

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİBRİT ÇAPRAZ AKIŞLI MİKROFİLTRASYON
İLE BAKIR GİDERİMİ

GÖZDE SEÇKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

GEBZE

2010

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİBRİT ÇAPRAZ AKIŞLI MİKROFİLTRASYON
İLE BAKIR GİDERİMİ

GÖZDE SEÇKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

GEBZE

2010

DANIŞMANI

DOÇ. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararıyla oluşturulan
jüri tarafından/...../..... tarihinde tez savunma sınavı yapılan
.....'ın tez çalışması
Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE : Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE : Doç. Dr. Aziz TANRISEVEN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: ÇAPRAZ AKIŞLI MİKROFİLTRASYON İLE BAKIR ANALİZİ

YAZAR ADI: GÖZDE SEÇKİN

Kurşun, kadmiyum, krom, cıva, kalay, bakır, çinko, nikel gibi ağır metallerin toksik özellikleri üzerine araştırmalar son 25-30 yıldır aktif bir şekilde devam etmektedir. Hemen hemen tüm metaller belirli bir miktarın üzerinde alındıklarında toksik etki yaratırlar. Hatta metallerin büyük bir kısmı, çok düşük derişimlerde bile toksik etki yarattıkları için insan sağlığı ve çevre açısından çok önemlidirler.

Bu çalışmada hibrit çapraz akışlı filtrasyon tekniğı ile Cu(II) iyonlarının bir kil türü olan beydellite adsorplanarak mikrofiltrasyon ile sulu çözeltilerden ayrılması amaçlanmıştır. Beydellit kullanılarak adsorplanan bakır iyonları 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selülozik nitrat membranlar kullanılarak çapraz akışlı mikrofiltrasyonla ayrıştırılmıştır. Mikrofiltrasyon sistemi 1 bar sabit basınç altında çalıştırılmıştır. Deneyler, 4 farklı beydellit konsantrasyondaki ve pH=3, pH=4 ve pH=5 olmak üzere üç farklı pH değeri ile gerçekleştirilmiştir. Oluşan süzüntüden farklı zamanlarda numuneler alınarak bakır analizleri yapılmıştır. Beydellit ile birlikte anyonik bir yüzey aktif madde kullanılarak adsorpsiyon kapasitesinin artırılması sağlanmış ve bu şekilde hazırlanan deney düzeneklerindeki çıkış numunelerinde bakır ve KOI analizleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları elde edilen akı zaman grafikleri ile yorumlanarak her bir deney grubu için pH değerine karşılık gözlenen sonuçlar değerlendirilmiştir. Kek direnci, porozite, sıvı geçirgenliği ile proses süresi arasında sonuçlar yorumlamıştır.

Yapılan alışmalar sonucunda yüzey aktif madde kullanılmayan durumlardaki akı azalmalarının ve bakır giderim veriminin, kullanılan duruma göre daha az olduğu görülmüş, zamana bağlı akı azalması grafiklerle gösterilmiş ve yorumlanmıştır. Beydellit konsantrasyonu arttıķa bakır giderimi % 60-70 aralığında artmıştır. Yüzey aktif madde ilavesi bakır giderimini arttırmıştır, denge-bakır konstantrasyonu azalmıştır, %50 oranında akıda azalmaya neden olmuştur. Filtratta organik madde KOİ değerleri ölçülmüştür.

SUMMARY

**THESIS TITLE : COPPER REMOVAL WITH HYBRID
CROSSFLOW MICRO FILTRATION**

AUTHOR : GÖZDE SEÇKİN

The investigations about the toxicity of heavy metals such as public, cadmium, chrome, mercury, spelter, copper, zinc, nickel have been going on for last 20-25 years. Almost all metals cause toxical effects when they are taken more than a defined level. In fact since most of metals cause toxical effect even they are taken in less molality they are very important for human healty and environment.

Target of this study is to remove Copper(II) ions from aqueous solution using adsorbed beidellite (type of clay) by hybrid cross flow filtration. Copper(II) ions adsorbed by beidellite has been separated by cross flow micro filtration system using cellulosic nitrate membrane which has pore size 0.45 μm . The microfiltration pressure was kept in stable at 1 bar level. The experiments were performed in four different concentrations of beidellite at pH=3, pH=4 and pH=5 . The samples were taken in different times from prepared filtrate for copper analysis. Sulfactant with beidellite was used to increase the adsorbtion capacity, then copper analysis and chemical oxygen demand analysis were performed by using prepared filtrate. The results were commented by flux-time graphics evaluated for the different pH levels. The resistance of cake, porosity, permeability, and process time were commented.

It was realized that the reduction of flux and efficiency of copper removal is less when surfactant was not used. Flux removal with respect to time was explained by using graphics. Membrane cake layer is increased by increasing

pH and cake resistance, as a result contamination is increased and the flux decreased. The results proofed that; the most effective parameter is surfactant on membrane contamination. Cake resistance, contamination and chemical oxygen demand is shown by graphics according to the level of surfactant. Increasing beidellite concentration is caused to copper removal by 60-70 %. Adding Surfactant is caused to increase copper removal, decrease balanced copper concentration and decrease flux ratio by 50 %. Chemical oxygen demand is analyzed.

TEŞEKKÜR

En önemli eğitim hem bilimin hem dayanışmanın hem de aile olmanın öğretilmesidir. Sadece okula gitmek değildir kişileri geliştiren... Bu çalışma, gelişim sürecim içinde en değerli noktada yer alırken emek veren Danışman Hocam Sayın Doç.Dr. Ahmet Karagündüz başta olmak üzere Tez konumun seçim sürecinde yorumlarını ve kaynaklarını eksik etmeyen Sayın Prof. Dr. Bülent Keskinler, bakır analizlerimizin tamamlanması için yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr Salim Öncel ve dönem arkadaşım Seçil Bayer ile ailemin en değerli parçası Fatih Güllükaya'ya saygılarımla teşekkürü borç biliyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Ağır Metaller	3
2.2. Ağır Metallerin Çevreye Yayılımı	3
2.3. Ağır Metal Yayılma Kaynakları	4
2.4. Ağır Metallerin Çevreye Etkileri	5
2.5. Ağır Metallerin Canlılara Etkileri	5
2.6. Filtrasyon	8
2.6.1. Mikrofiltrasyon	8
2.6.1.1. Çapraz Akışlı Mikrofiltrasyon	9
2.6.1.2. Çapraz Akışlı Filtrasyonun Performansını Artıran Teknikler	11
2.6.1.2.1. Geri Yıkama	11
2.6.1.2.2. Akış Durdurma	11
2.6.1.2.3. Yüzey Temizliği	11
2.6.1.3. Akı Hesapları	12
2.6.2. Ultrafiltrasyon	13
2.6.3. Nanofiltrasyon	14
2.6.4. Ters Ozmoz	14
2.7. Hibrit (Karma) Sistemler	15
2.7.1. Literatürde Karşılaşılan Hibrit Sistemlerle İlgili Çalışmalar	16
2.8. Adsorpsiyon	19
2.8.1. Adsorbsiyonu Etkileyen Faktörler	19
2.8.1.1. Adsorbentin Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu	20
2.8.1.2. pH	20
2.8.1.3. Sıcaklık	21
2.8.2. Adsorpsiyon İzotermi	21
2.8.2.1. Langmuir İzotermi	22
2.8.2.2. Freundlich İzotermi	24
2.8.2.3. Brunauer – Emmet – Teller (BET) İzotermi	26
2.9. Membranların Yapısı	27
2.9.1. Membranların Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması	28
2.9.2. Membranların Morfolojilerine Göre Sınıflandırılması	29
2.9.3. Membranların Geometrilere Göre Sınıflandırılması	29

2.9.4. Membranların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	32
3. MATERİYAL VE METOD	34
3.1 Materyaller	34
3.2 Metod	34
3.2.1. Çapraz akışlı mikrofiltrasyon ünitesi	34
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Zaman Akı Değişimi	38
4.2. Bakır Giderimi	44
5. SONUÇLAR	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Temel Endüstrilerden atılan metal türleri	4
2.2.	Basınç sürücülü membran proseslerinde (a) klasik filtrasyon ve(b) çapraz akış filtrasyonu	10
2.3.	Ters Ozmoz Prosesi	15
2.4.	Membranların ayırma mekanizmalarına göre sınıflandırılması	28
2.5.	Tubular membran modülünün çalışma prensibi	29
2.6.	Boşluklu elyaf modüllerin çalışma prensibi	30
2.7.	Spiral sargılı membran modüllerin çalışma prensibi	30
2.8.	Plaka-çerçeve modüllerin çalışma prensibi.	31
3.1.	Çapraz akışlı mikro filtrasyon düzeneği	35

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Bazı ağır metallerin neden olduğu rahatsızlıklar	7
2.2.	Modül konfigürasyonlarının karşılaştırılması	31
2.3.	Ticari olarak üretilen organik membran türleri	33
4.1.	DeneySEL Matris	37
4.2.	Akı ve Direnç sonuçları	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Langmuir İzoterminin Grafiksel Gösterimi	23
2.2.	Freundlich İzoterminin Grafiksel Gösterimi	25
4.1.	Zaman akı değişimi (pH=3-4-5, 100 mg/L Cu 0.1 g/L beydellit)	40
4.2.	Zaman akı değişimi (pH=3-4-5, 100 mg/L Cu 0.5 g/L beydellit)	41
4.3.	Zaman akı değişimi (pH=3-4-5, 100 mg/L Cu 1 g/L beydellit)	42
4.4.	Zaman akı değişimi (pH=3-4-5, 100 mg/L Cu 5 g/L beydellit)	43
4.5.	Zaman akı değişimi (pH=5, 100 mg/L Cu 1 g/L beydellit 0.25-1-3 g/L yüzey aktif madde	44
4.6.	Bakır konsantrasyonunun filtrasyon süresi ile Değişimi (pH=3-4-5, 0.1 g/L beydellit ve 100 mg/L giriş bakır konsantrasyonu	46
4.7.	Bakır konsantrasyonunun filtrasyon süresi ile Değişimi (pH=3-4-5, 0.5 g/L beydellit ve 100 mg/L giriş bakır konsantrasyonu	47
4.8.	Bakır konsantrasyonunun filtrasyon süresi ile Değişimi (pH=3-4-5, 1 g/L beydellit ve 100 mg/L giriş bakır konsantrasyonu	47
4.9.	Bakır konsantrasyonunun filtrasyon süresi ile	48

	Değişimi (pH=3-4-5, 5 g/L beydellit ve 100 mg/L giriş bakır konsantrasyonu	
4.10.	Bakır konsantrasyonunun filtrasyon süresi ile Değişimi pH=5, 1 g/L beydellit, 100 mg/L giriş bakır konsantrasyonu ve (0.25-1-3) g/L yüzey aktif madde)	49
4.11.	Filtrasyon süresince KOİ değişimi (pH=5 100 mg bakır 1.00 g beydellit, 0.25 g/L yüzey aktif madde)	50
4.12.	Filtrasyon süresince KOİ değişimi (pH=5 100 mg bakır 1.00 g beydellit, 1 g/L yüzey aktif madde)	51
4.13.	Filtrasyon süresince KOİ değişimi (pH=5 100 mg bakır 1.00 g beydellit, 3 g/L yüzey aktif madde)	52

1. GİRİŞ

Nüfusun artması ve teknolojinin hızla gelişmesinden dolayı, endüstriyel faaliyetlerin sayısı da hızla yükselmiştir. Bu faaliyetler neticesinde oluşan atıklar, canlı hayatı ve çevre için büyük bir sorun haline almıştır. Bu atıkların başlıcaları da ağır metallerdir. Bu nedenle ağır metallerin atık sulara bulunmasına müsaade edilen sınır değerler belirlenmiştir [Kahvecioğlu ve ark., 2007].

Ağır metallerin tüm canlılarda belirli miktarda bulunması gerekmektedir. Bu metaller metabolizmalar üzerinde hayati faaliyetleri düzenleyen çeşitli etkilerle sahiptir ve besinlerle alınırlar [Samsunlu, 1999]. Ağır metallerin giderim yöntemlerine şu şekilde örnekler verilebilir; Microspora ve lemna minör kullanılarak kurşun ve nikel giderimi [Axtell ve ark., 2003], kesikli ve yarı kesikli reaktörlerle Kadmiyum giderimi [Strenberg ve Dorn., 2002], çapraz akışlı mikro filtrasyon ile bakır, nikel giderimleri [Kahvecioğlu ve ark., 2007]. Özellikle su arıtımında başlıca teknikler olarak koagülasyon, çökeltme ve filtrasyon uygulanmaktadır. Koagülasyonda uygulanacak kimyasalın cinsini tayin edebilmek için suyun karakterizasyonu önemlidir. Çökeltme havuzlarında su mümkün olduğunca türbülanssız olmalıdır. Bu durum çökeltme verimini etkilemektedir. Yüzeysel hidrolik yük, bekletme zamanı, derinlik parametreleri de havuzların tasarımı için önemlidir. Yatay paralel akımlı, yatay radyal akımlı ve düşey radyal akımlı olmak üzere üç tip çökeltme havuzu bulunmaktadır. Filtrasyon işleminde kum filtreler ve ızgaralar en temel sistemlerdir. Bunların yanı sıra Biyolojik Filtrasyon teknikleri arasında damlatmalı filtreler, biyolojik kuleler ve biyodiskler kullanılmaktadır [Muslu, 98].

Farklı fazların birbirinden ayrılması amacıyla değişik filtrasyon teknikleri sıklıkla kullanılmaktadır. Filtrasyon bir akışkan sistemden boyut farkına dayanarak iki veya daha fazla bileşenin ayrılması olarak tanımlanır. Membran

kullanımı ile yapılan filtrasyonda ise bu uygulama sıvı içinde çözünen katıların ve gaz karışımlarının ayrılmasını da kapsayan daha ileri bir aşamaya taşınmış olur. Membranın öncelikli rolü seçici bir bariyer gibi davranmasıdır. Membranlar bir karışımın belirli bileşenlerinin geçişine izin verirken diğer bileşenleri alıkoyar. Böylelikle ya süzüntü ya da tutulan faz bir veya birkaç bileşence zenginleştirilmiş olur [Kahvecioğlu ve ark., 2007].

Membran filtrasyonu alıkoyduğu madde boyutuna göre mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz olarak sınıflandırılabilir. Mikrofiltrasyonda 0.45 – 0.1 µm membranlar kullanılmaktadır. Bu membranlar parçaları tutar ve bir filtre keki oluşmasına neden olurlar. Bu da filtrat akışının hızını düşürür. Basınç düşüşü belirli bir değere ulaştığında membranın değiştirilmesi veya rejenere edilmesi gerekir. Ayrıca filtre keki membrandan geçmesi gereken parçaları tuttuğundan filtrasyon özelliklerini değiştirir [Kahvecioğlu ve ark., 2007].

Bu çalışmada Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerden hibrit çapraz akışlı filtrasyon tekniği ile ayrılması araştırıldı. Bakır iyonlarının adsorplanması amacıyla bir kil türü olan beydellit kullanıldı. Beydellite adsorptlanan bakır iyonları mikrofiltrasyonla ayrıldı. Ayırma selülozik nitrat membranlar kullanılarak yapıldı. Çapraz akış hızının, uygulanan 1 bar sabit basınç altında gerçekleştirildi. Farklı pH değerlerinde tutulma ve akıya etkileri incelendi. Üç farklı pH değerinde (3,4 ve 5) gerçekleştirilen deneylerde süzüntüden numuneler alınarak bakır analizi yapıldı. Beydellit miktarının bakır iyonu tutunumuna ve filtrasyon akısına olan etkileri incelendi. Son olarak Beydellitle birlikte anyonik bir yüzey aktif madde kullanılarak adsorpsiyon kapasitesinin artırılması çalışmaları yapıldı. Bu deneyde, çıkış numunelerinde bakır konsantrasyonuna ilave olarak KOİ analizleri de gerçekleştirildi.

2. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Ağır Metaller

Ağır metal deyimi yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük olan veya atom ağırlığı 50 ve daha büyük olan elementler için kullanılır [Yurtsever, 2004]. Bu gruba Kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60' tan fazla metal dahildir [Kahvecioğlu ve ark., 2007].

2.2. Ağır Metallerin Çevreye Yayılımı

Ağır metallerin çevreye yayılımında en önemli etken endüstriyel faaliyetlerdir. Bunlar çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir [Başibüyük, 2007]. Şekil 2-1'de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir.

2.4. Ağır Metallerin Çevreye Etkileri

Uzun yıllar boyunca ağır metallerin etkileri bilinmeden takı, silah gibi amaçlarla ağır metaller kullanılmıştır. Japonya da sanayileşme ve endüstri bölgelerindeki ağır metal kullanımı ile ilk zehirlenmeler ortaya çıkmıştır. Çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri ağır metallerin çevreye yayılımında etkindir. İlgili kaynaklardan hava, toprak ve dolayısı ile canlı metabolizmalarında kirlilik ve buna bağlı ölüm ve hastalıklar ortaya çıkmaktadır [Çabuk ve ark., 2007].

2.5. Ağır Metallerin Canlılara Etkileri

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etki ve etkin oldukları aşamaları ana sistemler açısından kısaca ele alırsak bunları;

1. Kimyasal reaksiyonlara etki edenler
 2. Fizyolojik ve Taşınım sistemlerine etki edenler
 3. Kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler
 4. Alerjen olarak etki edenler
 5. Spesifik etki edenler
- olarak sıralamak mümkündür [Kahvecioğlu ve ark., 2007].

Ağır metaller canlı organizmalardaki gereksinimlerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir oranda bulunmaları ve düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur [B. Bigersson, 1988]. Buna karşılık yaşamsal olmayan ağır metallerin çok düşük oranda dahi canlı organizmalarda bulunması

sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır [Duffus ve Warth, 1996].

Bazı ağır metallerin neden olduğu rahatsızlıklar Tablo 2.1. de belirtilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı ağır metallerin neden olduğu rahatsızlıklar [Kahvecioğlu ve ark., 2007].

METALLER	NEDEN OLDUKLARI RAHATSIZLIKLAR
Arsenik	Karaciğer ve ciltte kötü huylu tümör oluşumu, kramplar, spazmlar, sinir sistemini etkiler.
Baryum	Uzun süreli uyarıcı kas reaksiyonları, sinir blokajı
Benzen	Kanser, lösemi, anemi
Kadmiyum	Bronşit, anemi, mide rahatsızlıkları
Karbon Tetraklorid	Merkezi sinir sistemi baskısı, mide, karaciğer ve böbreklerde hasar, koma ve ölüm
Klordan	karaciğer ve böbrek hasarı
Klorobenzen	Solunum sisteminde iritasyon, merkezi sinir sisteminde depresyon
Kloroform	Karaciğer, böbrek ve kalp etkileri
Kromyum	Böbrek hasarı, kanser
Bakır	Mide iritasyonu, çocuk ve bebek ölümü, Wilson hastalığı
Dikloroetilen	mide bulantısı ve baş dönmesi
Etilendibromid	Doğurganlığın azalması
Florit	Yüksek dozlarda iskelet sistemi hasarı
Heptaklor	Tümör oluşumu
Kurşun	Sinir sisteminde, böbreklerde, üreme sisteminde hasar.
Lindan	Kronik karaciğer hasarı, anemi, lösemi
Merkür	Böbrek yetmezliği, ölüm
Metilen Klorid	Zehirli
Nikel	Hiperglisemin, mide ve sinir sistemi rahatsızlıkları
Pentaklorofenol	İştah kaybı, solunum yetmezliği, uyuşma, koma ve ölüm
PCB	Cilt ve karaciğer hasarı, mide bulantısı, kilo kaybı, koma, ölüm
Selenyum	Kanserojen, mukusta tahribat
Sülfat	Laksatif etki
Tetrakloroetilen	Merkezi sinir sistemi etkisi, uyuşma, ölüm
Toluen	Uyuşturucu etki, gözlerde ve solunumda iritasyon
Toksafen	Akciğer hasarı
Trikloroetan	Uyuşturucu etki, merkezi sinir sisteminde depresyon, bilinç kaybı, ölüm
Trikloroetilen	Merkezi sinir sisteminde depresyon, koordinasyon kaybı, bilinç kaybı
Trihalometan	Kas ve sinir sisteminde etki, bilinç kaybı
Vinilklorid	Merkezi sinir sisteminde depresyon, görme ve işitme kaybı, ölüm
Ksilen	Mukoz yapı iritasyonu, akciğer tıkanması, böbrek yetmezliği
Çinko	Kas sertliği ve acı, iştah kaybı, mide bulantısı

2.6. Filtrasyon

Partikül maddelerin sudan uzaklaştırılması amacıyla kullanılan bir temel işlemdir. Filtrasyonun ayrılacak partiküllerin kendine has özelliklerinin (yoğunluk, partikül boyutu, elektriksel ve manyetik özellikler vb.) belirlenerek aralarındaki bu farklılıklara dayanan çalışma prensibi vardır. Granül, Elek-Disk, Kartuş, Hidrosiklan Filtreler gibi çeşitli filtrasyon yöntemleri bulunmaktadır [Uz, 2005].

Filtrasyon partiküllerin yoğunluk, partikül boyutu, elektriksel ve manyetik özelliklerine bağlı olarak ayırma sağlar. Filtrasyon granül yatak, elek disk kartuş yapıda olabileceği gibi polimerik membran filtrasyon sistemleri de kullanılarak gerçekleştirilebilir. Membran filtrasyonu ayrılacak maddelerin boyutuna göre mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz olarak gruplara ayrılır.

2.6.1. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon membranları şebeke suyu arıtma işlemlerinde 1987 yılında kullanılmaya başlanmıştır ve arıtma işlemini nispeten kolaylaştırmıştır. Su arıtımında yüksek seviyelerde katı sıvı ayırma verimi elde edilmesine rağmen çözünmüş organik ve inorganik safsızlıkların etkin giderimi sağlanamamaktadır [Aydiner, 2007]. 0,1-3 mikron gözenek yapısına sahip membranlar kullanılabilir. Düşük basınçlı proseslerde bakteriler, yağlar, mantar ve mayaların gideriminde atıksa arıtımında ve birçok endüstriyel atıkların arıtımında kullanılabilir [İnce,2007]. Çoğunlukla borusal ve kapiler membranlar tercih edilir. Permeat akımın elde edildiği saflaştırma işlemi olarak derişiklendirilme yapılırken kullanılabilir [Dinçer, 2006]. Kirlilik yükü arttığında ölçülen akı değeri kirlilik yükü

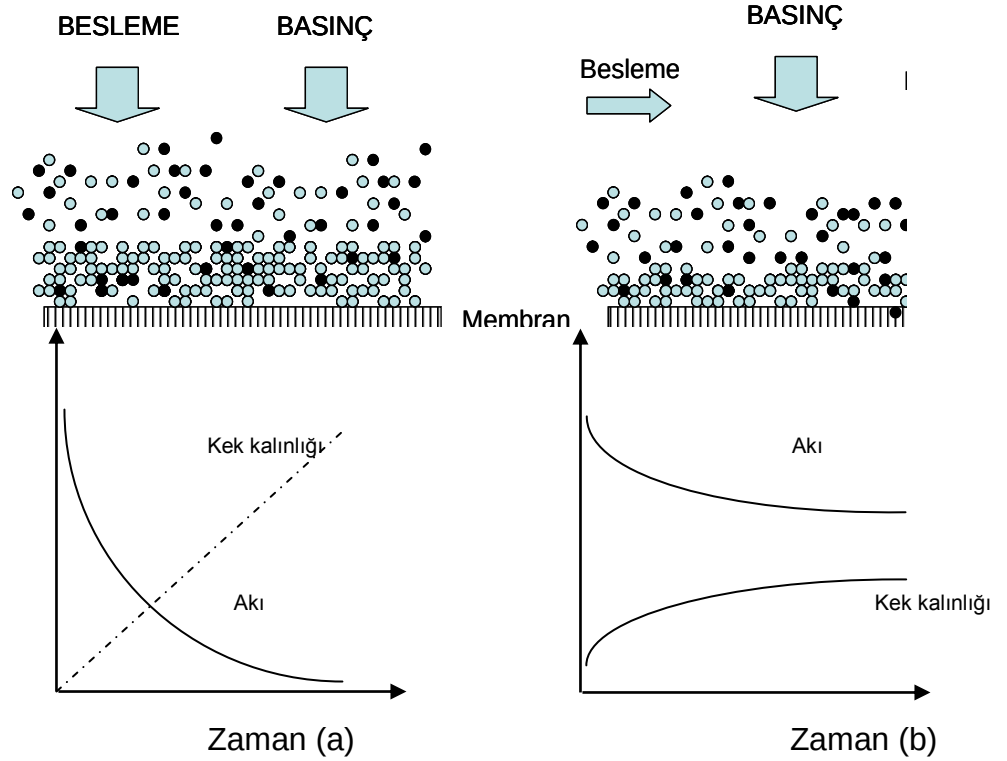
azalan suyun akı değerinden daha dūřüktür [Uzal, 2009]. Mikrofiltrasyon sistemleri çapraz akışlı veya klasik (dead end) filtrasyon şeklinde işletilebilir. Bu sistemlerdeki akış ve kek oluşumu şekil 2.2’de verilmektedir [Sarıca, 2004].

Mikrofiltrasyon sistemleri 2 bar’dan daha dūřük basınçlarda işletilebilmektedir. Mikrofiltrasyonda sadece gōzenekli membranlar kullanılmaktadır. Mikrofiltrasyon membranları organik ya da inorganik yapıda olabilmeleri yanında, genellikle uniform gōzenek boyutuna sahip ince film polimerlerden üretilmektedir, gōzenek yoğunluğu ise % 80’dir. Bu tip membranlar gōzenek büyüklüğü dağılımında, en çok sayıda bulunan gōzenek büyüklüğünü ifade eden ‘nominal gōzenek çapı’ ile karakterize edilirler [Kaleli 2009]

2.6.1.1 Çapraz Akışlı Mikrofiltrasyon

Dünyada 1950’lerden bu yana gıda ve biyoteknoloji uygulamalarının yanı sıra kimya, tıp, eczacılık, deri, tekstil ve metal endüstrisinde membran teknolojisi kullanılmaktadır. Membran proseslerinde akış hızını optimize etmekte zorluklarla karşılaşılsa da son zamanlarda geliştirilen çapraz akışlı membranlar ve geri yıkama gibi uygulamalarla bu sorunun büyük ölçüde üstesinden gelinmiştir. Çapraz akış membran reaktörleri ile su yumuşatma, çeşitli metal giderimleri, hafif tuzlu sularda tuz giderimi, kazan besleme suyunun deiyonize edilmesi, saf su üretimi gibi alanlarda kullanımı giderek yaygınlaşmıştır [Mulder, 1996].

Tutulan partikülün boyut dağılımı çapraz akış hızı ile değişmektedir. Yüksek çapraz akış hızında küçük parçacıklar membran üzerinde tutulmaktadır. Spesifik kek direncinde çapraz akış hızı ile kararlı süzüntü akısı arası ilişki incelendiğinde artan hız ile doğru orantılı olarak kararlı durum süzüntü akısının da arttığı gözlenmektedir. Süspansiyon konsantrasyonu arttığında spesifik kek direnci azalır. Çünkü partiküller arası ortalama mesafe azalmış olacak, akı eğrisinde azalma açık gözenekler yönünde hareket edecektir. [Keskinler ve ark., 2003].



Şekil 2.2. Basınç sürücülü membran proseslerinde (a) klasik filtrasyon ve(b) çapraz akış filtrasyonu. [Sarıca, 2004]

2.6.1.2. Çapraz Akışlı Filtrasyonun Performansını Artıran Teknikler

2.6.1.2.1. Geri Yıkama (Backwashing)

Geri yıkamada giriş suyu geriye doğru akar ve membran yüzeyindeki kirliliği ortadan kaldırır. Membran tıkanma hızları ve üretilen süzüntü suyu miktarı göz önünde bulundurularak geri yıkama yapılır [Yiğit, 2007].

2.6.1.2.2. Akış Durdurma (Process Flow Distruption)

Teknik olarak geri yıkamadan daha basit olan yaklaşım; süzüntü akış vanasının geçici olarak kapatarak membrandaki basıncı sıfıra indirmektir. Böylece ikinci bir pompaya gerek kalmadan kirlilik katmanının sürtünmesi artırılır. Akış durdurma kirliliğın giderilmesinde geri yıkama kadar etkili olmamakla birlikte avantajlı olabilir [Phil, 2009].

2.6.1.2.3. Yüzey Temizliği

Filtrasyon uygulamalarında tüm membranlar gözeneklerinde biriken organik ve inorganik kalıntıları gidermek için yıkanmaktadır. Yıkama işlemi membrandan birer saat ara ile nitrik asit pH=3 ve sodyum hidroksit pH=9 solüsyonları ile gerçekleştirilebilir [Çapar ve ark., 2006].

2.6.1.3. Akı Hesapları

Çapraz akışlı sistemlerde filtrasyon direnci akının dengeye ulaşmasından sonra aşağıdaki şekillerde hesaplanabilir:

$$R_t = \frac{\Delta P_T}{\eta \cdot J_{AS}} \quad (2.1)$$

R_t : Toplam filtrasyon direnci

ΔP_T : Trans membran basıncı (Pa)

η : Süzüntünün vizkozitesi (Pa.s)

J_{AS} : Aktif çamurun denge durumundaki akı değeri (m³/m²s)

[Keskinler ve ark., 2009]

Toplam direnç membran direnci (R_m), kek direnci (R_c) ve gözenek kirlenmesinden kaynaklanan direncin (R_p) toplamına eşittir.

$$R_t = R_m + R_c + R_p \quad (2.2)$$

R_m : Membran direnci (m⁻¹)

R_c : Kek tabakasının yarattığı direnç (m⁻¹)

R_p : Por tıkanmasının sebep olduğu direnç (m⁻¹)

[Keskinler ve ark., 2009]

Membran direnci mikrofiltrasyon ünitesinde su ile yapılan deneyle elde edilen akıdan hesaplanır. Toplam direnç bulunduğundan sonra filtre üzerindeki kek tabakasının temizlenmesi ve su ile yapılan filtrasyon deneyi sonucu elde edilen direnç ise gözenek kirlenmesinden kaynaklanır. Membran ve gözenek kirlenmelerinin toplamının toplam dirençten çıkartılması ile de kek direnci hesaplanabilir. [Keskinler ve ark., 2009]

2.6.2. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon sistemleri, virüs boyutundaki partiküllerin ayrılmasını sağlar. İçme suyu arıtımında kullanılır. Klasik ayırma yöntemlerine göre düşük basınç ve sıcaklıkta gerçekleşmesi, faz değişiminin olmaması, kimyasal madde tüketiminin az olması ve steril koşulların sağlanabilmesi gibi üstünlükleri vardır [Aydiner, 2007].

Ultrafiltrasyon membranlarda karakteristik ayırma büyüklüğü için 'molekül ağırlığı' kullanılmaktadır. Membran filtrasyonunda moleküllerin % 90-95 oranında tutulduğu molekül ağırlığı alanı MWCO (Moleküler Weight Cut Off) ayırma sınırı olarak kullanılmaktadır. Membran ile tutulan maddeler arasındaki etkileşimden ötürü, bu molekül ayırma işlemi mutlak bir ölçü olarak kullanılmayıp daha çok membran seçiminde yararlanılan bir parametre olarak kabul edilmektedir. Ultrafiltrasyon membranlarda, molekül ayırma sınırı yaklaşık olarak 1.000-100.000 Dalton arasındadır [Rautenbach, 1997].

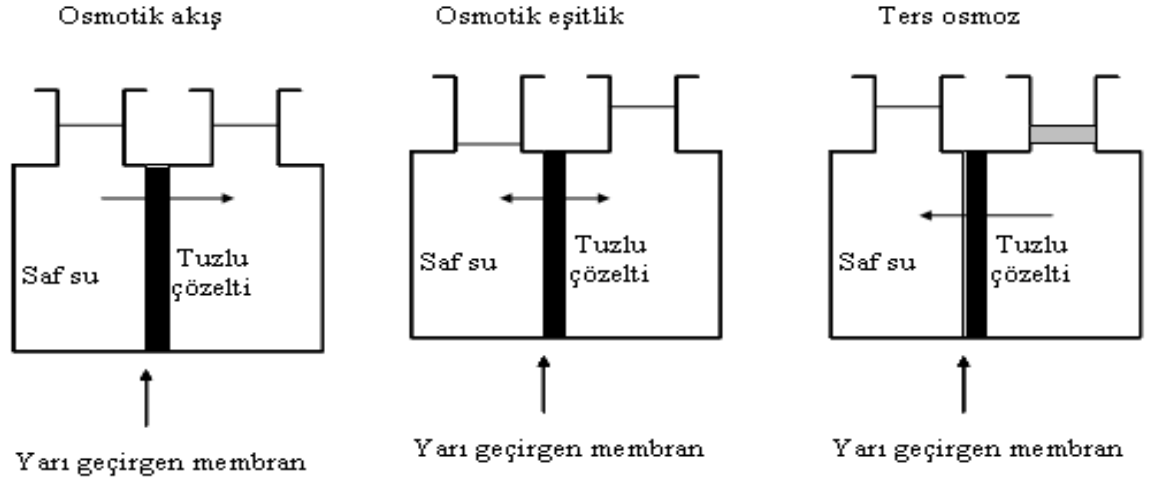
2.6.3. Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon (NF) teknolojisi, sulu çözeltilerde özellikle düşük moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin gideriminde uygulanmaktadır. Ters ozmoz (RO) ile ultrafiltrasyon (UF) teknolojileri arasında yer alır. NF membranları ile moleküler ağırlığı 200-500 Dalton arasında değişen çözünmüş maddeler tutulmaktadır. Ters ozmoz prosesine göre daha düşük basınçlarda çalıştırılmaktadır. Membran yapısı yoğun ve ince olmakla birlikte daha az geçirgen bir özelliğe sahip olup, göstermiş olduğu direnç MF ve UF sistemlerine oranla daha yüksek basınçta çalışabilme şartlarını sağlamaktadır. NF membranları 10-20 bar arasında işletilir. NF membranları çoğunlukla polimerik ya da inorganik yapıda üretilirler. Polimerik türleri, gözeneksiz ve iyonik grup içeren çapraz bağlı yapıya sahiptir. İnorganik NF membranları ise 0.5-2 nm boyutunda mezo-porlar içerirler [Kaleli, 2006].

2.6.4. Ters Ozmoz

Ters ozmoz, suyun yüksek basınç uygulanarak, yarı geçirgen membrandan geçirilmesi yöntemi ile filtrelenmesi olarak tanımlanabilir. Bu uygulama suyun yapısındaki çözünmüş tuzları metal iyonlarını ve mikro organizmaları filtrelemede çok etkindir [Can ve ark., 2009].

Ters Ozmoz prosesi Şekil 2.3.'deki gibi gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Ters Ozmoz Prosesi [Can ve ark., 2009]

Ters ozmoz membranları bütün organik ve inorganik türleri ayırabilmektedir. Genel olarak membranlar asimetrik ve kompozit yapıdadır. 20-100 bar arasında değişen yüksek basınç aralığında işletilebilmektedir. RO membranlarının tıkanma riski de yüksektir. Bu yüzden ters ozmoz öncesi iyi bir ön arıtma uygulanmalıdır. Ters ozmoz teknolojisinin başlıca uygulama alanları; deniz suyundan tatlı su üretimi, endüstriler için proses suyu üretimi, gıda endüstrisi atıksularının konsantre edilmesi şeklindedir [Mulder, 1996].

2.7 Hibrit (Karma) Sistemler

Su arıtımında özel bazı sorunların çözülebilmesi için daha ekonomik prosesler kullanılmaya özellikle 1960'lardan sonra ağırlık verilmiştir. Bu anlamda Birleşik veya hibrit membran proseslerin kullanımı yaygınlaşmıştır. İki ya da daha fazla arıtım prosesinin bir arada kullanılmasına dayalı olan bu sistemlerde daha efektif sonuçlar elde edilir. Böylece daha fazla arıtılmış su, yüksek giderme verimi,

düşük enerji tüketimi ve geri yıkama frekansı elde edilmekte bu da kirlenme kontrolünün daha etkin yapılabilmesini sağlamaktadır. [Keskinler, 2009].

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon proseslerinin, konvansiyonel veya ileri atıksa arıtma prosesleri ile birleştirilerek hibrit uygulamalar şeklinde atık sulardan çözünmüş maddelerin ve safsızlıkların gideriminde kullanılması için birçok farklı tasarım ve çalışma şekli mevcuttur. Mikrofiltrasyon / Ultrafiltrasyon toz aktif karbon (TAK) prosesi en etkin proseslerin başında yer alır. TAK-Mikrofiltrasyon sistemi, adsorpsiyon ve membran arıtma prosesleri ile organiklerin sudan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Yeterli temas süreleri ve adsorpsiyonla giderime ilave olarak mikrofiltrasyon prosesi ile etkin ayrıştırma sağlanmış olur. Ağır metal gideriminde etkin olmadığından yüzey aktif madde (YAM) destekli toz aktif karbon (TAK)- Mikrofiltrasyon prosesi ile sulardan ağır metal giderimi sağlanır. Daha düşük basınç ve düşük enerji ile çalışabilir. Metal iyonlarının toz aktif karbon (TAK) üzerine doğrudan ve dolaylı adsorpsiyonu ile giderim gerçekleşir. Yüzey aktif madde kullanımı toz aktif karbonun metal adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır dolayısı ile membran kirlenmesi ve akı azalması gözlenir [Keskinler, 2009].

2.7.1. Literatürde karşılaşılan hibrit sistemlerle ilgili çalışmalar

Fe(III), Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Aljinik Asit Varlığında Sulu Çözeltilerinden Çapraz Akışlı Filtrasyon Tekniği ile Ayrılması konulu tezde Fe(III), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden çapraz akışlı filtrasyon tekniği ile ayrılması araştırıldı. Ayırma aljinik asit /selüloz kompozit membranlarla yapıldı. Aljinik asit (AA) ve Polivinil pirolidon (PVP) polimerleri tutulmayı arttırma amacıyla kompleksleştirici polimerler olarak kullanıldı. Fe(III) çözeltilerinin filtrasyonunda; çapraz akış hızının, uygulanan basıncın, membranların AA içeriğinin ve pH'nın tutulma ve akıya etkileri incelendi. En iyi tutulma koşulu

1x10⁻⁴ M Fe(III) çözeltileri için 100 mL/dk akış hızında, 60 kPa basınçta AA varlığında, %0,25AA(m/v) /selüloz kompozit membranlar kullanılarak % 98 olarak bulundu. Cu(II) ve Cd(II) sulu çözeltileri önceden belirlenen sirkülasyon hızı ve basınçta süzüldü. Membranların AA içeriğinin, ortamın pH'sının tutulma ve akı üzerine etkisi belirlendi. 1x10⁻⁴ M Cu(II) ve Cd(II) çözeltileri için en iyi tutulmalar %0,5AA(m/v) / selüloz kompozit membranlarla, PVP varlığında, pH 7,0 de sırasıyla % 98 ve % 81 olarak bulundu [Şanlı, 2003].

Çapraz akışlı mikrofiltrasyonda taşıyıcı olarak maya kullanılarak Ni⁺², Cu⁺² ve Pb⁺² ağır metal iyonlarının (*Saccharomyces cerevisiae*) gideriminin incelendiği çalışmada geçici ve stabil (kararlı) akı üzerinde maya hücresinin ve elektrolit konsantrasyonlarının etkileri belirlenmiştir. Hücre toplanmasının bir sonucu olarak Maya hücre konsantrasyonu 2 g/L'den büyük ise metal iyonlarının itilmesi kararlı (sabit) düzeye ulaştığı bulunmuştur. Pb⁺² iyonunun bulunduğu maya hücre grubunun fiziksel formu nedeni ile akı değeri bu metal iyonu için daha yüksektir. NaCl un ortamda bulunması Ni⁺² ve Cu⁺² metal iyonlarının itilmesini ve akı değerlerini azaltırken Pb⁺² iyonuna bir etkide bulunmaz [Keskinler ve ark., 2004].

Maya hücrenin seyreltik süspansiyonlarının kararlı durumunda Al⁺³, Cu⁺², Ni⁺², Pb⁺² and Na⁺ metal iyonlarının çapraz akışlı mikrofiltrasyona etkileri incelenmiştir. Pb⁺² varlığında kararlı durum akı değeri artarken Al⁺³ specific kek direnci azalmakta olduğu gözlenmiştir. Aynı konsantrasyon düzeylerinde Al⁺³ için kek direnci Pb⁺² ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Na⁺, Ni⁺² ve Cu⁺² metal iyonlarının kararlı durum akılarının azalması durumunda konsantrasyonlarının arttırılması ile özgül kek direnci artar. Cu² konsantrasyon değerinin 0.4 mm olduğunda hücre agregasyonu (toplanması) mevcut değildir. Sonuç olarak bu konsantrasyon düzeyinde mevcut kek direnci de gözlenmiştir [Keskinler ve ark., 2002].

Çapraz akışlı hareketsiz (sabit) membran reaktörü kullanılarak Fenol ve Katekol (Catechol) giderimi yapılan çalışmada AEK-1 adı verilen bir gerilim (strain) *Pseudomonas syringae* olarak tanımlanan saf enzim ekstraktı kullanılmıştır. Saf enzim ekstraktı kimyasal düz polyamid membran üzerine 0,2 m. nominal gözenek büyüklüğü ile immobilize (yerleştirildi) edildi. Bozunma prosesi çapraz akışlı mikro filtrasyon modülü içinde gerçekleşmiştir. En yüksek fenol bozunum oranı fenol giriş konsatrasyonu 500g/ml iken akı değeri 4.60×10^{-3} ml/cm² olduğunda 1.3 g/cm² olarak okunmuştur. Enzim hareketsiz membran reaktörlerinden elde edilen sonuçlar reaksiyon/tepki oranının difüzyon (yayınım) tarafından kontrol edildiğini göstermiştir [Keskinler ve ark., 2002].

2.8. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir çözültiden belirli maddeleri uzaklaştırmak için bu maddeleri tutma özelliklerine sahip adsorbent adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir. Suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi adsorbat ve çözücü arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır [Ünal, 2006].

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitler, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir. Gaz fazda bulunan uçucu organik bileşiklerin temasa gelerek adsorplanabildikleri başlıca gözenekli katılar; silika jel, aktif alümina, aktif karbon, zeolit, toprak olarak sayılabilir. Su gibi polar maddelere ilgi duyan adsorbentler “hidrofilik” (silika jel, zeolit ve gözenekli veya aktif alümina), ve sudan daha ziyade yağ ve gazlara ilgi gösteren adsorbentlere de (aktif karbon, polimer adsorbentler ve silikalitler) “hidrofobik” adsorbent adı verilir [Kalender, 2003].

2.8.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu pH, sıcaklık, yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri gibi parametreler etkilemektedir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon granül veya toz olarak kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atık su bu kolonlardan geçirilir. Doğal olarak bir müddet sonra aktif karbonun yüzeyi dolacağı için verimi düşer. Bu durumda aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir.

Aktif karbonun temel olarak rejenere edilmesi sırasında rejenerasyon sıcaklığı bu bileşiklerin nihai arıtımını sağlar [Akpınar, 1998].

2.8.1.1 Adsorbentin Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu

Adsorpsiyon prosesinde adsorbentin partikül boyutu ve yüzey alanı, proses hızını etkilemektedir. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı (toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı) ile doğru orantılıdır. Yani belirli ağırlıktaki adsorbentin sağlayabileceği adsorpsiyon miktarı, adsorbentin küçük parçalara ayrılmış ve gözenekli haline oranla daha büyüktür. Adsorbentin partikül boyutu ve adsorpsiyon hızı arasında ise ters bir orantı söz konusudur. Adsorpsiyon hızı partikül boyutu azaldıkça artar. Kısacası adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [Ünal, 2006].

2.8.1.2. pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'sı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [Özvardarlı, 2006]. Organik asitler düşük pH'larda daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorpsiyon özelliği gösterirler [Ünal, 2006].

2.8.1.3.Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıısı mertebesinde olduğu bilinmektedir [Özvardarlı, 2006].

2.8.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı ile denge madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi verir. Adsorpsiyon izotermi geniş ölçüde sudaki organik maddelerin giderim proseslerinde kullanılan adsorbentin adsorpsiyon özelliklerini tanımlamak ve adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek için kullanılmaktadır [Köklü, 2004].

İzotermi;

1. Alternatifler arasından en uygun adsorbent seçmek,
2. Bir filtre içindeki adsorbentın ömrünü tespit etmek,
3. Adsorbentın geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek amacıyla kullanılabilir [Vergili, 2006].

Çevre mühendisliği uygulamalarında su ve atık su arıtımında en çok kullanılan izotermi Langmuir, Freundlich ve B.E.T. (Brunauer Emmet ve Teller) izotermi'dir.

2.8.2.1.Langmuir İzotermi

Bu izotermde,

- Adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu,
- Adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği,
- Adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu

varsayılmaktadır [Köklü, 2004].

Langmuir adsorpsiyon izotermi, yüzeyin aktif adsorpsiyon merkezlerinden oluştuğunu kabul eder. Adsorplayıcı malzeme, sıvıyla temas ettiğinde, içindeki molekül ve atomlar bu aktif adsorpsiyon merkezlerince adsorplanırlar. Bu merkezlerin her biri tek bir molekül adsorplar. Adsorplanan moleküllerin aralarındaki etkileşmeler çok küçük olduğundan ihmal edilir. Adsorpsiyon merkezlerinin bağlanma enerjisi aynıdır. Adsorpsiyon tek tabakada oluşur ve dinamik bir adsorpsiyon dengesi söz konusudur. Yani, adsorplanan madde miktarı ile yüzeyden desorbe edilen madde miktarı dt zamanı içinde eşittir. Adsorpsiyon hızı adsorpsiyonun gerçekleşmediği yüzey ile, desorpsiyon da adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeyle orantılıdır [Çoban, 2005].

Langmuir izoterm modeli aşağıdaki gibi ifade edilmekte ve Çizelge 2.1.'deki gibi gösterilmektedir;

$$q_e = \frac{b \cdot q_m C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.3.)$$

Burada,

a_L : Langmuir izoterm sabiti (L/g)

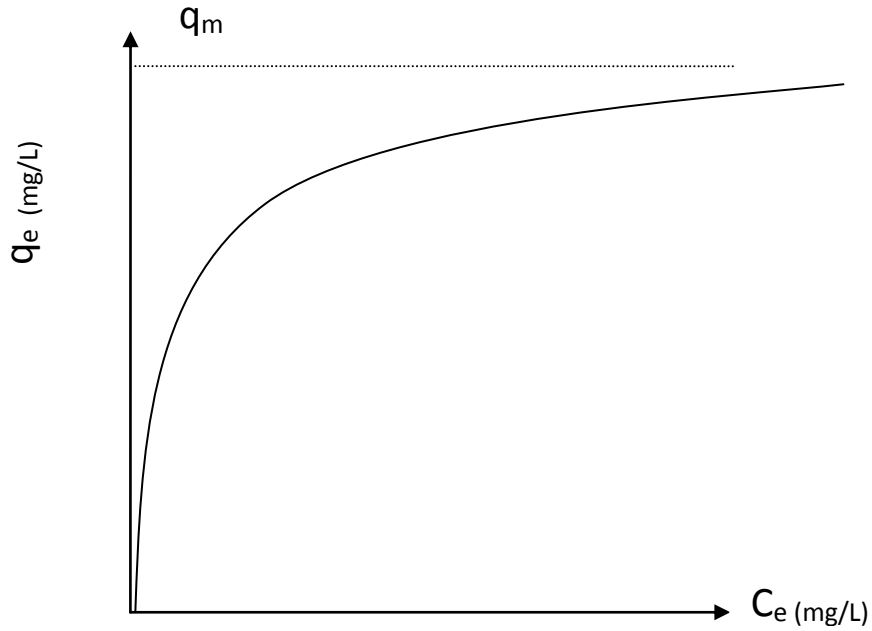
C_e : Denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

q_e : Denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu
(mg/g)

q_m : Maksimum adsorpsiyon konsantrasyonu (mg/g)

Ayrıca K_L/a_L , mg/g cinsinden adsorpsiyon kapasitesini vermektedir.



Çizelge 2.1. Langmuir İzoterminin Grafiksel Gösterimi

2.8.2.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi düşük konsantrasyonlu sıvı sistemlere uygulanır. Pürüzlü yüzeylerdeki adsorpsiyonda gözlenir. Freundlich izotermi, kaplanan yüzey kesri (q) arttıkça adsorpsiyon ısının azaldığını varsayar. Çünkü adsorpsiyon merkezlerinin adsorpladığı moleküller etkileşirler ve adsorpsiyon ısısı düşer. Bu düşüş, Freundlich izotermi ile açıklanır [Çoban, 2005].

Freundlich İzoterm modeli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.4.)$$

Burada,

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Freundlich adsorpsiyon katsayısı, sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşiğe bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti

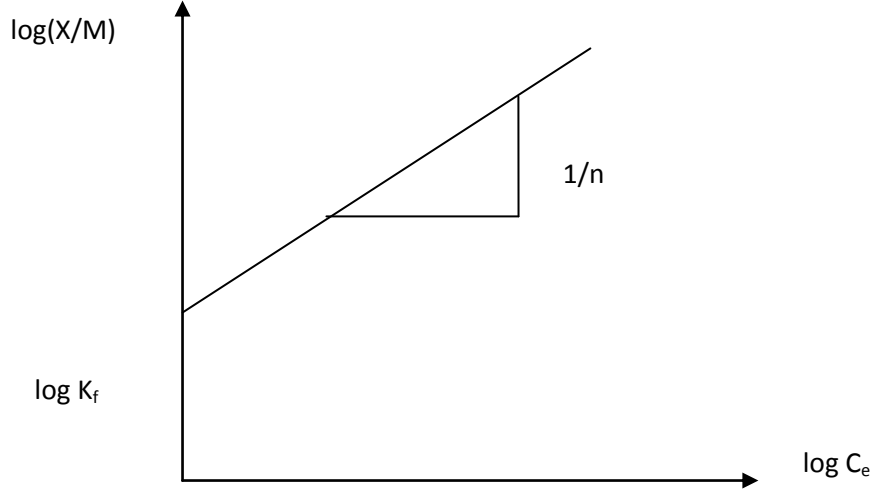
C_e : Denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

n : Deney sabiti ($n>1$), adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen eşitlik aracılığıyla $\log q_e$ 'e karşı $\log C_e$ grafiği çizilerek izoterm elde edilir [Vergili, 2006]:

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (2.5.)$$

Freundlich izoterminin grafiksel gösterimi Çizelge 2.2.'teki gibidir:



Çizelge 2.2. Freundlich İzoterminin Grafiksel Gösterimi.

X : adsorbe edilen kirletici miktarı (g)

M : adsorbent miktarı (g)

2.8.2.3. Brunauer – Emmet – Teller (BET) İzotermi

Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izoterminin göre daha kullanışlıdır. Bu model adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu yönden Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir [Ünal, 2006].

BET İzoterm modeli aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{\Delta C X_m}{(C_s - C)(1 + (A - 1)\left(\frac{C}{C_s}\right))} \quad (2.6.)$$

Burada,

x : adsorbe edilen kirletici miktarı (g)

m : adsorbent miktarı (g)

X_m : tek tabaka adsorpsiyonun tamamlanması için gerekli olan kirletici miktarı (mol/g)

C : kirleticinin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

C_s : kirleticinin doygunluk konsantrasyonu (mol/L)

A : adsorbent yüzeyi ile kirletici arasındaki serbest enerjisini sağlayan bir sabittir.

BET İzoterm modeli lineer olarak yazılırsa;

$$\frac{C}{(C_s - C) \frac{x}{m}} = \frac{1}{AX_m} + \frac{A-1}{AX_m} \frac{C}{C_s} \quad (2.7.)$$

Yukarıdaki denklemde $C/[(C_s - C)(x/m)]$, C/C_s 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğim $(A-1)AX_m$ 'i, kesi noktası ise $1/AX_m$ 'i verecektir [Ünal, 2006].

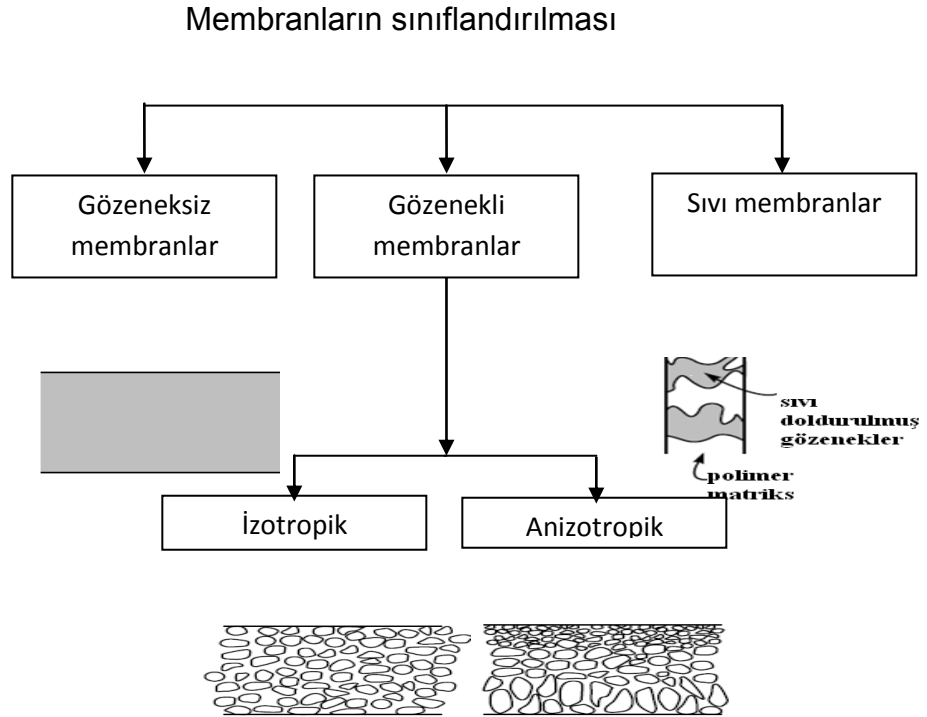
2.9. Membranların Yapısı

Membran proseslerde kullanılan membranlar ayırma mekanizmalarına, morfolojilerine, geometrilerine ve kimyasal yapı özelliklerine göre sınıflandırılırlar [Mulder 1996].

2.9.1. Membranların Ayırma Mekanizmalarına Göre

Sınıflandırılması

Uygulamalarda eleme, çözünme-difüzyon ve elektrokimyasal mekanizmalar göz önüne alındığında, 3 farklı tip membran yapısı kullanılmaktadır. Bunlar gözenekli, gözeneksiz ve sıvı membranlardır. Ayırma işlemi gözenekli membranlarda eleme mekanizması ve gözeneksiz membranlarda çözünme-difüzyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. Sıvı membranlarda ise elektrokimyasal etkiler etkin olmaktadır. Üç temel membran yapısı ve ayırma özellikleri Şekil 2.4.'de özetlenmektedir [Mulder 1996, Yalçın 1999].



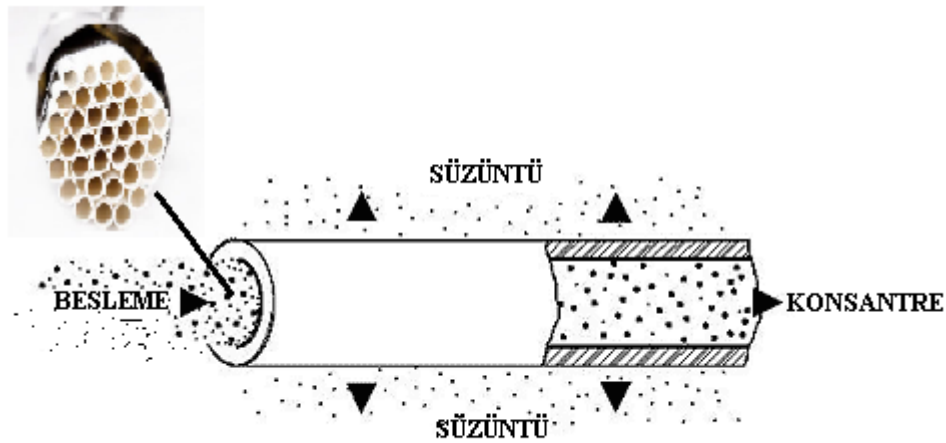
Şekil 2.4. Membranların ayırma mekanizmalarına göre sınıflandırılması.

2.9.2. Membranların Morfolojilerine Göre Sınıflandırılması

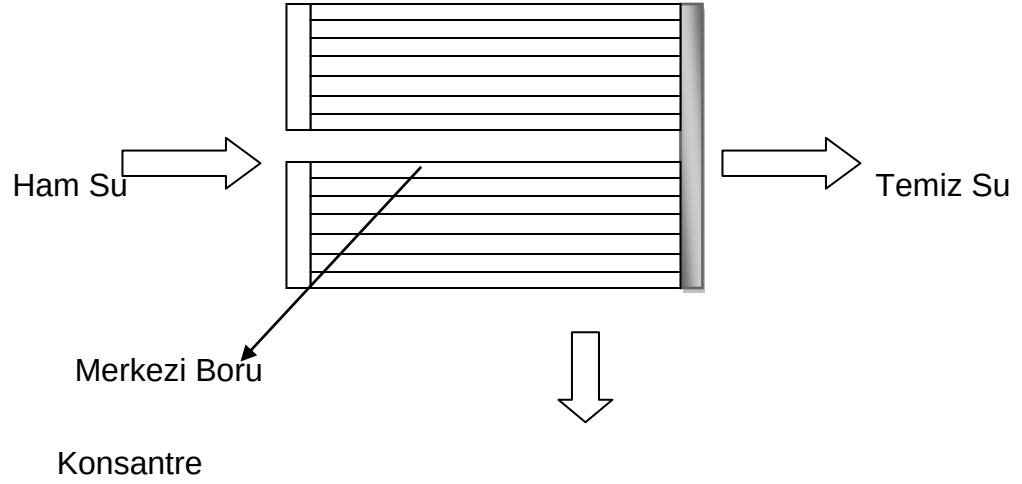
Membranlar morfolojisine göre simetrik, asimetrik ve ince filmlili kompozit membranlar olarak üçe ayrılır. Simetrik membranlar tek bir malzemeden üretildiği için homojen bir yapıya sahiptir. Simetrik membranların (boşluklu ve boşluksuz) kalınlıkları 10-200 μm arasında değişmektedir. Asimetrik membranlar, uniform olmayan bir yapıya sahiptirler, hem homojen hem de heterojen yapıda olabilirler. Kalınlıkları 10-200 μm arasında değişmektedir. Bu tür membranlarda 0.1-0.5 μm kalınlığında yoğun bir üst tabaka ile yine kalınlığı 50-100 μm arasında değişen bir alt tabaka yer alır [Mulder, 1996].

2.9.3. Membranların Geometrilerine Göre Sınıflandırılması

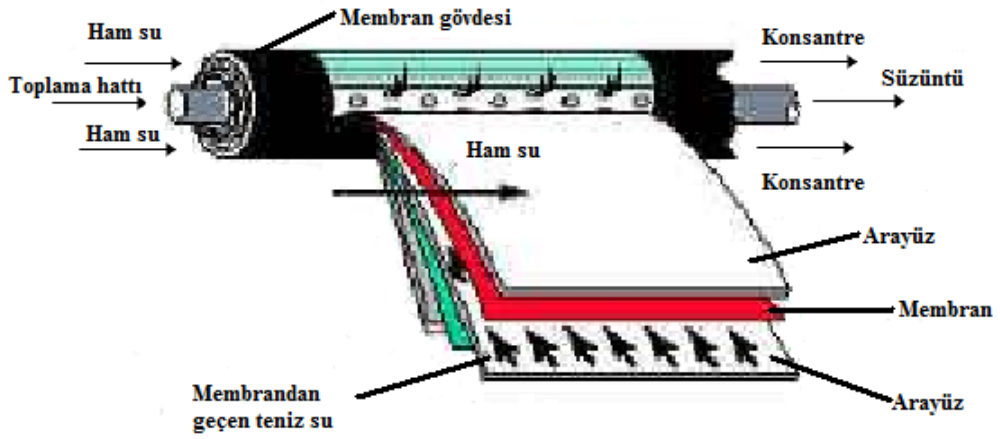
Membranlar geometrilerine göre silindirik ve tabaka yapılı olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Silindirik membranlar (Şekil 2.5. ve Şekil 2.6.), tüp (tubular) ve boşluklu elyaf (hollow fiber), tabaka membranlar (Şekil 2.7. ve Şekil 2.8.) ise spiral sarım ve plaka-çerçeve şeklinde bulunmaktadır. Ayrıca membran konfigürasyonlarının karşılaştırılması Tablo 2.2.' de sunulmuştur.



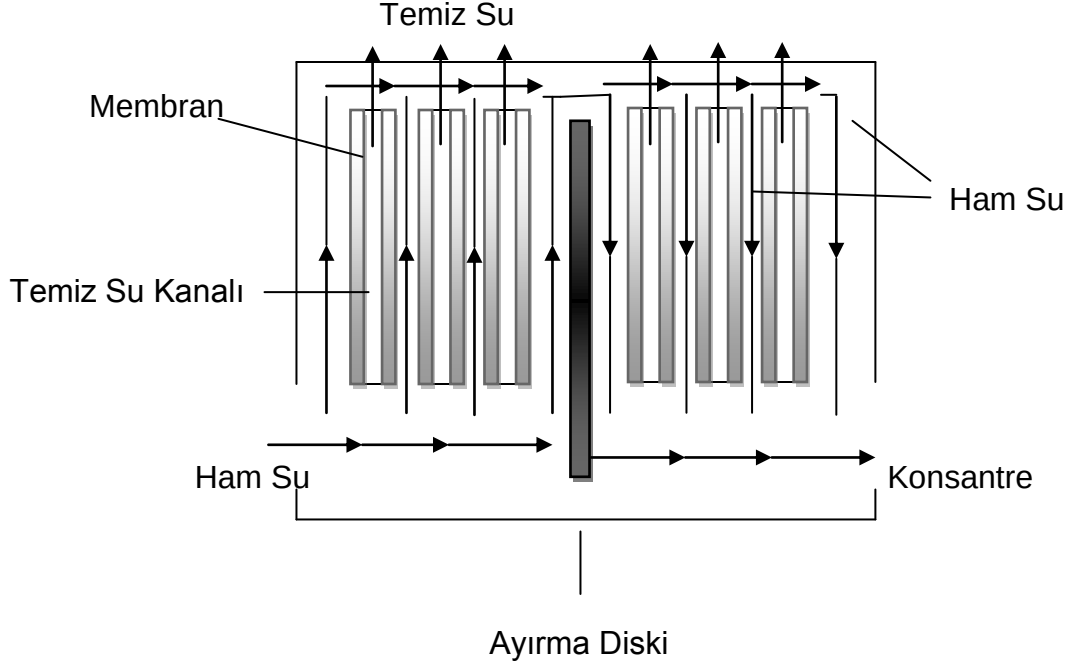
Şekil 2.5. Tubular membran modülünün çalışma prensibi.



Şekil 2.6. Boşluklu elyaf modüllerin çalışma prensibi.



Şekil 2.7. Spiral sargılı membran modüllerin çalışma prensibi.



Şekil 2.8. Plaka-çerçeve modüllerin çalışma prensibi.

Tablo 2.2. Modül konfigürasyonlarının karşılaştırılması.

	Tüp (Tubular) Membranlar	Boşluklu Elyaf (Hollow Fiber) Membranlar	Spiral Sarımlı Membranlar	Plaka- Çerçeve Membranlar
Paketleme oranı (m²/m³)	30-200	500-9000	200-800	30-500
Dayanıklılık	Çok İyi	Az	Orta	İyi
Temizleme Kolaylığı	Mükemmel	Az	Orta	İyi
Ortalama Maliyet	Yüksek	Düşük	Düşük	Yüksek
Uygulama Alanları	RO, UF	RO, UF	RO, UF, MF	RO, UF, MF

2.9.4. Membranların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Membranlar kimyasal yapılarına göre organik (polimerler) ve inorganik (seramik, metal, cam vb.) membranlar şeklinde sınıflandırılmaktadır. Organik membranlar polimerlerden üretilmektedir. Fakat membranın ömrü ve proses ihtiyaçları göz önüne alındığında her polimer membran prosesler için tercih edilmez. Yaklaşık olarak 130 polimer membran üretiminde kullanılmaktadır. Ticari olarak üretilen organik membran türleri Tablo 2.3.'de verilmektedir [Cheryan, 1998].

İnorganik membranlar, organik membranlara göre kimyasal, termal ve mekaniksel açılardan daha dayanıklıdır. Yüksek basınçta ve her pH aralığında uygulanabilirler. Ancak kolay kırılabilirmeleri ve pahalı olmaları da önemli dezavantajlarıdır. İnorganik membranlar ana yapı malzemelerine göre seramik cam ve metalik membranlar olarak sıralanabilir [Koyuncu, 1999, 2002, 2003].

Tablo 2.3. Ticari olarak üretilen organik membran türleri [Cheryan, 1986].

Malzeme	Uygulama Alanı		
	MF	UF	NF ve RO
Alumina	■		
Seluloz esterler	■		
Seluloz nitrat	■		
Poliamid, alifatik (nylon)	■		
Polikarbonat	■		
Polyester	■		
Polipropilen	■		
Politetrafloroetilen (PTFE)	■		
Polivinilklorür (PVC)	■		
Sinterlenmiş paslanmış çelik	■		
Seluloz	■	■	
Seramik bileşikler	■	■	
Poliakrilonitril (PAN)	■	■	
Polivinil alkol (PVA)	■	■	
Polisülfon (PS)	■	■	■
Polietersülfon (PES)	■	■	■
Selulozasetat (CA)	■	■	■
Seluloztriasetat (CTA)	■	■	■
Poliamid (PA)	■	■	■
CA ve CTA karışımı	■	■	■

3. MATERİYAL ve METOD

3.1. Materyaller

Bütün deneylerde saf su kullanılmıştır. Kil olarak kullanılan beydellit 100 µm elek altı olup büyük agregaların ezilip dövölüp elenmesiyle elde edilmiştir. Bakır çözeltisi $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanmıştır. Yüzey aktif madde olarak kullanılan $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ (Sodyum dodecil sulfat) Merc'ten temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma yapmadan kullanılmıştır. Mikrofiltrasyonda kullanılan membran 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat olup Whratman GmbH'den temin edilmiştir.

3.2. Metod

3.2.1. Çapraz Akışlı Mikrofiltrasyon Ünitesi

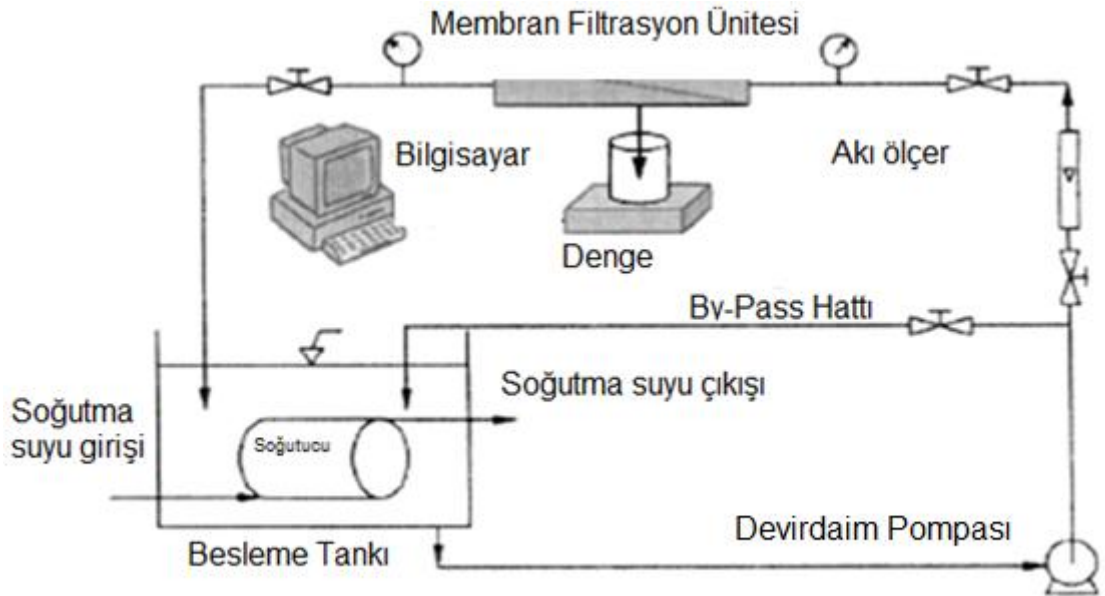
Kullanılan çapraz akışlı mikro filtrasyon düzeneği Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Membran filtrasyon ünitesi el ile kumanda edilen iki basınç vanası ile dengelenmektedir. Besleme ünitesinin sıcaklığını sabit tutmak amacı ile filtrasyon tankından boru içinde musluk suyu çevrilmektedir.

Farklı beydellit konsantrasyonlarında hazırlanan bakır çözeltisi pH ayarlaması yapıldıktan sonra besleme tankına konulmuştur. Çözelti bypass hattında 5 dakika süre ile çevrilerek üniform bir derişime ulaşması sağlanmıştır. 5. dakikanın sonunda filtrasyon ünitesi açılmış ve filtrasyon başlatılmıştır.

İstenen mikrofiltrasyon akış hızı ve membran basıncına göre manuel olarak basınç ayarları yapılmış ve 1 bar basınç altında deney sonuçları alınmıştır.

Bilgisayar üzerinde zamana (t) karşı akı (J) değerleri kaydedilmiş ve grafikler halinde değerlendirilmiştir.

Filtrasyon öncesi giriş numunesi alındıktan sonra filtrasyonun başlaması itibari ile farklı zamanlarda numune alınmıştır. İlgili numunelerin içindeki bakır değeri alevli atomik Absorpsiyon cihazı (Perkin Elmer 1100 model AAS) kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 3.1. Çapraz akışlı mikro filtrasyon düzeneği

Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi için kil türü olan beydellit kullanıldı. Ayırma işlemi için her bir deney düzeneğinde selülozik nitrat membran uygun boyutlarda kesilerek değiştirdik. Üç farklı pH (3,4 ve 5) ve 0,1 g/L, 0,5 g/L,

1 g/L ve 5 g/L olmak üzere dört farklı beydellit konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneylerde süzüntüden numuneler alınarak bakır analizi yapıldı. Son olarak Beydellitle birlikte anyonik bir yüzey aktif madde kullanılarak adsorpsiyon kapasitesinin artırılması çalışmaları yapıldı. Yüzey aktif madde kullanılan deneylerimizde çıkış numunelerinde bakır konsantrasyonuna ilave olarak KOİ analizleri de gerçekleştirildi.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yapılan deneylerin özeti Tablo 4.1’de verilmektedir. Deneyler süresince bakır konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Beydellit konsantrasyonu 0.1-45 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Deneylerin son aşamasında beydellit konsantrasyonu ve pH sabit tutularak farklı yüzey aktif madde konsantrasyonları denenmiştir.

Tablo 4.1. Deneysel Matris

Deney No	Bakır Konsantrasyonu (mg/L)	pH	Beydellit Konsantrasyonu (g/L)	Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu (mg/L)
1	100	3	0.1	0
2	100	4	0.1	0
3	100	5	0.1	0
4	100	3	0.5	0
5	100	4	0.5	0
6	100	5	0.5	0
7	100	3	1	0
8	100	4	1	0
9	100	5	1	0
10	100	3	5	0
11	100	4	5	0
12	100	5	5	0
13	100	5	1	250
14	100	5	1	1000
15	100	5	1	3000

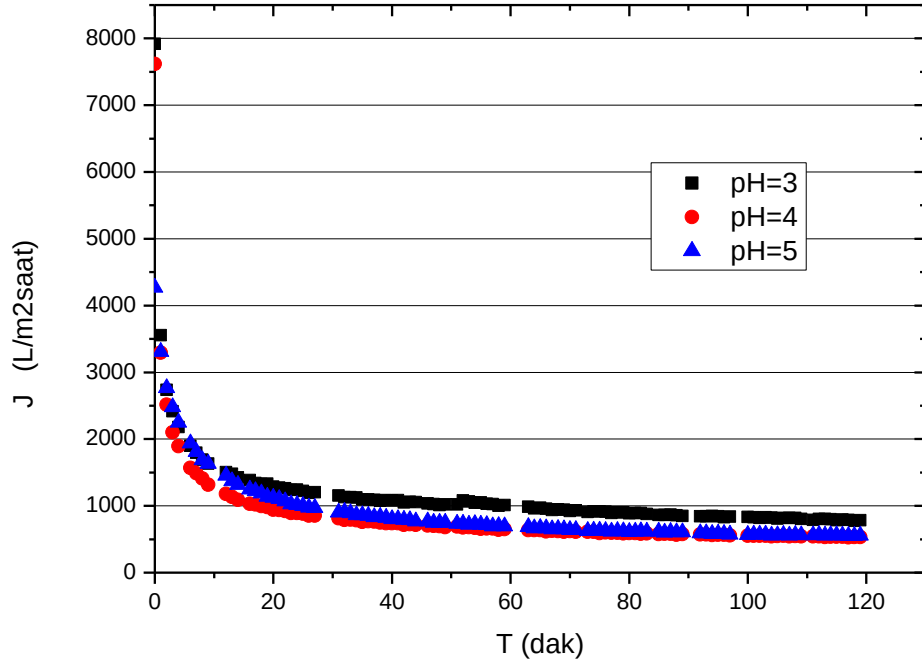
4.1. Zaman Akı Değişimi

Tablo 4.2’de filtrasyonun son 10 dakikasının akı ortalaması ve hesaplanan direnç değerleri verilmiştir. Akı değerlerine bakıldığında beydellit konsantrasyonunun artmasıyla akı değerinin düştüğü görülmektedir. 0.1 g/L beydellit konsantrasyonunda toplam direnç 0.73×10^{11} ile $1.08 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ arasında değişirken 45 g/L olduğu durumda toplam direnç üç ile dört kat artmış olup $3.68 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ seviyelerine çıkmıştır. Sabit beydellit konsantrasyonunda değişen pH’ın akı değişimine etkisi nispeten daha azdır. pH 4 ile pH 5 arasında belirgin sistematik bir fark yokken pH 3 te elde edilen akılar biraz daha yüksek çıkmıştır. Bu nedenle hesaplanan direnç değerleri bir miktar daha düşüktür. Akı ortalamalarından hesaplanan direnç değerlerinden de artan beydellit konsantrasyonunun membran kirlenmesinin arttırdığı sonucuna varılabilir. Sabit pH ve beydellit konsantrasyonunda anyonik bir yüzey aktif maddenin filtrasyona olan etkisi de araştırılmıştır. Yüzey aktif madde konsantrasyonun artması akı değerini düşürmüştür. Yüzey aktif madde konsantrasyonu 2.25 mg/L’de akı değeri $233.8 \text{ L/m}^2\text{sa}$ iken konsantrasyon 25 mg/L’ye çıkarıldığında akı $129.8 \text{ L/m}^2\text{sa}$ ’e düşmüştür. Buna bağlı olarak direnç değerleri artmıştır. Yüzey aktif madde varlığında akının azalması ve direncin artması beydellite adsorbe olan yüzey aktif maddenin daha sıkışık bir kek tabakası oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.2. Akı ve Direnç sonuçları

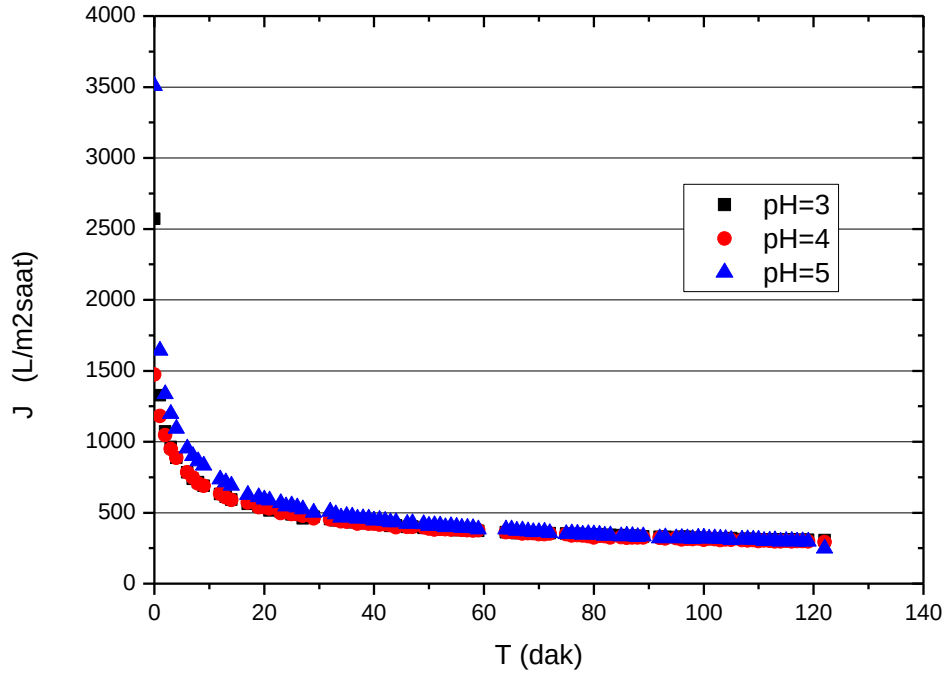
Deney No	Akı Değerleri (L/m ² saat)	Direnç Değerleri (x10 ¹¹) (m ⁻¹)
1	790.6	0.73
2	534.9	1.08
3	558.3	1.03
4	309.4	1.86
5	299.7	1.92
6	301.8	1.91
7	260.5	2.21
8	258	2.23
9	291.5	1.98
10	187.9	3.07
11	169.9	3.39
12	156.4	3.68
13	233.8	2.46
14	78.3	7.36
15	129.8	4.44

Çalışmanın ilk deneyinde 100 mg/L bakır ve 0.1 gr/L beydellit konsantrasyonunun olduğu çözelti farklı pH'lara ayarlanarak filtre edilmiştir. Bu çalışmaya ait deneysel sonuçlar Çizelge 4.1'de özetlenmektedir. Deneyin akı-zaman grafiğine bakıldığında pH 3, 4 ve 5 için akı grafikleri hemen hemen aynı çıkmıştır. İlk akı değerlerinde bir farklılık olmasına rağmen denge akıları benzer olmuştur.



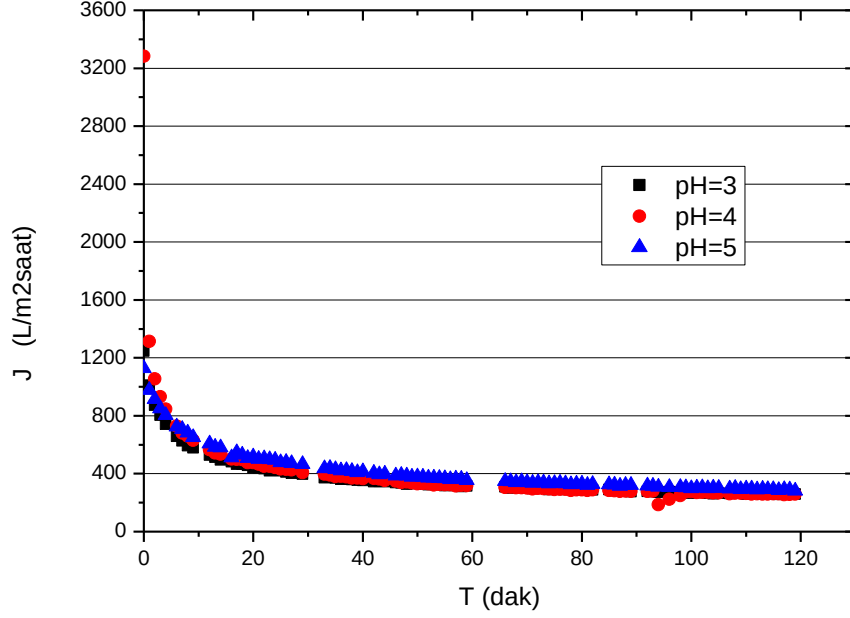
Çizelge 4.1.Zaman akı değişimi (pH=3-4-5 100 mg/L Cu, 0,1 g/L beydellit)

Bakır konsantrasyonu sabit tutulup beydellit konsantrasyonu 0.5 gr/L'ye çıkarılması hem ilk akı değerlerinin hem de denge akı değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. İlk akı değeri 0.1 gr/L beydellit konsantrasyonunda ortalama olarak 4 kat yüksek çıkmıştır. Sabit 100 mg/L Cu, 0,5 g/L beydellit için 0-120 dk zaman aralığındaki akı grafikleri pH (3-4-5) için Çizelge 4.2'de birleştirilmiştir.



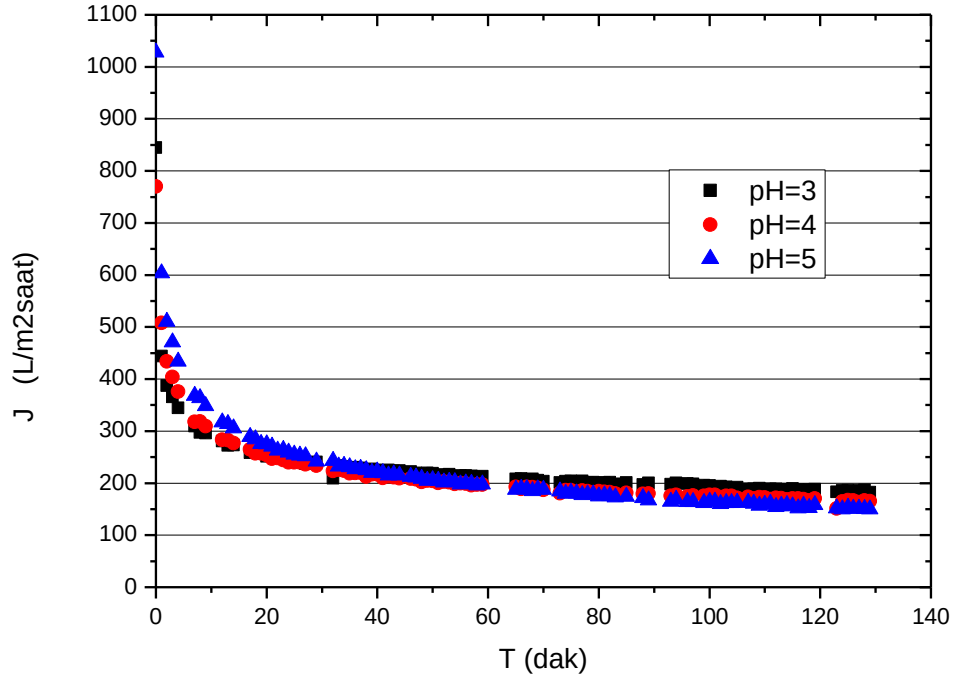
Çizelge 4.2. Zaman akı değişimi (pH=3-4-5 100 mg/L Cu, 0,5 g/L beydellit)

Beydellit konsantrasyonunun 1 g/L'ye çıkarılması akı değerlerinin biraz daha düşmesine sebep olmuştur. Akı değerleri 0.1 ve 0.5 gr/L beydellit konsantrasyonlarından çok daha düşük olmuştur. Sabit 100 mg/L Cu, 1 g/L beydellit için 0-120 dk zaman aralığındaki akı grafikleri pH (3-4-5) için Çizelge 4.3'de birleştirilmiştir.



Çizelge 4.3. Zaman akı değişimi (pH=3-4-5 100 mg/L Cu, 1 g/L beydellit)

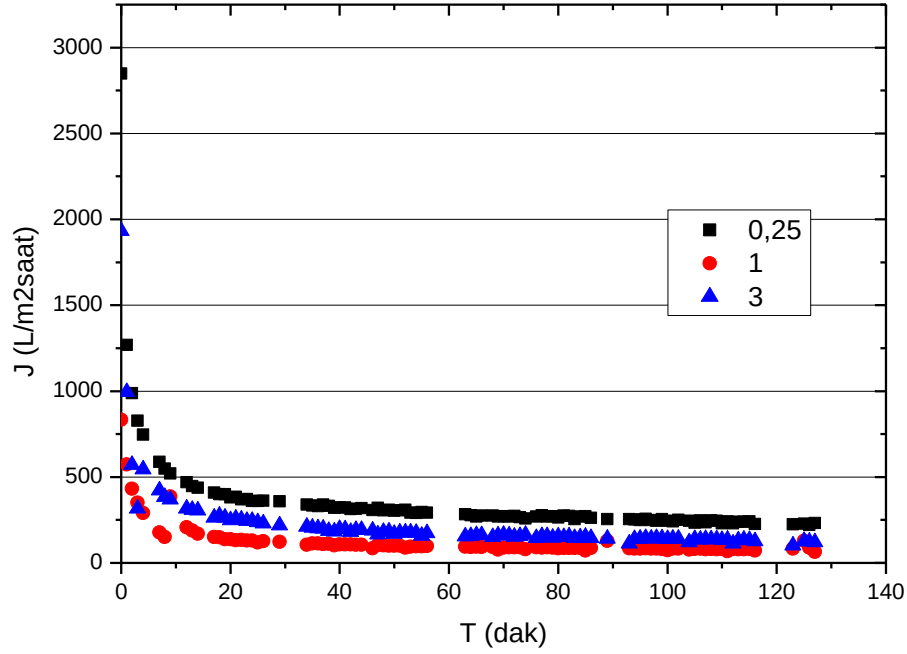
Beydellit konsantrasyonunun filtrasyona etkisini incelemek için yapılmış olan deney setinde son olarak 5 gr/L beydellit konsantrasyonu denenmiştir. Bu deneyin akı-zaman grafiğinden görülebileceği gibi akı değerleri en düşük bu konsantrasyonda gözlenmiştir. Aynı deney seti içerisinde değişen beydellit konsantrasyonlarında aynı zamanda pH'nın etkisi de incelenmiştir. pH'nın artması çok azda olsa akı değerlerini düşürmüştür. Sabit 100 mg/L Cu, 5 g/L beydellit için 0-120 dk zaman aralığındaki akı grafikleri pH (3-4-5) için Çizelge 4.4'de birleştirilmiştir.



Çizelge 4.4. Zaman akı değişimi (pH=3-4-5 100 mg/L Cu, 5 g/L beydellit)

Yüzey aktif maddenin etkisinin incelenmesi için yapılan deney setine ait grafik Çizelge 4.5'de verilmiştir. Artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile ilk ve denge akı değerleri düşmüş buna karşın direnç değerleri de artmıştır. Bu sonuçlardan yüzey aktif maddenin artmasının membran kirlenmesini arttırdığı söylenebilir. Yüzey aktif maddenin kullanılmadığı deneylerdeki akı değerleri ile karşılaştırıldığında akı değerlerinde azalma gözlenmiştir. Akının azalması beydellitle adsorplanan yüzey aktif maddenin oluşturduğu daha sıkı kek tabakasından kaynaklanmaktadır. Yüzey aktif maddelerden kaynaklanabilecek konsantrasyon polarizasyonu mikrofiltrasyon membranları kullanılması nedeniyle ihmal edilebilir seviyededir. Ancak Yüzey aktif madde ile yüzey gerilimini azalan yönde etkilemiştir. Yüzey aktif maddenin polar kısmı suda apolar kısmı dışarıda olacak şekilde yüzeye yerleşmiştir. Bu şekilde su yüzeyi

bütünü ile kaplanmış olur. Bu da yüzey enerjisini azaltan bir etki yapmaktadır. Bu sebeple artan Yüzey aktif madde kullanımıyla kek tabakasında dinamik bir tabaka oluşur böylece kirlilik artmakta buna bağlı olarak direnç artmakta ve okunan bakır değeri azalmaktadır. Bu nedenle yüzey aktif maddenin oluşan kek tabakasının özelliğini değiştirdiği sonucuna varılmıştır.



Çizelge 4.5. Zaman akı değişimi (pH=5, 100 mg/L Cu 1 g/L beydellit 0.25-1-3 g/L yüzey aktif madde)

4.2. Bakır Giderimi

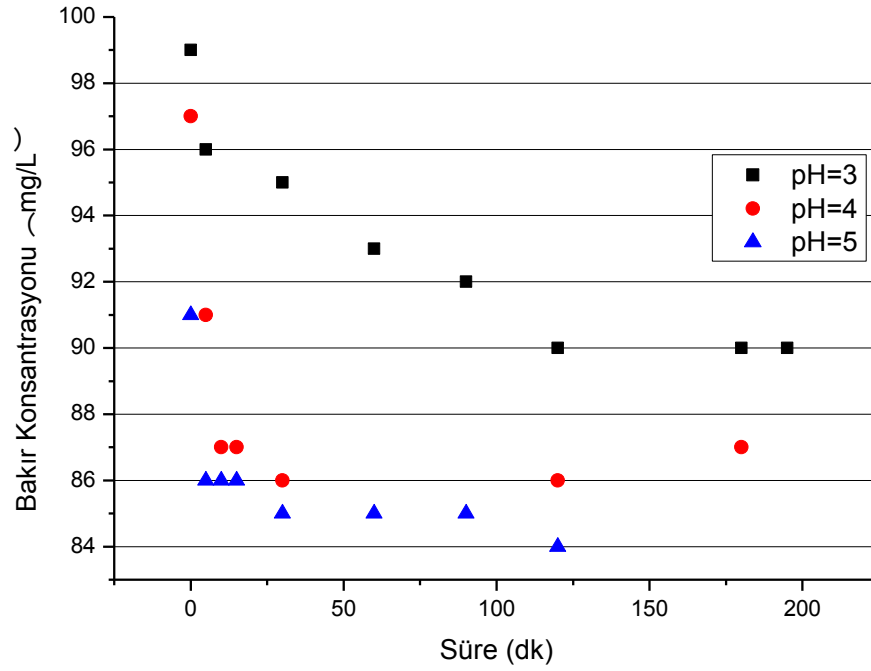
Alevli Atomik Absorbsiyon Cihazı ile okunan Bakır değerleri Çizelge 4.6., Çizelge 4.7., Çizelge 4.8., Çizelge 4.9. ve Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

Bakır konsantrasyonunun zamanla değişimleri incelendiği zaman genellikle dengenin ilk 20 dakika içinde ulaştığı gözlenmektedir. Sadece ilk deneyde (pH=3 ve 0.1 g/L beydellit) adsorpsiyonun dengeye ulaşması daha fazla zaman almaktadır.

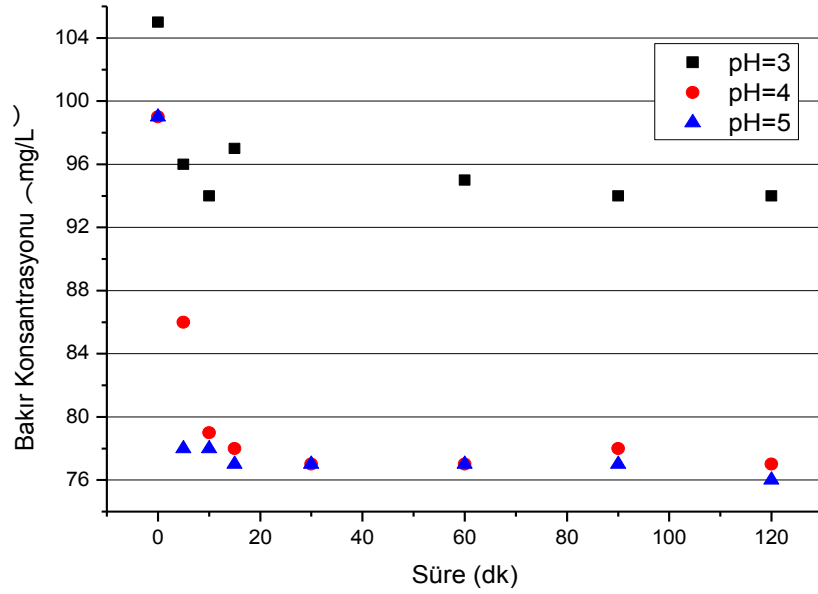
En düşük beydellit konsantrasyonu olan 0.1 g/L'de bütün pH değerlerinde bakır giderim verimleri oldukça düşüktür. Başlangıç bakır konsantrasyonu 100 mg/L iken filtrasyon sonucunda pH 3'de bakır konsantrasyonu 90 mg/L'ye pH 4 ve 5'te ise 85 mg/L mertebesine düşmüştür. Çözeltideki beydellit konsantrasyonu 0.5 g/L'ye çıktığında pH 3'de bakır gideriminde bir farklılık görülmemiş ancak pH 4 ve 5'te bakır konsantrasyonu 76 mg/L'ye düşmüştür. 1 g/L beydellit konsantrasyonunda ise filtrasyon sonucunda ölçülen bakır konsantrasyonları pH 3,4 ve 5 için sırasıyla 77, 62 ve 59 mg/L'dir. Beydellit konsantrasyonu 5 g/L çıktığında ise hemen hemen tüm pH değerlerinde bakır konsantrasyonu 9 mg/L seviyesine düşmüştür. Sonuçlardan görüldüğü gibi yeterli adsorpsiyon kapasitesinin sağlanabilmesi için yüksek miktarlarda beydellite ihtiyaç duyulmaktadır. Asidik pH'larda bakır gideriminde azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni bakır iyonlarının hidrojen iyonları ile yarışması sonucu daha az adsorplanmasından kaynaklanmaktadır.

Yüzey aktif madde kullanılarak yapılan denemelerde 1 g/L beydellit konsantrasyonunda ve pH 5'te yüzey aktif madde kullanılmayan deneylere oranla farklılıklar görülmektedir. 0.25 g/L yüzey aktif madde varlığında filtrasyon sonunda ölçülen değer 70 mg/L olarak bulunmuştur. Bu değer yüzey aktif madde kullanılmayan deneye kıyasla daha yüksektir (59 mg/L). Kullanılan yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonu 1000 mg/L mertebesinde olduğundan 0.25 g/L konsantrasyonda yüzey aktif madde monomer şeklinde bulunur. Monomerlerin yüzeyde adsorplanması bakırın adsorplanabileceği fonksiyonel

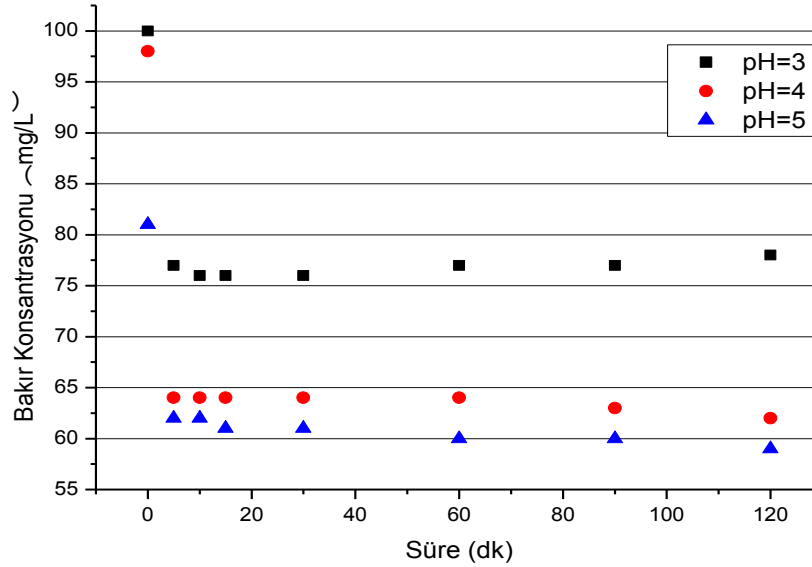
grupları engellemesi sonucu bakır adsorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlenmiştir. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun 1 g/L ve 3 g/L olması durumunda ise bakır konsantrasyonu sırasıyla 47 ve 18 mg/L'ye düşmüştür. Bakır adsorpsiyonundaki artışın oluşan misellerin yüzeyindeki negatif yüklerle etkileşiminden kaynaklanmış olması muhtemeldir. Kritik misel konsantrasyonu üzerinde ilave edilen yüzey aktif madde bakır giderim verimini oldukça arttırmaktadır.



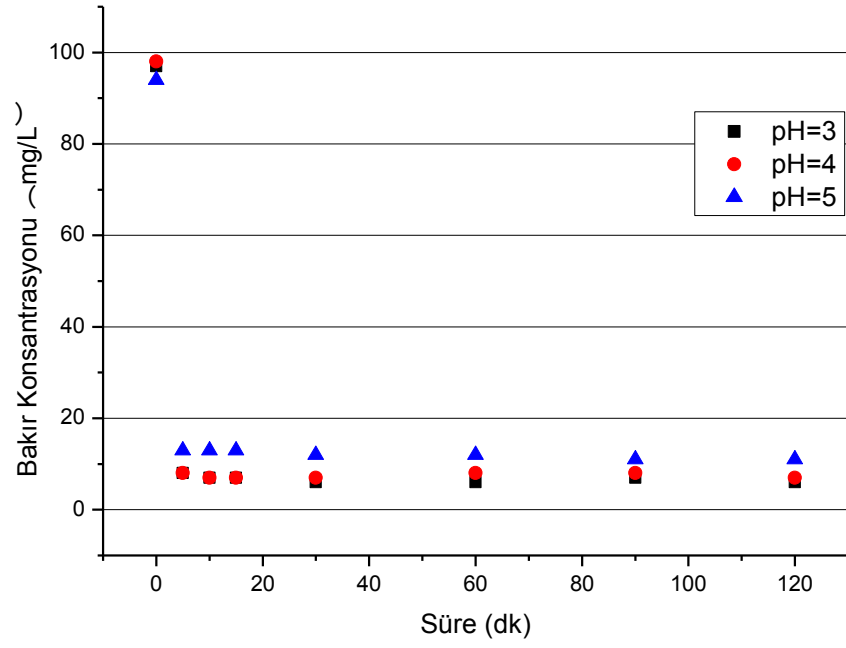
Çizelge 4.6. Bakır konsantrasyonunun filtrasyon süresi ile değişimi (pH=3-4-5, 0.1 g/L beydellit ve 100 mg/L giriş bakır konsantrasyonu)



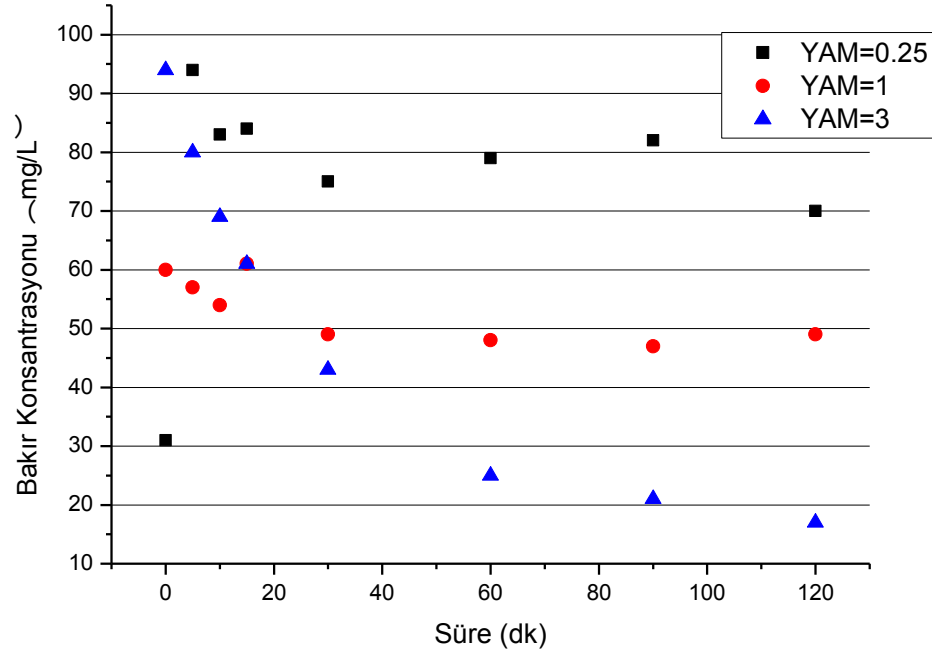
Çizelge 4.7. Bakır konsantrasyonunun filtrasyon süresi ile değişimi (pH=(3-4-5), 0.5 g/L beydellit ve 100 mg/L giriş bakır konsantrasyonu)



Çizelge 4.8. Bakır konsantrasyonunun filtrasyon süresi ile değişimi (pH=(3-4-5), 1 g/L beydellit ve 100 mg/L giriş bakır konsantrasyonu)



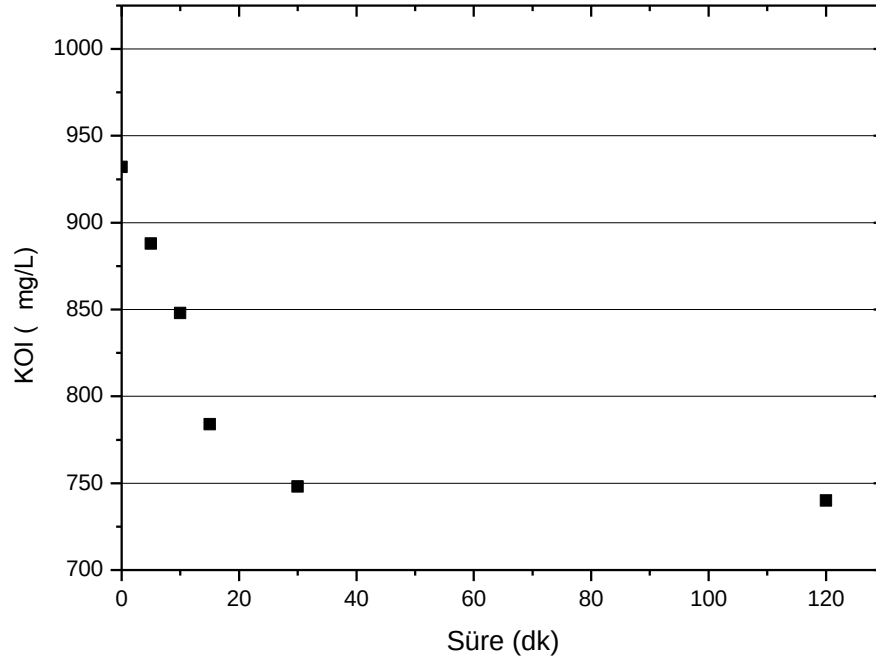
Çizelge 4.9. Bakır konsantrasyonunun filtrasyon süresi ile değişimi (pH=(3-4-5), 5 g/L beydellit ve 100 mg/L giriş bakır konsantrasyonu)



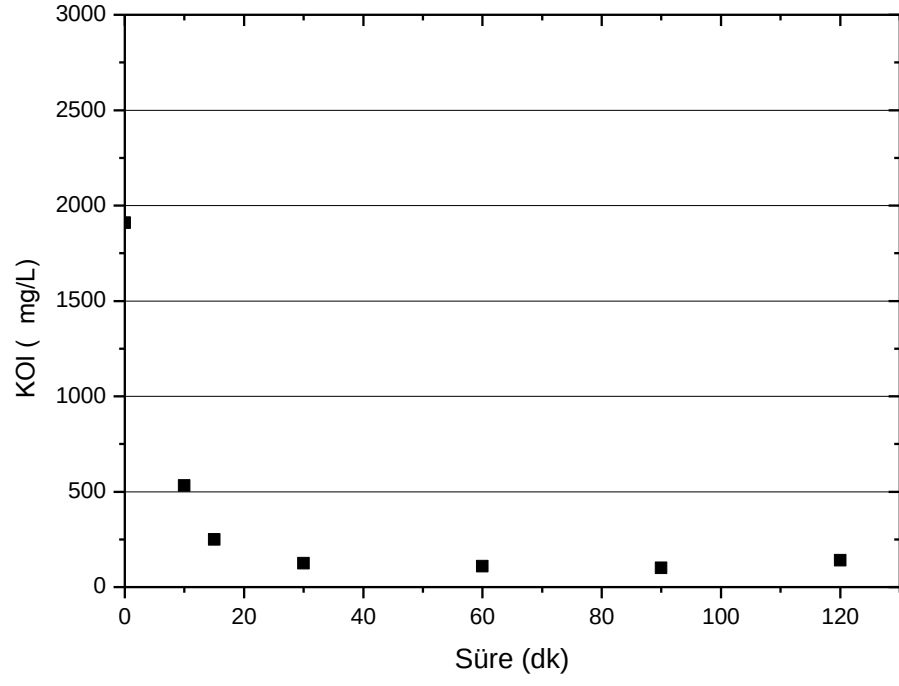
Çizelge 4.10. Bakır konsantrasyonunun filtrasyon süresi ile değişimi pH=5, 1 g/L beydellit, 100 mg/L giriş bakır konsantrasyonu ve (0.25-1-3) g/L yüzey aktif madde)

Yüzey aktif madde kullanımı bakır konsantrasyonlarında ciddi azalmalara neden olmakta ancak buna karşın filtrasyon süzöntüsünde adsorplanmayan yüzey aktif madde bulunmaktadır. Süzöntüde bulunan yüzey aktif maddeleri belirlemek amacıyla KOİ testi yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.11, Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'de özetlenmektedir. Genel olarak KOİ değeri filtrasyon süresince azalmaktadır. 40 dakikadan sonra ölçülen KOİ değerleri benzer olup dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. KOİ konsantrasyonunun zamanla azalmasının iki nedeni olabilir. Birincisi ilave edilen yüzey aktif maddenin beydellite adsorpsiyonu yavaştır. İkincisi ise yüzeydeki kekin oluşumu boyunca yüzey aktif maddenin adsorplanma dışında kekte birikimidir. Akı zaman grafiklerinden görüldüğü gibi

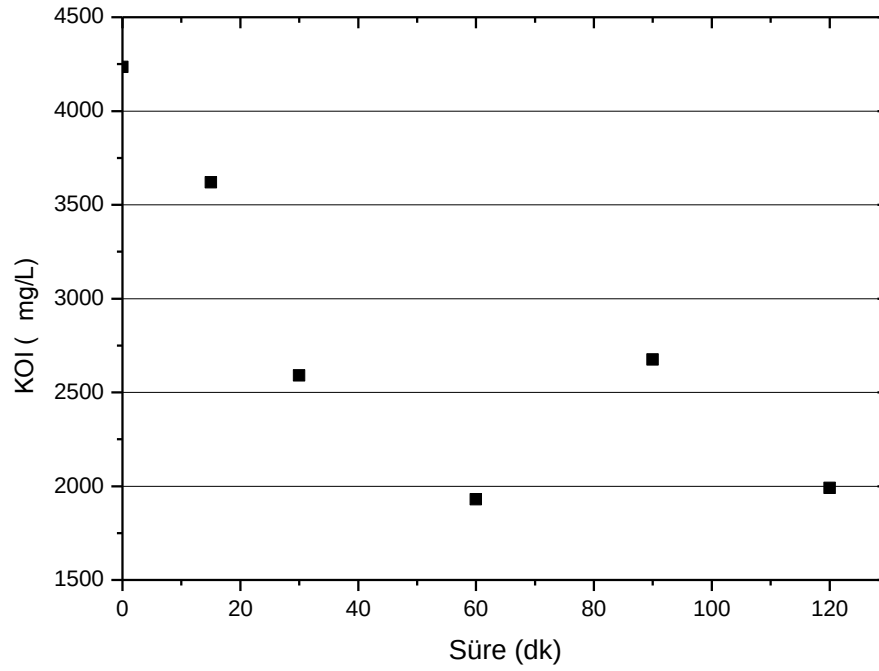
kek oluşumu ilk 30 dakikada büyük oranda tamamlanmaktadır. Denge KOİ konsantrasyonları 0.25, 1 ve 3 g/L yüzey aktif madde konsantrasyonlarında sırasıyla 750, 200 ve 2000 mg/L'dir. Kritik misel konsantrasyonu olan 1000 mg/L'de en düşük KOİ değeri bulunmuştur. Bunun nedeni düşük sayıda misellerin kek tabakasında tutulması olduğu düşünülmektedir.



Çizelge 4.11. Filtrasyon süresince KOİ değişimi (pH=5 100 mg bakır, 1.00 g beydellit, 0.25 g/L yüzey aktif madde)



Çizelge 4.12. Filtrasyon süresince KOİ değişimi (pH=5 100 mg bakır, 1.00 g beydellit, 1 g/L yüzey aktif madde)



Çizelge 4.13. Filtrasyon süresince KOİ değişimi (pH=5 100 mg bakır, 1.00 g beydellit, 3 g/L yüzey aktif madde)

Yüzey aktif madde kullanılarak yapılmış KOİ değerlerine bakıldığında da; pH=5, 100 mg/L Cu, 1 g/L beydellit, 0.25 g/L yüzey aktif madde kullanılarak hesaplanan KOİ değerleri 930 -1000 seviyelerinde, pH=5, 100 mg/L Cu, 1 g/L beydellit, 3 g/L yüzey aktif madde kullanılarak hesaplanan KOİ değerleri 4235-2670 seviyelerindedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmanın amacı, sulu çözeltiden bakır iyonlarının doğal bir kil olan beydellite adsorblanması ve beydellitin sudan çapraz akışlı mikrofiltrasyon ile uzaklaştırılmasıdır. Bakır iyonları normal şartlar altında gözenek boyutu büyük olduğundan mikrofiltrasyon prosesinde tutunamazlar. Bu nedenle çözelti içinde bir adsorbent ilave edilerek bakırın öncelikle bu adsorbente adsorblanması ve daha sonra adsorbantın mikrofiltrasyon ile sudan uzaklaştırılması yaygın olarak kullanılan hibrit bir sistemdir.

Bu çalışmada bakırın farklı pH (3-4-5) değerlerinde farklı beydellit konsantrasyonlarındaki giderimi incelenmiştir. Daha sonra bakır giderimini artırmak için anyonik bir yüzey aktif madde kullanılmıştır. Çalışmada filtrasyon akısı, bakır konsantrasyonu ve yüzey aktif madde ile yapılan deneylerde ayrıca KOİ zamana bağlı olarak incelenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- 1.) Sabit beydellit konsantrasyonunda değişen pH'ın akı değişimine etkisi nispeten daha azdır. pH 4 ile pH 5 arasında belirgin sistematik bir fark yokken pH 3 te elde edilen akılar biraz daha yüksek çıkmıştır. Akı ortalamalarından hesaplanan direnç değerlerine göre artan beydellite konsantrasyonuna karşılık membran kirlenmesinin arttığı gözlenmiştir. Yüzey aktif madde kullanımı arttıkça akı değeri düşmekte, buna bağlı

olarak direnç değeri artmaktadır. Bunun sebebi yüzey aktif maddenin daha sıkışık bir kek tabakası oluşturmastır.

- 2.) Bakır konsantrasyonun zamanla değışimine göre dengeye ilk 20 dakika içinde ulaştığı gözlenmiştir.
- 3.) Yeterli adsorbsiyon kapasitesinin sağlanması için yüksek miktarda beydellite ihtiyaç vardır. Asidin pH'larda bakır giderimi azalmıştır. Bunun nedeni bakır iyonlarının hidrojen iyonları ile yarışması sonucunda daha az adsorblanmasıdır.
- 4.) Bakır adsorbsiyonundaki artışın oluşan misellerin yüzeyindeki negatif yüklerle etkileşiminden kaynaklanması muhtemeldir. Kritik misel konsantrasyonu üzerinde ilave edilen yüzey aktif madde bakır giderimini artırmaktadır.
- 5.) Genel olarak KOİ değeri filtrasyon süresince azalmaktadır. 40 dakikadan sonra ölçülen KOİ değerleri benzer olup dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] B. Bigersson, O. Sterner, E. Zimerson, Chemie und Gesundheit “Eine verstärkte Einführung in die Toxikologie”, VCH Verlagsgesellschaft, 1988, ISBN 3-527-26455-8
- [2] Özge Kahvecioğlu, Güldem Kartal, Aybars Güven, Servet Timur Metallerin Çevresel Etkileri, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayınları, Sayı 136, 137, 138
- [3] Şeyma Atay, Burcu Özkaraova Güngör, Hülya Böke Özkoç
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, Toprak Kirliliği Kontrolunda Yıkama Teknolojilerinin Yeri ve Uygulanabilirliği, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji
- [4] Deniz Yurtsever, Analitik kalite Güvence ve Ağır Metaller, Tübitak, 2004
- [5] Doç.Dr. Mesut Başbüyük, Ağır Metal İçeren Atık Suların İleri Arıtımında Su mercimeği (Lemna SP.) Bitkisinin Kullanılması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007
- [6] Prof. Dr. E. Uz, Damla Sulama Sistemlerinde Kullanılan Filtreler, E.Ü. Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Bölümü.
- [7] Coşkun Aydınar, Hibrit Mikrofiltrasyon Proses İle Sulardan Nikel Gideriminde Akı Düşüşünün İstatistiksel Yöntemlerle İncelenmesi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı* Su Kirlenmesi Kontrolü Cilt:17, Sayı:1, 27-38, Mart 2007

- [8] Derya Y.Köseoğlu İmer, Seçil Bayar, Nadir Dizge, Ahmet Karagündüz, Bülent Keskinler, Sürekli Aktif Çamur ve Jet-Loop Sistemlerinde Mikrofiltrasyon Membranların Kirlenme Özelliklerinin İncelenmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, 2 – 3 Kasım 2009
- [9] John H. Duffus, Howard G.J. Worth, “Fundamental toxicology for chemists”, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services, 1996
- [10] Coşkun Aydınar, Orhan İnce, Hibrit Mikrofiltrasyon Proses İle Sulardan Nikel Gideriminde Akı Düşüşünün İstatistiksel Yöntemlerle İncelenmesi, İTÜ Dergisi, Su Kirlenmesi Kontrolü Cilt:17, Sayı:1, 27-38 Mart 2007
- [11] Akpınar, D., 1998, Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
- [12] Özge Kahvecioğlu, Güldem Kartal, Aybars Güben, Servet Timur, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metallerin Çevresel Etkileri
- [13] Strenberg, P.K.S, Dorn, R.W., 2002, Cadmium Removal Using *Cladophora* in Batch, Semi-batch and Flow Reactors. Bioresource Technology., 81: 249-255
- [14] Rautenbach, R., Mellis, R., Waste Water Treatment By A Combination Of Bioreactor And Nanofiltration. 95 (2), 171–188, 1994
- [15] Rautenbach, R., Linn, T., Eilers, L., 2000. Treatment Of Severely Contaminated Waste Water By A Combination Of RO, High Pressure
- [16] Reverse Osmosis And Nanofiltration Potential And Limits Of The Process, Journal of Membrane Science174 (2), 231–241.

- [17] Kaleli, B., Şahin, T., 2009, Atıksu Arıtma Tesisinizde Ek Kapasite ve Geri Kazanım Sorununun Çözümü: Membran Biyoreaktör (MBR), Tesisat Dergisi, 132-134, Nisan, 2009
- [18] Koyuncu, İ., Direct Filtration of Procion Dye Bath Wastewaters By Nanofiltration Membranes: Flux And Removal Characteristics, J. Chem. Technol. Biotechnol., 78: 1219–1224, 2003
- [19] Koyuncu, İ. ve Topacık, D., Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Membran Teknolojisi Uygulamaları ve Ekonomik Değerlendirme, SKKD, Cilt 12 sayı 2, 47-62, 2002
- [20] Koyuncu, İ. ve Topacık D., Sızıntı Sularının Membran Teknolojisi ile Arıtımı, Kent Yönetimi İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu, Çevre Yönetimi ve Kontrolü, 414-423, 1999.
- [21] Yigit, N., Membran Biyoreaktörü İle (MBR) Evsel Atıksu Arıtımı, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Isparta, 2007
- [22] Çapar, G., Yılmaz, L., Yetiş, U. Reclamation of Acid Dye Bath Wastewater: Effect of pH On Nanofiltration Performance, J. Membr. Sci. 2006, 281: 560–569.
- [23] Müge Akdağlı, Selin Taşyıcı, Elif Soyer, Esra Erdim, Mehmet Çakmakçı, Vedat Uyak, İsmail Koyuncu Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, Batık Membran Sistemleri ile İçme Suyu Arıtımı 2 – 3 Kasım 2009

- [24] Vedat Uyak Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Pervaporasyon Membran Tekniğinin Solvent Susuzlaştırmada Kullanılması, 2 – 3 Kasım 2009
- [25] İsmail Koyuncu, F. Yalcin, I. Ozturk, Water Science and Technology, 40 (1999) 241-248.
- [26] Cheryan, M. ve Mehala, M.A. 1986, Membrane Bioreactors, Chem. Tech. 676.
- [27] Coşkun Aydınar, Bülent Keskinler, Orhan İnce Hibrit Mikrofiltrasyon Prosesiyle Nikel Gideriminde Membran Kirlenmesi Ve Akı Azalması Mekanizmalarının Proses Değişkenleri Etkisi Altında Değerlendirilmesi, 2– 3 Kasım 2009 Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu
- [28] Niğmet Uzal, Levent Yılmaz, Ülkü Yetiş Boyama Atıksularının Membran Teknolojisi İle Geri Kazanımı, 2–3 Kasım 2009, Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü
- [29] Gökşen Çapar, Niğmet Uzal, Meltem Ünlü, Cihangir Varol, Levent Yılmaz, Ülkü Yetiş, Tekstil Endüstrisinde Membran Teknolojisi ile Proses Suyu Geri Kazanımı, 2– 3Kasım 2009, Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü
- [30] Vahdi Can Gürsoy ve Refah Özdemir, Metanojenik Fazdaki Katı Atık Depolama Sahası Sızıntı Sularının Açık Kanal Ters Ozmoz Membran Modülleri İle Arıtımı, 2–3 Kasım 2009, Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu

- [31] Ahmet abuk, Tamer Akar, Zeynep Kotluk, Samet Őařmaz, Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi Yıl: 2007 Cilt: 05 Sayı: 3 Sayfa: 1-7, Saccharomyces Cerevisiae Hücreleri ile Ağır Metal Giderimi ve Metal Toleransı
- [32] Burcu Kaleli, Yüksek Lisans Tezi, Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması, 2006
- [33] Mulder, M., 1996. Basic Principles of Membrane Technology. Enschede, The Netherlands, 564 p.
- [34] Samsunlu, A., 1999. evre Mhendisliği Kimyası. Sam-evre Teknolojileri Merkezi Yayını, İstanbul, 394s
- [35] Keskinler, G. Akay, Y.K. Bayhan, E. Erhan, Effect of Ionic Environment On The Crossflow Microfiltration Behaviour of Yeast Suspensions, Department of Chemical and Process Engineering, University of Newcastle, Newcastle-upon-Tyne, NE1 7RU UK Journal of Membrane Science 206, 2002, 351–360
- [36] G. Akay, E. Erhan, B. Keskinler, O.F. Algur Removal of Phenol From Wastewater Using Membrane-immobilized Enzymes Part II. Cross-flow Filtration Process Intensification and Innovation Centre, Department of Chemical and Process Engineering, Newcastle University, Newcastle Upon Tyne NE1 7RU, UK Journal of Membrane Science 206, 2002, 61–68
- [37] B. Keskinler, E. Yıldız, E. Erhan, M. Doğru, Y.K. Bayhan, G. Akay Crossflow Microfiltration of Low Concentration-nonliving Yeast Suspensions, Department of Environmental Engineering, Gebze Institute of Technology, Journal of Membrane Science 233, 2004, 59–69
- [38] M.Phil, Membrane Technology Chemical Engineering - M.H,V. Mulder. Membrane Separations. Kluwer Publications, 2009-2010

- [39] Şen, Z., 1995. Applied Hydrogeology for Scientists and Engineers CRC Press, Inc., 444 p., New York
- [40] Axtell, N.R., Steven P., Strenberg K., Claussen, K., 2003, Lead ve Nickel Removal Using Microspora and Limna Minör, Bioresource Technology, 89, :41-4

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gözde Seçkin

Doğum Yeri ve Yılı : Düzce - 1981

Yabancı Dili : İngilizce, Bulgarca

İlk ve Orta Öğretim : Düzce Atatürk İlk Öğretim Okulu – 1995

Lise Öğretimi : Sakarya Süper Lisesi - 1999

Lisans : Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü - 2004

Yüksek Lisans : Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü - 2010

Enstitü Adı : Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü

Program Adı : Çevre Mühendisliği

Çalışma Hayatı : 2004 yılında özel sektörde başladığı çalışma hayatına yurt dışında üst düzey yönetici olarak devam etmektedir.

