

**T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL İŞLEME ENDÜSTRİYEL ATIKSULARININ ARITILMASINDA
MEMBRAN PROSESLERİN KULLANILABİLİRLİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Berk KÖKER
(201392101028)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU-CEBECİ

**SİVAS
TEMMUZ 2016**

Berk KÖKER'in hazırladığı ve “**Metal İşleme Endüstriyel Atıksularının Arıtılmasında Membran Proseslerin Kullanılabilirliği**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU-CEBECİ**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU-CEBECİ**
Cumhuriyet Üniversitesi

Doç. Dr. Niğmet UZAL
Abdullah Gül Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İlknur ŞENTÜRK
Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCI

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-594 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Berk KÖKER, 2016



Aileme...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

13.07.2016

Berk KÖKER

TEŐEKKÜR

Çalıőma konusu ve kullanılan deney dűzeneklerinin saęlanmasında, projelendirilmesin, atıksuyun temin edilmesinde, bilgi ve tecrűbelerini paylaőan, yűksek lisans eęitimimde desteęini ve yardımlarını esirgemeyen danıőman hocam Prof. Dr. Meltem SARIOęLU-CEBECİ'ye,

Bu tez çalıőması sűresince bilgi ve deneyimleri ile yol gűsteren Erciyes őriversitesi Çevre Műhendislięi Bűlűmű'nden Doç. Dr. Nuray ATEŐ'e;

Bu tezin çalışmalarında kullanılan atıksuyun temini konusunda desteği sağlayan ilgili firma personeline;

Laboratuvar çalıőmalarım boyunca bana desteęini esirgemeyen arkadaşlarıma teőekkűr ederim.

Bu çalıőmanın bir kısmı, Tűrkiye Bilimsel ve Teknolojik Araőtırma Kurumu (TűBİTAK) tarafından saęlanan ekipmanlardan yararlanılarak gerçekteőtirilmiőtir.

ÖZET

METAL İŞLEME ENDÜSTRİYEL ATIKSULARININ ARITILMASINDA MEMBRAN PROSESLERİN KULLANILABİLİRLİĞİ

Berk KÖKER

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meltem Sarıoğlu-Cebeci

Temmuz 2016, 76 + xvii sayfa

Bu çalışmada, metal işleme endüstrilerinden kaynaklanan atık metal işleme sularının arıtımı hedeflenmiştir. Bu amaçla membran sistemleri kullanılmıştır. Öncelikli olarak atıksu karakterizasyonu yapılmış ve membran sistemine verilmeden önce, ön arıtım olarak bir kimyasal yumaklaştırma ve mikrofiltrasyon işlemlerinin uygulanmasının verimliliği değerlendirilmiştir. İki farklı koagülantın kullanıldığı kimyasal yumaklaştırma çalışmasından elde edilen sonuçlar, membran sisteminin ilk adımı olan mikrofiltrasyon (MF) membranlarının sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu iki ön arıtım şekli içerisinde en iyi performansı TM10 membranı sağlamıştır. TM10 membranı, %67,2 KOİ, %93,2 AKM, %98,6 Yağ, %53,9 TOK ve %99,3 bulanıklık giderimi sağlamıştır. Sadece KOİ parametresinde deşarj sınırlarının altına inilememiştir.

Ön arıtım sonrasında ortaya çıkan atıksu, üç farklı ultrafiltrasyon (UF) membrandan [GH ve GE (GE Osmonics) ve UE10 (Trisep)] geçirilmiştir. GE ve GH membranları birbirlerine yakın performans sergilemişlerdir. Fakat GH membranı, akı miktarının çok daha iyi olması nedeniyle tercih edilen membran olmuştur. GH membranında giderim verimleri %65,6 KOİ, %97 AKM, %32,6 EC ve %99,7 bulanıklıktır. Fakat UF çalışmasında da istenilen KOİ giderim oranına ulaşamamıştır.

Son olarak üç farklı nanofiltrasyon (NF) membranının [TS80 ve XN45 (Trisep) ve NF245 (DOW)] giderim verimine bakılmıştır. En iyi giderimi TS80 membranının

gerçekleştirdiği ve bu membranda %81,1 KOİ, %70,7 EC, %88,6 Bulanıklık, %81 Alkalinite giderimi sağlandığı belirlenmiştir. Toplamda %96,2'lik bir KOİ giderim verimine ulaşılmasına rağmen, deşarj standartlarına inilememiştir. Fakat yağ, bulanıklık, ZSF gibi parametrelerde deşarj sıkıntısı yaşanmamıştır.

Endüstrinin atıksuyunun arıtımında, ön arıtım olarak MF (TM10) membranı kullanılması ve ardından UF (GH) membranının uygulanmasının uygun olacağı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal işleme endüstrisi, Metal işleme suları, Membran prosesler, Koagölasyon, Yağ giderimi



ABSTRACT

TREATMENT OF METAL WORKING INDUSTRIAL WASTEWATERS BY USING MEMBRANE PROCESSES

Berk Köker

Master of Science Thesis

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Meltem Sarioglu-Cebeci

July 2016, 76 + xvii pages

The objective of this study is treatment of waste metalworking fluids of metalworking industry. For this purpose, membrane based systems used. Firstly, characterization of the wastewater was identified and before using membrane process, possibility of using coagulation and microfiltration (MF) as a pre-treatment were investigated. There were two different coagulants used in coagulation and results were compared to the microfiltration (MF) membranes to determinate the best alternative for pre-treatment. Best result for pre-treatment obtained with TM10 MF membrane. TM10 membrane provide 67.2% COD, 93.2% SS, 98.6% oil, 53.9% TOC and 99.3% turbidity removal.

After the pre-treatment, three different ultrafiltration (GE Osmonics GE, GH and Trisep UE10) membranes were tested. Retention performance of the GE and GH membranes was found similar to each other. Because of permeate flux of GH was superior to other membrane; GH membrane was selected as a best UF membrane. GH membrane provide 65.6% COD, 97% SS, 32.6% EC and 99.7% turbidity removal.

And lastly, three different nanofiltration (TS80 and XN45 by Trisep and NF245 by DOW) membranes were tested. Best retention performance provided by TS80 membrane and for this membrane 81.1% COD, 70.7% EC, 88.6% turbidity and 81% alkalinity removal were obtained. The total COD removal were not satisfied the industrial wastewater discharge limits. However oil, turbidity and toxicity bioassay parameters were suitable for discharge.

For treatment of waste metalworking fluids of metalworking industry, it is recommended to use TM10 MF membrane as a pre-treatment and after that GH UF membrane for removal of required parameters for discharge limits.

Keywords: Metalworking industry, Metalworking fluids, Membrane processes, Coagulation, Oil removal



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	viii
ABSTRACT	x
TABLolar DİZİNİ	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgi	1
1.2. Çalışmanın Amacı	2
2. METAL İŞLEME SULARI	3
2.1. Genel Bilgiler	3
2.2. Arıtım Alternatifleri	5
3. MEMBRAN TEKNOLOJİSİ	7
3.1. Genel Bilgi	7
3.2. Membran Morfolojisi	8
3.2.1. İzotropik membranlar	9
3.2.2. Anizotropik Membranlar.....	10
3.2.3. Seramik ve Metal Membranlar.....	11
3.3. Yürütücü Kuvvetler.....	11
3.4. Basınçla İşletilen Membran Prosesleri.....	13
3.4.1. Mikrofiltrasyon	16
3.4.2. Ultrafiltrasyon	17
3.4.3. Nanofiltrasyon.....	18
3.4.4. Ters Osmoz	19
3.5. Membran Modülleri	21
3.5.1. Tabaka-Çerçeve Modülleri.....	22
3.5.2. Spiral Sarımlı Modüller	22
3.5.3. Hollow Fiber Modüller	24
3.5.4. Tüp Şeklindeki Modüller	25
3.6. Membranların Tıkanması ve Temizlenmesi.....	28
4. LİTERATÜR TARAMASI	30
5. MATERYAL VE METOTLAR	33
5.1 Atıksu karakterizasyonu	33
5.2 Analiz Metotları	34
5.3 Deneysel Metotlar	34
5.3.1 Koagülasyon Deneyleri.....	34
5.3.2. Çapraz Akış Membran Deneyleri.....	34
5.4 Kullanılan Membranlar	39
6 METAL İŞLEME SULARININ ARITIMI	41
6.1 Ön arıtım	41
6.1.1 Kimyasal Yumaklaştırma.....	41
6.2.2. Ön Arıtım Olarak MF Membranların Kullanımı	45
6.2 Ultrafiltrasyon Çalışmaları.....	55
6.3 Nanofiltrasyon Çalışmaları.....	63

7. SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR	69
EKLER	72
Ek.1. MF Membranlarına ait SEM görüntüleri	72
Ek.1.1. JX.....	72
Ek.1.2. TM10	73
Ek.2. UF Membranlarına ait SEM görüntüleri	74
Ek.2.1. GH	74
Ek.3. NF Membranlarına ait SEM görüntüleri.....	75
Ek. 3.1. TS80	75
ÖZGEÇMİŞ	



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1	Atık MİS arıtım yolları	5
Tablo 2	Yürütücü kuvvetlerine göre membran proseslerinin sınıflandırılması	13
Tablo 3	Nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlar arasındaki reddetme karakteristiklerinin karşılaştırılması	21
Tablo 4	Membran modüllerinin seçiminde etken parametreler	27
Tablo 5	Metal işleme suyunun fiziksel ve kimyasal özellikleri	33
Tablo 6	Arıtmaya çalışılacak olan atıksuyun analiz değerleri	33
Tablo 7	Çalışmada kullanılan membranlar	40
Tablo 8	Ön arıtım olarak kimyasal koagülasyon uygulanmasında farklı koagülant ve dozlarının karşılaştırılması.....	42
Tablo 9	pH'a bağlı olarak 2 g/L FeCl ₂ ·4H ₂ O dozajında KOİ ve bulanıklık giderim verimleri	43
Tablo 10	Çökelme sürelerine bağlı olarak FeCl ₂ ·4H ₂ O koagülantı ile giderim verimleri	44
Tablo 11	Metal işleme sularının ön arıtımında kullanılacak yöntemin belirlenmesinde kimyasal yumaklaştırma ve MF membranlarının karşılaştırılması.....	54
Tablo 12	UF membranlarına ait giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	62
Tablo 13	Ham atıksuya göre giderim verimleri	68
Tablo 14	Kirlilik parametrelerinin deşarj standartları ile çeşitli çalışma kademelerinin çıkışlarındaki miktarlarının kıyaslanması.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1	Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi	9
Şekil 2	Çok katmanlı kompozit bir membranın SEM görüntüsü.....	11
Şekil 3	Bir membran tarafından ayrılmış iki fazlı bir sistemin sistematik gösterimi	14
Şekil 4	Bir sonlu membran konfigürasyonunun şematik gösterimi.....	14
Şekil 5	Bir çapraz akışlı membran konfigürasyonunun şematik gösterimi	15
Şekil 6	Kirleticilerin boyutuna bağlı olarak filtrasyon	16
Şekil 7	Moleküllerin porlu ve yoğun membranlardan transferi.....	20
Şekil 8	Tabaka-çerçeve modülünün şematik gösterimi ve endüstriyel bir tabaka-çerçeve modülü.....	22
Şekil 9	Spiral sarımlı membran modülünün gösterimi	23
Şekil 10	Spiral sarımlı membran modülünün üst kesitten gösterimi	24
Şekil 11	Hollow fiber membran modül konfigürasyonunun bir kesiti	25
Şekil 12	Tüp Şeklinde Membran Modülleri	26
Şekil 13	Tüp şeklindeki modüllerin şematik gösterimi	26
Şekil 14	Akı düşüşüne neden olan faktörlerin şematik gösterimi.....	28
Şekil 15	Deneylerde kullanılan membran hücre yapısı	35
Şekil 16	Konsantre modda işletilen membran sisteminin şematik gösterimi	37
Şekil 17	Tam geri devir modunda işletilen membran sisteminin şematik gösterimi	37
Şekil 18	Membran ünitesinin akış kalibrasyonu	38
Şekil 19	Çalışmada uygulanmış arıtım alternatiflerini içeren akım şeması.....	41
Şekil 20	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ koagülantının membran üzerinde oluşturduğu tortu	45
Şekil 21	JX (0,3 μm) membranında elde edilen basınca bağlı akı değerleri	46
Şekil 22	TM10 (0,2 μm) membranında elde edilen akı değerleri.....	47
Şekil 23	MF membranlarda basınca bağlı KOİ giderim verimleri	48
Şekil 24	MF membranlarda basınca bağlı AKM giderim verimleri.....	48
Şekil 25	MF membranlarda basınca bağlı TOK giderim verimleri	49
Şekil 26	MF membranlarda basınca bağlı bulanıklık giderim verimleri	49
Şekil 27	MF membranlarda basınca bağlı yağ/gres giderim verimleri.....	50
Şekil 28	İki yağ partikülünün sürfaktan yardımıyla birbirini itmesi	51
Şekil 29	Su içerisindeki yağ partiküllerinin fotomikrografi	51
Şekil 30	JX membranından elde edilen süzüntü yüzeyinde oluşan yağ birikintisi... ..	52
Şekil 31	JX membranından çıkan atıksuyun partikül boyutu analizi	53
Şekil 32	TM10 membranından çıkan atıksuyun partikül boyutu analizi.....	53
Şekil 33	UE10 membranına ait zamana bağlı akı değişimi	56
Şekil 34	GH membranına bağlı zamana göre akı değişimi.....	57
Şekil 35	GE membranına bağlı zamana göre akı değişimi	58
Şekil 36	UF membranlarına ait en yüksek akı değerlerinin karşılaştırılması	59
Şekil 37	UF membranlarda basınca bağlı KOİ giderim verimleri.....	59
Şekil 38	UF membranlarda basınca bağlı AKM giderim verimleri.....	60
Şekil 39	UF membranlarda basınca bağlı EC giderim verimleri.....	61

Şekil 40	UF membranlarda basınca bağlı bulanıklık giderim verimleri.....	61
Şekil 41	NF membranlarında zamana bağlı akı değişimi	63
Şekil 42	NF membranlarının KOİ giderim verimleri	64
Şekil 43	NF membranlarının EC giderim verimleri	65
Şekil 44	NF membranlarının bulanıklık giderim verimleri	65
Şekil 45	NF membranlarının Alkalinite giderim verimleri	66
Şekil 46	JX membranı yüzeyinin SEM mikrografları (20.000x ve 500x).....	72
Şekil 47	JX membranı kesitinin SEM mikrografları (5.000x ve 500x).....	72
Şekil 48	TM10 membranı yüzeyinin SEM mikrografları (20.000x ve 500x)	73
Şekil 49	TM10 membranı kesitinin SEM mikrografları (5.000x ve 500x)	73
Şekil 50	GH membranı yüzeyinin SEM mikrografları (10.000x ve 500x)	74
Şekil 51	GH membranı kesitinin SEM mikrografları (10.000x ve 500x).....	74
Şekil 52	TS80 membranı yüzeyinin SEM mikrografları (5.000x ve 500x).....	75
Şekil 53	TS80 membranı kesitinin SEM mikrografları (5.000x ve 500x).....	75



KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
Da	: Dalton
EC	: Elektriksel İletkenlik
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	: Mikrofiltrasyon
MİS	: Metal İşleme Suyu
mS	: Milisiemens
MWCO	: Molekül Ağırlığı Sınırı
NF	: Nanofiltrasyon
PBA	: Partikül Boyutu Analizi
PVDF	: Polivinilidenflorit
TO	: Ters Osmoz
TOK	: Toplam Organik Karbon
UF	: Ultrafiltrasyon
ZSF	: Zehirlilik Seyreltme Faktörü

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgi

Metal işleme endüstrisi, metaller üzerinde çalışarak parçalar veya büyük yapılar yaratma üzerine kurulu bir endüstridir. Metal işleme endüstrisinde birçok imalat prosesi bulunmaktadır. Kesme, biçim verme, tornalama, taşlama, delme, öğütme vb. mekanik işlemler bunlardan bir kaçıdır (Muszynski, 2005). Örneğin tornalama işleminde, bir tezgâh üzerinde dairesel hareket yapan bir metale, kesici takım ile şekil verilmektedir. Bu şekil verme işlemi sırasında, metal ile kesici takım arasında bir sürtünme gerçekleşmekte ve ısınma oluşmaktadır. Aynı zamanda talaş olarak adlandırılan kesilmiş metal parçalarının çalışma alanından uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Bu nedenle metal işleme suları (MİS) olarak adlandırılan, soğutma, yağlama ve tezgâhta oluşan talaşı süpürme işlemlerini gerçekleştiren araçlar kullanılmaktadır.

Bu soğutucu sıvıların başlıca görevleri; işlenecek parçanın ve kesici takımın soğutulması, kesici takımın ömrünü uzatmak, kesilecek yüzeyin kayganlığının artırılması, talaş kaldırma işleminde meydana gelen talaşların ve metal tozlarının işlem yüzeyinden uzaklaştırılması, işlenecek parçanın yüzeyinin işlem için optimize edilmesi, paslanmaya karşı parçanın korunması olarak verilmektedir (Anonim, 2012).

Metal işleme suları yüksek alkalinite içeren, yüksek sıcaklıklara maruz kalan, kompleks sıvılardır. Kullanım sonrası oluşan atık metal işleme suları da bu nedenlerden dolayı ciddi çevre sorunlarına yol açabilmektedir (Gast, 2003; Christina, 2004). Canlılarda bazı kanser türlerine, akciğer sorunlarına, deri hastalıklarına neden olduğu bilinmektedir (Whittaker, 1997).

Bu nedenle metal işleme atıksuları önem arz etmektedir. Avrupa Birliği, metal işleme suyu üretici ve tedarikçilerinden hem ekolojik olarak kabul edilebilir hem de kullanılması güvenli olan metal işleme suları üretmelerini ve kullanmalarını şart koşmaktadır. Metal işleme sularında, azaltılması istenen temel kirleticiler, azot oksitler (NO_x), sülfür dioksit (SO_2), hidroklorik asit (HCl) ve ağır metallerdir (Cheng, 2005).

1.2. Çalışmanın Amacı

Metal işleme suları, içeriklerinin kompleks oluşu nedeniyle arıtılması ve bertarafı oldukça zor atıklar oluşturmaktadırlar (Cheng, 2005). Türkiye’de, Metal işleme endüstrilerinin deşarj limitleri Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde tanımlıdır. Çalışmada bir ön arıtımın ardından ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF) membranları ile atıksuyu deşarj edilebilecek düzeye getirmek amaçlanmaktadır.

1.3. Çalışmanın Kapsamı

Çalışmada, metal işleme sularını arıtmak amacıyla en uygun yöntemi belirlemek amaçlanmaktadır. Öncelikle bir metal işleme tesisinden alınan atık metal işleme suyunun karakterizasyonu yapılmıştır. Atıksuyun kimyasal ve fiziksel özellikleri, kullanılan metal işleme sularının bilgilerinden derlenmiş; KOİ, pH, AKM, bulanıklık, yağ/gres, TOK ve BOİ parametreleri bazında incelenmiştir. Ardından atıksuya farklı koagülantlarla kimyasal yumaklaştırma uygulanmış ve en iyi koagülant türü belirlenmiştir. Daha sonra ham atıksu MF membranlarından geçirilmiştir ve en iyi MF membran belirlenmiştir. Koagülasyon ve MF membranları arasında karşılaştırma yapılmış ve ham atıksuya ön arıtım olarak hangisinin uygulanacağına karar verilmiştir.

İkinci aşamada, ön arıtmadan geçen atıksuyu deşarj kriterlerine indirmek amacıyla UF ve sonrasında da NF membranları uygulanmıştır. Seçilen membran türleri arasında arıtıma en uygun UF ve NF membranları belirlenmiştir. Bu amaçla atıksu giriş ve çıkışlarında KOİ, AKM, bulanıklık, pH, alkalinite, EC, PBA ve yağ/gres parametrelerine bakılmıştır. En iyi membranların seçiminde yukarıdaki parametrelerdeki giderim verimleri ve membranların akı miktarları göz önüne alınmıştır.

Çalışmada kullanılan tüm MF, UF ve NF membranları çapraz akışlı membran sisteminde kullanılmıştır.

2. METAL İŞLEME SULARI

2.1. Genel Bilgiler

Metal işleme suları (MİS), otomobil parçaları üreten endüstriler ve benzeri endüstrilerde, soğutma ve yağlama amacıyla kullanılan sıvılardır. MİS'ler, Antik Mısır zamanından beri yağlama ve soğutma amaçlı sıvıların kullanıldığı bilinmektedir. Fakat sanayi devrimiyle birlikte, metal işleme sularının formülasyonu ve çalışma mekaniğinin araştırılması ve belirlenmesi üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Cheng, 2005).

Metal işleme sularının endüstride kesin olarak kabul edilen bir tanımı bulunmamaktadır. Sıvı, katı veya gaz halinde bulunabilseler de günümüzde tamamına yakını sıvı fazdadır (Anonim, 2001).

Metal işleme suları kesme, biçim verme, tornalama, taşlama, delme, öğütme vb. mekanik işlemlerde kullanılmaktadır (Muszynski, 2007). Soğutma ve yağlama işlemlerinin yanında, tezgâhlarda oluşan metal talaşlarının süpürülmesini de sağlamaktadırlar (Hu, 2002). Aynı zamanda aletleri korozyondan korumaya ve sürtünmeyi azaltması nedeniyle ortaya çıkan ürünün genel kalitesini arttırmaya yaramaktadır (Hilal, 2004a).

Metal işleme suları farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Hilal, 2004a'ya göre sentetik, yarı-sentetik veya biyo-çözünür şekilde, büyük ölçüde suda çözünür ve yağ bazlıdır. Sentetik MİS'ler, suda çözünür bileşenler içerirken, yarı sentetik MİS'ler, stabilize edilmiş yağ/su emülsiyonları şeklindedir. Sonuç olarak emülsiyon, serbest ve emülsiyeye olmuş yağlardan, sürfaktanlardan ve birçok ek maddeden (topaklanma önleyiciler, bakterisitler, paslanma inhibitörleri ve boyalar) oluşmaktadır. Bu organik bileşenlerin bazıları suda iyi şekilde çözülmüş haldedir. Cheng (2005)'e göre ise iki ana MİS tipi bulunmaktadır. Bunlar yağ bazlı ve su bazlı MİS'lerdir. Yağ bazlı MİS'ler, kendi içlerinde iki kategoriye ayrılıp, saf yağlar ve çözünür yağlar olarak adlandırılırlar. Su bazlı MİS'ler ise sentetik ve yarı sentetik olarak ayrılır. 90'lı yıllarda metal işleme endüstrisi üzerine uygulanan yaptırımların artması ile yağ bazlı MİS'lerden su bazlı MİS'lere bir geçiş gerçekleşmiştir (Kim, 1992).

Bir diğer sınıflandırma şu şekilde yapılmıştır: temel olarak dđrt farklı metal işleme suyu bulunmaktadır. Bunlar petrol iğeriğine gđre sıralanır. %100 petrol bazlı yağ iğeriğine sahip seyreltilmemiş yağlı MİS'ler, %50-90 arası petrol bazlı yağ içeren suda çözünmüş yağlı MİS'ler, %2-50 arası petrol bazlı yağ içeren yarı sentetik MİS'ler ve %0 petrol bazlı yağ içeren sentetik MİS'ler. Petrol bazlı yağ iğeri arttıkça sđrtünme engelleyici amacıyla, azaldıkça soğutma amacıyla kullanım miktarı artmaktadır (SGRWMF, 1996).

Metal işleme suları, zamanla yabancı yağlar ve parçacıklarla karışıp kirlendiğinden, sahip olması gereken özelliklerini kaybederler. Aynı zamanda iğeriklerindeki organik bileşenler nedeniyle de mikrobiyal saldırılara karşı hassastırlar. Bu nedenle üreticiler, ürünlerinin uzun çalışma sürelerine sahip olması amacıyla bu sular iğerisine biyosit eklemektedir. Özellikle yağ bazlı MİS'lerde biyolojik bozulma yaşanmaktadır ve gerçekleştiğinde MİS'in uzaklaştırılması ve yenilenmesi gereklidir. Diğer taraftan su bazlı sentetik MİS'ler, suda çözünen organik ve inorganik tuzlardan meydana gelmektedir. Bu nedenle biyolojik olarak çok daha kararlıdır ve kullanım ömürleri fazladır (Anonim, 2012).

Metal işleme suları, yüksek alkalinite içeren (genellikle pH 9-11 aralığındadır) ve kullanıldığı sırada aşırı sıcaklıklara maruz kalan bir sıvıdır (Gast, 2003). Metal işleme suları, ortaya çıkan atıkların iğeriğinin kompleksliği nedeniyle, bertarafı güç atıklar oluşturmaktadır (Cheng, 2005). Doğaya verilmesi durumunda büyük ekolojik problemlere yol açabilmektedir. Aynı zamanda farklı endüstrilerden arıtılmak için toplanması durumunda bir tankta birleştirilmekte ve bu da arıtma problemlerini katlayarak arttırmaktadır (Hu, 2004). Bunlarla beraber çalışanların sağlığına da etki edebilmektedir (Whittaker, 1997).

2.2. Arıtım Alternatifleri

Kullanılmış metal işleme sularının arıtımı kimyasal, fiziksel ve biyolojik metotlarla gerçekleştirilebilmektedir. 90'ların başında kullanılan metot, kimyasal ve fiziksel proseslerdir ki bunlar alümin, sodyum alüminat gibi kimyasalların veya polimerlerin ilavesi, UF ve evaporasyon prosesleridir. Çok az biyolojik arıtma uygulanması bulunmakla beraber bu konuda araştırmalar devam etmektedir (Cheng, 2005). Birçok MİS arıtma sistemi var olmasına rağmen, bunlar yağ bazlı MİS'leri gidermek için tasarlandıklarından, günümüzdeki MİS formülasyonlarını arıtamayacak düzeydedirler (Cheng, 2005).

Atık MİS giderim tesisleri genellikle akı düzenleme, serbest yağın gravite ile ayrılması, kimyasal emülsiyon kırma, flokülasyon, çözünmüş hava flotasyonu ve filtrasyon sistemlerini içermektedir. Fakat yağ giderimi, sentetik ve yarı sentetik MİS'lerin yağ bazlı olanların yerine kullanılmaya başlamasından beri kısmen daha az önem arz etmeye başlamıştır. Organik madde giderimi MİS gideriminde önemlidir. Her ne kadar biyolojik arıtım en ekonomik yöntem olarak kabul ediliyor olsa da farklı yaklaşımlar da bulunmaktadır. Tablo 1'de, atık MİS'lerin arıtımında kullanılan metotlar verilmiştir (Cheng, 2005).

Tablo 1 Atık MİS arıtım yolları (Cheng, 2005)

Fiziksel Metotlar	Kimyasal Metotlar	Biyolojik Metotlar	Kombine Metotlar
Evaporasyon	İnorganik kimyasallar	Aerobik aktif karbon	Aktif Çamur prosesine ek olarak ultrafiltrasyon membranları
Mikrofiltrasyon	Katyonic/anyonik organik bileşenler	Anaerobik aktif karbon	
Ultrafiltrasyon	Hidrotermal adsorpsiyon	Aerobik kum yatakları	
Nanofiltrasyon		Anaerobik granül aktif karbon	
Ters Osmoz Adsorpsiyon			

Ülkemizde izlenen arıtma prosedürü genellikle emülsiyonun parçalanmasıdır. Asit veya tuz ilavesi ile kimyasal mukavemeti çözmek, fiziksel işlemlerde ise iki fazı birbirinden mekanik olarak ayırmak esastır. Fakat kimyasal işlemler, oluşan çamur nedeniyle atığın artmasına sebep olmaktadır ve sadece bazı emülsiyonlar için uygundur. Destilasyon, işletmede ekonomik enerji kaynakları olması halinde kullanılabilir. Proses, zor bölünen emülsiyonlar için de uygundur. Emülsiyeye edilmiş yağın ayırımında, 70'lerden bu yana çözünmüş hava flotasyonu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu proseste, öncelikle yağ partikülleri bir koagülant ile flok haline getirilir ve suya verilen hava baloncukları (ortalama baloncuk çapı 50 µm) bu flok yapılarına yapışarak su yüzeyine ilerlemesi sağlanarak yüzeyden sıyrılır (Suzuki, 2005; Bensadok, 2007). Membran bazlı prosesler, özellikle de ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz kullanımı ile kanalizasyona deşarj edilebilir atıksu eldesi mümkün olabilmektedir (Anonim, 2012).

3. MEMBRAN TEKNOLOJİSİ

3.1. Genel Bilgi

Membranların geçmişi 18.yy'a kadar uzanmaktadır. 1748 yılında A. Nollet, suyun bir diyaframdan geçişi için osmoz ismini kullanmıştır. 19.yy'da herhangi bir endüstriyel ve ticari kullanımı olmamıştır. Sadece fiziksel/kimyasal teorilerin geliştirilmesinde bir laboratuvar aracı olarak kullanılmıştır (Baker, 2004).

20.yy'da ilk membran araştırmacıları hayvan barsağı, mesanesi gibi birçok madde ile testler yapmış ve kolay elde edilebilen nitroselüloz membranlar üretilmeye başlanmıştır. 1930'larda ilk ticari membranlar üretilmeye ve 2. Dünya Savaşı sonlarına doğru ilk ciddi uygulama alanı olan içme suyu testlerinde kullanılmaya başlanmıştır. 1960'lı yıllarda yüksek akıllı, hatasız, anizotrop ters osmoz membranlar üretebilen teknikler geliştirilmiş ve ters osmoz membranları, sulardaki tuzluluğu gidermek için potansiyel bir metot haline gelirken, UF ve NF teknolojilerinin de gelişmesini sağlamıştır (Baker, 2004).

Membran prosesler, son yıllarda su ve atıksu arıtımında kullanılan ve gitgide artan öneme sahip teknolojilerdir. Membran prosesinin mantığı, büyüklüklerine bağlı olarak sıvı içerisindeki partiküllerin bir bariyerden geçirilip sıvıdan ayrılmasıdır. Proseste membran, iki fazı birbirinden fiziksel olarak ayıran bir faz konumundadır ve kütle değişimini kontrol eder. Bileşenlerden birisinin geçmesine izin verirken, diğerine izin vermez. Böylece fazlardan biri membranın geçişine izin verdiği bileşence zenginleşirken, diğer fazda gitgide azalır (Kitiş, 2009).

Membran teknolojisinin en büyük avantajı, kimyasallara ihtiyaç duymaması ve kararlı bir çıkış suyu elde edilebilmesidir. Membran prosesleri, çevre mühendisliğinde, yüzey sularından içilebilir suların üretimi, temiz endüstriyel çıkış suları, değerli bileşenlerin geri kazanımı gibi geniş çapta uygulama alanlarına sahiptir (Uzal, 2007). Ayrıca diyaliz, ilaç ve medikal ürünlerinin, bira, şarap ve meşrubatların sterilizasyonu, peynir kazein, peyniraltı suyu ve süttten protein moleküllerinin konsantre edilmesi, değerli bileşenlerin geri kazanılması gibi amaçlarla kimya, eczacılık, gıda, kâğıt, tekstil vb. endüstrilerde kullanım alanları da bulunmaktadır (Kitiş, 2009).

Geleneksel arıtma yöntemlerine kıyasla membran sistemleri birçok avantaj sunmaktadır. Membran sistemlerinin yüksek kalitede çıkış suyu elde edilme, dezenfektan ihtiyacını azaltma, daha az yer kaplama, kolay kontrol, otomasyon ve bakım sunma ve daha az çamur üretimi gibi avantajları bulunmaktadır (Ateş, 2008).

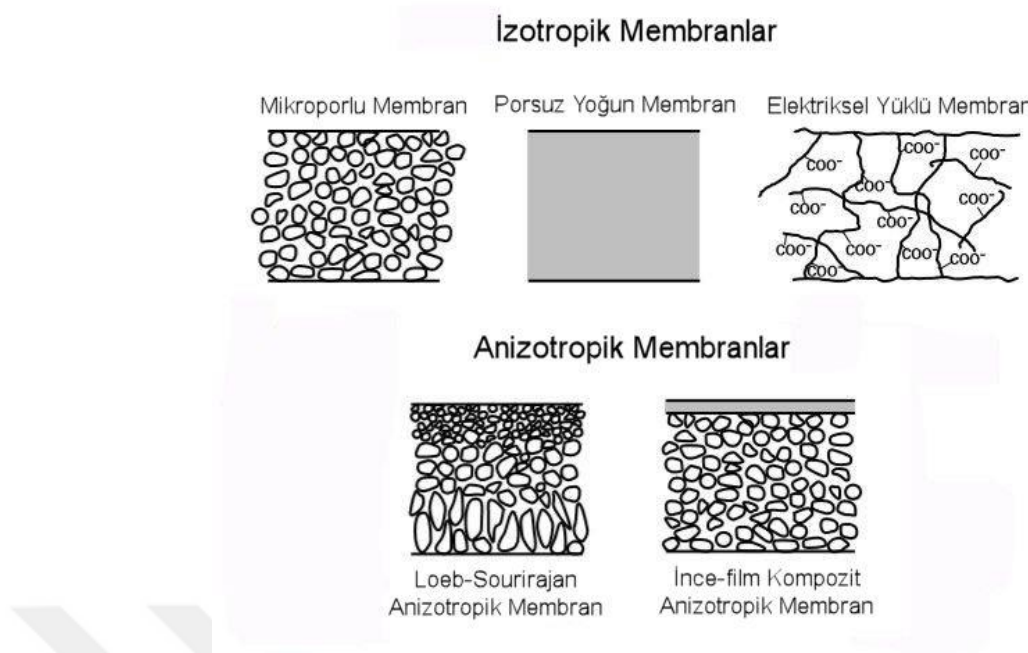
Bunun yanında en büyük dezavantajı maliyettir. Geleneksel su arıtma prosesleri ile birlikte kullanımı, çok nadir olarak güvenilir, ekonomik ve yüksek kalitede su sunmaktadır. Bir diğer dezavantaj ise, uzun vadedeki güvenilirliğinin birçok uygulamada kanıtlanmamış olmasıdır. Ayrıca tıkanma problemlerine karşı ön arıtıma ihtiyaç duyabilmektedirler (Uzal, 2007).

Su ve atıksu arıtımında birçok membran materyali kullanılabilir. Hem organik polimerlerle hem de inorganik materyallerle, ihtiyaç duyulan uygulama alanlarına göre istenilen pH ve sıcaklık aralıklarına uygun bir şekilde üretilmektedir. İdeal membran, yüksek süzüntü akısına sahip, iyi kirletici reddetme özelliklerinde, uzun ömürlü, yüksek kimyasal dayanımlı ve düşük maliyetli olmalıdır (Uzal, 2007).

Bu bölümde membran morfolojisi, basınçla işletilen membran tipleri ve membran modüllerine değinilecektir. Özellikle basınçla işletilen sistemlere ağırlık verilmesinin amacı, yapılan çalışmada, basınçla işletilen tekniklerin kullanılmasından ileri gelmektedir.

3.2. Membran Morfolojisi

Membran, iki fazı birbirinden ayırıp, temasta bulunduğu bileşenlerin geçişini ayarlayan bir arayüzdür. Bu arayüz, tamamen uniform bir kompozisyona ve yapıya sahip, yani moleküler olarak homojen olabileceği gibi; delikler veya porlara sahip bir veya birden fazla katmanı olan kimyasal ve fiziksel olarak heterojen yapıda da olabilmektedir (Baker, 2004). Morfolojilerine göre başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1 Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi (Baker, 2004).

3.2.1. İzotropik membranlar

Mikroporlu membranlar

Delikli yapıdan bahsedildiğinde akla filtreler gelmektedir. Fakat genel kanı, filtrelerin çözelti içerisindeki 1-10 μm arası partiküllerden daha büyüklerini uzaklaştırdığı yönündedir. Bu noktada morfolojik açıdan farkı ortaya çıkmaktadır. Porlu membranlar, 0,01-10 μm çaplara sahip çok küçük porlardan oluşmaktadır. Bu membranlarda çözülmüş maddenin tutulması molekül büyüklüğü ve por büyüklüğü dağılımı ile ilişkilidir. Sahip olduğu en büyük pordan daha büyük çapa sahip bir partikül tamamen reddedilecektir. MF, UF ve NF membran türleri bu grup içerisinde gösterilebilir (Baker, 2004).

Porsuz, yoğun membranlar

Porsuz, yoğun membranlar, partiküllerin yoğun bir film tabakasından, basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel farkı gibi bir itici güç ile geçirilmesi olayıdır. Çeşitli bileşenlerin ayrılması, bileşenlerin kendi göreceli transfer oranları ile ilgilidir ve bu oran bileşenin membran materyali içerisinde çözünebilirliği ve yayılma gücü ile alakalıdır. Yani membran, içerisinden geçmek isteyen bileşen ile aynı

büyükte moleküllere sahipse ve bu bileşenin membran içerisindeki çözünürlük farkı çok büyük ise, geçişine izin vermektedir. Çoğu gaz ayırma ve ters osmoz membranı bu tip membranlara örnektir. Pratik uygulamalarda kullanımı, düşük akıları nedeniyle izotropik mikroporlu membranlara göre sınırlıdır (Baker, 2004).

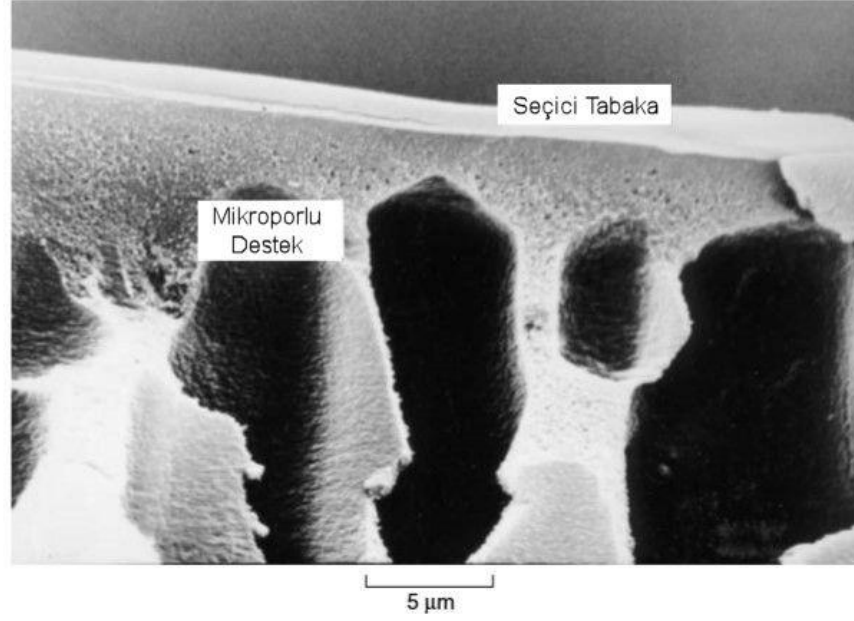
Elektriksel yüklü membranlar

Elektriksel olarak yüklü membranlar, yoğun veya mikroporlu olabilir fakat genellikle duvarları pozitif veya negatif olarak yüklü iyonlardan oluşan porlu yapıda olurlar. Pozitif iyonlarla yüklenmiş olan membranlar, anyonları buldukları sıvı ortamdan ayırdıklarından, anyon değişim membranı olarak adlandırılırlar. Benzer şekilde, negatif iyonlarla yüklenmiş olan membranlar katyon değişim membranı olarak adlandırılırlar. Bu membranlarda ayırma işlemi, porlardan ziyade, sabitlenmiş iyonlarla aynı yükteki su içerisindeki iyonların birbirlerini itmesine bağlıdır. Ayırma verimi, çözeltideki iyon konsantrasyonuna ve yüküne bağlıdır (Baker, 2004).

3.2.2. Anizotropik Membranlar

Anizotropik membranlar, çok ince bir yüzey tabakası ve bu tabakaya destek veren kalın bir tabakadan oluşan, porlu yapıda membranlardır. Yüzey tabakası ve destek tabakası, tek bir aşamada veya farklı aşamalarda oluşturulabilirler. Genellikle tabakalar farklı materyallerden yapılırlar. Bu membranlarda ayırma özellikleri ve hızı tamamen yüzey tabakasının karakterine bağlıdır. Destek tabakası sadece mekanik dayanıklılık içindir. Anizotropik membranlar, sağladıkları yüksek süzüntü miktarları nedeniyle, neredeyse tüm ticari uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Baker, 2004).

Çok katmanlı kompozit bir membranın SEM görüntüsü Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2 Çok katmanlı kompozit bir membranın SEM görüntüsü (Courtesy of Membrane Technology and Research, Inc.).

3.2.3. Seramik ve Metal Membranlar

Ticari olarak üretilen ve kullanılan membranlar ağırlıklı olarak polimer bazlıdır. Fakat gelişen teknoloji ile birlikte, geleneksel olarak kullanılanların dışında yeni materyallerin membran üretiminde kullanılması artmıştır. Seramik membranlar, porlu yapıya sahiptir ve yüksek termal ve solvent direnci gerektiren ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Yoğun metal membranlar (palladium membranlar) ise hidrojeni gaz karışımlarından ayırmada kullanılmaktadır (Baker, 2004).

3.3. Yürütücü Kuvvetler

Membran proseslerde birçok kuvvet yürütücü kuvvet olarak kullanılabilir. Bunlar osmoz, basınç, konsantrasyon farkı, termal fark ve elektriksel fark olabilir. Çoğu membran prosesinde yürütücü kuvvet, membranın iki tarafı arasındaki basınç farkı veya konsantrasyon farkıdır.

Osmoz, iki farklı konsantrasyondaki solüsyonun yarı geçirgen bir membran ile ayrılması durumunda, daha az yoğunlukta olanın solventinin, daha fazla yoğun olan tarafa osmotik basınçlar dengeleninceye kadar geçmesi olayıdır.

Doğada bileşenler rastgele bir şekilde yüksek kimyasal potansiyelden düşük kimyasal potansiyele doğru yayılım gösterir. Gaz ayrımı, pervaporasyon, diyaliz, difüzyon diyalizi vd. konsantrasyon farkını yürütücü kuvvet olarak kullanan proseslerdir. Bu işlemlerde sentetik katı (polimer veya seramik) veya likit membranlar kullanılmaktadır (Mulder, 1997).

Bir diğer yürütücü kuvvet, elektriksel potansiyel farkıdır. Bu uygulamada, yürütücü kuvvet sadece yüklü partiküller veya moleküller üzerine etkilidir ve bunların membrandan geçişini sağlar. Eğer bir elektriksel potansiyel farkı tuzlu bir solüsyona uygulanırsa, pozitif iyonlar, negatif elektrotta (katot), negatif iyonlar da pozitif elektrot (anot)'a doğru hareket eder. Böylece yüklü partiküller, yüksüz moleküllerden ayrılmış olur. Elektrodializ, membran elektroliz ve yakıt hücreleri iyonik membranların kullanıldığı konseptlerdir (Mulder, 1997).

Termal fark, farklı sıcaklıklardaki iki faz arasında, yüksek sıcaklık tarafından düşük sıcaklık tarafına bir ısı akımı oluşması esasına dayanmaktadır. Isı akımı beraberinde bir kütle akımını da oluşturmaktadır ve bu duruma termo-osmoz veya termo-difüzyon denmektedir. Ayrıca membran distilasyonu da bu durumun gerçekleştiği bir diğer membran yöntemidir ve buhar basıncı farkından yararlanır (Mulder, 1997).

Bu bölümde belirtilen yürütücü kuvvetlerin kullanıldığı prosesler Tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 2 Yürütücü kuvvetlerine göre membran proseslerinin sınıflandırılması
(Mulder, 1997)

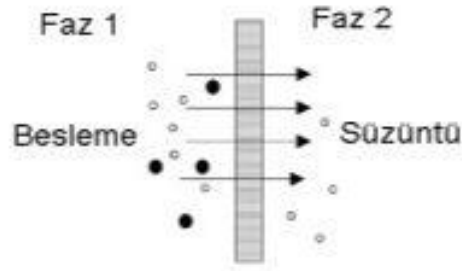
Basınç Farkı	Konsantrasyon Farkı	Termal Fark	Elektriksel Potansiyel Farkı
Mikrofiltrasyon	Pervaporasyon	Termo-osmoz	Elektrodiyaliz
Ultrafiltrasyon	Gaz ayrımı	Membran distilasyonu	Elektro-osmoz
Nanofiltrasyon	Diyaliz		Membran elektrolizi
Ters Osmoz Piezodiyaliz	Difüzyon diyalizi		

3.4. Basınçla İşletilen Membran Prosesleri

Basınçla yürütülen birçok membran sistemi, konsantre eldesi ve safsızlaştırma amacıyla kullanılmaktadır. İki faz arasındaki membran, por boyutunun izin verdiği büyüklüklerdeki tüm molekülleri geçirmektedir. Solvent (ki genellikle sudur), basınç ile membrandan geçer. Partiküller ve çözünmüş bileşenler, büyüklükleri, şekilleri ve yükleri gibi özelliklerine bağlı olarak kısmen geçer. Fakat por büyüklüğünden daha büyük bir partikül membrandan geçemez.

Su ve atıksu arıtımında yürütücü güç genellikle basınç farkıdır. Tez çalışmasında basınçla işletilen bir membran prosesi kullanılacağından, bu tezde basınç ile çalışan membran proseslerine değinilecektir.

Membran mekanizmasının spesifik bir gösterimi Şekil 3'te verilmiştir. Faz 1 genellikle besleme (feed), faz 2 ise süzüntü (permeate) olarak düşünülür (Ersöz, 2010).



Şekil 3 Bir membran tarafından ayrılmış iki fazlı bir sistemin sistematik gösterimi (Ersöz, 2010).

Basınç sürücülü membran prosesleri sonlu ve çapraz akışlı olmak üzere iki farklı şekilde işletilirler. Sonlu membran filtre konfigürasyonunda, besleme akımı, membrana dik olarak temas eder. Besleme suyu membrandan geri çevrilmez. Fakat membran yüzeyinde kirlenme daha çabuk oluşur. Bir sonlu membran konfigürasyonunun şematik gösterimi Şekil 4’te verilmiştir.



Şekil 4 Bir sonlu membran konfigürasyonunun şematik gösterimi (Brainerd, 2001).

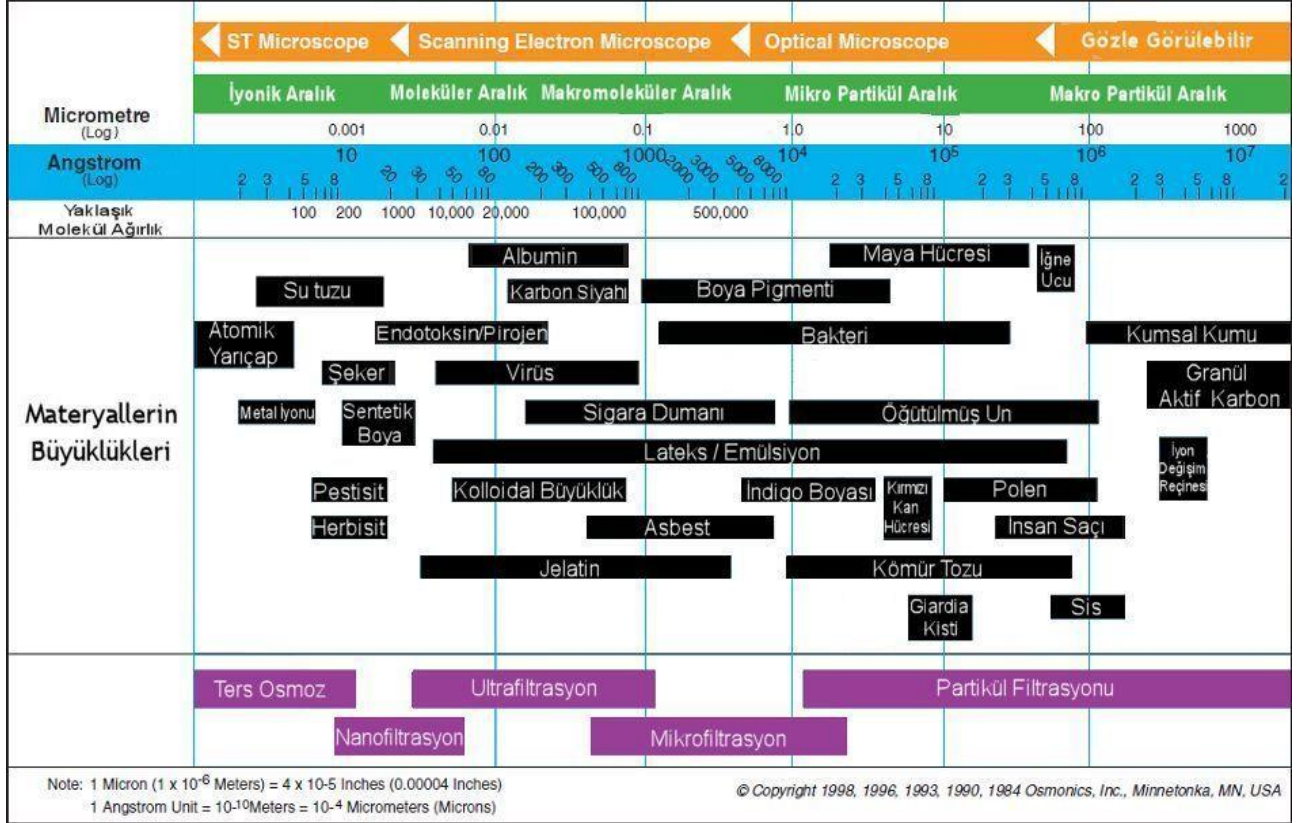
Diğer işletme konfigürasyonu çapraz akıştır. Bu konfigürasyonda besleme akımı membran yüzeyine paralel olarak ilerler. Membranın bulunduğu ortamda oluşan basınç ile geçebildiği kadarı membrandan geçer. Kalan kısım membran yüzeyine

paralel hareketine devam ederek sistemden çıkar. Bu konfigürasyonda, besleme suyu basınç altında membrandan geri çevrildiği ve bu sırada da bir süpürme işlevi gösterdiği için membran yüzeyinde kirlilik birikmesi daha az yaşanmaktadır. Bir çapraz akışlı membran konfigürasyonunun şematik gösterimi Şekil 5'te verilmiştir.



Basınçla işletilen dört tip membran vardır. Bunlar mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO)'tur. Bu dört tip membran, birbirine benzer şekilde çalışırlar fakat por büyüklüğü, ayırma mekanizması ve ayrılması hedeflenen materyale göre farklı karakteristik özellikleri bulunmaktadır. Mikrofiltrasyon, bulanıklığı (partikül ve bakteri) giderebilirken, çözülmüş bileşenleri gideremez. Ultrafiltrasyon organik maddeleri kısmen ve virüsleri ise molekül ağırlığı sınırına (MWCO) göre ayırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları, organik maddeleri ve sertliği neredeyse tamamıyla ayırabilmektedir. Ters osmoz membranlar ise sudan tuzları, doğal ve sentetik organik maddeleri ve inorganik maddeleri ayırmada kullanılmaktadır. Mikrofiltrasyondan ters osmoza gidildikçe, membranın por boyutu küçülmekte, partikül ve moleküllerin sudan ayırım hızı azalmaktadır. Bu, membranın kütle transferine karşı gösterdiği direncin arttığını ve eşdeğer bir süzüntü elde etmek için gerekli basıncın artması gerektiğini göstermektedir (Uzal, 2007; Ateş, 2008).

Fakat tüm bu prosesler arasında keskin sınırlar bulunmamaktadır. Basınçla işletilen membran proseslerinde kirletici boyutuna bağlı olarak filtrasyon aralığı Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6 Kirlenmelerin boyutuna bağlı olarak filtrasyon.¹

3.4.1. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon, 0,05-10 µm arasındaki askıda partikülleri ayırmak için kullanılan filtreleme prosesleri için kullanılan bir terimdir. Genellikle geleneksel kaba filtreler ile ultrafiltrasyon membranlar arasında bir yerdedir. Organik polimerlerden, inorganik seramik, metal ve camlara kadar birçok materyalle hazırlanabilmektedirler. Polimerik membranların üretimi ve dolayısı ile kullanımı yaygındır, fakat üstün kimyasal ve

¹ <http://www.sswm.info/content/membrane-filtration> Gör: 02/07/2016

termal dayanıklılıkları nedeniyle inorganik membranlara talep gün geçtikçe artmaktadır. Tipik çalışma basınçları 0,1-2 bar arasındadır (Uzal, 2007; Mulder, 1997).

Mikrofiltrasyon membranların doğuşu, 1920'li yıllarda nitroselüloz membranların geliştirilmesine dayanmaktadır. İlk ciddi anlamda uygulaması, İkinci Dünya Savaşı sırasında Alman Ordusunun içme sularının kirlenme durumunu belirlemek için suyu membrandan süzüp bakteri kolonilerini membran üzerinde büyütüp, mikroskopta görüntüleme ve sayım yapılması şeklinde olmuştur. 1960'lı yılların ortalarına kadar, laboratuvar ve küçük ölçekli endüstriyel uygulamaları olmuştur. 1970'den sonra tabaka şeklindeki membranların üretilmesiyle mikrofiltrasyon uygulamaları, endüstriyel anlamda büyük çaplı uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır (Baker, 2004).

İçecek ve tıbbi ürünlerin soğuk sterilizasyonu, meyve suyu, şarap ve bira safsızlaştırılması, yarı iletken sanayi için ultra saf su elde edimi, koloidal oksit ve hidroksitler halinde metal geri kazanımı, atıksu arıtımı, sürekli fermantasyon, yağ-su emülsiyonlarının ayrılması gibi uygulama alanları bulunmaktadır (Mulder, 1997).

3.4.2. Ultrafiltrasyon

Mikrofiltrasyon membranları gibi, ultrafiltrasyon membranları da porlu yapıda membranlardır. Por büyüklükleri 0,1 μm 'den 1 nm'ye kadar değişebilir. Reddetme, ağırlıklı olarak çözünmüş maddenin büyüklüğü ve şekline göre belirlenirken, solventin membrandan geçişi, uygulanan basınçla orantılıdır. Ultrafiltrasyon membranlarda çalışma basıncı 1 ile 10 bar arasında değişmektedir. Genellikle Loeb-Sourirajan metodu ile anizotropik yapıda üretilmektedir (Uzal, 2007; Baker, 2004).

İlk sentetik ultrafiltrasyon membran, Bechhold tarafından nitro-selülozdan hazırlanmıştır. 1920'lerde ticari olarak sadece laboratuvarlarda kullanılmaktadır. 1960'lara kadar endüstriyel uygulamalarda kullanılmamıştır. 1963'te Loeb ve Sourirajan tarafından anizotropik selüloz asetat membranların geliştirilmesi ile bu durum değişmiştir. Loeb ve Sourirajan, yüksek akıllı ters osmoz membranlar üretmeyi amaçlamıştır. Fakat ürettikleri şeyin genel kullanıma uygunluğunun anlaşılmasının ardından aynı teknik ile bir çok polimerden (polyacylonitrile kopolimerleri, aromatik

poliamidler, polisülfon, ve polivinilidenflorit) ultrafiltrasyon membranlar üretilmiştir. 1969 yılında Koch Endüstrileri, otomobil durulama sularından kaplama boyasını ayırmak için tübiler şeklindeki membranlar kullanmıştır. Bu ultrafiltrasyon membranların ilk endüstriyel uygulamasıdır. İlk olarak tübiler ve tabaka-çerçeve membran modülleri kullanıldıysa da daha ekonomik olan hollow fiber ve spiral-sargılı modüller çok geçmeden yaygınlaşmıştır (Baker, 2004).

UF membranlardaki anizotropik yapı genellikle, istenilen özellikte porlara sahip bir ayırma katmanı ve bu katmana alttan mekanik destek veren bir destek tabakasından oluşmaktadır. Membranlar sınıflandırılırken, ultrafiltrasyon ve daha gelişmiş seviyelerde por boyutu ölçümü yerine “moleküler ağırlık sınırı (MWCO)” terimi kullanılmaktadır. Bu terim, %90’ı membran tarafından tutulan küresel protein moleküllerinin molekül ağırlığı şeklinde açıklanabilir. Ultrafiltrasyon membranlarda molekül ağırlık sınırı 1000 ile 100000 Da arasında olabilmektedir.

Ultrafiltrasyon membranlar günümüzde yiyecek, ilaç, biyomedikal, kâğıt, kimya endüstrileri ile endüstriyel ve evsel olmak üzere birçok atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon membranların daha az kompleks tasarımları, düşük basınçta kendilerine yüksek su akısı sunmalarını sağlamaktadır. Bu şekilde NF ve TO proseslerinden önce bir ön arıtım mekanizması olarak kullanmaları sağlanmaktadır (Uzal, 2007).

Aynı zamanda birçok arıtım mekanizmasında başlı başına kullanılmaktadır. Çok iyi AKM ve KOİ giderimi sağlandığı bilinmektedir. Lin (1998), poliakrilonitril (PAN) ve polivinilklorür (PVC) bazlı UF membranlarla %90 KOİ ve %95’in üzerinde yağ reddetme sağlamıştır.

3.4.3. Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon, inorganik tuzların veya glikoz, sakkaroz gibi küçük organik moleküllerin çözüldüden ayrılmasında kullanılmaktadır. Nanofiltrasyon membranların MWCO oranları 200-1000 Da arasında değişmektedir. Ultrafiltrasyon membranların ayıramadığı bileşenleri ayırabilirler. Ters osmoz membranlarla kıyaslandığında, nanofiltrasyon membranlar düşük işletme basıncı ve yüksek akı avantajlarına sahiptir. Tipik işletme basınçları 5-20 bar arasındadır (Uzal, 2007).

Nanofiltrasyon membranlar, ters osmoz membranlarına oldukça benzemektedir. Nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları, porlu yapılar ile porsuz yapılar arasındaki geçiş olarak görülebilir. Yoğun membranlardan bir bileşiğin geçmesi için çok daha yüksek bir basınç gereklidir. Aynı zamanda aynı süzüntü akısını elde etmek için de yüksek basınç gerekmektedir. Na^+ ve Cl^- gibi tek değerlikli tuzları tutma konusunda ters osmoza göre yetersiz olsa da, çok değerlikli iyonlar konusunda yüksek performans sergiler. Herbisit, insektisit ve pestisitler gibi mikro-çözünenleri ve ya mikro-kirleticileri ve boyalar ile şekerler gibi düşük molekül ağırlıklı bileşenleri de yüksek oranda red edebilmektedirler. Anlaşıldığı üzere, NaCl gibi tuzların yüksek konsantrasyonlarının gideriminde ters osmoz membranlar kullanmak daha uygun iken, daha düşük konsantrasyonlarda, çok değerlikli iyonlarda ve molekül ağırlığı 500'den büyük mikro-kirleticilerin gideriminde; daha yüksek su geçirgenliği ve dolayısıyla maliyetinin düşüklüğü nedeniyle nanofiltrasyon membranlar tercih edilmektedir (Mulder, 2004).

Nanofiltrasyon, acı su (az tuzlu su) desalinizasyonunda, mikro-kirliliklerin gideriminde, su yumuşatma amacıyla, atıksu arıtımında ve tekstil endüstrisi boyalarının tutulmasında kullanılmaktadır.

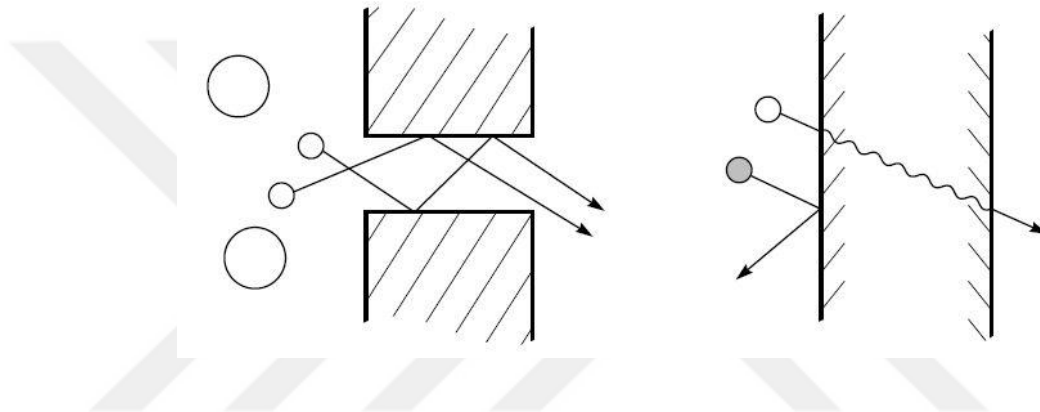
3.4.4. Ters Osmoz

Osmoz, yarı geçirgen bir membrandan, çözünen maddenin konsantrasyonunun küçük olduğu yerden, büyük olduğu yere, her iki taraftaki kimyasal potansiyel eşit oluncaya kadar su geçişinin meydana geldiği doğal bir olaydır. Meydana gelen bu olay, denge durumundayken membranın her iki tarafındaki basınç farkı da osmotik basınç farkına eşittir. Suyun akış yönünü ters çevirmek için osmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uyguladığımızda doğal olarak çözeltiden suyun ayrımı gerçekleşecektir. Bu olaya ise ters osmoz denilmektedir (Ersöz, 2010).

Ters osmoz membranları, nanofiltrasyon membranları gibi porlu yapılar ile porsuz yapılar arasındaki geçiş olarak görülmektedir. Ters osmoz membranları, ön tanımlı porları olmayan yoğun membranlardır. Bu nedenle geçiş yavaştır ve reddetme, porlardan geçiş şeklinde değil de solüsyon difüzyonu şeklindedir. Ters osmoz membranları düşük geçirgenlikleri nedeniyle yüksek basınçlara ve dolayısıyla yüksek

enerji tüketimine sahiptir. Tipik ters osmoz çalışma basınçları 10-100 bar arasındadır (Uzal, 2007). Örneğin deniz suyu için 25 bar'lık bir basınç gereklidir (Mulder, 1997).

Porlu ve yoğun membranlarda gerçekleşen molekül transferi Şekil 7'de görüldüğü gibidir. Şeklin sol tarafında, porlu bir membrandan geçen küçük moleküller ve geçemeyen büyük moleküller görülmektedir. Şeklin sağ tarafındaki diyagramda ise görünür porları olmayan bir yoğun membran bulunmaktadır. Her ne kadar görünür porlar olmasa da, membran tabakasını oluşturan molekül zincirlerinin arasında boş hacimler bulunmakta ve moleküller, membran matrisi arasındaki bu boş hacimlerden difüze olmaktadır.



Şekil 7 Moleküllerin porlu ve yoğun membranlardan transferi (Mulder, 1997).

Ters osmoz membranlarında, çözülmüş maddelerin seçilimi kadar akınında önemi vardır. Uygun seçilimi sağlayabilecek bir membran materyalinin seçilmesi sonrasında, membrandan geçen su miktarını arttırmanın yolu, ters osmoz tabakasının kalınlığının azaltılmasından geçer. Bu nedenle çoğu ters osmoz membran asimetrik yapıdadır ve yoğun aktif tabakanın inceliği 1 μm 'nin altındadır. Bu yoğun tabakaya, 50-150 μm 'lik mikroporlu bir alt tabaka destek görevi gösterir. Geçirime gösterilen direnç üst yoğun tabaka tarafından gösterilir. Membran aynı materyalden faz girişimi teknikleri ile asimetrik bir membran oluşturmak suretiyle veya farklı materyallerden, öncelikle alt tabaka asimetrik bir ultrafiltrasyon membranı gibi porlu olarak oluşturulup ardından yoğun üst tabakayı bu membrana yerleştirmek şeklinde üretilebilir.

Nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlar arasındaki reddetme karakteristiklerinin bir karşılaştırması Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3 Nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlar arasındaki reddetme karakteristiklerinin karşılaştırılması (Uzal, 2007)

Çözünen madde	Ters Osmoz	Nanofiltrasyon
Tek yüklü iyonlar (Na, K, Cl, NO ₃)	> %98	> %50
Çok yüklü iyonlar (Ca, Mg, SO ₄ , CO ₃)	> %99	> %90
Bakteri ve virüsler	> %99	> %99
Mikrokirleticiler (Ma>100)	> %90	> %50
Mikrokirleticiler (Ma<100)	%0-99	%0-50

3.5. Membran Modülleri

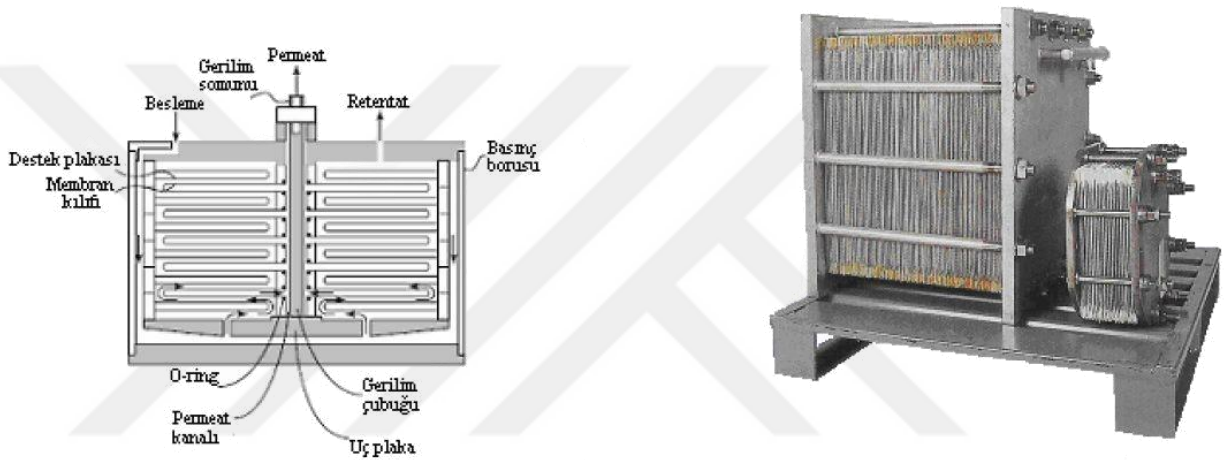
Endüstriyel membran yapılarında uygulanabilir bir arıtımı sağlamak için çoğunlukla yüzlerce ve hatta binlerce metrekarelik membranlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle endüstriyel amaçlarla kullanım için, büyük membran alanlarının ekonomik ve efektif bir şekilde paketlenmesi gerekmektedir. Bu paketlere membran modülleri denmektedir. 1960'lar ve 1970'lerde düşük maliyetli membran modüllerinin geliştirilmesi, membranların ticari anlamda kullanılabilmesinin yolunu açmıştır. İlkel membran modülü dizaynları, düz levha şeklindeki membranların uygulanan pres ile tutulduğu tabaka-çerçeve modülleridir. Aynı dönemde, 1-3 cm çaplı tüp modüller de geliştirilmiştir. Her iki modül de günümüzde kullanılmasına rağmen, göreceli olarak fazla olan maliyetleri nedeniyle ticari uygulamalarda yerlerini spiral sarımlı modüllere ve hollow fiber modüllere bırakmışlardır (Baker, 2004).

Ticari uygulamalarda kullanılan membran modülleri 4'e ayrılmaktadır. Bunlar tabaka-çerçeve, spiral sarımlı, hollow fiber ve tüp şeklindeki modüllerdir.

3.5.1. Tabaka-Çerçeve Modülleri

Membran, besleme ayırıcı, süzüntü ayırıcıdan oluşan ve bu düzeneğin çok sayıda yan yana getirilmesiyle oluşturulan sistemlerdir. Tabaka-çerçeve modülleri, dizaynı ile geri kazanımı mümkün olduğunca arttıran uzun besleme kanallarından meydana gelmektedir. Bu tür modüller düşük paketleme yoğunluğuna sahip olup, pahalıdır. Tabaka-çerçeve membran modülleri kirlenmeye yatkındır ve genelde küçük uygulamalarda kullanılmaktadır (Ersöz, 2010).

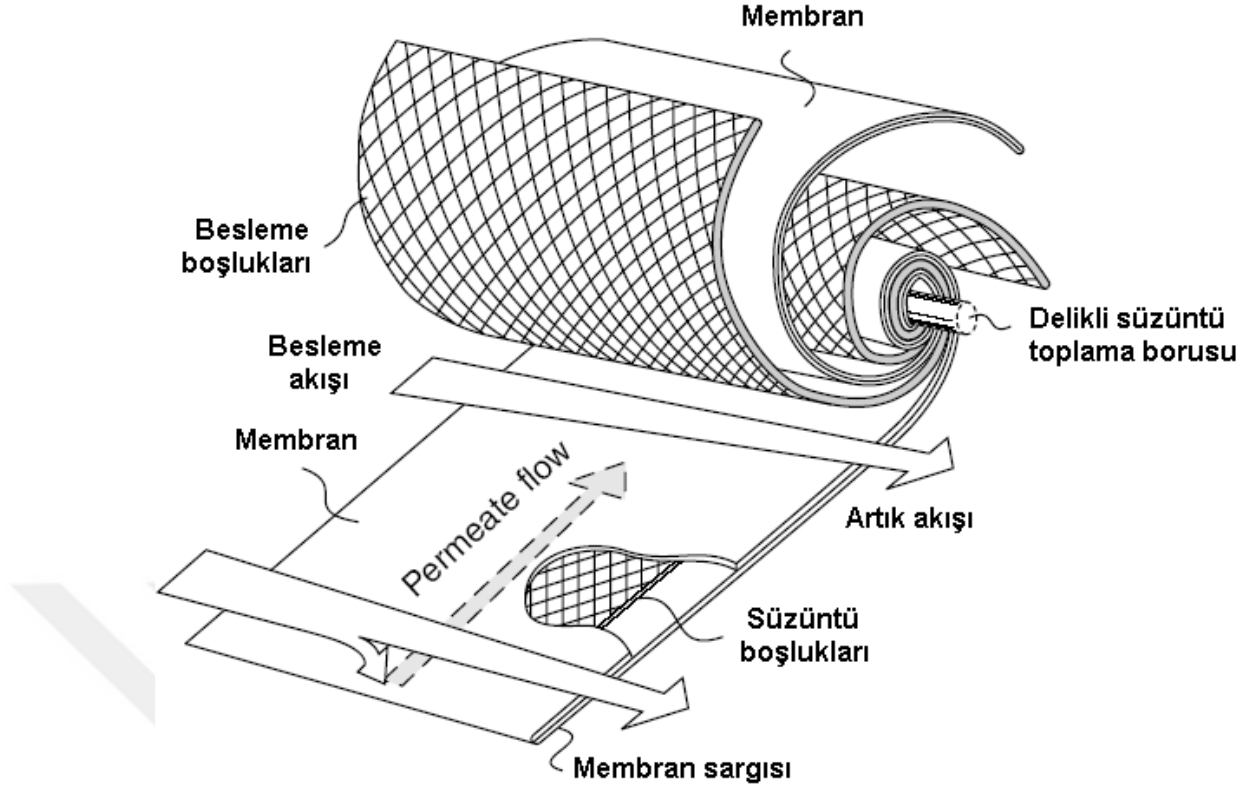
Tabaka-çerçeve membranların bir gösterimi Şekil 8’te verilmiştir.



Şekil 8 Tabaka-çerçeve modülünün şematik gösterimi ve endüstriyel bir tabaka-çerçeve modülü (Ersöz, 2010).

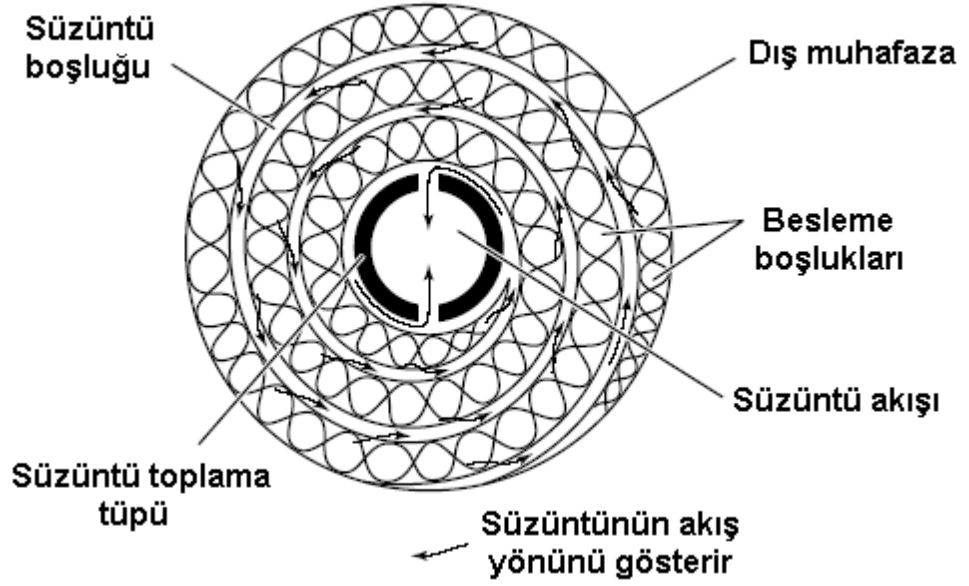
3.5.2. Spiral Sarımlı Modüller

Spiral sarımlı modüller, uygun silindirik yapıdaki bir düz-çerçeve membranın verimli bir şekilde paketlenme olanağını sağlamaktadır. Şekil 9’da tek yapraklı spiral sarımlı bir modülün sistematik gösterilişi verilmektedir. Bu modül türünde sandviç şeklindeki bir membran su toplama tüpü etrafında döndürülmektedir. Bu sandviç şeklindeki membran iki tane düz çerçeve membranın arasında yer alan besleme ayırıcı ile su kanalı boşluğundan meydana gelmektedir. Bu membranın 3 kenarı yapıştırılır ve 4. kenarı ise ürün su toplama tüpü üzerine sarılmaktadır (Ersöz, 2010).



Şekil 9 Spiral sarımlı membran modülünün gösterimi (Ersöz, 2010).

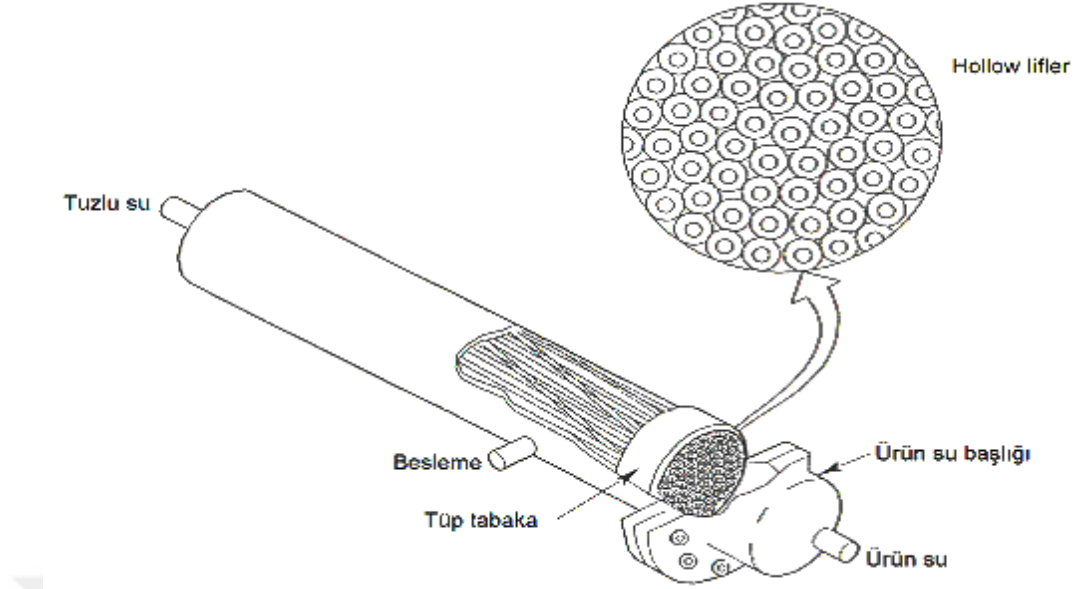
Üretimi kolaylaştırmak ve basınçtaki büyük düşüşün uzun olan membran kanalları ile ilişkisini önlemek amacıyla çoğu ticari spiral sarımlı modüller çok yapraklı halinde bulunmaktadır. Şekil 10'da çok yapraklı bir spiral sarımlı membran modülünün kesiti verilmektedir. Spiral sarımlı membran modülleri bir basınç derleyici tank içermektedir. Bu basınç derleyici tank, modüller için silindirik bir yapı, seri halindeki modüllerin birbirleriyle bağlantısı için bir arabirim, besleme girişi bağlantısı için bir ara birim, su tahliyesi kısmı ve ters osmoz sistemleri için tuzlu su tahliye kısmından oluşmaktadır (Ersöz, 2010).



Şekil 10 Spiral sarımlı membran modülünün üst kesitten gösterimi (Ersöz, 2010).

3.5.3. Hollow Fiber Modüller

Hollow fiber membran modülü Şekil 11’de gösterildiği gibi, membran modülü doğası gereği asimetrik spiral sarımlı modüllü membranlardan ya da ince film kompozit membranlardan daha az geçirgendir. Ancak hollow fiber membran modülleri, daha yüksek oranda tuz reddetme, daha yüksek basınçta çalıştırılabilme ve daha yüksek paketlenme yoğunluğu gibi avantajlara da sahiptir. Hollow fiber modül konfigürasyonunda lifler dışarıdan baskılanır ve süzüntü bu liflerin içerisinden geçmektedir. Süzüntü bir tüp tabaka boyunca lümeden aşağı akmaktadır. Dışarıdan baskılanan lifler içerden baskılanan liflere göre daha az mekanik kuvvetle kullanılabilir. Lif lümenindeki basınç düşmesi, süzüntü akışının besleme akışından daha küçük olması nedeniyle azaltılmaktadır (Ersöz, 2010).



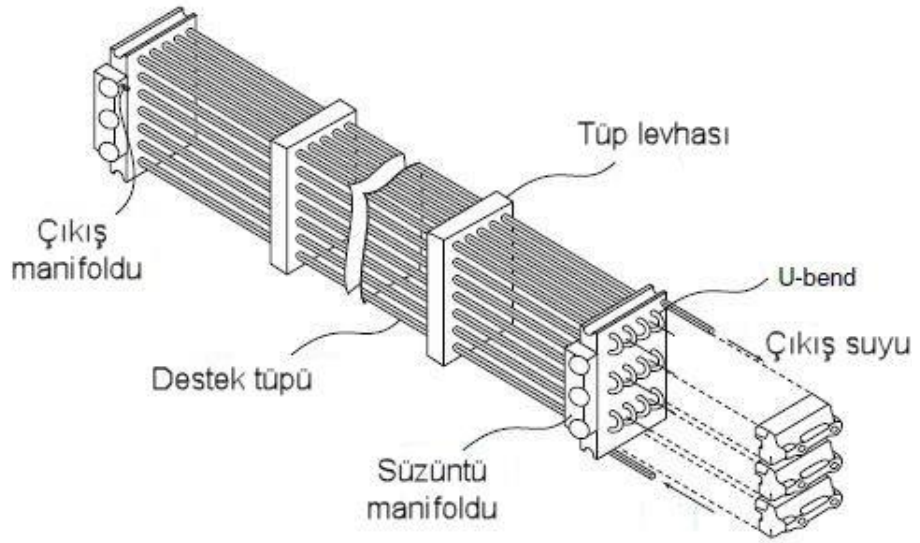
Şekil 11 Hollow fiber membran modül konfigürasyonunun bir kesiti (Ersöz, 2010).

3.5.4. Tüp Şeklindeki Modüller

Beslemenin ön muameleye tabi tutulmadığı veya modülün buharla sterilize edilmesi gerektiği bazı durumlarda, borusal modüller kullanılır. Bu tip üniteler kolaylıkla temizlenebilir ve buharla sterilize edilebilir. Bununla beraber hollow fiber ve spiral-sargı modülleriyle karşılaştırıldığında basınç kayıpları yüksek, verimlilik düşüktür. Tüp şeklindeki modülleri ve modülün şematik gösterimi Şekil 12 ve Şekil 13'te verilmiştir (Ersöz, 2010).



Şekil 12 Tüp Şeklinde Membran Modülleri (Baker, 2004).



Şekil 13 Tüp şeklindeki modüllerin şematik gösterimi (Baker, 2004).

Yapılan çalışmaya veya arıtmaya en uygun membranın modülünün seçimi, maliyet, tıkanma kontrolü, süzüntü akımındaki basınç düşüşü, yüksek basınçta çalıştırılabilme ve spesifik membran materyallerinin uygulanabilmesi gibi farklı faktörlere bağlıdır. Bu faktörler Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4 Membran modüllerinin seçiminde etken parametreler (Baker, 2004)

Parametre	Tabaka-Çerçeve	Spiral Sarımlı	Hollow Fiber	Tüp
Üretim Maliyeti (USD/m ²)	50-200	5-100	5-20	20-200
Tıkanma kontrolü	İyi	Orta	Zayıf	Çok iyi
Süzüntü basıncı düşüşü	Düşük	Orta	Düşük	Yüksek
Yüksek basınçta çalıştırılabilme	Uygun	Uygun	Uygun	Değişken
Farklı membran materyallerinin uygulanabilmesi	Uygun	Uygun	Uygun değil	Uygun

Maliyet, en önemli parametredir ve modülün gerçek satış fiyatı, aynı dizayna sahip olmasına rağmen değişiklik gösterebilmektedir. Genel olarak yüksek basınçlı modüllerin fiyatı, düşük basınçlı ve vakumlu modüllerden daha yüksektir. Hollow fiber membran modülleri, diğer modüllere göre daha ucuzdur. Fakat sadece yüksek hacimli uygulamalarda ekonomik oluşunu koruyabilmektedir.

Bir diğer etken, tıkanma kontrolüdür. Özellikle yüksek akılı sıvılarda ve yüksek seçiciliğe sahip nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarda sorun yaşanmaktadır. Tüp şeklindeki membranlar çok iyi performans sergileyebilirken, hollow fiber membranlarda kontrol zayıftır ve bir ön arıtımın gerekliliği nedeniyle yüksek seçiciliğe sahip membranlarda uygulanması çok zordur.

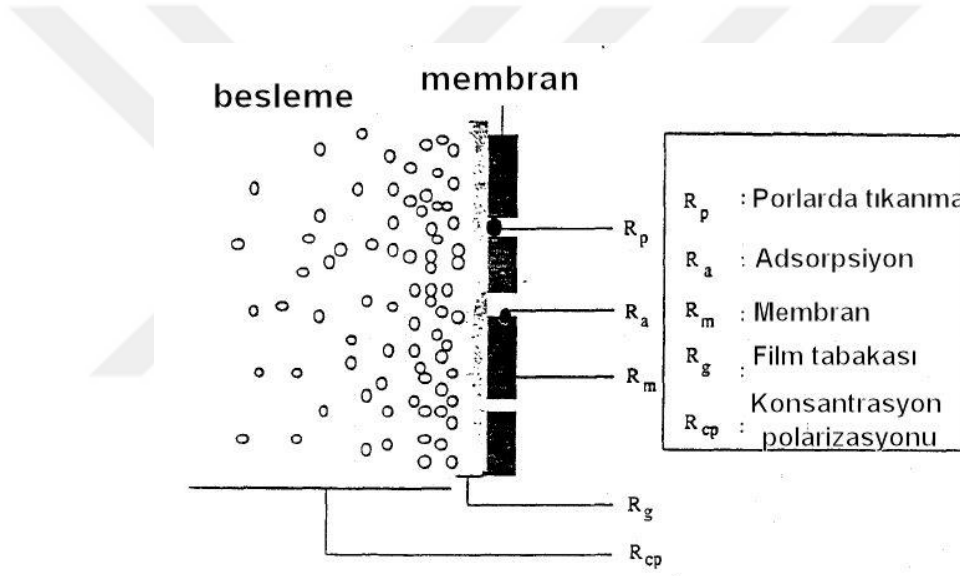
Yüksek basınçta çalıştırabilme ve süzüntü basıncında yaşanan düşüşler önemli parametrelerdir. Tüm modül tiplerinde yüksek basınçla çalışma mümkün iken, Hollow fiber modüllerde süzüntüde basınç düşüşü fazla şekilde görülmektedir.

Son parametre, farklı membran materyallerinin modül dizaynına uygulanabilmesidir. Neredeyse tüm membranlar, tabaka-çerçeve, spiral sargılı ve tüp modüllere uygulanabilmektedir (Baker, 2004).

3.6. Membranların Tıkanması ve Temizlenmesi

Membran proseslerle belirli bir arıtımı gerçekleştirmek için öncelikli olarak uygun bir membranın üretilmesi veya seçilmesi gereklidir. Fakat uygulamada, örneğin basınçla işletilen membran proseslerinde, membran performansı zamanla azalmaktadır. Bu durumun belirteci, akı-zaman grafiklerinde, akının zamana göre azalmasıdır (Mulder, 1997).

Akı düşüşü, konsantrasyon polarizasyonu, adsorpsiyon, film tabakası oluşumu ve porların tıkanması gibi birçok faktör nedeniyle yaşanabilir. Tüm bu faktörler membranın besleme tarafında ek bir reddetmeye neden olur. Şekil 14'te akı düşüşüne neden olan faktörlerin şematik bir gösterimi yer almaktadır.



Şekil 14 Akı düşüşüne neden olan faktörlerin şematik gösterimi (Mulder, 1997).

İdeal koşullarda, sadece membran direnci (R_m) etkindir. Membranın görevi çözülmüş veya çözünmemiş kirleticileri tutmaktır ve reddedilen moleküller membran yüzeyi yakınılarında birikime neden olmaktadır. Bu birikim, yüksek konsantrasyonda bir tabaka oluşturmaktadır ve bu tabaka kütle transferine karşı bir direnç oluşturmaktadır. Bu olaya konsantrasyon polarizasyonu (R_{cp}) denir. Biriken kirletici moleküllerin konsantrasyonunun çok fazla olması sonucunda bir film tabakası oluşur ki bu da film tabakası direnci (R_g) oluşturur. Bu durum genellikle solüsyon protein içerdiğinde gerçekleşir. Porlu yapıdaki membranlarda, bazı kirleticilerin membrana doğru girişim

yapıp, porları tıkanması mümkündür. Bu duruma por tıkanması direnci (R_p) denir. Son olarak, porlarda ve membran yüzeyinde adsorpsiyon (R_a) gerçekleşebilir (Mulder, 1997).

Kabaca üç tipte kirletici bulunmaktadır. Bunlar; organik çökeltiler, inorganik çökeltiler ve partiküllerdir.

Organik kirliliğin nedeni, büyük moleküler ağırlığa sahip moleküllerdir (hümitik asit, fulvik asit, taninler ve ligninler) ve membran yüzeyinin tıkanmasına neden olurlar. Ayrıca mikroorganizmalar, membran yüzeyinde biyofilm oluştururlar ve selüloz membranlara zarar verebilirler. Mantar ve küfler, sistem kapandığında depolanma sürecinde membran yüzeyinde koloniler oluşturabilirler (Köseoğlu, 2005).

İnorganik kirleticiler, genellikle ince dağılmış kil ve silt, oksitler, metallerin sülfürlerinden oluşurlar. İnce dağılmış kil ve silt, daha çok yüzeysel sularda bulunur. Oksitler ise metal içeren malzemelerin korozyonundan ve arıtımda kullanılan metal tuzlarından kaynaklanır (Köseoğlu, 2005).

Akı reddetme durumu, membran sistemlerinde ekonomik olarak negatif etkiye sahiptir (Mulder, 1997). Akı reddetme durumunun nedeni de engellenmesi de büyük oranda besleme suyuna bağlıdır. Tıkanma durumunu en aza indirmek için iki farklı strateji uygulanmaktadır. Bunlar temizleme ve önlemeden oluşurlar. Temizlemek genel olarak membranın kimyasal, mekanik ve hidrolik olarak temizlenmesidir. Membranları, verilen basıncın %10-15 artırılması ile temizlemek mümkündür. Kirleticiye bağlı olarak yüksek veya düşük pH'larda, polar veya apolar solventlerle, farklı sıcaklık aralıklarında ve farklı materyallerle temizlenebilirler. Tipik membran temizleme ajanları arasında asitler, alkaliler, şelatlar, deterjanlar, formülize edilmiş ticari ürünler ve sterilizerler bulunmaktadır. Ayrıca türbülans oluşturan regülatörler de tıkanmayı azaltmak için kullanılabilir. Aynı zamanda uygun bir ön arıtım ile de tıkanmayı engellemek mümkün olabilir. En basit ön arıtım şekli, kimyasal kullanılmayan mikro ızgaralardır ve bunun yanında koagülasyon/çöktürme, yavaş kum filtreleri, aktif karbon adsorpsiyonu ve ön mikrofiltrasyon da kullanılabilir (Uzal, 2007).

4. LİTERATÜR TARAMASI

Hilal ve arkadaşları (2004b), atık metal işleme sularının arıtılması ve yağın sudan ayrılması için membran filtrasyonu kullanmışlardır. Öncelikle UF membran kullanıp ardından NF membranları kullanmışlardır. Ardından atıksuyu sadece NF membranlarına vermişlerdir. Sonuç olarak konsantrasyon polarizasyonunun, metal işleme sularının ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon ile arıtımında önemli bir role sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Konsantrasyon polarizasyonunun oluşumunun azaltılmasının, iyi bir filtrasyon performansı sağlanması açısından önemli olduğunu ve besleme hızının artırılmasının iyi bir etkiye sahip olduğunu düşünmektedirler. Ayrıca UF'nin bir ön arıtım olarak kullanılmasının, NF performansını arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Hu ve arkadaşları (2004), yağ/su emülsiyonlarını ultrafiltrasyon ile farklı transmembran basınçlarında arıtmaya çalışmışlardır. Membranın gerçek direnci ve oluşan jel tabası direnci analiz edilmiştir. Deneyle göstermiştir ki; basıncın süzüntü akısı üzerindeki etkisi, büyük ölçüde membran özelliklerine, beslemedeki emülsiyonun konsantrasyonuna ve besleme emülsiyonunun sıcaklığına bağlıdır. Düşük emülsiyon konsantrasyonunda, basıncın artması ile akı artmaktadır. Yüksek emülsiyon konsantrasyonlarında, konsantrasyon polarizasyonu ciddi bir şekilde yaşanmaktadır. Çalışma basıncı kritik seviyenin üzerine geçtiğinde, basıncın akı üzerindeki etkisi azalmaktadır. Süzüntüdeki KOİ ve yağ konsantrasyonları, transmembran basıncı kritik seviyenin üzerinde olmadığı sürece büyük ölçüde azalmaktadır.

Muszynski ve arkadaşları (2005), MİS'lerin biyoteknolojik metotlarla arıtılmasını, laboratuvar ölçekli biyoreaktörler kullanarak araştırmıştır. MİS'lerden kaynaklanan kirliliklerin gideriminin; aktif mikroorganizmaların birçok defa aşılması, taşıyıcı plaklar üzerindeki mikroorganizmalarının işlevsizleştirilmesi ve anoksik/aerobik kondisyonlarda prosesi işletme ile sağlanabileceğini belirlemişlerdir. Bu sayede %87 KOİ, %97 BOİ, %98 Petrolü eteri elde edilebilir organikler (PEEO) ve %96 toplam hidrokarbon giderimi sağlamıştır.

Metal kaplama endüstrisi atıksuları üzerinde NF ile yapılan çalışmalar daha kısıtlıdır. Ni iyonlarının NF ile gideriminin incelendiği bir çalışmada, %80-90 arasında Ni iyonu

giderimi elde edilmiş ve 42 psi basıncın proses için optimum olduğu bulunmuştur. Ayrıca NF membranların doğal organik madde dezenfeksiyon yan ürünleri, pestisitler, çözülmüş uranyum, arsenit, kromat ve diğer metaller gibi kirleticilerin ve organiklerin gideriminde etkili olduğu anlaşılmıştır (Hilal ve arkadaşları, 2004b).

Belkacem ve arkadaşları (1995), membran teknolojisinin, metal işleme sularının (spesifik olarak anyonik sürfaktanlarla stabilize edilmiş yağlı emülsiyonların) arıtılmasına uygulanabilirliğini araştırmıştır. Ultrafiltrasyon membranlarının endüstriyel alanda kullanılmasının, kirlilik konsantrasyonunun artması ile akının düşmesi ve zamanla tıkanma probleminin oluşması nedeniyle limitli olduğunu bildirmiştir. Besleme suyuna az derişimlerde CaCl_2 ekleyerek süzöntü akısının dikkate değer bir şekilde arttırılabildiğini ve sonrasında ultrafiltrasyon membranlarının etkili bir yüzey birleştirici gibi davrandığını belirtmiştir. Bu yöntemin, membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyonu oluşumunu azalttığını belirtmektedirler.

Busca ve arkadaşları (2003), 200 kD ve 100 kD moleköl ağırlığı sınırı olan PVDF ultrafiltrasyon membranlarının metal işleme suyunun arıtımında sıcaklığın etkisini çalışmada kullanmış ve besleme sıcaklığının akı üzerinde etkisine bakmışlardır. Besleme sıcaklığının akı üzerinde büyük bir etkisi olduğunu ve süzöntü kalitesini de iyileştirdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca misel solüsyonlarının PVDF UF membranlarının yüzeylerini temizlemede etkin sonuçlar verdiğini de eklemişlerdir.

Hesampour ve arkadaşları (2006), pH, yağ konsantrasyonu, sıcaklık, tuz, besleme hızı ve basınç parametrelerinin metal işleme sularının ultrafiltrasyon ile arıtımındaki etkisini araştırmışlardır. pH'ın artmasının akıyı arttırdığını bulmuşlardır. Alkali koşullarda akı en yüksek miktara çıkırsa da en yüksek reddetme oranı asidik koşullarda olduğu belirtilmiştir. Ayrıca zeta potansiyelinin pH ve CaCl_2 'den etkilendiği ve en büyük zeta potansiyelinin en düşük akıda elde edildiğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak yüksek pH, yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve az miktarlarda CaCl_2 'nin optimum kondisyonu sağladığını belirtmişlerdir.

Lobo ve arkadaşları (2006), pH ve çapraz akış hızının ultrafiltrasyon membranları ile metal işleme sularının arıtımına etkisini araştırmışlardır. Çalışmada 50 ve 300 kDa luk iki farklı seramik tüp membran kullanmışlardır. Düşük çapraz akış hızlarında konsantrasyon polarizasyonu gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Zeta potansiteli ve

partikül boyutu dağılımı analizlerinden, yağ/su emülsiyonlarının özelliklerinin pH'dan etkilenmediğini belirlemişlerdir. Fakat süzüntü akısının ve KOİ reddetme oranının düşük pH değerlerinde ciddi bir şekilde düştüğünü bildirmektedirler ki bunun sebebi olarak membranın pozitif olarak yüklendiğini ve anyonik sürfaktanların membran yüzeyine adsorbe olmasıyla daha hidrofobik bir hal aldığı ve de bu nedenle akı reddetme oranını artırıp sürfaktan monomerlerinin membrandan geçişini sağladığını belirtmişlerdir. Sonuç olarak %92 KOİ giderimi gerçekleştirmişlerdir.



5. MATERYAL VE METOTLAR

5.1. Atıksu Karakterizasyonu

Kullanılan metal işleme suyunun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5 Metal işleme suyunun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Özellik
Fiziksel görünüm	Sıvı
Renk	Değişken
Koku	Tipik
pH	9-9,7
Yoğunluk 20°C’de	1,01g/m ³
Suda çözünürlük	Emülsiyeye olur
Parlama noktası	Yoktur

Farklı tezgâhlardan gelen metal işleme suları, tek bir tankta toplanmaktadır. Tanktan alınan atıksu örneğinin analiz sonuçları Tablo 6’da verilmektedir.

Tablo 6 Arıtmaya çalışılacak olan atıksuyun analiz değerleri

Parametre	Değer
KOİ (mg/L)	74791
pH	9,02
AKM (mg/L)	3.150
Bulanıklık (NTU)	530
Yağ/Gres (mg/L)	710
TOK (mg/L)	850
BOİ (mg/L)	4.438

Tablo 6’da belirlenen değerler, çalışmanın başında bulunmuş değerlerdir. Gerçek atıksu ile çalışıldığından, her bir deney setinde farklı değerlerle karşılaşılmıştır.

5.2. Analiz Metotları

Yapılan denemelerde performans; KOİ, bulanıklık, iletkenlik, AKM, pH, balık biyodenyi, yağ/gres, TOK ve PBA analizleri ile belirlenmiştir. Bu parametreler, hem membrana giren hem de çıkan su üzerinde ölçülmüştür. KOİ analizleri Pharmacia Biotech Novaspec II ve Hach Lange DR3900 üzerinde Standart Methods (APHA, 1998) 5520 Numaralı metot kullanılarak yapılmıştır. Bulanıklık parametresinin belirlenmesinde WTW Turb 355 IR taşınabilir turbidimetre kullanılmıştır. İletkenlik ölçümleri için WTW Cond 330i/SET kullanılmıştır. AKM için Twin Cylinder TC-2000(vn) (Ding Hwa Co., Ltd.) vakum pompası ve MFS (Mixed Cellulose Ester 0,45 µm) filtre kullanılmıştır. pH ölçümü için Adwa AD8000 kullanılmıştır. PBA, yağ/gres ve TOK analizleri için hizmet alımı yapılmıştır. Kullanılan aletler ve yöntemler, PBA için Mastersizer 2000E Ver. 5.60; Yağ/gres için Standart Methods 5520B'de belirtilen yöntem; TOK için Standart Methods 5310B'de belirtilen yöntemdir.

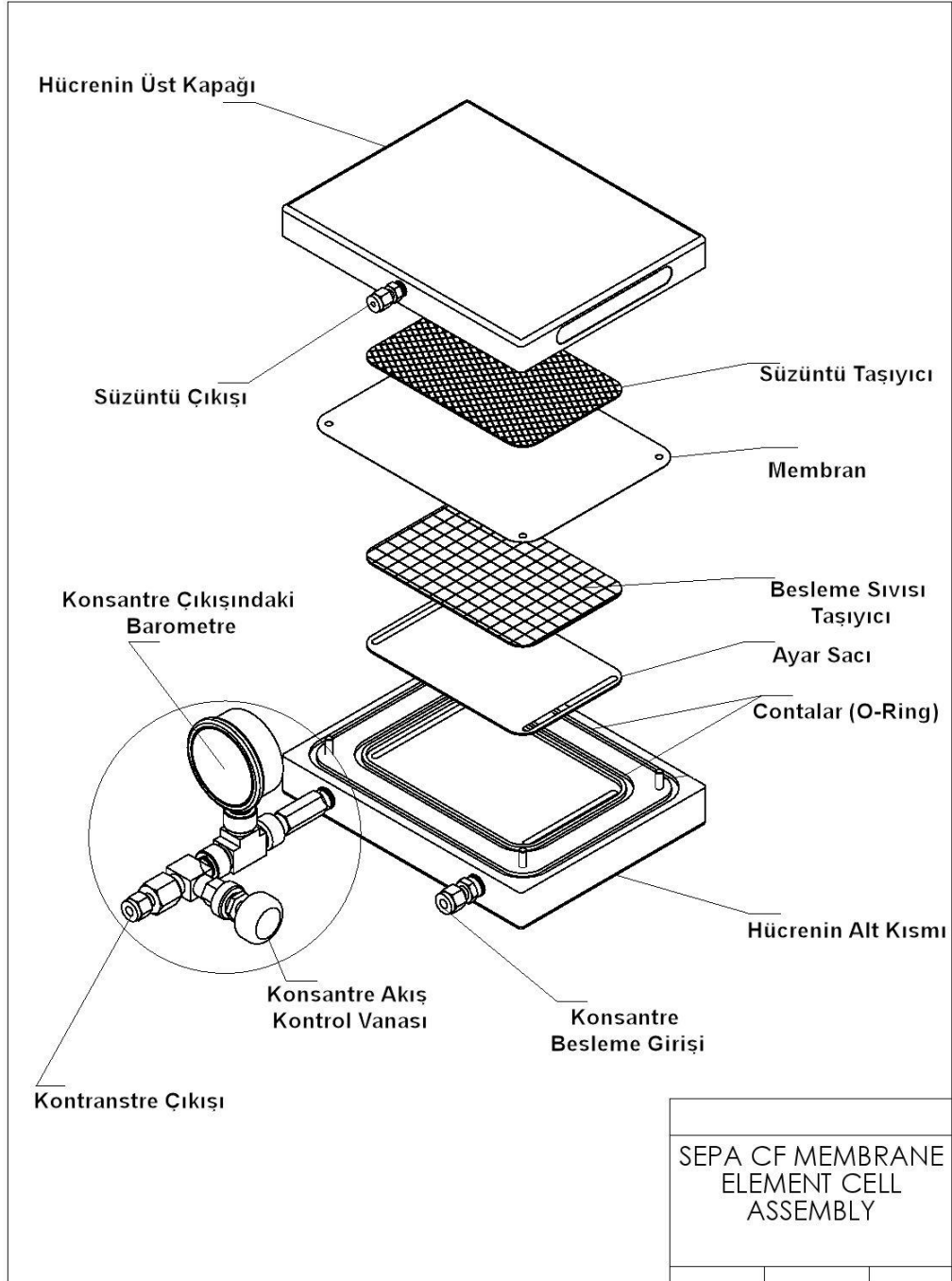
5.3. Deneysel Metotlar

5.3.1. Koagülasyon Deneyleri

Jar testi, klasik jar testi ekipmanı (Velp Scientifica FC65) ile yapılmıştır. Koagülant olarak $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (Merch) ve $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (Merch) kullanılmıştır. 600 ml'lik beherlere 250 ml atıksu numunesi koyulmuş ve belirlenen dozlarda koagülant eklenmiştir. Sistem önce 120 rpm'de 1 dk hızlı karıştırma, ardından 30 rpm'de 30 dk yavaş karıştırma olacak şekilde karıştırılmış ve 30 dk çökelmeye bırakılmıştır. Üst sıvılar beherden alınmış ve pH, KOİ, AKM, bulanıklık analizleri yerinde; yağ/gres ve TOK analizleri hizmet alımı şeklinde yapılmıştır. Testler oda sıcaklığında ($20 \pm 2^\circ C$) gerçekleştirilmiştir. Her bir koagülant için optimum dozajlar (0,25-4 g/L arası), pH değerleri (6-9 arası) ve çökeltme süreleri (10-50 dk arası) belirlenmiştir.

5.3.2. Çapraz Akış Membran Deneyleri

Çapraz akış ile yapılan membran deneylerinde, tabaka-çerçeve membranlar kullanılabilen Sterlitech Corporation'ın SEPA CF Cell isimli membran sistemi kullanılmıştır. Sistemde kullanılan membranların toplam yüzey alanı $0,014m^2$ 'dir. Hücre yapısı Şekil 15'te verilmiştir.

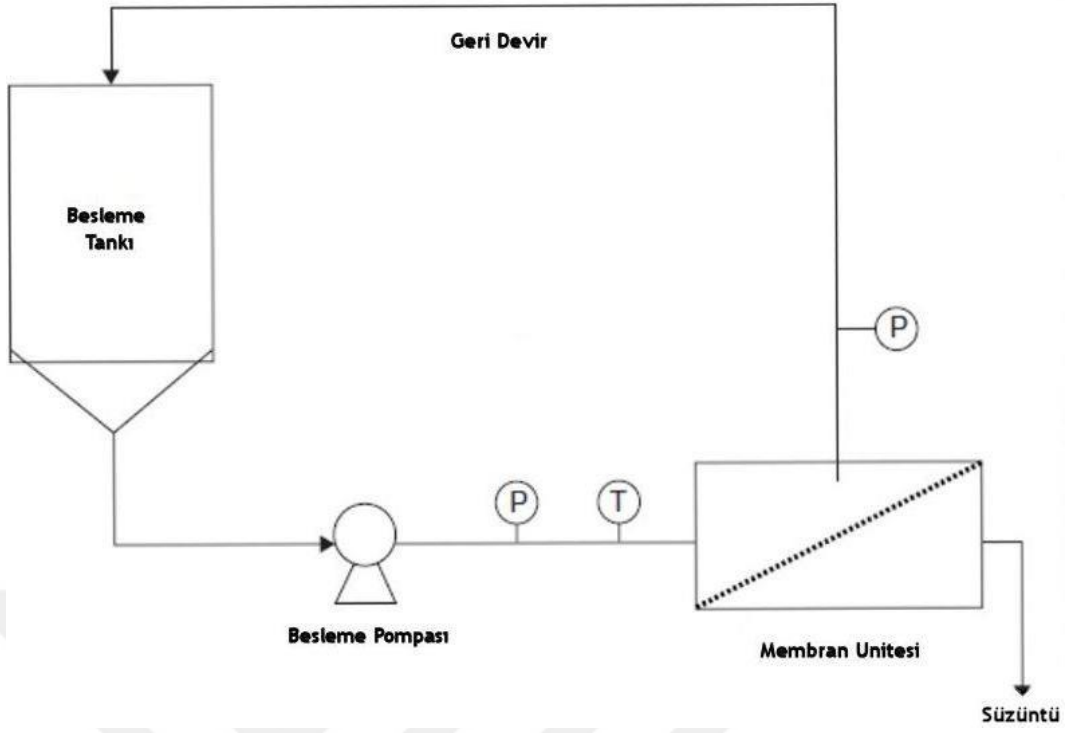


Şekil 15 Deneylerde kullanılan membran hücre yapısı (Sterlitech Corp.).

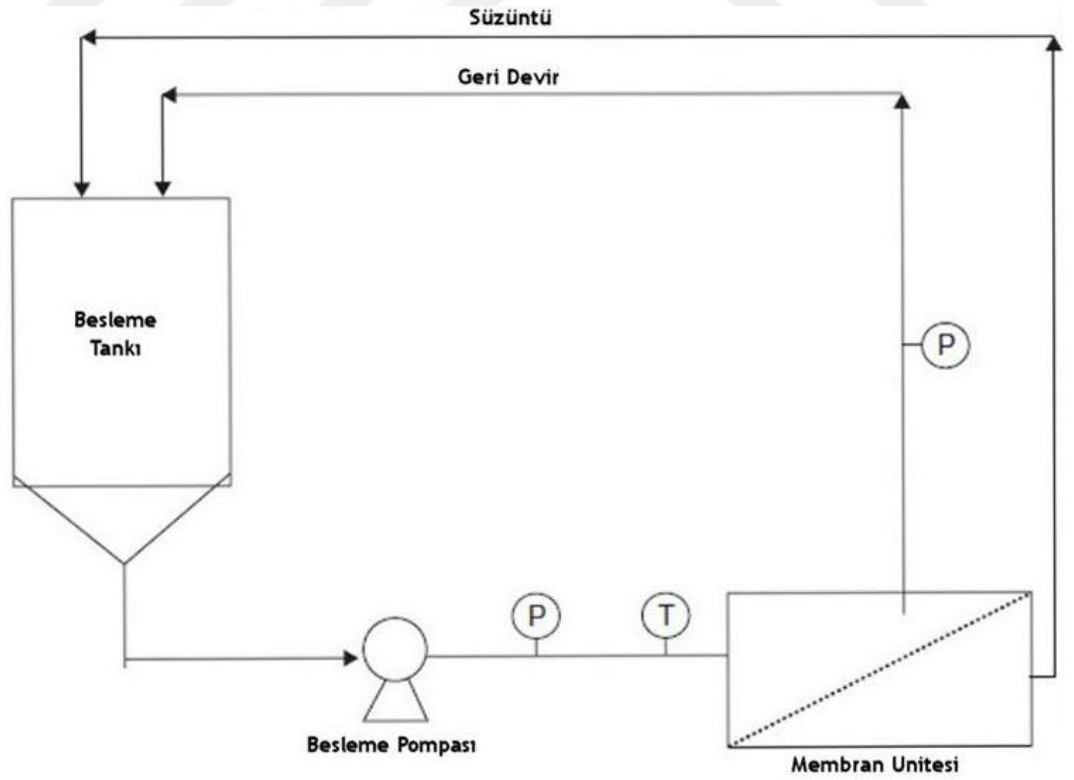
Membran sisteminin hücre kısmı, üst ve alt metal kapaklardan, bu iki kapak arasındaki basıncı muhafaza etmek için kullanılan iç ve dış olmak üzere iki adet contadan, membrandan, membrana gelen besleme sıvısını ve membrandan geçen süzüntü sıvısının eşit bir biçimde membranın tüm yüzeyine dağılmasını sağlayan taşıyıcılardan

oluşmaktadır. Hücreye (ve de membrana) gelen sıvı, bir havuzdan pompa ile basılmakta, besleme taşıyıcısı ile membranın aktif yüzeyine eşit olarak dağılıp membrandan geçmekte, süzüntü sıvısı taşıyıcısı ile toplanıp hücrenin üst kapağında bulunan süzüntü çıkış kanalından çıkmaktadır. Bu çıkış kanalının havuza veya sistemden dışarıya verilmesi ile geri devirli veya konsantre mod olarak çalıştırılabilmektedir. Membran tarafından reddedilen sıvı, hücrenin alt kapağında bulunan konsantre çıkışından çıkararak tekrar havuza dönmektedir. Hücre içerisindeki basınç, konsantre çıkışına bağlanmış olan manometre ile ölçülmekte ve kontrol vanası ile ayarlanmaktadır.

Bu membran sistemi, tam geri devir ve konsantre mod olmak üzere iki şekilde işletilebilmektedir. Tam geri devir şeklinde işletimde süzüntü ve filtrelenmiş kısım atıksu tankına geri dönmektedir. Bu şekilde stabil bir giriş suyu elde edilmektedir. Konsantre mod'da ise süzüntü sistemi terk ederken, filtrelenmiş kısım atıksu tankına geri dönmekte ve atıksu tankındaki sudaki kirletici konsantrasyonu sürekli artmaktadır. Yapılan çalışmalarda, deşarj edilebilir veya yeniden kullanabilir bir çıkış suyu elde edilmesi amaçlanmıştır, konsantre mod kullanılmıştır. Bu iki işletme yöntemi Şekil 16 ve Şekil 17'de verilmiştir.

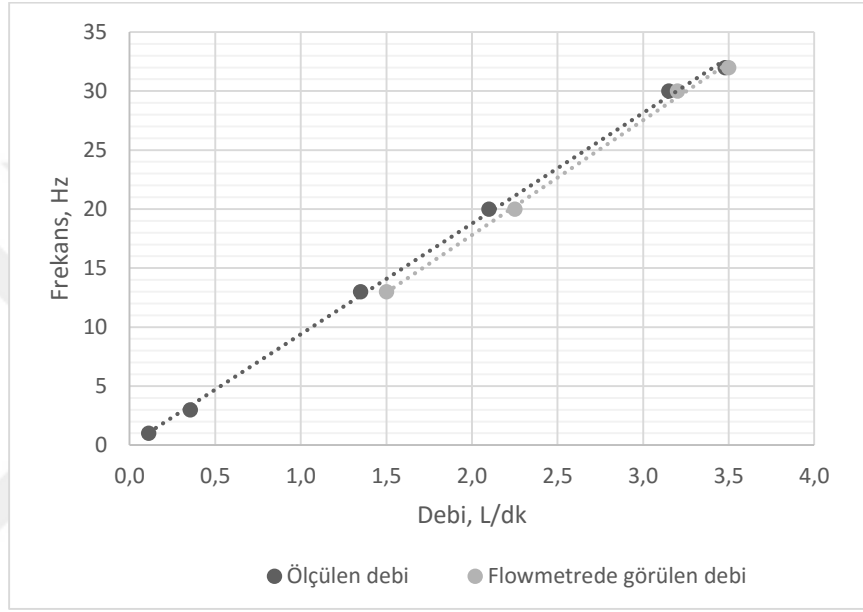


Şekil 16 Konsantre modda işletilen membran sisteminin şematik gösterimi.



Şekil 17 Tam geri devir modunda işletilen membran sisteminin şematik gösterimi.

Membran sisteminde 230V, 50hz gücünde bir seramik pompa bulunmaktadır. Pompa 50 hertz’de çalıştırıldığında, saniyede 6,7L su pompalayabilmektedir. Ayrıca sistemde bir adet flowmetre bulunmaktadır. Flowmetre, membranı tutan hücreden çıkan su debisini ölçmektedir. Çeşitli hertzlerde çıkış suyunun debisi ile flowmetrenin ölçtüğü debi Şekil 18’te verilmiştir. Genel olarak ölçülen debi flowmetre debisinin üzerinde sonuçlar verdiyse de 32hz’de eşitlenmiştir.



Şekil 18 Membran ünitesinin akış kalibrasyonu.

Pompa, öncelikli olarak 32hz ve Şekil 18’de görüldüğü gibi bu frekansta basabildiği 3,5L/dk’da çalıştırılmıştır.

Sistem sıcaklığı sisteme entegre edilen WiseCircu (Wisd Laboratory Instruments) marka ısı ayarlayıcı ile 20°C’de tutulmuştur. Besleme atıksuyu 4-5 L’lik hacimler halinde sisteme verilmiştir. Sistemden çıkan süzüntü, tartı ile sürekli olarak ölçülmüştür. Biriktirilen süzüntü suyu üzerinde ilgili deneyler yapılmıştır.

5.4. Kullanılan Membranlar

Çalışmada iki adet mikrofiltrasyon, üç adet ultrafiltrasyon ve üç adet nanofiltrasyon olmak üzere toplam sekiz adet membran ile çalışılmıştır. Bu membranlarla ilgili bilgiler Tablo 7'de görülmektedir.

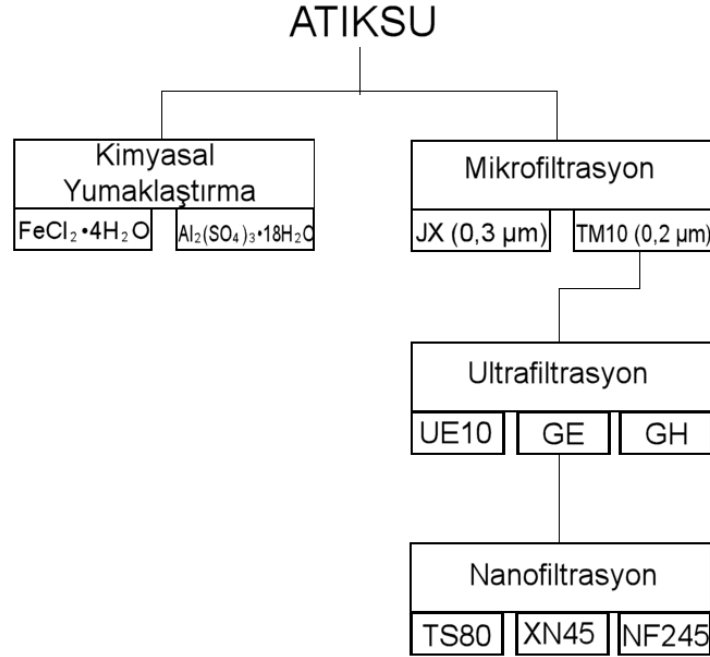


Tablo 7 Çalışmada kullanılan membranlar

Mikrofiltrasyon Membranları			
Firma	GE Osmonics	TriSep	
Membran parametresi	JX	TM10	
Polymer	PVDF	PVDF	
Besleme suyu	Endüstriyel/proses	Endüstriyel	
Nitelikleri	Akım berraklaştırma	Büyük organik kirleticiler	
ph aralığı	1-11	1-11	
Flux(GFD)/psi	130/30	50/10	
Por büyüklüğü	0,3 µm	0,2 µm	
Ultrafiltrasyon Membranları			
Firma	GE Osmonics	GE Osmonics	TriSep
Membran parametresi	GE	GH	UE10
Polymer	-	-	-
Besleme suyu	Yüzeysel/Kimyasal	Yüzeysel/Kimyasal	Su/Proses
Nitelikleri	Ön arıtım, Renk giderimi	Ön arıtım, Renk giderimi	Safsılaştırma/Proteinler
ph aralığı	1-11	1-11	2-11
Flux(GFD)/psi	18/400	20/150	50/20
Rejeksiyon büyüklüğü	1K-PEG	2K-PEG	95% Cytochrome-C
MWCO (Daltons)	1000 Dalton	2000 Dalton	10000 Dalton
Nanofiltrasyon Membranları			
Firma	TriSep	TriSep	DOW
Membran parametresi	TS80	XN45	NF245
Polymer	-	-	Polyamide
Besleme suyu	Endüstriyel/Atıksu/Gıda	Endüstriyel/Atıksu/Gıda	-
Nitelikleri	Yumuşatma	Proses	-
ph aralığı	2-11	2-11	2-11
Flux(GFD)/psi	20/110	35/110	52.0-72.0/130
MgSO4/NaCl Rej. %	99/80-90	95/10-30	99-MgSO4
MWCO (Daltons)	~150	~500	200-400

6. METAL İŞLEME SULARININ ARITIMI

Bu tez çalışmasında uygulanmış arıtım alternatiflerini içeren bir akım şeması Şekil 19'da verilmiştir.



Şekil 19 Çalışmada uygulanmış arıtım alternatiflerini içeren akım şeması.

6.1. Ön Arıtım

6.1.1. Kimyasal Yumaklaştırma

Metal işleme suyuna, MF, UF ve NF membranlarına verilmeden önce bir ön arıtım olarak kimyasal yumaklaştırma uygulanmasının; KOİ, BOİ₅, AKM, yağ/gres, TOK ve bulanıklık parametreleri açısından etkisine bakılmıştır. Her iki koagülant için optimum dozajlar (0,25-4 g/L arası), pH değerleri (6-9 arası) ve çökelme süreleri (10-50 dk arası) belirlenmiştir.

Demir tuzu ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve alüm tuzu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) için optimum dozajı bulmaya yönelik çalışmanın sonuçları Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8 Ön arıtım olarak kimyasal koagülasyon uygulanmasında farklı koagülant ve dozlarının karşılaştırılması

Koagülant	Koagülant dozu (g/L)	Giderim Verimi (%)					
		KOİ	BOİ ₅	AKM	Yağ/gres	TOK	Bulanıklık
FeCl ₂ ·4H ₂ O	0,25	18,38	28,73	4,90	96,46	97,98	34,09
	0,5	20,54	29,72	64,34	91,39	97,54	65,22
	1	22,70	33,62	63,99	82,77	97,60	79,22
	1,5	22,70	27,90	70,98	92,67	97,82	40,27
	2	24,87	8,09	66,78	91,56	97,95	50,19
	3	28,11	6,85	63,29	87,63	97,94	44,21
	4	15,68	16,26	40,21	88,95	97,90	70,23
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0,25	10,79	6,18	0	99,93	89,53	0,04
	0,5	13,16	4,19	0	99,93	89,87	0
	1	12,37	9,66	1,19	99,93	89,70	0
	1,5	7,11	2,87	20,24	99,93	89,80	0
	2	12,10	6,51	65,48	99,93	89,81	0
	3	11,58	5,19	13,69	99,93	90,24	0
	4	15,53	12,81	0	99,93	91,03	0

Tablo 8’de görüldüğü gibi FeCl₂·4H₂O için 3 g/L’ye kadar artan konsantrasyonlarında KOİ gideriminde artış yaşanmıştır. BOİ₅ parametresinde 1 g/L en iyi giderimi sağlarken, AKM parametresinde 1,5 g/L’de, %70,98 ile en iyi giderimi gerçekleştirecek şekilde pik gerçekleşmiştir. Koagülant eklenmeden yapılan çalışmada gerçekleşen %89,72’lik giderim göz önüne alındığında, kimyasal flokların yeterince çökelmediği düşünülmektedir. Yağ/gres giderimi açısından %82,77-96,46 arasında giderim gerçekleşmiştir. TOK parametresinde tüm dozajlarda %97 giderim sağlanmıştır. Bulanıklık açısından %34,09 ile %79,22 arasında değerler bulunmuştur. FeCl₂·4H₂O için analizi yapılan parametrelerin genelinde en iyi giderim verimini sağlayan 2 g/L, optimum doz olarak belirlenmiştir. Bu dozda KOİ giderimi %24,87, BOİ₅ giderimi %8,09, AKM giderimi %66,78, yağ/gres giderimi %91,56, TOK giderimi %97,95 ve bulanıklık giderimi %50,19 olarak belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan diğer koagülant olan Al₂(SO₄)₃·18H₂O için KOİ giderimi %5,53 ile %15,53 arasında olduğu belirlenmiştir. BOİ₅ parametresinde 4 g/L dozaj en iyi giderimi sağlarken, AKM parametresinde sonuçlar çok değişken çıkmıştır. Yağ/gres parametresinde tüm dozajlarda 10 mg/L’nin altına inilmiştir. Bu büyük giderim veriminin nedeni suya verilen Al₂(SO₄)₃·18H₂O’nün suyun bazlığı ile reaksiyona girip

pH'ı düşürmesi ve bu durumun surfaktanların işlerini yapmasını engellemesi olduğu düşünülmektedir. Sürfaktanlar gittiğinde yağlar topaklanıp su yüzeyine çıkmaktadır. Tüm dozajlarda TOK giderimi %97 civarındadır. Bulanıklık parametresinde ise giderim gerçekleşmemiş, aksine suyun bulanıklığı artmıştır. En iyi giderim 2 g/L $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ile gerçekleşmiş olsa da, yağ giderimi hariç tüm parametrelerde $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ koagülantının gerisinde kalmıştır. Bu nedenle bir sonraki aşama olan pH parametresinde sadece $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ koagülantı kullanılmıştır.

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ için en iyi çökelmeyi sağlayacak olan pH aralığını bulmak adına 2 g/L $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ dozajında 6, 7, 8 ve 9 pH'larda çalışılmıştır. Sonuçlar Tablo 9'de görülmektedir.

Tablo 9 pH'a bağlı olarak 2 g/L $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ dozajında KOİ ve bulanıklık giderim verimleri

Koagülant	pH	Giderim Verimi (%)	
		KOİ	Bulanıklık
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (2 g/L)	6	26,7	39,1
	7	30,0	48,1
	8	60,0	83,1
	9	58,3	91,0

pH 8 ve 9'da KOİ giderimi %60,0 ve %58,3; bulanıklık giderimi ise sırasıyla %83,1 ve %91,0 olmuştur. Arıtılmaya çalışılan atıksuyun orijinal pH'ı 9'a yakın olduğu için optimum pH değeri 9 olarak belirlenmiştir.

Son olarak, en iyi verimi verecek olan çökeltim süresinin belirlenmesi için çalışılmıştır. Atıksu numunesi belirlenen koagülant olan $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 'nun 2 g/L dozu ile pH 9'da sabit tutularak 10, 20, 30, 40 ve 50 dk boyunca çökelmeye bırakılmıştır. Sonuçlar Tablo 10'da görülmektedir.

Tablo 10 Çökeltme sürelerine bağlı olarak $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ koagülantı ile giderim verimleri

Koagülant	pH	Çökeltme Süresi	Giderim Verimi (%)	
			KOI	Bulanıklık
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 g/L)	9	10	43	75
	9	20	52	81
	9	30	50	80
	9	40	53	80
	9	50	45	79

Çökeltimin 20 dk'da gerçekleştiği belirlenmiş ve 20. dk'dan sonra büyük bir değişim gözlenmemiştir. KOİ giderimi 20. dk sonrasında %50-53 arasında ve bulanıklık giderimi %80-81 arasındadır.

Bu sonuçlara göre optimum koşullar; pH 9'da koagülant olarak 2 g/L $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanımı ve 20 dk çökeltme süresidir.

Fakat ön arıtım olarak kimyasal yumaklaştırmanın kullanılmasının, sonrasında gelen membran sistemine zarar verdiği ve membranların ömrünü kısalttığı gözlemlenmiştir. Koagülant olarak kullanılan $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, membran sisteminin borularında tortu oluşturmakta ve sistemdeki pompanın çalışmasını engellemektedir. Oluşan tortu Şekil 20'de verilmiştir. Ayrıca membran üzerinde demir oksitler gözle görülür şekilde birikmektedir. Chesters (2009), katyonik koagülantların membranlara etkisini araştırdığı çalışmasında, koagülant ile ön arıtım uygulandıktan sonra bir filtrasyon ile demirin uzaklaştırılmasını veya bir antiskalant kullanılmasını önermiştir. Aksi takdirde ciddi tıkanma problemlerinin oluşacağını belirtmiştir. Bu nedenle seçilen kimyasal yumaklaştırma ile yapılacak bir ön arıtımın uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

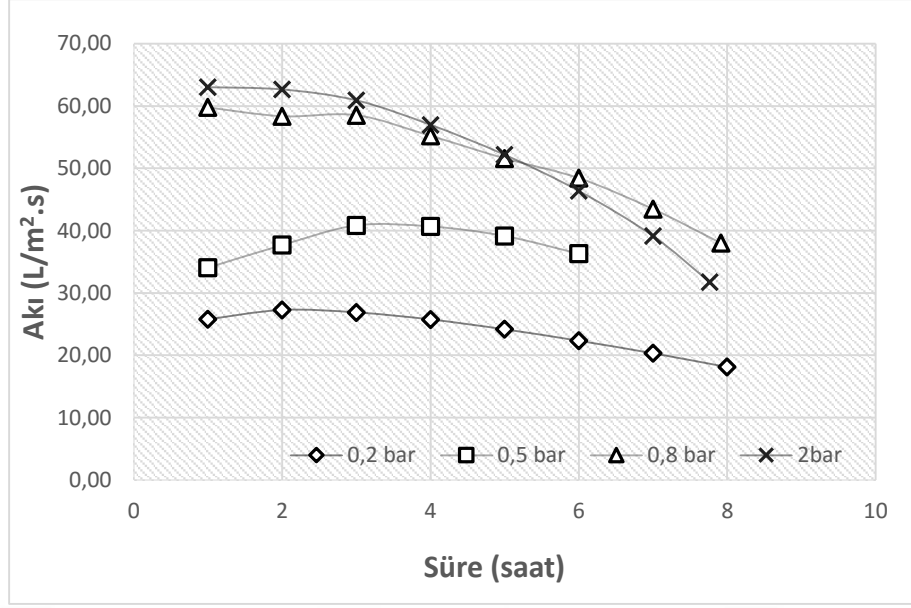


Şekil 20 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ koagülantının membran üzerinde oluşturduğu tortu.

6.1.2. Ön Arıtım Olarak MF Membranların Kullanımı

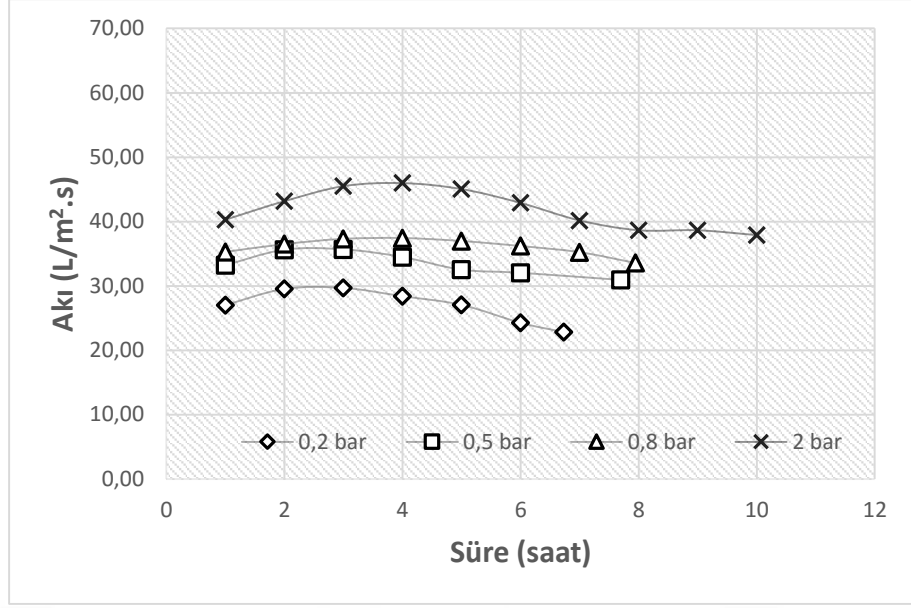
Atıksuyun ön arıtımında, kimyasal yumaklaştırmaya alternatif olarak MF membranlarının kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla GE Osmonics firmasının JX PVDF MF (0,3 μm) membranı ile membran TriSep firmasının TM10 Flat Sheet Membran PVDF (0,2 μm) membranı kullanılmıştır. Her iki membranın da polivinilidenflorit (PVDF) polimerinden üretilmiştir. Bu polimer, yüksek kimyasal, mekanik ve sıcaklık dayanımına sahiptir ve endüstriyel uygulamalarda akım berraklaştırma ve büyük partiküllü kirleticilerin ayrımında kullanılmaktadır. JX membranı 0,3 μm por büyüklüğünde ve 2 bar (~30 psi) basınçta 221 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (130 GFD) akı geçirebildiği üretici tarafından belirtilmiştir. TM10 membranı ise 0,2 μm por büyüklüğündedir. Bu membran ise 0,69 bar (~10 psi) basınçta 85 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (50 GFD) akı geçirebilmektedir.

Mikrofiltrasyon membranları ile yapılan çalışmalarda dört farklı çalışma basıncı kullanılmıştır. Bunlar 0,2 bar, 0,5 bar, 0,8 bar ve 2 bar'dır. Mikrofiltrasyon membranları ile yapılan ön arıtım çalışmalarında elde edilen akı değerleri JX membranı için Şekil 21 ve TM10 membranı için Şekil 22'de verilmiştir.



Şekil 21 JX (0,3 µm) membranında elde edilen basınca bağlı akı değerleri.

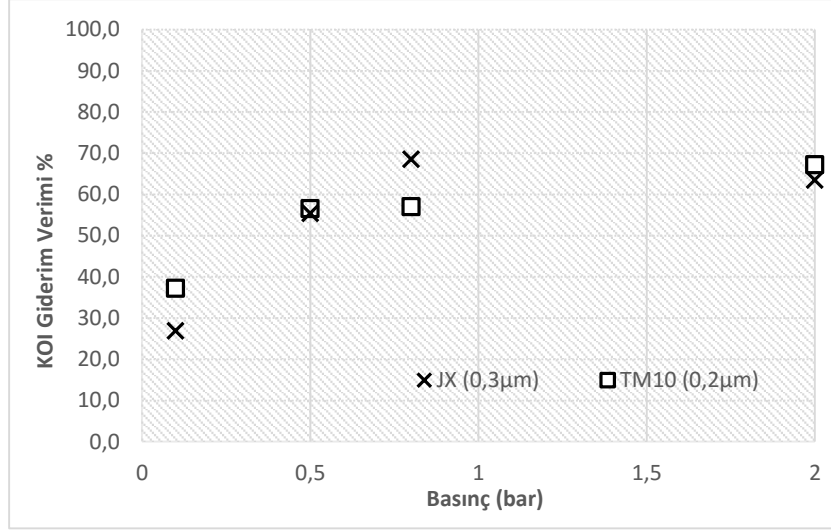
Şekil 21’de JX membranına ait süreye bağlı akı değerleri verilmiştir. 1. saatte kaydedilen değer, çalışmanın 0-1 saatleri arasındaki ortalama akı değeridir. Görüldüğü üzere çalışma basıncı arttıkça, akı artmaktadır. Konsantre modda çalıştırılan sistemde, havuzda biriken suyun kirlilik konsantrasyonu saatler boyunca artarak membran yüzeyini tıkamaktadır. Ve bu da zamanla akı değerinin düşmesine neden olmaktadır. Çalışma süresince 0,2 bar’da, akı düşmesi diğer basınçlara göre daha azdır. Bunun nedeninin çapraz akış hızı aynı kalmasına rağmen, atıksuyun membrandan geçmeye daha az zorlanması olarak düşünülmektedir. Diğer taraftan en yüksek çalışma basıncı olan 2 bar’da, akının azalması ve dolayısıyla tıkanma en yüksektir. 0,8 bar ise çalışmanın 6. saatinden sonra 2 bar’a göre daha yüksek akı değerleri vermiştir. Bu durum, membrandan geçmeye zorlanan partiküllerin, daha düşük transmembran basıncı nedeniyle daha az birikme yapması olarak açıklanabilir.



Şekil 22 TM10 (0,2 µm) membranında elde edilen akı değerleri.

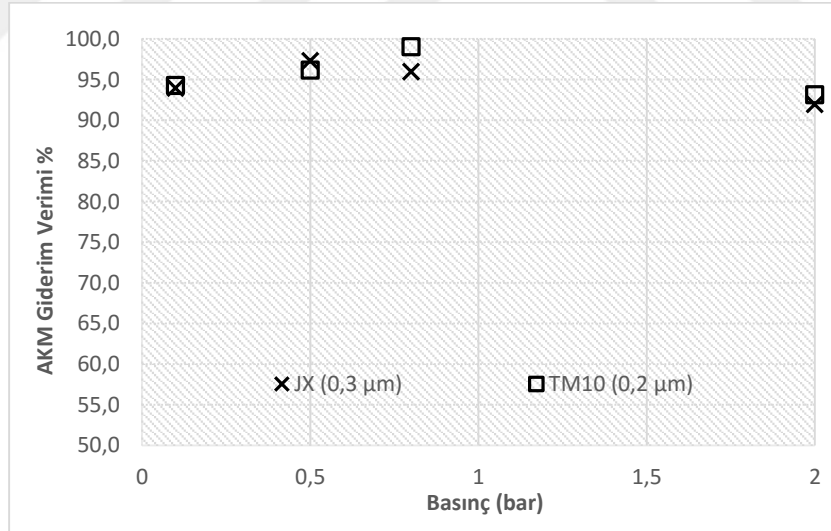
Şekil 22’de TM10 membranına ait süreye bağlı akı değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi basınç arttıkça akı değerleri artmıştır. Ve zamanla, süzüntü sıvısının sistemden çıkması ile havuzda biriken kirliliğin konsantrasyonunun artması, membran yüzeyinin tıkanmasına ve akının düşmesine neden olmaktadır.

Ön arıtım amacıyla mikrofiltrasyon membranlarında yapılan çalışmaların sonuçları KOİ, AKM, TOK, bulanıklık ve yağ/gres parametreleri açısından değerlendirilmiştir. Sonuçlar iki membran arasında kıyaslama şeklinde, Şekil 23-27 arasında verilmiştir.



Şekil 23 MF membranlarda basınca bağlı KOİ giderim verimleri.

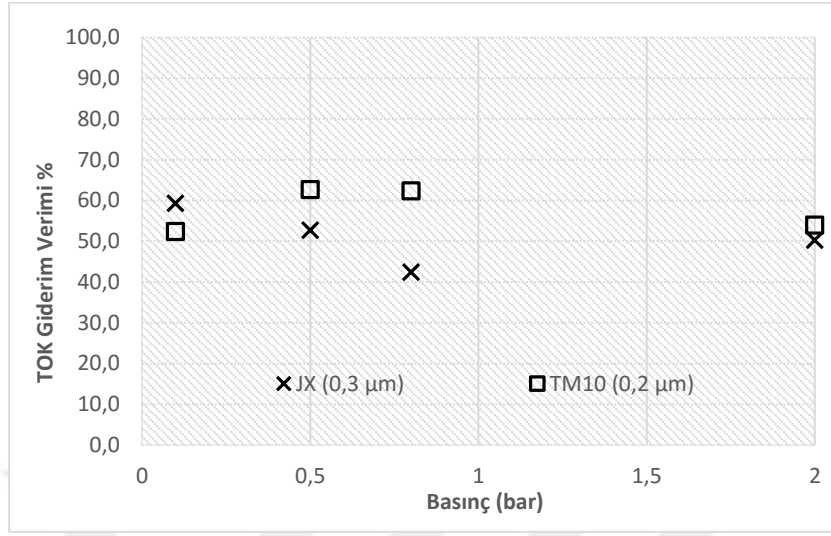
Şekil 23'te MF membranları arasındaki KOİ giderim verimleri görülmektedir. Sonuçlar birbirlerine oldukça yakındır. JX membranı 0,8 bar'da %68,6 KOİ giderimi gerçekleştirirken, TM10 membranı 2 bar'da %67,2 giderim gerçekleştirmiştir.



Şekil 24 MF membranlarda basınca bağlı AKM giderim verimleri.

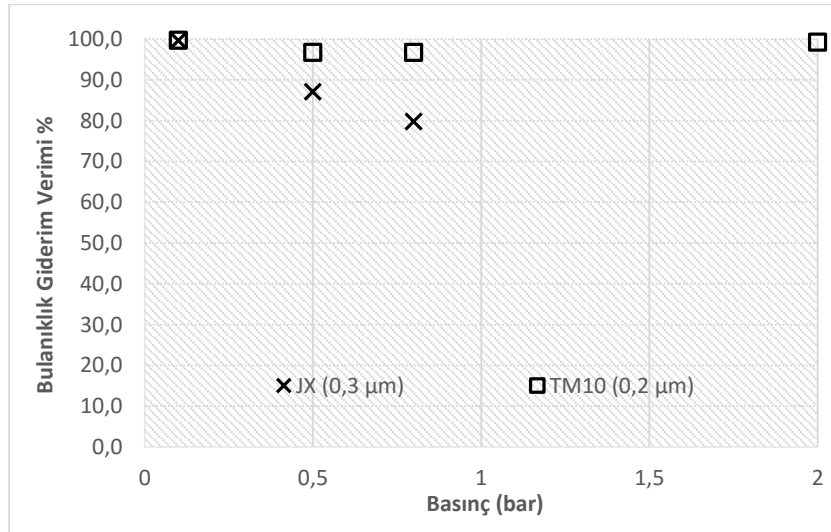
Şekil 24'de MF membranlarına ait AKM giderim verimleri görülmektedir. Her iki membran da, tüm çalışma basınçlarında %92 AKM giderim veriminin üzerine

çıkıştır. En yüksek verim olan %99 giderim, TM10 membranındaki 0,8 bar'lık çalışmada elde edilmiştir.



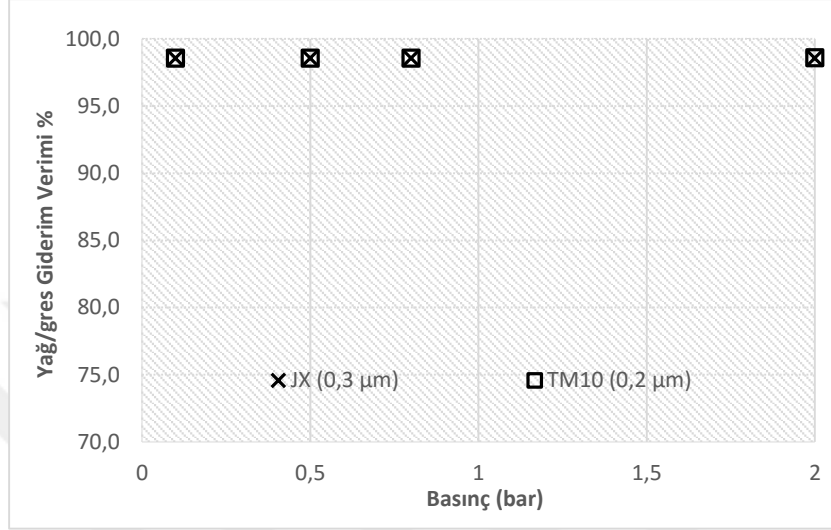
Şekil 25 MF membranlarda basınca bağlı TOK giderim verimleri.

Şekil 25'te MF membranlarına ait TOK giderim verimleri verilmiştir. Değerler %40-65 arasındadır. TM10 membranının daha iyi bir performans sergilediği görülmektedir. TM10 membranı 0,5 bar ve 0,8 bar'da sırasıyla %62,6 ve %62,4 giderim sağlamıştır.



Şekil 26 MF membranlarda basınca bağlı bulanıklık giderim verimleri.

Şekil 26’te MF membranlarına ait basınca bağlı bulanıklık giderim verimleri verilmiştir. Bulanıklık parametresinde TM10 membranı, JX membranına göre daha iyi performans sergilemiştir. JX membranı 0,2 bar basınçta %99,6 bulanıklık giderim verimine ulaştıysa da, basıncın artırılması ile bulanıklık düşmüştür. TM10 membranı ise tüm çalışma basınçlarında %96,8 verimin üzerine çıkmıştır.

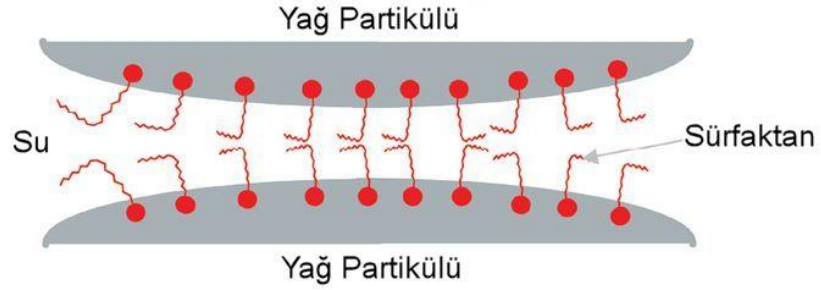


Şekil 27 MF membranlarda basınca bağlı yağ/gres giderim verimleri.

Şekil 27’te MF membranlarına ait basınca bağlı yağ/gres giderim verimleri verilmiştir. Her iki membranda ve basınç değerlerinde yağ/gres 10 mg/L’nin altına inmiştir. Yağ/gres’in sudan uzaklaştırılması, ön arıtımdaki en önemli amaçlardan biridir. Deneysel verilerde gözlemlendiği kadarıyla her iki membran da yağ/gres giderimi sağlayabilmektedir. Fakat gözlemsel verilerde TM10 membranı daha iyi sonuç vermektedir.

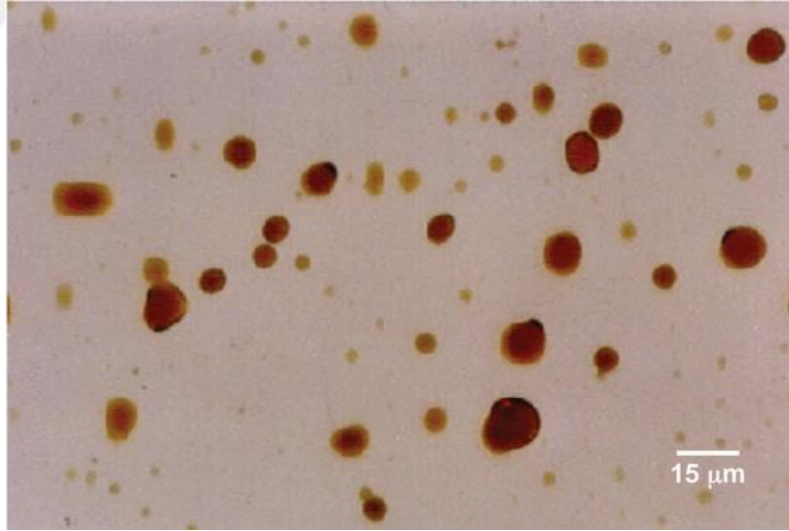
Alther (2001), yağ ve gresin, atıksu içerisinde birçok farklı formda bulunabildiğini şu şekilde açıklamaktadır. Yağ ve gres; serbest yağ ve gres, mekanik olarak emülsiyeye olmuş yağ, kimyasal olarak emülsiyeye olmuş yağlar ve çözünmüş yağlar olarak suda bulunabilmektedir. Bunlardan serbest yağ ve gres, partikül boyutları 150 mikrondan büyük yağlardır ve duru ortamda suyun üzerine çıkmaya meyillidirler. Mekanik olarak emülsiyeye olmuş yağların partikül boyutları 20-150 mikron arasındadır ve bir kuvvetin (elektriksel yüklemeler gibi) etkisi ile askıda bir katıyı kaplamış olarak bulunurlar. Kimyasal olarak emülsiyeye olmuş yağlar, bir sürfaktan varlığında suda emülsiyeye

olmuşlardır. Sürfaktanların hidrokarbon zincirleri vardır. Örneğin hem hidrofilik hem de lipofilik uçları bulunan sodyum lauryl sülfat'ın lipofilik ucu yağ partikülüne girerken, hidrofilik ucu suda kalır. Bu durum diğer yağ partikülleri üzerine bir baskı oluşturur ve partiküller birbirlerini iterek, yayılırlar (Şekil 28).



Şekil 28 İki yağ partikülünün sürfaktan yardımıyla birbirini itmesi.²

Bu tür yağların partikül büyüklükleri 20 mikronun altındadır ve suyun rengi beyaza yakındır (Şekil 29). Suyun renginin beyaz olması bir indikatör görevi görür. Metal işleme suları içerisinde bu tipte yağ bulunmaktadır. Çözünmüş haldeki yağların ise partikül büyüklükleri 5 mikronun altındadır.



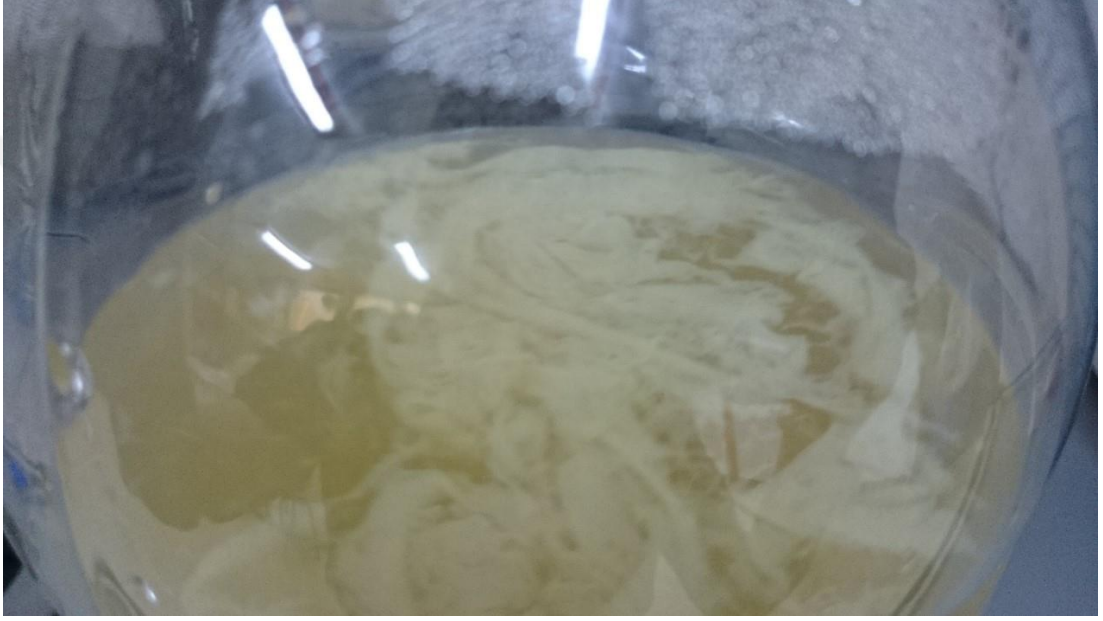
Şekil 29 Su içerisindeki yağ partiküllerinin fotomikrografı.³

Buna göre atık metal işleme sularının içerdiği yağlar, kimyasal olarak emülsiyeye olmuş yağlardır. Kullanılan her iki membran da, por büyüklükleri nedeniyle (JX'in por

² http://petrowiki.org/Stability_of_oil_emulsions Gör: 29/06/2016

³ http://petrowiki.org/Oil_emulsions Gör: 29/06/2016

büyüküğü 0,3 μm iken TM10'un por büyüküğü 0,2 μm 'dir) bu yağları tutabilme özelliğine sahiptir. Fakat JX membranından elde edilen süzüntülerde, atıksuyun içerisinde çözünmüş yağların olması ya da membranlarının mükemmel olmayan yüzeyleri nedeniyle yağ partikülleri ortaya çıkmaktadır. Aynı membranın bulanıklık parametresinde diğeri membran olan TM10'a göre daha kötü performans sergilemesi mükemmel olmayan bir yüzeye sahip olması ihtimalini yükseltmektedir. Bu nedenle JX membranlarının ön arıtım amacıyla kullanılma ihtimali düşmektedir. JX membranından elde edilen süzüntü, Şekil 30'da verilmiştir.



Şekil 30 JX membranından elde edilen süzüntü yüzeyinde oluşan yağ birikintisi.

Her iki membranın çıkış sularında yapılan partikül boyutu analizi sonuçları Şekil 31 ve Şekil 32'de verilmiştir.



Şekil 31 JX membranından çıkan atıksuyun partikül boyutu analizi.

JX membranının çıkış suyu üzerinde yapılan partikül boyutu analizi sonucunda ağırlıklı olarak 0,4-0,9 ve 0,9-3 µm arasında partiküllerin bulunduğu görülmektedir. Tüm örneğe bakıldığında ise 0,3 ile 1000 µm arasında partiküllerin varlığı görülmektedir. Hacim açısından ortalama partikül büyüklüğü 92.319 µm'dir.



Şekil 32 TM10 membranından çıkan atıksuyun partikül boyutu analizi.

TM10 membranının çıkış suyu üzerinde yapılan partikül boyutu analizi sonucunda ağırlıklı olarak 1-11 ve 11-100 µm arasında partiküllerin bulunduğu görülmektedir. Tüm örneğe bakıldığında ise 0,1 ile 150 µm arasında partiküllerin varlığı görülmektedir. Hacim açısından ortalama partikül büyüklüğü 21.314 µm'dir.

Her iki MF membranın, kullanım sonrası yüzey ve kesitlerinin SEM mikrografları EK.1'de verilmiştir.

İki MF membran arasında yapılan karşılaştırmada KOİ, AKM ve TOK parametrelerinde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bulanıklık parametresinde

TM10 membranı daha iyi performans göstermiştir. Süzüntü akılarına bakıldığında, JX membranı çok daha iyidir. Fakat yağ açısından elde edilen sonuç nedeniyle ön arıtma amacıyla kullanılacak membran TM10 olarak belirlenmiştir.

Metal işleme sularının membran sistemi ile arıtılmasında, ön arıtım olarak kimyasal yumaklaştırmanın veya mikrofiltrasyon membranlarının kullanılmasının belirlenmesi için bir karşılaştırmaya gerek duyulmuştur ve bu karşılaştırma Tablo 11’de verilmiştir.

Tablo 11 Metal işleme sularının ön arıtımında kullanılacak yöntemin belirlenmesinde kimyasal yumaklaştırma ve MF membranlarının karşılaştırılması

Ön Arıtım Yöntemi	Giderim Verimi (%)				
	<i>KOI</i>	<i>AKM</i>	<i>Yağ/gres</i>	<i>TOK</i>	<i>Bulanıklık</i>
TM10 (0,2 µm) Mikrofiltrasyon membranı	67,2	93,2	98,6	53,9	99,3
FeCl ₂ ·4H ₂ O (2 g/L) Koagülantı	24,87	66,78	91,96	97,95	50,19

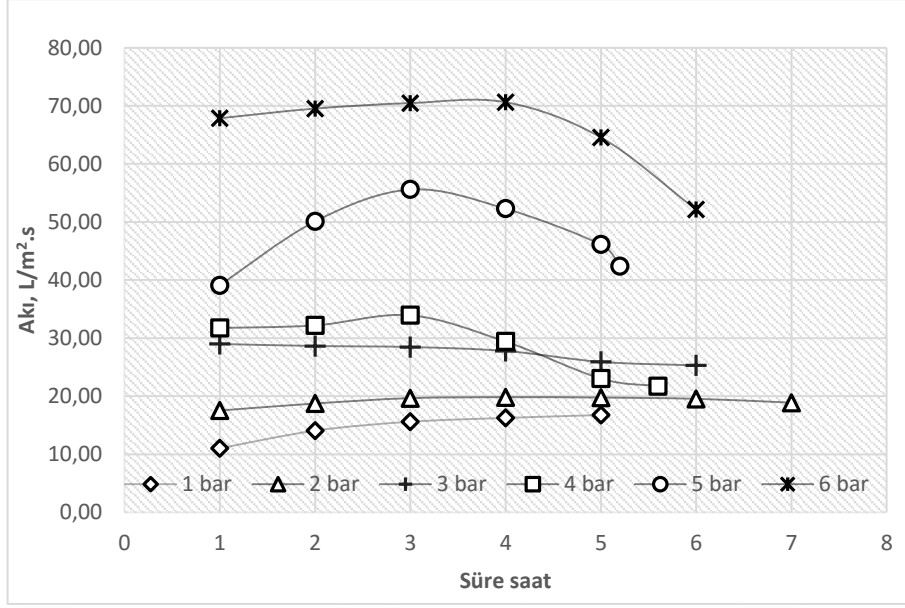
Tablo 11’de görüldüğü üzere, TM10 membranı KOİ, AKM, yağ/gres ve bulanıklık parametrelerinde daha yüksek performans göstermiştir. TOK parametresinde ise FeCl₂·4H₂O koagülantı daha iyidir. Fakat Bölüm 6.1.1’de belirtildiği üzere, koagülant olarak kullanılan FeCl₂·4H₂O, membran sisteminin borularında tortu oluşturmakta ve sistemdeki seramik pompanın sorunsuz çalışmasını engellemektedir. Ayrıca membran üzerinde demir oksitler gözle görülür şekilde birirmektedir. Ön arıtımın önceliği olan yağ/gres ve bulanıklık parametrelerinde TM10 membranının gerisinde kalmaktadır.

Diğer taraftan TM10 membranının %98,6’lık harika yağ/gres giderimi ve %99,3’lük bulanıklık giderimi, ön arıtım için var olan beklentileri fazlası ile karşılamaktadır.

6.2. Ultrafiltrasyon Çalışmaları

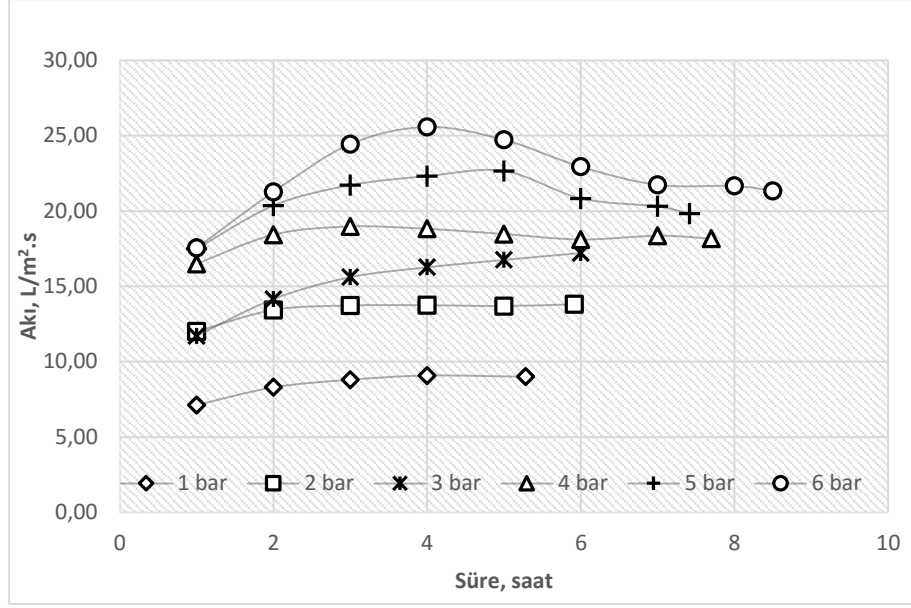
Ön arıtım vazifesi görmesi açısından TM10 mikrofiltrasyon membranları kullanılmış ve bu membrandan çıkan su biriktirilerek ultrafiltrasyon membranlarına verilmiştir. Ultrafiltrasyon membranlarının kullanılma amacı, bir önceki kademedeki kalan parametrelerin (öncelikli olarak KOİ) iyileştirilmesidir. Çalışmada üç farklı membran kullanılmıştır. Bunlar; Trisep firmasının UE10 isimli polietersülfon membranı kullanılmıştır. Bu membran protein ayırımı ve safsızlaştırma amacıyla kullanılmaktadır. 10 kDa'luk molekül ağırlığı sınırına (MWCO) sahiptir. 1,4 bar (20 psi) basınçta $80 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (50 GFD) akım geçirebilmektedir. Kullanılan bir diğer membran GE Osmonics'in GH 2k-PEG isimindeki 2 kDa'luk molekül ağırlığı sınırına sahip membranıdır. Kullanım amacının renk giderimi olduğu belirtilmiştir. Yaklaşık 10 bar (150 psi) basınçta $34 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (20 GFD) sıvı geçirmektedir. Son ultrafiltrasyon membranı olarak GE Osmonics GE 1k-PEG membranı ki bu membran 1 kDa'luk molekül ağırlığı sınırına sahiptir ve bu çalışmada kullanılan membranlar arasında en sıkı porları olan ultrafiltrasyon membranıdır. Renk giderimi için kullanılan membrandan 27,6 bar (400 psi) basınçta $30,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (18 GFD) sıvı geçtiği belirtilmektedir. Membranlarla ilgili daha fazla bilgi Tablo 7'de verilmiştir.

Ultrafiltrasyon çalışmalarında 6 farklı basınçta çalışılmıştır. Bunlar 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 bar'dır. Ultrafiltrasyon membranları ile yapılan çalışmalarda elde edilen akı değerleri UE10 için Şekil 33'da, GH için Şekil 34'de ve GE için Şekil 35'de verilmiştir.



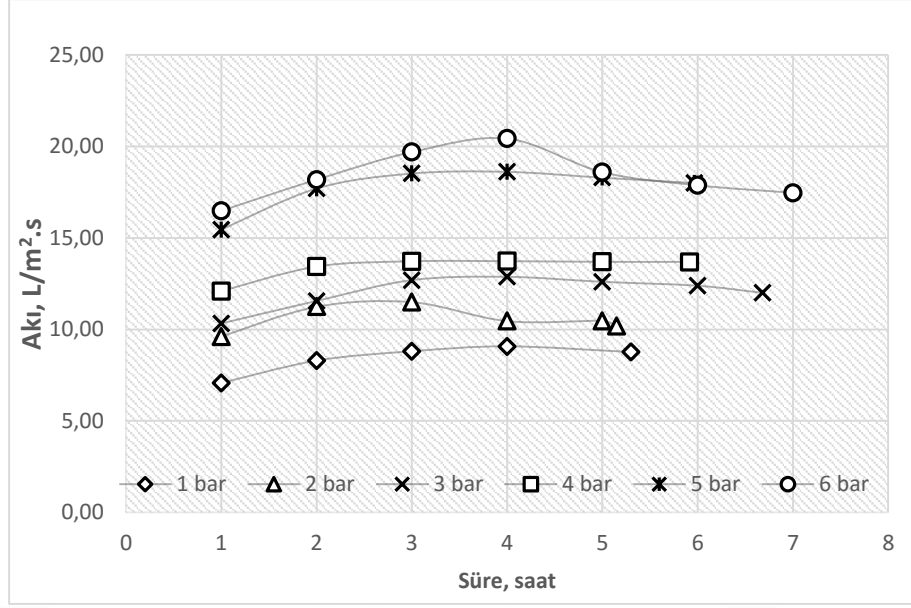
Şekil 33 UE10 membranına ait zamana bağlı akı değişimi.

Şekil 33’da UE10 membranına ait, süreye bağlı akı değerleri verilmiştir. Çalışma basıncı, akı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Konsantre modda çalıştırılan sistemde, 4 bar, 5 bar ve 6 bar’da, havuzda biriken suyun kirlilik konsantrasyonundaki artış ile birlikte ciddi bir akı düşüşü görülmektedir. 2 bar ve 3 bar’da ise düşüş daha azdır. 1 bar’da ise akı düşmemiştir. Görüldüğü üzere membran, daha düşük basınçlarda, daha az su geçirmekte ve aynı çalışma süresinde daha yüksek basınçlara göre daha düşük kirlilik konsantrasyonuna sahip bir su ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle tıkanması daha fazla zaman almakta ve akıdaki değişim azalmaktadır. En yüksek transmembran basıncı olan 6 bar’da elde edilen akı değerleri $70,61 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ’e kadar çıkmaktadır. Bu değer çalışılan tüm membranlarda (mikrofiltrasyon membranları dâhil) elde edilen akı değerlerinden daha yüksektir.



Şekil 34 GH membranına bağlı zamana göre akı değişimi.

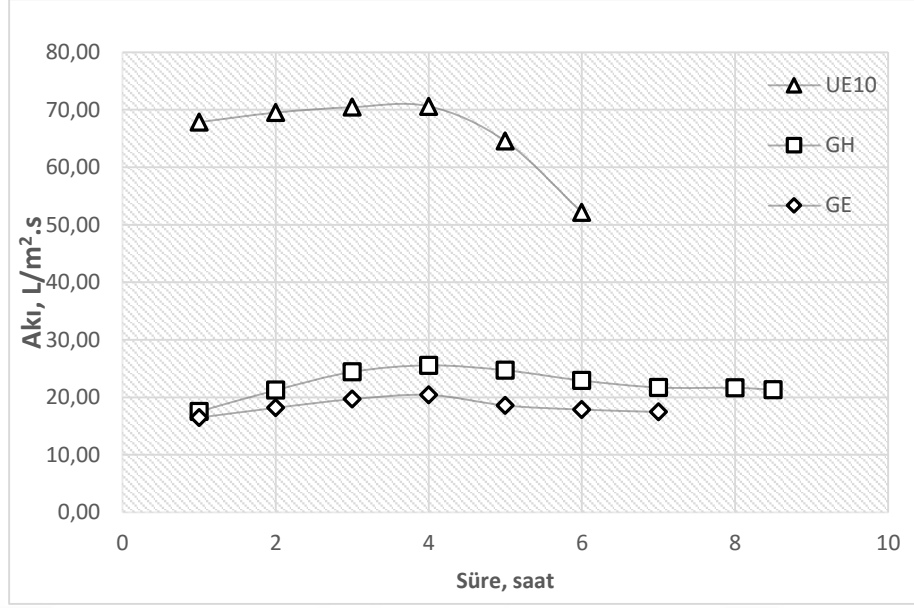
Şekil 34’de GH membranına ait süreye bağlı akı değerleri verilmiştir. Çalışma basıncı, akı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Konsantre modda çalıştırılan sistemde, 6 bar’da en iyi akı değerini vermektedir. 5 bar’lık çalışma da 6 bar’a benzer bir eğilim göstermiştir. 1, 2, 3 ve 4 barlarda, UE10 membranının 1 bar’ında yaşanan durum gerçekleşmiştir.



Şekil 35 GE membranına bağlı zamana göre akı değişimi.

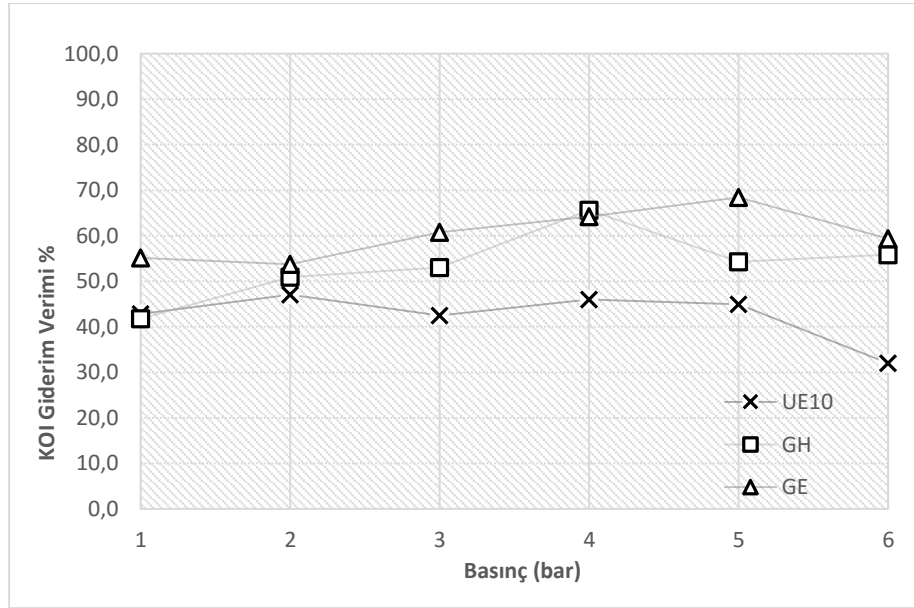
Şekil 35’de GE membranına ait süreye bağlı akı değerleri verilmiştir. Çalışma basıncı, akı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. 6 bar ve 5 bar çalışma basınçlarında birbirlerine yakın akı değerleri elde edilmiştir.

Üç farklı UF membran arasında en yüksek akı değeri UE10 membranına aittir ve $70,61 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ’dir. Beklendiği gibi 10 kDa ’luk molekül ağırlığı sınırı, su ve içerisindeki kirletici moleküllerini diğer UF membranlara göre daha kolay bir şekilde geçirmektedir. Fakat hızla performansını kaybetmektedir. GH ve GE membranları benzer karakter göstermektedir. Daha yüksek molekül ağırlığı sınırına sahip olan GH beklendiği gibi daha yüksek akı değerine sahiptir. Üç UF membranın en yüksek akı değerlerinin elde edildiği 6 bar’lık transmembran basıncındaki akı değerlerinin bir karşılaştırması Şekil 36’te verilmiştir.



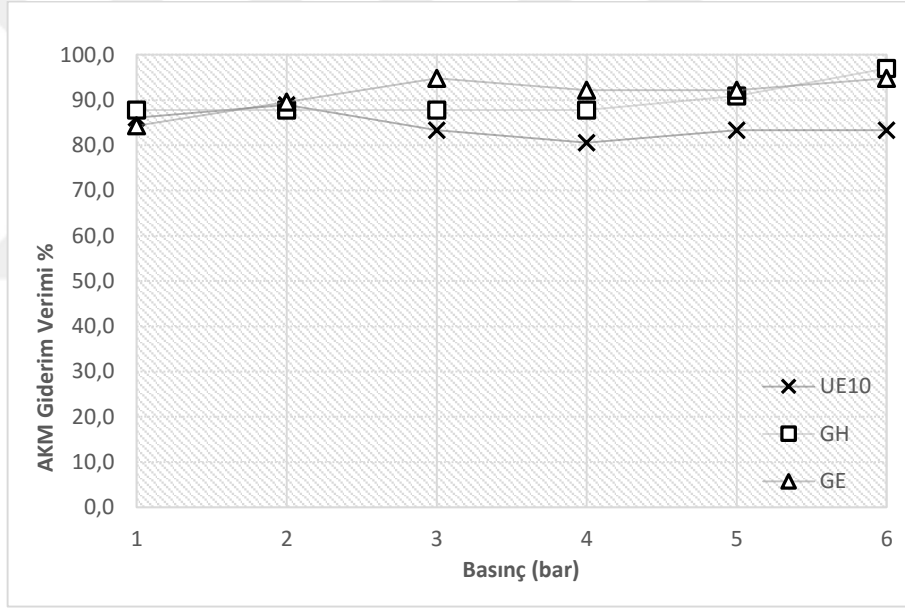
Şekil 36 UF membranlarına ait en yüksek akı değerlerinin karşılaştırılması.

Ultrafiltrasyon membranlarında yapılan çalışmaların sonuçları KOİ, AKM, EC ve bulanıklık parametreleri açısından değerlendirilmiştir. Sonuçlar üç membran arasında kıyaslama şeklinde, Şekil 37-40 arasında verilmiştir.



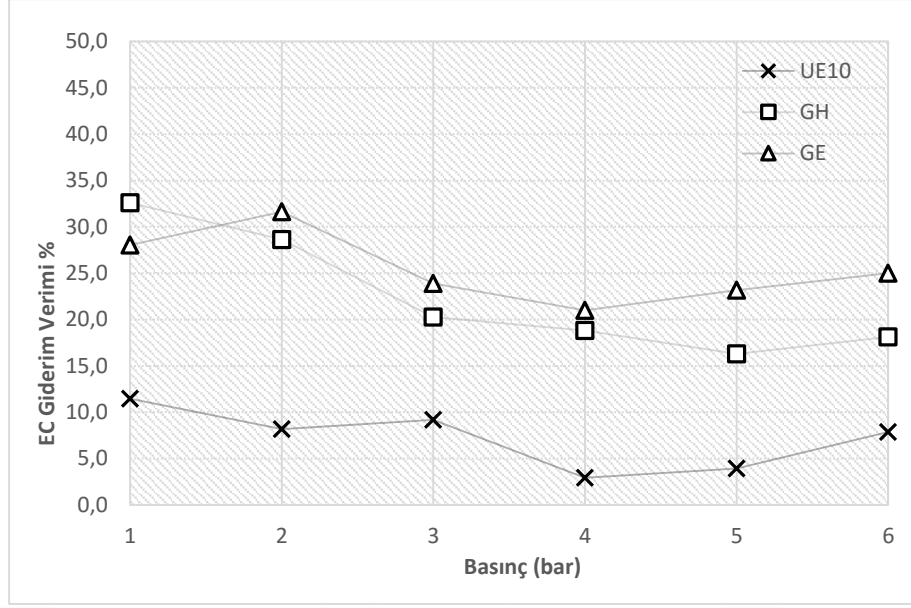
Şekil 37 UF membranlarda basınca bağlı KOİ giderim verimleri.

Şekil 37’te UF membranlara ait basınca bağlı KOİ giderim verimleri görülmektedir. UE10 membranı, 1-5 basınç aralığında ortalama %45 KOİ giderimi sağlamaktadır. Giderim 6 bar basınçla çalışılan çalışma dışında sabit görünmektedir. 6 bar Transmembran basıncında ise %32’ye düşmüştür. Yüksek miktarda akı geçişi ve besleme havuzundaki atıksuyun KOİ konsantrasyonunun artması ile bu düşüşün gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu nedenle UE10 membranı, KOİ giderimi açısından stabil, fakat diğer membranlara göre daha az performansa sahiptir. GE ve GH membranları, birbirlerine benzer karakter göstermektedir. GH, 4 bar basınçta %65,6 giderim gerçekleştirirken, GE 5 bar basınçta %68,4 KOİ giderimi gerçekleştirmiştir.



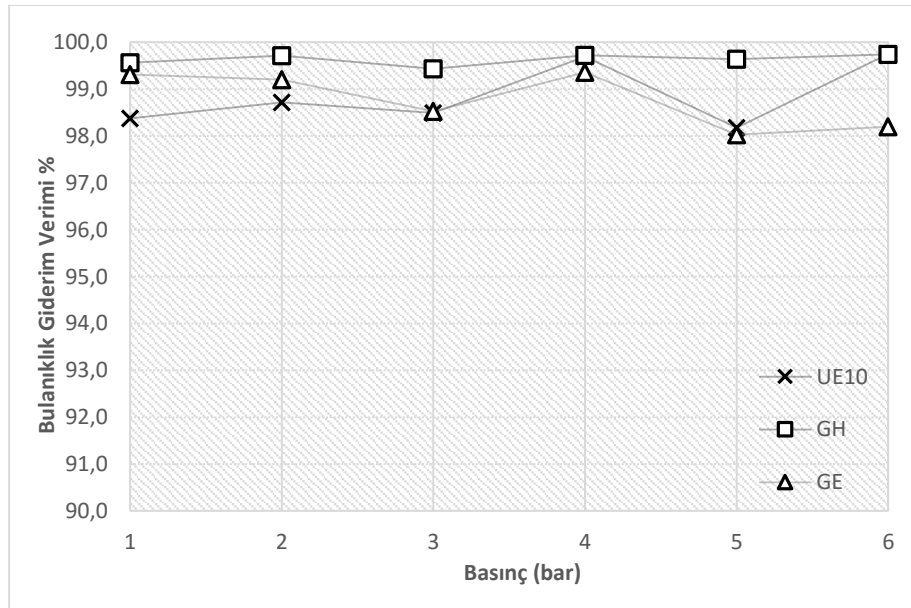
Şekil 38 UF membranlarda basınca bağlı AKM giderim verimleri.

Şekil 38’te UF membranlarına ait, basınca bağlı AKM giderim verimleri görülmektedir. Tüm membranlarda ve basınçlarda %80’in üzerinde verimler elde edilmiştir. Membranların gözenekleri küçüldükçe daha iyi bir performans görülmektedir. GE membranında, giderimlerin ortalaması %91,3 iken, GH membranında %89,8’dir. En yüksek giderim GH membranının 6 barlık çalışmasında elde edilmiştir.



Şekil 39 UF membranlarda basınca bağlı EC giderim verimleri.

UF membranlarına ait EC giderim verimleri Şekil 39’da verilmiştir. UE10 membranı %10’un altında giderim gerçekleştirmiştir. GE ve GH ise benzer karakter göstermektedir. GH membranında çalışma basıncı arttıkça EC giderimi azalmıştır. GE membranında ise 4 bar en düşük giderime, 2 bar ise en yüksek giderime sahiptir.



Şekil 40 UF membranlarda basınca bağlı bulanıklık giderim verimleri.

UF membranlarına ait basınca bağlı bulanıklık giderim verimleri Şekil 40'te verilmiştir. Tüm membranlarda ve çalışma basınçlarında bulanıklık giderim verimi %98'in üzerine çıkmıştır. GH membranı en iyi bulanıklık giderimini sağlamıştır.

KOİ, AKM, EC ve bulanıklık parametrelerinde ultrafiltrasyon membranlarında elde edilen en yüksek giderim verimleri Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo 12 UF membranlarına ait giderim verimlerinin karşılaştırılması

Membran	Giderim Verimi (%)			
	<i>KOİ</i>	<i>AKM</i>	<i>EC</i>	<i>Bulanıklık</i>
UE10 (2 bar)	47,1	88,9	8,2	98,7
GH (4 bar)	65,6	87,8	18,8	99,7
GE (5 bar)	68,4	92,1	23,2	98,0

Tablo 12'de görüldüğü gibi, UE10 membranı gözenek boyutlarının diğer UF membranları kadar sıkı olmaması nedeniyle KOİ ve EC parametrelerinde düşük performans göstermiştir. GH ve GE membranları birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Burada çalışılan atıksuyun, gerçek atıksu olduğu ve sürekli değiştiği gerçeğini de göz ardı etmemek gereklidir. Fakat daha yüksek bir akı elde edildiği de düşünülecek olursa GH membranı en mantıklı seçimdir.

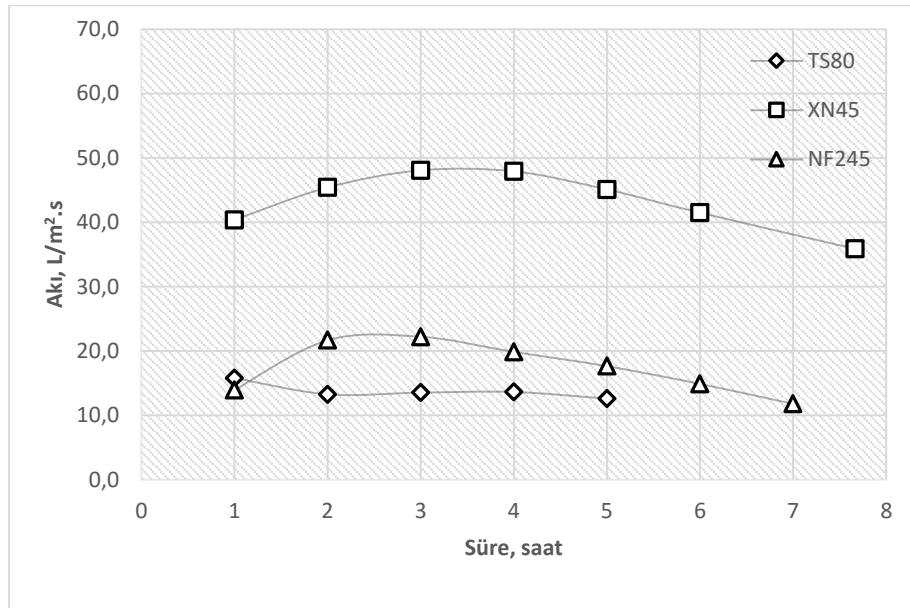
GH membranının kullanım sonrası yüzey ve kesitlerinin SEM mikrografları EK.2'de verilmiştir.

Ayrıca GH membranı için balık biyodenyi ile zehirlilik seyreltme faktörü (ZSF) belirlenmiştir. UF membranlarına girişteki ZSF, 64 kat olarak belirlenmiştir. GH membranı çıkışında ise 4 kattır. Buna göre GH membranının çıkışında, atıksu deşarj standartlarına uygundur.

6.3. Nanofiltrasyon Çalışmaları

Ultrafiltrasyon sonrasında, KOİ gideriminin yeterli düzeye çıkamaması nedeniyle, KOİ giderimini arttırmak için ultrafiltrasyon membranları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan membranlar şunlardır: Trisep TS80 isimli poliamit bazlı, 100-200 Da'luk molekül ağırlığı sınırına sahip membran 7,6 bar (110psi)'da $34 \text{ L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (20 GFD) akı geçirebilmektedir. Bu membran, endüstriyel amaçlarla, gıda mikrobiyolojisinde ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. İkinci membran Trisep'in XN45 isimli piperazin bazlı membranıdır. 7,6 bar (110 psi)'da $59,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (35 GFD) akı geçirebilmektedir. Membranının yaklaşık molekül ağırlık sınırı 500 Da'dur. Proses suları eldesinde ve düşük basınçta su safsızlaştırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Üçüncü membran DOW firmasının NF245 isimli membranıdır. 200-400 Da aralığında molekül ağırlığı sınırı bulunan poliamid bazlı bu membran 9 bar (130 psi)'da $88,4\text{-}122 \text{ L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (52-72 GFD) su geçirebilmektedir. DOW NF245 membranı endüstriyel ve ticari amaçlarla kullanılmaktadır. Membranlarla ilgili daha fazla bilgi Tablo 7'de görülmektedir.

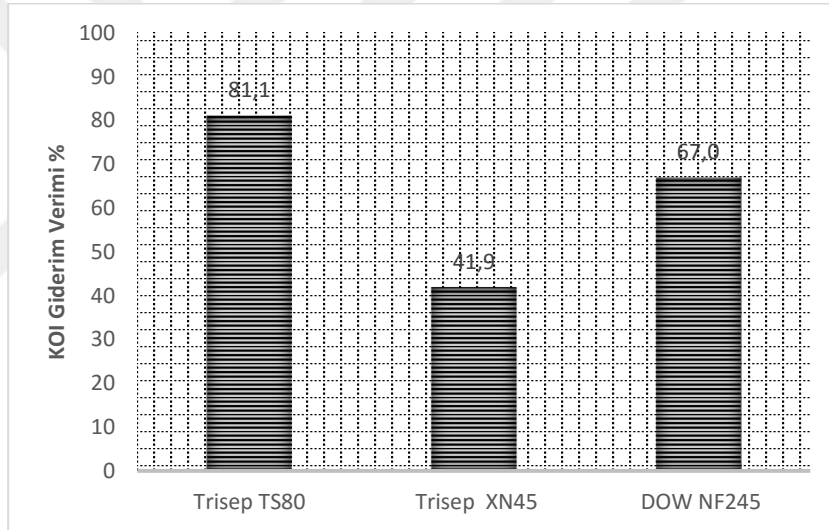
Nanofiltrasyon membranları ile yapılan deneyler sadece 10 bar çalışma basıncında gerçekleştirilmiştir. NF membranlarına ait zamana göre akı değişimi, Şekil 41'de verilmiştir.



Şekil 41 NF membranlarında zamana bağlı akı değişimi.

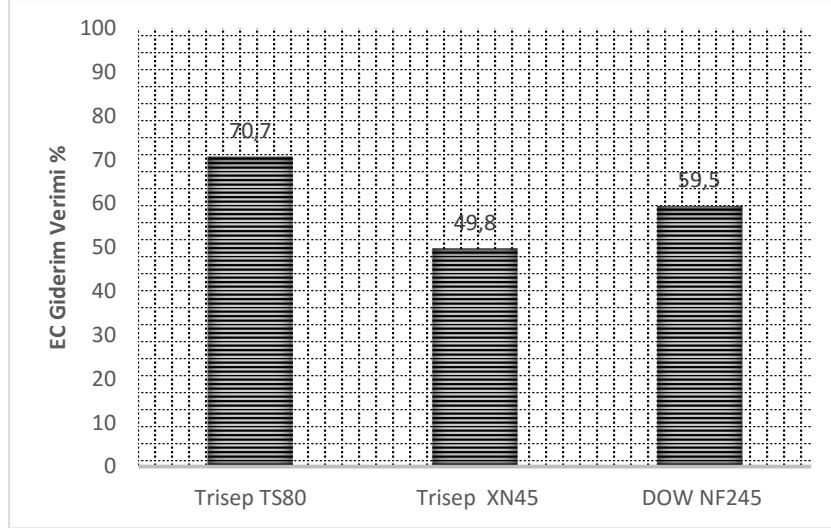
Şekil 41’de görüldüğü gibi XN45 membranı, diğer NF membranlara göre büyük gözeneklere sahip olması nedeniyle, üreticinin verdiği bilgilere uygun olarak en yüksek akıyı vermiştir. TS80 membranı ise, en yüksek molekül ağırlığı sınırına sahip olmasıyla beraber en düşük akıya sahiptir. Aynı zamanda çalışma süresi boyunca akı sabit kalmıştır. NF245 membranı, üreticinin belirttiği 9 bar’da 88,4-122 L.m⁻².s⁻¹’lik akı değerinin çok altında bir performans vermiştir. 10 bar’da 22,21 L.m⁻².s⁻¹, en yüksek saatlik akı değeridir ve akı performansı zamanla düşmektedir.

Nanofiltrasyon membranlarında yapılan çalışmaların sonuçları KOİ, EC, bulanıklık ve alkalinite parametreleri açısından değerlendirilmiştir. Sonuçlar üç membran arasında kıyaslama şeklinde, Şekil 42-47’de verilmiştir.



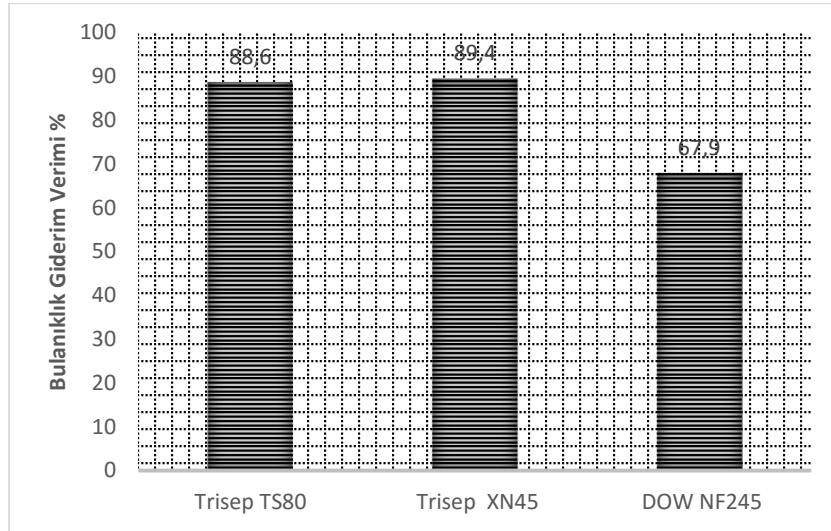
Şekil 42 NF membranlarının KOİ giderim verimleri.

Şekil 42’da NF membranlarının gerçekleştirdiği KOİ giderimleri verilmiştir. Görüldüğü gibi TS80 membranı, en düşük molekül ağırlığı sınırına sahip olması vasıtasıyla %81,1’lik bir KOİ giderimine ulaşmıştır. Bu giderimle birlikte atıksuyun KOİ değeri 2842 mg/L’ye düşmüştür. XN45 membranı %41,9, NF245 membranı %67 giderim gerçekleşmiştir.



Şekil 43 NF membranlarının EC giderim verimleri.

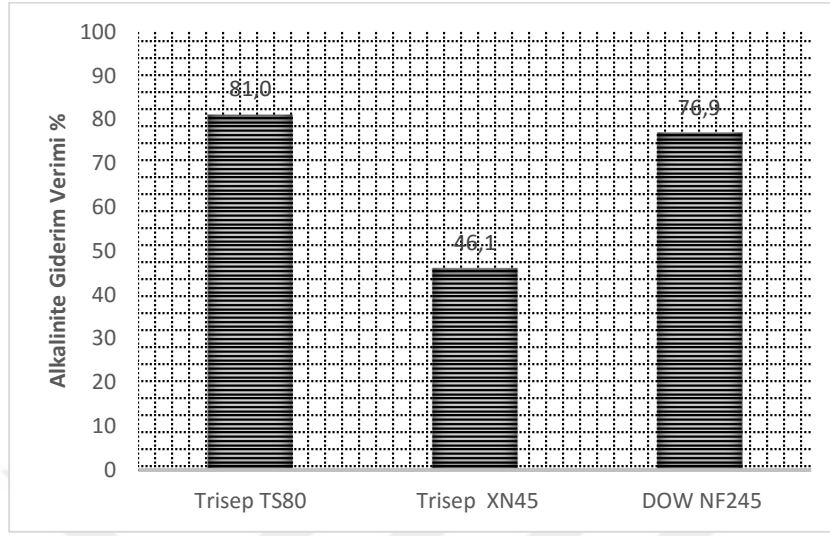
Şekil 43’de NF membranlarının gerçekleştirdiği EC giderimleri verilmiştir. Görüldüğü gibi KOİ giderimi ile benzer bir grafik ortaya çıkmıştır. TS80 membranı %70,7 giderime ulaşmıştır. Bu verim, 0,746 mS’a denk gelmektedir. XN45 ve NF245 membranlarında sırasıyla %49,8 ve %59,5’lik EC giderim verimlerine ulaşılmıştır.



Şekil 44 NF membranlarının bulanıklık giderim verimleri.

Şekil 44’de NF membranlarının gerçekleştirdiği bulanıklık giderimleri verilmiştir. Tüm membranlarda bulanıklık 1 NTU’nun altına inmiştir. En düşük bulanıklık değeri,

giren suyun değişkenliği nedeniyle Şekil 444'den farklı olarak TS80 membranındadır ve 0,39 NTU'dur.



Şekil 45 NF membranlarının Alkalinite giderim verimleri.

Şekil 45'te NF membranlarının gerçekleştirdiği alkalinite giderimleri verilmiştir. Görüldüğü gibi TS80 membranı en iyi giderimi gerçekleştirmiştir. TS80, %80,3'lük bir giderim gerçekleştirmiştir. NF245 membranı ise, %76,9 alkalinite giderimi sergilemiştir.

Genel olarak NF membranları ile yapılan çalışmalara bakıldığında, TS80 membranı en yüksek giderimi gerçekleştirmiştir. Fakat süzüntü akısı en az olan membrandır. Ters olarak XN45 membranı, en yüksek akıya ve en düşük giderim verimlerine sahiptir. Bu durum molekül ağırlığı sınırları nedeniyle oluşmaktadır. Yüksek akı veya yüksek giderim veriminin seçimi, ihtiyaçlar doğrultusunda gerçekleştirilmedi. Yine de en iyi giderim verimlerinin elde edildiği TS80 membranı ile KOİ giderimi için istenilen değerlere ulaşamamıştır.

TS80 membranının kullanım sonrası yüzey ve kesitlerinin SEM mikrografları EK.3'de verilmiştir.

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada, atık metal işleme sularının membran prosesleriyle arıtılabilirliği araştırılmış ve uygun alternatifler belirlenmiştir. Metal işleme endüstrisi atıksularının deşarjına ilişkin standartlara uygun sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, öncelikli olarak atıksuya koagülasyon ve mikrofiltrasyon olmak üzere iki farklı ön arıtım işlemi uygulanmıştır. Ardından, ön arıtmadan elde edilen süzüntü, daha iyi bir su kalitesi eldesi amacıyla ultrafiltrasyon membranlarına verilmiştir. Ve son olarak, UF sonrası yeterli düzeye düşürülemeyen KOİ parametresi nedeniyle nanofiltrasyon membranları kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında ulaşılan sonuçlar şunlardır:

Kimyasal yumaklaştırmada kullanılan demir ve alüm tuzlarından, alüm tuzunun iyi yağ giderimi gerçekleştirebildiği fakat bulanıklık ve AKM gibi öncelikli giderim istenen parametrelerde başarısız olduğu belirlenmiştir. Demir tuzu ise, MF membranları ile kıyaslanacak kadar iyi giderim sağlamasına rağmen, sistemde oluşturduğu demir oksit tortuları nedeniyle membran prosesleri öncesi bir ön arıtım olarak kullanılmasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Ön arıtım olarak kullanılan MF membranlarının her ikisinin de yağ konsantrasyonunu 10 mg/L'nin altına indirebildiği belirlenmiştir. Fakat 0,3 µm por büyüklüğüne sahip olan JX membranında gözle görülür yağ katmanları oluşmaya devam etmektedir. 0,2 µm por büyüklüğüne sahip TM10 membranında ise bu durum gözlenmemiştir. Bu nedenle denenen iki farklı ön arıtım yönteminden biri olan MF ve bu kademedeki TM10 membranının, uygun ön arıtım yöntemi ve membranı olduğu sonucuna varılmıştır.

10k molekül ağırlığı sınırına sahip UE10 membranının, 1k ve 2k molekül ağırlığı sınırına sahip diğer membranlardan çok daha iyi süzüntü akısı sağladığı fakat giderim verimlerinin beklendiği gibi diğerlerinin gerisinde kaldığı belirlenmiştir. 1k ve 2k molekül ağırlığı sınırına sahip GE ve GH membranları arasında giderim verimi olarak çok büyük fark olmadığı görülmüştür. Daha iyi süzüntü akısı veren GH membranının uygun arıtımı gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

Kullanılan NF membranları arasında en iyi giderimi sağlayan TS80 membranı olmuştur. Fakat en düşük akıya da bu membran sahiptir. Diğer taraftan en yüksek süzüntü akısını veren XN45 membranı, en düşük giderim verimlerine sahiptir. Sahip oldukları 100-200 (TS80) ve 500 (XN45) molekül ağırlığı sınırı değerleri göz önüne alınınca, ihtiyaçlar doğrultusunda seçim yapılması önerilmektedir.

Mikrofiltrasyon sonrasında, AKM ve yağ/gres parametrelerinde, ultrafiltrasyon sonrasında zehirlilik seyretme faktöründe deşarj standartları sağlanmıştır. Fakat nanofiltrasyon sonrasında bile KOİ için uygun değerlere inilememiştir. Fakat çalışmanın laboratuvar ölçeğinde yapıldığı göz önüne alınırsa, pilot ve gerçek ölçekli uygulamalarda, tezgahlardan gelen suların beklemesi, seyrelmesi gibi nedenlerle uygun değerlere inileceği tahmin edilmektedir. Ayrıca suyun proses suyu olarak yeniden kullanımını araştırılmalıdır.

MF, UF ve NF çalışma basamaklarında, ham atıksuya göre giderim verimleri Tablo 13'te, deşarj standartları ile karşılaştırmalı olarak sonuçları ise Tablo 14'te verilmiştir.

Tablo 13 Ham atıksuya göre giderim verimleri

Parametre	Deney Sonuçları (Ham atıksuya göre % giderim)		
	<i>MF</i>	<i>UF</i>	<i>NF</i>
KOİ	69,7	79,9	96,2
AKM	99	99,8	100
TOK	62,6	-	-
Bulanıklık	99,3	99,9	99,9
Yağ/Gres	98,6	-	-
EC	-	32,6	70,7

Tablo 14 Kirlilik parametrelerinin deşarj standartları ile çeşitli çalışma kademelerinin çıkışlarındaki miktarlarının kıyaslanması

Parametre	Deney Sonuçları					Standartlar*	Sonuç
	<i>Atıksu</i>	<i>MF çıkışı</i>	<i>UF çıkışı</i>	<i>NF çıkışı</i>			
KOİ (mg/L)	74791	22666	15000	2842	800	Uygun Değil	
AKM (mg/L)	3150	30	5	0	125	Uygun	
TOK (mg/L)	850	317,5	-	-	-	-	
Bulanıklık (NTU)	530	3,77	0,72	0,39	-	-	
Yağ/Gres (mg/L)	710	<10	<10	-	20	Uygun	
EC (mS)	-	3,05	1,86	0,746	-	-	
Alkalinite (mg/L)	-	-	3771	239,9	-	-	
ZSF	-	64	4	-	30	Uygun	

* Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

KAYNAKLAR

- Alther, G.R.** (2001). How to Remove Emulsified Oil from Wastewater with Organoclays. *Water Engineering & Management*, July 2001, pp 27-29.
- Anonim** (2001). Metal Working Fluids: Recommendation for Chronic Inhalation Studies. *National Institute for Occupational Safety and Health*. Cincinnati, OH, USA, 45226, 90p.
- Anonim** (2012). Metal Sektörü Rehber Doküman, Türkiye’de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi, *Çevre Yönetim Genel Müdürlüğü, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*. 27s.
- APHA** (1998). Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. 20th Edition, Washington, DC.
- Ateş, N.** (2008). Disinfection By-Products Formation in Low - Bromide And Low - Suva Waters. *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of the Middle East Technical University (The Degree Of Doctor Of Philosophy)*, 241p, Ankara.
- Baker, R.W.** (2004). Membran Technology and Application, 2nd Edition. *John Wiley & Sons Ltd*, 538p, England.
- Belkacem, M., Matamoros, H., Cabassud, C., Aurelle, Y., Cotteret, J.** (1995). New Results in Metal Working Wastewater Treatment Using Membrane Technology. *Journal of Membrane Science*, 106, pp 195-205.
- Bensadok, K., Belkacem, M., Nezzal, G.** (2007). Treatment of Cutting Oil/Water Emulsion by Coupling Coagulation and Dissolved Air Flotation. *Desalination*, 206, pp 440–448.
- Brainerd, E.L.** (2001). Caught in the crossflow. *Nature*, 412, pp 387-388.
- Busca, G., Hilal, N., Atkin, P.,B.** (2003). Optimisation of Washing Cycle on Ultrafiltration Membranes Used in Treatment of Metalworking Fluids. *Desalination*, 156, pp 199-207.
- Cheng, C., Phipps, D., Alkhaddar, R.M.** (2005). Review: Treatment of Spent Metalworking Fluids. *Water Research*, 39, pp 4051-4063.
- Chesters, S.P., Darton, E.G., Gallego, S., Vido, F.D.** (2009). The Safe Use of Cationic Flocculants with Reverse Osmosis Membranes. *Desalination and Water Treatment*, 6, pp 144–151.

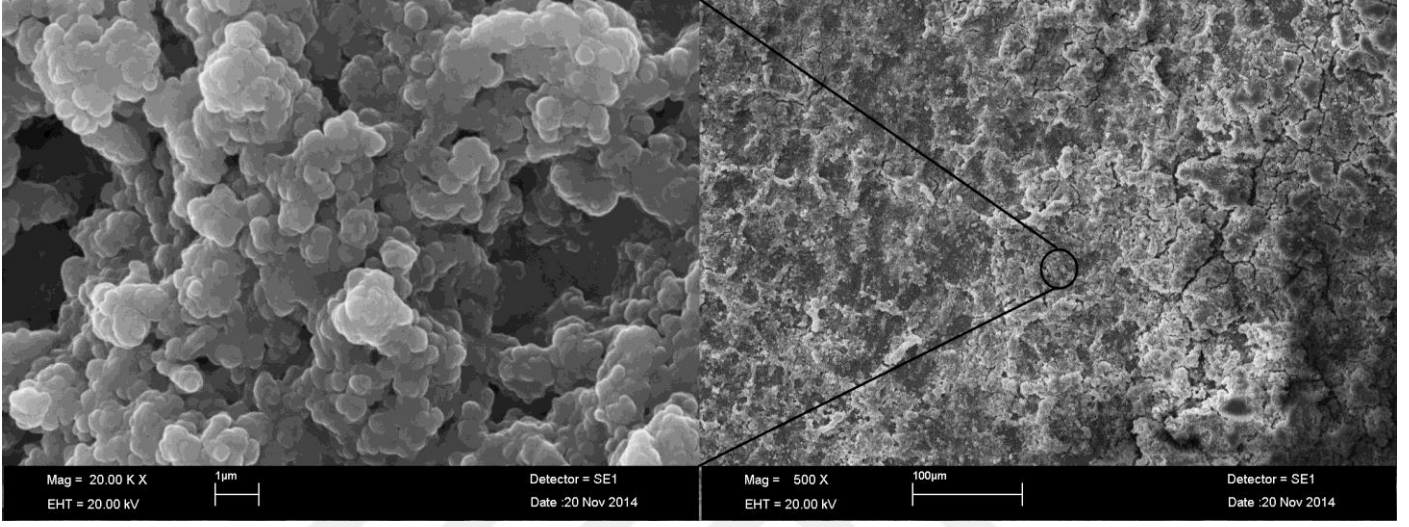
- Ersöz, M., Çengelöglu, Y., Gezgin, S., Arslan, G., Özmen, M., Edebali, S., Koyuncu, H.** (2010). Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderilmesi. *Türkiye Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Kurumu*, Proje no: 106Y266, 92s, Konya.
- Hesampour, M., Krzyzaniak, A., Nyström, M.** (2008). Treatment of Waste Water From Metal Working by Ultrafiltration, Considering the Effects of Operating Conditions. *Desalination*, 222, pp 212–221.
- Hilal, N., Busca, G., Talens-Alesson, F., Atkin, B.P.** (2004a). The Use of Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes in the Treatment of Metal-Working Fluids. *Desalination*, 167, pp 227-238.
- Hilal, N., Busca, G., Hankins, N., Mohammad, A.W.** (2004b). Treatment of Waste Coolants by Coagulation and Membrane Filtration. *Chemical Engineering and Processing*, 43, pp 811–821.
- Hu, X., Bekassy-Molnar, E., Vatai G.** (2002). Study of Ultrafiltration Behaviorur of Emulsified Metalworking Fluids. *Desalination*, 149, pp 191-197.
- Hu, X., Bekassy-Molnar, E., Koris, A.** (2004). Study of Modelling Transmembrane Pressure and Gel Resistance in Ultrafiltration of Oily Emulsion. *Desalination*, 163, pp 355–360.
- Kim, B.R., Zemla, J.F., Anderson, S.G., Stroup, D.P., Rai, D.N.** (1992). Anaerobic Removal of COD in Metal-Cutting-Fluid Wastewater. *Water Environment Research*, Vol. 64, No. 3 (May - Jun., 1992), pp 216-222.
- Kitiş, M., Yiğit, N.Ö., Köseoğlu, h., Bekaroğlu, Ş.Ş.** (2009). Su ve Arıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri-Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı. Ders Notu, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği*, 63s, Isparta.
- Koga, S., Ushikoshi, K.** (1977). Alclose Reverse Osmosis System. *Desalination*. Volume 23, Issues 1–3, 1977, pp 105-112.
- Köseoğlu, H.** (2005). Hibrit Siyanürleme ve Yüksek Basınçlı Membran Prosesiyle Madencilik Atıksularından Gümüş Geri Kazanımı-Sentetik Su Deneyleri. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans tezi), 77s, Isparta.
- Lin, S.H., Lan, W.J.** (1998). Waste Oilrwater Emulsion Treatment by Membrane Processes. *Journal of Hazardous Materials*, 59, pp 189–199.
- Lobo, A., Cambiella A., Benito, J.B., Pazos, C., Coca, J.** (2006). Ultrafiltration of Oil-in-Water Emulsions with Ceramic Membranes: Influence of pH and Crossflow Velocity. *Journal of Membrane Science*, 278, pp 328–334.

- Mulder, M.** (1997). Basic Principles of Membrane Technology. *Center for Membrane science and technology, University of Twente*, 564p Netherlands.
- Muszynski, A., Lebkowska, M.** (2005). Biodegradation of Used Metalworking Fluids in Wastewater Treatment. *Polish Journal of environmental studies*, Vol. 14, 1, pp 73-76.
- Muszynski, A., Zaleska-Radziwill, M., Lebkowska, M., Nowak, D.** (2007). Biological and Electrochemical Treatment of Used Metalworking Fluids: A Toxicity-Reduction Evaluation. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 52, pp 483–488.
- Shop Guide to Reduce the Waste of Metalworking Fluids** (1996). Preradred by, Institute of Advanced Manufacturing Sciences and Waste Reduction and Technology Transfer Foundation, Muscle Shoals, Alabama.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği.** Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004, *Resmi Gazete* Sayısı: 25687.
- Suzuki, Y., Maruyama, T.** (2005). Removal of Emulsified Oil from Water by Coagulation and Foam Separation. *Separation Science and Technology*, 40: pp 3407–3418.
- Uzal, N.** (2007). Recovery and Reuse of Indigo Dyeing Wastewater Using Membrane Technology. *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of the Middle East Technical University* (The Degree Of Doctor Of Philosophy), 173p, Ankara.
- van der Gast, C.J., Whiteley, A.S., Lilley, A.K., Knowles, C.J., Thompson, I.P.** (2003). Bacterial Community Structure and Function in a Metal-working Fluid. *Environmental Microbiology*, Jun 5, pp 453-61.
- Whittaker, S.G.** (1997), Metalworking Fluids: A Resource for Employers and Health & Safety Personnel in Washington State. Tecnical Report Number 46-2, Washington.

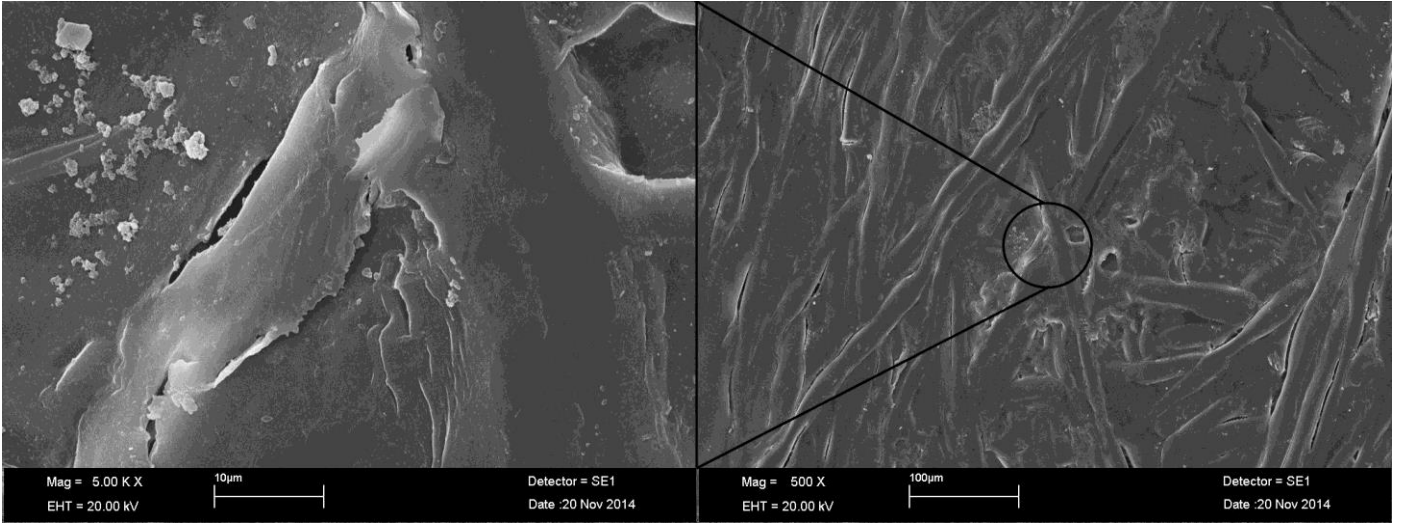
EKLER

Ek.1. MF Membranlarına ait SEM görüntüleri

Ek.1.1. JX

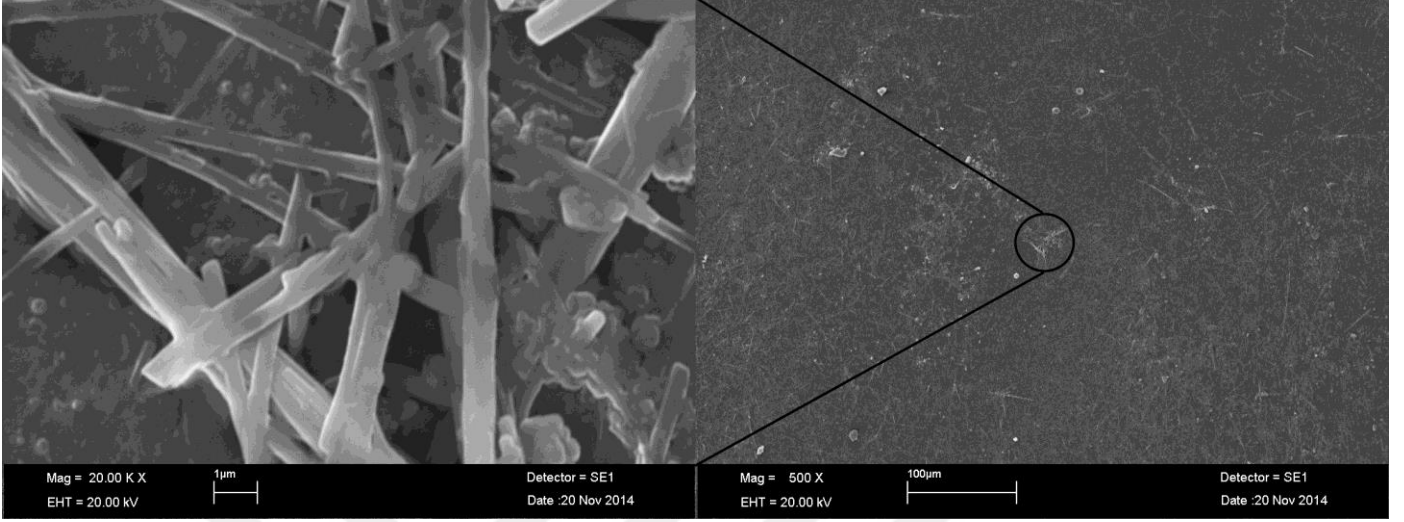


Şekil 46 JX membranı yüzeyinin SEM mikrografları (20.000x ve 500x).

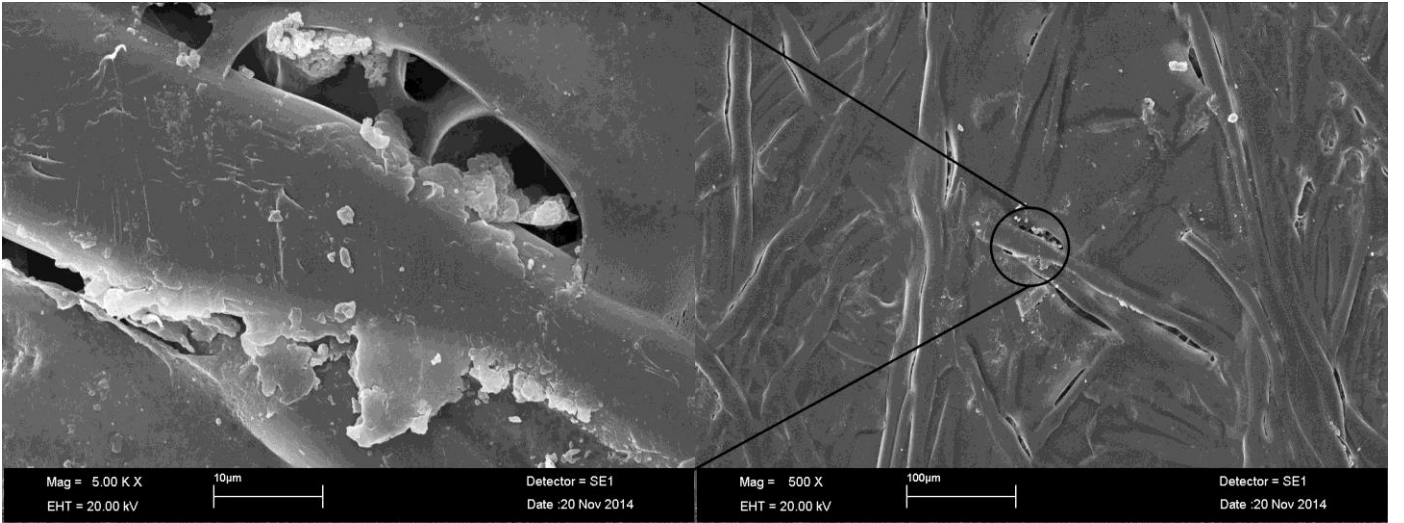


Şekil 47 JX membranı kesitinin SEM mikrografları (5.000x ve 500x).

Ek.1.2. TM10



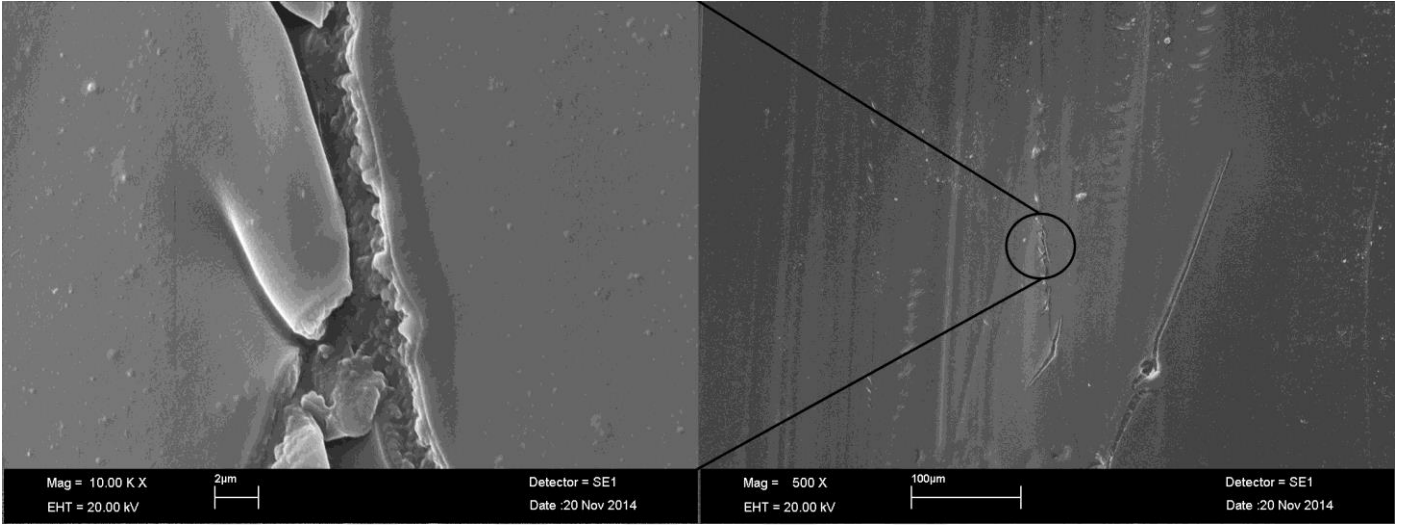
Şekil 48 TM10 membranı yüzeyinin SEM mikrografları (20.000x ve 500x).



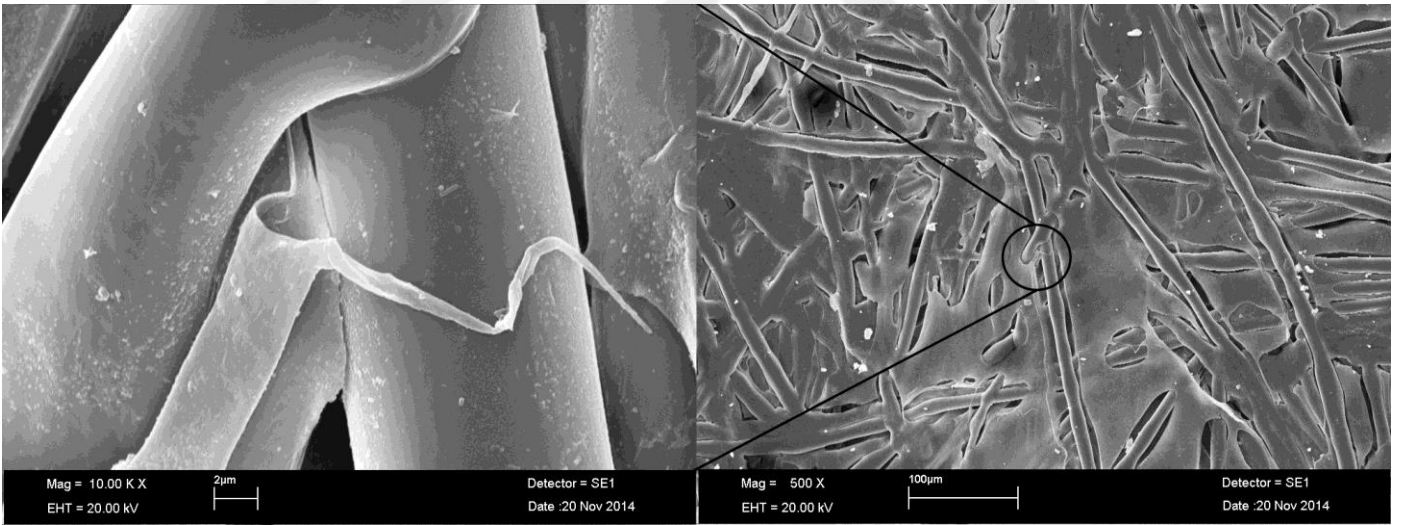
Şekil 49 TM10 membranı kesitinin SEM mikrografları (5.000x ve 500x).

Ek.2. UF Membranlarına ait SEM görüntüleri

Ek.2.1. GH



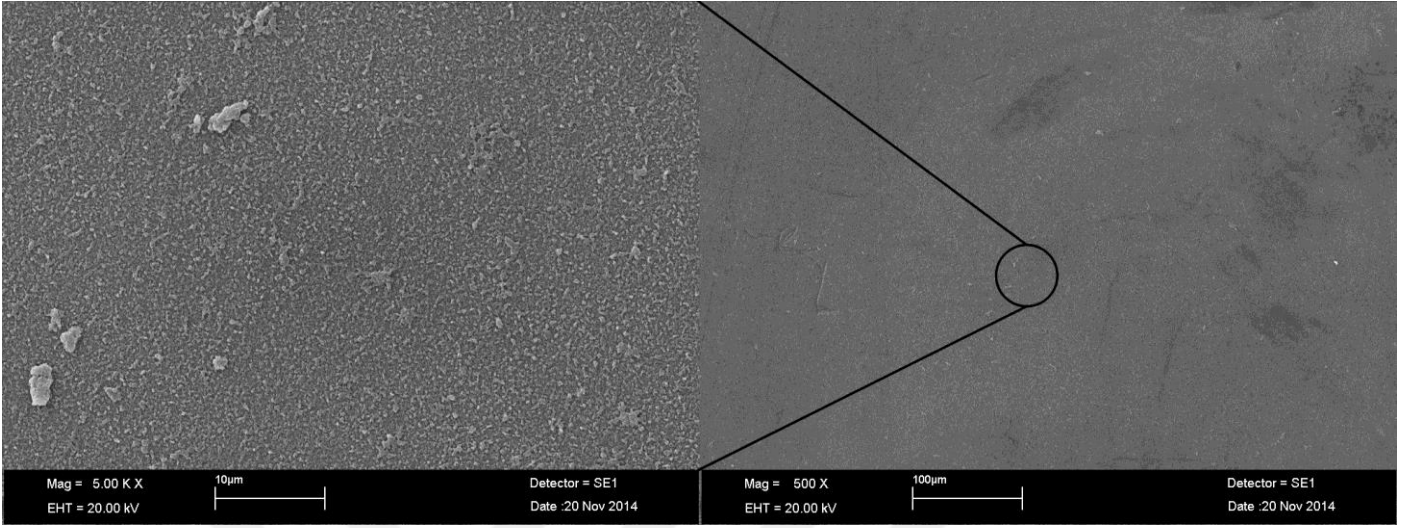
Şekil 50 GH membranı yüzeyinin SEM mikrografları (10.000x ve 500x).



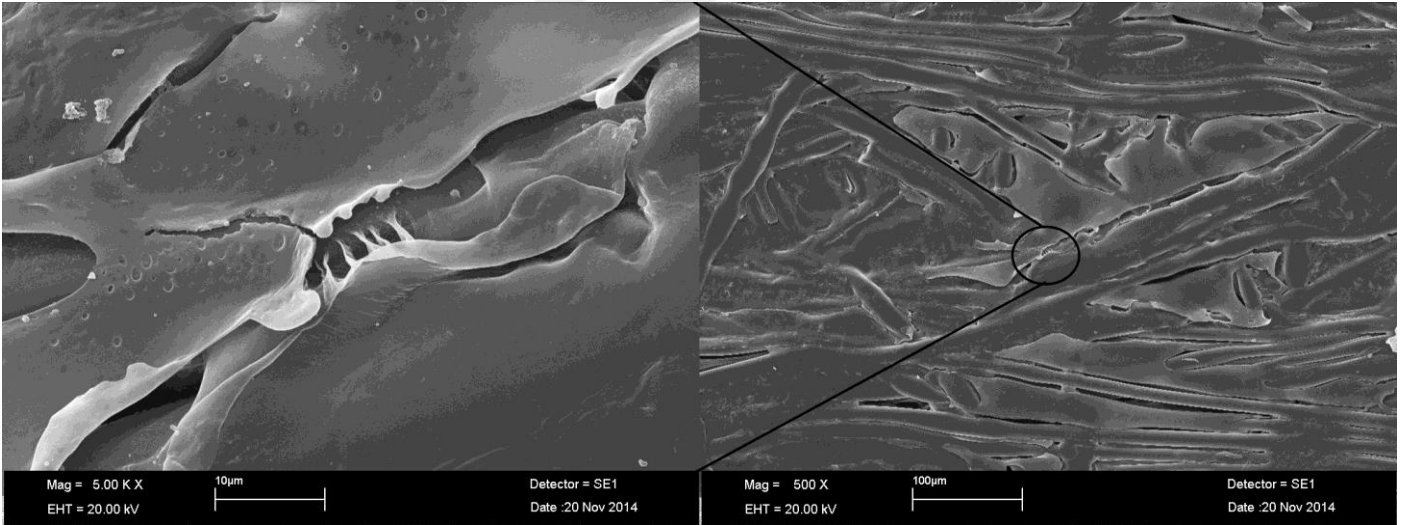
Şekil 51 GH membranı kesitinin SEM mikrografları (10.000x ve 500x).

Ek.3. NF Membranlarına ait SEM görüntüleri

Ek. 3.1. TS80



Şekil 52 TS80 membranı yüzeyinin SEM mikrografları (5.000x ve 500x).



Şekil 53 TS80 membranı kesitinin SEM mikrografları (5.000x ve 500x).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Berk Köker
Doğum Yeri ve Tarihi	Karabük, 04.08.1989
Medeni Hali	Bekâr
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü 58140 Sivas
E-posta Adresi	berkkoker@live.com



Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Fatma Kemal Timuçin Anadolu Lisesi, Talas, Kayseri, 2003-2007
Lisans Derecesi	Cumhuriyet Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü 2009-2013
Yüksek Lisans Derecesi	Cumhuriyet Üniversitesi, Çevre Mühendisliği A.B.D (2013-2016)

İş Tecrübesi

Cumhuriyet Üniversitesi	Araştırma Görevlisi, 2014
-------------------------	---------------------------