suyu arıtımı, atıksu arıtımı ve deniz suyundan içme suyu eldesi gibi birçok alanda membranların kullanımı yaygınlaşmıştır. Özellikle membranların atıksuların arıtımı konusunda klasik sistemlere karşı olan üstünlükleri ve gün geçtikçe düşüş gösteren membran materyali maliyetleri, bu sistemlerin tercih edilebilir seçenekler arasına girmesini sağlamıştır. Membranların oldukça farklı türleri bulunmaktadır. Bunlar arasında mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) en fazla ilgi çeken proseslerdir. Membran proseslerde en önemli hususlardan biri, membrandan geçen ve membranda tutulan bileşen miktarlarıdır. Burada kütle aktarımı kavramı ortaya çıkmaktadır. Kütle aktarımı, arıtım sistemlerinin projelendirilmesinde ve verimlilik hesaplarının yapılmasında oldukça büyük önem taşıyan bir olaydır. Membranlarda gerçekleşen kütle aktarımının incelenmesi, yukarıda söz edilen konulara ek olarak, farklı membran tiplerinin karşılaştırılması açısından da önem taşımaktadır. Bu derleme makalesi kapsamında, membranlar ile ilgili genel bilgilere, membranların türlerine, kullanım alanlarına ve modül tasarımlarına yer verilmiş, kütle aktarımı kavramı incelenmiş ve membran arıtım sistemlerinde gerçekleşen kütle aktarımı işlemleri değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Membran prosesler, Kütle aktarımı, Su arıtımı

Abstract

Membranes are situated in the foreground among the considerably popular treatment systems in the last years. The use of membranes has become widespread in many fields such as drinking water treatment, wastewater treatment and obtaining drinking water from sea water. The predominance of membranes against the classical systems regarding the wastewater treatment, and the decreasing cost of membrane materials each day provided these systems to enter among the preferable options. There are considerably different types of membranes. Microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) are the processes drawing most attention. One of the most important considerations in membrane processes is the amount of constituents passing from the membrane and rejecting by the membrane. Mass transfer concept arises in this place. Mass transfer is a critically important case used in the design of treatment systems and the estimation of efficiency. In addition to the points mentioned above, investigation of mass transfer occurring in membranes is important in comparing of different membrane types. In this review article, general information about the membranes, membrane types, uses of membranes and module designs are given, concept of mass transfer is viewed and the mass transfer processes realizing in these treatment systems are assessed.

Keywords: Membrane processes, Mass transfer, Water treatment

1 Giriş

Günümüzde, popüler arıtım teknolojileri arasında yer almaya başlayan membran prosesler özellikle birçok alanda kirleticileri başarıyla buldukları sucul ortamlardan gidermektedir. Bu teknoloji, günümüzde kullanılan birçok fiziksel ve kimyasal arıtım ünitelerine bir alternatif olarak gözükmektedir. Özellikle su ortamlarındaki kirleticilerin giderilmesi ve geri kazanılmasında çok yüksek verimler sunmaları, bu prosesleri gelecekte de üstün arıtım teknolojileri arasında tutacaktır. Böylesine verimli olan bu proseslerin giderim verimliliklerini değerlendirmek ve çeşitli kirleticilere bu teknolojiyi uygulamak açısından literatürde birçok çalışma bulunmaktadır [1]-[4].

Deniz suyundan tuzun uzaklaştırılması [5] ve konsantr edilmesi [6], sertliğe neden olan iyonların sudan giderilmesi [7], nitrat iyonunun uzaklaştırılması [8], toplam organik karbon [9] ve dezenfeksiyon yan ürünlerinin giderimi [10], değerli metallerin atıksulardan giderimi [11] ve geri kazanımı, biyolojik arıtımda çıkış suyunun kalitesinin artırılması [12] ve ek ünite ihtiyacının giderilmesi gibi çok çeşitli alanlarda membran prosesler üstün başarılar ortaya koymaktadırlar.

Su ve atıksu arıtımında kullanılan membranlar, bazı fiziksel veya kimyasal bileşenlerin diğer bileşenlere nazaran daha kolayca geçmesini sağlayan materyallerdir. Bu materyaller seçici geçirgenliğe sahiptir. Bu nedenle, bazı bileşenler membrandan geçerken (oluşan ürün süzüntü olarak ifade edilir), diğer bileşenlerin geçişi mümkün olmaz (bunlar ise kalıntı olarak ifade edilir). Seçicilik, membranın gözenek boyutuna bağlıdır. Mikrofiltrasyon (MF) işleminde kullanılan kaba membranlar, partikül özellikli maddeleri geçirmezler. Ters osmoz (RO) işleminde kullanılan en yüksek seçiciliğe sahip olan membranlar ise tek değerlikli iyonların (Na⁺, Cl⁻) geçişine izin vermezler. Bu tip iyonların hidrolik çapı 1 nm'nin altındadır, bu da RO membranlarının gözenek çapının çok küçük olmasından ileri gelmektedir. Membran prosesler söz konusu olduğunda 4 ana membran ayırma prosesi akla gelmektedir. Bunlar ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyondur [13].

Membranlar çok farklı tarzlarda farklı amaçlarla kullanılabilirler. Özellikle membran materyalinin türüne göre katı veya sıvı olarak ifade edilebilmektedirler [14],[15]. Bu nedenle, farklı membran türlerinde farklı şekillerde gerçekleşen bu kütle taşınım olaylarının ifade

edilmesi de oldukça büyük önem taşımaktadır. Özellikle, bir membran prosesin tasarımında, arıtım verimliliğinin değerlendirilmesinde, arıtım süresinin belirlenmesinde kütle aktarımı olayının yeri çok iyi bir şekilde anlaşılmalıdır.

Bu çalışmada, öncelikle membran prosesler ve kütle aktarımıyla ilgili genel bilgiler üzerinde durulacak ve daha sonrasında membran proseslerde söz konusu olan kütle aktarımından örneklerle bahsedilecektir.

2 Membran Prosesler

Membran prosesler, birbirine karışabilir nitelikteki iki fazı birbirinden ayıran üçüncü bir fazdan oluşan sistemlerdir. Membran, iki karışabilir faz arasında bir ara yüzey olarak görev yapar [16].

Genelde katı membranlarda, membranın bir tarafından arıtılacak olan su sisteme girer ve membrandan geçebilen kısım süzüntü akımı olarak sistemi terk eder. Membrandan geçemeyen kısım ise konsantre akım olarak sistemden uzaklaştırılır. Sıvı membranlarda ise arıtılacak olan su membrandan geçemezken, arıtılması istenen kirleticiler membrandan difüze olarak konsantre edildikleri faza geçerler [17].

2.1 Membran Türleri ve Kullanım Alanları

Arıtım işlemlerinde kullanılan çeşitli membran proses tipleri Tablo 1'de verilmektedir. Su ve atıksu arıtımında kullanım alanı bulan membran türleri basınç ile çalışan tiplerdir. Bunlar, boşluk büyüklüklerine bağlı olarak yukarıda da bahsedildiği üzere ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) membranları olarak gruplandırılmaktadır [18].

Su ve atıksu arıtımında kullanılan membran proseslerin gözenek boyutuna göre tutma özellikleri de değişiklik göstermektedir. RO membranları 0.01 µm ve altındaki tüm kirleticileri tutar. Burada, özellikle moleküler ve iyonik türler dikkat çekmektedir. Metal iyonları, sucul tuzlar, şeker gibi maddeler tutulur. NF membranları ise 0.001-0.01 µm arasında kalan partikül boyutuna sahip olan maddeleri geçirmez. Bunlara örnek olarak, proteinler, virüsler, koloidal silika verilebilir. UF membranları 0.005-0.1 µm arasındaki partikül boyutlu maddeleri giderir. MF ise diğer membran türleri içerisinde en kaba özellikli olan membran türüdür. Bu membran tipi 0.05-5 µm civarındaki partikül boyutuna sahip maddeleri geçirmez. MF tarafından tutulan partiküller arasında bakteriler, killer, proteinler, asbest fiberleri, hümitik asitler bulunmaktadır [19],[20].

2.2 Membran Modüllerinin Tasarımı

Membran proseslerle yapılan arıtım ve kütle aktarımı çalışmalarında çok farklı tiplerde modüller kullanılmaktadır. Bu modüller arasında plakalı ve çerçevesiz membran modülü, spiral sarımlı membran modülü, tüp şeklindeki membran modülü ve boşluklu fiber membran modülü sayılabilir. Aşağıda en çok kullanılan bu dört membran modülü açıklanmıştır.

2.2.1 Plakalı ve Çerçevesiz Membran Modülü

Plakalı ve çerçevesiz membran modülleri, ayırıcılara ve/veya destek plakalarına sahip olan dikdörtgen şeklinde veya dairesel düz levha şeklindeki membranlardan oluşmaktadır. Modüller elektrodiyaliz demetleri şeklinde basınç sızdırmaz özellikle olabildiği gibi, kasetler şeklinde de tasarlanabilmektedirler. Kasetler, membran parçalarının birbirinden bağımsız olarak yerleştirilmesini veya sökülmesini olanaklı kılmaktadır. Bu

durum, modülün kısmen sökülmesine olan gereksinimi ortadan kaldırır [21].

Plakalı ve çerçevesiz modüller, genelde elektrodiyaliz, pervaporasyon sistemlerinde kullanılmakta olup, RO ve UF uygulamalarında ise daha kısıtlı bir kullanıma sahiptir. Bu ters osmoz ünitelerine bir örnek Şekil 1'de gösterilmektedir. Plakalı ve çerçevesiz modüller, membranın hem süzüntü hem de besleme kısımlarında iyi bir akış kontrolü sağlamakta, ancak çok sayıdaki ara levha ve contalar modül masraflarını yükseltmektedir. Besleme çözeltisi, dizilerdeki her bir plakaya yönlendirilmektedir. Süzüntü membran zarfına girmekte ve merkezi süzüntü toplama kanalından geçerek toplanmaktadır [22].

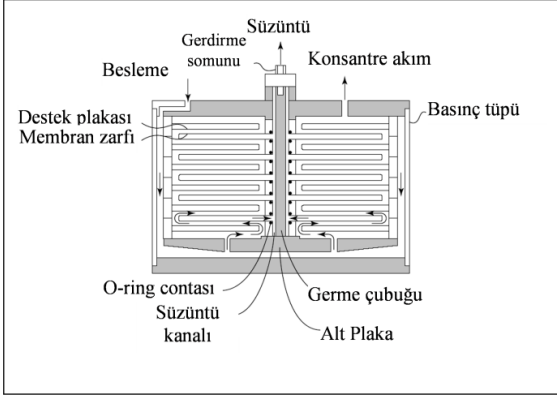
Tablo 1: Arıtım işlemlerinde kullanılan çeşitli membran prosesler ve kullanım amaçları [16],[23].

Membran Prosesler	Kullanım Amaçları	Referans
Diyaliz	Kandan toksik maddelerin giderimi	[24],[25]
Elektrodiyaliz	Tuz giderimi, aminoasitlerin ayrılması, sülfürik asit ve sodyum hidroksit üretimi	[26],[27], [28]
Ters Osmoz (RO)	Deniz suyundan içme suyu eldesi, su yumuşatma, nitrat, renk, toplam organik karbon (TOK), ve trihalometan (THM) giderimi	[29],[30]
Mikrofiltrasyon (MF)	Askıda katı madde (AKM) giderimi, biyolojik arıtım	[31],[32]
Ultrafiltrasyon (UF)	Virüsler ve kolloid partiküller, biyolojik arıtım	[33],[34]
Nanofiltrasyon (NF)	Renk giderimi, su yumuşatma	[35],[36]
Gaz Yayılımı	Hidrojen geri kazanımı, oksijen azot ayırımı, karbondioksit geri kazanımı, biyogaz işleme	[37]
Pervaporasyon	Sudan organiklerin giderimi, sıvı organiklerden suyun uzaklaştırılması	[38],[39]
Sıvı Membran	Özel kirletici türlerinin giderimi (Cu, Pb, Zn, fenol, siyanür vb.)	[40],[17], [41]

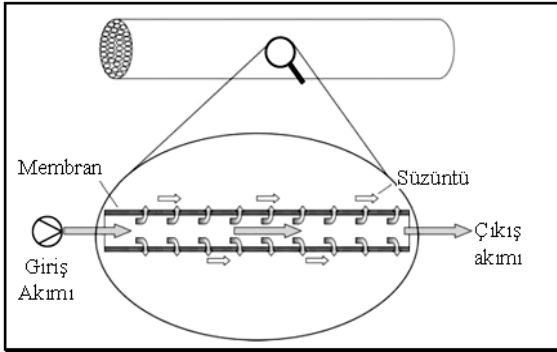
2.2.2 Tüp Şeklindeki Membran Modülü

Bu membran modülü tipinde, tüp şekline sahip olan birkaç membran bir kap içerisine yerleştirilir. Örneğin, Nitto NTR-1500-P18A modülünde birbirine seri olarak bağlı 18 tüp kullanılmıştır. Tüp şeklindeki membranlarda, besleme çözeltisi tüp içerisinden akar ve süzüntü tüpün iç kısmından dış kısmına doğru geçiş yaparak süzüntü çıkış kısmından membran modülünü terk eder. Besleme çözeltisinin membran tüpünün dış kısmından verildiği ve süzüntünün dolayısıyla tüpün iç kısmından geçtiği tüp şeklindeki membran modülleri de bulunmaktadır. Bu modül tipine ait bir örnek Şekil 2'de

verilmektedir. Tüp şeklindeki modüllerin ana özellikleri arasında şunlar yer almaktadır. Modül, besleme sıvısının basit ön arıtmadan geçirilmesinin ardından kullanılabilir. Yüksek besleme akış hızları sağlanarak, membran kirlenmesi en aza indirilebilir. Kirlenmiş membran yüzeyleri kolayca yıkanabilir. Membranın değiştirilmesi kolaydır. Bu modüllerin etkili alanı fazladır [42]. Membran alanı/modül boşluk oranı küçüktür. Arıtılan sıvı miktarı başına düşen enerji tüketimi yüksektir [43].



Şekil 1: Plakalı ve çerçevesi membran modülü [22].



Şekil 2: Tüp ekindeki membran modülü [44].

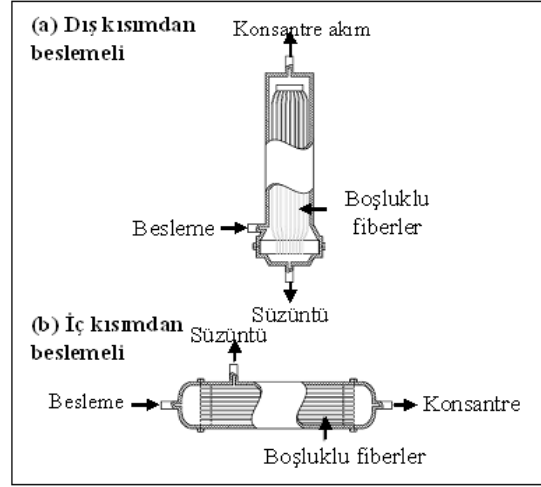
2.2.3 Boşluklu Fiber Membran Modülü

Bu modül tipi, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları için en yaygın kullanılan konfigürasyondur. Boşluklu fiberlerin çapı 0.5-1.5 mm (5 mm'den daha düşük) olup, bir modül içerisine binlerce boşluklu fiber paketlenmektedir. Boşluklu fiber membranların temizlenmesinde, otomatik olarak gerçekleştirilebilen geri yıkama kullanılabilir. Geri yıkama, süzöntü suyu akış yönünün değiştirilmesi ile gerçekleştirilmekte ve böylelikle membran yüzeyinde kek tabakası oluşumuna neden olan birikmiş partiküller temizlenmektedir.

Boşluklu fiber modüller iki farklı akış modunda işletilebilmektedir. Bunlar, akışın fiberlerin dış kısmından iç kısmına gerçekleştiği dış kısımdan beslemeli mod ve akışın fiberlerin iç kısmından dış kısmına gerçekleştiği iç kısımdan beslemeli moddur [45].

Boşluklu fiber membranlara ait şematik bir gösterim Şekil 3'te verilmektedir. Bu modüller, düşük pompalama gücü, çok yüksek paketleme yoğunluğu ve konsantre akımda oldukça yüksek konsantrasyonlara ulaşılması açısından bir takım avantajlara sahiptirler. Dezavantajları arasında ise, fiberlerin kırılabilirlikleri ve askıda katı maddelere karşı hassasiyetleri sayılabilir. Lümen kısmından beslemeli modüllerde, tüm fiberlerin çaplarının ve geçirimsizliklerinin hemen hemen aynı

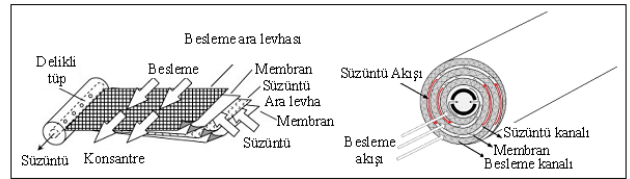
olması gerekmektedir. Fiberler arasında bulunan %10'luk farklar bile modül performansında büyük farklılıklara neden olabilmektedir [22].



Şekil 3: İki farklı boşluklu fiber membran tipi. (a): Dış kısımdan beslemeli, (b): İç (lümen) kısımdan beslemeli [22].

2.2.4 Spiral Sarımlı Membran Modülü

Bu membran modül konfigürasyonu, ters osmozla tuzsuzlaştırma işleminde yaygın kullanılan dizayndır. Bu konfigürasyon, yüksek spesifik yüzey alanı, kolay ölçek artırımı işlemi, birbirleriyle değişebilirlik, düşük değiştirme maliyetleri gibi avantajlar sunar ve daha da önemlisi ise en uygun maliyetli modül konfigürasyonu olma özelliğine sahiptir. Spiral sarımlı konfigürasyon yıllar önce geliştirilmiş olmasına rağmen, yapım materyallerinin yanı sıra, ara levhaların, besleme kanallarının ve kapların boyutlarında yapılan düzeltmeler, modül tasarımı ve akışkan taşınım özellikleri arasındaki bağlantıyı en iyi duruma getirmiştir. Dolayısıyla, kirlenme ve basınç kaybı gibi işletme problemleri azalmıştır [46]. Spiral sarımlı membran modüllerine ait bir örnek Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 4: Spiral sarımlı membran modülü [47],[48].

2.3 Membran Proseslerin İşletimi

Herhangi bir membran prosesinin temel unsurları, toplam süzöntü akısı üzerine çeşitli parametrelerin etkisi ile ilişkilidir. Bu parametrelerin arasında membran direnci, birim membran alanı başına düşen işletimsel sürücü kuvvet, membran-sıvı ara yüzeyindeki hidrodinamik şartlar, membran yüzeyinin kirlenmesi ve ardından temizlenmesi sayılabilir [13].

Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen madde miktarı olarak tanımlanmaktadır. Akı, direk olarak sürücü kuvvet ve membranın toplam hidrolik direnci ile ilişkilidir. Membran uygulamalarında sürücü kuvvetler değişken olabilmekte birlikte, genelde katı membranlarla su ve atıksu arıtımında basınç ön plana çıkmaktadır. Sıvı membranlarda ise sürücü kuvvet, konsantrasyon farklılığıdır [49].

Membranlarda direnç R ve geçirgenlik L_p birbiriyle ters orantılıdır. Direnç aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$R = \frac{\Delta P}{\eta \cdot J} \quad (1)$$

Burada, η dinamik viskoziteyi (kg/m.s) ve ΔP ise (Pa) basınç farkını ifade etmektedir. Permeabilite ise membran akısının basınç farkına olan oranı olarak ifade edilir ve bu ifade bazı durumlarda viskozite üzerine etkisi olan sıcaklık için doğrulanır [13].

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} \quad (2)$$

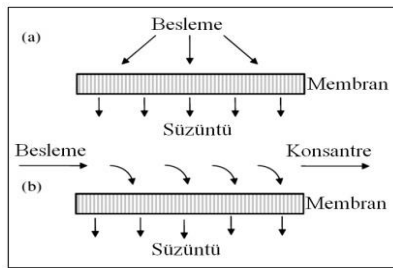
Burada, J hacimsel filtrat akısı ve ΔP transmembran basınç sürücü kuvvettir. L_p ise hidrolik permeabilitedir [50].

2.3.1 Kör-Uç (Dead-End) ve Çapraz Akışlı İşletim

Membran proseslerdeki işletim tiplerini ikiye ayırmak mümkündür. Bunlar, çapraz akışlı ve kör-uç işletim tipleri olarak adlandırılmaktadır. Bu iki işletim modu, Şekil 5'te gösterilmektedir. Çapraz akışlı modda, filtre edilecek olan akışkan, membran yüzeyine paralel olarak akar [51] ve basınç farkı nedeniyle membrandan geçerek süzülür. Bu işletim modunun avantajı, filtre keki oluşumunu azaltmasıdır. Filtre keki oluşumu bu işletim modunda düşük seviyelerde kalır [52].

Kör-uç filtrasyon modunda, su direk olarak membranın tüm yüzeyine bir taraftan beslenir ve suyun içerisinde bulunan ve membranın gözenek boyutundan büyük olan maddeler yüzeyde giderek büyüyen bir kek tabakası oluşturur. Kör-uç filtrasyon modunda kalıntı (retentate) akışı söz konusu değildir. Bu kalın kek tabakasının oluşumunu engellemek ve yüksek akı hızlarını sürdürmek için, akışkan sık sık karıştırılarak membran üzerinde türbülans oluşumu sağlanır [53].

Hem çapraz akış, hem de kör-uç işletim modlarında ortaya çıkan kirlenme problemi, önemli kısıtlamalara neden olmaktadır. Bununla birlikte, çapraz akış modundaki yüzeysel akış yukarıda da bahsedildiği üzere kirlenmenin azalmasına ve daha makul akı değerlerinin elde edilmesini sağlamaktadır [54].

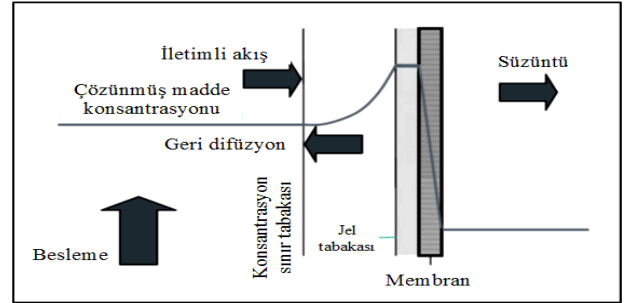


Şekil 5: Membranlarda iki işletim modu, a): Kör-uç, b): Çapraz akış [52].

2.3.2 Konsantrasyon Polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu, çözülmüş maddenin bir konsantrasyon sınır tabakası veya sıvı film içindeki membran-çözelti ara yüzeyinde birikmeye olan eğilimini tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Konsantrasyon polarizasyonu Şekil 6'da gösterilmektedir. Sıvı hızı membran yüzeyinde sıfır olması gerektiğinden, bu tabaka neredeyse durgun sıvı içerir. Bu, tabakada gerçekleşen taşınım modunun sadece difüzyon olduğu anlamına gelmektedir. Membrandan geçemeyen materyaller, membrana yakın olan bölgede

birikirler, konsantrasyonlarında artış meydana gelir ve bu artış artan akı değerleri ile katlanarak artan bir hızda gerçekleşir. Sınır tabakanın kalınlığı, diğer taraftan tümüyle sistem hidrodinamikleri ile belirlenir. Türbülans düzenlendiği zaman kalınlıkta azalma meydana gelir. Basınç sürücülü prosesler için, akının artırılması, ara yüzeydeki çözülmüş madde birikimini artırır; bunun artışı konsantrasyon farkını yükseltir; bu da difüzyonu hızlandırır. Normal kararlı haldeki işletme koşulları altında, su ve bileşenlerinin membrana doğru, membran boyunca ve membrandan uzağa taşınmasını sağlayan kuvvetler arasında bir denge bulunur. Bu denge, konsantrasyon polarizasyonu tarafından belirlenir. Konsantrasyon polarizasyonu, ayrıca membran-çözelti ara yüzeyindeki etkin ozmotik basıncı yükseltir. Bu durumda, işletme için gerekli olan transmembran basıncında da artış meydana gelir. Bu nedenle, türbülansı artırarak ve/veya konsantrasyon polarizasyonunun başladığı akıdan daha düşük bir değerde sistemi işleterek, konsantrasyon polarizasyonunu kontrol altında tutmak önem taşımaktadır [21].



Şekil 6: Konsantrasyon polarizasyonu [21].

3 Kütle Aktarımı

Kütle aktarımı işlemleri bir maddenin bir ortamdan diğerine aktarılması ile tanımlanmaktadır. Örnek olarak, su bir havuzdan bu havuz üzerinde dolaşan hava akışına doğru buharlaştığı zaman, su buharı molekülleri hava akışının esas bölümüne yüzeydeki hava ortamından geçerek difüzyonla aktarılır. Kütle aktarımı, bir konsantrasyon farkının veya değişiminin bir sonucu olarak ortaya çıkar ve difüze olan madde yüksek konsantrasyonda bulunduğu bölgeden daha düşük konsantrasyonda yer aldığı bölgeye aktarılır.

3.1 Kütle Aktarımı İşlemlerinin Sınıflandırılması

3.1.1 Birbirine Karışmayan İki Fazın Doğrudan Teması

Genel olarak, birbirine karışmayan fazlar gaz-gaz, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-sıvı, sıvı-katı veya katı-katı şeklinde ifade edilebilir. Bu sınıfa giren kütle aktarımı işlemleri arasında; damıtma [55], gaz absorpsiyonu [56], desorpsiyon veya sıyırma [57], nemlendirme ve nem alma [58], adsorpsiyon [59] ve sıvı ekstraksiyonu [60] yer almaktadır.

3.1.2 Bir Membran Tarafından Ayrılan Fazlar

Membranlar, uygulanacak olan ayırma prosesinin yapısına göre farklı şekillerde işletilebilmektedir. Genelde, iki karışabilir fazın birbirine karışmasını engellemek amacıyla kullanılırlar [61]. Aynı zamanda, alışlagelmiş hidrodinamik akışı engeller ve maddelerin hareketi bu membranlar içerisinde difüzyon ile gerçekleşir. Membranlar seçici bir şekilde bir maddenin diğer maddelerden ayrılmasını ve maddelerin membranın bir tarafından diğer bir tarafına kontrollü bir şekilde geçmesine olanak sağlar.

Gaz-Gaz. Gaz halindeki difüzyonda kullanılan membranlar mikro gözeneklidir. Farklı moleküler ağırlıklara sahip olan bileşenleri içeren bir gaz karışımı böyle bir zarla temas ettirilirse, gazın birçok bileşeni moleküler ağırlıklarına bağlı olarak farklı hızlarda gözeneklerden geçer. Bunun sonucu olarak, membranın her iki tarafında da farklı bileşimler mevcut olur ve karışımdan bir takım bileşenler böylelikle ayrılır. Permeasyonda membran gözenekli değildir ve membrandan geçen gaz öncelikle membranda çözünür ve daha sonrasında difüze olur. Bu durumda ayrılma, bileşenlerin çözünürlükleri arasındaki farka bağlıdır. Böylelikle, helyum doğal gazdan selüloz asetat membranı kullanılarak seçici permeasyonla ayrılabilir [62].

Gaz-Sıvı. Bu tip ayırım işlemleri permeasyon ile gerçekleşir. Burada örnek olarak, alkol ve su içeren bir çözelti uygun bir gözeneksiz membran ile temas ettirilir. Burada alkol tercihli olarak çözünmektedir. Membranda çözünen alkol, membrandan geçtikten sonra diğer tarafta buharlaşır. Bahsi geçen işlem pervaporasyon olarak tanımlanmakta olup, bu işlemde bir sıvı ve gaz faz arasında bir bariyer tabakası (membran) yerleştirilmekte ve bariyerden gaz kısmına doğru seçici bir şekilde kütle transferi meydana gelmektedir. Farklı türler membrandan geçerek farklı hızlarda nüfuz ettikleri için, besleme akımında düşük konsantrasyondaki bir madde, yayılma kısmında yüksek derecede zenginleştirilebilmektedir [16].

Sıvı-Sıvı. Bu kısımda dikkate değer ayırma prosesleri arasında diyaliz, elektrodializ, ters osmoz gibi çeşitli membran prosesler yer almaktadır.

Diyaliz, konsantre ve süzüntü arasındaki kimyasal potansiyel farklılığı nedeniyle oluşan sürücü kuvvet ile moleküllerin mikro gözenekli membrandan geçerek taşındığı bir prosestir. Eğer konsantre ve süzüntü sadece konsantrasyonları nedeniyle farklılık gösteriyorsa, bu durumda çözülmüş madde konsantrasyon farklılığı sürücü kuvveti tanımlamak için kullanılır. Diyalizin en yaygın uygulaması, kandan metabolik atıkların giderildiği hemodiyalizdir. Ayrıca, çeşitli atık çözeltilerinden asitlerin geri kazanımında, diyaliz prosesinde iyon değiştirici membranların kullanımı da söz konusudur [63].

Elektrodializ, yarı geçirgen bir membran kullanılarak ve bir elektrik alanı uygulanarak iyonların seyreltik çözeltilerden konsantre çözeltiler içerisine aktarılması işlemidir. Bu proses, geleneksel olarak çözeltilerden iyonları gidermek için kullanılmakla birlikte, en sıklıkla tuzlu suların tuzsuzlaştırılmasında uygulama alanı bulmaktadır [64].

Ters osmoz hem su arıtımında hem de tuzsuzlaştırma uygulamalarında dünya çapında kabul görmektedir. Bu yöntem basınç-sürüclü bir proses olup, burada besleme suyunda mevcut olan çözülmüş madde bileşenlerinin, yarı geçirgen bir membran tarafından ayrılması söz konusudur. Ters osmoz prosesinde membranın çözülmüş maddeleri geçirmemesi, boyut dışlanması, yük dışlanması ve çözülmüş madde, çözücü ve membran arasındaki fiziksel-kimyasal etkileşimler nedeniyle. Proses verimliliği, işletme parametrelerine, membran ve besleme suyu özelliklerine bağlıdır. Ticari olarak mevcut olan en yaygın modüller, spiral sarımlı ve boşluklu fiber olanlardır [65].

3.1.3 Karışabilir Fazların Direk Olarak Temas Ettirilmesi

Bu kategorideki işlemler, ender durumlar haricinde genellikle endüstriyel olarak uygulama alanı bulamamaktadır. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir; bu kategoride gerçekleştirilen

işlemlerde akışkan karıştırılmamakta, bu nedenle konsantrasyon farklarının sürekliliği korunmamakta, bu durumda da kütle transferi çok verimli gerçekleşmemektedir. Bu sınıfa giren işlemler arasında termal difüzyon, sıyırma (sweep) difüzyonu ve atmoliz sayılabilir.

Termal Difüzyon. İki sıvı veya gaz karışımındaki bir sıcaklık farklılığı konsantrasyon farklılığına yol açtığında, termal difüzyon olayı meydana gelir ve bileşenlerden biri bu esnada sıcak duvarda konsantre edilirken, diğer bileşen ise soğuk duvar kenarında konsantre hale gelir. Azeotropolar, izomerler ve izotoplar gibi karışımların alışlageldik metotlarla ayrılması, zor hatta imkansız olup, termal difüzyonla etkili bir şekilde ayrılabilirler [66].

Sıyırma (sweep) Difüzyonu. Yoğunlaştırılabilir bir gaz (su buharı gibi) gaz karışımına difüze olursa, tercihen karışımdaki bileşenlerden birini taşıyacaktır. Bu ayırım işlemine sıyırma difüzyonu denir.

Atmoliz: Konsantrasyonların farklı olduğu gaz faz içerisindeki iki bölge, geniş boşluklara sahip olan bir elek ile ayrılırsa, bu işlem atmoliz olarak adlandırılmaktadır.

3.1.4 Yüzey Olayının Kullanılması

Bir sıvı içerisinde çözüldüğünde yüzey gerilimi düşürülmüş bir çözeltilerin oluşmasını sağlayan maddelerin, çözeltide sıvı yüzeyinde konsantre olduğu bilinmektedir. Bir çözelti içerisine havayı kabarcıklandırarak vermek suretiyle büyük yüzeye sahip olan bir köpük oluşturularak ve daha sonrasında köpük toplanarak çözülmüş madde konsantre edilebilir. Bu yolla örneğin deterjanlar sudan ayrılabilir. Bu işlem köpük ayırma olarak bilinmektedir [67].

3.2 Fick'in Birinci Difüzyon Yasası

Kütle aktarımında, bir maddenin difüzyonla olan aktarım akısının o maddenin konsantrasyon değişimi ile orantılı olduğu ifade edilebilir. Orantı katsayısı olarak da difüzyon katsayısı tanımlanır. Bu Fick'in 1. difüzyon yasasıdır.

$$J_i = -D_{ik} \frac{dc_i}{dy} \quad (3)$$

Burada, J_i i bileşeninin aktarım hızını, $\frac{dc_i}{dy}$ i bileşeninin konsantrasyon değişimini, D_{ik} ise i bileşeninin karışım içindeki difüzyon katsayısını ifade etmektedir [68]-[71].

3.2.1 Difüzyon ve Difüzyon Katsayısı

Difüzyon, moleküllerin geliş güzel bir şekilde hareket etmeleri neticesinde ortaya çıkan yer değiştirme olayıdır. Difüzyon olayı, sıvı, katı ve gazlarda ortaya çıkar. Difüzyonda temel prensip, maddenin konsantrasyonunun yüksek olduğu yerden daha düşük konsantrasyona sahip olduğu yere geçmesidir [72]-[74].

Sıvılarda difüzyon katsayılarının hesaplanmasında, teorik modeller pek başarılı değildir. Bundan dolayı, literatürde bir çok ampirik korelasyonlar önerilmiştir. Bunlardan en uygun olanı *Wilke-Chang* denklemdir [75]. Bunun haricinde *Tyn-Calus*, *Hayduk-Minhas* [76], *Othmer-Thaker*, *Cullinen* [77], *Scheibel*, *Reddy ve Lusia* korelasyonları da difüzyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılmaktadır [78]. Aşağıda *Wilke-Chang* denkleminin verilmektedir.

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T \sqrt{\Psi_B M_B}}{\mu_A V_A^{0.6}} \quad (4)$$

Burada, D_{AB} seyreltik çözeltilerde difüzyon katsayısını (m^2/s), M_B çözücünün moleküler ağırlığını ($kg/kmol$), T mutlak sıcaklığı (K), V_A çözünen maddenin normal kaynama sıcaklığındaki molar hacmini ($m^3/kmol$), μ çözeltinin viskozitesini (cp) ve Ψ_B çözücü B için birleşme parametresini göstermektedir. Bazı çözücüler için birleşme parametresi değerleri Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2: Birleşme parametresi değerleri [72].

Çözücü B	Ψ_B
Su	2.6
Metanol	1.9
Etanol	1.5
Benzen, Heptan, Diğer assosiyasyon olmayan çözücüler	1.0

3.2.2 Gözenekli Katlar İçinde Difüzyon

Katlar içindeki difüzyon incelenirken, moleküler difüzyonun yanı sıra Knudsen difüzyonunu ve yüzey difüzyonunu da dikkate almak gerekebilir.

Şekil 7'de, gözenekli katlar içinde gerçekleşen farklı difüzyon tipleri görülmektedir. Moleküllerin ortalama serbest yol uzunluğu gözeneklerin çapından daha küçükse, moleküller gözenek duvarlarının varlığını hissetmeden moleküler difüzyon ile, azalan konsantrasyon yönünde katı içinde hareket edeceklerdir. Gözeneklerin boyutu moleküllerin ortalama serbest yolundan daha küçük olduğunda meydana gelen difüzyon Knudsen difüzyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu durumda, moleküller diğer moleküllere kıyasla çok daha sıkça gözenek duvarları ile çarpışır. Böylelikle, düşük moleküler ağırlıklı olanlar, daha ağır olanlara kıyasla daha hızlıca difüze olurlar. Düşük basınçlarda 100 nm'den daha küçük gözenek boyutları için, Knudsen difüzyonu hakim taşınım mekanizmasıdır [79]. Bunlara ek olarak, gözenek yüzeyinde bir noktaya tutunan bir molekül, yüzeyi tekrar terk etmeden yüzey üzerinde azalan konsantrasyon yönünde kayabilir. Buna da *yüzey difüzyonu* denmektedir [80]. Uygulamaların çoğunda yüzey difüzyonu önemli ölçülerde gerçekleşmediğinden, moleküler ve Knudsen difüzyonlarının yanında ihmal edilebilir.

Gözeneklerin düz ve silindirik yapıda oldukları varsayımı yapılırsa, Knudsen difüzyon katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$D_{A,Kn} = 97r \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Burada, T sıcaklık (K), r ortalama gözenek yarıçapı (m), M_A "A" bileşenin moleküler ağırlığı, $D_{A,Kn}$ ise Knudsen difüzyon katsayısıdır (m^2/s).

Silindirik yapıda olduğu varsayılan bir gözenek uzunluğunun " L " olduğu kabul edilirse;

$$\frac{V_p}{S} = \frac{\pi r^2 L}{2\pi r L} = \frac{r}{2} \quad (6)$$

Burada, V_p katının spesifik (özgül) gözenek hacmini (m^3/kg), S spesifik gözenek yüzey alanını (m^2/kg) ifade eder.

Ortalama gözenek yarıçapı;

$$r = \frac{V_p}{S/2} \quad (7)$$

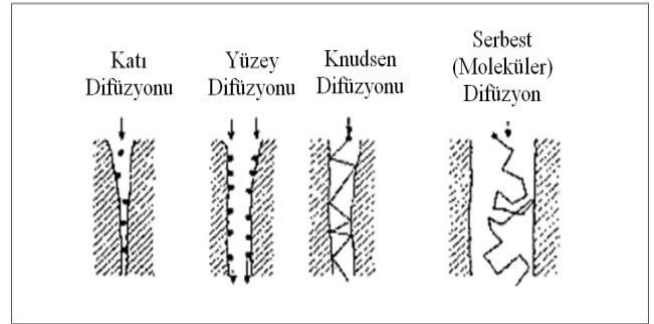
$$V_p = \frac{1}{\rho_p} \varepsilon = \frac{\varepsilon}{\rho_p} \quad (8)$$

Burada, ε gözeneklilik, ρ_p partikül yoğunluğudur (kg/m^3).

Böylece,

$$r = \frac{2\varepsilon}{S \rho_p} \quad (9)$$

eşitliğinden, şayet kullanılan partiküle ait spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik biliniyorsa ortalama yarı çap bulunup, Eşitlik (5)'ten Knudsen difüzyon katsayısı hesaplanabilir.



Şekil 7: Gözenekli katı içinde difüzyon [81].

Gözenekli katlar içinde difüzyon katsayısı hesaplanırken bir düzeltme yapmak gerekir. Bu da, gözeneklerin Şekil 4'te, varsayıldığı gibi düz silindir şeklinde değil de, gerçekte bükümlü bir yapıya sahip olduklarından. Bu husus, katı partikülü karakterize eden bir bükümlülük faktörü (τ) tanımlayarak dikkate alınabilir. Ayrıca partikülün gözenekliliğini de göz önüne alarak, partikül için etkin difüzyon katsayıları aşağıdaki gibi tanımlanabilir [69].

Etkin Knudsen difüzyon katsayısı;

$$D_{A,Kn,e} = D_{A,Kn} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (10)$$

Etkin moleküler difüzyon katsayısı;

$$D_{AB,e} = D_{AB} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (11)$$

Gözenekli partikül içinde hem moleküler difüzyonun hem de Knudsen difüzyonunun olabileceği durumlarda ise bir toplam etkin difüzyon katsayısının kullanılması gerekir.

Toplam etkin difüzyon katsayısı;

$$\frac{1}{D_{A,e}} = \frac{(1 - a y_A)}{D_{AB,e}} + \frac{1}{D_{A,Kn,e}} \quad (12)$$

Burada,

$$a = 1 + \frac{N_B}{N_A} \quad (13)$$

olarak tanımlanır ve akı oranı faktörüdür. Eş molar ve ters yönlü difüzyon için ($a = 0$) veya y_A değerlerinin çok küçük olduğu durumlarda;

$$\frac{1}{D_{A,e}} = \frac{1}{D_{AB,e}} + \frac{1}{D_{A,Kn,e}} \quad (14)$$

yazılabilir [82].

3.3 Kütle Aktarımı Katsayısı

Kütle aktarımının tanımı, Fick'in yasasında kullanılanlara benzer ampirik argümanlara dayanmaktadır. Kütle aktarımında aktarılan miktar, konsantrasyon farkıyla ve ara yüzey alanıyla orantılıdır.

$$\begin{aligned} &(\text{aktarılan kütle miktarı}) \\ &= k (\text{ara yüzey alanı}) \times (\text{konsantrasyon farkı}) \end{aligned} \quad (15)$$

Burada, orantılılık k ile özetlenmekte ve bu parametreye kütle aktarımı katsayısı denmektedir. Eğer eşitlik (15)'in her iki tarafı da alana bölünürse, bu eşitlik daha bilindik bir şekle dönüştürülebilir;

$$J = k(C_i - C) \quad (16)$$

Burada, J ara yüzeydeki akı ve C_i ve C sırasıyla ara yüzeydeki ve yığın çözeltideki konsantrasyonlardır [83],[84].

Kütle aktarımı katsayısının tanımlanma ihtiyacı, türbülanslı akımlarda edilerin hareketinin kütle aktarımı mekanizmasına katkısının formülasyonunun zorluğundan kaynaklanmaktadır. Ancak, kütle aktarımı katsayılarının kullanımı sadece türbülanslı koşullarla sınırlı kalmaz. Doğal olarak dikkat edilmesi gereken husus, laminar koşullar, geçiş bölgesi ve türbülanslı akım koşulları için aktarım katsayılarının hesabında değişik korelasyonların kullanılmaları gerektiğidir.

Sürtünme katsayısı ve ısı aktarım katsayısı gibi, kütle aktarımı katsayısı için de türbülanslı akım koşullarında geçerli olabilecek bir korelasyon, ancak ampirik bir yaklaşımla yani deneysel verilere dayanarak geliştirilebilir. Böyle bir korelasyon içinde yer alması beklenen boyutsuz sayılar, boyutsal analiz yöntemi ile kolayca belirlenebilir [82].

3.4 Kütle Aktarımı Katsayılarının Korelasyonları

Kütle aktarımı katsayıları nadiren özel değerler olarak bildirilmekte olup, boyutsuz sayıların korelasyonları olarak da değerlendirilmektedirler. Kütle aktarımında sıklıkla kullanılan yaygın boyutsuz grupların özellikleri Tablo 3'te verilmektedir.

Önemli olan noktalardan biri de bu grupların kullanıldığı alanlardır (özel bir sistem, membran gibi). Örneğin, Sherwood sayısındaki (kl/D) karakteristik uzunluk olan l , membran taşınımı işlemlerinde membran kalınlığını ifade edecek, fakat çözünen bir küre ele alındığında ise küre çapı anlamına gelecektir. Çok sık olarak kullanılan kütle aktarımı katsayıları korelasyonlarından bazıları Tablo 4'te gösterilmektedir.

4 Membran Proseslerde Kütle Aktarımı

Genelde, uygulamada kullanılacak olan membranın çeşidene göre gerçekleşecek kütle aktarımı olayları farklılıklar göstermektedir. Özellikle membranlarda sadece kirleticilerin tutulması isteniyorsa, membranın bir tarafından diğer tarafına aktarılacak kütle su olacaktır. Bunun yanı sıra, su ile birlikte bir miktar çözülmüş madde de membrandan geçebilmektedir. Bu durumda su akışı ve çözülmüş madde akışı ayrı ayrı hesaplanmalıdır. Ancak, özel bir uygulama olan sıvı membranlarla kirletici giderimi sağlanacaksa, membrandan

aktarılacak kütle su değil kirleticinin kendisidir. Yani, bir arıtım işleminde sudan çinko metali giderilmek isteniyorsa, membrandan aktarılacak olan kütle çinkodur [85].

Tablo 3: Kütle aktarımında kullanılan boyutsuz gruplar.

Grup	Formül	Kullanıldığı Fiziksel Anlam	alan- bağımlı	İlgili Ref.
Sherwood sayısı	$\frac{kl}{D}$	Alışılmış değişken-Kütle hızı/Difüzyon hızı	bağımlı aktarım	[87], [88]
Stanton sayısı	$\frac{k}{v^0}$	Bazen değişken-Kütle hızı/Akış hızı	bağımlı aktarım	[77]
Schmidt sayısı	$\frac{\nu}{D}$	Gaz ve sıvı verilerinin korelasyonu-Momentum difüzyonu/Kütle difüzyonu		[89]
Lewis sayısı	$\frac{\alpha}{D}$	Eşzamanlı ısı ve kütle aktarımı-Enerji difüzyonu/Kütle difüzyonu		[90]
Prandtl sayısı	$\frac{\nu}{\alpha}$	Isı aktarımı-Momentum difüzyonu /Enerji difüzyonu		[91]
Reynold sayısı	$\frac{l \cdot v^0}{\nu}$	Zorunlu konveksiyon-Atalet kuvvetleri/Viskoz kuvvetler; veya Akış hızı/Momentum hızı		[92], [93]
Grashöf sayısı	$\frac{l^3 g \Delta \rho / \rho}{\nu^2}$	Serbest konveksiyon-Kaldırma kuvvetleri/Viskoz kuvvetler		[77]
Péclet sayısı	$\frac{v^0 l}{D}$	Gaz veya sıvı verilerinin korelasyonları-Akış hızı/Difüzyon hızı		[94]
İkinci Damköhler sayısı veya (Thiele katsayısı) ²	$\frac{\kappa l^2}{D}$	Reaksiyonları kapsayan korelasyonlar-Reaksiyon hızı/Difüzyon hızı		[83]

Not: Semboller ve boyutları. D : Difüzyon katsayısı (L^2/t). g : Yerçekiminin neden olduğu ivmelenme (L/t^2). k : Kütle aktarımı katsayısı (L/t). l : Karakteristik uzunluk L . v^0 : Akış hızı (L/t). α : Termal difüzyivite (L^2/t). κ : Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti t^{-1} . ν : Kinematik viskozite (L^2/t). $\Delta \rho / \rho$: Kesirsel yoğunluk değişimi [83].

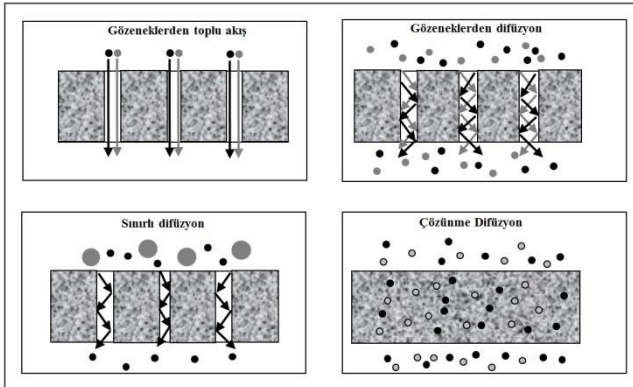
4.1 Membran Proseslerde Kütle Aktarımı Mekanizmaları

Membran proseslerde çeşitli kütle aktarımı mekanizmaları Şekil 8'de gösterilmektedir.

Tablo 4: Sıkça kullanılan kütle aktarımı katsayısı korelasyonları [69].

Fiziksel Durum	Temel Eşitlik	Önemli Değişkenler
Katı ara yüzeyler Membran	$\frac{kl}{D} = 1$	l = membran kalınlığı
Düz levha boyunca laminar akış	$\frac{k.z}{D} = 0.323 \left(\frac{z.v^0}{v}\right)^{1/2} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3}$	z = levhanın başlangıcına olan mesafe v^0 = yığın hız v = dar aralıktaki ortalama hız
Yatay dar aralık boyunca türbülanslı akış	$\frac{k.d}{D} = 0.026 \left(\frac{d.v^0}{v}\right)^{0.8} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3}$	$d = 2/\pi$. (dar aralık genişliği)
Dairesel boru boyunca türbülanslı akış	$\frac{k.d}{D} = 0.026 \left(\frac{d.v^0}{v}\right)^{0.8} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3}$	v^0 = borudaki ortalama hız d = boru çapı
Dairesel boru boyunca laminar akış	$\frac{k.d}{D} = 1.86 \left(\frac{d.v^0}{v}\right)^{0.8}$	d = boru çapı L = boru boyu v^0 = borudaki ortalama hız
Katı bir küre etrafından zorunlu konveksiyon	$\frac{k.d}{D} = 2.0 + 0.6 \left(\frac{d.v^0}{v}\right)^{1/2} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3}$	d = küre çapı v^0 = kürenin hızı
Katı bir küre etrafından serbest konveksiyon	$\frac{k.d}{D} = 2.0 + 0.6 \left(\frac{d^3[\Delta\rho]g}{\rho v^2}\right)^{1/4} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3}$	D = küre çapı g = yerçekimsel hızlanma

Not: Kullanılan semboller. ρ : Akışkanın yoğunluğu, v : Kinematik viskozite. D : Aktarılan maddenin difüzyon katsayısı. k : Yerel kütle aktarımı katsayısıdır. Diğer semboller spesifik durumlar için tanımlanır.



Şekil 8: Membranlarda gerçekleşen çeşitli kütle aktarımı mekanizmaları [95].

Gözeneklerden toplu akış mekanizmasında, moleküllerin kat ettikleri ortalama serbest yoldan daha büyük gözeneklere sahip olan mikro gözenekli membranlar söz konusudur. Genellikle membran proseslerde tercih edilmez. Bunun nedeni, bu mekanizmadaki membranın seçiciliğe sahip olmaması ve kütle aktarımı esnasında herhangi bir ayırımın gerçekleşmemesidir.

Gözeneklerden difüzyon mekanizmasında ise, gözenekler difüzyon için yeterince büyüktür, fakat ortalama serbest yola göre daha küçüktür. Besleme çözeltisindeki uçuculuk, aktivite,

kimyasal potansiyel, konsantrasyon ve kısmi basınç farklılıklarından dolayı seçici bir difüzyon çeşididir. Bu tip aktarım mekanizmasında eğer her iki taraftaki basınçlar birbirine eşitse, fakat çözeltideki maddelerin konsantrasyonları farklı ise bu durumda türler membrandan difüze olacaktır. Eğer türler farklı hızlarda difüze olurlarsa, bir ayırım mümkün olmaktadır. Daha hızlı hareket eden türler daha yüksek ortalama hıza ve akıya sahip olacaklardır. Bu durumda süzöntü kısmında bu türler konsantre edileceklerdir.

Gözeneklerden sınırlı difüzyon mekanizmasında, gözenekler bazı türlerin geçmesine izin verirken diğerleri için yeterince küçük olup, bunların geçişine izin vermez, yani bir elek gibi davranır. Bu mekanizmanın söz konusu olduğu membran prosesler arasında mikrofiltasyon ve ultrafiltasyon sayılabilir.

Diğer bir mekanizma ise çözünme-difüzyon mekanizmasıdır. Burada difüze olacak madde membranda çözünür ve polimer ortamında difüze olarak membranı geçer. Bu tip mekanizmanın söz konusu olduğu proseslere örnek olarak ise pervaporasyon, gaz yayılımı, ters osmoz ve sıvı membran prosesleri verilebilir [86].

4.2 Membranlarda Konsantrasyon ve Basınç Değişimleri, Difüzyon ve Kütle Aktarımı Modelleri

Bir i bileşenin J_i (g/cm^2s) akısı aşağıdaki basit eşitlikle tanımlanabilir;

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (17)$$

Burada, $d\mu_i/dx$ i bileşenin kimyasal potansiyel değişimidir ve L_i bu kimyasal potansiyel sürücü kuvvetini akı ile bağlayan orantılılık katsayısıdır. Konsantrasyon, sıcaklık, basınç ve elektriksel potansiyel gibi sürücü kuvvetler, kimyasal potansiyel değişimleri gibi ifade edilebilir ve akı üzerindeki etkileri eşitlik (17) ile gösterilebilir. Bu yaklaşım son derece faydalıdır, çünkü birçok proses tek bir sürücü kuvvetten daha fazlasını kapsar. Buna örnek vermek gerekirse, ters osmoz hem basınç hem de konsantrasyon sürücü kuvvetlerini içermektedir. Konsantrasyon ve basınç değişimleri ile meydana gelmiş sürücü kuvvet yaklaşımını sınırlayarak, kimyasal potansiyel şu şekilde yazılabilir;

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i n_i) + v_i dp \quad (18)$$

Burada, n_i i bileşenin mol kesri (mol/mol), γ_i mol kesrini aktivite ile birleştiren aktivite katsayısı, p basınç ve v_i i bileşenin molar hacmidir.

Sıvı veya katı bir membran gibi sıkıştırılamaz fazlarda, hacim basınçla değişmez. Bu durumda, konsantrasyon ve basınç ile ilgili olarak eşitlik (18)'in integrali alınır aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i(p - p_i^0) \quad (19)$$

Burada, μ_i^0 , p_i^0 referans basıncındaki saf i bileşenin kimyasal potansiyelidir.

Sıkıştırılabilir gazlarda, molar hacim basınçla değişir. Eşitlik (18)'in integrali alınırken ideal gaz kanunlarının kullanılmasıyla;

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^0} \quad (20)$$

elde edilir. Referans kimyasal potansiyelin (μ_i^0) eşitlik (19) ve eşitlik (20)'de benzer olduğunu kesinleştirmek için, p_i^0 referans basıncı i bileşenin doygunluk buhar basıncı $p_{i,sat}$ olarak ifade edilir. Eşitlik (19) ve (20) sıkıştırılmaz sıvılar ve membran faz için şu şekilde yazılabilir [96];

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i(p - p_{i,sat}) \quad (21)$$

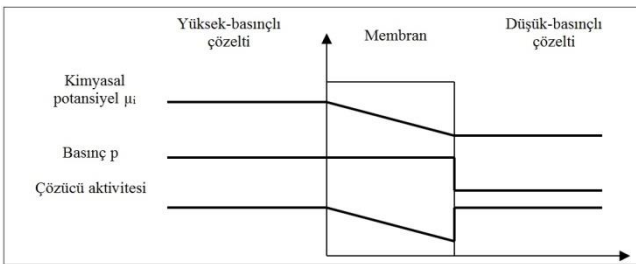
Sıkıştırılabilir gazlar için ise;

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln \frac{p}{p_{i,sat}} \quad (22)$$

şeklinde yazılabilir.

Herhangi bir yayılım modelini tanımlamak için, çeşitli varsayımlar yapılmak zorundadır. Genellikle membranlar aracılığıyla gerçekleşen taşınım ile ilgili olan birinci varsayım, membranın her iki tarafındaki sıvıların, ara yüzeyde membran materyaliyle dengede olduğudur. Bu varsayım şu anlama gelmektedir; membranın bir tarafından diğer tarafına olan kimyasal potansiyeldeki değişim süreklidir. Bu varsayımda dolaylı olarak belirtilen husus, membran ara yüzeyindeki absorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının, membranda gerçekleşen difüzyon hızından çok daha yüksek olduğudur. Bu durum hemen hemen tüm membran proseslerde ortaya çıkmaktadır, fakat ara yüzeyel absorpsiyonun yavaş olabildiği metaller içerisine gazların difüzyonu veya hızlandırılmış taşınım gibi kimyasal reaksiyonları kapsayan taşınım proseslerinde başarısız olmaktadır.

İkinci varsayım, membrandaki basınç ve konsantrasyon değişimleri ile ilgilidir. Çözünme-difüzyon modeli, yoğun bir membranın bir tarafından diğer tarafına basınç uygulandığı zaman, membran boyunca söz konusu olan basıncın en yüksek değerinde sabit olduğunu kabul etmektedir. Bu aslında, çözünme-difüzyon membranlarının basıncı sıvılarınla aynı şekilde geçirdiğini varsaymaktadır. Sonuç olarak, çözünme-difüzyon modeli, bir membran içerisindeki basıncın tekdüze olduğunu ve membranın bir tarafından diğer tarafına olan kimyasal potansiyel değişiminin sadece bir konsantrasyon değişimi olarak ifade edildiğini varsayar. Bu iki varsayımın sonuçları Şekil 9'da gösterilmektedir.



Şekil 9: Çözünme-difüzyon taşınım modeline göre bir membran içerisindeki basınç, kimyasal potansiyel ve çözünürlük aktivitesi değişimlerini gösteren grafik [22].

Çözünme-difüzyon modelinde membran içindeki basınç, yüksek basınçlı değerinde (p_0) sabittir ve membranın bir tarafından diğer tarafına olan kimyasal potansiyeldeki değişim, çözünürlük aktivitesinde ($\gamma_i n_i$) düzgün bir değişim olarak ifade edilir. Bu değişimin aşağısında meydana gelen akış, eşitlik (17) ile ifade edilir, fakat membran içinde basınç değişimi bulunmadığından, eşitlik (17), eşitlik (17) ve (18)

birleştirilerek tekrar yazılabilir. γ_i değerinin sabit olduğu varsayımıyla, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$J_i = -\frac{RTL_i}{n_i} \cdot \frac{dn_i}{dx} \quad (23)$$

Eşitlik (23)'te, membran boyunca i bileşenin değişimi, i bileşenin mol kesrindeki değişim olarak tanımlanır. Daha pratik bir terim kullanarak, c_i konsantrasyonu aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$c_i = m_i \rho n_i \quad (24)$$

Burada m_i i bileşenin moleküler ağırlığıdır (g/mol) ve ρ molar yoğunluğudur (mol/cm³). Eşitlik (23) aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$J_i = -\frac{RTL_i}{c_i} \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (25)$$

Eşitlik (25), RTL_i/c_i teriminin yerine D_i difüzyon katsayısı konarak tekrar yazılırsa Fick yasası olarak bilinen eşitlik elde edilir.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (26)$$

Eşitlik (26)'nın membranın kalınlığı üzerine integrali alınırsa aşağıdaki bağıntı elde edilir;

$$J_i = \frac{D_i(c_{i_0(m)} - c_{i_l(m)})}{l} \quad (27)$$

Burada, $c_{i_0(m)}$ besleme arayüzeyinde membrandaki i bileşenin konsantrasyonunu, $c_{i_l(m)}$ ise süzüntü arayüzeyinde membrandaki i bileşenin konsantrasyonunu ifade etmektedir. l ise membran kalınlığını göstermektedir [22].

Membran proseslerle ilgili olarak ortaya konan çeşitli kütle aktarım modelleri bulunmakta olup bunlardan bazıları Tablo 5'te formül olarak özetlenmiştir.

4.3 Membran Proseslerle İlgili Kütle Aktarımı Çalışmaları

Koyuncu ve Topacık, nanofiltrasyon membranları üzerine yapmış oldukları modelleme çalışmalarında, tuz gideriminde organik iyon etkisini ortaya koyan bir model geliştirmişlerdir. Bu modele göre gözlenen giderme verimi;

$$R_{sg} = 1 - (1 - R_0)(\alpha) \left(1 + \frac{\partial c_x}{\alpha c_f} \exp\left(\frac{J_v}{k_D}\right) \right)^{0.5} \quad (28)$$

olarak ifade edilmiştir. Burada, R_0 gerçek giderme verimini, ∂ serbest negatif yük sayısını, c_x yığın çözeltideki organik iyon konsantrasyonunu, c_f yığın çözeltideki tuz konsantrasyonunu, J_v hacimsel akıyı, α tuz giderimi üzerine jel polarizasyonunun etkisini, k_D organik iyonun kütle aktarımı katsayısını göstermektedir [97].

Yapılan çalışmalarda, ortamda tuz ile birlikte organik iyonun da bulunması durumunda, tuz giderme verimini ifade eden Perry ve Linder tarafından geliştirilmiş olan model, Koyuncu tarafından ortaya konan modelle karşılaştırılmıştır [99],[100]. Perry ve Linder modelinde, konsantrasyon polarizasyonunun etkisi ihmal edilmiştir [99].

Tablo 5: Membran proseslerde kütle aktarım modelleri.

Model Adı	Su Akısı Denklemi	Çözünen Akısı Denklemi	Açıklama
Çözünme-Difüzyon	$J_w = \frac{P_w}{l} (\Delta p - \Delta \pi)$	$J_s = \frac{P_s}{l} (c_{i_{o(m)}} - c_{i_{l(m)}})$	$P_w = D_w c_{su} \bar{V}_w / R_g T$ $P_s = D_{sm} K_s$
Çözünme-Difüzyon-Gözenek	$J_w = \frac{P_w}{l} (\Delta p - \Delta \pi) + \frac{P_3}{l} \Delta p$	$J_s = \frac{P_2}{l} (c_{i_{o(m)}} - c_{i_{l(m)}}) + \frac{P_3}{l} \Delta p c_{i_{o(m)}}$	$\frac{P_3}{l}$; gözenek akışı ile çözünmüş madde taşınımı için membran sabiti $\frac{P_2}{l}$; difüzyon ile taşınım için membran sabiti
Tercihli Sorpsiyon-Kılcal Akış	$N_w = A[\Delta p - [\pi(x'_s) - \pi(x''_s)]]$	$N_s = \frac{c_T K_s D_{sm}}{l} (x'_s - x''_s)$	Membranın mikro gözenekli yapıya sahip olduğu varsayılmıştır
Tersinmez Termodinamikler	$J_w = L_p (\Delta p - \Delta \pi)$	$J_s = (c_m)_{av} (1 - \sigma) J_w + \frac{P_s}{l} (c_{i_{o(m)}} / c_{i_{l(m)}})$	$(c_m)_{av} = (c_{i_{o(m)}} - c_{i_{l(m)}}) / \ln(c_{i_{o(m)}} / c_{i_{l(m)}})$
Geliştirilmiş Nernst-Planck Modeli	-	$J_j = J_w c_{j(m)} + z_j c_{j(m)} \frac{FE}{R_g T} - D_{j(m)} \frac{dc_{j(m)}}{dx} - c_{j(m)} D_{j(m)} \frac{d(\ln \gamma_{j(m)})}{dx}$	Model, yüklü bir membran içinden iyonların akısını tanımlar.

Not: J_w : Su (çözücü) akısı. J_s : Çözünmüş madde akısı. D_w : Su difüzyon hızı. D_{sm} : Çözünmüş madde difüzyon hızı. c_{su} : Membrandaki su konsantrasyonu. \bar{V}_w : Suyun kısmi molar hacmi. R_g : Gaz sabiti. T : Mutlak sıcaklık. $\Delta \pi$: Ozmotik basınç farkı. K_s : Çözünmüş madde dağılım katsayısı. N_w : Su akısı. A : Saf su permeabilite sabiti. $\pi(x_s)$: Çözünmüş madde mol kesri. x_s : Olan bir çözeltinin ozmotik basıncı (x'_s ve x''_s çözünmüş maddenin sırasıyla besleme ve süzüntü çözeltilerindeki mol kesirleri). c_T : Toplam molar konsantrasyon. N_s : Çözünmüş madde akısı. L_p : Membranın hidrolik permeabilitesi. σ : Etki katsayısı. J_j : j iyonu akısı. $c_{j(m)}$: Membrandaki j iyonu konsantrasyonu. z_j : j iyonunun yükü. E : Donnan potansiyeli. F : Faraday sabiti. $\gamma_{j(m)}$: Membrandaki j iyonunun aktivite katsayısı. $D_{j(m)}$: Membranda j iyonunun difüzyon hızı [86],[98].

Bu çalışmada ise bu etki de göz önünde bulundurulmuş ve model daha da geliştirilmiştir.

Bu çalışma neticesinde elde edilen gözlenen giderme verimi bağıntısı ve Perry ve Linder bağıntısı, yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen deneysel giderme verimleriyle karşılaştırılmıştır. Koyuncu tarafından önerilen model, deneysel sonuçlarla oldukça iyi bir şekilde uyumaktadır [100].

Perry ve Linder modeli ise, elde edilen deney sonuçlarından çok daha yüksek çıkmıştır. Bu durum, Perry ve Linder modelinde tuz ve boyar maddeden ileri gelen konsantrasyon polarizasyonu etkisinin ihmal edilmesinden kaynaklanmaktadır [100].

Denitrifikasyon işlemi için membran biyoreaktör sistemlerini kullanarak, Ergas ve Rheinheimer bir kütle aktarımı modeli ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada, difüzyon katsayısı (D) Wilke-Chang hesaplama metodu kullanılarak bulunmuştur. Membran gözenekliliği %50 olarak varsayılmıştır. Ölçülen ve tahmin edilen kütle aktarımı katsayıları, kabuk kısmı Reynold sayısı ile birlikte değerlendirilmiştir. Ölçülen kütle aktarımı katsayıları ile hesaplanan değerler genelde aynı eğilime sahiptir, fakat ölçülen değerler %30-45 daha yüksektir. Sonuç olarak, bu çalışmada kütle aktarımı katsayılarının hesabında daha uygun korelasyonların kullanılması, modelin doğruluğu ve geçerliliği hususunda uygun olacaktır [101].

Bir başka kütle aktarımı çalışması, Lin ve Juang tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, boşluklu fiber modüller kullanılarak bakır (II) ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar elde ettikleri deneysel sonuçları, kütle aktarımı modelinden elde ettikleri sonuçlarla karşılaştırmışlar ve sonuç olarak deneysel verilerin modelden elde edilen verilerle oldukça yakından örtüşüğünü bulmuşlardır [102].

Nagaraj ve arkadaşları, ozmotik membran distilasyon prosesinde meydana gelen kütle transferini incelemişler ve bu çalışmada düz levha membran modülünü kullanmışlardır.

Kullanılan membranın gözenek boyutları 0.05 μm ve 0.2 μm olup, ortalama membran kalınlığı 150 μm 'dir. Membran porozitesi ve pürüzlülüğünün ise sırasıyla %0.75 ve 2 olduğu dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, deneysel ve hesaplanan akı değerlerinin karşılaştırılmasında Knudsen ve moleküler difüzyon ele alındığı zaman, gözenek boyutunun 0.05 μm olduğu membranda Knudsen, 0.2 μm olduğu membranda ise moleküler difüzyonun hâkim olduğu tespit edilmiştir. Yazarlar tarafından sınır tabakalar boyunca meydana gelen kütle transferinin Sherwood, Reynolds ve Schmidt sayıları kullanılarak bulunabileceği belirtilmiş olup, sınır tabakalarda söz konusu olan kütle transferi katsayılarını aşağıda yer alan eşitlik ile hesaplamışlardır;

$$K_i = \frac{k_i \cdot C^t \cdot M_w}{(x_s)_{lm} \cdot \gamma \cdot P^*} \quad (29)$$

Burada, C^t çözeltilinin molar konsantrasyonu, γ aktivite katsayısı, P^* ise doygunluk buhar konsantrasyonudur. Deneysel ve teorik hesaplamalar neticesinde akı değerinde sapmalar olduğu belirlenmiş ve bunların üstesinden gelebilmek için membranın yapısı ile ilgili daha hassas analizlerin yapılması gerektiği bildirilmiştir [103].

Lin ve arkadaşları tarafından yürütülen bir başka çalışmada, boşluklu fiber membran modülleri kullanılmış ve aspartik asidin ekstraksiyonunda meydana gelen kütle transferinin modellenmesi yapılmıştır. Deneylerde kullanılan membranın ortalama gözenek boyutu 0.03 μm 'dir. Yapılan hesaplamalarda Fick'in birinci yasası kullanılarak oluşturulan kütle transfer hızı denklemleri kullanılmıştır. Burada ekstraksiyon ve sıyırma modüllerinde gerçekleşen kütle transfer hızı değişimleri, ayrı ayrı hesaplanmış ve nihai değerleri bulunmuştur. Difüzyon katsayıları Hayduk-Minhas denkleminde göre hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde hesaplanan kütle transfer hızları kullanılarak elde edilen teorik değerlerle, deneysel veriler

karşılaştırılmış ve çalışma aralığındaki uyumun makul olduğu bulunmuştur [104].

Destekli sıvı membranlar üzerine yapılan bir çalışmada, difüzyon katsayısının belirlenmesinde Wilke-Chang denklemi kullanılmıştır. Bu denklem neticesinde elde edilen değer membranın gözeneklilik ve pürüzlülüğü de dikkate alınarak tekrar hesaplanmıştır. Yığın organik fazdaki bakır kompleksinin difüzyon katsayısı 4.5×10^{-8} cm²/s olarak bulunmuştur [105].

Srisurichan ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Knudsen ve moleküler difüzyona göre akı hesaplamaları gerçekleştirilmiş ve çalışma neticesinde türbülanslı bölgede akının sıcaklığın artışıyla arttığı ve deneysel sonuçların moleküler difüzyondan elde edilen akı hesapları ile tutarlı olduğu bulunmuştur. Buna karşın laminar akım koşullarında ise, deneysel akının, Knudsen ve moleküler difüzyon hesaplamaları ile edilen akı değerlerinin arasında kaldığı bulunmuştur. Deneysel çalışmalar neticesinde, membrandan su buharının taşınım mekanizmasının moleküler difüzyon olduğu sonucuna varılmıştır [106].

Fujioka ve arkadaşları yürütmüş oldukları çalışmada nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları ile N-nitrosamin giderimi üzerine çalışmışlar ve membran özelliklerinin önemini incelemişlerdir. Kullandıkları membranlar ince film kompozit tipi olup, gözenekli bir polisülfon destekleyici tabaka üzerinde ince bir poliamid aktif tabakasına sahiptir. Yapılan çalışmalarda, tersinmez termodinamik model yeniden düzenlenerek Spiegler-Kedem denklemi elde edilmiş ve çalışmalarda gerçek giderme verimi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_{gerçek} = \frac{R_{gözlenen} \cdot e^{\left(\frac{J_v}{k}\right)}}{1 + R_{gözlenen} \cdot \left[e^{\left(\frac{J_v}{k}\right)} - 1\right]} \quad (30)$$

Burada, $R_{gözlenen} = 1 - (C_p/C_b)$ olup; C_p ve C_b sırasıyla süzütü konsantrasyonu ve besleme fazı konsantrasyonudur. J_v su akısı, k kütle transfer katsayısıdır. Kütle transfer katsayısı ise Sherwood sayısı ile ilgili korelasyondan elde edilmiş olup, aşağıda verilmektedir;

$$Sh = \frac{d_h \cdot k}{D} = 0,664 \cdot Re^{0,5} Sc^{0,33} \left(\frac{d_h}{L}\right)^{0,33} \quad (31)$$

Burada, d_h hidrolik çap, D difüzyon katsayısıdır. L ise membran uzunluğunu ifade etmektedir. Yürütülen çalışmalar neticesinde, düşük molekül ağırlıklı N-nitrosaminlerin giderme veriminin %8-82'den %23-94'e değiştiği bulunmuştur. Yüksek moleküler ağırlıklı olanlar ise %70 ve %90 mertebesinde giderme verimleri ile giderilmiştir. Ayrıca gerçek giderim verimlerine bakıldığında ise, ESPA2 ve 70LW membranları ile yürütülen çalışmalarda, N-nitrosaminlerin %10 ve %90< gerçek giderim verimleriyle uzaklaştırıldığı bulunmuştur [107].

Gherasim ve arkadaşları, poliamid bir nanofiltrasyon membranı ile tek ve çift kirlenici içeren çözeltilerden kurşun giderimini çalışmışlardır. Araştırmalarında Spiegler-Kedem modelini kullanmışlardır. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde giderim veriminin akıya karşı grafiğe geçirilmesi neticesinde elde edilen sonuçlara göre, deneysel verilerin modelden elde edilen verilerle yüksek doğrulukta uyduğu görülmüştür. Spiegler-Kedem modeli ile deneysel veriler

doğrulanmıştır. Sonuç olarak, Spiegler-Kedem modelinin, tek ve çift nitrat çözeltilerinden kurşun ve kadmiyum giderim verimlerinin önceden belirlenmesinde kullanılabileceği ortaya konmuştur [108].

Çok bileşenli sistemlerden organik çözücülerin nanofiltrasyonla arıtımı hususunda, çözünme-difüzyon-gözenek modelinin kullanımını Fierro ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde, deneysel ve model sonucu elde edilen veriler arasındaki korelasyonun çok iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum, bu sistemlerin modellenmesinin oldukça başarılı bir şekilde yapılabileceğini göstermektedir [109].

Chaabane ve diğ. tarafından nanofiltrasyon membranlarında meydana gelen taşınım modellenmiştir. Bu çalışmada, membran gözeneklerindeki taşınımı tanımlamak için geliştirilmiş Nernst-Planck denklemi ve polarizasyon tabakasındaki transfer mekanizmasını tanımlamak için film teorisi denklemi temelinde bir model geliştirilmiştir. Model $Ca(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2$; $ZnCl_2$ gideriminin belirlenmesi için kullanılmıştır. Bu çalışmada deneysel sonuçları model sonuçlarıyla karşılaştırılırken, hem konsantrasyon polarizasyonu etkisi dikkate alınarak hem de bu etki önemsenmeyerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, farklı akı değerlerindeki giderim verimlerinin deneysel sonuçları, konsantrasyon polarizasyonunun dikkate alındığı model sonuçlarıyla iyi uyum göstermiştir. Konsantrasyon polarizasyonunun dikkate alınmadığı hesaplamalarda ise, 15 µm/s'lik debinin üzerine çıktığında, giderme verimlerinde sapma gözlemlendiği bildirilmektedir [110].

5 Sonuç

Arıtım çalışmalarında amaç, kirlenicilerin etkin bir şekilde buldukları ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bazı durumlarda kullanılan arıtım sistemine göre kirleniciler bir fazdan diğer faza taşınmakta, bazen de kirleniciler bir ortamda konsantre edilirken, arıtılmış olan su bir ortamdan diğer ortama aktarılmaktadır. Bu işlemlerin tamamı, kütle aktarımı ile detaylı bir şekilde açıklanmaktadır. Bu çalışmada, membranlar ve bu arıtım materyallerinde gerçekleşen kütle aktarımı ele alınmış ve örneklerle duruma açıklık getirilmeye çalışılmıştır. Membranlarda meydana gelen bu kütle taşınımı, özellikle sistemin verimliliği, işletme parametrelerinin daha iyi bir şekilde optimize edilmesi ve ileri aşamada büyük ölçekli olarak projelendirilmesi açısından oldukça büyük bir öneme sahiptir. Yapılan çalışmalarda, çeşitli modellerden elde edilen başarılı net bir şekilde ortaya konmuştur. Bu kütle aktarım modellerinin çözümlenmesi neticesinde, çeşitli akı değerlerinde elde edilebilecek giderim verimlerinin önceden belirlenmesi ve yine bazı sistemlerde kullanılan modüllerde işletme ve akış şartlarından etkilenerek değişim gösteren kütle aktarım katsayılarının çeşitli korelasyonlar kullanılarak saptanması ve difüzyon katsayısını da içeren denklemlerde bu katsayının kullanımıyla akının önceden kestirimi mümkün olmaktadır. Bu derece büyük öneme sahip olan kütle aktarımı olayının net bir şekilde matematiksel olarak ifade edilmesi, deneysel çalışmaların yanında araştırılması gereken bir zorunluluktur.

6 Kaynaklar

- [1] Juang RS, Wang YY. "Amino Acid Separation with D2EHPA by Solvent Extraction and Liquid Surfactant Membranes". *Journal of Membrane Science*, 207(2), 241-252, 2002.

- [2] Kulkarni PS, Mahajani VV. "Application of Liquid Emulsion Membrane (LEM) Process for Enrichment of Molybdenum from Aqueous Solutions". *Journal of Membrane Science*, 201, 123-135, 2002.
- [3] Dhaouadi H, Marrot B. "Olive Mill Wastewater Treatment in a Membrane Bioreactor: Process Feasibility and Performances". *Chemical Engineering Journal*, 145(2), 225-231, 2008.
- [4] Yuan LM, Zhang CY, Zhang YQ, Ding Y, Xi DL. "Biological Nutrient Removal using an Alternating of Anoxic and Anaerobic Membrane Bioreactor (AAAM) Process". *Desalination*, 221(1-3), 566-575, 2008.
- [5] Ladner DA, Subramani A, Kumar M, Adham SS, Clark MM. "Bench-Scale Evaluation of Seawater Desalination by Reverse Osmosis". *Desalination*, 250(2), 490-499, 2010.
- [6] Reig M, Casas S, Aladjem C, Valderrama C, Gibert O, Valero F, Centeno CM, Larrotcha E, Cortina JL. "Concentration of NaCl from Seawater Reverse Osmosis Brines for the Chlor-Alkali Industry by Electrodialysis". *Desalination*, 342, 107-117, 2014.
- [7] Park JS, Song JH, Yeon KH, Moon SH. "Removal of Hardness Ions from Tap Water using Electromembrane Processes". *Desalination*, 202(1-3), 1-8, 2007.
- [8] McAdam EJ, Judd SJ. "A Review of Membrane Bioreactor Potential for Nitrate Removal from Drinking Water". *Desalination*, 196(1-3), 135-148, 2006.
- [9] Qin J-J, Oo MH, Wai MN, Kekre KA. "TOC Removal in Reclamation of Municipal Wastewater by RO". *Separation and Purification Technology*, 46(1-2), 125-128, 2005.
- [10] Chalati R, Chawalit R, Nopawan R. "Removal of Haloacetic Acids by Nanofiltration". *Journal of Environmental Sciences*, 21(1), 96-100, 2009.
- [11] Gürel L, Altaş L, Büyükgüngör H. "Removal of Lead from Wastewater using Emulsion Liquid Membrane Technique". *Environmental Engineering Science*, 22(4), 411-420, 2005.
- [12] Gürel L, Büyükgüngör H. "Treatment of Slaughterhouse Plant Wastewater by using a Membrane Bioreactor". *Water Science & Technology*, 64(1), 214-219, 2011.
- [13] Judd S. *The MBR Book*, 1st ed. Great Britain, Elsevier Ltd, 2006.
- [14] Cassano A, Adzet J, Molinari R, Buonomenna MG, Roig J, Drioli, E. "Membrane Treatment by Nanofiltration of Exhausted Vegetable Tannin Liquors from the Leather Industry". *Water Research*, 37(10), 2426-2434, 2003.
- [15] 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(2), 183-191, 2003.
- [16] Ho WSW, Sirkar KK. *Membrane Handbook*. New York, USA, Van Nostrand Reinhold, 1992.
- [17] Hasan MA, Selim YT, Mohamed KM. "Removal of Chromium from Aqueous Waste Solution using Liquid Emulsion Membrane". *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1537-1541, 2009.
- [18] Koyuncu I, Topacik D. "Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Membran Teknolojisi Uygulamaları ve Ekonomik Değerlendirme". *Su Kirlenme Kontrolü Dergisi*, 12(2), 47-61, 2002.
- [19] Chen JP, Mou H, Wang LK, Matsuura T. *Membrane Filtration*. Editors: Wang LK, Hung YT, Shamma NK. Advanced Physicochemical Treatment Processes, 2006, 4th ed. New Jersey, USA, Humana Press, 2006.
- [20] Hasar H, Kinacı C, Ünlü A. "Production of Non-Biodegradable Compounds Based on Biomass Activity in a Submerged Ultrafiltration Hollow Fibre Membrane Bioreactor Treating Raw Whey". *Process Biochemistry*, 39(11), 1631-1638, 2004.
- [21] Judd S, Jefferson B. *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*. Oxford, UK, Elsevier Advanced Technology, 2003.
- [22] Baker RW. *Membrane Technology and Applications*. 2nd ed. West Sussex, England, John Wiley & Sons Ltd., 2004.
- [23] Büyükgüngör H. *Atıksu Arıtma Yöntemleri*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye, 2003.
- [24] Yamashita AC, Tomisawa N. "Importance of Membrane Materials for Blood Purification Devices in Critical Care". *Transfusion and Apheresis Science*, 40(1), 23-31, 2009.
- [25] Yang Q, Chung T-S, Santoso YE. "Tailoring Pore Size and Pore Size Distribution of Kidney Dialysis Hollow Fiber Membranes via Dual-Bath Coagulation Approach". *Journal of Membrane Science*, 290(1-2), 153-163, 2007.
- [26] Paleologou M, Thibault A, Wong P-Y, Thompson R, Berry RM. "Enhancement of the Current Efficiency for Sodium Hydroxide Production from Sodium Sulphate in a Two-Compartment Bipolar Membrane Electrodialysis System". *Separation and Purification Technology*, 11(3), 159-171.
- [27] Bukhovets AE, Savel'eva AM, Eliseeva TV. "Separation of Amino Acids Mixtures Containing Tyrosine in Electromembrane System". *Desalination*, 241(1-3), 68-74, 2009.
- [28] Sadrzadeh M, Mohammadi T. "Treatment of Sea Water using Electrodialysis: Current Efficiency Evaluation". *Desalination*, 249(1), 279-285, 2009.
- [29] Karakulski K, Gryta M, Morawski AW. "Pilot Plant Studies on the Removal of Trihalomethanes by Composite Reverse Osmosis Membranes". *Desalination*, 140(3), 227-234, 2001.
- [30] Dababneh AJ, Al-Nimr MA. "A Reverse Osmosis Desalination Unit". *Desalination*, 153(1-3), 265-272, 2003.
- [31] Wang Y, Chen X, Zhang J, Yin J, Wang H. Investigation of Microfiltration for Treatment of Emulsified Oily Wastewater from the Processing of Petroleum Products. *Desalination*, 249(3), 1223-1227, 2009.
- [32] Corral AF, Yenal U, Strickle R, Yan D, Holler E, Hill C, Ela WP, Arnold RG. "Comparison of Slow Sand Filtration and Microfiltration as Pretreatments for inland Desalination via Reverse Osmosis". *Desalination*, 334(1), 1-9, 2014.
- [33] Arkhangelsky E, Gitis V. "Effect of Transmembrane Pressure on Rejection of Viruses by Ultrafiltration Membranes". *Separation and Purification Technology*, 62(3), 619-628, 2008.
- [34] Zodrow K, Brunet L, Mahendra S, Li D, Zhang A, Li Q, Alvarez PJJ. "Polysulfone Ultrafiltration Membranes Impregnated with Silver Nanoparticles Show Improved Biofouling Resistance and Virus Removal". *Water Research*, 43(3), 715-723, 2009.

- [35] Chakraborty S, Purkait MK, DasGupta S, De S, Basu JK. "Nanofiltration of Textile Plant Effluent for Color Removal and Reduction in COD". *Separation and Purification Technology*, 31(2), 141-151, 2003.
- [36] Fang W, Shi L, Wang R. "Interfacially Polymerized Composite Nanofiltration Hollow Fiber Membranes for Low-Pressure Water Softening". *Journal of Membrane Science*, 430, 129-139, 2013.
- [37] Lee D, Oyama ST. "Gas Permeation Characteristics of a Hydrogen Selective Supported Silica Membrane". *Journal of Membrane Science*, 210(2), 291-306, 2002.
- [38] Sun W, Wang X, Yang J, Lu J, Han H, Zhang Y, Wang J. "Pervaporation Separation of Acetic Acid-Water Mixtures through Sn-Substituted ZSM-5 Zeolite Membranes". *Journal of Membrane Science*, 335(1-2), 83-88, 2009.
- [39] Han YJ, Wang KH, Lai JY, Liu YL. "Hydrophilic Chitosan-Modified Polybenzimidazole Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol Aqueous Solutions". *Journal of Membrane Science*, 463, 17-23, 2014.
- [40] Shamsipur M, Hashemi O, Lippolis V. "A Supported Liquid Membrane System for Simultaneous Separation of Silver(I) and Mercury (II) from Dilute Feed Solutions". *Journal of Membrane Science*, 282(1-2), 322-327, 2006.
- [41] Zheng H, Chen J, Wang B, Zhao S. "Recovery of Copper Ions from Wastewater by Hollow Fiber Supported Emulsion Liquid Membrane". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(8), 827-834, 2013.
- [42] Alkhudhiri A, Darwish N, Hilal N. "Membrane Distillation: A Comprehensive Review". *Desalination*, 287, 2-18, 2012.
- [43] Matsuura T. *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*. USA, CRC Press, 1993.
- [44] Cornel P, Krause S. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. Editors: Li NN, Fane AG, Ho WSW, Matsuura T, *Advanced Membrane Technology and Applications*, New Jersey, John Wiley & Sons Ltd., 2008.
- [45] Kennedy MD, Kamanyi J, Rodriguez SGS, Lee NH, Schippers JC, Amy G. *Water Treatment by Microfiltration and Ultrafiltration*. Editors: Li NN, Fane AG, Ho WSW, Matsuura T. *Advanced Membrane Technology and Applications*, New Jersey, USA, John Wiley & Sons Ltd., 2008.
- [46] Lee KP, Arnot TC, Mattia D. "A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination-Development to Date and Future Potential". *Journal of Membrane Science*, 370(1-2), 1-22, 2011.
- [47] Sairam M, Loh XX, Bhole Y, Sereewatthanawut I, Li K, Bismarck A, Steinke JHG, Livingston AG. "Spiral-Wound Polyamide Membrane Modules for Organic Solvent Nanofiltration (OSN)". *Journal of Membrane Science*, 349(1-2), 123-129, 2010.
- [48] Li Y, Tung K. "The Effect of Curvature of a Spacer-Filled Channel on Fluid Flow in Spiral-Wound Membrane Modules". *Journal of Membrane Science*, 319(1-2), 286-297, 2008.
- [49] Chanukya BS, Rastogi NK. "Extraction of Alcohol from Wine and Color Extracts using Liquid Emulsion Membrane". *Separation and Purification Technology*, 105, 41-47, 2013.
- [50] Mehta A, Zydney AL. "Permeability and Selectivity Analysis for Ultrafiltration Membranes". *Journal of Membrane Science*, 249(1-2), 245-249, 2005.
- [51] Vigneswaran S, Ngo HH, Singh Chaudhary D, Hung YT. *Physicochemical Treatment Processes for Water Reuse*. Editors: Wang LK, Hung YT, Shammas NK. *Physicochemical Treatment Processes*, New Jersey, Humana Press, 2004.
- [52] Charcosset C. "Membrane Processes in Biotechnology: An Overview". *Biotechnology Advances*, 24(5), 482-492, 2006.
- [53] Tansel B, Sager J, Rector T, Garland J, Strayer RF, Levine L, Roberts M, Hummerick M, Bauer J. "Significance of Hydrated Radius and Hydration Shells on Ionic Permeability During Nanofiltration in Dead End and Cross Flow Modes". *Separation and Purification Technology*, 51(1), 40-47, 2006.
- [54] Tsibranska IH, Tylkowski B. "Concentration of Ethanolic Extracts from *Sideritis* Ssp. L. by Nanofiltration: Comparison of Dead-End and Cross-Flow Modes". *Food and Bioproducts Processing*, 91(2), 169-174, 2013.
- [55] Hosgor E, Kucuk T, Oksal IN, Kaymak DB. "Design and Control of Distillation Processes for Methanol-Chloroform Separation". *Computers and Chemical Engineering*, 67, 166-177, 2014.
- [56] Feng J, Liu Y, Wang H, Zhao J, Cai Q, Wang X. "Gas Adsorption on Silicene: A Theoretical Study". *Computational Materials Science*, 87, 218-226, 2014.
- [57] Simioni M, Kentish SE, Stevens GW. "Membrane Stripping: Desorption of Carbon Dioxide from Alkali Solvents". *Journal of Membrane Science*, 378(1-2), 18-27, 2011.
- [58] Chang Z, Zheng H, Yang Y, Su Y, Duan Z. "Experimental Investigation of a Novel Multi-Effect Solar Desalination System Based on Humidification-Dehumidification Process". *Renewable Energy*, 69, 253-259, 2014.
- [59] Zhou C, Wu Q, Lei T, Negulescu II. "Adsorption Kinetic and Equilibrium Studies for Methylene Blue Dye by Partially Hydrolyzed Polyacrylamide/Cellulose Nanocrystal Nanocomposite Hydrogels". *Chemical Engineering Journal*, 251, 17-24, 2014.
- [60] De Lemos LR, Santos IJB, Rodrigues GD, Da Silva LHM, Da Silva MCH. "Copper Recovery from Ore by Liquid-Liquid Extraction using Aqueous Two-Phase System". *Journal of Hazardous Materials*, 237-238, 209-214, 2012.
- [61] Noble RD, Way JD. *Liquid Membrane Technology: An Overview*. Editors: Noble RD, Way JD. *Liquid Membranes Theory and Applications*. Washington, DC, USA, American Chemical Society, 1987.
- [62] Scholes CA, Stevens GW, Kentish SE. "Membrane Gas Separation Applications in Natural Gas Processing". *Fuel*, 96, 15-28, 2012.
- [63] Yeh H-M, Hsu C-W. "Analysis of Dialysis Coupled with Ultrafiltration Through Cocurrently Parallel-Flow Rectangular Membrane Modules". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 69, 90-94, 2013.
- [64] Lopez AM, Hestekin JA. "Separation of Organic Acids from Water using Ionic Liquid Assisted Electrodialysis". *Separation and Purification Technology*, 116, 162-169, 2013.
- [65] Malaeb L, Ayoub GM. "Reverse Osmosis Technology for Water Treatment: State of the Art Review". *Desalination*, 267(1), 1-8, 2011.

- [66] Yeh HM. "Thermal Diffusion in Branch Columns for Improved Separation". *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(4), 560-565, 2013.
- [67] Treybal R. *Mass Transfer Operations*. 2nd ed. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha Ltd, 1968.
- [68] Sun Y, Yang K. "Analysis of Mass Transport Models Based on Maxwell-Stefan Theory and Fick's Law for Protein Uptake to Porous Anion Exchanger". *Separation and Purification Technology*, 60(2), 180-189, 2008.
- [69] Cussler EL. *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*, 3rd ed. New York, Cambridge University Press, 2009.
- [70] Altmann S, Tournassat C, Goutelard F, Parneix JC, Gimmi T, Maes N. "Diffusion-Driven Transport in Clayrock Formations". *Applied Geochemistry*, 27(2), 463-478, 2012.
- [71] Knudsen JG, Hottel HC, Sarofim AF, Wankat PC, Knaebel KS. *Heat and Mass Transfer*. Editors: Green D, Perry R. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th ed. USA, McGraw-Hill Professional, 2007.
- [72] İnce E. "İkili Sıvı Sistemlerinin Difüzyon Katsayılarının Tayini". *Mühendislik Bilimleri Dergisi* 7(3), 409-413, 2001.
- [73] Liu DHF, Liptak BG. *Environmental Engineers' Handbook*, 2nd ed. USA, CRC Press, 1997.
- [74] Fisk PR, Jonathan P. *A New Approach to the Prediction of Diffusion Coefficients*. Editors: Compton RG, Hancock G. Comprehensive Chemical Kinetics – Volume 37 – Applications of Kinetic Modelling, 543-571, Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science B.V., 1999.
- [75] Miyabe K, Isogai R. "Estimation of Molecular Diffusivity in Liquid Phase Systems by the Wilke-Chang Equation". *Journal Chromatography A*, 1218(38), 6639-6645, 2011.
- [76] Abbasi A, Eslamloueyan R. "Determination of Binary Diffusion Coefficients of Hydrocarbon Mixtures using MLP and ANFIS Networks Based on QSPR Method". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 132, 39-51, 2014.
- [77] Alpay E. *Kütle Aktarımı*. İzmir, Türkiye, Ege Üniversitesi Basımevi, 1984.
- [78] Fei WY, Bart HJ. "Predicting Diffusivities in Liquids by the Group Contribution Method". *Chemical Engineering and Processing*, 40(6), 531-535, 2001.
- [79] Yamazaki IM, Geraldo LP, Paterson R. "Characterization of Polycarbonate Nuclear Track-Etched Membranes by Means of the Gas Permeation Method". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 418(2-3), 491-496, 1998.
- [80] Medved' I, Černý R. "Surface Diffusion in Porous Media: A Critical Review". *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3), 405-422, 2011.
- [81] Thielmann F. "Introduction into the Characterisation of Porous Materials by Inverse Gas Chromatography". *Journal of Chromatography A*, 1037(1-2), 115-123, 2004.
- [82] Uysal B. *Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları*. 2. Baskı. Ankara, Türkiye, Gazi Kitabevi, 2003.
- [83] Cussler EL. *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*. USA, Cambridge University Press, 1984.
- [84] Kislik VS. *Carrier-Facilitated Coupled Transport Through Liquid Membranes: General Theoretical Considerations and Influencing Parameters*. Editor: Kislik VS. Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment, 17-71, Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science B.V., 2010.
- [85] Fouad EA, Bart HJ. "Emulsion Liquid Membrane Extraction of Zinc by a Hollow-Fiber Contactor". *Journal of Membrane Science*, 307(2), 156-168, 2008.
- [86] Wang J, Dlamini DS, Mishra AK, Pendergast MTM, Wong MCY, Mamba BB, Freger V, Verliefe ARD, Hoek EMV. "A Critical Review of Transport through Osmotic Membranes". *Journal of Membrane Science*, 454, 516-537, 2014.
- [87] Vennela N, Bhattacharjee S, De S. "Sherwood Number in Porous Microtube Due to Combined Pressure and Electroosmotically Driven Flow". *Chemical Engineering Science*, 66(24), 6515-6524, 2011.
- [88] Azizi Z, Rezaeimanesh M, Abolghasemi H, Bahmanyar H. "Effective Diffusivity in a Structured Packed Column: Experimental and Sherwood Number Correlating Study". *Chemical Engineering Research and Design*, 92(1), 43-53, 2014.
- [89] Hasegawa Y, Kasagi N. "Systematic Analysis of High Schmidt Number Turbulent Mass Transfer across Clean, Contaminated and Solid Interfaces". *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 29(3), 765-773, 2008.
- [90] Dinkelacker F, Manickam B, Muppala SPR. "Modelling and Simulation of Lean Premixed Turbulent Methane/Hydrogen/Air Flames with an Effective Lewis Number Approach". *Combustion and Flame*, 158(9), 1742-1749, 2011.
- [91] Saha SC, Brown RJ, Gu YT. "Scaling for the Prandtl Number of the Natural Convection Boundary Layer of an Inclined Flat Plate under Uniform Surface Heat Flux". *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(9-10), 2394-2401, 2012.
- [92] Heath M, Woodfield PL, Hall W, Monde M. "An Experimental Investigation of Convection Heat Transfer during Filling of a Composite-Fibre Pressure Vessel at Low Reynolds Number". *Experimental Thermal and Fluid Science*, 54, 151-157, 2014.
- [93] García-Martín N, Silva V, Carmona FJ, Palacio L, Hernandez A, Pradanos P. "Pore Size Analysis from Retention of Neutral Solutes Through Nanofiltration Membranes. The Contribution of Concentration-Polarization". *Desalination*, 344, 1-11, 2014.
- [94] Choquet C, Rosier C. "Effective Models for Reactive Flow under a Dominant Péclet Number and Order One Damköhler Number: Numerical Simulations". *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, 15, 345-360, 2014.
- [95] George SC, Thomas S. "Transport Phenomena through Polymeric Systems". *Progress in Polymer Science*, 26(6), 985-1017, 2001.
- [96] Mulder M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd ed. Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [97] Koyuncu I, Topacik D. "Effect of Organic Ion on the Separation of Salts by Nanofiltration Membranes". *Journal of Membrane Science*, 195(2), 247-263, 2002.
- [98] Bhattacharyya D, Williams ME. *Reverse Osmosis: Theory*. Editors: Winston Ho WS, Sirkar KK. Membrane Handbook, 269-280, New York, USA, Van Nostrand Reinhold, 1992.
- [99] Perry M, Linder C. "Intermediate Reverse Osmosis Ultrafiltration (RO UF) Membranes for Concentration and Desalting of Low Molecular Weight Organic Solutes". *Desalination*, 71(3), 233-245, 1989.

- [100] Koyuncu I. "Membran Proseslerde Kütle Transferi ve Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi". *Su Kirlenme Kontrolü Dergisi*, 12(2), 33-45, 2002.
- [101] Ergas SJ, Rheinheimer DE. "Drinking Water Denitrification using a Membrane Bioreactor". *Water Research*, 38(14-15), 3225-3232, 2004.
- [102] Lin S-H, Juang R-S. "Mass-Transfer in Hollow-Fiber Modules for Extraction and Back-Extraction of Copper(II) with LIX64N Carriers". *Journal of Membrane Science*, 188(2), 251-262, 2001.
- [103] Nagaraj N, Patil G, Babu BR, Hebbar UH, Raghavarao KSMS, Nene S. "Mass Transfer in Osmotic Membrane Distillation". *Journal of Membrane Science*, 268(1), 48-56, 2006.
- [104] Lin S, Chen C, Juang R. "Kinetic Analysis on Reactive Extraction of Aspartic Acid from Water in Hollow Fiber Membrane Modules". *Journal of Membrane Science*, 281(1-2), 186-194, 2006.
- [105] Alguacil FJ, Alonso M, Sastre AM. "Modelling of Mass Transfer in Facilitated Supported Liquid Membrane Transport of Copper(II) using MOC-55 TD in Iberfluid". *Journal of Membrane Science*, 184(1), 117-122, 2001.
- [106] Srisurichan S, Jiratananon R, Fane A. "Mass Transfer Mechanisms and Transport Resistances in Direct Contact Membrane Distillation Process". *Journal of Membrane Science*, 277(1-2), 186-194, 2006.
- [107] Fujioka T, Khan SJ, McDonald JA, Roux A, Poussade Y, Drewes JE, Nghiem LD. "N-Nitrosamine Rejection by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: The Importance of Membrane Characteristics". *Desalination*, 316, 67-75, 2013.
- [108] Gherasim CV, Cuhorka J, Mikulášek P. "Analysis of Lead(II) Retention from Single Salt and Binary Aqueous Solutions by a Polyamide Nanofiltration Membrane: Experimental Results and Modelling". *Journal of Membrane Science*, 436, 132-144, 2013.
- [109] Fierro D, Boschetti-de-Fierro A, Abetz V. "The Solution-Diffusion with Imperfections Model as a Method to Understand Organic Solvent Nanofiltration of Multicomponent Systems". *Journal of Membrane Science*, 413-414, 91-101, 2012.
- [110] Chaabane T, Taha S, Taleb Ahmed M, Maachi R, Dorange G. "Coupled Model of Film Theory and the Nernst-Planck Equation in Nanofiltration". *Desalination*, 206(1-3), 424-432, 2007.