

Havacılık Sanayisine Ait Yıkama Banyolarından Kaynaklanan Atıksuların Kimyasal
Yöntemle ve Farklı Membran Filtrasyon Sistemleri ile Arıtımının İncelenmesi

Gizem Başaran

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım-2013

Treatment Of Wastewater Resulting From Aviation Industry Cleaning Facilities Using
Chemical Treatment and Different Membrane Filtration Systems

Gizem Başaran

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

November-2013

Havacılık Sanayisine Ait Yıkama Banyolarından Kaynaklanan Atıksuların Kimyasal
Yöntemle ve Farklı Membran Filtrasyon Sistemleri ile Arıtımının İncelenmesi

Gizem Başaran

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Musa Şölener
İkinci Danışman: Doç.Dr.Duygu Kavak

Bu Tez BAP tarafından \”201215031\” no’lu proje çerçevesinde desteklenmiştir

Kasım-2013

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Gizem Başaran'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Havacılık Sanayisine Ait Yıkama Banyolarından Kaynaklanan Atıksuların Kimyasal Yöntemle ve Farklı Membran Filtrasyon Sistemleri ile Arıtımının İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd.Doç.Dr.Musa Şölener

İkinci Danışman : Doç.Dr.Duygu Kavak

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd.Doç.Dr.Musa Şölener

Üye : Doç.Dr.Duygu Kavak

Üye : Prof.Dr.Neşe Öztürk

Üye : Doç.Dr. Cansu Filik İşçen

Üye : Yrd.Doç.Dr.Yeliz Aşçı

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Ağır metaller gerek çevrede ve canlılarda birikme özelliği göstermeleri ve içerdiği toksik yapıları nedeniyle önemli çevre kirleticileri arasında yer almaktadırlar. Bu sebeple bu çalışmada havacılık sanayisine ait Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli banyo kaplama sularından ağır metallerin giderimi üzerine çalışılmıştır.

Çalışmada öncelikle temin edilen atıksuların karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemi sonrasında, kimyasal arıtım ve membran filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal arıtım çalışmalarında koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'nın etkisi incelenmiştir. Maksimum Ni^{+2} ve Cr^{+3} giderimi sırasıyla %100 ve %98,94 olarak bulunmuştur. Kimyasal arıtım yöntemi ile yüksek verim elde edilse de gerek kimyasal sarfiyatının yüksek olması gerekse de atık çamurun bertarafının zor olması sebebiyle daha ekonomik ve etkili bir yöntem olan membran filtrasyon sistemleri kullanılmıştır. Bunun için iki ticari membran (NF90, NF270) ve iki membran filtrasyon sistemi (ölu uçlu modül, çapraz akışlı modül) kullanılmıştır. Membran cinsi, basınç (10, 20, 30 bar) ve pH'nın (7, 10) ağır metal giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, basıncın ve atıksuyun pH değerinin artmasıyla % reddetmenin (R) arttığını göstermiştir. Maksimum % R değeri pH'ı 10 olan Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli atıksular için NF90 membranında ve 30 bar basınçta sırasıyla % 99,2; % 96,54 ve % 93,8 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Nanofiltrasyon, Ağır metal, Nikel, Krom, Ölü uçlu modül, Çapraz akışlı modül.

SUMMARY

Heavy metals are significant pollutants due to their toxicity and accumulation property in the ecology and living organisms. Therefore, removal of heavy metals (Ni^{2+} , Cr^{6+} and Cr^{3+}) from coating bath water of the aviation industry was studied in this study.

Firstly, characterization of wastewater was performed. Afterward, coagulation-flocculation tests were undertaken in order to investigate the effect of pre-treatment in membrane processes. Effect of coagulant type ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeSO_4), coagulant dosage (0,1 to 0,3 M) and pH (8 to 10) to chemical treatment was investigated. According to results, maximum Ni^{2+} and Cr^{3+} ions rejection (R%) values were found 100% and 98,94%, respectively. Despite these results, heavy metal ions in wastewater were treated with membrane process because of high chemical consumption and the difficulty of disposing of hazardous sludge in chemical treatment. Two commercial membranes (NF90, NF270) and two membrane filtration systems (dead ended module, cross-flow module) were used for this. Effect of the membrane type, the pressure (10, 20, 30 bar) and the pH (7, 10) on the yield of removal of heavy metals was examined. Experimental results showed that rejection (R) % increases with increasing of the pressure and the pH of the wastewater. Maximum rejection values of solution of Ni^{2+} , Cr^{6+} and Cr^{3+} (pH:10), were found 99.2 %, 96.54 % and 93.8 %, respectively in NF90 membrane at 30 bar pressure.

Keywords: Nanofiltration, Heavy metal, Nickel, Crom, Dead End Module, Cross Flow Module.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmalarında bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanlarım, değerli hocalarım Yrd.Doç.Dr.Musa Şölener ve Doç.Dr.Duygu Kavak'a,

Tez çalışmalarım boyunca bilgisini ve emeğini esirgemeyen değerli hocam Nadir Dizge'ye,

Yapmış olduğum deneyler ve kullanmış olduğum cihazlar konusunda bana yardımcı olan değerli hocam Yrd.Doç.Dr.Yeliz Aşçı'ya,

Gerekli olan ham atıksuyun temin edilmesinde yardımcı olan Alp Havacılık A.Ş.'ye ve çalışanlarına,

KOİ deneylerinin yapılmasına olanak sağlayan Doç.Dr.Cansu Filik İşçen ve ekibine,

Projemizi destekleyen ve bu konuda her türlü ödeneği sağlayan Bilimsel Araştırma Projesi'ne

Laboratuar çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Burak Dindaş ve Bahar Özbey'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca, tüm eğitimim boyunca beni destekleyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1.GİRİŞ	1
1.1.Amaç	2
1.2.Kapsam	2
2.KURAMSAL TEMELLER	4
2.1.Ağır Metaller	4
2.1.1.Nikel	5
2.1.2.Krom	6
2.2.Ağır Metallerin Etkileri	7
2.3.Metal Kaplama Endüstrisi Atıksuları	7
2.4.Ağır Metal İçeren Atıksuların Bertaraf Yöntemleri	9
2.5.Ağır Metal İçerikli Atıksuların Kimyasal Arıtımı	11
2.5.1.Koagülasyon	11
2.5.2.Nötralizasyon	12
2.5.3.Flokülasyon	12
2.6.Ağır Metal İçerikli Atıksuların Membran Prosesleri ile Arıtımı	13
2.6.1.Membran teknolojisi	13
2.6.2.Filtrasyon mekanizması	15
2.6.3.Membranların yapısı	16
<u>2.6.3.1.Ayırma mekanizmalarına göre sınıflandırma</u>	17
<u>2.6.3.2.Morfolojilerine göre sınıflandırma</u>	17

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
<u>2.6.3.3.Geometrilerine göre sınıflandırma</u>	18
<u>2.6.3.4.Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma</u>	24
2.6.4.Membran proseslerinin sınıflandırılması	25
<u>2.6.4.1.Mikrofiltrasyon (MF)</u>	27
<u>2.6.4.2.Ultrafiltrasyon (UF)</u>	27
<u>2.6.4.3.Nanofiltrasyon (NF)</u>	28
<u>2.6.4.4.Ters Osmoz (RO)</u>	30
2.6.5.Membran filtrasyon teknikleri	31
2.6.6.Membran kirlenmesi	33
2.6.7.Membranların temizliği	34
2.7.Nanofiltrasyon (NF) Membran Proseslerine Ait Literatür Çalışmaları	35
3.MATERYAL VE METOT	38
3.1.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler ve Cihazlar	38
3.2.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Membranlar ve Özellikleri	39
3.3.Havacılık Sanayisine Ait Atıksuyun Karakterizasyon Çalışması	39
3.3.1.Atıksuyun konsantrasyonunun belirlenmesi	40
3.3.2.Atıksuyun pH'ının belirlenmesi	41
3.3.3.Atıksudaki askıda katı madde miktarının belirlenmesi	42
3.3.4.KOİ metodu	43
3.4.Havacılık Sanayisine Ait Atıksuyun Arıtılabilirlik Çalışmaları	43
3.4.1.Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları	43
3.4.2.Membran prosesler ile arıtılabilirlik çalışmaları	46
<u>3.4.2.1. Ölü uçlu membran filtrasyon sistemi</u>	47
<u>3.4.2.2.Çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi</u>	49
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	52
4.1.Kimyasal Arıtım Sonuçları	52
4.1.1.Ni ⁺² içerikli atıksuyun kimyasal arıtım sonuçları	52
4.1.2.Cr ⁺³ içerikli atıksuyun kimyasal arıtım sonuçları	54

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.Membran Prosesler ile Arıtım Sonuçları	57
4.2.1.Ni ⁺² içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF90 membranı ile arıtım sonuçları	57
<u>4.2.1.1.Basıncın etkisi</u>	57
<u>4.2.1.2.Çözelti pH'ının etkisi</u>	59
4.2.2.Ni ⁺² içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF270 membranı ile arıtım sonuçları	60
<u>4.2.2.1.Basıncın etkisi</u>	60
<u>4.2.2.2.Çözelti pH'ının etkisi</u>	62
4.2.3.Ni ⁺² içerikli atıksuyun çapraz akışlı filtrasyon sisteminde arıtım sonuçları	64
<u>4.2.3.1.NF90 membranı ile yapılan arıtım sonuçları</u>	64
<u>4.2.3.2.NF270 membranı ile yapılan arıtım sonuçları</u>	64
4.2.4.Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF90 membranı ile arıtım sonuçları	65
<u>4.2.4.1.Basıncın etkisi</u>	65
<u>4.2.4.2.Çözelti pH'ının etkisi</u>	67
4.2.5.Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF270 membranı ile arıtım sonuçları	69
<u>4.2.5.1.Basıncın etkisi</u>	69
<u>4.2.5.2.Çözelti pH'ının etkisi</u>	71
4.2.6.Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun çapraz akışlı filtrasyon sisteminde arıtım sonuçları	73
<u>4.2.6.1.NF90 membranı ile yapılan arıtım sonuçları</u>	73
<u>4.2.6.2.NF270 membranı ile yapılan arıtım sonuçları</u>	73
4.2.7.Cr ⁺³ içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF90 membranı ile arıtım sonuçları	74
<u>4.2.7.1.Basıncın etkisi</u>	74

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
<u>4.2.7.2.Çözelti pH'ının etkisi</u>	75
4.2.8.Cr ⁺³ içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF270 membranı ile arıtım sonuçları	76
<u>4.2.8.1.Basıncın etkisi</u>	76
<u>4.2.8.2.Çözelti pH'ının etkisi</u>	77
4.2.9.Cr ⁺³ içerikli atıksuyun çapraz akışlı filtrasyon sisteminde arıtım sonuçları	78
<u>4.2.9.1.NF90 membranı ile yapılan arıtım sonuçları</u>	78
<u>4.2.9.2.NF270 membranı ile yapılan arıtım sonuçları</u>	79
4.3. Modelleme Çalışmaları	81
4.4. Membran Analiz Sonuçları	85
4.4.1.Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi	85
4.4.2.Yüzey Analizi (AFM)	87
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	90
6.KAYNAKLAR DİZİNİ	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayılımları	4
2.2.Metal kaplama prosesinin genel akış şeması	8
2.3.Membran ayırma mekanizması	15
2.4.Membranların morfolojik yapılarına göre sınıflandırılması	18
2.5.Spiral sargılı membran	19
2.6.Spiral sargılı membran modülünün üst kesiti	19
2.7.Hallow fiber membran	20
2.8.Tüp şeklindeki membranlar	21
2.9.Plaka ve çerçeve tipi membranlar	22
2.10.Kapiler membran	23
2.11.Seramik membranlar	24
2.12.Nanofiltrasyon prosesinin sistematik gösterimi	29
2.13.Osmoz ve ters osmoz olayının şematik gösterimi	31
2.14.Klasik ve çapraz akış filtrasyonda akı azalması ve kek kalınlığı değişimi	32
3.1.Perkin Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	40
3.2.Krom analizi için AAS’de çizilen kalibrasyon eğrisi	41
3.3.Mettler Toledo Seven Compact pH metre	41
3.4.Askıda katı madde (AKM) cihazı	42
3.5.KOİ işleminde kullanılan termoreaktör ve kitler	43
3.6.Jar test cihazında atıksuyun koagülasyon-flokülasyonu	45
3.7.Koagülasyon-flokülasyon sonrası oluşan çamur	45
3.8.Sterlitech HP-4750 ölü uçlu membran sistemi	47
3.9.Ölü uçlu membran filtrasyon sistemi akım şeması	48
3.10.Sterlitech Sepa marka çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi	50
3.11.Çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminin basit akım şeması	51
4.1. Koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH’ın koagülasyon-flokülasyon işlemi sonrası Ni ⁺² içerikli atıksuyun konsantrasyonu üzerine etkisi	53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.2. Koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'ın koagülasyon-flokülasyon işlemi sonrası Ni ⁺² içerikli atıksuyun % giderim verimine üzerine etkisi	54
4.3. Koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'ın koagülasyon-flokülasyon işlemi sonrası Cr ⁺³ içerikli atıksuyun konsantrasyonu üzerine etkisi	55
4.4. Koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'ın koagülasyon-flokülasyon işlemi sonrası Cr ⁺³ içerikli atıksuyun % giderim verimine üzerine etkisi	56
4.5. Ni ⁺² içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi	57
4.6. Ni ⁺² içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde basıncın reddetme üzerine etkisi	58
4.7. Ni ⁺² içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde pH'ın akı düşüşü üzerine etkisi	59
4.8. Ni ⁺² içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde pH'ın reddetme üzerine etkisi	60
4.9. Ni ⁺² içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi	61
4.10. Ni ⁺² içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde basıncın reddetme üzerine etkisi	62
4.11. Ni ⁺² içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın akı düşüşü üzerine etkisi	62
4.12. Ni ⁺² içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın reddetme üzerine etkisi	63
4.13. Ni ⁺² içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF90 membranından geçirilmesiyle elde edilen akı grafiği	64
4.14. Ni ⁺² içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF270 membranından geçirilmesiyle elde edilen akı grafiği	65

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.15. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi	66
4.16. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde basıncın reddetme üzerine etkisi	67
4.17. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde pH'ın akı düşüşü üzerine etkisi	68
4.18. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde pH'ın reddetme üzerine etkisi	69
4.19. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi	70
4.20. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde basıncın reddetme üzerine etkisi	71
4.21. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın akı düşüşü üzerine etkisi	71
4.22. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın reddetme üzerine etkisi	72
4.23. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF90 membranından geçirilmesiyle elde edilen akı grafiği	73
4.24. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF270 membranından geçirilmesiyle elde edilen akı grafiği	74
4.25. Cr ⁺³ içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi	75
4.26. Cr ⁺³ içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi	76
4.27. Cr ⁺³ içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın akı düşüşü üzerine etkisi	77
4.28. Cr ⁺³ içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın reddetme üzerine etkisi	78

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.29. Cr ⁺³ içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF90 membranından geçirilmesiyle elde edilen akı grafiği	79
4.30. Cr ⁺³ içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF270 membranından geçirilmesiyle elde edilen akı grafiği	80
4.31. Ni ⁺² süzüntü konsantrasyonuna çalışma koşullarının etkisi	82
4.32. Reddedilen Ni ⁺² iyonları üzerine çalışma koşullarının etkisi	82
4.33. Cr ⁺⁶ süzüntü konsantrasyonuna çalışma koşullarının etkisi	84
4.34. Reddedilen Cr ⁺⁶ iyonları üzerine çalışma koşullarının etkisi	84
4.35. Ni ⁺² içerikli atıksuyun geçirildiği membranların SEM görüntüleri	86
4.36. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun geçirildiği membranların SEM görüntüleri	86
4.37. Cr ⁺³ içerikli atıksuyun geçirildiği membranların SEM görüntüleri	87
4.38. Ni ⁺² içerikli atıksuyun geçirildiği membranların AFM görüntüleri	88
4.39. Cr ⁺⁶ içerikli atıksuyun geçirildiği membranların AFM görüntüleri	88
4.40. Cr ⁺³ içerikli atıksuyun geçirildiği membranların AFM görüntüleri	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.Metal sanayi atıksuların alıcı ortama deşarj standartları	9
2.2. Kimyasal arıtmada kullanılan koagülant maddeler	11
2.3. Membran yüzey alanı/birim hacim oranları	21
2.4.Ticari olarak üretilen bazı membran çeşitleri	25
2.5. Su ve atıksularda yaygın olarak kullanılan membran filtrasyon prosesleri	26
2.6. Mikrofiltrasyonun uygulama alanları	27
2.7.Ultrafiltrasyonun uygulama alanları	28
3.1.NF membranlarının özellikleri	39
3.2. Ni ⁺² , Cr ⁺⁶ ve Cr ⁺³ içerikli besleme atıksuların özellikleri	46
4.1. 133,4 mg/L'lik Ni ⁺² içerikli atıksu numunesinin NF90 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri	58
4.2. Farklı pH değerlerindeki Ni ⁺² içerikli atıksu numunelerinin NF90 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri	59
4.3. 133,4 mg/L'lik Ni ⁺² içerikli atıksu numunesinin NF270 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri	61
4.4. Farklı pH değerlerindeki Ni ⁺² içerikli atıksu numunelerinin NF270 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri	63
4.5. 59,85 mg/L'lik Cr ⁺⁶ içerikli atıksu numunesinin NF90 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri	67
4.6. Farklı pH değerlerindeki Cr ⁺⁶ içerikli atıksu numunelerinin NF90 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri	68
4.7. 59,85 mg/L'lik Cr ⁺⁶ içerikli atıksu numunesinin NF270 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri	70
4.8. Farklı pH değerlerindeki Cr ⁺⁶ içerikli atıksu numunelerinin NF270 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri	72
4.9. Farklı pH değerlerindeki Cr ⁺³ içerikli atıksu numunelerinin NF270 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve giderim verileri	77

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.10. Ni ⁺² için NF90 ve NF270 membranlarında yüzey denklemleri	81
4.11. Cr ⁺⁶ için NF90 ve NF270 membranlarında yüzey denklemleri	83
4.12. Cr ⁺³ için NF90 ve NF270 membranlarında yüzey denklemleri	85

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
RO	Ters osmoz
NF	Nanofiltrasyon
ED	Elektrodiyaliz
UF	Ultrafiltrasyon
MF	Mikrofiltrasyon
PV	Pervaporasyon
NF90	Nanofiltrasyon-90 membranı
NF270	Nanofiltrasyon-270 membranı
SEM-EDX	Taramalı elektron mikroskobu
C_s	Süzüntü suyu konsantrasyonu, mg/L
C_b	Besleme suyu konsantrasyonu, mg/L
C_m	Membran yüzeyi konsantrasyonu, mg/L
R	Reddetme
y	Geri kazanım
Q_b	Besleme suyu debisi, m ³ /s
Q_s	Süzüntü suyu debisi, m ³ /s
Q_k	Konsantre kısmın debisi, m ³ /s
ΔP	Basınç, bar
ΔT	Sıcaklık, °C
J_s	Membrandan geçen çözünmüş madde akışı,
ΔC_s	Konsantrasyon farkı, mg/L
AKM	Askıda katı madde, mg/L
CF	Çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi
DE	Ölü uçlu membran filtrasyon sistemi
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı
C_0	Atıksuyun besleme konsantrasyonu, mg/L
C_i	Aritim sonrası atıksu (permeate) konsantrasyonu, mg/L

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
J	Akı, L/m ² sa
ΔV	Hacim farkı, L
A	Membran alanı, m ²
t	Süre, sa

1.GİRİŞ

Ağır metaller çevrede ve canlılarda birikme özelliği göstermeleri ve içerdiği toksik yapıları nedeniyle önemli çevre kirleticileri arasında yer almaktadırlar. Metal kaplama, deri, elektronik, kimya, maden sanayi gibi çeşitli endüstriyel proseslerde ağır metal ve kimyasal kullanımının artmasıyla birlikte ciddi çevresel problemlere neden olabilecek yüksek konsantrasyonlarda ağır metal içeren atıksular deşarj edilmektedir. Bu metaller arasında en önemli grubu Cr, Ni, Hg, Pb, Cd, Zn, Cu gibi metaller oluşturmaktadır. Bu ağır metal içerikli atıksuların çevredeki taşınımları ve gösterdikleri toksik etki nedeniyle noktasal kaynaklı deşarjlarında ağır metal konsantrasyonlarının sifira yakın değerlerde olması gerekmektedir (İleri vd., 1991, Bilgin vd., 2003, Sağ vd., 1998). Bu bakımdan, endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi, çevrenin korunması ve sürdürülebilirliği açısından oldukça önem arz eden bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, iyon değiştirme, biyosorpsiyon ve membran prosesler kullanılan başlıca yöntemlerdir. Atıksulardan metal iyonlarının giderilmesi için en sık kullanılan yöntem kimyasal çöktürme olmasına rağmen gerek kimyasal sarfiyatının yüksek olması ve gerekse de tehlikeli çamurun bertarafının zor olması sebebiyle yeni teknolojilerin kullanılması zorunlu hale gelmiştir. Günümüzde membran prosesler kullanılarak yüksek konsantrasyonlarda ağır metal içeren atıksuların arıtılması hem ekonomik hem de etkili bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Membran prosesler, ileri su ve atıksu arıtım sistemleri grubunda yer almaktadır. Teknolojik olarak bu prosesler, istenilen çıkış suyu kalitesini sağlamakla birlikte; farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin su ortamından ayrılmasında çok özel problemlere çözümler getirmektedir. Bu nedenle, günümüzde su ve atıksu arıtımı konusunda çok önemli bir konuma gelmiş bulunmaktadır. 30-40 yıl öncesine kadar membran prosesler, su ve atıksuların arıtılmasında önemli bir uygulama alanına sahip değil iken; günümüzde, değişik kirleticiler için farklı membran prosesleri uygulanmakta, bu proseslerin uygulama

alanlarının geliştirilmesi çalışmaları halen devam etmektedir. Bu prosesler, katı-sıvı ayırımında ve organik-inorganik kirleticileri gidermede oldukça etkili bir şekilde işletilebilmektedir (Akmil, 1999; Zhou and Smith, 2002). Ağır metallerin sulu ortamlardan membran prosesler kullanılarak uzaklaştırılmasında, yaygın olarak, ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), elektrodializ (ED) ve ultrafiltrasyon (UF) prosesleri kullanılmakta; ancak mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranlar ile ağır metallerin su ortamından giderimi sağlanamamaktadır (Watanabe et al., 1999; Yurlova et al., 2002; Qin et al., 2003). Nanofiltrasyon (NF) membranların atık sulardan metal iyonlarının giderimi için çok uygun bir seçenek olduğu ve değerli metallerin geri kazanımının mümkün olduğu tespit edilmiştir.

1.1.Amaç

Yürütülen bu çalışmada, yüksek ağır metal konsantrasyonuna sahip havacılık sanayisine ait banyo kaplama sularının membran proseslerde arıtımı amaçlanmıştır. Bu kapsamda kimyasal arıtımın dezavantajları göz önüne alınarak, sistem performansını artıran ve çıkış suyu kalitesini önemli ölçüde iyileştiren membran sistemi, banyo kaplama atıksularına uygulanmıştır. Arıtılabilirlik çalışmalarında, çıkış suyu kalitesinin sadece deşarj standartlarına kadar arıtılması değil; özellikle atıksudan proses suyu elde edilmesi amaçlanmaktadır. Ağır metal içeriğine göre atıksudaki kirleticiler ile membran özellikleri arasındaki ilişki 2 farklı membran (NF270, NF90) paralel olarak test edilebildiği membran sistemi için izlenmiştir. Atıksuda bulunan seçilmiş ağır metallerin (Ni^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6}) giderim verimleri ve membran kirlenme mekanizmalarına etkisi de araştırılmıştır. SEM-EDX analizi ile de membranların gözenek ve yüzeylerinde meydana gelen kirlenmeler izlenmiştir. Ayrıca AFM analizleriyle de membranların pürüzlülük değerleri belirlenmiştir.

1.2.Kapsam

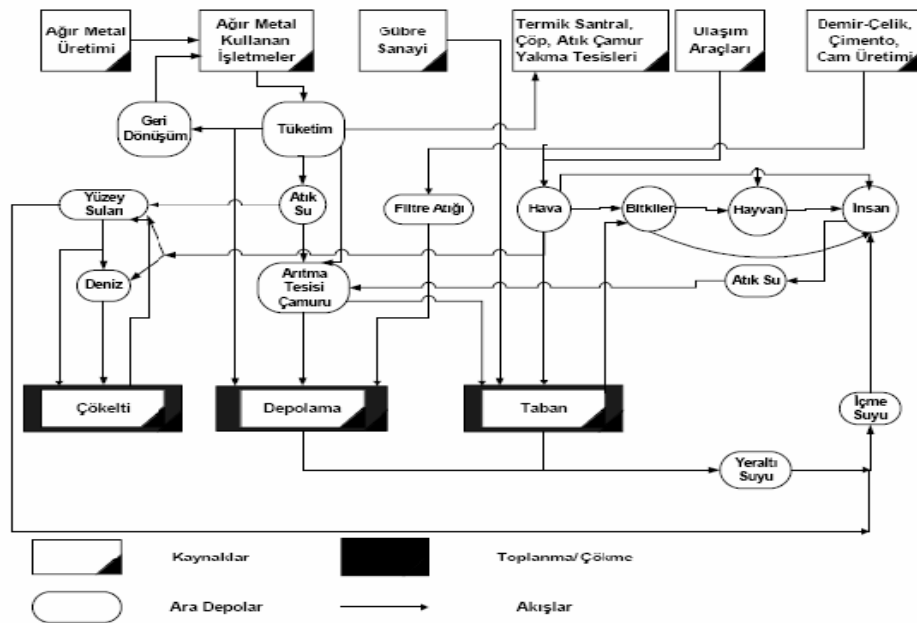
Bu çalışma ile nanofiltrasyon (NF) membran prosesinin ağır metal içerikli atıksuların arıtılması bazında teknolojik uygulanabilirliği iki aşamalı bir deneysel çalışma planı içerisinde gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, Alp Havacılık A.Ş'den temin

edilen atıksuların karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir ve atıksuda bulunan gerek organik gerekse inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için koagülasyon ve flokülasyon deneyleri yapılmıştır. Bu aşamada koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH parametrelerinin kimyasal çöktürme verimine etkisi incelenmiştir. İkinci aşamada ise, arıtılabilirlik çalışmaları iki farklı nanofiltrasyon membranda (NF270, NF90) gerçekleştirilmiş olup giderim verimine ve akı düşüşüne membran cinsi, basınç ve çözelti pH'nın etkisi incelenmiştir. Arıtılabilirlik aşamalarında rutin olarak yapılan deneylerin yanında, atıksuyun ağır metal içeriği ölçülerek membranların kirlenme sıklığı ile arasındaki ilişki incelenmiştir. Membranların kirlenmesinde ayrıca seçilmiş ağır metallerin yapıları ile membranların kirlenmeye etkisi için SEM-EDX, AFM analizleri gerçekleştirilmiştir. Membran kirlenme mekanizmasının açıklanabilmesi amacıyla da modelleme çalışmaları yapılmıştır.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1.Ağır Metaller

Ağır metal içerikli atıksular, kaynakları çok çeşitli olmakla beraber genellikle endüstriyel kullanımlardan ileri gelmektedir. Ağır metaller terimi; geniş kapsamda kirlenici maddeler içerikli grup olarak son zamanlarda büyük önem taşımaya başlamıştır. Ağır metallerin kaynağı olarak metal endüstrisi, galvaniz sanayi, tekstil endüstrisi, gıda ve yem endüstrileri, otomobil endüstrisi, gübre sanayi ve yan kuruluşları, petrol rafinerileri ve petrokimya endüstrisi sayılabilir (AWWA, 1989; Winston and Sirkar, 1992; Reed, 2001; Banerjee et al., 2003). Bu endüstriyel proseslerde ağır metal ve kimyasal kullanımının artmasıyla birlikte ciddi çevresel problemlere neden olabilecek yüksek konsantrasyonlarda Cr, Ni, Hg, Pb, Cd, Zn, Cu gibi ağır metal içeren atıksular deşarj edilmektedir. Atıksularla birlikte çevreye yayılan ve doğada birikime uğrayan farklı sektörlerden kaynaklı ağır metallerin çevreye yayılımı Şekil 2.1.'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayılımları (Camcı, 2008)

Havada, suda ve toprakta sürekli bir çevrim halinde bulunan ve canlılara toksik etkileri olan bu ağır metaller, besin zincirinde birikerek canlılara geçmeleri, neden olduğu diğer ciddi problemlerden birini oluşturmaktadır (İleri ve Mavituna, 1991; Bilgin ve Balkaya, 2003; Sağ, Kaya ve Kutsal, 1998). Hatta, ağır metallerin düşük konsantrasyonları bile canlılarda akut ve kronik etkilere neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle; ağır metal içerikli atıksuların giderilmesi ve geri kazanılması sosyal ve ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır (Hashim and Chu, 2004).

2.1.1.Nikel

Çevrede çok düşük seviyelerde bulunan nikel sertliği, korozyona dayanıklılığıyla birçok metal alaşımının yapısına girmekte ve pek çok sanayi alanında kullanılmaktadır. Kimya endüstrisinde; nikel alaşımları olarak metal korozyonuna maruz yerlerde, kostik solüsyonların dengelenmesinde ve petrol endüstrisinde kullanılmaktadır. Fabrikasyon ürünlerde; çatal, bıçak takımları, çekiç, pense gibi aletlerle diğer birçok ev ve hastane aletlerinin yapımında kullanılmaktadır. Uçak ve gemi endüstrisinde; nikel süper alaşımları yüksek ısıda basınç ve korozyona dayanıklı olduğundan uçakların gaz türbinlerinde, jet motorlarının yapımında, uçakların elektrolizle kaplanan bölgelerinde ve gemi yapımında tuz korozyonuna karşı engelleyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca motorlu araçlar ve parçalarında, yapı malzemelerinde, sıvı ve katı yağlarda, seramik malzemelerde kullanılmaktadır (Camcı, 2008).

İnsanlar nikel ile solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Nikelle kirlenen toprak veya su deriyle temas ettiğinde de nikel ile maruz kalınabilir. Aslında nikelin az miktarda alınması vücut için gereklidir; fakat aşırı dozda alınması durumunda:

- ❖ Akciğerlerde tıkanma,
- ❖ Solunum yetersizliği,
- ❖ Doğum kusurları,
- ❖ Astım ve kronik bronşit,
- ❖ Kalp rahatsızlıklarına neden olur ve
- ❖ Akciğer, burun, prostat ve gırtlak kanseri riskini artırır.

2.1.2.Krom

Krom çok sert olması ve erime noktasının yüksek olması (1857 °C) nedeniyle, metallere sertlik sağlanması ve zırhlı araç yapımı için kullanılır. En önemli kullanım alanı nikel ile beraber paslanmaz çeliklerdedir. Oluşturduğu kromoksit tabakası çelik yüzeyini film tabakası gibi kaplar ve kimyasal korozyona karşı dayanıklılık sağlar. Krom cevheri başlıca metalurji, kimya, refrakter ve döküm kumu sanayinde kullanılır. Metalurji sanayinde krom ; ferrokrom, ferro-siliko-krom, krom bileşikleri, ekzotermik krom katkıları, diğer krom alaşımları ve krom metali şeklinde tüketilir. Metalurji endüstrisinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Paslanmaz çelik metal ve silah endüstrisinin çok önemli bir maddesidir. Krom çeliğe sertlik, kırılma ve darbelere karşı direnç, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar. Bu kapsamda kromun çeşitli alaşımları mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılır. Krom kimyasalları paslanmayı önleyici özellikleri dolayısıyla uçak ve gemi sanayinde yaygın olarak ; kimya endüstrisinde de sodyum bi-kromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında, metal kaplama, deri tabaklama, boya maddeleri (pigment), seramikler, parlatici gereçler, katalistler, boyalar, organik sentetikler, konserve yapma ajanları, su işleme, sondaj çamuru ve diğer birçok alanda tüketilir. Krom metali, yüksek performans alaşımlarında, Al, Ti, Cu alaşımlarında, ısıya ve elektriğe dirençli alaşımlarda tüketilir (Camcı, 2008). Kromun süper alaşımları yüksek ısıya dayanıklı randımanı yüksek, türbin motorlarının yapımında kullanılmaktadır. Aşırı kroma maruz kalındığında oluşan sağlık sorunları:

- ❖ Gözde konjunktivit ve kornea zararları,
- ❖ Ciltte alerjik reaksiyon ve zor iyileşen yaralar,
- ❖ Sindirim yoluyla alınma sonrası ağızda, midede ağrı ve yaralar, yutma güçlüğü, kusma ve kanlı ishal
- ❖ Solunum yoluyla yoğun alınım sonrası burun, üst solunum yolları ve akciğerde tahriş,
- ❖ Sindirim yoluyla yoğun miktarda alınması sonrası dolaşım bozukluğu, kramplar, bilinç kaybı, böbrek yetmezliği, koma ve ölüm oluşabilir.

2.2. Ağır Metallerin Etkileri

Endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak insanlar üzerindeki etkisi de tehlikeli değerlere ulaşmıştır. Günlük hayatta kullanılan civa-amalgam diş dolgusu, kurşunlu boya, musluk suyu ve kişisel bakım ürünleri (kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri, gargara sıvısı, diş macunu, sabun vb) gibi ürünlerde bile ağır metal bulunabilmektedir. Bunun yanında insanlar evde, dışarıda, birçok iş sahasında her gün ağır metallerin etkisine maruz kalmaktadır.

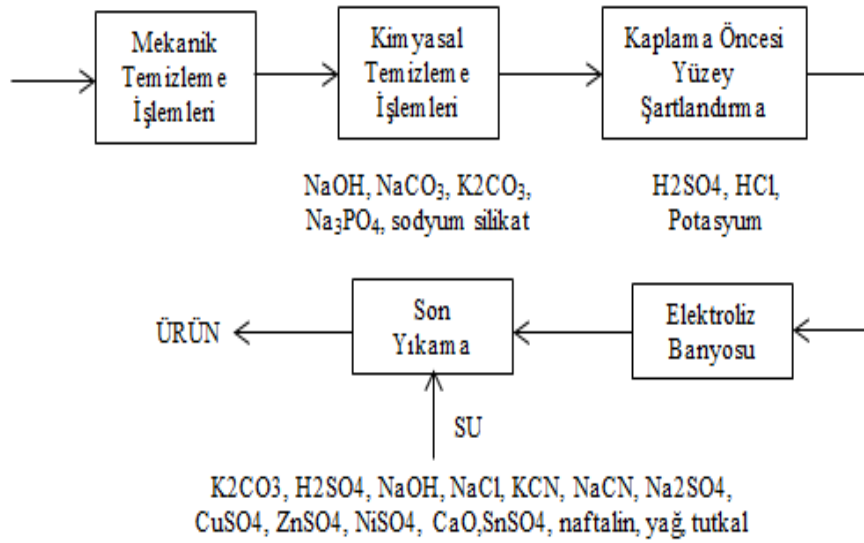
Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda bile sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir. Kurşun, kadmiyum gibi ağır metaller kanserojenik özellik göstermektedir.

Endüstrilerin çeşitli proseslerinde metal ve kimyasal kullanımının artması ve ağır metallerin olumsuz etkileri göz önüne alındığında, ağır metallerin giderilmesi halk sağlığı için büyük önem taşımaya başlamıştır.

2.3. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksuları

Metal yüzeyini işleyerek, kullanıma elverişli duruma getirmeyi amaçlayan metal işleme endüstrisinde; temizleme ve ara kaplama, boyama ve metal kaplama proseslerinin bir veya birkaçı kullanılarak çeşitli malzemeler elde edilir.

Metal yüzeyini işleyerek, kullanıma elverişli duruma getirmeyi amaçlayan bu endüstri dalı, çok çeşitli işlemleri içermektedir. Bununla beraber bir sınıflama yapılacak olursa, prosesler genel olarak üç ana grupta toplanır: Temizleme ve ara kaplama, boyama ve metal kaplamadır (Camcı, 2008). Kaplama prosesinin genel akış seması Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2.Metal kaplama prosesinin genel akış şeması (Camcı, 2008)

Metal endüstrisinde çok değişik ve çok sayıda hammadde kullanılmakta olup; metal olarak bakır, demir, nikel, krom gibi yaygın metaller yanında özel alaşımlar ve altın, platin gibi değerli metaller, çeşitli asitler, bazlar, kompleks yapıcılar, siyanür bileşikleri, organik katkı maddeleri, yağlar ve yüzey aktif maddelerini de içerebilir.

Örneğin; Alp Havacılık A.Ş.'de metal kaplama banyoları akımsız nikel banyosu, kadmiyum kaplama banyosu, kromik asit anodize banyosu, sert krom kaplama banyosu, kadmiyum banyosu ve kromik asit banyosundan oluşmakta olup içerikleri şu şekildedir:

- Nikel banyosu: Nikel içeriği yüksek özel/ticari bir kimyasal %25, su
- Kadmiyum kaplama banyosu: Sodyum siyanür 100-150 g/L, kadmiyum oksit 20-40 g/L
- Kromik asit anodize banyosu: Kromik asit %30-50, su
- Sert krom kaplama banyosu: Kromik asit %15-30, sülfürik asit %1,5-3, su
- Kadmiyum banyosu: Siyanür, kadmiyum, sodyum hidroksit, sodyum karbonat
- Kromik asit banyosundan: Cr⁺⁶, kromik asit, klor içeriği, sülfat

Metal endüstrisi ve diğer endüstrilerden kaynaklı ağır metal içerikli atıksuların bu kadar çok kimyasal içermesi her koşulda problem yarattığından dolayı belirlenen standartlar çerçevesinde artırılıp o şekilde deşarj edilmelidir. Örneğin; metal kaplama endüstrisi için Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde atıksuların deşarj standartları Çizelge 2.1.'de verilmektedir.

Çizelge 2.1.Metal sanayisi için atıksuların alıcı ortama deşarj standartları (SKKY, 2008)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	200	100
ASKIDA KADI MADDE (AKM)	(mg/L)	120	50
YAĞ VE GRES	(mg/L)	20	10
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	100	-
NİTRİT AZOTU (NO ₂ -N)	(mg/L)	10	5
AKTİF KLOR	(mg/L)	0,5	-
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	2	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
KROM (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0,5	0,5
KURŞUN (Pb)	(mg/L)	2	1
TOPLAM SİYANÜR (CN ⁻)	(mg/L)	0,5	0,1
CİVA (Hg)	(mg/L)	0,05	0,01
KADMİYUM (Cd)	(mg/L)	0,5	0,1
ALÜMİNYUM (Al)	(mg/L)	3	2
DEMİR (Fe)	(mg/L)	3	-
FLORÜR (F ⁻)	(mg/L)	50	30
BAKIR (Cu)	(mg/L)	3	1
NİKEL (Ni)	(mg/L)	3	2
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	5	3
GÜMÜŞ (Ag)	(mg/L)	0,1	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	10	-
pH	-	6-9	6-9

İstenilen deşarj standartlarını elde edebilmek için metal endüstrisi ve diğer endüstriler ağır metal içerikli atıksuların arıtımında çeşitli yöntemler kullanmaktadır.

2.4.Ağır Metal İçeren Atıksuların Bertaraf Yöntemleri

Çevresel ortamdaki ağır metallerin canlı türler üzerine olumsuz etki yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle su ve atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, özellikle çevre ve halk sağlığı açısından önem arz etmektedir (Yıldız, 1995).

Atıksu arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım amacına göre istenilen düzeye getirilmesidir. Bu amaca yönelik olarak çeşitli arıtma yöntemleri

uygulanmaktadır. 1980-2006 yılları arasında ağır metal arıtımı üzerine 120 civarında çalışma yapılmıştır ve bu çalışmalar incelendiğinde; en çok iyon değiştirme, kimyasal çöktürme ve membran filtrasyonu yöntemi ile çalışılmış olduğu görülmektedir (Sözber, 2002).

Sularda ağır metal kirliliğinin azaltılması için kullanılan diğer arıtma prosesleri, çözücü ekstraksiyonu, aktif karbon adsorpsiyonu ve biyolojik metotlardır (Banerjee et al., 2003). Ağır metal iyonlarının su ortamından uzaklaştırılmasında kullanılan klasik arıtma tekniği, metal iyonunun kimyasal olarak çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Genellikle iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu vb. ikincil bir arıtma prosesine ihtiyaç duyan bu teknikte, kimyasal yöntemlerle çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp oluşan çamurun bertarafı da, biyolojik arıtma proseslerindeki gibi dikkat edilmesi gereken bir durum ortaya koymaktadır (Akmil, 1999; Manahan, 2000). Ağır metal giderim tekniklerindeki temel kısıtlamalar, metal iyonlarının deşarj standartlarına düşürülmesindeki düşük verimlilik veya yüksek maliyet olmaktadır. Söz konusu arıtma alternatifleri içerisinde adsorpsiyon prosesi, ağır metallerin düşük seviyelere kadar gideriminde düşük maliyetli ve etkili bir proses olarak kullanılmaktadır (Banerjee et al., 2003). Ancak adsorpsiyon yavaş bir proses olup prosesin etkinliği denge ile sınırlıdır (Purkait et al., 2004). Tüm bu durumlar göz önüne alındığında, günümüzde membran prosesler kullanılarak yüksek konsantrasyonlarda ağır metal içeren atıksuların arıtılması hem ekonomik hem de etkili bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Membran prosesler, ileri su ve atıksu arıtım sistemleri grubunda yer almaktadır. Teknolojik olarak bu prosesler, istenilen çıkış suyu kalitesini sağlamakla birlikte; farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin su ortamından ayrılmasında çok özel problemlere çözümler getirmektedir. Bu nedenle, günümüzde su ve atıksu arıtımı konusunda çok önemli bir konuma gelmiş bulunmaktadır. Bu prosesler, katı-sıvı ayırımında ve organik-inorganik kirleticileri gidermede oldukça etkili bir şekilde işletebilmektedir (Akmil, 1999; Zhou and Smith, 2002). Ağır metallerin sulu ortamlardan membran prosesler yardımıyla

uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan prosesler; ters ozmos (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) prosesleridir (Qin et al., 2003).

2.5.Ağır Metal İçerikli Atıksuların Kimyasal Arıtımı

Kimyasal arıtım, atıksularda bulunan kolloid maddelerin suya kimyasal ilavesi ile uygun pH değerlerinde çöktürülerek uzaklaştırılması işlemidir. Kimyasal arıtma üniteleri; koagülasyon, nötralizasyon, flokülasyon basamaklarından oluşmaktadır (Kurniawan et al., 2006).

2.5.1.Koagülasyon

Kimyasal arıtma prosesinin ilk adımı olan koagülasyon hızlı karıştırma olarak da adlandırılır. İyi dizayn edilen bir hızlı karıştırma prosesi, gerekli olan kimyasal miktarının azalmasına ve flokülasyon ünitesinin veriminin artmasını sağlamaktadır. Etkili bir koagülasyon yapabilmek için, su kütlesi boyunca üniform olarak koagülantın hızlı dağılımı gereklidir. Koagülantlar yardımıyla kararlılığı bozulan partiküllerin floklar oluşturmasıyla koagülasyon işlemini flokülasyon takip eder. Böylece koagülant sudaki bütün askıda katı maddelerle ilişki kurar. Kimyasal arıtmada en çok kullanılan koagülantlar ve özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kimyasal arıtmada kullanılan koagülant maddeler (Kurniawan et al., 2006).

Kimyasal Madde	Formülü	Rengi	Asit veya alkaliliği
Alüminyum Sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	Beyaz, katı form	Asit
Sodyum Aluminat	$NaAlO_2 \cdot nH_2O$	Beyaz	Alkali
Demir Klorür	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Kahverengi, katı veya sıvı form	Asit
Demir Sülfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Yeşil, katı	Asit
Demir Sülfat	$Fe(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Sarımsı-kahverengi, katı form	Asit
Sönmüş Kireç ve sönmemiş Kireç	$Ca(OH)_2$ ve CaO	Beyaz	Alkali

Koagülant olarak kullanılan kimyasal madde; suda kolay çözünebilmeli, sudaki partikülleri en iyi şekilde çökeltebilecek kararlılıkta olmalı, çökelen kısmın tekrar suda çözünmeyecek tarzda teşkil etmeli, piyasada kolayca temin edilebilen türde olmalı, ucuz olmalı, meydana gelen katı formların çevreye zarar vermeyecek türde olmalı.

Koagülasyon-flokülasyon prosesinde kullanılan koagülant etkili olduğu kadar partiküllerin bir diğeri yakalamak ve kontak kurabilmesi için karıştırma hızı ve süresi de etkilidir.

Koagülasyon işlemi genel olarak pH ayarlamasını ve demir/alüminyum tuzlarının eklenmesini kapsamaktadır. Koagülasyon-flokülasyon prosesinde etkili ağır metal giderimi için pH aralığı 10-11,5 arasında tutulur.

Koagülasyonun en temel avantajları; çamur dengesi (kararlılığı), bakteriyel etkisizlik kapasitesi sayılabilir. Bu avantajlara rağmen kimyasal tüketiminden kaynaklanan yüksek işletme masrafı söz konusudur. Çamur hacminin artması tüm dünyayı kapsayan koagülasyon-flokülasyon stratejisinin kullanımını geride bırakmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için elektrokoagülasyon klasik koagülasyondan daha iyi bir alternatif olabilir. Elektrokoagülasyon ile en küçük kolloidal partiküllerin giderimi gerçekleştirilebilir ve daha az çamur oluşur (Kurniawan et al., 2006).

2.5.2.Nötralizasyon

Kimyasal arıtım çıkışında uygun pH aralığının ayarlanması için kullanılır. pH ayarlamada HCl, NaOH ve kireç yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.5.3.Flokülasyon

Atıksuda oluşan flokların birleştirilip daha kuvvetli olması sağlanarak daha iyi bir çökelmenin sağlandığı bölümdür. Flokülasyon, su ve bilhassa atıksu arıtımında, reçineli maddeler, lifler, algler, pigmentler, metal hidroksitler, yağ gres ve çeşitli askıda ince minerallerin gideriminde; aynı zamanda biyolojik çamur, örneğin aktif çamur ve

kimyasal yolla yumaklaştırılmış çamurun koyulaştırılmasında kullanılan kimyasal arıtma prosesinin önemli bir basamağıdır (Kurniawan et al., 2006).

Koagülasyon ve nötralizasyon işleminden sonra gerçekleştirilen flokülasyon sırasında suya polielektrolit ilave edilir ve yavaş hareket eden pedallarla hafifçe karıştırarak geliştirilir. Yavaş karıştırma sonucu, küçük ve gelişmiş flokların birbirleriyle teması sonucu kolay çökebilen yumaklar meydana gelir. Floklar büyürken, şiddetli bir karıştırma flokların parçalanmasına sebep olur. Karıştırma işlemi dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Böylece uygun boyutta flok teşkil edecek ve daha hızlı çökecektir.

Flokülasyon işlemini hızlandırmak ve daha büyük yumaklar elde etmek için bu işlem sırasında aktif silika, polielektrolitler, kil ve kalsit gibi yardımcı koagülant maddeler de kullanılmaktadır. Polielektrolit, koagülant olarak kullanılan metal tuzlarının etkisini artırmak amacıyla atıksu arıtımında kullanılırlar. Bunların bir kısmının su arıtımında da kullanılmasına müsaade edilmektedir. Anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç çeşidi bulunmaktadır. Şayet partüküler madde (-) yüklü ise bu durumda katyonik polielektrolit, (+) yüklü ise anyonik polielektrolit kullanmak gerekmektedir. Polielektrolit, koagülantlarla birlikte kullanıldığında gayet çabuk çökelen, büyük ve yoğun pıhtılar teşkil ederler. Sıkışmadan dolayı oluşacak çamur miktarı da daha stabil ve hacimce daha azdır. Polielektrolit kullanılması ile birlikte koagülant miktarı da düşmektedir. Bazı durumlarda tek başlarına kullanılmaları da yeterli gelmektedir.

2.6.Ağır Metal İçerikli Atıksuların Membran Prosesleri ile Arıtımı

2.6.1.Membran teknolojisi

İki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan yarı geçirgen malzeme membran olarak adlandırılmaktadır. Farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin sıvı ortamlardan ayrılmasında karşılaşılan problemlere etkili

çözümler getirmesi nedeniyle günümüzde bu prosesler, su ve atıksu arıtımında çok önemli bir kullanım alanı bulmaktadır (Mulder, 1991).

Ekonomik avantajlarının ve verimlerinin yüksek olması, değerli metallerin kazanımı, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojiye önemli olan alanlarda getirdiği avantajlar membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır. Membran teknolojilerinin su ve atıksu arıtımında kullanılması aşağıdaki avantajları beraberinde getirmekte olup, bu avantajlarından dolayı su veya atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan membranlar etkili sonuçlar alınmasını sağlamaktadır. (Mulder, 1991; Winston ve Sirkar, 1992, Crespo ve Bøddeker, 1994, Aydınlar, 2005).

- ✓ Sistemin tasarımları basittir,
- ✓ Membranlar yapı olarak modüler olduğundan kolaylıkla genişletilebilirler,
- ✓ Klasik sistemlere göre daha az enerji kullanırlar,
- ✓ Potansiyel olarak daha düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahiptirler,
- ✓ Sürekli çalışabilme özelliği ve otomasyon kolaylığı sağlarlar,
- ✓ Düşük bakım maliyeti gerektiren az sayıda hareketli parça içerirler,
- ✓ Kirlenmelerin kimyasal yapıları veya biçimine etki etmezler,
- ✓ Hiçbir kimyasal ilavesi gerektirmezler,
- ✓ Su veya atıksuyun özelliklerindeki değişikliklerden fazla etkilenmezler.

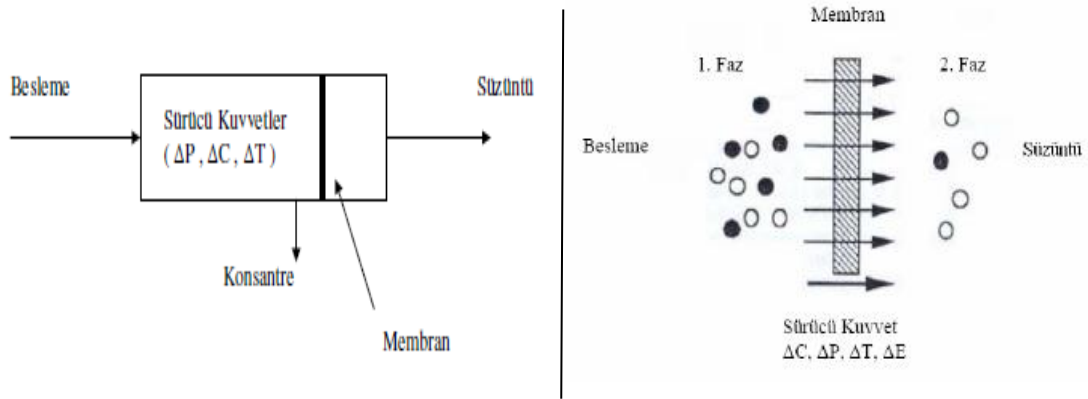
Ancak bazı durumlarda membran teknolojisinin dezavantajları da olabilmektedir. Bunlar;

- ✓ Konsantrasyon polarizasyon/membran kirlenmesi,
- ✓ Düşük membran ömrü,
- ✓ Düşük seçicilik veya akış,
- ✓ Ölçekleme faktörünün daha çok veya daha az lineer olmasıdır.

2.6.2.Filtrasyon mekanizması

Genel olarak membran, katı veya sıvı film halinde belli bir kalınlığı olan ve iki faz arasında seçici bir engel olarak tanımlanır. Bu engel katı, sıvı ve gaz olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda katı membranlar daha çok kullanılmaktadır. Membranlar, birbirinden ayırdıkları fazlar arasında moleküler ve iyonik taneciklerin hareketine seçimli olarak engel olurlar.

İki çözelti arasında bir ayırma bölgesi olarak da ifade edilen membranlar, her iki tarafında yer alan bu fazlar arasındaki taşınım veya kütle transferi için gerekli yürütücü kuvvetler, Şekil 2.3'de gösterildiği üzere, basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı olmaktadır (Mulder, 1991; Winston ve Sirkar, 1992). Membrandan geçen akım süzüntü akımı, geçemeyen akım ise konsantre akımı olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.3. Membran ayırma mekanizması (Koyuncu, 2001)

Süzüntü suyu membran üzerindeki deliklerden geçerken içinde bulunan çözülmüş ve partiküler maddeleri membran yüzeyinde bırakır. Konsantre akım, membrandan geçemeyen maddeleri taşır ve membran yüzeyinden uzaklaştırır. Konsantre akımın ve süzüntü akımının karakteristiği, membran tipine, membran malzemesine ve membran üretim amacına bağlıdır.

Membranların performansı, akı miktarına, membranların seçiciliğine veya alıkoyma özelliğine bağlıdır. Akı, birim zamanda birim membran alanından geçen akım miktarıdır ve L/m^2sa birimleri ile ifade edilir. Membranın seçiciliği, membrandan geçenlerin ölçüsü, alıkoyma ise membrandan geçemeyen kısmın ölçüsüdür.

İdeal bir membranın, yüksek akı miktarı ve seçiciliği, yüksek mekanik dayanıklılığı, iyi kimyasal ve ısı kararlılığı olmalıdır. Ayrıca, ideal bir membran ucuz, kolay üretilebilir ve en önemlisi de kolay temizlenebilir olmalıdır.

Membran proseslerde, membran seçiciliği geri dönüş oranı (R) ile ifade edilmektedir.

$$R (\%) = (C_b - C_s) / C_b = 1 - (C_s / C_b) \quad (2.1)$$

ile ifade edilir. Burada, C_s ve C_b sırasıyla süzüntü suyu akımı konsantrasyonu ve besleme suyu konsantrasyonudur.

R birimsiz bir büyüklük olup 0 ila 1 arasında bir değer alır. R, “ 1 “ ise membrandan hiçbir madde geçememiştir, “ 0 “ ise bütün çözünmüş maddeler membrandan geçmiştir.

Membran proseslerde, prosesin verimine etki eden faktörler; besleme suyu hızı, besleme suyunun çözünmüş ve partiküler madde konsantrasyonu, çözünmüş maddelerin cinsi, basınç (ΔP), sıcaklık (ΔT) ve pH.

2.6.3. Membranların yapısı

Endüstride kullanılan membranlar kullanıldıkları prosese göre değişiklik göstermektedirler. Çünkü membran tipi membran proseslerinin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple membran proseslerinde kullanılan membranlar ayırma mekanizmalarına, morfolojilerine, geometrilerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar (Barlas, 2002; Koyuncu, 2001).

2.6.3.1 Ayırma mekanizmalarına göre sınıflandırma

Ayırma mekanizmalarına göre membranlar; gözenekli, gözeneksiz ve iyon değiştirici membranlar olmak üzere 3 grupta sınıflandırılırlar. Gözenekli membranlarda madde taşınımı, gözeneksiz membranlarda çözünme-difüzyon modeli, iyon değiştirici membranlarda ise elektrokimyasal etkiler söz konusudur.

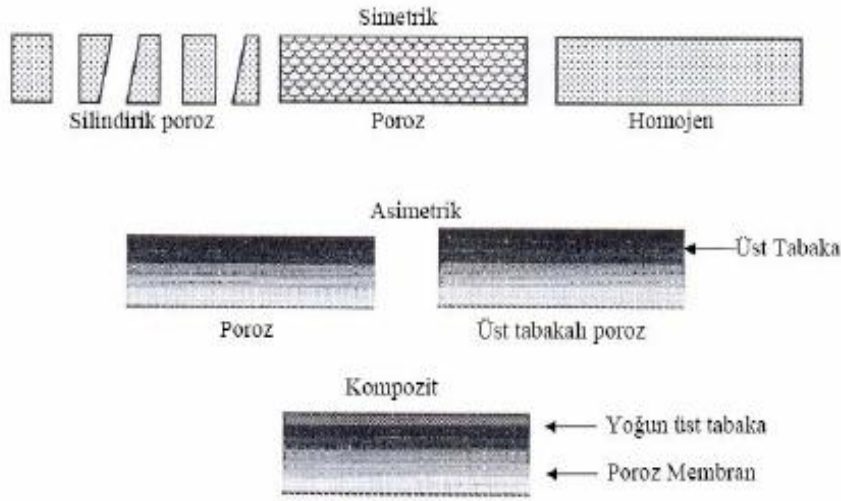
2.6.3.2. Morfolojilerine göre sınıflandırma

Morfolojilerine göre membranlar simetrik, asimetrik ve ince filmlili kompozit membranlar olarak üçe ayrılmaktadır.

Simetrik membranlar, tek bir malzemedden yapılmıştır, bu nedenle kesit alanı boyunca membran tekdüze yoğunluk ve gözenek yapısına sahiptir ve kalınlıkları 10 – 200 µm arasında değişmektedir.

Asimetrik membranlar, ince bir membran (tipik olarak 0,1-0,5 mm) ile kaplanmış kalın sabit gözenekli bir polimer (250 mm'ye kadar) olmak üzere iki farklı tabakadan oluşur. Asimetrik membranlar, homojen veya heterojen yapıda olabilirler ve kalınlıkları 10 – 200 µm arasındadır.

İnce filmlili kompozit membranlar ise asimetrik membranların en üst kısmına, ince bir tabakanın yerleştirilmesiyle oluşturulur. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının % 1' i kadardır ve tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılırlar (Koyuncu, 2001). Şekil 2.4'de membran kesitlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



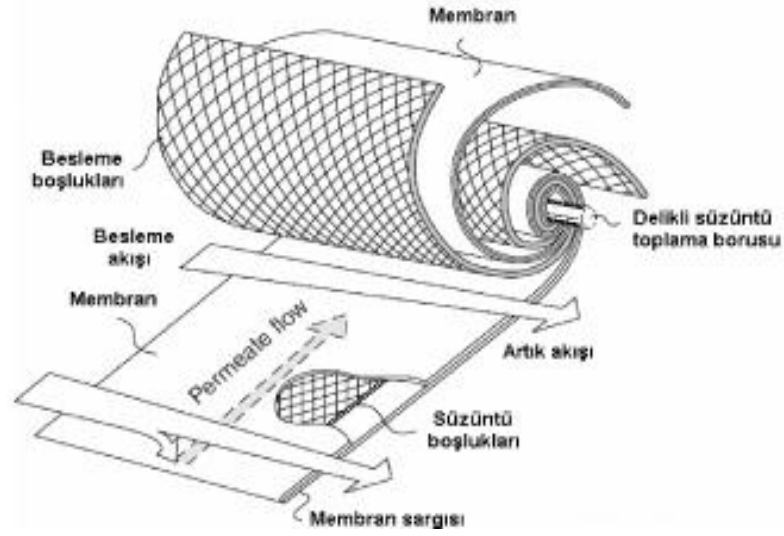
Şekil 2.4. Membranların morfolojik yapılarına göre sınıflandırılması (Koyuncu, 2001)

2.6.3.3. Geometrilerine göre sınıflandırma

Geometrik yapılarına göre membranlar; tabaka ve silindirik tarzda olmak üzere sınıflandırılırlar. Tabaka membranlar, spiral sarım ve plaka-çerçeve, silindirik membranlar ise tüp (tübüler) ve boşluklu elyaf (hollow fiber) şeklinde bulunmaktadır. Tüp şeklindeki membranların iç çapı 3 mm'den büyük ve hollow fiber membranların iç çapı ise 3 mm'den küçüktür.

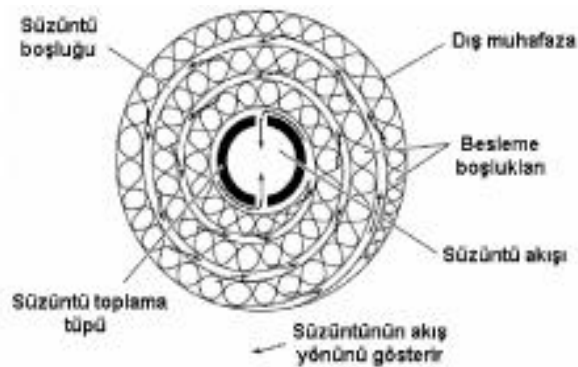
a) Spiral sargılı membran

Spiral-sargı modüller, iç gözenekli permeat toplama tüpü etrafına tüz tabaka membranlar, ara plakalar (spacer) ve gözenekli tabakaların rulo halinde sarılmasıyla oluşturulur. İki membran arasında gözenekli bir yapı vardır. Şekil 2.5'te spiral sargılı membranın şekli verilmiştir.



Şekil 2.5.Spiral sargılı membran (Schierach, 1988)

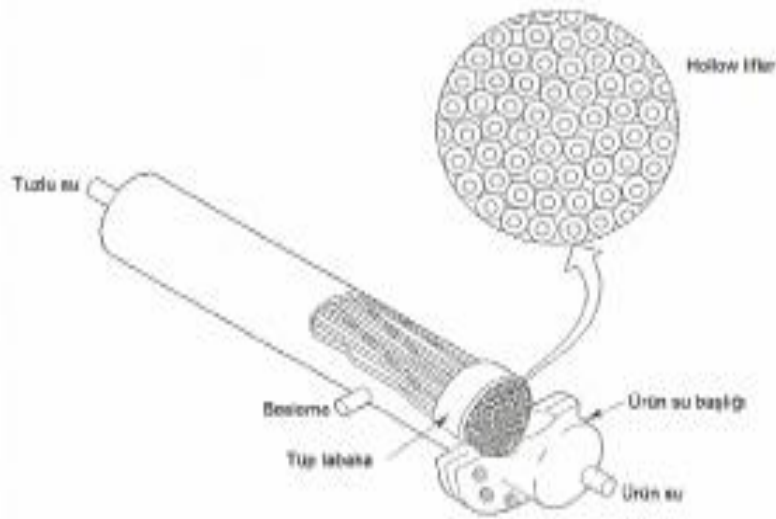
Spiral sargılı membranlarda, besleme suyu membranın dış yüzeyinden merkeze doğru süzülür. Süzüntü suyu membran ortasındaki toplama tüpünde toplanarak uzaklaştırılır. Yaygın olarak kullanılan spiral sargılı membranların çapı 203-279 mm, uzunluğu 1-1.5 m ve alanları 30-65 m²'dir (Riley, 1986). Spiral sargılı membranlarda selüloz asetat ve kompozit membranlar kullanılır. Bu membran modülünün başlıca uygulaması Ters osmoz (RO)'dur. Membranlar, paslanmaz çelik, PVC ve fiberglas gibi malzemeden yapılmış bir membran kabı ile kullanılır. Şekil 2.6'da spiral sargılı membran modülünün üst kesitten görünümü gösterilmektedir.



Şekil 2.6.Spiral sargılı membran modülünün üst kesiti (Schierach, 1988)

b) Hollow fiber membran

Küçük bir alana çok miktarda elyaf lifinin sığdırılmasıyla oluşturulmuş olan hollow fiber membranının yapısı Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Membran bir dış kap içine yerleştirilir. Besleme suyu dış taraftan basınçlı bir şekilde kabın içine verilir. Süzüntü suyu iç bölmede toplanarak uzaklaştırılır. Hollow fiber membranlarda elyaf delik çapı 0.5- 2.5 mm arasında değişir.



Şekil 2.7.Hollow fiber membran (Riley, 1986)

Elyaf delik çapları küçük olduğundan partiküler maddelerden çok çabuk tıkanır. Tıkanma olayı hem elyaf deliklerinde hem de iki elyaf arasındaki boşlukta olmaktadır. Hollow fiber membran modülleri çoğunlukla yüksek basınçlı gaz ayırmalarında ve ticari Ters osmoz (RO) uygulamalarında, 200-500 μm aralığındaki çapa sahip liflerden oluşan içi boş lif modülleri ise düşük basınçlı gaz ayırmaları ve Ultrafiltrasyonda (UF) 1- 100 μm çaplı moleküllerin ve kolloidlerin tutulmasında kullanılır. 100 μm ‘den büyük çaplı partikül içeren çözeltilerde ön arıtma gereklidir (Meares, 1976).

Duvar kalınlıkları yüksek olduğundan akı değeri ve verimleri düşüktür. Birim maliyetleri, üretilen süzüntü suyu başına diğer membran türlerine göre daha fazladır.

Boşluklu elyaf membranların birim hacimdeki yüzey büyüktür (Meares, 1976). Çizelge 2.3’de membran türlerinin yüzey alanı / birim hacim oranları gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Membran yüzey alanı/birim hacim oranları (Meares, 1976)

Membran Tipi	Alan/birim hacim (m^2/m^3)
Tüp şeklindeki membranlar	30
Spiral sargılı membranlar	90
Boşluklu elyaf membranlar	1500

c) Tüp şeklindeki membranlar

Tüp şeklindeki membranlar, çok sayıda ve yaklaşık 6 m uzunluğundaki küçük tüplerin büyük sağlam tüpler veya borular içine yerleştirilmesiyle teşkil edilmektedir. Besleme suyuna basınç uygulanması sonucu süzöntü suyu boru dışına çıkmakta ve dış kaptan toplanarak uzaklaştırılmaktadır. Konsantre kısım tüp içinde toplanır. Şekil 2.8’de tüp seklinde membran gösterilmektedir.

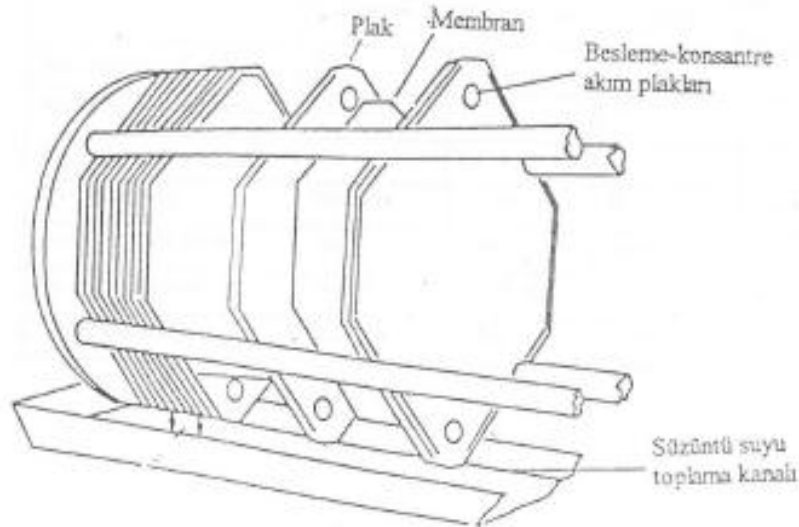


Şekil 2.8. Tüp şeklindeki membranlar (Riley, 1986)

Tüp membranların üretimi pahalıdır. Alan ihtiyaçlarının büyük olması ve maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı kullanımları genellikle Ultrafiltrasyon (UF) uygulamalarıyla sınırlıdır. Basınç düşük olduğu koşullarda bile membran üzerinde türbülanslı akım oluşturulabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı, yüksek konsantrasyonlu çözeltilerle tıkanmadan uzun süre çalıştırılabilir. Bu membranları temizlemek oldukça kolaydır. Membran üzerinde türbülanslı akım olduğu için tıkanma riski minimuma indirilebilmektedir (Riley, 1986).

d) Plaka ve çerçeve membranlar

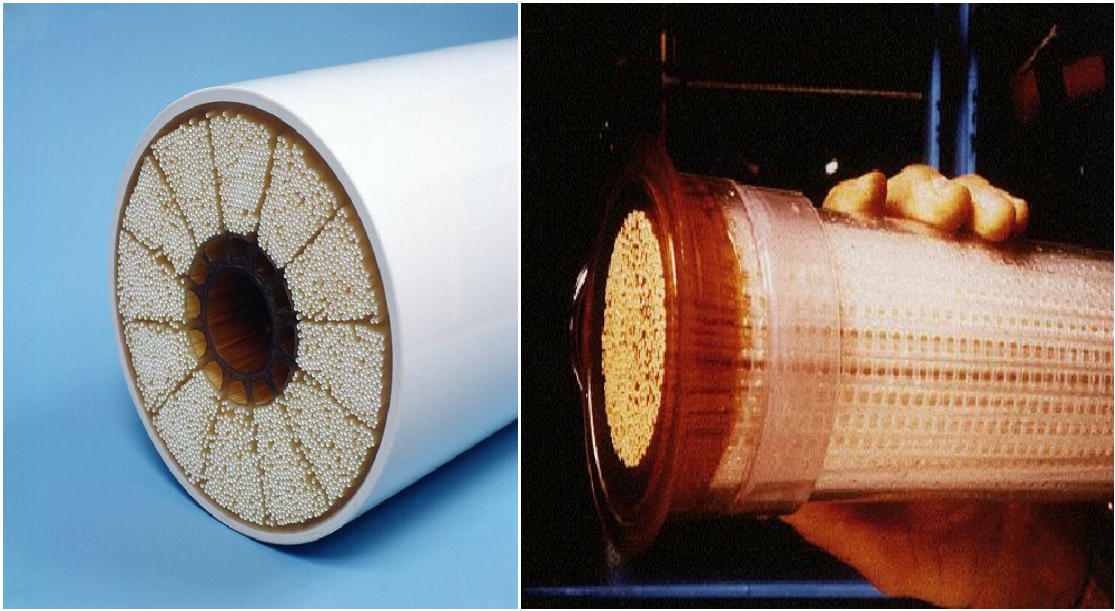
Plaka ve çerçeve membran modülünde, membran büyük dairesel plakalar arasına yerleştirilerek teşkil edilir. Membran plakaları süzüntü suyu kanallarıyla desteklenir. Plaka kalınlığı 0.5 -1 mm arasında değişir ve kanal uzunluğu 6.60 cm'dir. Plaka ve çerçeve levha tipi membran Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Ağır ve iri olduklarından işletilmeleri zordur ve kullanım alanları oldukça azdır. Günümüzde sadece Elektrodializ (ED) ve Pervaporasyon (PV) uygulamalarında ve sınırlı sayıda Ters osmoz (RO) ve Ultrafiltrasyon (UF) sistemlerinde kullanılmaktadır.



Şekil 2.9. Plaka ve çerçeve tipi membranlar (Schierach, 1988)

e) Kapiler Membranlar

Küçük çaplı borucuklardan oluşan kapiler membranlar içi boş lif modüllerle benzer yapıdadır. Çapları 5 mm ile 30 mm arasındadır ve besleme liflerin içinden gönderilmektedir. Şekil 2.10'da kapiler membranları görülmektedir. Üretimleri zordur ve tıkanmaları daha azdır. Türbülans ile yıkanarak temiz kalırlar. Kullanımları artmaya başlamakta olup Ultrafiltrasyon (UF) ve Pervaporasyon (PV) uygulamalarında kullanılmaktadır. Bütün işlemlerde proses akımları, gözenekleri tıkayan büyük parçacıkları ve polimerik lifleri bozan veya çözen kimyasalları uzaklaştırmak için ön muameleye tutulmaktadır (Riley, 1989).



Şekil 2.10. Kapiler membran (Riley, 1986)

f) Seramik Membranlar

Seramik membranlar birçok polimer membranların tersine çok yüksek kimyasal, termal, mekanik ve fiziksel kararlılıkta, çok iyi ayırma karakteristiği olan ve uzun zaman çalışabilme özelliği sahip membranlardır. Şekil 2.11'de gösterilen seramik

membranlarda buhar ile sterilizasyon mümkündür, bakterilere dirençlidir ve temizlendikten sonra kuru olarak muhafaza edilebilirler.

Seramik membranların dezavantajı ise ağırlıklarının fazla olması ve üretim maliyetlerinin yüksek olması olarak sayılabilir. Fakat servis ömrünün uzun olması sayesinde ilk yatırım maliyetini karşılamaktadır. İlk zamanlarda seramik membranlar yalnızca atıksu arıtımında kullanılır iken şu anda hemen hemen tüm endüstrilerde kullanılabilmektedir.



Şekil 2.11.Seramik membranlar (Riley, 1986)

2.6.4.4. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Membranlar kimyasal yapılarına göre organik veya anorganik olarak sınıflandırılabilirler.

Organik membranların ana maddesi polimerdir. Yaklaşık 130 adet polimer, membran üretimi için kullanılabilir. Ancak membran ömrü ve proses ihtiyaçları düşünüldüğünde belli sayıda polimer, membran üretimi için kullanılmaktadır.

Anorganik membranlar, organik membranlara göre kimyasal ve termik olarak daha dayanıklıdır. Ana yapı maddelerine göre anorganik membranlar; seramik,

cam ve metalik membranlar olarak sıralanabilir. Anorganik membranların en büyük dezavantajları organik malzemelere göre daha kolay kırılılabilmeleri ve pahalı olmalarıdır. Bu yüzden geniş kullanım alanına sahip değillerdir.

Çizelge 2.4'te ticari olarak üretilen bazı membran türleri ve yapımlarının listesi verilmektedir (Koyuncu 2001).

Çizelge 2.4. Ticari olarak üretilen bazı membran çeşitleri (Koyuncu 2001)

Malzeme	MF	UF	NF veRO
Alumina	X		
Selüloz esterler	X		
Selüloz nitrat	X		
Poliamid, alifatik (naylon)	X		
Polikarbonat	X		
Poliester	X		
Polipropilen	X		
Politetrafloroetilen (PTFE)	X		
Polivinilklorür (PVC)	X		
Selüloz	X	X	
Polisülfon (PS)	X	X	X
Selüloz asetat (CA)	X	X	X
Poliakrilonitril (PAN)	X	X	
Polivinil alkol (PVA)	X	X	

2.6.4. Membran proseslerinin sınıflandırılması

Membran filtrasyonu uygulaması, endüstriyel atıksu arıtımı, içme suyu arıtımı, biyolojik atıksu arıtımı, saf su üretimi ve daha birçok alanda önemli bir gelişme göstermiştir (Kaiya, 1999). Bu işlemler için kullanılan membran ayırma proseslerinin tümü dört temel termodinamik yürütücü kuvvetine etkisine göre sınıflandırılır (Zhou ve Smith, 2002).

Basınç farkı (ΔP)

- Ters osmoz
- Ultrafiltrasyon
- Mikrofiltrasyon
- Nanofiltrasyon

Sıcaklık farkı (ΔT)

- Membran damıtma
- Termo-osmoz

Derişim farkı (ΔC)

- Diyaliz
- Membran özütleme
- Destekli sıvı membran (SLM)
- Emülsiyon sıvı membran (ELM)
- Buhar permeasyon (kısmi basınç farkı)
- Gaz permeasyon (kısmi basınç farkı)
- Pervaporasyon (kısmi basınç farkı)

Elektriksel potansiyel farkı (ΔE)

- Elektrodializ
- Membran elektroliz
- Elektrosorpsiyon
- Elektrofilyasyon
- Elektrokimyasal iyon değişimi

Gözenek büyüklüğüne veya membran üzerinde tutulan malzemenin maksimum molekül ağırlığına göre membran filtrasyonu uygulamaları 4 farklı grupta incelenir. Bunlar, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) prosesleridir. Su ve atıksularda yaygın olarak kullanılan bu membran filtrasyonu proseslerinin başlıca özellikleri Çizelge 2.5'te verilmiştir (Zhou ve Smith, 2002).

Çizelge 2.5. Su ve atıksularda yaygın olarak kullanılan membran filtrasyon prosesleri, (Zhou ve Smith, 2002)

Membran Proses	Ayırma Büyüklüğü (μm)	Ayırma Mekanizması	Tipik Membran Geçiş Basıncı, ΔP MPa	Süzüntü Akısı
MF	>0,05	Eleme	0,03-0,3	Yüksek
UF	0,003-0,1	Eleme	0,05-0,5	Yüksek
NF	0,001-0,008	Difüzyon+Ayırma	0,5-1,5	Orta
RO	<0,001	Difüzyon+Ayırma	5-8	Düşük

2.6.4.1.Mikrofiltrasyon (MF)

İnce parçacıkların, mikroorganizmaların ve emülsiyon damlacıklarının ayırımı için kullanılan, yürütücü kuvveti basınç olan Mikrofiltrasyon (MF) membran prosesi bilinen en eski membran teknolojisidir. İlk olarak 1906 yılında Bechold tarafından ortaya konan bu teknoloji 0,02-20 µm (bazı kaynaklarda 0,1-10 µm) büyüklüğündeki parçacıkların, buldukları sıvı veya gaz ortamdan mikro-gözenekli filtrasyon malzeme ile ayrılması için kullanılmaktadır (Eykamp, 1995; Vigneswaran et al., 1999; Kim ve Park, 1999; Ritchie ve Bhattacharyya, 2002).

Son yıllarda suyun geri kazanımı konusu ağırlık kazandığından, MF membranlarının en yaygın uygulama alanı NF ve RO membranları öncesinde ön arıtma amacıyla kullanımıdır (Koyuncu, 2001). MF teknolojisinin endüstrideki diğer uygulamaları Çizelge 2.6'da verilmektedir.

Çizelge 2.6. Mikrofiltrasyonun uygulama alanları (Koyuncu, 2001)

Alan	Uygulama
Tıp	Transfüzyon filtre seti, serum ayırma, cerrahi suyunun saflaştırılması
Elektronik	Ultra saf sudan mikro parçacıkların uzaklaştırılması, kimyasal madde ve çözücülerin saflaştırılması
Gıda ve içecek	Bitkisel yağların saflaştırılması, içeceklerin (ham bira, şarap) saflaştırılması
Diğerleri	Yağlar ve çözücülerden mikro parçacık uzaklaştırılması, ev kullanımı için su saflaştırıcı

2.6.4.2.Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon (UF), Mikrofiltrasyon (MF) ile Ters Osmoz (RO) arasında yer alan ve makro moleküllerin çözeltilerden alınmasında kullanılan, gelişmiş membran

proseslerindedir. Bu tip membranların gözenek boyutu 1-100 nm arasında yer alır, uygulama basıncı 1-10 bar arasındadır ve yürütücü kuvveti basınç farkıdır.

Ultrafiltrasyon (UF) membranlar polimerik veya seramik olabilir. Elek mekanizması ile ayırma yapan Ultrafiltrasyon membranlarının başlıca uygulama alanları Çizelge 2.7’de verilmektedir.

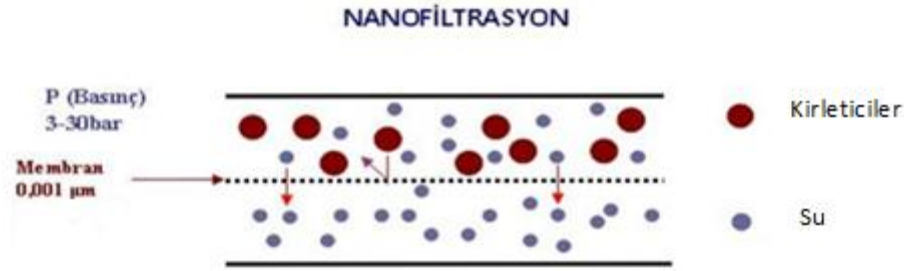
Çizelge 2.7.Ultrafiltrasyonun uygulama alanları (Koyuncu, 2001)

Alan	Uygulama
Tıp	Hemodiyaliz (suni böbrek) uygulamaları
Elektronik	Ultra saf su saflaştırılması
Gıda ve içecek	Meyve sularının berraklaştırılması
Kimyasal	Kolloidal veya emülsiyon maddelerin saflaştırılması
Otomotiv	Elektrodepozisyon boyutlarının geri kazanımı

UF membranlar, işletme basınç değerleri NF membranlardan daha düşük olmakla birlikte 5 bar’a kadar olabilmektedir. UF membranlar, su ve atıksu arıtımı uygulamalarının yanı sıra, ilaç, otomobil, kimya, gıda ve meşrubat endüstrilerinde kullanılmakta; aşuların, fermentasyon ürünlerinin, enzimlerin ve diğer proteinlerin ayrıştırılmasında kullanılmaktadır (Scott ve Huges, 1996; Hu ve Scott, 1997; Liao, 1999).

2.6.4.3.Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon (NF) prosesi, özellikle sulu çözeltilerdeki organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılır. Ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasında yer alır. Daha yoğun ve ince olmasına rağmen daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu direçten dolayı, MF ve UF’den daha yüksek basınçlarda işletilirler. 3-30 bar arasında çalışan NF membranı Şekil 2.12’de gösterilmektedir.



Şekil 2.12. Nanofiltrasyon prosesinin sistematik gösterimi (Koyuncu, 2001)

NF membranlarındaki giderme mekanizması, ters ozmoz gibi çözünme – difüzyon modeline göre gerçekleştirilmektedir (Koyuncu, 2001).

Nanofiltrasyon membranlarının önemli ve farklı bir özellikleri iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan büyük oranda geçerler. Fakat sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar önemli oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilirliği önemli oranda anyonun değerliğine bağlılık gösterir. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre Nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır (Barlas, 2002):

Katyonlar : H^+ , Ni^{+2} , Na^+ , Cr^{+3} , Cr^{+6} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

Anyonlar : NO_3^- , Cl^- , OH^- , $(SO_4)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$

Nanofiltrasyon membranlarının bu seçiciliği, membrandaki negatif yük gruplarından kaynaklanmaktadır. Bunlar elektrostatik etkileşimlerle çok değerlikli anyonların membrandan geçişini engellemektedirler.

Membran üretiminde bu yük grupları membran polimeri kimyasal işlemlere sokularak, yüklü bir polimer ilave edilerek veya yüklü bir monomer polimerize edilerek oluşturulur (Barlas, 2002):

NF membranlarının özellikleri, aşağıdaki tipik kullanım alanlarını oluşturmaktadır (Barlas, 2002):

1- Bir değerlikli iyonlar geçerken çok değerlikli anyonların tutulması:

- Proses ve içme sularının yumuşatılması.
- İyon değiştirici veya RO tesisleri için ön arıtma olarak.

2- Bir değerlikli tuzlar geçerken organik bileşiklerin tutulması:

- İçme suyu arıtımı
- Tekstil ve kağıt endüstrisi atıksularının renk giderimi
- Peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin tutulması
- Atıksulardaki tuzların giderimi

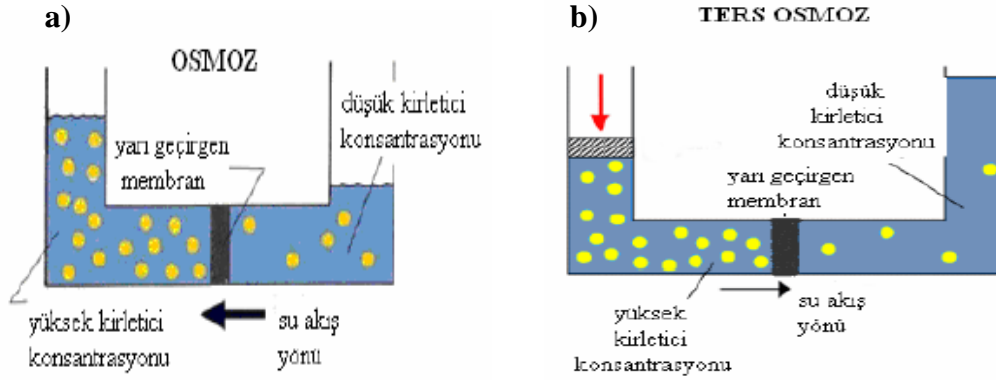
3- Sulu çözeltilerdeki düşük ve yüksek molekülü maddelerin birbirinden ayrılması:

- Şarabın alkolünün giderimi
- Biyolojik arıtma basamağından önce, atıksudaki zor parçalanmış maddelerin ayrılması

2.6.4.4.Ters osmoz (RO)

RO prosesi, membran prosesler içerisinde en küçük gözenek büyüklüğüne sahip olanıdır. Hiperfiltrasyon da denilen bu proses, su safsızlaştırma ve ısıya hassas sıvılar (susuzlaştırma sistemleri) için uygulanmakta; yaygın olarak acı suyun (brackish water) ve deniz suyunun saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Gözenek çapı 0.001 μm 'den küçük olan Ters osmoz (RO), molekül ağırlığı çok düşük olan maddelerin çözelti içinden alınması prosesidir. Suyun yarı geçirgen bir membranın her iki tarafında osmotik denge sağlanıncaya kadar, saf su tarafından konsantre çözelti tarafına doğru akması prosesine osmoz denir. Denge halinde membranın her iki tarafında osmotik basınç aynıdır. Suyun akış yönünü değiştirmek için sisteme osmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulanır. Bu durumda su, konsantre taraftan saf su tarafına doğru akar. Bu olaya ters osmoz denir. Hiperfiltrasyon olarak da tanımlanabilen ters osmoz ve osmoz prosesinin şematik görünümü Şekil 2.13'te gösterilmektedir.



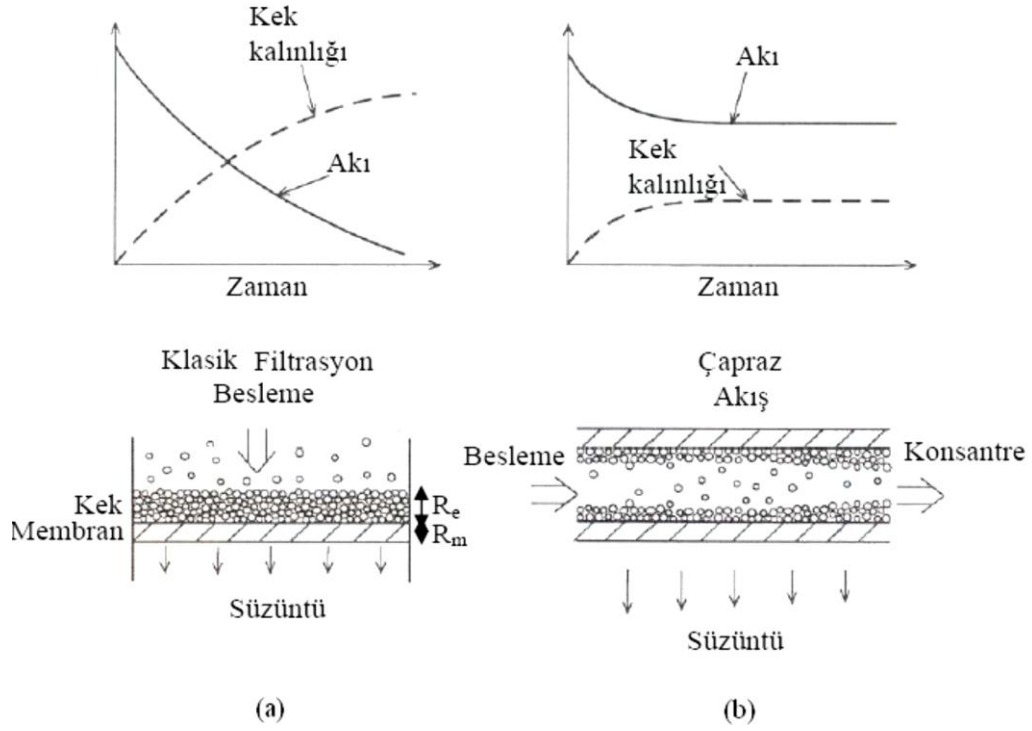
Şekil 2.13. (a) Osmoz ve (b) Ters osmoz olayının şematik gösterimi (Koyuncu, 2001)

Ters osmoz prosesi, inorganik maddelerin ve molekül ağırlığı çok düşük olan organik maddelerin yüksek oranda ayrılmasında kullanılır. Ters osmozun en önemli kullanım alanı deniz suyundan içme suyu eldesidir. Ayrıca, tuz giderimi ile proses suyu eldesinde, atıksulardan sorun yaratan iyonların uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

Ters osmozda ön arıtma ihtiyacı sistem tasarımında önemlidir. Çünkü tıkanmış bir membranı temizlemek oldukça güçtür. Membranın tıkanmasını önlemek için suda bulunan askıda katı ve koloidal maddelerin ayrılması gereklidir. Bunun için ön arıtma uygulanmalıdır (Cheremisinof, 2002).

2.6.5. Membran filtrasyon teknikleri

Sıvı akımlarda filtrasyon tekniği, klasik ve çapraz akışlı olmak üzere iki farklı biçimde uygulanmaktadır. Bu iki filtrasyon türüne ait şematik gösterim Şekil 2.14'de verilmektedir (Cheryan, 1998; Huang et al., 1990).



Şekil 2.14. Klasik ve çapraz akış filtrasyonda akı azalması ve kek kalınlığı değişimi ((a) klasik filtrasyon, (b) çapraz akış filtrasyon), (Cheryan, 1998; Huang et al., 1990)

Klasik filtrasyon uygulamaları;

- ✓ Filtrasyona artan ölçekte direnç gösteren parçacık oluşumu,
- ✓ Süzüntü akış hızında zamanla azalma meydana gelmesi,
- ✓ Sistemin kesikli olarak çalıştırılma zorunluluğu (geri yıkama sebebiyle periyodik olarak sistemin durdurulma gereği)

sebeplerinden dolayı uygulamada bazı problemler göstermektedir. Çapraz akış filtrasyonunda, ürün akışı filtre içinden daha ziyade çoğunlukla filtre yüzeyinin üstünden teğet olarak geçer ve bu şekilde şu hususlar çerçevesinde klasik akışta karşılaşılan olumsuzluklar giderilebilmektedir.

- ✓ Tanımlanamaz bir kek tabakası oluşumu söz konusu olmayıp kek tabakasının kalınlığı kontrol edilebilir,
- ✓ Göreceli olarak daha yüksek akı değerleri elde edilebilir ve sistem daha uzun zaman periyotlarında çalıştırılabilir (Keskinler ve diğ., 2002).

2.6.6.Membran kirlenmesi

Membranların işletim sırasında tıkanması membranların hem evsel hem de endüstriyel atıksu arıtımında daha yaygın uygulanmalarındaki en önemli engellerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Membranlardaki tıkanma süzüntü miktarını sınırlandırır. Diğer bir deyişle, birim membran alanı başına arıtılmış temiz su üretiminin azalmasına neden olur. Membran tıkanmaları mekanik anlamda kabaca ikiye ayrılır: Geri dönüşümlü (yüzeyde oluşan jel ve kek tabakasının havalandırma veya fiziksel geri yıkama ile giderilmesi) ve geri dönüşümsüz (çözünmüş veya kolloidal maddelerin adsorbsiyon sonucu gözenek içinde birikimi ve gözeneği tıkanmasının kimyasal temizleme ile giderilmesi). Geri dönüşümsüz tıkanmalarda, azalan süzüntü suyu akısı tekrar orjinal miktarlara yükseltilemez. Membran tıkanmaları fiziksel, inorganik, organik veya biyolojik kökenli olabilir. Fiziksel tıkanma membran gözeneklerinin kolloidal taneciklerle tıkanması ile ilgilidir. İnorganik ve organik tıkanma genellikle sırasıyla tortu oluşturuculara ve makromoleküllere bağlıdır. Literatürde tortu oluşturucular yüzünden meydana gelen inorganik tıkanma üzerine birkaç bilimsel çalışma olsa da, genelde, membranlarda tortu oluşumunun ancak bazı endüstriyel atıksuların arıtımında önemli olabileceği düşünülebilir. Tortu kontrolü için asit dozlama çok tercih edilmeyebilir, çünkü pH ayarlaması sistem mikrobiyolojisine zarar verip, hücre dışı polimerik makromoleküllerin oluşmasını artırabilir. Aslında tortu tıkanmaları için kabul edilmiş stratejiler henüz yoktur. Pratik çözümler membranların sistemden çıkartılıp harici olarak asitle temizlenmesi ya da giriş suyundaki tortu oluşturma potansiyelini tespit edip önceki arıtma prosesleriyle bu problemin çözülmesidir (Yiğit, 2007).

Tıkanma üzerine etkili olan dört ana faktör vardır :

- Proses konfigürasyonu
- Membran materyali ve konfigürasyonu (geometrisi)
- Proses işletimi (sistem hidrodinamiği)
- Biyokütle konsantrasyonu ve kompozisyonu.

Ayrıca partikül boyutu da tıkanma durumunda etkilidir. Daha küçük partikül boyutları daha fazla tıkanmaya sebep olur. Partikül boyutu küçüldükçe partiküller membran gözeneklerinin içerisine yerleşmekte ve dolayısıyla süzme işleminde etkili alan küçülmektedir. Membran gözeneklerinin tıkanması sonucu çekilen süzüntü suyu akısı azalmakta ve sabit akı üretimi için uygulanması gereken trans membran basıncı artmaktadır (Yiğit, 2007).

2.6.7. Membranların temizliği

Bazı sistemlerde membranlar otomatik düzende, üretilen süzüntü suyu kullanılarak her 10-15 dakikada bir düzenli olarak geri yıkanır. Bu işlemle tıkanan membran gözenekleri temizlenmeye çalışılır. Esas amaç, membran yüzeylerine gevşek olarak tutunmuş materyallerin uzaklaştırılmasıdır. Geri yıkama prosesinde önce yıkanacak modüldeki arıtım durdurulur sonra basınçla bu sefer dıştan içe doğru membranlara içten dışa doğru saniyeler mertebesinde (yaklaşık 10-20 sn) kademeli olarak su basılır. Burada kullanılan su ayrı tanklarda bu amaç için biriktirilen sistem süzüntü suyudur. Dolayısıyla, birinci temizleme metodu olan bu geri yıkamada her 10-15 dakikada bir üretim durdurulup, toplam yaklaşık 1 dakikalık bir geri yıkama ile zaman kaybı olur. Her üretici firmanın kendine özgü geri yıkama metodu olsa da ana hatlarıyla metotlar birbirine benzerdir (Yiğit, 2007).

İkinci temizleme metodu olarak (genellikle yaklaşık 15 günde bir) kimyasalların eklendiği süzüntü suyu ile geri yıkama yapılır. Sitrik asit (pH düşürüp tortuları çözmek için) ve sodyum hipoklorit (organik veya mikrobiyolojik filmleri parçalamak için) bu amaç için kullanılmaktadır. Bu temizlik yine otomatik olarak gerçekleştirilip, birinci tur geri yıkamaya göre daha uzun sürede uygulanmaktadır. Geri yıkama, yaklaşık 30 saniyelik, 5-10 periyot uygulanır ve membranlar bu periyotlar arasında 1-2 dakika dinlendirilir. Kullanılan dozlar yaklaşık 250 mg/L klor ve 2 mg/L sitrik asit şeklindedir. Bu temizleme periyodu boyunca temizlenen membran modülü 30-45 dakika servis dışı kalır. İkinci temizleme metodu da yetersiz kalıp sabit akı süzüntü suyu üretimi için gerekli trans membran basıncı artmaya devam ederse üçüncü tür temizleme metodu uygulanır. Bu uygulamada membran tankı servis dışına alınıp tank boşaltılır,

membranlar ikinci temizlemede uygulanan kimyasal dozlardan daha yüksek dozlar içeren sitrik asitli ve sodyum hipokloritli basınçlı süzüntü suyu ile yıkanır, daha sonra tank bu yüksek dozlu kimyasalları içeren süzüntü suyu ile doldurularak membranlar batık halde 5 saat civarı bekletilir. Bekleme sonunda düşük pH'lı bu temizleme suyunu nötralize etmek için sodyum hidroksit tanka basılır, tank boşaltılır ve bu su nihai bertaraf için atılır, veya tesis girişine geri gönderilir. Bu en yoğun temizleme metodudur ve prosese ve atıksu karakterine bağlı olarak yılda birkaç kez tekrarlanabilir. Küçük tesislerde, membranları kendi tankında bu kimyasallara batırmak yerine, membran kasetleri tankın üzerindeki hareketli vinç ile kaldırılıp, ayrı küçük bir tanka konularak, burada bu kimyasallara temizleme yapılabilir. Ancak büyük tesislerde bu işlem işletme ve personel açısından pratik olmayıp orjinal tankta temizleme işleminin gerçekleştirilmesi daha uygundur. Büyük tesislerde bakım ve temizleme yapılsa bile tesis sürekli devrede kalabilmelidir. Bu gereksinimi sağlamak için tanklar konvansiyonel hızlı kum filtre yapılarına benzer biçimde bir dizi hücreye bölünebilir. Her tankı hücrelere bölmekle membranları tanktan çıkarmadan yerlerinde temizlemek ve tüm tankı servis dışına çıkarmadan temizlik işlemini yapmak mümkün olmaktadır. Böyle bir düzenleme yararlı olabilirken, sistem tasarımı karmaşıklaşır. Örneğin, boru ve ekipman tesisatları tanklardaki farklı hücrelerin kontrolüne ve işletimine uygun olmalıdır (Yiğit, 2007).

2.7. Nanofiltrasyon (NF) Membran Proseslerine Ait Literatür Çalışmaları

Literatürde ağır metal içerikli atıksuların arıtımında membran teknolojisinin uygulanması konusu üzerine pek çok çalışma bulunmakla birlikte, bu çalışmalardan önerilen çalışmaya yön verici ve çalışmanın daha iyi anlaşılmasına yardımcı olabileceği düşünülenlere aşağıda yer verilmiştir:

Figoli et al. (2010), iki ticari nanofiltrasyon (NF) membranı (NF90 ve NF30) kullanarak atıksudan arsenik (VI) giderimi çalışmışlardır. Bu çalışma sonucunda, pH'ın artırılması, işlem sıcaklığı ve besleme konsantrasyonunun azaltılmasıyla birlikte her iki membranla da yüksek arsenik giderimi elde edilmiştir.

Murthy and Chaudhari (2008), NF membranı kullanarak çok sayıda ağır metal giderimi çalışmışlardır. Bu çalışmada atıksulardan nikel iyonunun giderilmesinde ince-film kompozit poliyamid NF membranı kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda 5 ve 250 mg/L başlangıç besleme derişimleri için maksimum nikel giderimi sırasıyla, % 98 ve % 92 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda atıksu çözeltisinden kadmiyum ve nikel iyonlarının giderimi de incelenmiştir. Maksimum nikel ve kadmiyum iyonları giderimi 5 mg/L başlangıç derişimi için sırasıyla % 98,94 ve % 82,69 olarak elde edilmiştir.

Brooms et al. (2008), üç ticari NF membranı (NF90, NF- ve NF270) kullanarak Ni, Cu ve Pd iyonlarını içeren sentetik numunelerden değerli metallerin geri kazanımı üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada düz tabaka membranlar arasında; yoğun poliamid malzeme (NF90) ve pozitif yük yoğunluğuna dönüştürülen membranda yüksek rejeksiyon miktarlarına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Pd⁺² (yüksek molekül ağırlıklı) pH=2'de Cu⁺² ve Ni⁺² ile karşılaştırıldığında hem tek hem de ikili karışımlarda reddetme değerinin çoğunlukla R=98 olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, polimerik NF membranlarının kullanımıyla metal içeren atıksulardan yüksek verimde metal giderimi sağladığı gözlenmiştir.

Köseoğlu ve Kitis (2009) madencilik endüstrisi atıksularından gümüş giderimini araştırmışlardır. NF ve ters osmoz membranlarıyla sırasıyla % 29-59 ve % 54-62 oranında gümüş giderimi elde edilmiştir.

Dizge ve Tansel (2010) çinko içerikli atıksuyun nanofiltrasyon yöntemiyle arıtılmasını ve membran performansını araştırmıştır. Bu çalışmada NF90 ve NF270 tipi membranlar kullanılmıştır. Membran basıncı (2 ve 4 bar) ve besleme çözeltisindeki çinko konsantrasyonu (10, 250 ve 500 mg/L) değiştirilerek parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NF90 ve NF270 membranlarında sırasıyla % 97,9 ve % 93,1 oranında maksimum çinko giderimi elde edilmiştir.

Wang et al. (2007) Cu ve Cr içeren elektro kaplamadaki durulama atık suyunun arıtılması için nanofiltrasyon (NF) yönteminin kullanılmasını araştırmışlardır. Yaptıkları deneylerde üç farklı NF membranı kullanmışlardır. Bunlar; DL, DK ve NTR-7450'dir. Bu çalışmada basınç, sıcaklık ve besleme pH'ının membran performansına

etkileri araştırılmıştır. DL ve DK membranları için yüksek basınçta zamanla akıda düşme görülmüştür. NTR-7450 membranda akı farklı basınçlarda değişmediği gözlenmiştir. Basınç artışıyla üç NF membranının Cu ve Cr rejeksiyonu çok az artmıştır. Deney kapsamında sıcaklık artışı ile süzüntü akımı artmış ve reddedilen Cu ve Cr değerleri pek fazla değişmediği görülmüştür. Besleme pH'ının akıyı büyük oranda etkilemediği gözlenmiştir. Besleme pH'ın 7'den küçük olması durumuna göre pH'ın 7'nin üzerinde olduğunda uzaklaştırılan Cu ve Cr değerleri daha büyük olduğu görülmüştür.

Dahmani ve Chabane (2011); aromatik poliamid nanofiltrasyon membran NF 90 kullanılarak, 27°C'deki çözelti konsantrasyonu, pH ve iyonik kuvvet gibi çözelti kimyasının belirlenmesi ile sulu çözümden Ni iyonlarının reddedilmesi üzerine çalışmıştır. Deneysel sonuçlar, düşük çözelti akımının konsantrasyona, çözelti pH'ına ve iyonik kuvvete bağlı olduğunu gözlenmiştir. Çözelti konsantrasyonlarının akı ve rejeksiyonu büyük oranda düşürdüğü görülmüştür. Çözelti pH'ı ile akının doğru orantılı olduğu sonucu elde edilmiştir. Yüksek pH'da, çözelti akı düşüşünün, düşük pH'a göre daha fazla olduğu ancak iyonların reddedilmesinin yüksek olduğu görülmüştür. Artan iyonik kuvvette daha büyük akı düşüşü olduğu tespit edilmiştir. Çözelti pH'ının azalması ve iyonik kuvvetlerin artmasıyla reddedilen nikel iyonlarının azaldığı bulunmuştur.

Yapılan çalışmalar göz önüne alındığında membran proseslerin atıksu arıtımı ve geri kazanımında kullanımının, son yıllarda hızla arttığı ve çeşitlendiği söylenebilir. Günümüzde, membran proses uygulamalarına ilişkin araştırmalar daha çok, yenilikçi teknolojik uygulamalara yönelmiş olup atıksu problemine daha pratik ve ekonomik çözümler getirilmesi odaklı gerçekleştirilmektedir.

3.MATERYAL VE METOT

3.1.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler ve Cihazlar

Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren ham atıksu Alp Havacılık A.Ş.'den temin edilmiş olup, atıksuyun karakterizasyonu yapıldıktan sonra, kimyasal arıtımı ve membran prosesi ile arıtımı yapılmıştır.

➤ Kullanılan Numune ve Maddeler

- ✓ Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içeren ham atıksu
- ✓ $Ca(OH)_2$
- ✓ $FeCl_3$
- ✓ $Al_2(SO_4)_3$
- ✓ $FeSO_4$
- ✓ HNO_3
- ✓ $NaOH$
- ✓ HCl
- ✓ KOİ test kiti

➤ Kullanılan Cihazlar

- ✓ Mettler Toledo Seven Compact pH metre
- ✓ Perkin Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)
- ✓ AKM filtrasyon seti
- ✓ Jar test cihazı
- ✓ Sterlitech Sepa Çapraz Akışlı (CF) membran sistemi
- ✓ Sterlitech HP-4750 Ölü Uçlu membran sistemi
- ✓ Exper marka bilgisayar
- ✓ Etüv
- ✓ Hassas Terazî

3.2.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Membranlar ve Özellikleri

Alp Havacılık A.Ş.'den temin edilen Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli atıksuların membran filtrasyon yöntemiyle arıtılması işleminde NF90 ve NF270 olmak üzere iki farklı membran kullanılmıştır.

Membranlar, polyester destek yapısı, mikro gözenekli polisülfon tabaka ve ultra ince poliamid bariyer tabakası (üstte) olmak üzere üç tabakadan oluşur (Mondal et al., 2008). NF90 tam aromatik poliamid ince film halinde iken NF270 piperazin ($C_4H_{10}N_2$) tabanlı yarı aromatik poliamid ince film halindedir. Ayrıca NF270 membranı “gevşek” NF membranı olarak sınıflandırılırken NF90 membranı “sıkı” NF membranı olarak sınıflandırılmıştır. Çalışmada kullanılan membranların diğer özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1.NF membranlarının özellikleri (Brooms et al., 2008)

Membran	NF90	NF270
Materyal/Membran tipi	Poliamid/İnce film	Poliamid/İnce film
Maksimum çalışma sıcaklığı	45 °C	45 °C
pH aralığı	2-11	2-11

3.3.Havacılık Sanayisine Ait Atıksuyun Karakterizasyon Çalışması

Belli bir periyot boyunca havacılık sanayinden temin edilen Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} ağır metal içerikli atıksu numuneleri kaba filtreden geçirilip içerisindeki büyük katı partiküllerin uzaklaştırılmasının ardından karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon çalışması kapsamında, ağır metal konsantrasyonu, pH, askıda katı madde (AKM), ve KOİ parametreleri incelenmiştir.

3.3.1. Atıksuyun ağır metal konsantrasyonunun belirlenmesi

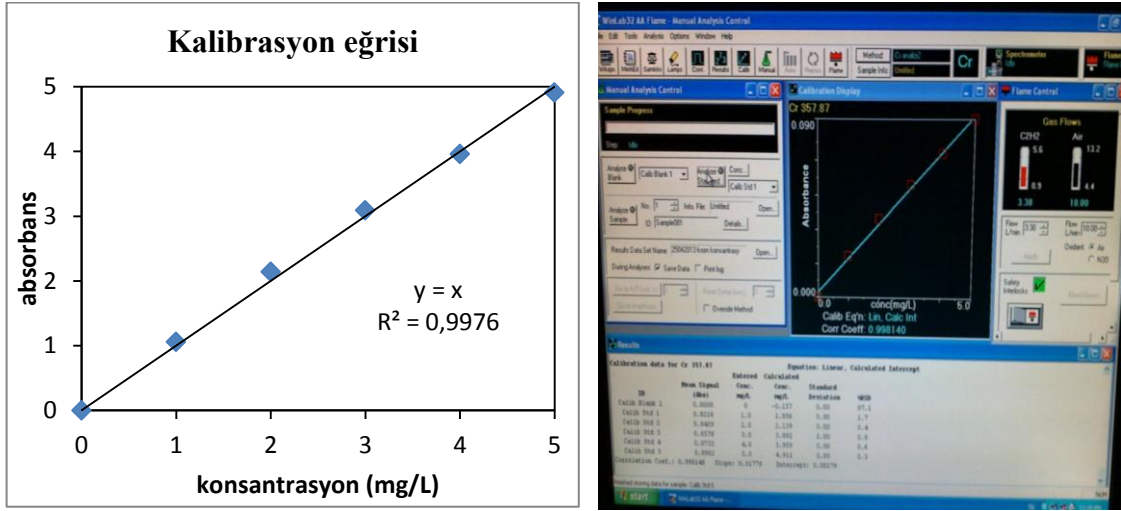
Havacılık sanayisinden temin edilen Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli atıksu numunelerinin konsantrasyonu Şekil 3.1.'de gösterilen Perkin Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) cihazıyla tespit edilmiştir.



Şekil 3.1. Perkin Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Ni^{+2} atıksuyunun konsantrasyonunun belirlenmesi için ilk önce 1000 mg/L'lik nikel stok çözeltisinin seyreltilmesiyle 1, 2, 3 ve 4 ppm'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan standart çözeltileri ile AAS'de kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve sisteme kaydedilmiştir. Ardından Ni^{+2} içerikli atıksu numunelerin analizi gerçekleştirilmiştir.

Cr^{+6} ve Cr^{+3} atıksuyunun konsantrasyonunun belirlenmesi için ise 1000 mg/L'lik krom stok çözeltisi kullanılarak 1, 2, 3, 4 ve 5 ppm'lik standart çözeltiler hazırlanmış ve Şekil 3.2'de gösterildiği gibi AAS'de kalibrasyon eğrisi oluşturulup sisteme kaydedilmiştir. Bu işlem sonrasında Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli atıksu numunelerin analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Krom analizi için AAS’de çizilen kalibrasyon eğrisi

3.3.2. Atıksuyun pH’ının belirlenmesi

Kalibrasyonu yapılmış Mettler Toledo Seven Compact pH metre kullanılarak havacılık sanayisinden alınan Ni^{2+} , Cr^{6+} ve Cr^{3+} içerikli atıksu numunelerinin pH değerleri belirlenmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Mettler Toledo Seven Compact pH metre

3.3.3. Atıksudaki askıda katı madde (AKM) miktarının belirlenmesi

AKM filtrasyon düzeneği kurulmuştur. 105 °C'de etüvde 1 saat bekletilip, desikatörde soğutulduktan sonra sabit tartımı alınmış ve 0,45 µm' lik filtre kâğıdı filtrasyon düzeneğine yerleştirilmiştir. İlk olarak saf su ile süzme işlemi gerçekleştirildikten sonra çok iyi karıştırılmış belli hacimdeki (100 mL) numune süzülmüştür (Şekil 3.4). Süzme işlemi bittikten sonra huninin cidarları saf su ile yıkanmıştır. Filtre kâğıdı pens yardımıyla dikkatlice cam saat üzerine alınmış ve 103–105 °C'de etüvde 1 saat kurutulmuştur. AKM miktarı Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{AKM (105}^\circ\text{C, mg/L)} = (A-B)/V \quad (3.1)$$

Burada;

A= Filtre kâğıdı + kuru kalıntının tartımı (mg),

B= Filtre kâğıdının tartımı (mg),

V= Numune hacmi (L).



Şekil 3.4. Askıda katı madde (AKM) cihazı

3.3.4. KOİ metodu

Havacılık sanayisinden temin edilen Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli atıksuların kimyasal oksijen ihtiyacının belirlenmesi için KOİ test kitleri kullanılmıştır. Test kitlerinin kapağı açılarak içerisine 3 ml numune konulmuş ve test kitinin kapağı kapatılarak aşağı-yukarı birkaç defa çalkalanmıştır. Test kitleri $148\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süreyle termoreaktörde bekletilmiştir. 2 saat sonra termoreaktörden çıkarılan küvetler oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına gelen numune test kitleri spektrofotometreye yerleştirilmiş ve sonuçlar mg/L cinsinden okunmuştur. Kullanılan termoreaktör ve kitler Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



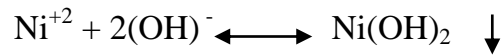
Şekil 3.5. KOİ işleminde kullanılan termoreaktör ve kitler

3.4. Havacılık Sanayisine Ait Atıksuyun Arıtılabilirlik Çalışmaları

3.4.1. Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları

Havacılık sanayinden alınan nikel içerikli atıksu kaba filtreden süzülerek içindeki katı partiküller uzaklaştırılmıştır. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde (AAS) analiz edilen atıksuyun konsantrasyonu $133,4\text{ mg/L}$ olarak belirlenmiştir. pH değeri ise $3,44$ olarak ölçülmüştür.

Karakterizasyonu yapılan atıksu kimyasal arıtım için hazır hale getirilmiştir. Jar test cihazı kullanılarak koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'ın arıtma verimine etkisi araştırılmıştır. Kimyasal arıtım işlemi sırasında askıdaki katı partiküllerin çökmesi için koagülasyon- flokülasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlem için Ca(OH)_2 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeSO_4 koagülantları kullanılmıştır. Koagülant dozajının etkisinin araştırılması için de Ca(OH)_2 'nin 1M, 2M ve 3M'lık çözeltileri, FeCl_3 'ün 0,1M, 0,2M ve 0,3M'lık çözeltileri, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'in 0,1M, 0,2M ve 0,3M'lık çözeltileri ve FeSO_4 'ün 0,1M, 0,2M ve 0,3M'lık çözeltileri hazırlanmıştır. pH'ın etkisini incelemek için pH 8, 9, 10'da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda NaOH çözeltisi ile bazik şartlar ayarlandıktan sonra (pH:10-11) çözülmüş metal iyonları, hidroksi iyonları ile kimyasal reaksiyona girerek çözünmeyen katı faza dönüştürülürler. Çözeltilerde metal çöktürme tipik olarak hidroksit formunda gerçekleşir. Kimyasal çöktürme ile ağır metal giderim tepkimesi aşağıdaki gibidir.



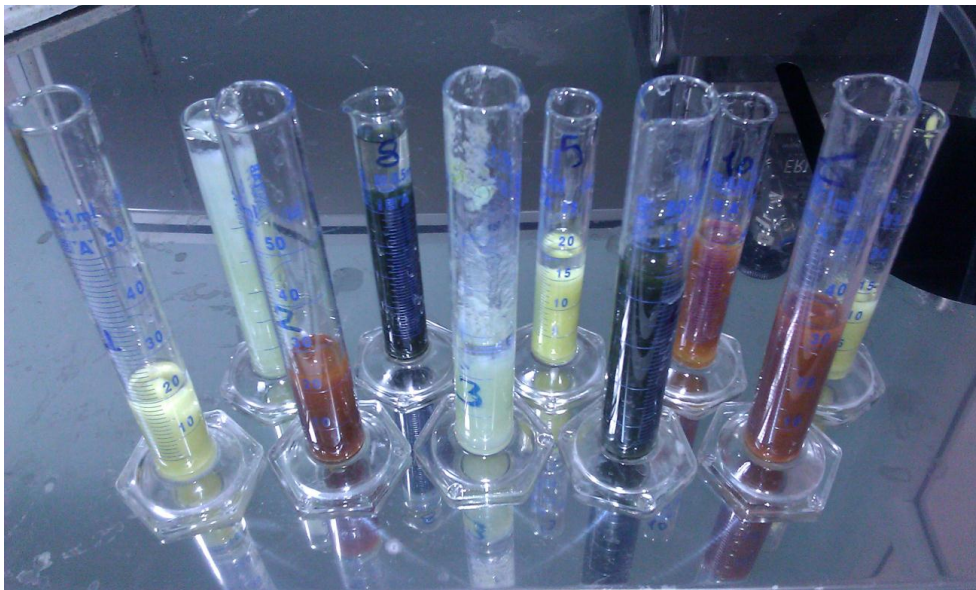
Burada Ni^{+2} ve $(\text{OH})^{-}$ sırasıyla çözülmüş metal iyonlarını ve çöktürücüyü ifade ederken Ni(OH)_2 çözünmeyen metal hidroksiti tanımlar.

Kimyasal arıtım işlemi için 150 ml'lik atık su beherlere konulmuş ve koagülant dozajına göre 1-3 mL koagülant ilave edilmiştir. Ardından 5M NaOH ve 5M HCl ile pH ayarı yapılmıştır. Jar test cihazı ilk önce 5 dakika 200 rpm'de daha sonra da 15 dakika 25 rpm'de çalıştırılmıştır. Bu sırada çözeltilerin içerisine 1 mL 1000ppm'lik anyonik polielektrolit eklenmiştir ve floklar halinde çöktürülmüş hali Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Jar test cihazında atıksuyun koagülasyon-flokülasyonu

Cihaz durduktan sonra 15 dakika flokların çökmesi için beklenmiş ve mavi bant süzgeç kağıdıyla süzölmüştür. Koagülasyon-flokülasyon sonrası çamur oluşmuştur ve Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7.Koagülasyon-flokülasyon sonrası oluşan çamur

Süzüntülerin konsantrasyon değerleri AAS'de ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar kullanılarak % giderim değerleri Eşitlik 3.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = [(C_0 - C_i) / C_0] * 100 \quad (3.2)$$

Burada;

C_0 : Atıksuyun ilk konsantrasyonu, mg/L

C_i : Kimyasal arıtım sonrası atıksu konsantrasyonu, mg/L

Nikel içerikli atıksu için uygulanan kimyasal ön arıtım işlemleri pH'ı 3,03 olan 78,93 mg/L konsantrasyonundaki Cr^{3+} içerikli atıksu için de uygulanmıştır.

3.4.2. Membran prosesler ile arıtılabilirlik çalışmaları

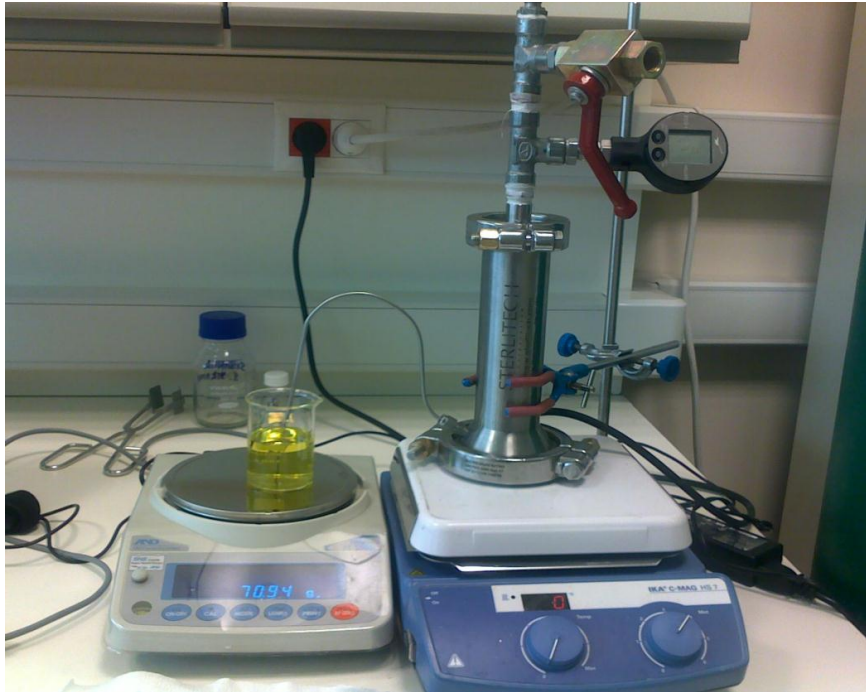
Havacılık sanayisinden temin edilen Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli atıksu numuneleri NF90 ve NF270 membranlarının ölü uçlu membran filtrasyon sistem ve çapraz akışlı membran sisteminde kullanılarak arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kullanılan atıksu numunelerinin özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli besleme atıksuların özellikleri

Numune Cinsi		Konsantrasyon (mg/L)	pH	AKM (mg/L)	KOİ(mg/L)
Ni^{+2}	1.Numune	133,4	3,44	4,0	4650
	2.Numune	69,14	4,44	9,6	2400
Cr^{+6}	1.Numune	59,85	3,66	7,0	380
	2.Numune	89,49	2,54	10,4	1570
Cr^{+3}	1.Numune	52,79	2,31	25,0	2675
	2.Numune	78,93	3,03	52,0	2700

3.4.2.1. Ölü uçlu (dead-end) membran filtrasyon sistemi

Çalışmanın ilk aşamasında havacılık sanayinden temin edilen Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli atıksuların arıtımı için Sterlitech HP-4750 ölü uçlu membran filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Hacmi 300 mL, membran yüzey alanı $14,6 \text{ cm}^2$ olan bu membran filtrasyon sisteminde yürütücü güç olarak azot (N_2) gazı kullanılmaktadır. Maksimum çalışma basıncı 69 bar'dır. Sterlitech HP-4750 membran sistemi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Sterlitech HP-4750 ölü uçlu membran sistemi

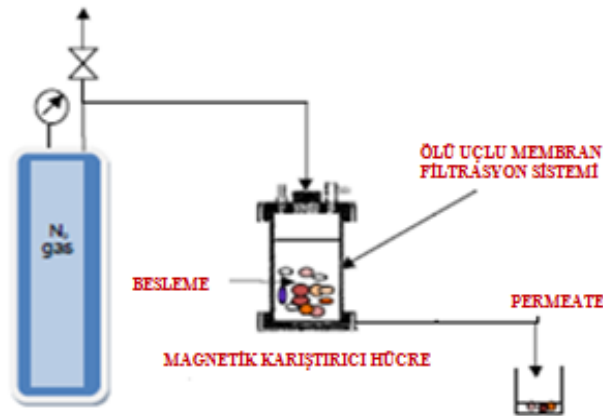
Optimum koşulların belirlenmesinde kullanılan sistemde deneysel işlemler şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

- Membran sistemine uygun boyutta ($14,6 \text{ cm}^2$) kesilip ölü uçlu membran filtrasyon sistemine yerleştirilmiştir.
- Sistemden öncelikle saf su geçirilmiştir. Bu işlem için sisteme 100 ml saf su konulup kapatılmış ve sistem karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir.

- Terazi üzerine ürün (permeat) sıvısının toplanması için beher konulup, terazi ile bilgisayar bağlantısı yapılmıştır.
- Azot (N₂) gazı yardımıyla sistem basıncı 30 bara çıkarılarak, saf su sistemden 10 dakika boyunca geçirilmiştir.
- Bu işlem sonunda sistemde kalan su boşaltılıp içerisine arıtımı yapılacak olan numuneden 100-250 mL alınarak beslenmiştir.

Ölü uçlu membran filtrasyon sistemi kullanılarak basıncın, besleme pH'ının ve membran cinsinin akı değeri ve % reddetme yani membran filtrasyon ile uzaklaştırılan ağır metal miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Membranın etkisini incelemek için NF90 ve NF270 membranları kullanılmıştır. Basıncın etkisinin incelenmesi kapsamında basınç değerleri 10, 20 ve 30 bar olarak değiştirilmiştir. pH'ın etkisinin incelenmesi için de besleme çözeltisinin pH değeri 7 ve 10 olarak değiştirilmiştir.

Optimum çalışma koşulların belirlenmesi için kullanılan laboratuvar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sisteminin akım şeması Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9.Ölü uçlu membran filtrasyon sistemi akım şeması (Brooms et al., 2008)

Çalışmanın ilk aşamasında 133,4 mg/L konsantrasyonundaki ve pH'ı 3,44 olan Ni⁺² içerikli atıksu numunesi ile çalışılmıştır. Atıksudan 200 ml alınıp sisteme beslenmiştir ve sulu çözelti içindeki iyonların alıkonulması için kullanılan modül optimum çalışma basıncının belirlenmesi için 10-30 bar basınçlarda çalıştırılmış ve her

bir çalışmada yeni membran kullanılmıştır. Besleme numunelerini homojenize etmek için de çözelti sürekli 500 rpm hızında karıştırılmıştır. Tüm deneyler akı değerleri dengeye gelene kadar (2 saat) gerçekleştirilmiş ve akı değerleri her 1 dk aralıklarda izlenmiştir. Basıncın etkisinin araştırılmasının ardından çözelti pH'nın etkisinin incelenmesi için de besleme çözeltisinin pH'ı derişik NaOH çözeltisiyle 7 ve 10 olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler sisteme beslenmiştir ve sistem optimum basınçta, karıştırıcı 500 rpm'de 1 saat çalıştırılmıştır. Yapılan her bir çalışma için Eşitlik 3.3'e göre hesaplanan akı değerleri ile ayrı akı grafikleri oluşturulmuştur.

$$J=(\Delta V)/A.t \quad (3.3)$$

Burada; J, ΔV , A ve t değerleri sırasıyla süzüntü akısı (L/m^2sa), hacim farkı (L), membran alanı (m^2) ve süredir (sa).

Alınan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri Perkin Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde (AAS) bakılarak % reddetme (% R) değerleri Eşitlik 3.4'e göre hesaplanmıştır.

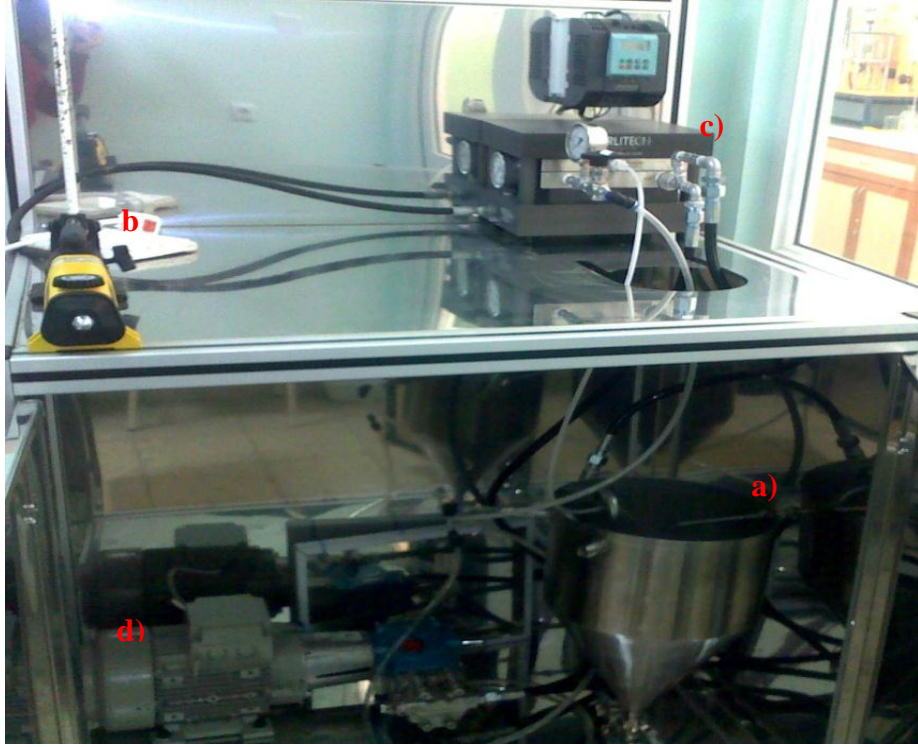
$$\% R = [(C_0-C_i)/C_0]*100 \quad (3.4)$$

Burada; C_0 ve C_i değerleri sırasıyla atıksuyun besleme konsantrasyonu (mg/L) ve permeat konsantrasyonudur (mg/L).

Yapılan tüm bu işlemler 59,85 mg/L konsantrasyonundaki pH'ı 3,66 olan Cr^{+6} ve 78,93 mg/L konsantrasyonundaki pH'ı 3,03 olan Cr^{+3} içerikli atıksular için de uygulanmıştır. Her bir atıksu numunesi için optimum koşullar belirlenmiştir.

3.4.2.2. Çapraz akışlı (cross-flow) membran filtrasyon sistemi

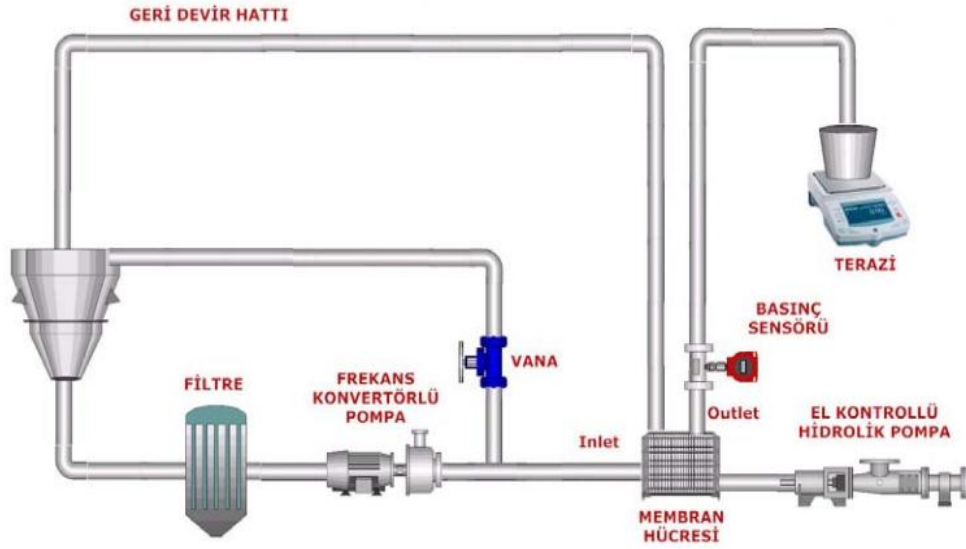
Çalışma kapsamında kullanılan Sterlitech Sepa CF marka çapraz akışlı membran sistemi yurtiçinde bir firmaya yaptırılmıştır. Kullanılan çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi besleme tankı, pompa, membran ünitesi, süzüntü (permeate) ünitesi, terazi ve bilgisayardan oluşmakta olup Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Sterlitech Sepa marka çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi
(a.besleme tankı, b.el pompası, c.membran ünitesi, d.santrifüj pompa)

Pilot ölçekli çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminde:

- Kullanılacak olan membran kesilerek membran hücre sine yerleştirilir ve el pompası ile sıkıştırılır.
- Sistemden ilk önce 10-15 dakika saf su geçirilir.
- Bu işlemin ardından 30 Hertz'de çalıştırılan santrifüj pompa ve by-pass vanası yardımıyla basınç istenilen değere ayarlanarak besleme tankından alınan atıksu membran hücre sine beslenmekte ve basıncın etkisiyle süzüntü oluşmaktadır.
- Oluşan süzüntü miktarları teraziye bağlı olan bilgisayarda 60 saniyede bir ölçülmektedir. Böylece elde edilen değerlerden yararlanılarak akı grafikleri oluşturulmaktadır. Çapraz akışlı filtrasyon sisteminin akım şeması Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminin basit akım şeması

Laboratuvar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi kullanılarak optimum çalışma koşullarının belirlenmesinden sonra bu koşullar çapraz akışlı membran filtrasyon sistemine uygulanmıştır. Yapılan çalışmalara göre optimum koşulların 30 bar ve pH:10'da olduğu belirlenmiştir. Bu işlem kapsamında sırasıyla NF90 ve NF270 membranlar sisteme yerleştirilip ilk önce sistemden 30 bar basınçta 10 dakika boyunca saf su geçirilmiştir. Ardından sisteme havacılık sanayinden temin edilen Ni^{2+} , Cr^{6+} ve Cr^{3+} içerikli atıksu numunelerinden 5 L alınarak derişik NaOH ile pH değerleri 10'a çıkarılıp sırasıyla sisteme beslenmiştir ve by-pass vanasıyla basınç değeri 30 bara ayarlanarak 2 saat boyunca sistemden geçirilmiştir. Yapılan her bir çalışma için Eşitlik 3.3'e göre hesaplanan akı değerleri ile ayrı akı grafikleri oluşturulmuştur.

Alınan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri Perkin Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde (AAS) bakılarak % R değerleri Eşitlik 3.4'e göre hesaplanmıştır.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1.Kimyasal Arıtım Sonuçları

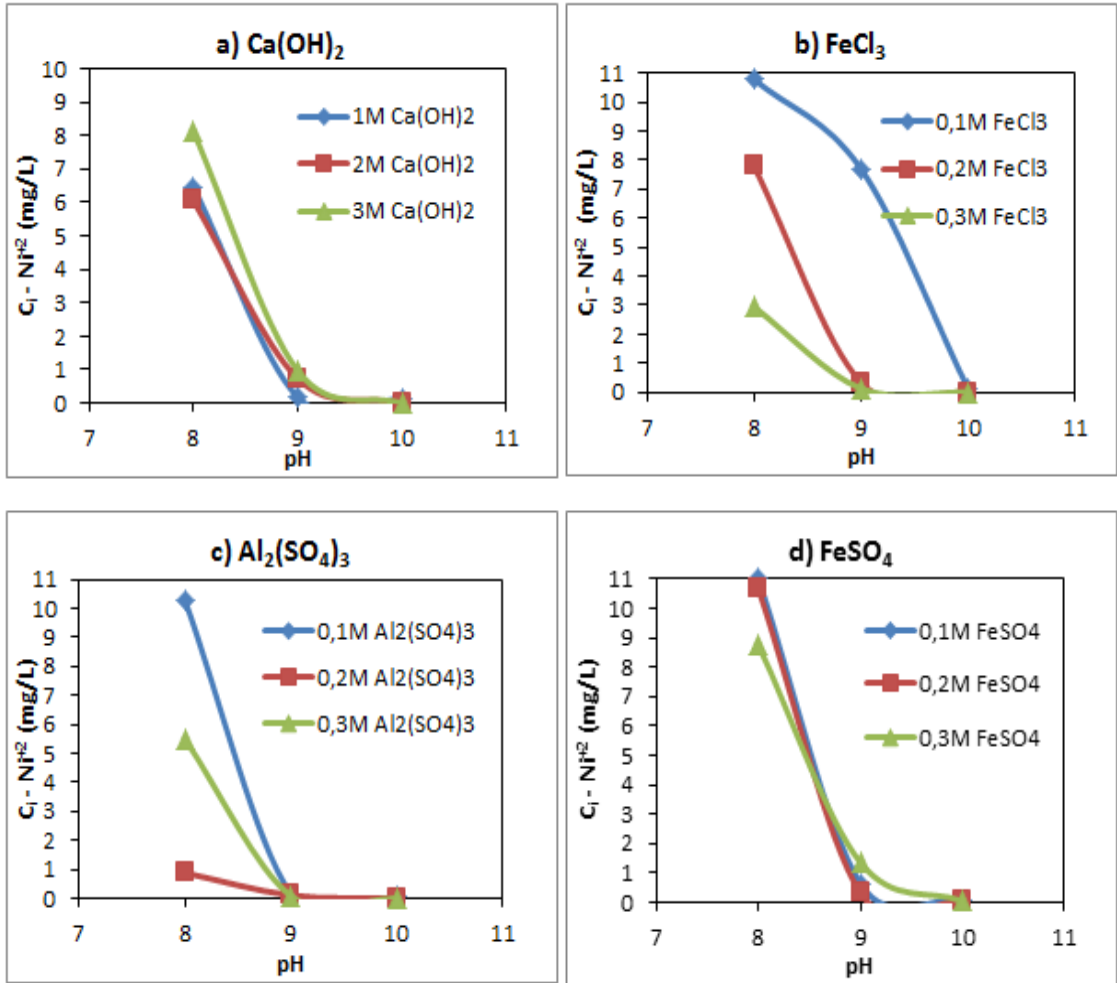
Havacılık sanayinden temin edilen Ni^{+2} ve Cr^{+3} içerikli atıksuyun karakterizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra atıksuyun kimyasal arıtımı gerçekleştirilmiştir. Jar test cihazı kullanılarak koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'ın arıtma verimine etkisi araştırılmıştır.

Atıksu içerisindeki Ni^{+2} ve Cr^{+3} ağır metallerinin giderimi için yapılan koagülasyon-flokülasyon işlemi için $Ca(OH)_2$, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ ve $FeSO_4$ koagülantları kullanılmıştır ve giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Koagülant dozajının etkisinin araştırılması için de $Ca(OH)_2$ 'nin 1M, 2M ve 3M'lık çözeltileri, $FeCl_3$ 'ün 0,1M, 0,2M ve 0,3M'lık çözeltileri, $Al_2(SO_4)_3$ 'ün 0,1M, 0,2M ve 0,3M'lık çözeltileri ve $FeSO_4$ 'ün 0,1M, 0,2M ve 0,3M'lık çözeltileri hazırlanmıştır. pH'ın etkisini incelemek için pH 8, 9, 10'da çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Ni^{+2} içerikli atıksuyun kimyasal arıtım sonuçları

Havacılık sanayisinden temin edilen 133,4 mg/L konsantrasyonundaki Ni^{2+} içerikli atıksuyun kimyasal arıtımına koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'ın etkisi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Sonrasında kimyasal arıtmadan geçmiş Ni^{+2} içerikli atıksu numunelerinin konsantrasyon değerleri Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde (AAS) okunmuş ve çalışılan parametrelerin kimyasal arıtım sonrası konsantrasyona etkileri Şekil 4.1.'de verilmiştir.

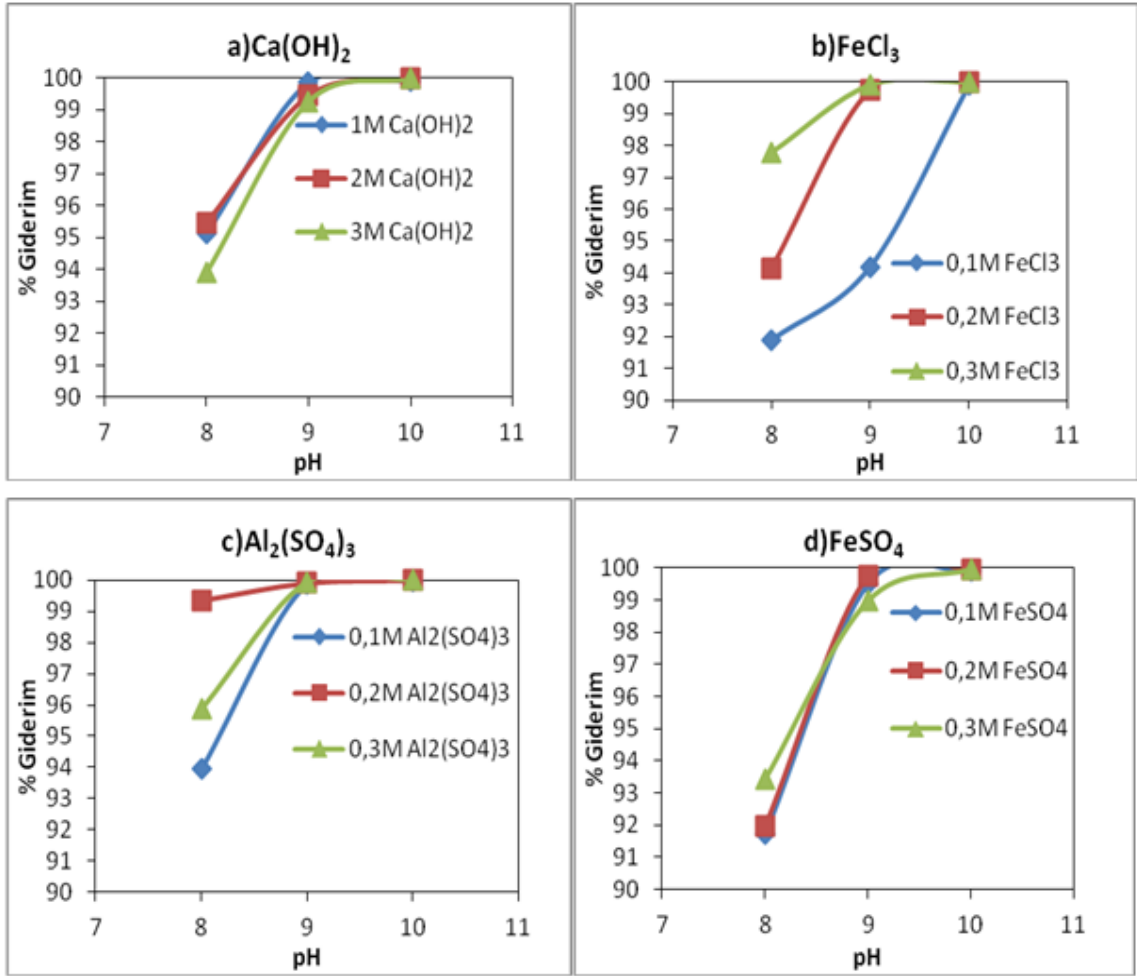


Şekil 4.1. Koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'ın koagülasyon-flokülasyon işlemi sonrası Ni⁺² içerikli atıksuyun konsantrasyonu üzerine etkisi

Nikel içerikli atıksuyun kimyasal arıtım sonrası elde edilen konsantrasyon değerlerinden yararlanılarak % giderim değerleri Eşitlik 4.1'e göre hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir.

$$\% \text{ Giderim} = [(C_0 - C_i) / C_0] * 100 \quad (4.1)$$

Burada; C_0 : Atıksuyun besleme konsantrasyonu, 133,4 mg/L
 C_i : Arıtım sonrası atıksu konsantrasyonu, mg/L



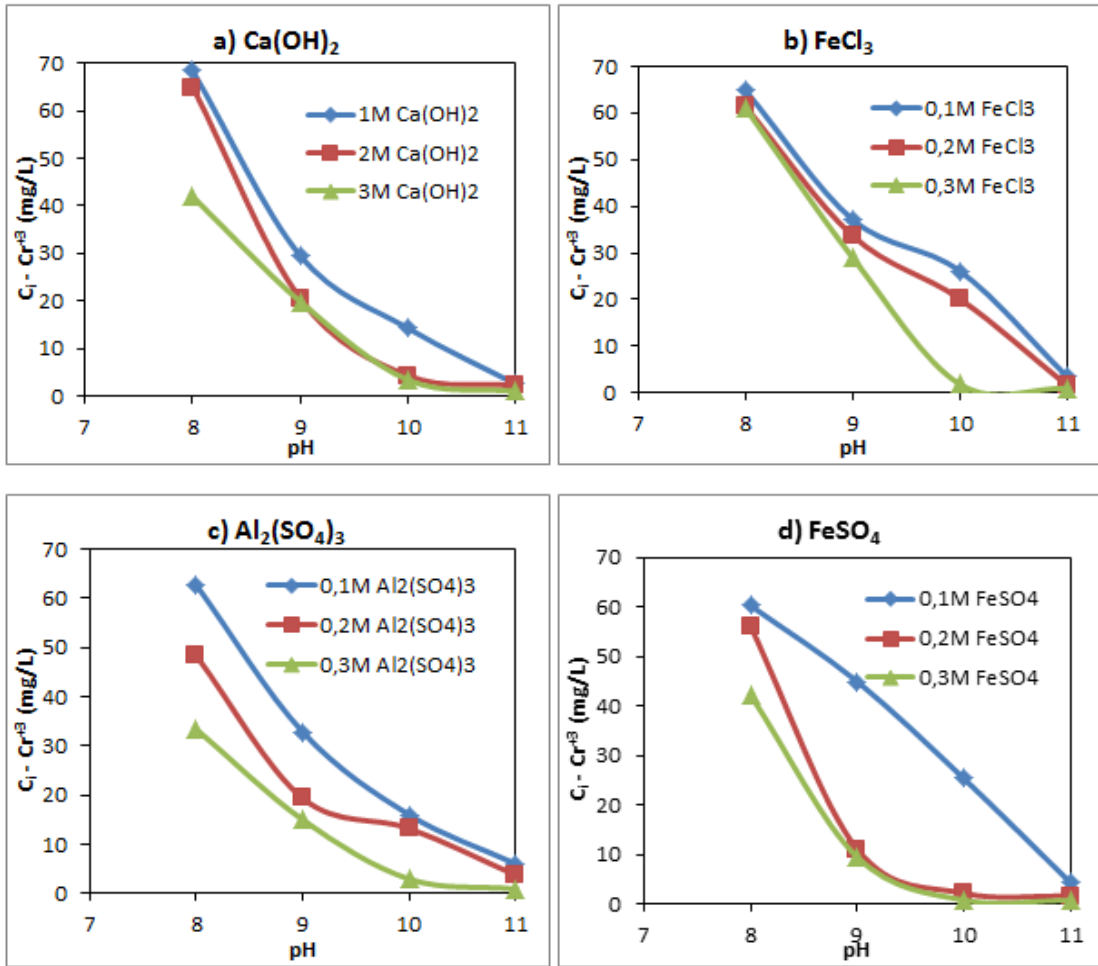
Şekil 4.2. Koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'ın koagülasyon-flokülasyon işlemi sonrası Ni⁺² içerikli atıksuyun % giderim verimine üzerine etkisi

Yapılan kimyasal arıtım deneyleri sonucunda koagülant dozajının ve pH'ın artışıyla giderim veriminin arttığı görülmüştür (Şekil 4.2). Ni⁺² içerikli atıksuyun giderimi 3M Ca(OH)₂, 0,3M FeCl₃, 0,3M Al₂(SO₄)₃ koagülant cinsi ve dozajında pH 10'da %100; 0,3M FeSO₄ koagülant cinsi ve dozajında ise % 99,96 olarak bulunmuştur.

4.1.2. Cr⁺³ içerikli atıksuyun kimyasal arıtım sonuçları

Cr⁺⁶ ağır metallerini içeren atıksu sodyum metabisülfid (Na₂S₂O₅) kullanılarak Cr⁺³'e indirgenmiştir. Elde edilen bu atıksuyun kimyasal arıtımına koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'ın etkisi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Sonrasında

kimyasal arıtmadan geçmiş Cr^{+3} içerikli atıksu numunelerinin konsantrasyon değerleri Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde (AAS) okunmuş ve çalışılan parametrelerin kimyasal arıtım sonrası konsantrasyona etkileri Şekil 4.3.'te verilmiştir.



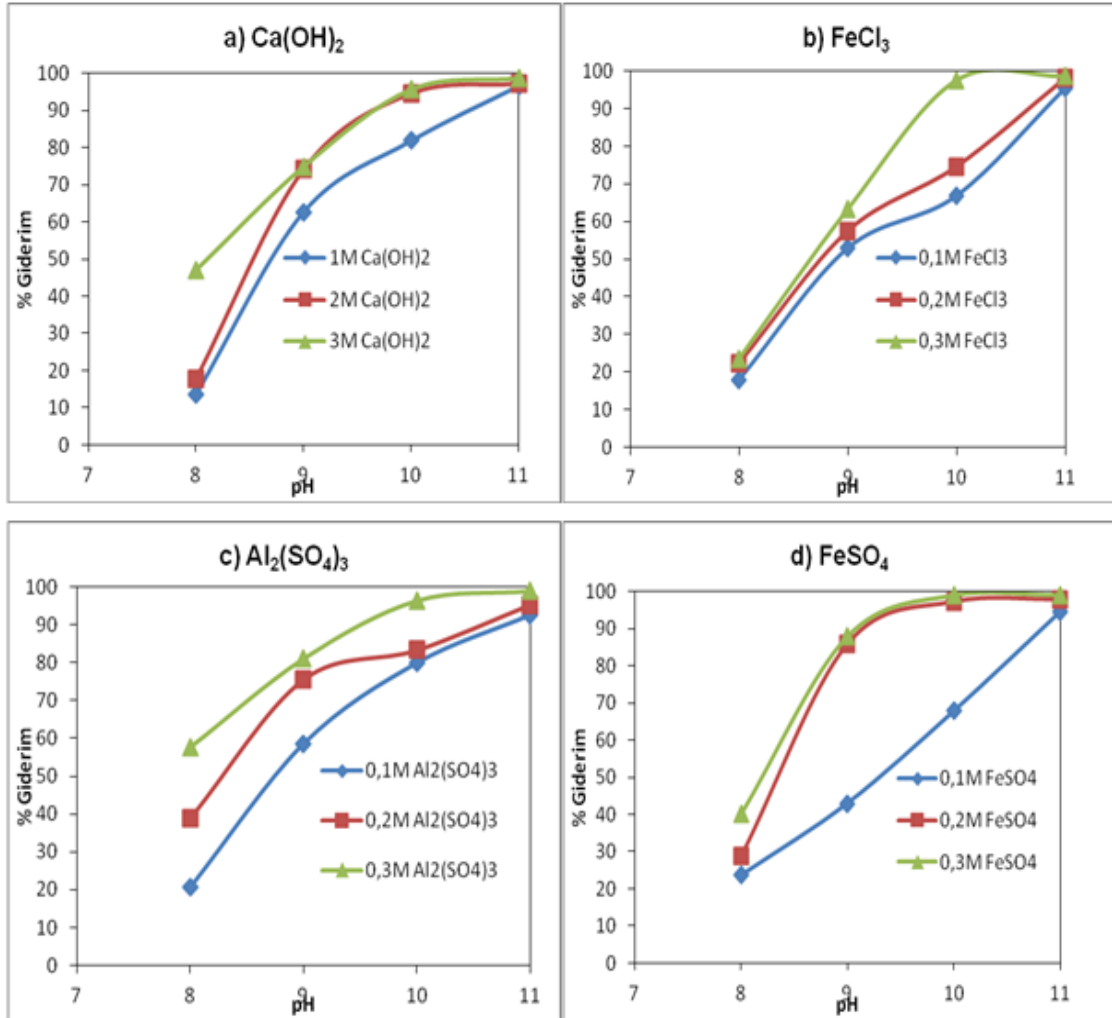
Şekil 4.3. Koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'ın koagülasyon-flokülasyon işlemi sonrası Cr^{+3} içerikli atıksuyun konsantrasyonu üzerine etkisi

Krom içerikli atıksuyun kimyasal arıtım sonrası elde edilen konsantrasyon değerlerinden yararlanılarak % giderim değerleri Eşitlik 4.2'ye göre hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 4.4'te verilmiştir.

$$\% \text{ Giderim} = [(C_0 - C_i) / C_0] * 100 \quad (4.2)$$

Burada; C_0 :Atıksuyun besleme konsantrasyonu, 78,93 mg/L

C_i : Arıtım sonrası atıksu konsantrasyonu, mg/L



Şekil 4.4. Koagülant cinsi, koagülant dozajı ve pH'nın koagülasyon-flokülasyon işlemi sonrası Cr^{+3} içerikli atıksuyun % giderim verimine üzerine etkisi

Yapılan kimyasal arıtım deneyleri sonucunda koagülant dozajının ve pH'ın artışıyla giderim veriminin arttığı görülmüştür (Şekil 4.4). Cr^{+3} içerikli atıksuyun giderimi 3M $Ca(OH)_2$, 0,3M $FeCl_3$, 0,3M $Al_2(SO_4)_3$ ve 0,3M $FeSO_4$ koagülant cinsi ve dozajında pH'ın 11 olduğu durumda sırasıyla %98,65; %98,75; %98,85 ve %98,94 olarak bulunmuştur.

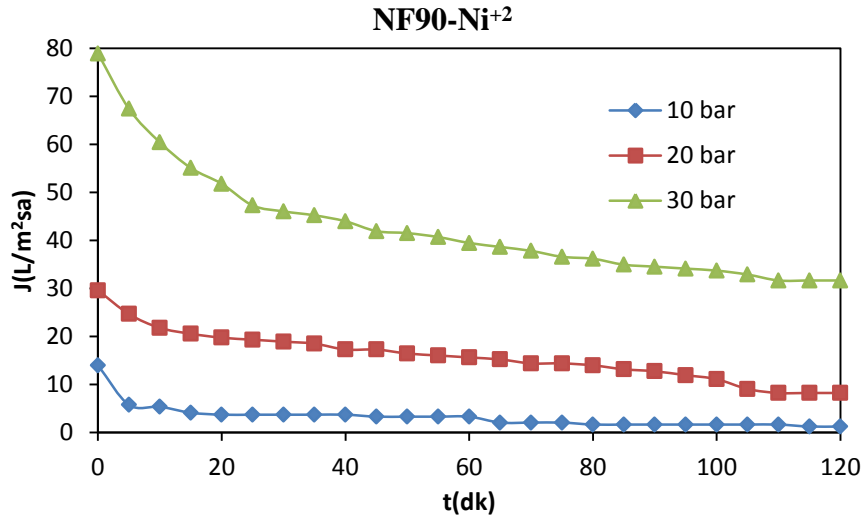
4.2. Membran Prosesler ile Arıtım Sonuçları

Havacılık sanayisinden temin edilen Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli atıksu numuneleri NF90 ve NF270 membranlarının ölü uçlu membran filtrasyon sistem ve çapraz akışlı membran sisteminde kullanılarak arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca basıncın ve pH'ın giderim verimi üzerine etkisinin araştırılması kapsamında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Ni^{+2} içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF90 membranı ile arıtım sonuçları

4.2.1.1. Basıncın etkisi

Basıncın akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 133,4 mg/L'lik Ni^{+2} içerikli atıksu numunesinin 10, 20 ve 30 bar basınçlarında NF90 membranın takılı olduğu ölü uçlu membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Ni^{+2} içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi

133,4 mg/L'lik Ni^{+2} içerikli atıksu numunesi NF90 membran sisteminde geçirildikten sonra oluşan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri AAS'de

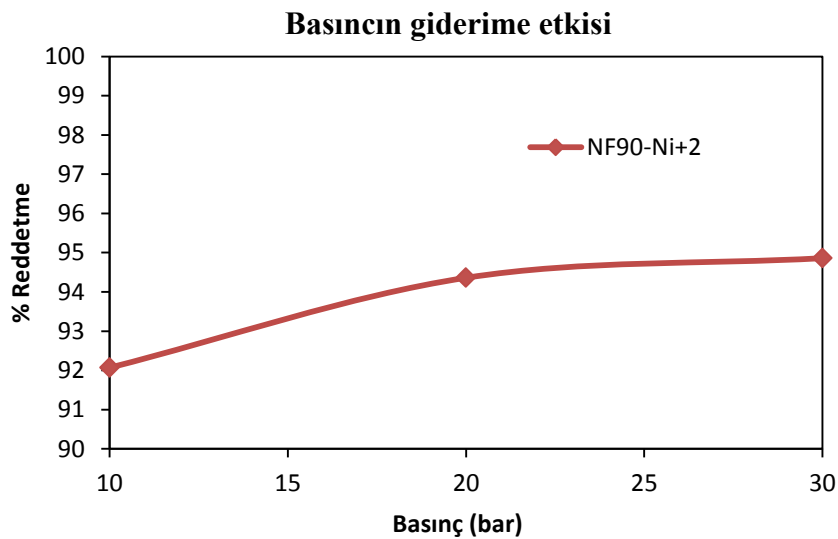
okunmuştur. Elde edilen veriler Çizelge 4.1'de belirtilmiştir. Bu verilerden yararlanarak aşağıdaki eşitliğe göre % R değerleri hesaplanmıştır ve Ni⁺² içerikli atıksuyun giderim verimi üzerine basıncın etkisini gösteren grafik Şekil 4.6'da verilmiştir.

$$\% R = [(C_0 - C_i) / C_0] * 100 \quad (4.3)$$

Burada; C₀ ve C_i değerleri sırasıyla atıksuyun besleme konsantrasyonu (133,4 mg/L) ve permeat konsantrasyonudur (mg/L).

Çizelge 4.1. 133,4 mg/L'lik Ni⁺² içerikli atıksu numunesinin NF90 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri

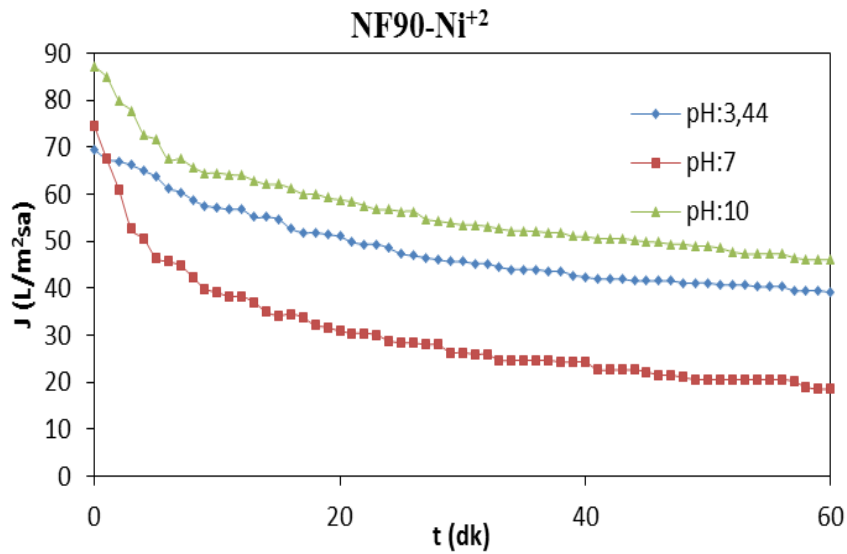
Atıksu İçeriği	Ni ⁺²		
	10	20	30
Basınç(bar)	10	20	30
Konsantrasyon(mg/L)	10,58	7,53	6,85
% Reddetme	92,07	94,36	94,86



Şekil 4.6. Ni⁺² içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde basıncın reddetme üzerine etkisi

4.2.1.2. Cözelti pH'ının etkisi

Çözelti pH'ının akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 133,4 mg/L'lik Ni^{+2} içerikli atıksu numunesinin pH değeri derişik NaOH kullanılarak 7 ve 10 olarak ayarlanmıştır ve 30 bar basınçta NF90 membran sisteminden geçirilmiştir. Elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.7'da verilmiştir.



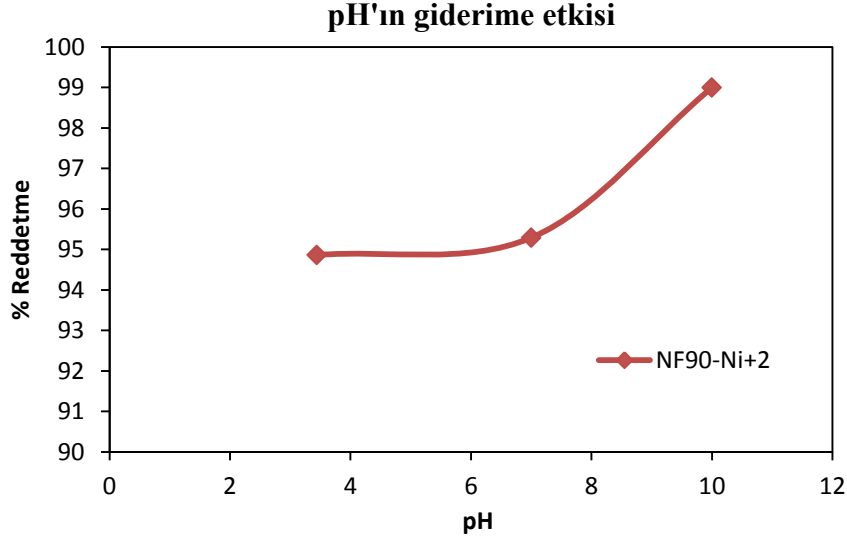
Şekil 4.7. Ni^{+2} içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde pH'ın akı düşüşü üzerine etkisi

Ayrıca oluşan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur ve elde edilen veriler Çizelge 4.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı pH değerlerindeki Ni^{+2} içerikli atıksu numunelerinin NF90 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri

Atıksu İçeriği	Ni^{+2}		
	3,44	7	10
pH	3,44	7	10
Konsantrasyon(mg/L)	6,85	6,28	1,33
% Reddetme	94,86	95,29	99,02

Bu verilerden yararlanarak Eşitlik 4.3'e göre % giderim değerleri hesaplanmıştır ve Ni^{+2} içerikli atıksuyun % R üzerine çözelti pH'nın etkisini gösteren grafik Şekil 4.8'de verilmiştir.

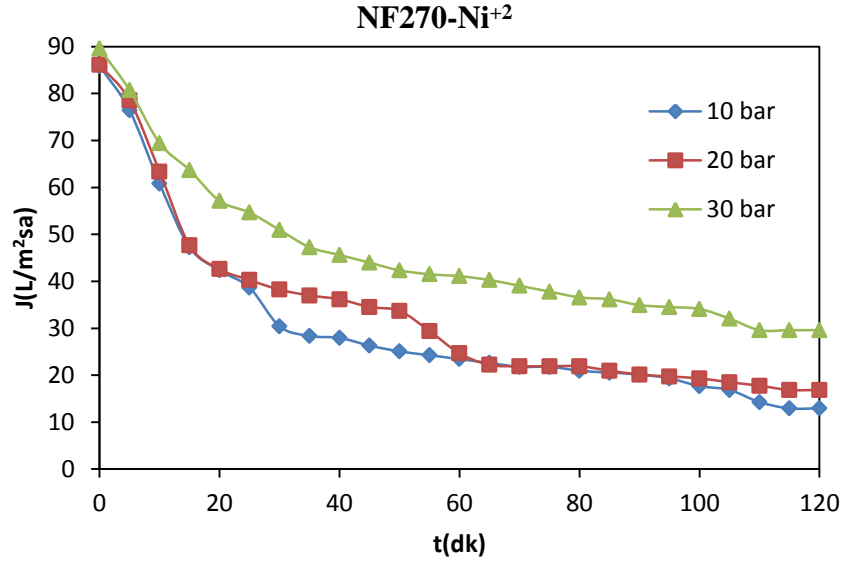


Şekil 4.8. Ni^{+2} içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde pH'ın reddetme üzerine etkisi

4.2.2. Ni^{+2} içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF270 membranı ile arıtım sonuçları

4.2.2.1. Basıncın etkisi

Basıncın akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 133,4 mg/L'lik Ni^{+2} içerikli atıksu numunesinin 10, 20 ve 30 bar basınçlarında NF270 membranın takılı olduğu ölü uçlu membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi ile elde edilen akı değerleri grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

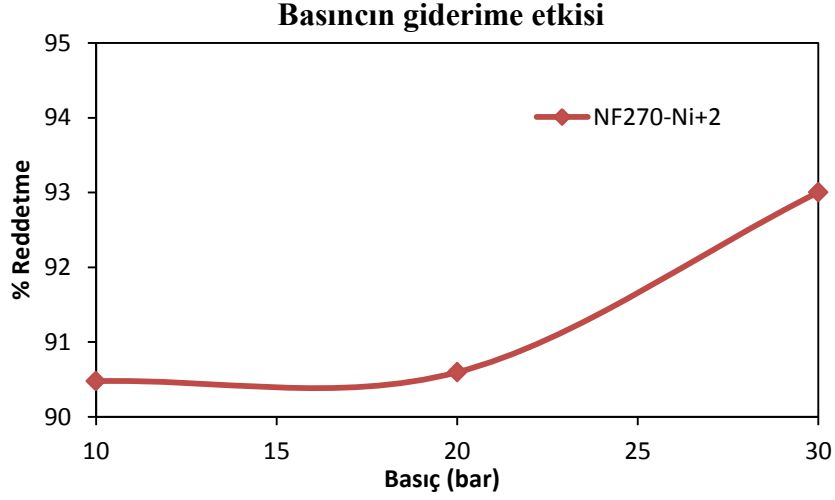


Şekil 4.9. Ni⁺² içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi

133,4 mg/L'lik Ni⁺² içerikli atıksu numunesi NF270 membran sisteminden geçirildikten sonra oluşan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Elde edilen veriler Çizelge 4.3'de belirtilmiştir. Bu verilerden yararlanarak Eşitlik 4.3'e göre % R değerleri hesaplanmıştır ve Ni⁺² içerikli atıksuyun reddetme üzerine basıncın etkisini gösteren grafik Şekil 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.3. 133,4 mg/L'lik Ni⁺² içerikli atıksu numunesinin NF270 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri

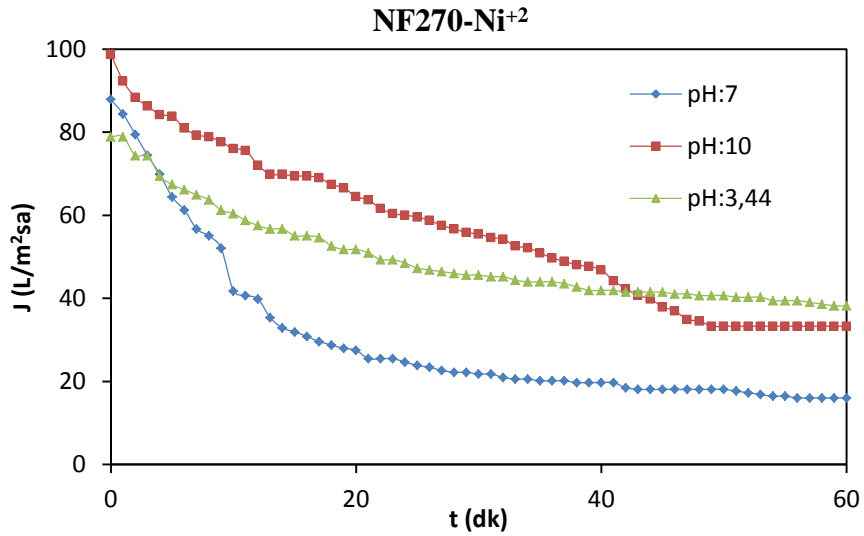
Atıksu İçeriği	Ni ⁺²		
	10	20	30
Basınç(bar)	10	20	30
Konsantrasyon(mg/L)	12,70	12,54	9,33
% Reddetme	90,48	90,60	93,01



Şekil 4.10. Ni^{+2} içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde basıncın reddetme üzerine etkisi

4.2.2.2. Çözelti pH'ının etkisi

Çözelti pH'ının akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 133,4 mg/L'lik Ni^{+2} içerikli atıksu numunesinin pH değeri derişik NaOH kullanılarak 7 ve 10 olarak ayarlanmıştır ve 30 bar basınçta NF270 membran sisteminden geçirilmiştir. Elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.11'de verilmiştir.



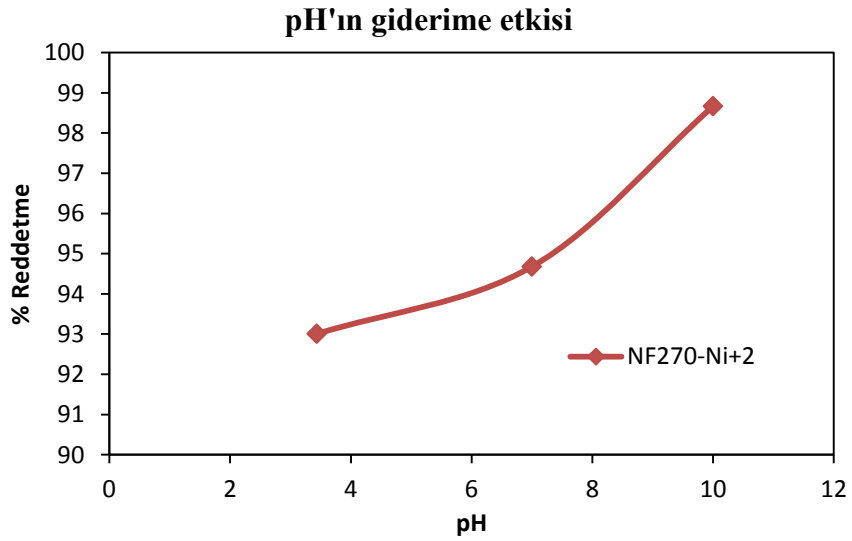
Şekil 4.11. Ni^{+2} içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın akı düşüşü üzerine etkisi

Ayrıca oluşan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri AAS’de okunmuştur. Elde edilen veriler Çizelge 4.4’de belirtilmiştir.

Bu verilerden yararlanarak Eşitlik 4.3’e göre % giderim değerleri hesaplanmıştır ve Ni^{+2} içerikli atıksuyun % R üzerine pH’ın etkisini gösteren grafik Şekil 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı pH değerlerindeki Ni^{+2} içerikli atıksu numunelerinin NF270 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri

Atıksu İçeriği	Ni^{+2}			
	pH	3,44	7	10
Konsantrasyon(mg/L)		9,33	7,10	1,78
% Reddetme		93,01	94,68	98,67



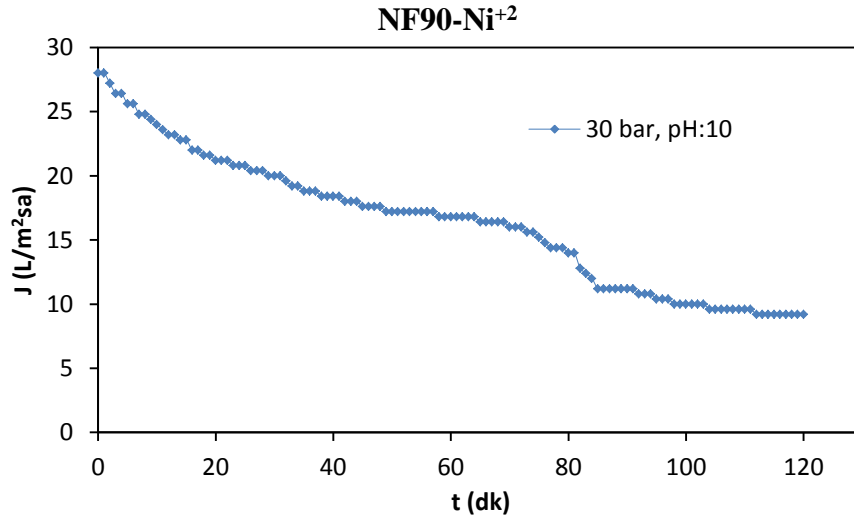
Şekil 4.12. Ni^{+2} içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH’ın reddetme üzerine etkisi

4.2.3. Ni⁺² içerikli atıksuyun çapraz akışlı filtrasyon sisteminde arıtım sonuçları

4.2.3.1. NF90 membranı ile yapılan arıtım sonuçları

Ölü uçlu membran filtrasyon sisteminde optimum koşulların belirlenmesinin ardından bu koşullar çapraz akışlı membran filtrasyon sistemine uygulanmıştır. Bu çalışma kapsamında pH'ı 10 olan 133,4 mg/L'lik Ni⁺² içerikli atıksu numunesi 30 bar basınçta NF90 membranın takılı olduğu çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.13'de verilmiştir.

Ayrıca oluşan permeate numunesinin konsantrasyon değeri AAS'de okunmuştur. Elde edilen süzüntü konsantrasyonu 1,116 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre NF90 için optimum koşullarda Ni⁺² giderimi % 99,2 olarak hesaplanmıştır.



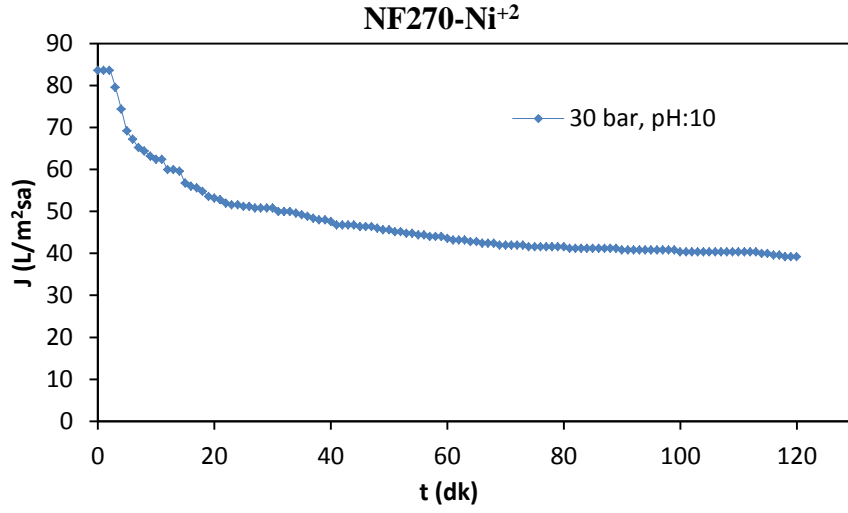
Şekil 4.13. Ni⁺² içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF90 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafiği

4.2.3.2. NF270 membranı ile yapılan arıtım sonuçları

Ölü uçlu membran filtrasyon sisteminde optimum koşulların belirlenmesinin ardından bu koşullar çapraz akışlı membran filtrasyon sistemine uygulanmıştır. Bu

çalışma kapsamında pH'ı 10 olan 133,4 mg/L'lik Ni^{+2} içerikli atıksu numunesi 30 bar basınçta NF270 membranın takılı olduğu çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.14'de verilmiştir.

Ayrıca oluşan permeate numunesinin konsantrasyon değeri AAS'de okunmuştur. Elde edilen süzüntü konsantrasyonu 1,76 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre NF270 için optimum koşullarda Ni^{+2} giderimi % 98,68 olarak hesaplanmıştır.

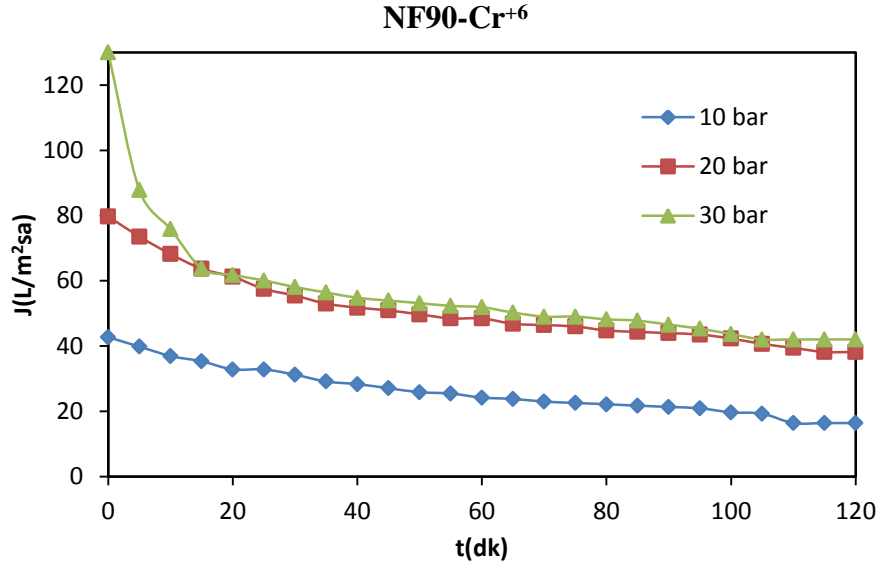


Şekil 4.14. Ni^{+2} içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF270 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafiği

4.2.4. Cr^{+6} içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF90 membranı ile arıtım sonuçları

4.2.4.1. Basıncın etkisi

Basıncın akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 59,85 mg/L'lik Cr^{+6} içerikli atıksu numunesinin 10, 20 ve 30 bar basınçlarında NF90 membranın takılı olduğu ölü uçlu membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15. Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi

59,85 mg/L'lik Cr⁺⁶ içerikli atıksu numunesi NF90 membran sisteminden geçirildikten sonra oluşan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Elde edilen veriler Çizelge 4.5'de belirtilmiştir.

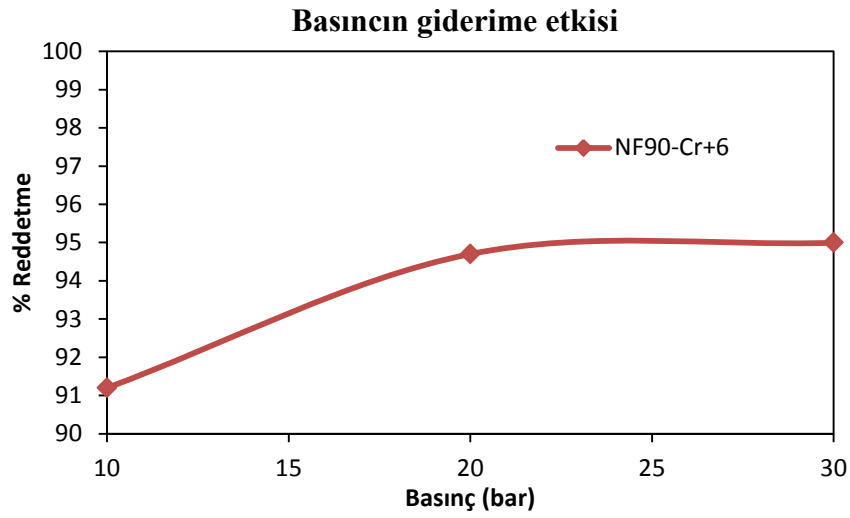
Bu verilerden yararlanarak aşağıdaki eşitliğe göre % reddetme değerleri hesaplanmıştır ve Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun reddetme üzerine basıncın etkisini gösteren grafik Şekil 4.16'da verilmiştir.

$$\% R = [(C_0 - C_i) / C_0] * 100 \quad (4.4)$$

Burada; C₀ ve C_i değerleri sırasıyla atıksuyun besleme konsantrasyonu (59,85 mg/L) ve permeat konsantrasyonudur (mg/L).

Çizelge 4.5. 59,85 mg/L'lik Cr⁺⁶ içerikli atıksu numunesinin NF90 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri

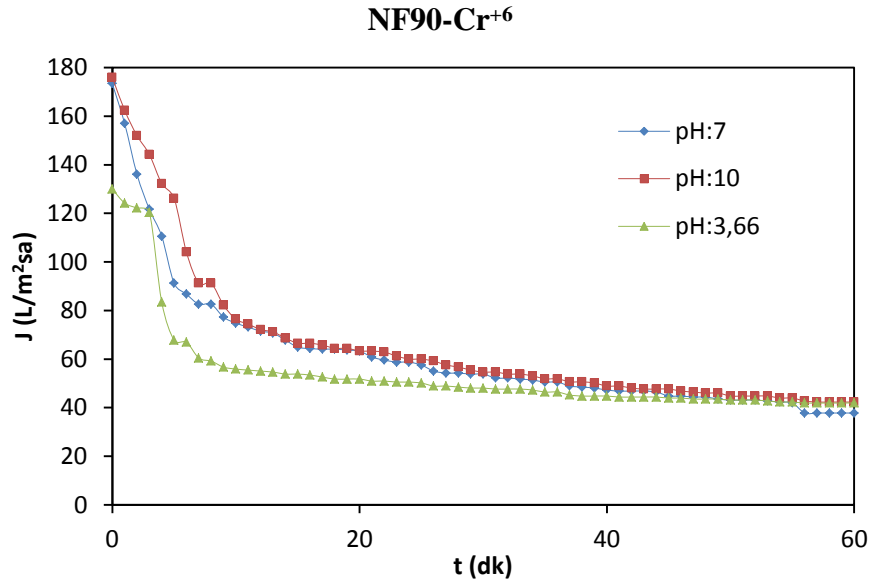
Atıksu İçeriği	Cr ⁺⁶		
	Basınç(bar)	20	30
Konsantrasyon(mg/L)	5,27	3,16	2,99
% Reddetme	91,20	94,70	94,99



Şekil 4.16. Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde basıncın reddetme üzerine etkisi

4.2.4.2. Çözelti pH'ının etkisi

Çözelti pH'ının akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 59,85 mg/L'lik Cr⁺⁶ içerikli atıksu numunesinin pH değeri derişik NaOH kullanılarak 7 ve 10 olarak ayarlanmıştır ve 30 bar basınçta NF90 membran sisteminden geçirilmiştir. Elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

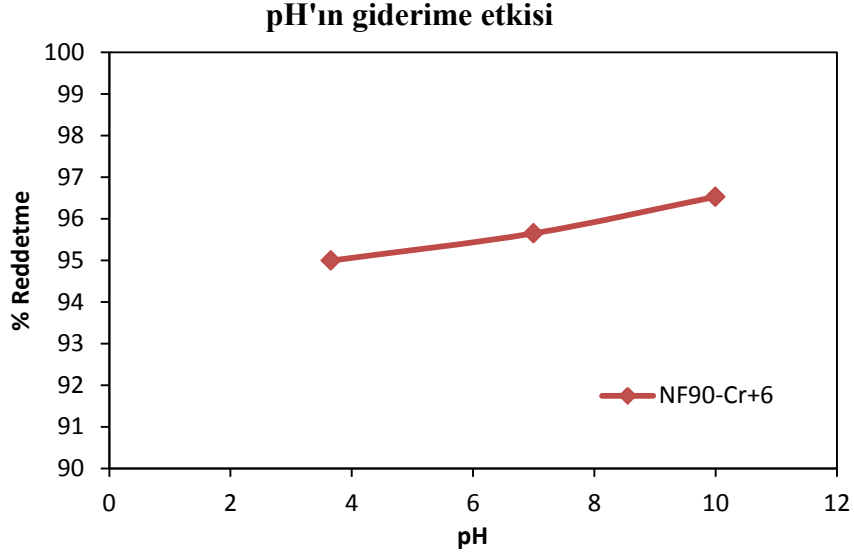


Şekil 4.17. Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde pH'ın akı düşüşü üzerine etkisi

Ayrıca oluşan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Elde edilen veriler Çizelge 4.6'de belirtilmiştir. Bu verilerden yararlanarak Eşitlik 4.4'e göre % R değerleri hesaplanmıştır ve Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun reddetme verimi üzerine pH'ın etkisini gösteren grafik Şekil 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı pH değerlerindeki Cr⁺⁶ içerikli atıksu numunelerinin NF90 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri

Atıksu İçeriği	Cr ⁺⁶		
	3,66	7	10
pH	3,66	7	10
Konsantrasyon(mg/L)	2,99	2,60	2,08
% Reddetme	94,99	95,65	96,53



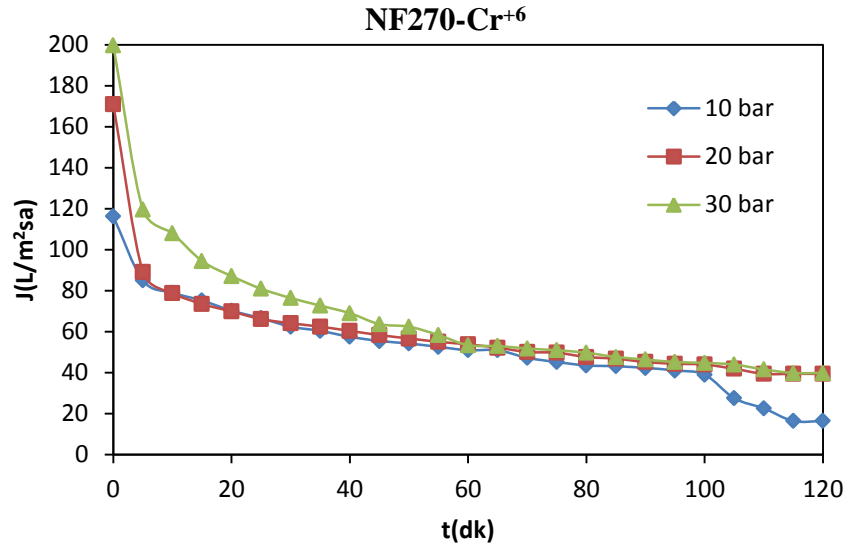
Şekil 4.18. Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde pH'ın reddetme üzerine etkisi

4.2.5. Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF270 membranı ile arıtım sonuçları

4.2.5.1. Basıncın etkisi

Basıncın akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 59,85 mg/L'lik Cr⁺⁶ içerikli atıksu numunesinin 10, 20 ve 30 bar basınçlarında NF270 membranın takılı olduğu ölü uçlu membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.19'da verilmiştir.

59,85 mg/L'lik Cr⁺⁶ içerikli atıksu numunesi NF270 membran sisteminden geçirildikten sonra oluşan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Elde edilen veriler Çizelge 4.7'de belirtilmiştir.

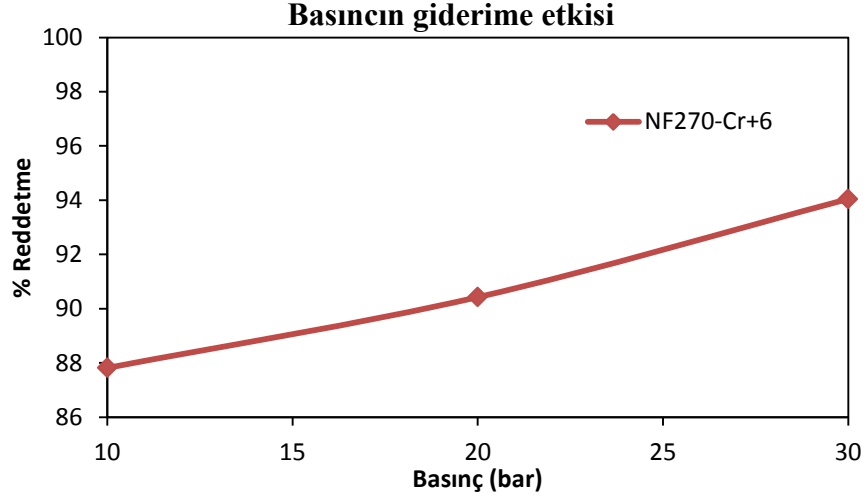


Şekil 4.19. Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi

Çizelge 4.7. 59,85 mg/L'lik Cr⁺⁶ içerikli atıksu numunesinin NF270 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri

Atıksu İçeriği	Cr ⁺⁶			
	Basınç(bar)	10	20	30
Konsantrasyon(mg/L)		7,29	5,73	3,56
% Reddetme		87,82	90,43	94,05

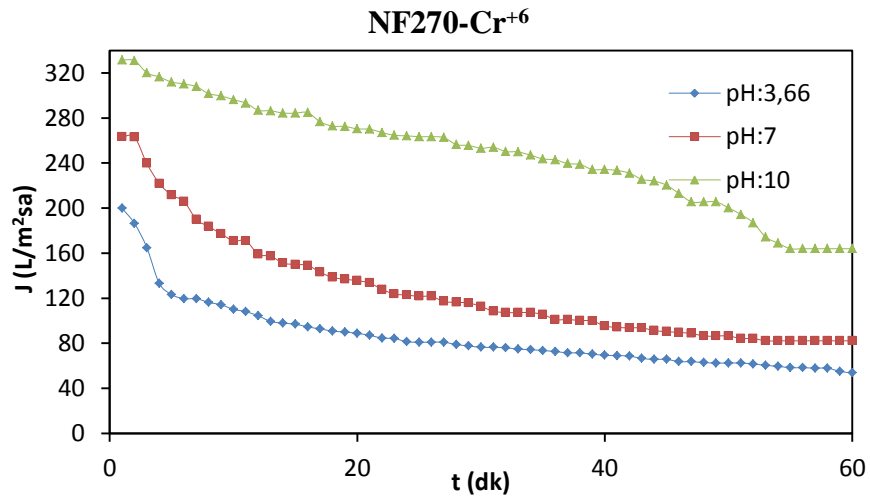
Bu verilerden yararlanarak Eşitlik 4.4'e göre % giderim değerleri hesaplanmıştır ve Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun reddetme verimi üzerine basıncın etkisini gösteren grafik Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Cr^{+6} içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde basıncın reddetme üzerine etkisi

4.2.5.2. Çözelti pH'ının etkisi

Çözelti pH'ının akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 59,85 mg/L'lik Cr^{+6} içerikli atıksu numunesinin pH değeri derişik NaOH kullanılarak 7 ve 10 olarak ayarlanmıştır ve 30 bar basınçta NF270 membran sisteminden geçirilmiştir. Elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.21'de verilmiştir.



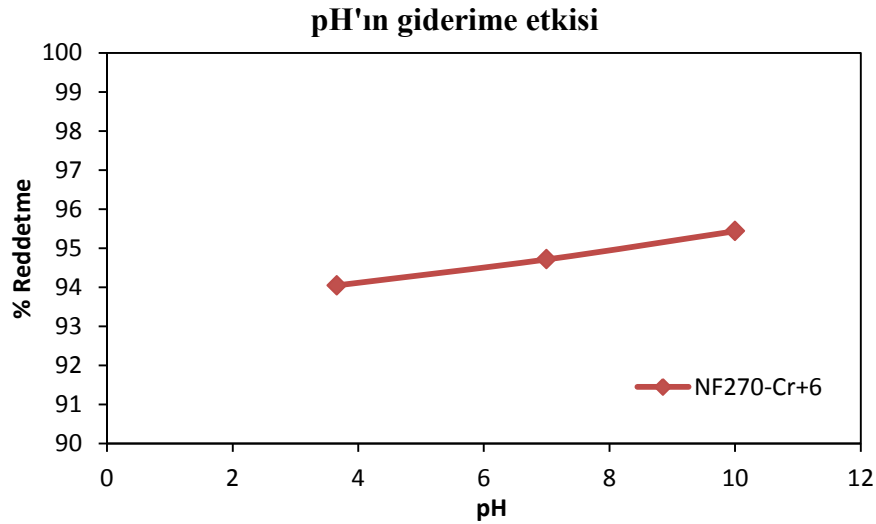
Şekil 4.21. Cr^{+6} içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın akı düşüşü üzerine etkisi

Ayrıca oluşan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Elde edilen veriler Çizelge 4.8'de belirtilmiştir.

Bu verilerden yararlanarak Eşitlik 4.4'e göre % giderim değerleri hesaplanmıştır ve Cr^{+6} içerikli atıksuyun reddetme üzerine pH'ın etkisini gösteren grafik Şekil 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Farklı pH değerlerindeki Cr^{+6} içerikli atıksu numunelerinin NF270 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri

Atıksu İçeriği	Cr^{+6}		
	3,66	7	10
pH	3,66	7	10
Konsantrasyon(mg/L)	3,56	3,17	2,73
% Reddetme	94,05	94,71	95,43



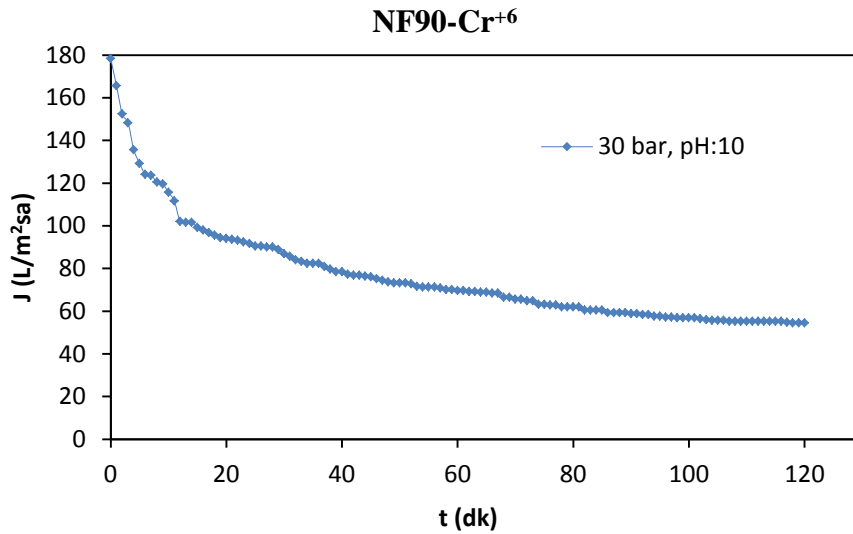
Şekil 4.22. Cr^{+6} içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın reddetme üzerine etkisi

4.2.6. Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun çapraz akışlı filtrasyon sisteminde arıtım sonuçları

4.2.6.1. NF90 membranı ile yapılan arıtım sonuçları

Ölü uçlu membran filtrasyon sisteminde optimum koşulların belirlenmesinin ardından bu koşullar çapraz akışlı membran filtrasyon sistemine uygulanmıştır. Bu çalışma kapsamında pH'ı 10 olan 59,85 mg/L'lik Cr⁺⁶ içerikli atıksu numunesi 30 bar basınçta NF90 membranın takılı olduğu çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.23'de verilmiştir.

Ayrıca oluşan permeate numunesinin konsantrasyon değeri AAS'de okunmuştur. Elde edilen süzüntü konsantrasyonu 2,071 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre NF90 için optimum koşullarda Cr⁺⁶ giderimi % 96,54 olarak hesaplanmıştır.



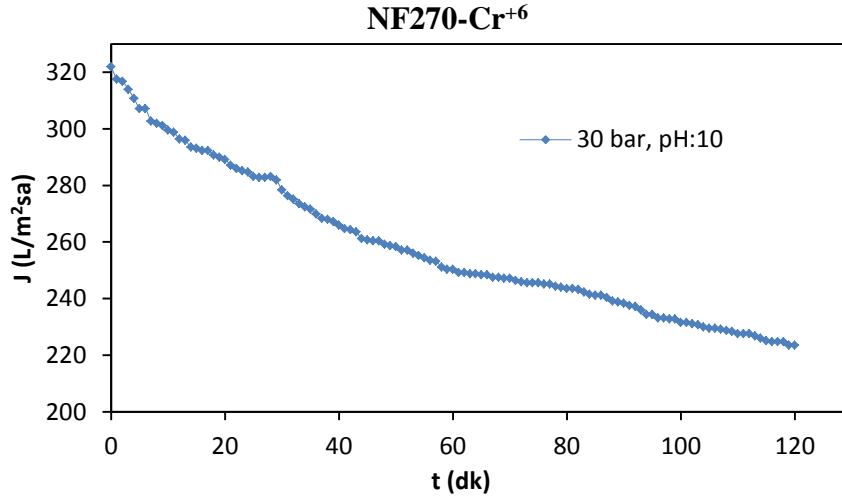
Şekil 4.23. Cr⁺⁶ içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF90 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafiği

4.2.6.2. NF270 membranı ile yapılan arıtım sonuçları

Ölü uçlu membran filtrasyon sisteminde optimum koşulların belirlenmesinin ardından bu koşullar çapraz akışlı membran filtrasyon sistemine uygulanmıştır. Bu

çalışma kapsamında pH'ı 10 olan 59,85 mg/L'lik Cr^{6+} içerikli atıksu numunesi 30 bar basınçta NF270 membranın takılı olduğu çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.24'de verilmiştir.

Ayrıca oluşan permeate numunesinin konsantrasyon değeri AAS'de okunmuştur. Elde edilen süzüntü konsantrasyonu 2,574 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre NF270 için optimum koşullarda Cr^{6+} giderimi % 95,7 olarak hesaplanmıştır.

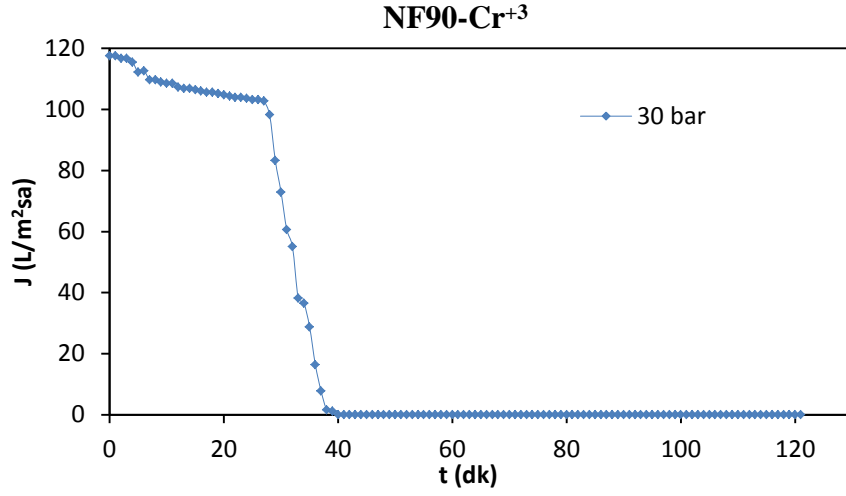


Şekil 4.24. Cr^{6+} içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF270 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafiği

4.2.7. Cr^{+3} içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF90 membranı ile arıtım sonuçları

4.2.7.1. Basıncın etkisi

Basıncın akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 78,93 mg/L'lik Cr^{+3} içerikli atıksu numunesinin 10, 20 ve 30 bar basınçlarında NF90 membranın takılı olduğu ölü uçlu membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda yalnızca 30 bar basınçta elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.25. Cr⁺³ içerikli atıksuyun NF90 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi

78,93 mg/L'lik Cr⁺³ içerikli atıksu numunesi NF90 membran sisteminden geçirildikten sonra 30 bar basınçta elde edilen permeate numunesinin konsantrasyon değeri AAS'de okunmuştur. Elde edilen permeate konsantrasyonu 31,64 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre NF90 için 30 bar'da Cr⁺⁶ giderimi % 59,91 olarak hesaplanmıştır.

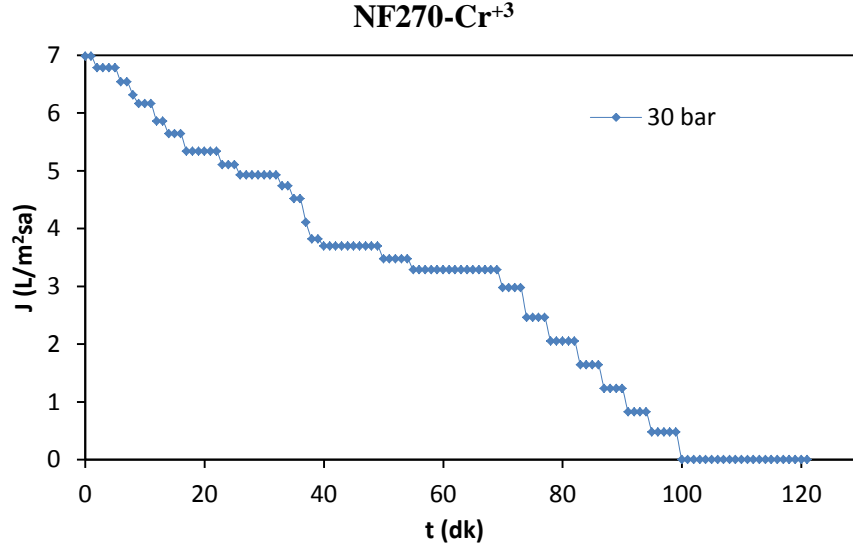
4.2.7.2. Çözelti pH'ının etkisi

Çözelti pH'ının akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 78,93 mg/L'lik Cr⁺³ içerikli atıksu numunesinin pH değeri derişik NaOH kullanılarak 7 ve 10 olarak ayarlanmıştır. Ardından NF90 membranın takılı olduğu ölü uçlu membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri elde edilmeye çalışılmıştır ancak başarılı olunamamıştır.

4.2.8. Cr⁺³ içerikli atıksuyun ölü uçlu filtrasyon sisteminde NF270 membranı ile arıtım sonuçları

4.2.8.1. Basıncın etkisi

Basıncın akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 78,93 mg/L'lik Cr⁺³ içerikli atıksu numunesinin 10, 20 ve 30 bar basınçlarında NF270 membranın takılı olduğu ölü uçlu membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda yalnızca 30bar basınçta elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.26'da verilmiştir.

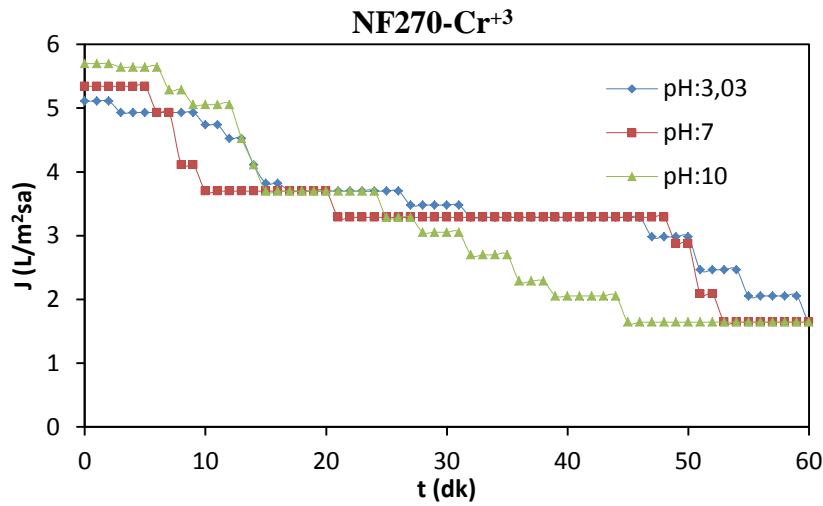


Şekil 4.26. Cr⁺³ içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde basıncın akı düşüşü üzerine etkisi

78,93 mg/L'lik Cr⁺³ içerikli atıksu numunesi NF270 membran sisteminden geçirildikten sonra 30 bar basınçta elde edilen permeate numunesinin konsantrasyon değeri AAS'de okunmuştur. Elde edilen permeate konsantrasyonu 39,32 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre NF90 için 30 bar'da Cr⁺³ giderimi % 50,18 olarak hesaplanmıştır.

4.2.8.2. Cözelti pH'ının etkisi

Çözelti pH'ının akı değerleri üzerine etkisinin araştırılması kapsamında 78,93 mg/L'lik Cr^{+3} içerikli atıksu numunesinin pH değeri derişik NaOH kullanılarak 7 ve 10 olarak ayarlanmıştır ve 30 bar basınçta NF270 membran sisteminden geçirilmiştir. Ardından NF270 membranın takılı olduğu ölü uçlu membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



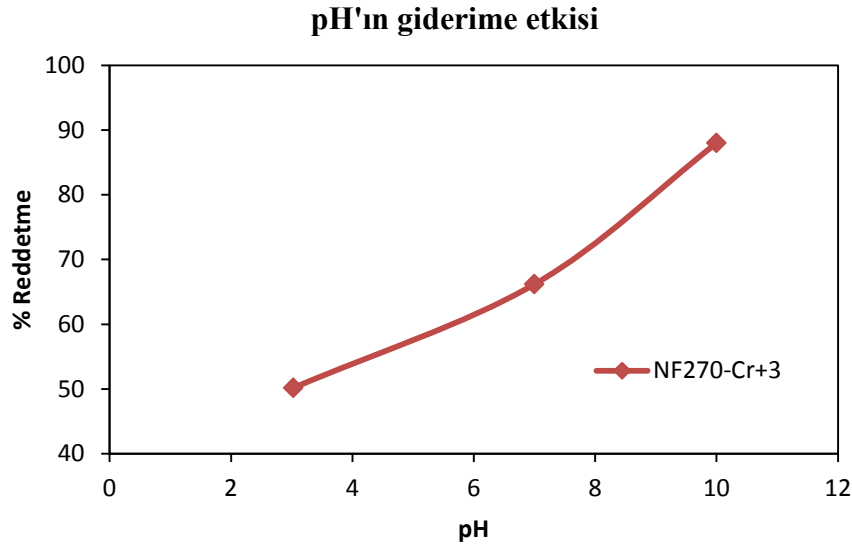
Şekil 4.27. Cr^{+3} içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın akı düşüşü üzerine etkisi

Ayrıca oluşan permeate numunelerinin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Elde edilen veriler Çizelge 4.9'da belirtilmiştir.

Çizelge 4.9. Farklı pH değerlerindeki Cr^{+3} içerikli atıksu numunelerinin NF270 membran filtrasyon işlemi sonrası konsantrasyon ve reddetme verileri

Atıksu İçeriği	Cr^{+3}		
	3,03	7	10
pH	3,03	7	10
Konsantrasyon(mg/L)	39,32	26,69	9,48
% Reddetme	50,18	66,19	87,99

Bu verilerden yararlanarak % R değerleri hesaplanmıştır ve Cr^{+3} içerikli atıksuyun reddetme üzerine pH'ın etkisini gösteren grafik Şekil 4.28'de verilmiştir.

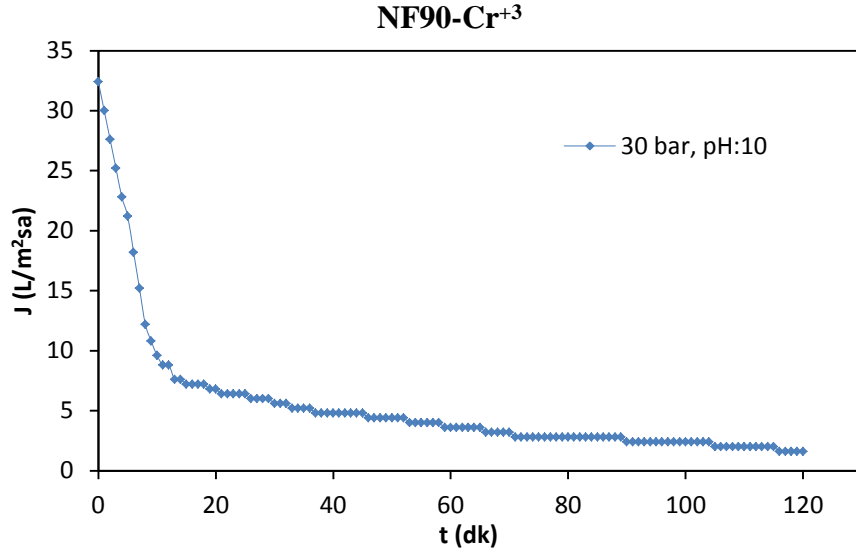


Şekil 4.28. Cr^{+3} içerikli atıksuyun NF270 membranından geçirilmesinde pH'ın reddetme üzerine etkisi

4.2.9. Cr^{+3} içerikli atıksuyun çapraz akışlı filtrasyon sisteminde arıtım sonuçları

4.2.9.1. NF90 membranı ile yapılan arıtım sonuçları

Ölü uçlu membran filtrasyon sisteminde optimum koşulların belirlenmesinin ardından bu koşullar çapraz akışlı membran filtrasyon sistemine uygulanmıştır. Bu çalışma kapsamında pH'ı 10 olan 78,93 mg/L'lik Cr^{+3} içerikli atıksu numunesi 30 bar basınçta NF90 membranın takılı olduğu çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.29'da verilmiştir.

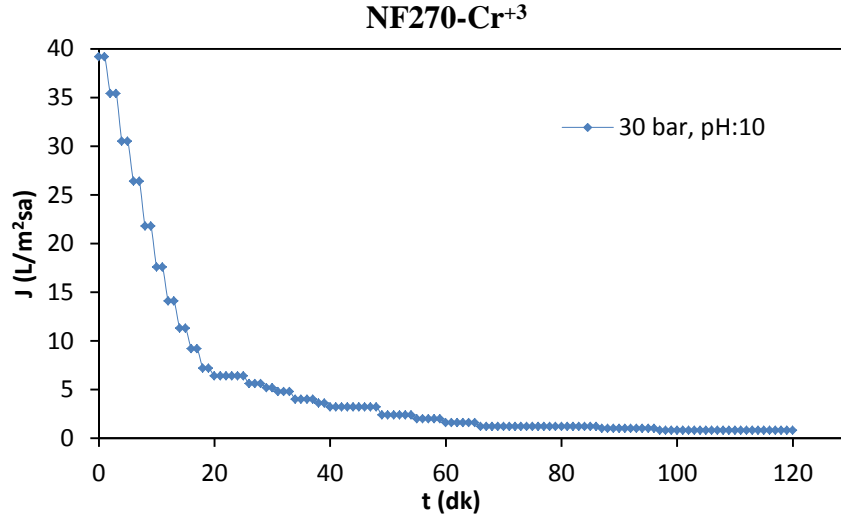


Şekil 4.29. Cr⁺³ içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF90 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafiği

pH değeri 10 olan 78,93 mg/L'lik Cr⁺³ içerikli atıksu numunesi 30 bar basınçta NF90 membranın takılı olduğu çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda oluşan permeate numunesinin konsantrasyon değeri AAS'de okunmuştur. Elde edilen süzüntü konsantrasyonu 4,90 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre NF90 için optimum koşullarda Cr⁺³ giderimi % 93,8 olarak hesaplanmıştır.

4.2.9.2.NF270 membranı ile yapılan arıtım sonuçları

Ölü uçlu membran filtrasyon sisteminde optimum koşulların belirlenmesinin ardından bu koşullar çapraz akışlı membran filtrasyon sistemine uygulanmıştır. Bu çalışma kapsamında pH'ı 10 olan 78,93 mg/L'lik Cr⁺³ içerikli atıksu numunesi 30 bar basınçta NF90 membranın takılı olduğu çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda elde edilen akı değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. Cr⁺³ içerikli atıksuyun optimum koşullarda NF270 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafiği

pH değeri 10 olan 78,93 mg/L'lik Cr⁺³ içerikli atıksu numunesi 30 bar basınçta NF270 membranın takılı olduğu çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminden geçirilmesi sonucunda oluşan permeate numunesinin konsantrasyon değeri AAS'de okunmuştur. Elde edilen süzüntü konsantrasyonu 5,084 mg/L olarak bulunmuştur. Buna göre NF270 için optimum koşullarda Cr⁺³ giderimi % 93,56 olarak hesaplanmıştır.

Havacılık sanayisine ait yıkama banyolarından kaynaklanan Ni⁺², Cr⁺⁶ ve Cr⁺³ içerikli atıksuların çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi ile arıtılmasıyla ilgili yapılan çalışmalarda membran cinsi, basınç ve çözelti pH'nın etkisi araştırılmıştır. Basıncın etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalarda basıncın artmasıyla, ağır metallerin membranda daha fazla tutulmasına böylece süzüntü fazına daha az miktarda ağır metal geçmesine yani süzüntüdeki ağır metal konsantrasyonunun azalmasına ve ağır metal reddetme oranının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca besleme çözeltisi pH değerinin artışıyla da ağır metal reddetme oranın büyük ölçüde arttığı görülmüştür. Bu durum, pH değerinin arttırılması için besleme çözeltisine NaOH ilave edilmesiyle ağır metal iyonlarının daha büyük partiküller haline dönüşmesi ve bir kısmının çökmesi ile açıklanabilir. NF90 ve NF270 membranlarının arıtımda kullanılması sonucunda daha büyük gözenekli olan NF270 membranında ağır metal reddetme oranın daha düşük, akı değerlerinin ise NF90'a göre biraz daha büyük olduğu gözlenmiştir.

4.3. Modelleme Çalışmaları

Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} içerikli bayo kaplama atıksularının NF90 ve NF270 membranlarından geçirilmesi sonucu elde edilen sonuçlardan yararlanarak Minitab 15 programında modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma her bir atıksu ve membran için gerçekleştirilmiştir. Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} için elde edilen eşitlikler sırasıyla Çizelge 4.10, Çizelge 4.11. ve Çizelge 4.12.'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Ni^{+2} için NF90 ve NF270 membranlarında yüzey denklemleri

Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x)* ve basınç (P)

Etkilenen: Süzüntü konsantrasyonu (C_f)

$$C_f = - 218 + 3,21 x - 0,177 P + 1,70 C_i \quad (4.5)$$

Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve membran doluluğu ($L=C_i \times P$)

Etkilenen: Süzüntü konsantrasyonu (C_f)

$$C_f = - 222 + 1,73 C_i + 3,21 x - 0,00133 L \quad (4.6)$$

Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x), süzüntü konsantrasyonu (C_f) ve basınç (P)

Etkilenen: % Reddetme (%R)

$$\% R = 95,6 + 0,00609 x - 0,000466 P + 0,0328 C_i - 0,752 C_f \quad (4.7)$$

Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve basınç (P)

Etkilenen: Süzüntü Akısı (J)

$$J = 3525 - 26,6 C_i + 11,1 x + 0,795 P \quad (4.8)$$

Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve membran doluluğu ($L=C_i \times P$)

Etkilenen: Süzüntü Akısı (J)

$$J = 3541 - 26,7 C_i + 11,1 x + 0,00596 L \quad (4.9)$$

Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve pH

Etkilenen: Süzüntü konsantrasyonu (C_f)

$$C_f = - 2850 - 0,996 pH + 1,25 x + 21,4 C_i \quad (4.10)$$

Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x), süzüntü konsantrasyonu (C_f) ve pH

Etkilenen: % Reddetme (%R)

$$\% R = - 622 + 0,344 x + 5,43 C_i - 0,860 C_f - 0,110 pH \quad (4.11)$$

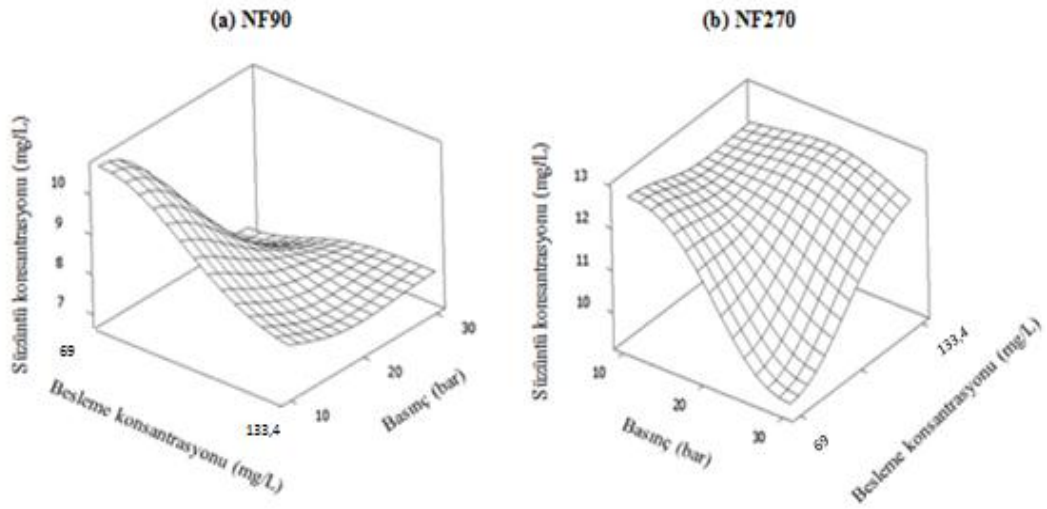
Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve pH

Etkilenen: Süzüntü Akısı (J)

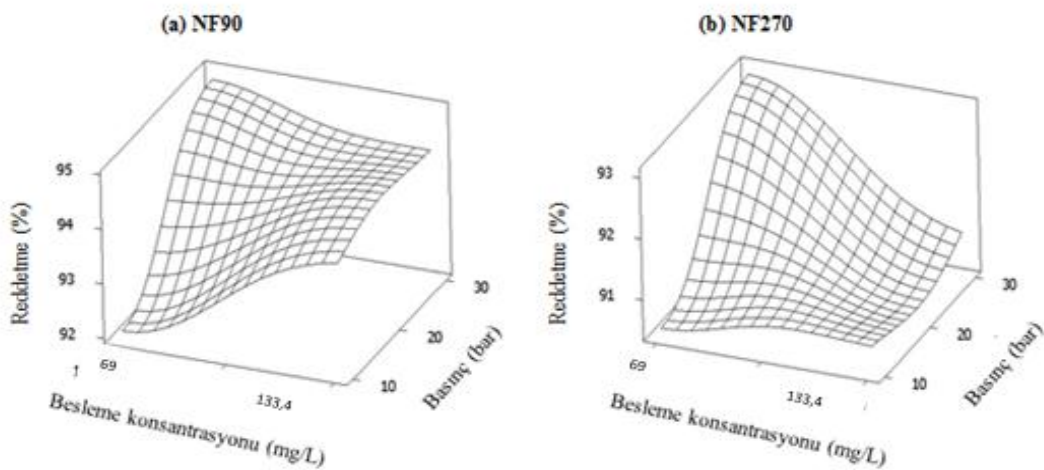
$$J = - 4549 + 11,7 x + 34,1 C_i + 2,61 pH \quad (4.12)$$

* NF90:1, NF270:2

Nikel içerikli atıksu numunesi için NF90 ve NF270 membranlarında kurulan yüzey denklemlerinin ardından besleme konsantrasyonun (C_i) ve çalışma basıncının (P) süzüntü konsantrasyonuna etkisi her iki membran için araştırılmıştır. Şekil 4.31.'e göre basıncın artışıyla süzüntü konsantrasyonunun azaldığı, ancak NF90 membranının Ni^{+2} iyonlarını NF270'e nazaran daha iyi tuttuğu görülmüştür.



Şekil 4.31. Ni^{+2} süzüntü konsantrasyonuna çalışma koşullarının etkisi



Şekil 4.32. Reddedilen Ni^{+2} iyonları üzerine çalışma koşullarının etkisi

Şekil 4.32.'de ise besleme konsantrasyonunun (C_i) ve basıncın (P) reddedilen Ni iyonları üzerine etkisi her iki membran için gösterilmiştir. NF90 membranı NF270'e göre nispeten daha az geçirgen bir zar olduğundan maksimum Ni^{+2} giderimi NF90'da elde edilmiştir. Ayrıca basınç artışıyla % reddetmenin arttığı da görülmüştür.

Çizelge 4.11. Cr^{+6} için NF90 ve NF270 membranlarında yüzey denklemleri

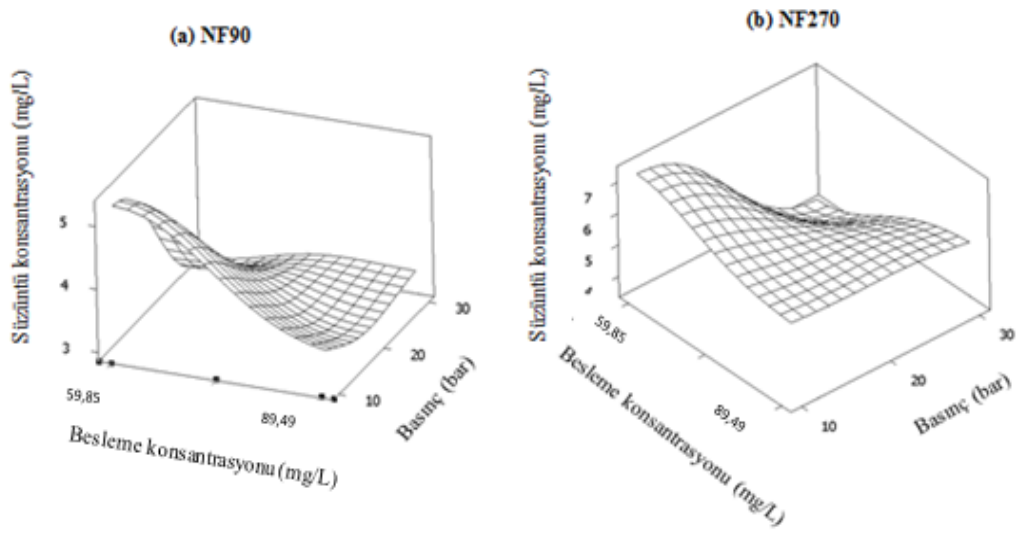
Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x)* ve basınç (P)	
Etkilenen: Süzüntü konsantrasyonu (C_f)	
$C_f = 2014 + 1,72 x - 0,150 P - 33,6 C_i$	(4.13)
Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve membran doluluğu ($L=C_i \times P$)	
Etkilenen: Süzüntü konsantrasyonu (C_f)	
$C_f = 2011 + 1,72 x - 33,5 C_i - 0,00251 L$	(4.14)
Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x), süzüntü konsantrasyonu (C_f) ve basınç (P)	
Etkilenen: % Reddetme (%R)	
$\% R = 159 + 0,0046 x + 0,00030 P - 0,99 C_i - 1,67 C_f$	(4.15)
Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve basınç (P)	
Etkilenen: Süzüntü Akısı (J)	
$J = - 44545 + 3,61 x + 1,09 P + 744 C_i$	(4.16)
Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve membran doluluğu ($L=C_i \times P$)	
Etkilenen: Süzüntü Akısı (J)	
$J = - 44524 + 3,61 x + 744 C_i + 0,0181L$	(4.17)
Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve pH	
Etkilenen: Süzüntü konsantrasyonu (C_f)	
$C_f = - 390 + 0,596 x + 6,57 C_i - 0,138 pH$	(4.18)
Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x), süzüntü konsantrasyonu (C_f) ve pH	
Etkilenen: % Reddetme (%R)	
$\% R = 76,4 + 0,0389 x + 0,398 C_i - 0,00963 pH - 1,74 C_f$	(4.19)
Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve pH	
Etkilenen: Süzüntü Akısı (J)	
$J = 70238 + 54,4 x - 1175 C_i + 10,2 pH$	(4.20)

* NF90:1, NF270:2

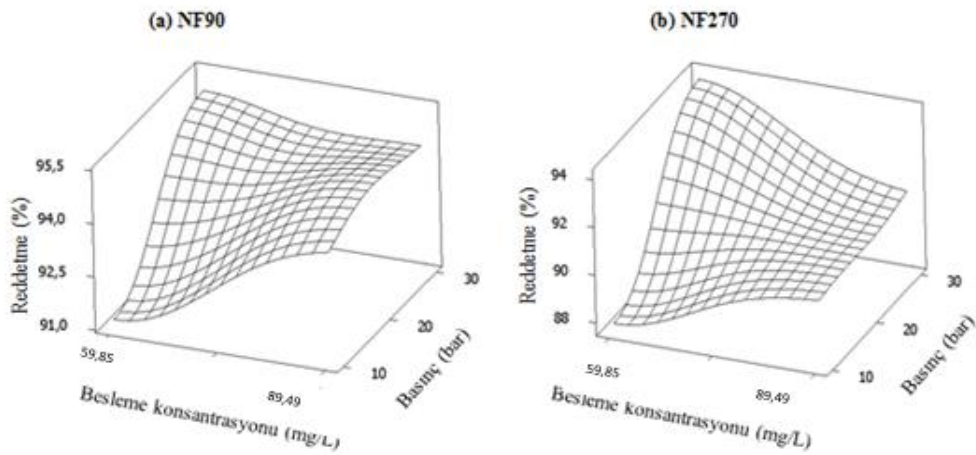
Krom içerikli atıksu numunesi için NF90 ve NF270 membranlarında kurulan yüzey denklemlerinin ardından besleme konsantrasyonun (C_i) ve çalışma basıncının (P) süzüntü konsantrasyonuna etkisi her iki membran için araştırılmıştır. Nikelde olduğu

gibi Şekil 4.33'e göre basıncın artışıyla süzüntü konsantrasyonunun azaldığı, ancak NF90 membranının Cr^{+6} iyonlarını NF270'e nazaran daha iyi tuttuğu görülmüştür.

Şekil 4.34'te ise besleme konsantrasyonunun (C_i) ve basıncın (P) reddedilen Cr iyonları üzerine etkisi her iki membran için gösterilmiştir. NF90 membranı NF270'e göre nispeten daha az geçirgen bir zar olduğundan maksimum Cr^{+6} giderimi NF90'da elde edilmiştir. Ayrıca basınç artışıyla % reddetmenin arttığı da görülmüştür.



Şekil 4.33. Cr^{+6} süzüntü konsantrasyonuna çalışma koşullarının etkisi



Şekil 4.34. Reddedilen Cr^{+6} iyonları üzerine çalışma koşullarının etkisi

Çizelge 4.12. Cr^{+3} için NF90 ve NF270 membranlarında yüzey denklemleri

Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i) ve membran cinsi (x)	
Etkilenen: Süzüntü konsantrasyonu (C_f)	
$C_f = 100962 + 7,84 x - 1279 C_i$	(4.21)
Değişkenler: Basınç (P) ve membran cinsi (x)	
Etkilenen: Süzüntü konsantrasyonu (C_f)	
$C_f = - 38359 + 7,84 x + 1279 P$	(4.22)
Değişkenler: Süzüntü konsantrasyonu (C_f), membran cinsi (x) ve basınç (P)	
Etkilenen:% Reddetme (%R)	
$\% R = 767 - 0,130 x - 22,3 P - 1,25 C_f$	(4.23)
Değişkenler: Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x) ve pH	
Etkilenen: Süzüntü konsantrasyonu (C_f)	
$C_f = - 36069 + 5,29 x + 458 C_i - 4,37 pH$	(4.24)
Değişkenler:Besleme konsantrasyonu (C_i), membran cinsi (x), süzüntü konsantrasyonu (C_f) ve pH	
Etkilenen:% Reddetme (%R)	
$\% R = 134 - 0,00720 x - 0,426 C_i + 0,00661 pH - 1,27 C_f$	(4.25)

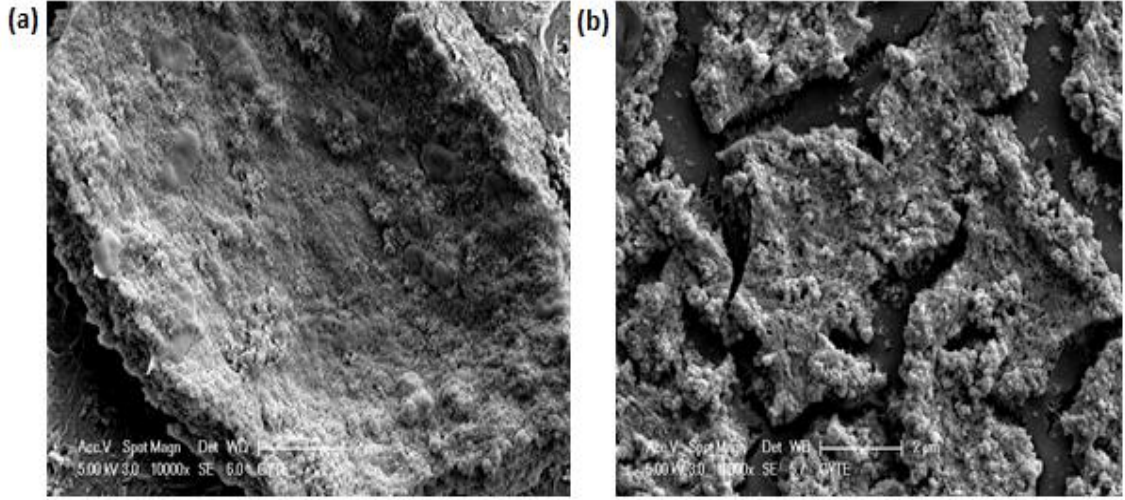
* NF90:1, NF270:2

Cr^{+3} içerikli atıksu numunesinin NF90 ve NF270 membranlarından geçirilmesi işleminde süzüntü ancak 30 bar basınçta elde edilmiştir. Her bir membran için birer değer elde edildiğinden grafiğe geçirilememiştir.

4.4. Membran Analiz Sonuçları

4.4.1.Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

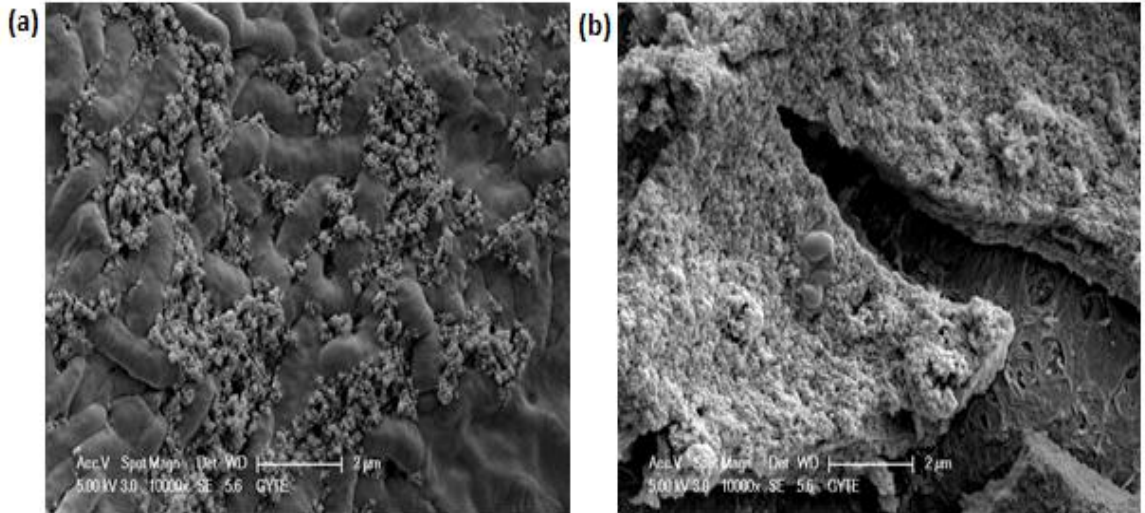
Kirlenen membran yüzeyi ve porları incelemek amacıyla SEM ölçümleri Philips XL30 SFEG model taramalı elektron mikroskobu ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yaptırılmıştır. Ni^{+2} (pH:10) içerikli atıksuyun 30 bar basınçta çapraz akışlı filtrasyon sistemindeki NF90 ve NF270 membranlarından geçirilmesinin ardından çekilem SEM görüntüleri Şekil 4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.35. Ni^{+2} içerikli atıksuyun geçirildiği membranların SEM görüntüleri

(a) NF90, (b) NF270

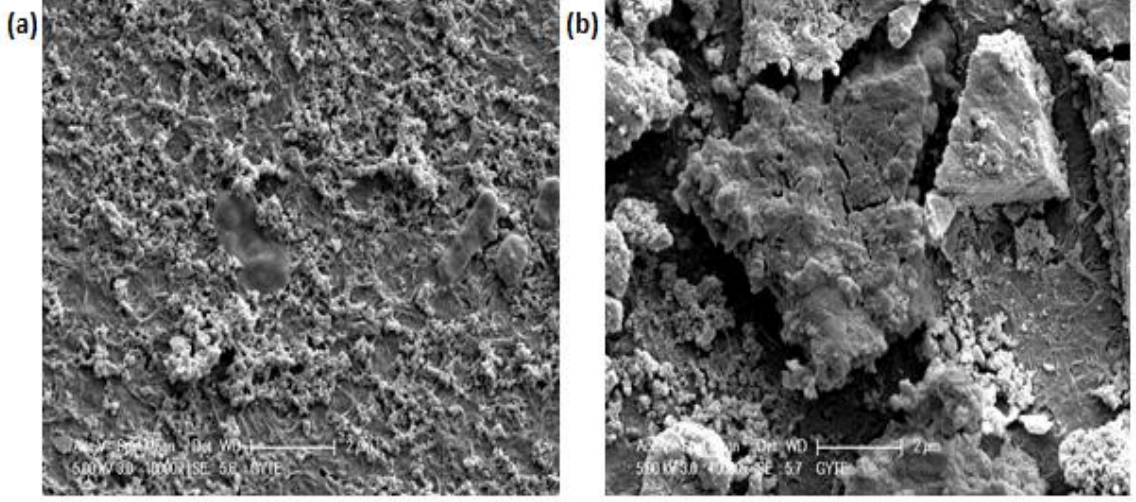
Cr^{+6} (pH:10) içerikli atıksuyun 30 bar basınçta çapraz akışlı filtrasyon sistemindeki NF90 ve NF270 membranlarından geçirilmesinin ardından çekilem SEM görüntüleri ise Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36. Cr^{+6} içerikli atıksuyun geçirildiği membranların SEM görüntüleri

(a) NF90, (b) NF270

Cr^{+3} (pH:10) içerikli atıksuyun 30 bar basınçta çapraz akışlı filtrasyon sistemindeki NF90 ve NF270 membranlarından geçirilmesinin ardından çekilem SEM görüntüleri ise Şekil 4.37.'de verilmiştir.

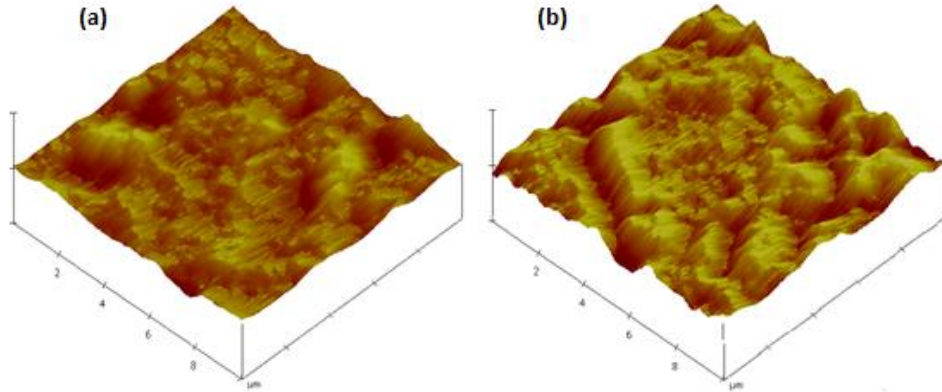


Şekil 4.37. Cr^{+3} içerikli atıksuyun geçirildiği membranların SEM görüntüleri
(a) NF90, (b) NF270

Elde edilen SEM görüntülerine göre filtrasyon işlemi sonrasında membran gözeneklerinin dolduğu ve membran kirlenmesi NF membranlarının gözenek boyutunun etkisini azalttığı, NF90 membranının gözenek boyutunun NF270 membranın gözenek boyutuna göre küçük olduğu görülmüştür. Bu sonuç NF270'teki yüksek süzüntü akısını ve düşük reddetme değerlerini açıklamaktadır. Ayrıca yapılan SEM analizlerinde bazı membranların zamanla deforme olduğu da gözlenmiştir.

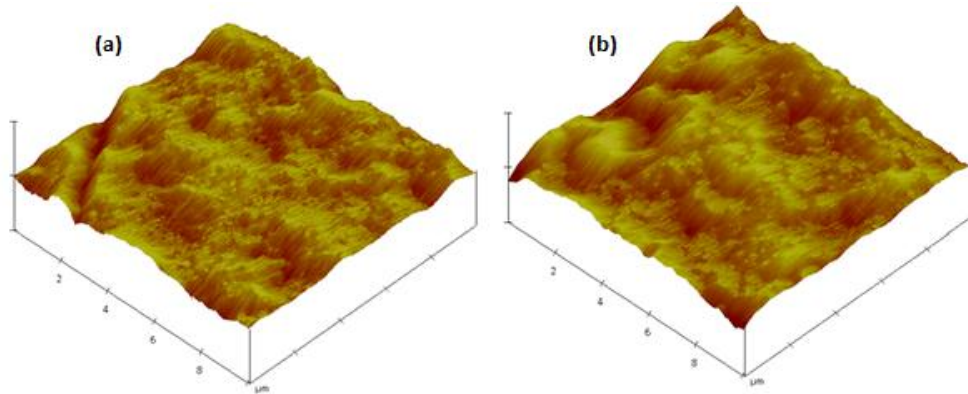
4.4.2. Yüzey Analizi (AFM)

Yapılan filtrasyon işlemi sonrasında membran yüzeylerindeki pürüzlülükleri belirlemek amacıyla AFM analizleri Digital Instrument Nanoscope IV model cihaz ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yaptırılmıştır. Ni^{+2} (pH:10) içerikli atıksuyun NF90 ve NF270 membranlarından geçirilmesinin ardından yapılan AFM analiz sonuçları Şekil 4.38.'de verilmiştir. NF90 ve NF270 membran yüzeylerinin ortalama pürüzlülüğü sırasıyla 62,42 ve 75,41 nm olarak bulunmuştur.



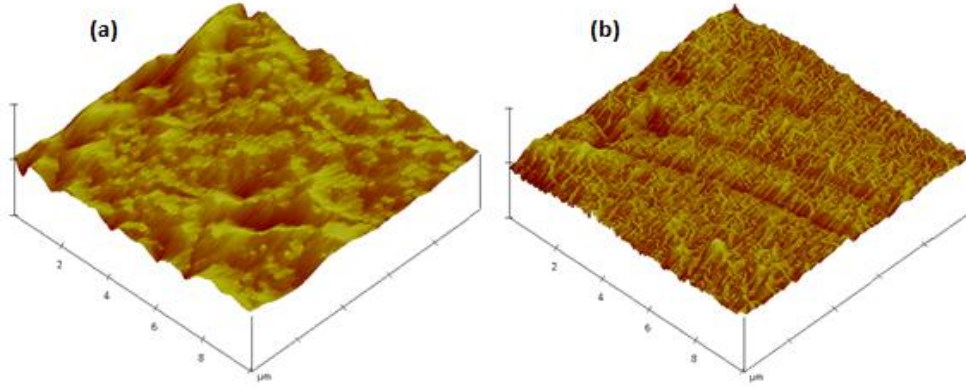
Şekil 4.38. Ni^{+2} içerikli atıksuyun geçirildiği membranların AFM görüntüleri
(a) NF90, (b) NF270

Cr^{+6} (pH:10) içerikli atıksuyun NF90 ve NF270 membranlarından geçirilmesinin ardından yapılan AFM analiz sonuçları Şekil 4.39.'da verilmiştir. NF90 ve NF270 membran yüzeylerinin ortalama pürüzlülüğü sırasıyla 36,81 ve 41,87 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.39. Cr^{+6} içerikli atıksuyun geçirildiği membranların AFM görüntüleri
(a) NF90, (b) NF270

Cr^{+3} (pH:10) içerikli atıksuyun NF90 ve NF270 membranlarından geçirilmesinin ardından yapılan AFM analiz sonuçları Şekil 4.40.'ta verilmiştir. NF90 ve NF270 membran yüzeylerinin ortalama pürüzlülüğü sırasıyla 48,02 ve 69,65 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.40. Cr^{+3} içerikli atıksuyun geçirildiği membranların AFM görüntüleri
(a) NF90, (b) NF270

Elde edilen tüm bu sonuçlar doğrultusunda NF90 membranının daha pürüzsüz olduğu görülmüştür.

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Havacılık sanayisine ait yıkama banyolarından kaynaklanan ağır metal içerikli atıksuların arıtılması çalışması kapsamında kimyasal arıtım ve membran filtrasyon yöntemleri kullanılmıştır. Ancak kimyasal arıtım sonucu %100 gibi yüksek bir giderim değeri elde edilmiş olursa da gerek kimyasal sarfiyatının yüksek olması gerekse de oluşan tehlikeli çamurun bertarafının zor olması sebebiyle yeni bir teknoloji olan membran filtrasyon sistemi kullanılmıştır.

Membran prosesleri kullanılarak metal kaplama sanayisine ait atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması üzerine etkili olabileceğini düşündüğümüz; basınç, besleme çözeltisi pH'ı ve membran türü çalışmalarıyla bir seri deneyler yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Çapraz akış membran filtrasyon sistemi ile Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} iyonlarının giderimi üzerine basıncın etkisinin araştırılması kapsamında yapılan deneylerde, basıncın artışıyla süzüntü fazındaki ağır metal miktarı azalmakta buna bağlı olarak akı ve reddetme oranında bir artış meydana geldiği görülmüştür. Dolayısıyla basıncın artmasıyla ağır metal gideriminin arttığı görülmüştür. NF90 membranı için maksimum çalışma basıncında Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} giderimi sırasıyla 94,86; 94,99 ve 59,91 olarak, NF270 membranı için ise Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} giderimi sırasıyla 93,01; 94,05 ve 50,18 olarak bulunmuştur.
- Basıncın sabit tutularak besleme çözeltisinin pH değerlerinin artmasıyla ağır metal reddetme oranının önemli ölçüde arttığı, pH değerinin 10 olduğu durumda ise maksimum ağır metal reddetme oranı elde edilmiştir. NF90 membranı için maksimum pH değerinde Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} giderimi sırasıyla 99,2; 96,54 ve 93,8 olarak, NF270 membranı için ise Ni^{+2} , Cr^{+6} ve Cr^{+3} giderimi sırasıyla 98,68; 95,7 ve 93,56 olarak bulunmuştur.

- Optimum basıncın ve besleme çözeltisinin pH değerinin belirlenmesinin ardından elde edilen sonuçlara göre NF90 membranının daha fazla ağır metal giderimi gerçekleştirdiği ve tercih edilebileceği görülmüştür.

Yapılan tüm bu çalışmalara ek olarak zengin olan ağır metallerin geri kazanımı ve membranın temizlenip ardından yapılan arıtım işlemlerindeki veriminin araştırılması üzerine çalışılabilir. Ayrıca membran ömrünü uzatmak, maliyeti azaltmak ve arıtılmış suyun proses suyu olarak kullanılmasına olanak sağlamak için atıksu öncelikli olarak kimyasal arıtım ile bir ön arıtıma tabi tutulup sonrasında membran filtrasyon sistemine beslenebilir.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akmil, C., 1999, Yüzey aktif madde dispersiyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu ile desteklenmiş çapraz akış mikrofiltrasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- American Water Works Association, 1989, Membrane desalting technologies, Journal of AWWA, 81(11), 30–37 p.
- Banerjee, S.S., Jayaram, R.V. and Joshi, M.V., 2003, Removal of nickel (II) and zinc (II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash, Sep. Sci. Technol., 38(5), 1015–1032 p.
- Barlas, H., 2002, “Suların arıtımında ileri teknolojiler” ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Bilgin, A., Balkaya, N., 2003, Atıksularda Kurşun Adsorbsiyonunda Koyun Yününün Kullanımı, E koloji-Çevre Dergisi, 12 (47),1-4 s.
- Brooms T.J., Modise S.J., And Nelana S.M., 2008, Characterization Of NF Membranes For Rejection Of Varying Oxidations Of Nickel (Ni), Copper (Cu) And Palladium (Pd). Department Of Chemistry, Vaal University Of Technology.
- Büyükgüngör,H., 1999, Temel İşlemleri Ders Kitabı , Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- Camcı S., 2008, Metal kaplama atıksuyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı.
- Chermisinoff, 2002, Handbook and Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterworth-Heinemann.
- Cheryan, M., 1998, Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic Publishing, Pennsylvania.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Crespo, J.G. and Bøddeker, K.W., 1994, Membrane Processes in Separation and Purification, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Dizge N. and Tansel B., 2010, Multi Objective Performance Analysis Of Nanofiltration Process To Loading Parameters By Response Surface Approach, Desalination 272, 164–169 p.

Dahmani B., Chabane M., 2011, Effect Of Solution Chemistry On The Nanofiltration Of Nickel From Aqueous Solution, Sellamuthu Et Al. J Chem Eng Process Technol, 2:1 p.

Eykamp, W., 1995, Microfiltration and ultrafiltration, in Membrane Separations Technology: Principles and Applications, pp. 1–40, Eds. Noble, R.D. and Stern, S.A., Elsevier Science, B.V., USA.

Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M.S.I., Uddin, M.T., Islam, M.A., Drioli, E., 2010, Influence Of Operating Parameters On The Arsenic Removal By Nanofiltration. Water Res. 44, 97-104 p.

Hashim, M.A., Chu, K.H., 2004, Biosorption Of Cadmium By Brown, Green And Red Seaweed,. Chemical Engineering Journal, 97, 249-255 p.

Hu, B.J. and Scott, K., 1997, Study on cross-flow microfiltration of water in oil emulsions, The Jubilee Research Event, Institution of Chemical Engineers (IChemE), Rugby, UK.

İleri, R., Mavituna, F., 1991, Biosorption Of Copper From Aqueous Solutions By Immobilised Rhizopus Arrhizus, 1 st International Symposium On Environmental Pollution, İzmir, Türkiye, 1, 74-79 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kaiya, Y., Itoh, Y., Takizawa, S., Fujita, K. and Tagawa, T., 1999, Fouling analysis in membrane process for drinking water production, International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management, Tokyo, Japan, November 1–4 p.
- Keskinler, B., Akay, G., Bayhan, Y.K. and Erhan, E., 2002, Effect of ionic environment on the crossflow microfiltration behaviour of yeast suspensions, *J. Membrane Sci.*, 206(1-2), 351–360 p.
- Kim, S. and Park, H., 1999, Prediction of critical flux conditions in crossflow microfiltration using a concentration polarization model, International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management, Tokyo, Japan, November 1–4 p.
- Koyuncu, T., Kural, E. ve Topacık D., 2001, Pilot scale nanofiltration membrane separation for waste management in textile industry, *Water Science and Technology*, 43 (10), 223-240 p.
- Köseoğlu, H., Kitis, M., 2009, The Recovery Of Silver From Mining Wastewaters Using Hybrid Cyanidation And High-Pressure Membrane Process. *Miner. Eng.* 22, 440-444 p.
- Kurniawan, T.A., Chan, Y.S., Lo, W.H., Babel, S., 2006, Physico-Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals, *Chemical Engineering Journal* 118, 83-98 p.
- Liao, W.C., 1999, Flux enhancements in cross-flow microfiltration, PhD Thesis, The University of Tennessee, Knoxville, USA.
- Manahan, S.E., 2000, *Environmental Chemistry*. Lewis Publishers. Boca Raton.
- Meares P., 1976, "Membrane separation Processes", Amsterdam.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Mulder, M., 1991, Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Murthy, Z.V.P., Chaudhari, L.B., 2008, Application Of Nanofiltration For The Rejection Of Nickel Ions From Aqueous Solutions And Estimation Of Membrane Transport Parameters. *J. Hazard. Mater.* 160, 70-77 p.
- Purkait, M.K., DasGupta, S., and De, S., 2004, Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant, *Sep. Purif. Technol.*, 37, 81–92 p.
- Qin, J.J., Oo, M.H., Wai, M.N., Ang, C.M., Wong, F.S. and Lee, H., 2003, A dual membrane UF/RO process for reclamation of spent rinses from a nickel-plating operation—a case study, *Water Research*, 37, 3269–3278 p.
- Reed, B.A., 2001, Removal of heavy metals by activated carbon, in *Environmental Separation of Heavy Metals—Engineering Processes*, Ed. SenGupta, A.K., Technomic Publishing Inc., Pittsburgh, PA, 205–261 p.
- Riley R., 1986, “Serariton systems”, International La Jolla, CA.
- Ritchie, S.M.C. and Bhattacharyya, D., 2002, Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation, *J. Hazardous Materials*, 92, 21–32 p.
- Sağ. Y., Kaya, A., Kutsal, T., 1998, The Simultaneous Biosorption Of Cu(II) And Zn(II) On *Rhizopus Arrhizus*: Application The Adsorption Models, *Hydrometallurgy*, 50, 297-314 p.
- Schierach M., 1988, “Desalinization By Reverse Osmosis”, Hydrotenic.
- Scott, K. and Hughes, R., 1996, *Industrial Membrane Separation Technology*, Blackie Academic & Professional, Great Britain.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Sözbir, M., 2002, Demir Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon İle Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 122 s.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2008, Çevre ve Orman Bakanlığı.

Vigneswaran, S., Kwon, D.Y., Ngo, H.H. and Hu, J.Y., 1999, Improvement of microfiltration performance in water treatments: is critical flux a viable solution?, International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management, Tokyo, Japan, November 1–4 p.

Wang Z., Liu G., Fan Z., Yang X., Wang J., Wang S., 2007, Experimental Study On Treatment Of Electroplating Wastewater By Nanofiltration, Journal Of Membrane Science 305, 185–195 p.

Watanabe, Y., Kimura, K. and Suzuki, T., 1999, Membrane application to water purification process in japan - development of hybrid membrane system, International Specialized Conference on Membrane.

Winston, W.S. and Sirkar, K.K., 1992, Membrane Handbook. Chapman-Hall. New York.

Yıldız, E., 1995, Çapraz akış ultrafiltrasyon tekniği ile içme sularından nitrit ve nitrat uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi-Çevre Mühendisliği.

Yiğit, N.Ö., 2007, Membran Biyoreaktörü İle Evsel Atıksu Arıtımı, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi-Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta.

Yurlova, L. Kryvoruchko, A. and Kornilovich, B., 2002, Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, Desalination, 144(1-3), 255–260 p.

Zhou, H. and Smith, D.W., 2002, Advanced technologies in water and wastewater treatment, J. Environ. Eng. Sci., 1, 247–264 p.