

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL KAPLAMA ATIKSULARININ FİZİKOKİMYASAL ARITMA
YÖNTEMLERİYLE ARITILMASI**

ÖZLEM İNOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MEHMET ÇAKMAKCI**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL KAPLAMA ATIKSULARININ FİZİKOKİMYASAL ARITMA
YÖNTEMLERİYLE ARITILMASI

Özlem İNOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 16.06.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Yaşar AVŞAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet KOBYA
Gebze İleri teknoloji Enstitüsü

ÖNSÖZ

Çevre kirliliğinin ve doğal kaynak sıkıntısının en üst düzeyde yaşandığı günümüzde bu sorunların önüne geçmek için atıksuların arıtılması birinci amaç haline gelmiştir. UNICEF verilerine göre, kişi başına düşen su miktarı yılda 1.000 tondan az ise su kıtlığı var demektir. Dünya genelindeki 80 ülkede ise yaklaşık 2 Milyar insan kurak mevsimde günde 2-3 litre su bile bulamamaktadır ve her 8 saniyede bir bebek can vermektedir.

Atıksular genellikle suda çözünmüş olan oksijenin miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Bu durumda suda yaşayan bitki ve hayvanların ölüm oranlarının artmasına, insanlar için içme ve kullanma suyu sıkıntısına, koku, sinek ve çeşitli bulaşıcı hastalıklara ve atıklardan meydana gelen adacıkların oluşmasına neden olmaktadır. Yapılan çeşitli araştırmalara göre su kirliliği önlenemez ise 2050 yılında kirli su oranı %50 artması ve tarım alanlarının %70'inin çölleşme tehlikesi bulunmaktadır. Dünya nüfusunun 1/3'ü (2,4 milyar) sağlıklı suya ulaşmakta sıkıntı çekmektedir. Sınırlı olan içilebilir suyun korunması ve atıksuların su kirliliğine neden olmaması için arıtılması oldukça önemlidir.

Bu çalışmada metal kaplama atıksularının fiziksel ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtılabilirliği araştırılmıştır. Membran distilasyonu, Na_2SO_3 kimyasalı ilavesi öncesinde ve sonrasında nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları kullanılmıştır. Su kirliliği kontrol yönetmeliğindeki standartları sağlayacak seviyede atıksular arıtılabilmektedir.

Çalışmamın yürütülmesi sırasında gösterdiği katkı ve özveri sebebiyle Sayın Hocam Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI'ya şükranlarımı sunarım.

Çalışmamın yönlendirilmesinde verdiği fikir ve görüşler ile birlikte çalışmama destek veren Uzman Havva Melda AKBİN, Araş. Gör. Fatma Büşra YAMAN, Araş. Gör. Afşin Yusuf ÇETİNKAYA, Araş. Gör. Oğuz Emre KÖROĞLU ve Araş. Gör. Harun ELCİK'e ve Yüksek lisans öğrencisi Ali ZOUNGRANA'ya şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam sürecinde manevi desteğini esirgemeyen ve çalışmama gösterdiği sabır ve katkılarından dolayı arkadaşlarım Gülşah ŞAHİN, Esra KILIÇ ve Hacer ARSLAN' a ve aileme eşim Mehmet İNOĞLU' na, babam Şükrü KAYATAŞ 'a, annem Zeliha KAYATAŞ'a, kardeşlerim Cansu ve Candan KAYATAŞ'a içten şükranlarımı sunarım.

Haziran, 2014

Özlem İNOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	17
1.1 Literatür Özeti	17
1.2 Tezin Amacı	18
1.3 Hipotez.....	18
BÖLÜM 2	
METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ve ATIKSULARININ ARITIMI	19
2.1 Metal Kaplama Endüstrisi	19
2.1.1 Metal kaplama prosesleri	19
2.1.1.1 Elektrokaplama	21
2.1.1.2 Elektriksiz kaplama.....	21
2.1.1.3 Püskürtme - buhar kaplama – metal kaplama.....	24
2.1.2 Kaplama öncesi ve sonrası yapılan işlemler	24
2.1.3 Kaplama kalitesine etki eden faktörler.....	26
2.1.3.1 Elektrolit kaplamalarda akım yoğunluğu	26
2.1.3.2 Elektrolit (çözelti) konsantrasyonu	27
2.1.3.3 Elektrolit banyosunun karıştırılması	27
2.1.3.4 Sıcaklık.....	27
2.1.3.5 Koloidal bileşenlerin etkisi	28

2.1.3.6	Kaplama veya dağılma gücü.....	28
2.1.4	Kaplama endüstrilerinde kullanılan kimyasallar ve zararlı etkileri..	29
2.2	Metal Kaplama Endüstrileri Atıksu Arıtma Teknolojileri	33
2.2.1	Biyolojik arıtma.....	34
2.2.2	Kimyasal çöktürme	35
2.2.2.1	Hidroksit çökeltmesi.....	36
2.2.2.2	Sülfür çökeltmesi.....	37
2.2.3	İyon değiştirme.....	38
2.2.4	Adsorpsiyon	39
2.2.5	Buharlaştırma	39
2.2.6	Yüzdürme.....	40
2.2.7	Fenton ile arıtma	40
2.2.8	Elektrokimyasal yöntemlerle arıtım	41
2.2.9	Membran teknolojileri.....	42
2.2.9.1	Membranların özelliklerine göre sınıflandırılması	42
2.2.9.2	Kombine membran teknolojileri ve arıtma verimleri	47
2.2.10	Membran Distilasyon Sistemleri (MD).....	48
2.2.10.1	MD Prosesleri.....	50
2.2.10.2	Distilasyonda kullanılan membranlar, modüller ve arıtma verimine etkileri.....	52
2.2.10.3	Membran kirlenmesi.....	54
2.2.10.4	MD proseslerinin enerji gereksinimi ve uygulanabilirliği.....	57
	MD sistemlerinin avantaj, dezavantaj ve sonuçları	58
2.3	Metal Kaplama Atıksularının Arıtılabilirliği Hakkında Yapılan Farklı Uygulamalar	59

BÖLÜM 3

DENEYSEL YAKLAŞIM	70
3.1 Metal Kaplama Atıksu Özellikleri	70
3.2 DeneySEL Çalışma Düzenegi	72
3.2.1 Jar test düzenegi.....	72
3.2.2 Sürücü kuvvet olarak basıncın kullanıldığı membran düzenegi	73
3.2.3 Sürücü kuvvet olarak sıcaklık farkının kullanıldığı membran distilasyon düzenegi.....	74
3.3 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Membranlar.....	76
3.4 Analizler	77
3.5 DeneySEL Çalışma Sistematiği	77

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI.....	79
4.1 Basınç Sürücülü Membran Proseslerle Arıtma	79
4.2 RO ve NF Membranlarının Kimyasal Arıtma ile Kombinasyonu	85
4.3 Membran Distilasyon Sistemi İle Metal Kaplama Atıksularının Arıtımı....	91
4.4 Değerlendirme	113
4.4.1 Membran ve kimyasal arıtma sistemi – fizikokimyasal arıtma	113

4.4.2	Membran Distilasyon Arıtma Sistemi.....	116
BÖLÜM 5		
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		122
KAYNAKLAR.....		125
ÖZGEÇMİŞ.....		130

SİMGE LİSTESİ

ΔP	Basınç Farkı
ΔC	Konsantrasyon Farkı
ΔT	Sıcaklık Farkı
ΔE	Elektriksel Potansiyel Fark
As	Arsenik
Cd	Kadmiyum
CE	Avrupa Birliği Teknik Mevzuata Uyum İşareti
CN-	Siyanür
Cr^{6+}	Krom +6 Değerlikli
Cr^{3+}	Krom +3 Değerlikli
Cu	Bakır
Fe^{2+}	Demir +2 Değerlikli
Fe^{3+}	Demir +3 Değerlikli
$FeSO_4$	Demirsülfat
Hg	Cıva
Ni	Nikel
Pb	Kurşun

KISALMA LİSTESİ

AFM	Atomic Force Microscopy
AGMD	Air Gap Membrane Distillation
AY	Akım Yoğunluğu
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DMAB	Hidrazin, Dimetilamin Boran
CMC	Yüzey Madde Konsantrasyonu
CW	Yapay Sulak Alan
DCMD	Direct Contact Membrane Distillation
EC	Elektrokoagülasyon
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
EF	Elektroflotasyon
EPA	Environmental Protection Agency
EOx	Elektrooksidasyon
HA	Humik Asit
HF	Hidroflorik Asitler
HYPAM	Hyperbranched Poly Amidoamine
IR	Infrared Spectroscopy
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İşleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LMs	Likid Membranlar
MEUF	Misel Gelişmiş Ultrafiltrasyon Membran
MD	Membran Distilasyonu
MF	Mikrofiltrasyon
MWCO	Moleküler Ağırlık Engelleme Sınırı
NF	Nanofiltrasyon
PAC	Poliaromatik Karbon
PAMAM	Poli-amidoamin Dendrimerler
PSf	Polisulfone
PEUF	Polimer Gelişmiş Ultrafiltrasyon Membran
PAM	Poliakrilamit
PFS	Poliferrik Sülfat
Poly- DADMAC	Katyonik polielektrolit polidialil dimetil amonyum klorit
PVDF	Polivinilden florür r Membran

PTFE	Politetrafloroetilen Membran
PP	Polipropilen Membran
RO	Ters ozmos
SEM	Scanning Electron Microscopy
SGMD	Sweep Gas Membrane Distillation
SDI	Çamur Hacim Endeksi
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SLMSD	Supported Liquid Membrane With Strip Membran
TOK	Toplam Organik Karbon
UV	ULraviyole
UF	ULrafiLasyon
WHO	World HeaLy Organisation
VMD	Vacuum Membrane Distillation
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Galvanize kaplama endüstrisi.....	20
Şekil 2.2 Sıcak daldırma galvaniz kaplama prosesi	24
Şekil 2.3 Metallerin optimum çökme pH değerleri.....	35
Şekil 2.4 Membran distilasyon sistemi	50
Şekil 2.5 MD membran türleri	51
Şekil 3.1 Metal kaplama fabrikası atıksu arıtma tesisi.....	71
Şekil 3.2 Jar test düzeneği.....	73
Şekil 3.3 Laboratuvar ölçekli membran düzeneği a) görünümü, b) şematik diyagramı ...	73
Şekil 3.4 Laboratuvar ölçekli MD düzeneğinin a) görünümü, b) şematik diyagramı.....	75
Şekil 3.5 Deneysel çalışma sistematığı.....	78
Şekil 4.1 Basınçlı membran düzeneğiyle arıtım sonucu KOİ değerleri	80
Şekil 4.2 Basınçlı membran düzeneğiyle arıtım sonucu metal değerleri a)bakır, b) nikel	80
Şekil 4.3 Basınçlı membran düzeneğiyle arıtım sonucu iletkenlik değerleri	82
Şekil 4.4 Basınçlı membran düzeneğiyle arıtım sonucu sülfat değerleri	82
Şekil 4.5 Basınçlı membran düzeneğiyle arıtım sonucu akı değerleri	84
Şekil 4.6 Na ₂ SO ₃ ile bakır ve nikel çöktürmesi	85
Şekil 4.7 Atıksularını KOİ değerleri.....	86
Şekil 4.8 Na ₂ SO ₃ ve membran sistemleri sonucunda metal değerleri a) bakır, b) nikel.	87
Şekil 4.9 Na ₂ SO ₃ +NF90 ve Na ₂ SO ₃ +XLE kombinasyonları ile sülfat giderimi	88
Şekil 4.10 Na ₂ SO ₃ +NF90 ve Na ₂ SO ₃ +XLE kombinasyonları ile iletkenlik değerleri.....	89
Şekil 4.11 Na ₂ SO ₄ + Membran sistemleri akı değerleri	90
Şekil 4.12 MD arıtım sistemi ile KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri a) karışım, b) bazik, c)asit, d) çıkış	91
Şekil 4.13 MD arıtma sistemi ile metal değerleri a1)- a2)karışım, b1)-b2)bazik, c1)- c2)asit, d1)-d2)çıkış	94
Şekil 4.14 MD arıtma sistemi sülfat değerleri a) karışım, b) bazik, c) asit, d) çıkış	98
Şekil 4.15 MD arıtma sistemi ile iletkenlik değerleri a)karışım, b) bazik, c) asit, d)çıkış	101
Şekil 4.16 Karışım atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45.....	104
Şekil 4.17 Bazik atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45	106

Şekil 4.18 Asit atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45	108
Şekil 4.19 Çıkış atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45	110

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Yaygın olarak kullanılan kaplama banyoları ve bileşenleri.....	23
Çizelge 2.2 Metal kaplama öncesi ve sonrası yapılan işlemler	25
Çizelge 2.3 Kimyasal çöktürmeyle metal giderim verimleri	36
Çizelge 2.4 Su arıtımında kullanılan bazı membran proseslerinin özellikleri	43
Çizelge 2.5 RO, NF ve RO+NF membranlarında ağır metal giderim verimleri	48
Çizelge 2.6 Sularda izin verilen ağır metal konsantrasyonları	60
Çizelge 2.7 Atıksuların altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları.....	61
Çizelge 2.8 Metal sanayi atıksuları alıcı ortam deşarj standartları	62
Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan atıksu karakteristikleri	70
Çizelge 3.2 Arıtma sisteminde kullanılan NF ve RO membranları ve özellikleri	76
Çizelge 3.3 MD sisteminde kullanılan membranları ve özellikleri	76
Çizelge 3.4 Analiz yöntemleri.....	77
Çizelge 4.1 Na ₂ SO ₃ ve membran ile fizikokimyasal arıtma öncesi sulara yapılan işlemler	86
Çizelge 4.2 Fizikokimyasal arıtma verimleri sonuçları	115
Çizelge 4.3 Membran distilasyonu prosesi asitli suyun arıtımı.....	117
Çizelge 4.4 Membran distilasyonu prosesi karışım suyu arıtımı.....	118
Çizelge 4.5 Membran distilasyonu prosesi bazik suyun arıtımı.....	119
Çizelge 4.6 Membran distilasyonu prosesi çıkış suyun arıtımı	120

**METAL KAPLAMA ATIKSULARININ FİZİKOKİMYASAL ARITMA
YÖNTEMLERİYLE ARITILMASI**

Özlem İNOĞLU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

Bu çalışmada metal kaplama atıksularının membran distilasyonu ve basınç sürücülü membran prosesleriyle arıtılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Dolap kapak kulplarının kaplandığı İstanbul Anadolu yakasında bulunan bir metal kaplama fabrikasından atıksular temin edilmiştir. Bu atıksularda bakır, nikel, KOİ, sülfat ve iletkenlik gibi kirleticilerin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu belirlenmiştir. Çalışmada fiziksel arıtma olarak membran distilasyonu (PTFE ve PVDF) ile nanofiltrasyon (NF90) ve ters osmoz (XLE) membranları kullanılmıştır. Ayrıca, Na_2SO_3 kimyasalı (bakır için 1,1-1,3 Na_2SO_3 / mol-metal ve nikel için 1,3-1,5 Na_2SO_3 / mol-metal) ilavesi sonrası nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları ile atıksuların fizikokimyasal arıtılabilirliği araştırılmıştır.

Membran distilasyonu prosesi sonrasında KOİ giderim verimi %80'lere ulaşırken bakır, nikel, sülfat ve iletkenlik giderim verimleri ise atıksu özelliklerine bağlı olarak %95 ile %100 aralığında değişim göstermiştir. NF90 ve XLE membranı ile yapılan arıtımın verimi Na_2SO_3 ilavesi sonrası kullanımlarından daha düşük olmuştur. Na_2SO_3 +NF90 ve Na_2SO_3 +XLE membranı ile iletkenlik, KOİ ve sülfat giderim verimleri ham atıksu özelliklerine bağlı olarak yaklaşık %80'lere ulaşırken en yüksek bakır giderim verimi %92'ye ve nikel giderim verimi ise %100'e ulaşmıştır. Sonuçta, en yüksek giderim verimleri membran distilasyonu prosesi ile sağlanmıştır. Bu sonuçlar, Su Kirliliği

Kontrolü Yönetmeliği’nde metal kaplama sektörü için ön görülen deşarj standartlarının sağlandığını ve membran distilsayonu prosesinin metal kaplama atıksularının arıtımı için kullanılabilirliği konusunda ümit verici olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Metal kaplama atıksuyu, nikel, bakır, membran prosesler, membran distilasyonu

ABSTRACT

TREATMENT OF METAL PLATING INDUSTRY WASTEWATER WITH PHYSICOCHEMICAL TREATMENT SYSTEM

Özlem İNOĞLU

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

In this study we aimed to determine the treatability of metal plating wastewater by membran distilation and the other membran proceses with driven pressure. The wastewater has been taken from metal plating factory located in the Anatolian side of Istanbul where cabinet door handle is covered. We determined that copper, nickel, COD, sulphate and conductivity pollutants are present in high concentrations in this waste water. At this workout as a physical treatment in membrane distillation (PTFE and PVDF) and nanofiltration (NF90) and reverse osmosis (XLE) membranes are used. Also, we determined the treatability of physicochemical treatment that Na_2SO_3 (1.1 to 1.3 for copper Na_2SO_3 / mol-metal and nickel 1.3-1.5 Na_2SO_3 / mol-metal) chemical was added after nanofiltration and reverse osmosis membranes were used.

With membrane distilation syststem, COD removal efficiency is of 80% and copper, nickel, sulfate, conductivity efficiencies are 95% to 100% that change depending on the wastewater charecteristics. Only XLE and NF90 membrane treatment's yield lower than together usage of Na_2SO_3 with XLE and NF90 membrane. Conductivity, COD and sulfate removal efficiencies about 80% depending on the raw wastewater characteristics, and highest copper removal efficiency to 92% and nickel removal efficiency is 100% reached by Na_2SO_3 + NF90 and Na_2SO_3 + XLE membrane. In detail, the highest removal efficiency is achieved by a process of membrane distillation. These

results show us membrane distillation system is availability promising for treatment of the metal plating wastewater and provides discharge standarts at Water Pollution Control Regulation for the metal finishing industry.

Key Words: Metal plating wastewater, nickel, copper, membrane processes, membrane distillation

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda ekosistem dönüşü olmayan kirlilik yüklerinden dolayı çok fazla tahrip olmakta, azalan hammadde nedeniyle tüm dünya hammadde ihtiyaçlarını giderebilmek için yeni yöntem arayışlarına girmektedir. Bu arayışlar endüstrilerde oluşan atıkların tekrar kullanımı ve bunun sonucu olarak oluşan atıkların azaltımı ve yeni kaynak oluşturma düşüncesiyle sürekli geliştirilen arıtma teknolojilerine olanak sağlamaktadır. Özellikle metal kaplama endüstrilerinde kullanılan metaller hem maddi değerlerinin fazla olması, hem de çevresel açıdan toksik etki yaratmaları nedeniyle sürekli değişen ve gelişen teknolojilerle arıtmaya çalışılmaktadır. Metal sanayi ve metal kaplama endüstri atıksularında bulunan toksik etkili metal bileşikler atıksulardan giderilmezse sınır değerlerin üzerinde olan metaller hava, su, toprak ve tüm ekosistem üzerine olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bunun yanında üretimde kullanılan metal bileşiklerinin geri dönüşümü sağlanmazsa, üretim maliyetleri artmakta ve hammadde sıkıntıları oluşmaktadır. Bu sebeplerle metal endüstrileri için atıksu arıtımı oldukça önemlidir.

Metal kaplama endüstrilerinde metal parçalar (flanş, vida, kelepçe, çivi, kapak, ara ürünler vb. birçok parça), kaplama banyolarında kaplandıktan sonra durulama banyolarında yüzeyleri temizlenir. Bu temizleme sırasında durulama sularına, kaplama yüzeyinde bulunan kaplama banyo çözeltisinin bir kısmı geçer. Bu nedenle durulama banyo çözeltileri sürekli değiştirilerek sistemden uzaklaştırılır. Bu durulama suları çevre kirliliğine neden olan toksik ağır metaller (Pb, Cd, Ni, Cu, As, Sb, Sn, vb.), siyanür (

CN⁻) ve çeşitli kanserojen maddeler içermektedir. CN⁻ ayrıca havayla ve metallerle çok güçlü ve zehirli bileşikler oluşturmaktadır. Bu atıksuların deşarj standartlarına uygun olarak arıtılması gerekmektedir. Kaplama çeşitliğine bağılı olarak atıksuların ağır metal içeriğı karmaşık ve yüksek, rengi koyu ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) fazladır. Uygulanan prosese, kaplama türüne ve miktarına bağılı olarak atıksuyun kirlilik içeriğı farklılık göstermektedir. Metal kaplama tesislerinin atık suları hem alkali hem de asidik özellikte olabilir. Siyanürlü atıksu veya temizleme banyolarında kullanılan sular oldukça yüksek pH'lı, buna karşılık kromat, bakır, nikel banyolarında oluşan atıksular asidik özellik taşımaktadır [1].

Ağır metallerin toksisitesi; pH, çözünmüş oksijen, sıcaklık, çözeltinin hacmi, çözeltinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğere maddeler ve bunlar arasındaki etkileşime bağılı olarak değışmektedir. Suyun pH'ı kirlilik göstergesinde en önemli parametreler arasındadır. Ağır metallerin distile ve yumuşak sularda, sert ve bazik sulara göre daha toksik olduğı bilinmektedir. Sıcaklık artışı da ağır metallerin toksisitesini arttırmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Metal kaplama atıksularından ağır metallerinin (nikel ve bakır) ve diğere kirleticilerin membran distilasyonu ve basınç sürücülü membran prosesleriyle arıtılabiliriliğinin araştırılması tezin amacını oluşturmaktadır.

1.3 Hipotez

Metal kaplama atıksulardan bakır, nikel, KOİ, iletkenlik ve sülfatın, membran distilasyonu, NF90, XLE, Na₂SO₃+NF90 ve Na₂SO₃+XLE kombinasyonları ile arıtılabiliriliğinin ortaya konması çalışmanın hipotezini oluşturmaktadır.

METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ve ATIKSULARININ ARITIMI

2.1 Metal Kaplama Endüstrisi

2.1.1 Metal kaplama prosesleri

Bir İtalyan bilim adamı olan Giovanni Galvani 18 yy.'da elektrik akımı ile iyonların hareket ettiğini bulmuş ve bu yolla metal iyonlarını iki elektrot arasında transfer etmiştir. Bu nedenle metal kaplamanın temelini bulduğu kabul edilmiş ve birçok yerde kullanılan galvaniz kelimesi bu bilim adamının soyadından gelmiştir. Daha sonra bu konuda birçok bilim adamı çalışmış ancak temel teoriyi Faraday bulmuştur [4].

Metal kaplama sanayi hızla gelişen sanayi dalları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Gelişen teknoloji ve tesislerinin yanında metal kaplama sanayi büyük miktarda çevre kirliliğine neden olmaktadır. Metal kaplama tesislerinde, birçok değişik metal malzemenin kullanım amacına yönelik farklı işlemler yapılmaktadır.

Metallerin yüzeylerini korumak metalin kendisini korumaktır. Çünkü yüzeyde küçücük bir noktada başlayan korozyon zaman içinde metalin iç kısımlarına doğru ilerler, paslanma ve çürüme gerçekleşir. Bu da metal kullanım süresini kısaltır. Yılda üretilen demirin %20'sinin paslanma ve çürümeyle devre dışı kaldığı düşünülürse, yüzeyi korumak amaçlı alınacak önlemlerin ne kadar değerli olduğu anlaşılabilir. Metali, paslanmayı oluşturan dış etkenlerden uzak tutabilmek amacı ile metal yüzeylere koruyucu yöntemler uygulanır. Bu koruyucu yöntemler boyama, plastik, nikel, krom,

bakır ve çinko kaplama olabilir. Ancak; bütün bu kaplama yöntemleri arasında çinko kaplama (galvaniz kaplama) en güvenli ve uzun ömürlü olanıdır (Şekil 2.1)[4;11].



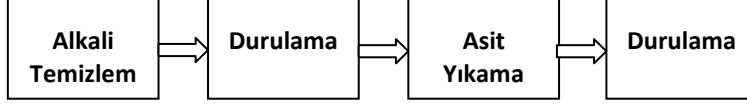
Şekil 2.1 Galvanize kaplama endüstrisi

Metal kaplama endüstrilerinde kaplama banyo içeriklerinde çeşitli kimyasallar, organik çözücüler, organik veya inorganik asitler, bazlar, yüzey aktif maddeler, kompleks organik maddeler, kadmiyum, nikel, siyanür, bakır, cıva, kobalt ve krom gibi metal tuzları bulunabilir. Kullanılan bu maddeler sınır değerleri aştığında ekosistem için tehlike oluşturmaktadır. Endüstrilerde oluşan atık sular arıtılarak ve ekonomik değeri olan bazı maddelerin geri dönüşümü sağlanarak deşarj edilebilir seviyeye getirilmektedir. Metal kaplama endüstrilerinde de metal kaplama için kullanılan ve geri dönüşümü mümkün olan metallerin tekrar kullanımı hem maliyet hem de çevre açısından çok önemlidir. Bundan dolayı metal kaplama endüstrilerinde diğer endüstrilere kıyasla arıtma teknolojileri daha gelişmiştir ve daha kompleks yapı göstermektedir.

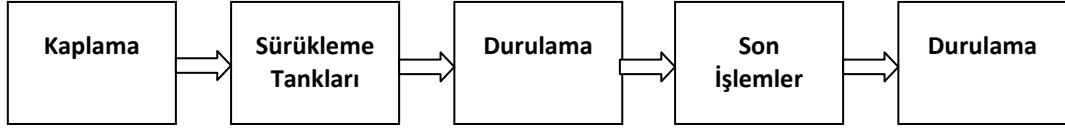
Artan arıtma maliyetleri ve arıtım metotlarının karmaşıklığı tesis içi kontrollerde de güçlüğü neden olmaktadır bu nedenle yetersiz veya güvensiz kimyasalların kullanımı sınırlandırılmaya çalışılmaktadır. Metal endüstrisinde kullanılan birçok kimyasal özellikle çözücüler aşamalı olarak kullanımdan kaldırılmış ve bunlara bağlı kirlilik çeşitleri önlenmeye başlanmıştır. Farklı metal kaplama işletmelerinden sağlanan

bilgilere göre metal kaplama proseslerinde kullanılan genel proses adımları aşağıdaki gibidir [1].

1. Aşama: Temizleme, pürüzsüzleştirme vb. işlemlerin yapılarak metal yüzeyinin kaplamaya hazırlandığı aşamadır.



2. Aşama: Metal kaplama ve kaplama sonrası yapılan işlemlerin dayanıklılığını arttırıcı işlemleri içerir.



2.1.1.1 Elektrokaplama

Elektrokaplama, elektrik akımı uygulanarak (elektroliz) yapılan kaplama çeşididir. Elektrokaplama banyoları, kaplanacak metal üzerinde metalik duruma indirgenen metal iyonlarını içerir. Genellikle kaplanacak olan metal katot, banyo çözeltisi ise anot olarak kullanılır. Bu anot ve katot etkileşimi sonucu metal kaplama işlemi gerçekleşir. Elektrot kaplama banyoları metal tuzları, kompleksleştirici kimyasallar, pH tamponları, bunun yanı sıra organik ve organometalik katkı maddeleri içerir. Elektrot kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan ana bileşenler Çizelge 2.1’ de verilmiştir [5]. Çok çeşitli metaller veya alaşımlar kaplama işlemi için kullanılır. En yaygın olarak kullanılanlar ise kadmiyum, bakır, krom, nikel, çinkodur.

2.1.1.2 Elektriksiz kaplama

Elektriksiz kaplama elektrik akımı kullanılmadan yapılan kaplama işlemidir. Elektriksiz kaplama, otokatalitik ve daldırma kaplama olarak yapılabilir.

Otokatalitik kaplama, indirgen kimyasal maddeler kullanılarak çözeltideki metal iyonlarının kaplanacak madde üzerinde metalik duruma geçirilerek yapılan kaplama

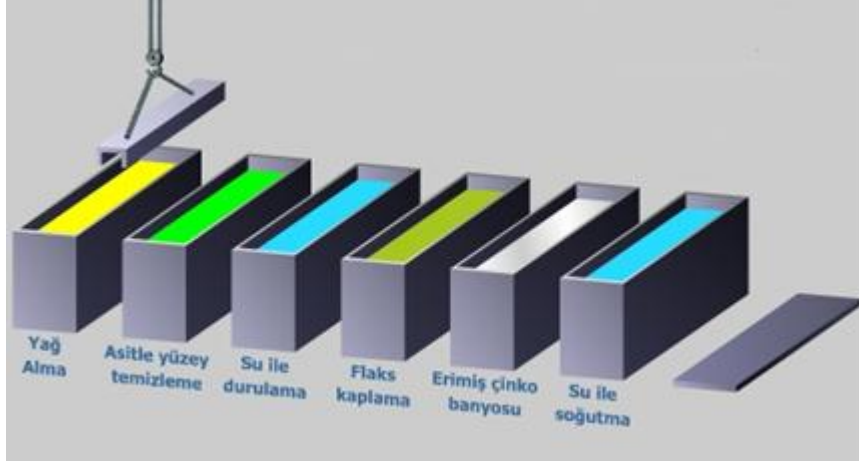
yöntemidir. Bu işlem kaplanacak yüzeyin katalitik işlemiyle başlar. Elektriksiz kaplama metal ve metal olmayan yüzeylere uygulanabilir. Bu işlem kompleks kimyasal maddeler, stabilizer gibi indirgeyici maddeler ve ek olarak spesifik kimyasalların eklenmesini gerektirir. pH ve sıcaklık gibi bazı şartların sağlanması gerekir. Hidrazin, dimetilamin boran (DMAB), hipofosfit, formaldehit gibi indirgen kimyasallar, etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), roçella tuzu, tartarat gibi değişik kompleks yapıcı kimyasallar elektriksiz kaplamada kullanılan kimyasallara örnek verilebilir [5].

Çizelge 2.1 Yaygın olarak kullanılan kaplama banyoları ve bileşenleri

Elektrokaplama Banyoları	Kompozisyonu
Pirinç ve Bronz	Bakır Siyanür
	Çinko Siyanür
	Sodyum Siyanür
	Sodyum Karbonat
	Amonyak
	Rochelle Tuzu
Kadmiyum Siyanür	Kadmiyum Siyanür
	Kadmiyum Oksit
	Sodyum Siyanür
	Sodyum Hidroksit
Kadmiyum Floroborat	Kadmiyum Floroborat
	Floroborik asit
	Borik Asit
	Amonyak Floroborat
	Meyan Kökü- Licorice
Bakır Siyanür	Bakır Siyanür
	Sodyum Siyanür
	Sodyum Hidroksit
	Sodyum Karbonat
	Rochella Tuzu
Bakır Floroborat	Bakır Floroborat
	Floroborik Asit
Asit Bakır Sülfat	Bakır Sülfat
	Sülfirik Asit
Krom	Kromik Asit
	Sülfirik Asit

Daldırma kaplama (sıcak daldırma kaplama) da elektrik akımı kullanılmadan yapılan bir kaplama çeşididir. Fakat bu durumda indirgenme işlemi için kimyasalları kullanmak yerine, bazı metaller ile çözeltideki metal elektrot potansiyel farkından dolayı ince film şeklinde kendiliğinden metal kaplama işlemi gerçekleşir. Daldırma kaplama banyoları kompleks yapıcı ve alkali kimyasal maddeler içerir. Alüminyum ve çelik üzerine bakır

kaplama durumunda olduğu gibi bazen alkali olmayan ısıtılmış banyolarda kullanılır. Genel olarak kullanılan kompleks maddeler laktik, glukolik, metalik asit tuzları, amonyak ve siyanürdür. Sülfürik (H_2SO_4) ve hidroflorik (HF) asitler gibi alkali olmayan uygulamalar da kullanılır. Alüminyum bakır alaşımları, çinko ve çelik kaplama işlemleri daldırma kaplama ile yapılır [3]. Şekil 2.2' de sıcak daldırma galvaniz kaplama prosesinin temsili bir şekli görülmektedir [4].



Şekil 2.2 Sıcak daldırma galvaniz kaplama süreci

Şekil 2.2'de görüldüğü üzere sıcak daldırma işlemi yapılmadan önce kaplanacak malzeme temizlenmektedir. Alüminyum, kurşun ve kalay için sıcak daldırma kaplama işlemi kullanılabilir. En yaygın kullanımı ise çinko kaplamadır.

2.1.1.3 Püskürtme - buhar kaplama – metal kaplama

Düşük basınçlı vakumlu tüp içerisinde metalin iyon bombardımanı ile kaplanma işlemi buhar kaplamadır. Düşük basınç altında bir metal buharının ısıtma ile kaplanacak yüzeyde yoğunlaşmasını sağlayan bu yöntemin bir diğer adı da ise vakum kaplamadır. Bu mekanik kaplama kadmiyum, çinko ve kalay tuzları kullanılarak asit çözeltisine daldırılmış silindir içerisinde yapılır [5].

2.1.2 Kaplama öncesi ve sonrası yapılan işlemler

Metal yüzeyinin kaplama işlemine hazırlanması ve kaplamadan sonra kaplama kalitesini ve dayanıklılığını arttırmak için birçok işlem yapılabilir. Bu işlemler Çizelge 2.2 de özetlenmiştir [3;5;6].

Çizelge 2.2 Metal kaplama öncesi ve sonrası yapılan işlemler

Yöntem	Amaç ve Özelliği	Kullanılan Maddeler ve Yöntemler
Dönüşüm Kaplama İşlemleri	İnce bir film oluşturularak metal yüzeyinin dış etkilere veya sonraki işlemlere karşı daha dayanıklı olmasını sağlar.	Kromatlama, fosfatlama pasifleştirme, metal renklendirme ve anotlaştırma
Kimyasal Öğütme	Metal parçalara şekil vermek ve sonraki işlemler için uygun hale getirmek için yapılır.	Yüksek konsantrasyonlu sodyum hidroksit çözeltisi kullanılır.
Kimyasal Aşındırma	Metalin kaldırılması/yüzey üzerinde desen oluşturulması işlemidir.	Yüksek asit çözeltileri; Demir, bakır klorür, amonyum persulfat, sodyum persulfat ve kromik asit kullanılır.
Temizleme	Metal yüzeyindeki kir ve yağların giderilmesi işlemidir. Yağ ve kir organik veya inorganik olabilir. Organikler bitkisel veya hayvansal sabunlaşabilen yağlar, mineral yağlar, balmumu ve inhibitörler olabilir, İnorganikler ise metal oksitler parlatma, aşındırma, yüksek ısıda ergitme olarak karşımıza çıkar.	Alkalın temizleme, sodyum-potasyum tuzları, karbonatlar, silikatlar, hidroksitler, yüzey aktif maddeleri ve bazen antioksidanlar, inhibitörler, kompleks yapıcılar, stabilizeler ve organik çözücü kullanımını içerir. Güçlü alkalın temizleyiciler siyanür içerebilirler. Elektrik akımı ile temizleme; suyun elektrolize edilerek hidrojen ve oksijen gazına dönüşmesini sağlar. Oksijen metal yüzeyi üzerinde ovalama etkisi yapar. Sulu temizlenmemenin üç yaygın kullanımı mekanik sarsma ile daldırma (ajitasyon), ultrasonik sarsma ile daldırma ve sprey yıkama olarak kendisi gösterir.
Parlatma Cilalama	Yüzeyi pürüzsüzleştirme işlemidir.	Metalik sabunlar, mineral yağlar, disperse maddeler ve balmumları kullanılır.
Isıl İşlem	Kontrollü ısıtma ve soğutma uygulayarak modifiye çalışmaları yapılır. Böylelikle daha uzun ömürlü ve dayanıklı ürünler oluşturulur.	Tuzlu su çözeltileri sodyum ve kalsiyum klorit ve mineral asitler kullanılır. Su yağ emülsiyonları, sabunlar, alkol, yağlar ve emülsiferler içerir. Sıvı karbonlama ve karbonitleme çözeltileri sodyum siyanür, deterjanlar, bor oksit, sodyum florür, çözünmüş tuzlar, mangan dioksit ve silikon karbit içerir.

Çizelge 2.2 Metal kaplama öncesi ve sonrası yapılan işlemler (devamı)

Kum Püskürtme	Yüzeyi mekanik olarak temizleme işlemidir.	Hava basıncı ile aşındırıcı taneler kullanılır. Durulama bu işlemi takip edebilir.
Tuzlu Banyo İle Kabuk Alma	Yüzeyde oluşan oksitleri ve pulları gidermek için kullanılır.	Elektrolitik, oksitleyici ve indirgeyici banyolar kullanılır. Erimiş tuzlar, sodyum hidroksit, sodyum hidrit ve çeşitli kimyasal katkı maddeleri içerir. Tuz banyolarından sonra söndürme ve asit daldırma işlemleri uygulanabilir.
Organik Çözücü Yağ Temizleme İşlemi	Çözücü temizleme, yağ ve yağlı kirlilikleri gidermedir. Temizlenecek olan parçalar buhara konur. Çözelti buharı ile temizleme yapılır.	Soğuk, iki fazlı ve buhar fazlı temizlik olarak ayrılır. Soğuk temizlik ısıtılmamış halojensiz çözelti ile yapılır. İki fazlı temizlemede su ve çözücü kullanılır su banyosundan sonra yağı gidermek için çözücü sprey uygulanır. Buhar fazlı temizleme ise halojenli çözeltinin bir tank içerisinde kaynama noktasına kadar ısıtılmasıdır.
Boya Sökme İşlemi	Bir parça üzerindeki organik kaplamanın kaldırılma işlemidir. Durulama aşaması bu işlemden sonra gelir.	Kostik soda, ısıtma kimyasalları, deterjanlar, emülsiferler, köpük sabunları, alkol aminleri veya çözeltiler kullanılır. Klorlanmış çözeltiler aseton gibi polar çözeltiler, metil etil keton, benzen ve tolüen yaygın olarak kullanılanlardır.

2.1.3 Kaplama kalitesine etki eden faktörler

2.1.3.1 Elektrolit kaplamalarda akım yoğunluğu

Elektrik kullanılarak yapılan kaplamalarda kaplama kalitesine etki eden en önemli parametre akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğu düşükse elektroliz yavaştır. Akım yoğunluğunun çok fazla arttırılması ise katot civarında yoğunlaşan metal iyonlarının, çözelti içinde kaplanacak metal yüzeyinin orantısızlığına neden olurken, katotta bir fakirleşme meydana getirir ve düzgün olmayan bir kaplama oluşur. Katotta hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun artmış olduğuna işarettir. Kaplama esnasında akım yoğunluğu devreye yerleştirilen bir ampermetre ile kontrol edilir [6].

2.1.3.2 Elektrolit (çözelti) konsantrasyonu

Kaplamaya yardımcı olan elektrolit çözeltiler düşük konsantrasyonda ise difüzyon hızının da yavaşlamasına neden olur. Ancak bu durumda kaplama kalitesi daha iyi sonuç verir ve kaplama yapışkanlığı daha dayanıklı olur. Yüksek konsantrasyonda ise belirtilen durumun tam tersi gerçekleşir. Ancak düşük konsantrasyonlar, yüksek konsantrasyonlara göre daha fazla zaman gerektirdiği için çok fazla tercih edilmez [6].

2.1.3.3 Elektrolit banyosunun karıştırılması

Karıştırma; elektrolit çözeltisinin bileşimini daha homojen tutar ve daha büyük akım yoğunluğunda çalışmasını sağlar. Katottaki kısmi fakirleşmeyi karşılamak maksadıyla banyonun karıştırılması faydalıdır. Fakat yüksek karıştırma hızı, sınır tabaka kalınlığını azalması nedeniyle, difüzyon hızını artırmakta, dolayısıyla ürünün kaba taneli olarak toplanmasına neden olmaktadır. Karıştırmanın yetersiz olduğu durumlarda ise çamur oluşumu artmaktadır ve buna bağlı olarak banyo çözeltisinin zaman zaman filtre edilmesi gerekmektedir [6].

2.1.3.4 Sıcaklık

Sıcaklığın artışı, difüzyon hızını ve kristal büyüme hızını artırarak elektrolizi iki şekilde etkilemektedir. Her iki faktörde de iri tane oluşumu gözlenir. Bu nedenle yüksek sıcaklık kaba taneli bir ürünün oluşmasına neden olmaktadır. Bu durumun tersine, düşük sıcaklık derecelerinde ise küçük tanelerin oluşumu söz konusudur. Sıcaklığın çok fazla artışı ayrıca hidrojenin potansiyelini azaltacağından hidrojen çıkışını kolaylaştırır. Bu hidrojen gazı çıkışları kaplama üzerinde süngerimsi bir görünümün oluşmasına neden olmaktadır. Genellikle uygulamalarda sıcak banyolar kullanıldığında; metalik tuzların çözünürlüğü artar ve derişik çözeltilerin kullanılması mümkün olur, iletkenlik artar, aşırı voltajın sıcak ortamda artması nedeni ile katotta açığa çıkan hidrojen miktarı ise azalır. Böylece Fe ve Ni kaplamaların yapılması halinde kolaylıkla kopabilen kaplamaların önüne geçilmiş olur [6].

2.1.3.5 Kolloidal bileşenlerin etkisi

Kaplamaların kalitesini artırmak için elektrolit içine az miktarda jelatin, zambak, peptonez, şeker, kauçuk, kazein, alkaloidler, boyar maddeler gibi kolloidal maddelerin ilave edilmesi kristal taneciklerin absorplanıp büyümelerini önler ve böylece ince taneli kristallerin toplanmasını teşvik eder. Ancak bu tür bileşenlerin yaklaşık 0,05 g/L'den fazla miktarda olması gevşek yapıda bir toplanmaya neden olmaktadır. Bu maddelerin fazla kullanımı, atıksuda farklı, kompleks kirleticilerin olmasına ve arıtmaların bu maddeleri gidermek için farklı yöntemlerle zenginleştirilmesini gerektirir [5; 41].

2.1.3.6 Kaplama veya dağılma gücü

Kaplamacılık bakımından kaplamanın sadece görünüşünün ve özelliklerinin istenen şekilde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplamanın, ürünün her tarafında aynı kalınlıkta olması önemlidir. Ekonomik açıdan ve ürünün kalitesi açısından kaplamanın minimum kalınlıkta olması gerekir. Kaplama kalınlıkları mikrometre seviyelerinde ölçülür. Aynı kalınlıkta olmayan kaplamalarda, kaplamaların tabaka halinde kalkması söz konusudur. Muntazam olmayan şekilli bir katot üzerinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilebilmesi için çözeltinin gösterdiği özelliğe “dağılma iktidarı-kaplama iktidarı” denilmektedir. Düzgün olmayan şekilli bir katot kaplanmak istendiğinde anoda yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanır [3;5].

Açıklanan tüm yöntemler, kullanılan tüm kimyasallar ve metaller, durulama banyolarıyla birlikte atıksu oluşumuna neden olmaktadır. Bu atıksuların arıtılma işlemi ise kaplama işleminden daha komplike ve zor aşamalar içermektedir. Bu aşamaları bir sonraki bölümde detaylı bir şekilde inceleyeceğiz.

2.1.4 Kaplama endüstrilerinde kullanılan kimyasallar ve zararlı etkileri



Bakır (Cu) : Hayvanların metabolizması için çok önemli bir metaldir. Ancak yüksek konsantrasyonları toksik etkiye, kansere, mide bulantısına, kusmaya, kramplara ve hatta ölümlere bile neden olur [1]. Çok değişik alanlarda kullanılır. Yüzeysel sulardaki bitkiler ve bazı balıklar için bakır 1,0 mg/L' nin altında bile zehirli etki yapabilir. Bağcılıkta, pestisit olarak ve zaman zaman alglerin yok edilmesi için bakır tuzları kullanılabilir.

2006 yılı Bakır Geliştirme Birliği verilerine göre tüm dünya genelinde bakır kaplama, elektrik ve elektronik üretimi, kağıt üretimi, yazıcı devreler vb. yerlerde 16 milyon ton bakır kullanılmıştır [26]. Bu rakam diğer metallere göre çok yüksektir. Bakırın özelliklerine bakacak olursak; atom numarası 29, atomik ağırlığı 63.54, yoğunluğu 8.9 kg/m³, erime sıcaklığı 1083,4 °C, kaynama sıcaklığı 2595 °C, kırmızımsı yuvarlak kübik formda olan metaldir. Tek ve çift bağlı bulunabilir. Bakır iyon rengi mavidir. Bu nedenle bakır içeren atıksularının renginin de mavi olması beklenebilir. WHO' ya göre içme suyunda bakır konsantrasyonu limiti 2 mg/L olmalıdır. Bu nedenle bakır içeren atıksuların arıtılması gerekmektedir.



Nikel (Ni): Nikel atom numarası 28, atomik ağırlığı 58,69, erime sıcaklığı 1455 °C, kaynama sıcaklığı 2913 °C olan değerli bir metaldir. Sınır değerleri aşması ciğer hastalıklarına ve bebeklerde önemli rahatsızlıklara, midede asidik rahatsızlıklara, akciğer hava keselerinde zarara ve deri tahrişlerine neden olur [1]. Nikel insanlar için kansorejen etkilidir. Nikel elektrolitik kaplamada

yaygın olarak kullanılır.



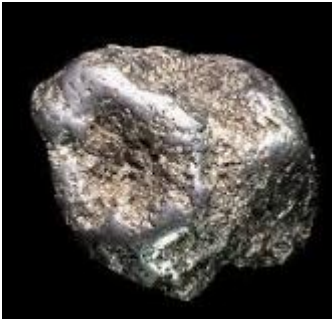
Çinko (Zn) : İnsan ve canlı sağlığı için gerekli bir iz elementtir. Fizikokimyasal fonksiyonlar ve biyokimyasal prosesler için çok önemlidir. Ancak çinko sınır değerleri aştığında, karın ağrısı, deri tahrişleri, kusma, kansızlık gibi rahatsızlıklara neden olur[1].



Arsenik (As): Maden ve metalurji sanayinden çıkan bir maddedir. Arsenik tarım ilaçları ve kimya sanayi atıklarında bulunur. Toksik etkili bir maddedir. Kullanım alanına bağlı olarak sulara ulaşabilmekte ve canlılarda önemli rahatsızlıklara neden olmaktadır.



Baryum (Ba) : Baryum tuzları genel olarak boya ve kağıt sanayide kullanılırlar. Sularda baryum limiti 1 mg/L'dir. Bu miktar aşılsa canlılarda böbrek ve dolaşım bozukluklarına sebep olur.



Selenyum (Ce): Elektrik ve metalurji sanayide, hammaddeye bağlı olarak bulunur. Kömür rezervlerimizin bir kısmının yüksek Se içerdiği, bunun da baca gazı yoluyla çevreye yayıldığı bilinmektedir. Selenyum toksik etkilidir.



olmaktadır [1].

Cıva: Merkezi sinir sistemine etki eden toksik bir metaldir. Cıvanın yüksek konsantrasyonu akciğer ve böbrek yetmezliğine, göğüs ağrısına ve solunum güçlüğüne neden olur. Amalgam, bilimsel aletler, pil, bambu, gümüş ve alın ekstraksiyon sanayinde kullanılır. Beyinde birikimlere sebep



Kadmiyum: U.S. Environmental Protection Agency tarafından insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılmıştır. Kadmiyum insanlarda çok güçlü etkilere neden olur. Böbreklerde kronik rahatsızlıklara ve hatta ölümlere neden olmaktadır. Kadmiyum pil, boya ve plastik sanayide; ayrıca demir ürünleri ve kaplama sanayide

kullanılır. Sınır değerleri aştığında; yüksek kan basıncına ve böbrek bozukluklarına sebep olur [1].

Kadmiyum metali parlak, gümüşe benzer bir renktedir. Kadmiyum yaygın bir şekilde elektrolitik yöntemler ile kaplanarak çeliğin korozyona karşı korunmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Kadmiyumun kaplama izilse, kazınsa bile altındaki demir esaslı malzemeyi korumaya devam eder. Kadmiyum ile kapların içerisine asitli bir gıda konulması ile oluşan kadmiyum tuzları yenildiğinde akut zehirlenme oluşur. Bu nedenle hiçbir şekilde gıda kaplarında kadmiyum kullanılmamalıdır [5; 37].

Kadmiyum son derece zehirli bir maddedir. Vücutta zamanla birikerek tehlike oluşurmaktadır. Fakat tam olarak doğrulanmasa da çok az miktarda kadmiyum varlığının faydalı olduğu ileri sürülmektedir. Vcudaya giren kadmiyumun atılması çok uzun zaman alır. İnsan vücudunda bulunan kadmiyumun yarılanma ömrü 10-30 yıl arasındadır. Kadmiyumun eklemlerde sebep olduğu zararların yanı sıra prostat kanserine de sebebiyet verdiği bilinmektedir [5].



Kurşun: Merkezi sinir sistemini ve genellikle böbrek, akciğer ve üreme sistemine zarar verir [9]. Kurşun boru, boya, ak vb. sanayi dallarında kullanılmaktadır.



Krom: Çevresel şartlarda 2 değişik şekilde bulunur; Cr(III) ve Cr(VI). Cr(VI), Cr (III)'e göre çok toksiktir. Cr(VI) besin zincirinde birikme yapar. İçme sularında sınır değerleri aştığında; deri rahatsızlıklarına ve karaciğer bozukluklarına sebep olur [10].

Krom, kaplama endüstrisinde çok fazla kullanılan bir metaldir ve bu nedenle krom kaplama sonucu oluşan atıksular çok önemli kirlilik kaynağıdır. Galvano teknik yöntemiyle yapılan krom kaplamada en önemli faktör, kaplanacak malzeme yüzeyinin temizliğidir [7]. Krom kaplama tesislerinde oluşan atıksular genellikle kimyasal

çöktürme işlemiyle altı değerlikli kromun daha az toksik olan üç değerlikli kroma indirgenmesiyle gerçekleştirilir [29;21].



Siyanür: İnsanlar ve diğer canlılar için toksik etkiye sahiptir. HCN ve diğer siyanür bileşiklerinin etkileri; solunum eksikliği, hücrelere ve sinir sistemi dokularına oksijen taşınımının engellenmesi, sitokrom oksidaz ve diğer enzim sistemlerine inhibisyon, laktik asit dengesinin bozulması ve dokularda ölüm gözlenmesi şeklinde kendini

göstermektedir. Akut toksisite belirtilerinde; baş ağrısı, halsizlik, zihinsel bozukluk, göğüs sıkışması, kalp çarpıntısı, mide bulantısı ve kusma, şok, kriz ve kanamalar, kronik toksisite belirtilerinde ise gözlerde ve burunda tahriş ve yanma, deri iltihabı, ülser, baş ağrısı ve titremeler görülür. Akut ve kronik etkilere ilave olarak canlı üzerinde yorgunluk ve uyku bozukluklarına yol açmaktadır [8].

Siyanür iyonu (CN^-), çok zayıf bir asit olan hidrosiyanik asitten (HCN) oluşmaktadır. HCN, -14°C erime ve 26°C kaynama noktasına sahiptir. Keskin bir kokusu vardır. Suda kolayca çözünür. Siyanür iyonu sulu çözeltilerde eksi yüklüdür ve karbon ile azot arasında kuvvetli bir bağ ($\text{C}\equiv\text{N}$) içerir. Doğada gaz, sıvı ve kristal formlarda bulunur. Atık siyanürün en önemli kaynağı metal kaplama prosesleridir. Proseste, çözeltideki Cd, Zn ve Cu gibi metalleri tutmak için siyanür banyoları kullanılır. Eğer pH 9.0 'dan küçük ise çözeltide serbest halde bulunan siyanür iyonu, atmosfer veya su ile reaksiyona girerek çok zehirleyici olan HCN gazını oluşturmaktadır [5]. Siyanür içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemlerine deşarj edilebilmeleri için Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine göre sınır değer $0,01 \text{ mg CN}^-/\text{L}$, EPA'ya (Environmental Protection Agency) göre ise $0.005 \text{ mg CN}^-/\text{L}$ olarak belirlenmiştir.

Kimyasal oksidasyon, atıksulardan siyanür gideriminde en yaygın kullanılan arıtma metodlarından birisidir. Bu metot ile atıksudaki metal siyanür kompleksleri kırılır ve siyanür önce siyanata (OCN^-) ve sonra da kararlı son ürünlere (CO_2 ve N_2) dönüştürülerek zararsız hale getirilir. Balıklarda yapılan incelemeye göre siyanat siyanüre oranla 1000 kat daha zehirlidir [5].

Siyanürlü atıklar membran arıtma sistemleriyle de çok iyi giderilmektedir. Membranla arıtımında en önemli parametrelerden biri de pH'tır. Siyanürlü atıksuların pH değerleri genel olarak 7' den yüksek olduğu için membran sistemiyle arıtılabilirliği diğer kaplama atıksularına nazaran daha yüksektir.

Kaplama endüstrisinde kullanılan bu metaller kaplandıkları madde eğer kırtasiye ürünü veya çocuk oyuncakı ise Gümrük ve Ticaret Bakanlığınca Denetlenen Bazı Tüketici Ürünlerinin İthalat Denetimi Tebliği, Oyuncaklar Hakkında Yönetmelik vb. yönetmelik ve tebliğlere göre analiz edilir sınır değerleri aştığı görülen ürünler Bakanlık tarafından piyasadan toplatılır ve üretici firmaya çok ağır cezalar kesilir. Bu nedenle üreticiler kaplama yapılan ürünlerini piyasaya sunmadan önce birçok testten geçirirler ve üretilen veya ithal edilen ürünlerde de CE işaretinin olmasını sağlarlar.

Ürünlerin dışında oluşan atıksulardaki metal miktarları da deşarj standartlarına uygun olmalıdır. Kaplama endüstrisinin yanı sıra birçok endüstride kullanılan bu metaller ile ilgili her geçen gün yeni teknolojiler araştırılmakta, çevre ve insan için sınır değerlerin aşılmadığı ve bu değerli metallerin geri kazanılabildiği sistemler yaygınlaşmaktadır.

2.2 Metal Kaplama Endüstrileri Atıksu Arıtma Teknolojileri

Metal kaplama endüstrileri yukarıda da anlatıldığı gibi çok farklı özellikte kimyasal madde içermektedir. Bunlardan en yoğun bulunanları siyanür ve toksik metal tuzlarıdır. Bu atıkların birbiriyle karıştırılmaması, karıştırılacaksa bile çok dikkat edilmesi gerekmektedir. Siyanür artıkları, hidrojen siyanürün oluşumunu önlemek üzere asitli atıklardan ayrılmalıdır. Siyanür ayrıca metallerle de çok güçlü bileşikler oluşturarak atıksu arıtımını zorlaştırmaktadır. Atıkların ayrı toplanmasındaki bir diğer önemli neden ise, farklı işlemlerde kullanılan kimyasalların aynı tankta bir araya gelmesiyle patlayıcı reaksiyonların oluşması ihtimalidir. Ayrıca farklı proses atıksularının ayrı tanklarda toplanması arıtımı kolaylaştırır ve arıtmadaki verimi artırır [10]. Metal kaplama sularını arıtabilmek için ilk önce suların içeriğinin incelenmesi ve uygun arıtma tekniklerinin seçilmesi gerekmektedir. Atıksu içerikleri aşağıdaki şekilde gruplandırılabilir:

- İnorganikler: Karbon / hidrojen bağları içermezler. Element iyonları, hibrid ve oksit metal ve ametal iyonları, metal komplekslerinden oluşurlar.

- Organikler: Petrol ürünleri (alifatik ve aromatik hidrokarbonlar), alkol, aldehit, keton, ester, eter, karboksili asit, amik, pestisit, lignin vb. Bazı organiklerde spesifik olarak ölçülemez ancak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve toplam organik karbon (TOK) olarak ölçülür.
- Çözünmüş maddeler: Kolloidal maddelerden küçük 0,1 mikron boyutlarında molekül ve iyonlardan oluşmaktadır.
- Askıda maddeler: 0,1 mikrondan büyük parçacıklardır. Çöktürme yada filtreleme ile giderilebilir. Ancak bazıları bu şekilde giderilemez ve suda bulanıklığa neden olur.
- Biyolojik içerik: Bakteri, mantar, virüs, alg vb. patojenik mikroorganizmadan oluşur.
- pH: Suyun hidrojen içeriğini ifade eder. Yukarıda anlatılan tüm maddeler pH'ı etkiler. Su arıtımında çok önemli bir parametredir.

Kirleticileri gidermek ve atıktan tekrar kaynak oluşturmak için birçok arıtma teknolojisi uygulanmaktadır ve her geçen gün yeni teknolojiler araştırılmaktadır. Yeni teknolojiler her zaman daha az maliyetle, atıksulardan daha kaliteli su elde etmeyi ve atıksuyun arıtılması sonucu oluşan atıkların geri dönüşümünü hedeflemektedir [10].

Metal kaplama işlemlerine ait atıksuların arıtımında ise genellikle kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon ve membran prosesler kullanılmaktadır. Metal içerikli atıksuların arıtılma teknolojileri aşağıda detaylandırılmıştır.

2.2.1 Biyolojik arıtma

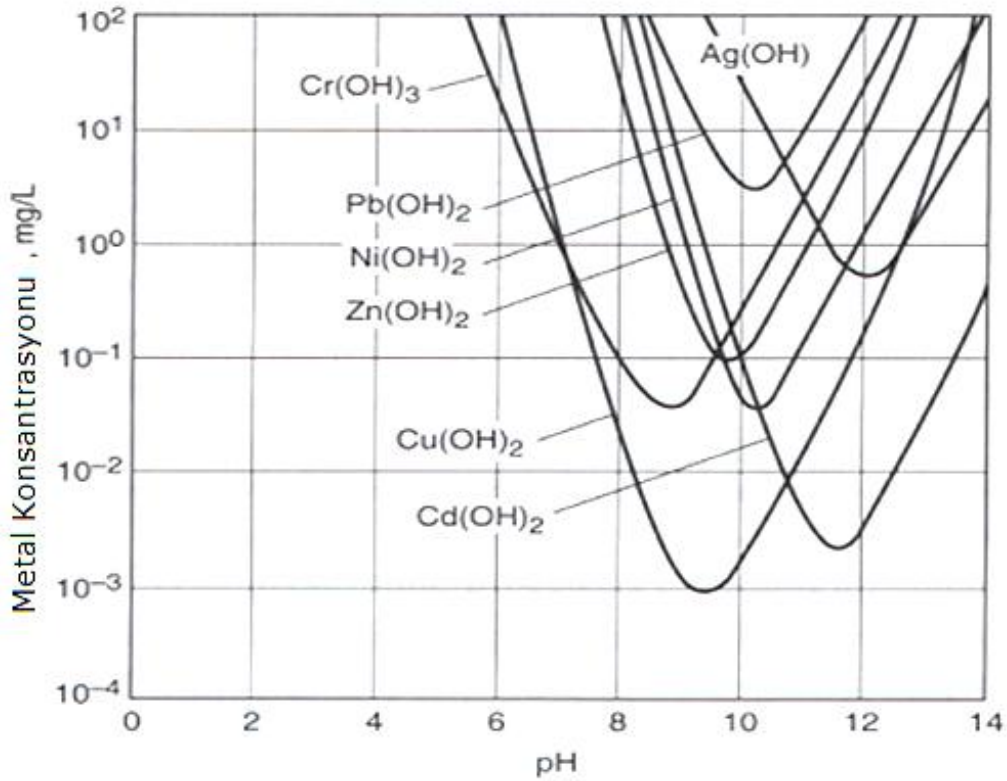
Aktif çamurdaki mikroorganizmalarla atıksuların arıtılması işlemidir. Atıksu reaktöre girer ve içeriğindeki organik ve bazı inorganik maddeler mikroorganizmalar tarafından giderilir. Metal kaplama atıksularında ileri arıtma tekniği olarak uygulandığında organik madde giderimini sağlayabilir. Metal kaplama atıksularındaki metal konsantrasyonu mikroorganizmalar için toksik etki yaptığından atıksuyun hiçbir ön işlem yapılmadan biyolojik arıtmaya verilmesi arıtma verimini olumsuz etkiler. Çünkü su içeriğinin mikroorganizmalara zarar vermemesi için atıksu özellikleri; toplam çözünmüş madde

(TDS) 16000 mg/L, ağır metaller 2 mg/L, siyanür 60 mg/L, fenol 140 mg/L, bakır 1 mg/L, krom 5 mg/L, toplam yağ 50 mg/L olmalıdır ve çıkış değerleri stabil olmalıdır [1].

2.2.2 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme en yaygın kullanılan proseslerden biridir. Bu proses ile atıksuyun pH değeri bir asit veya baz ile ayarlandıktan ve bazı durumlarda bir koagülant ilave edildikten sonra kirleticilerin çöktürülerek giderilmesi işlemidir. Bu proses sonunda çok fazla çamur oluşmakta ve kimyasal madde tüketimleri dolayısı ile maliyet yükselmektedir ve ayrıca proses kontrolü de oldukça zordur. Buna karşılık çok iyi giderim verimleri sağlanmaktadır.

Kimyasal çöktürme koagülasyon ve fülkülasyon olmak üzere iki aşamada oluşur. FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO_2 gibi kimyasal koagülantlar ve organik polimerler çökeltme verimini artırır. Ağır metaller Şekil 2.3' te belirtilen minimum çözünürlük, maksimum çökeltme sağlayan pH değerinde kireç ve kostik soda kullanılarak çoğunlukla hidroksit şeklinde çöktürülürler.



Şekil 2.3 Metallerin optimum çökme pH değerleri

Polimerlerin büyük partiküller arasında köprü kurarak bağlanması işlemi olan flokülasyonda, yaygın olarak PAC, poliferrik sülfat (PFS) ve poliakrilamit (PAM), Humik asit (HA) kullanılır [15]. Farklı çalışmalardan elde edilen kimyasal çöktürmeyle metal giderim verimleri Çizelge 2.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.3 Kimyasal çöktürmeyle metal giderim verimleri

Atıksu İçeriği	Giriş Konsantrasyonu	Kullanılan Kimyasal	Uygun Ph	Giderim Verimi (%)
Zn ⁺²	32 mg/L	CaO	9-10	99-99.3
Zn ⁺² -Cu ⁺² -Cr ⁺³ - Pb ⁺²	100 mg/L	CaO	7-11	99.37- 99.6
Cu ⁺² -Zn ⁺² - Pb ⁺²	0,02- 134- 23 Nm	H ₂ S	3	100- 94- 92
Cr ⁺²	5363 mg/L	CaO	8	99
Hg ⁺²	65,6- 188 mg/L	1,3-benzendiamidoethamethyl	4.7-6.4	99.9
CuEDTA	25- 50- 100 mg/L	1,3,5 heksahidrotriazinethilkarbonat	3	99- 99.3- 99.6

Çizelgeden görüldüğü üzere kimyasal çöktürmeyle, kullanılan kimyasala bağlı olarak %99’un üzerinde giderim verimleri elde edilmektedir. Kullanılan kimyasallara göre kimyasal çöktürme yöntemlerini aşağıda detaylı bir şekilde inceleyelim.

2.2.2.1 Hidroksit çökmesi

Hidroksit çöktürmesinde OH⁻ iyonunun atıksuya ilave edilmesi ile suda bulunan metallerle bileşik oluşturarak çökmesi sağlanır. Çok iyi giderim verimleri sağlayan bu yöntem sürekli kimyasal kullanımı gerektirdiğinden işletmelere maliyet oluşturmaktadır ve çok fazla atık çamur oluşumu gözlenmektedir. Bu yöntemle sudan ayrılan metallerin geri kazanımı için oluşan çamura ikincil arıtma teknikleri uygulanması gerekmektedir.

Yapılan bir çalışmada Ca(OH)₂ ve NaOH kullanılarak Cu(II) ve Cr(VI) iyonları giderimleri araştırılmıştır [10]. Öncelikle Cr(VI) demir sülfat kullanılarak Cr(III) dönüştürmüş ve maksimum Cr(III) giderimi pH 8.7’de Ca(OH)₂ eklenerek, kromat konsantrasyonu 30 mg/L’den 0.01 mg/L’ye düşürülmüştür. Bakır amonyum ise havalandırılarak ve optimum pH maks. 12 olduğunda, Ca(OH)₂ ve NaOH eklemelerinde 48.51 mg/L’den

0.694 mg/L'ye düşürülmüştür. Çökelmeyi geliştirmek için katkı maddesi olarak kül kullanılmıştır [13]. Krom, bakır, kurşun ve çinkonun atıksudaki konsantrasyonu 100 mg/L'den sırasıyla 0.08, 0.14, 0.03 ve 0.45 mg/L'ye düşürülmüştür.

Hidroksit çökmesine alüm yada demir tuzları, organik polimerler gibi koagülantlar eklendiğinde çökeltme verimi artmaktadır.

Nikel kaplama atıksularının arıtımında en çok kullanılan metot; nikelin, nikel hidroksit şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır. Nikelin hidroksit şeklinde çöktürülmesi işleminde karbonat kullanılarak verim arttırılmaktadır. Yapılan çalışmalarda çöktürme şeklindeki arıtımın çıkış nikel konsantrasyonu değerleri düşük çözünme ve pH kontrolünden oluşan problemler nedeniyle 1 mg/L'nin altına düşürülmesinin zor olduğu belirtilmiştir. Başlangıç nikel konsantrasyonu 100 mg/L olan bir atıksuya 250 mg/L kireç ilave edilerek pH 9.9'da nikelin, nikel hidroksit şeklinde çöktürülmesiyle çıkış nikel konsantrasyonu 1.5 mg/L'ye düşürülmüştür [5].

2.2.2.2 Sülfür çökmesi

Sülfür çökmesinde ise atıksuya ilave edilen sülfür bileşiğiyle metallerin reaksiyona girerek çökmesi beklenir. Sülfür çökmesiyle, hidroksit çökmesine kıyasla daha az kimyasal kullanımı söz konusuyken ağır metal gideriminde çok iyi verimler elde edilir. Bunun yanında sülfür çökmesinde asıl amaç metal geri kazanımının sağlanmasıdır. Böylelikle geri kazanılan metaller hammadde olarak kullanılmakta, çevreye verilen zarar azalmakta ve arıtma maliyetleri de düşmektedir. Bu çöktürme işlemlerinde verimi arttırmak için bazı durumlarda metallerin absorban malzeme üzerinde tutunması da sağlanabilir. Aktif çamur, kil, çakıl vb. doğal malzemeler absorban malzeme olarak kullanılabilir.

Metal geri kazanım işlemlerinde H_2S , H_2SO_4 , Na_2S , Ca_2S , Na_2SO_3 vb. sülfürlü bileşikler kullanılarak, atıksuda bulunan metallerin, metal sülfür olarak çökmesi sağlanır. Çoğunlukla asidik olan metal kaplama atık sularında H_2S 'in atıksu pH'ını 3'ün altına düşürmesinden dolayı atıksuya eklenen H_2S miktarına dikkat etmek gerekir. Sülfürle çöktürme işlemlerinde pH önemli bir parametredir. Krom için uygun pH 5-6 iken, bakır için optimum pH 6-8 ve nikel için 8-10 arasındadır [14].

pH ayarlamasından sonra önemli diğ er bir parametre ise eklenecek sülfür miktarıdır. Bu miktar genellikle molar hesap üzerinden yapılır. Bakır    t rmesi için bakır/sülfür molar oranı 1/1,2- 1/1,3 olmalıdır, nikel içinse bu oran 1/1,3 ten büyük olmalıdır. pH ve atıksudaki molar kimyasal konsantrasyonunun yanında; karıştırma hızı, bekletme süresi, atıksudaki diğ er kimyasalların konsantrasyonu da arıtma verimi için önemlidir.

Aşırı kimyasal madde tüketimini önlemek için klasik pıhtılaştırma ve yumaklaştırma işlemi yerine mikro pıhtılaştırma ve yumaklaştırma işlemiyle daha az miktarda çamur elde etmek mümkündür. Böylece  amur içindeki değ erli ağır metalleri geri kazanmak mümkün olmaktadır. Mikro pıhtılaştırma yumaklaştırma işleminde genel olarak sodyum sülfür (Na_2S), poli demir 3 sülfat, poli akril amid gibi pıhtılaştırıcılar kullanılarak atık su içindeki ağır metalleri %99 verimde gidermek mümkündür. Mikro pıhtılaştırma ve yumaklaştırma işlemi için optimum pH aralığı 10 - 11,5'dır [14].

Arıtma işlemleri tamamlandıktan sonra dikkat edilmesi gereken en önemli unsur suda kalan sülfür miktarıdır. Çünkü sülfürlü su alıcı ortamdaki canlılara zarar verir. Bu yüzden ortamın pH'ı düşürülerek bakiye sülfür zayıf hidrojen sülfüre dönüştürülebilir. Gaz fazına geçen hidrojen sülfür asidik ve zehirli bir gazdır. Bu gaz da kontrollü bir şekilde uzaklaştırılmalıdır ve kapalı ortamlarda gaz çıkışlarına dikkat edilmelidir. Kanalizasyonlarda kontrolsüz çıkan H_2S gazı nedeniyle birçok zehirlenmeler ve hatta ölümler yaşanmaktadır.

2.2.3 İyon değiştirme

Atıksudaki kirletici iyonların yatak malzemesi olarak kullanılan reçinedeki tehlikesiz iyonlarla yer değiştirmesi sonucu sudaki kirleticinin reçineye reçinedeki iyonun ise suya geçerek atık suyun kirleticilerden arındırılması işlemleridir. Reçine zamanla kirlenmektedir ancak belirli periyotlarda geri yıkamalar yapılarak reçine rejenerasyonu sağlanır. Nikelin ve diğ er metallerin geri kazanılması işlemleri sonucu bu sistemlerden kar edilse de reçine ve geri yıkama maliyetleri sistem maliyetini arttırmaktadır.

İyon değiştirme işlemlerinde çok kullanılan kuvvetli asitler sülfonik asit grupları ($-\text{SO}_3\text{H}$) ve zayıf karboksil asit ($-\text{COOH}$) gruplarıdır. Burada + yüklü hidrojen iyonlarıyla + yüklü metal iyonları yer değiştirme yaparak atıksudan metaller giderilir. Reçine olarak

sentetik reçine, doğal zeolit, silika mineralleri çok yaygın kullanıma sahiptir. Atıksuda bulunan bakır, demir ve kurşun iyonlarının reçinede giderilme önceliği $\text{Cu}^{+4} > \text{Fe}^{+3} > \text{Pb}^{+2}$ olarak bulunmuştur. Benzer sonuçlar kobalt, nikel ve krom için ise $\text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cr}^{+3}$ dur [20].

2.2.4 Adsorpsiyon

Atıksuyun bir haznenin içersinde bulunan adsorpsiyon malzemesinden geçirilmesi sonucu suda bulunan kirleticilerin adsorpsiyon malzemesi üzerinde tutulması işlemidir. Bu adsorpsiyon malzemesi genelde aktif karbon olarak tercih edilir. Adsorpsiyon, atıksu içeriğindeki madde özelliği ve boyutu, pH, sıcaklık, etki süresi, konsantrasyon ve atıksu özelliklerinden etkilenmektedir. Askıda maddeler ve yağ gres adsorpsiyon ile arıtma verimini negatif yönde etkilemektedir. Bazı organik maddeler alkoller, düşük molekül ağırlığına sahip organikler, keton, asit ve aldehytler ise bu sistemde arıtılamaz. Bu nedenle adsorpsiyonla arıtma sisteminden önce bir ön arıtma gerektirebilir. Bazı inorganikler, arsenik, krom, kalay, klor ve brom yüksek adsorplanma kapasitesine sahiptir. %90 oranında çözünmüş organik madde, %30-60 oranında da BOİ ve KOİ giderilir. Bu şekilde arıtma yönteminin dezavantajı karbon maddesinin çok sık rejenerasyon gerektirmesidir. Karbon adsorpsiyonu rafineri sistemlerinde fenol gideriminde, renk ve bulanıklık gidermede, yüksek karbon içeren atıksularda karbon konsantrasyonunu düşürmek için ön arıtma olarak kullanılabilir [16].

Maliyeti yüksek olmasına rağmen atıksulardan değerli metallerin geri kazanımı veya arıtımında aktif karbon adsorpsiyonu tercih edilmektedir. Sistemde arıtma maliyetlerini azaltmak için, doğal maddelerin ve endüstriyel atıkların kullanımı düşüncesi yaygınlaşmaktadır. Bu nedenle; kil, oksit adsorbentler, MnO_2 , kırmızı çamur ve uçucu kül gibi doğal ve endüstriyel atıklar ile adsorpsiyon sisteminde kullanılabilir.

2.2.5 Buharlaştırma

Birçok değerli metalin buharlaştırılarak geri kazanımı mümkün olmasına rağmen, sistemin pahalı olması önemli bir dezavantajdır. Buharlaştırma sıvı fazın ısıtılarak buharlaşması ve tuzun kirstal yapıda uzaklaştırılmasıdır. Çözünmüş organik ve inorganik tuzlar için iyi bir giderim yöntemidir. Atıksuda bulunan amonyak, bikarbonat, sülfat

çıkış kalitesini etkilemektedir. Ayrıca pH kontrolü de yine kaliteyi arttırmak için kontrol edilebilir. Oluşan çıkış suyu, saf suya yakın olur ancak uçucu reaktif gazlar (CO_2 , NH_3 , SO_2 , HCN , H_2S) suda kirliliğe neden olabilir. Bu gazların distile suya oranla buharlaştırılmış suda bulunan ortalama değeri 100 mg/L'dir.

2.2.6 Yüzdürme

Kabarcıklar kullanılarak ağır metallerin su yüzeyinde toplanmasıyla yapılan giderim yöntemidir. Çözünmemiş hava kabarcıkları (DAF), iyon gidermede en önemli prosestir. Yuan ve diğ. (2008) yüzdürme ile kadmiyum, kurşun ve bakır gideriminde bitkisel kaynaklı biosurfektant olan çay saplarını kullanarak, kolektör/metal oranı 3/1 olarak ayarlandığında maks giderim Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla % 89.95, %81.13 ve %71.17 olarak bulunuştur [10].

2.2.7 Fenton ile arıtma

Fe^{+2} ve hidrojen peroksit (H_2O_2) arasındaki zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin meydana gelmesi olayına fenton prosesi denir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitlenme gücüne sahiptir, fenton reaksiyonların temeli de bu oksitlerin oluşmasına bağlıdır. Fenton metoduyla yapılan arıtma işlemi aşağıdaki sırayla gerçekleşmektedir.

Başlangıçta asidik koşullar sağlanır ($\text{pH} = 2 - 5$). Önce Fe^{+2} tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilerek, hidroksil radikalleri oluşturulur. Oksidasyonla organik yüksek moleküllü maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşür. Fe^{+2} bu esnada Fe^{+3} 'e yükseltgenir. Reaksiyondan sonra, kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılarak Fe^{+3} floklarının optimum çökme sağlaması için $\text{pH} = 7 - 8$ 'e getirilir. Fenton reaksiyonlarını demir miktarı, ortamdaki organik madde ve minimum H_2O_2 konsantrasyonu (<10-25 mg/l gibi), klorür veya sülfat tuzlarının ortamda bulunması gibi faktörler etkilemektedir [23]. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır, optimum demir dozajından sonraki miktarlar verimi arttırıcı etkide bulunamaz [10]. Fenton prosesi için; optimum demir konsantrasyonu 3-15 mg/L arasında, $\text{Fe}/\text{Organik Kirlilik Yüğü} = 1/10-50$ (Ağırlık/Ağırlık) oranında olması ve atıksuda fosfat, EDTA, formaldehit, sitrik ve oksalik asit gibi maddelerin olmaması

gerekmektedir. Çünkü bu maddeler demiri (Fe) bağlayarak etkinliğini gidermektedir ve böylelikle Fenton reaksiyonunun gerçekleşmemesine neden olmaktadır. Sıcaklık artışı ile Fenton reaksiyonlarının hızı artar. Optimum sıcaklık 20-40 °C arasındadır. Reaksiyon ilerledikçe sıcaklık artışı, H₂O₂ dozunun 10-20 mg/L değerlerini aştığı anlamına gelmektedir. Bu nedenle sıcaklık ve H₂O₂ birlikte takip edilmelidir. Fenton için optimum pH ise 2-5 arasındadır. pH 5' ten büyük olduğunda sulu Fe⁺² iyonunun Fe⁺³ kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi söz konusudur. H₂O₂ ilavesi ile pH'ta daha büyük bir düşüş meydana gelir. pH'ta düşüş meydana gelmiyorsa, H₂O₂'nin reaksiyonunun inhibe edici tepkimelere yöneldiği söylenebilir [10].

Aydın ve diğ. (2008) [10] tarafından yapılan çalışmada, Afyon alkaloitleri atıksularının arıtımında fenton prosesi kullanılmıştır. Gerçek işletme koşulları dikkate alınarak, yapılan çalışmada 600 mg/l FeSO₄ ve 200 mg/l H₂O₂ optimum dozda fenton oksidasyonu ile KOİ'de %90, renkte ise %95 giderim sağlanmıştır.

2.2.8 Elektrokimyasal yöntemlerle arıtım

Elektrokimyasal tepkimeler, iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır [5].

Elektrokimyasal arıtma teknikleri genel olarak elektrooksidasyon (EOx), elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EC) prosesleri olmak üzere 3 çeşittir. Prosesler arasındaki tek fark elektrotların özellikleridir. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır [5]. EOx'da elektrokimyasal olarak oluşan OH radikali ile organik maddelerin oksidasyonu gerçekleşmektedir. EF'de ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar (O₂ ve H₂) yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır. Elektrokoagülasyonda ise ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır, elektrotlardan çözünen metal iyonları metal-polimer kompleksleri oluşturarak kirleticileri adsorplamakta ve koagüle etmektedir. EC'nun diğer proseslerden farkı ortamdaki kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları ile birlikte olmasıdır.

Elektrokimyasal dönüşüm, toksik biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilir organik bileşiklere dönüştürülmesi olup, EOx ileri biyolojik arıtma öncesinde, ön arıtma olarak kullanılabilir [9].

2.2.9 Membran teknolojileri

1950 yıllarda ilk kez elektrodializ olarak ortaya çıkan, 1960' larda ters ozmos yöntemi ile gelişen, 1970'den sonra Nanofiltrasyon ve Mikrofiltrasyon sistemleri ile gelişimine devam eden ve endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan membran sistemleri böbreklerin arıtma yöntemlerine benzeyen, sürücü kuvvet olarak basınç, konsantrasyon farkı, potansiyel elektrik farkı veya sıcaklık farklarının kullanıldığı, iki fazı birbirinden ayıran seçici bir bariyer teknolojisidir. 1950'li yıllarda ilk kez tıp alanında, hasta tedavileri için kullanılmaya başlanan membran sistemleriyle çok ileri düzeyde giderim sağlanmakta ancak yüksek basınç gerekliliği maliyetleri arttırmaktaydı. Bu nedenle daha sonraki yıllarda üretilen membran çeşitleri düşük basınçta çalışan, farklı giderim verimleri için kullanılan membranlar olarak karşımıza çıkmaktadır [13].

2.2.9.1 Membranların özelliklerine göre sınıflandırılması

Membranlar özelliklerine göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Giderim verimlerine göre, por çaplarına göre, yapılarına göre doğal veya sentetik, organik veya inorganik, boşluklu veya boşluksuz, simetrik veya asimetrik, gözenekli ve gözeneksiz, düz, spiral sargılı yada kaset şeklinde olarak gruplandırılmaktadır. Membran prosesler, sahip oldukları sürücü kuvvet basınç farkı, konsantrasyon farkı, sıcaklık farkı vb. ya da ayırma mekanizmasına bağlı olarak da sınıflandırılabilir. En çok kullanılan sınıflandırma ise membranın por çapına göre kirleticileri giderme özelliğine göredir. Bu ayırma göre başlıca membran prosesleri mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO), membran distilasyon (MD), pervaporasyon (PV) ve elektrodializ (ED)'dir [19].

Membran teknolojileri kullanılan membran çeşidine göre farklılık göstermektedir. Su arıtmada genellikle ön arıtma veya ileri arıtma yöntemlerinde; ters ozmos (RO), Nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve Mikrofiltrasyon (MF) membranları

kullanılmaktadır. Bu membranların bazı işletme parametreleri Çizelge 2.4'te [22] verilmektedir.

Çizelge 2.4 Su arıtımında kullanılan bazı membran proseslerinin özellikleri

Proses	Por açıklığı	Sürücü kuvveti
Mikrofiltrasyon (MF)	0,05 – 10 µm	Basınç, 1 – 2 bar
Ultrafiltrasyon (UF)	0,001 – 0,05 µm	Basınç, 2 – 5 bar
Nanofiltrasyon (NF)	< 2,0 nm	Basınç, 5 – 15 bar
Ters ozmos (RO)	< 1,0 nm	Basınç, 15 – 100 bar

Mikrofiltrasyon gözenek çapı 0.05-2 mikron arasındadır. Sulardaki bulanıklığın ve 2 mikrondan büyük partiküllerin giderimini sağlar. Mikrofiltrasyonda su genel olarak çapraz akışlı akar. Kaba partiküller membran yüzeyinde birikme yapar. Ancak bunların bir kısmı yine türbülansla atıksuya iletilir. Mikrofiltrasyon genel olarak RO ve NF membranları öncesinde ön arıtma olarak kullanılmaktadır.

Ultrafiltrasyonla koloidal ve katı partiküller giderilir. Çözünmüş metal iyonları Ultrafiltrasyon membranının gözenek çapından küçük olduğundan rahatlıkla geçer ve tek başına bu membranla metal giderimi yapılamamaktadır [13]. Ultrafiltrasyon ile 0.005 mikron (yani molekül ağırlığı 500 da olan) olan maddeler giderilir. UF membranları MWCO (Moleküler ağırlık engelleme sınırı) ile sınıflandırılır (10000 veya 100000 MWCO gibi). Genel olarak kimyasal çöktürme ve daha sonrasında UF membran kullanılarak yüksek giderim verimleri elde edilmektedir.

Nanofiltrasyon ise 2 değerlikli metal iyonlarının giderimi için çok yaygın olarak kullanılan bir membran çeşididir. Ultrafiltrasyon ve Reverse Ozmos arasında bir arıtma sağlar. RO' ya göre daha düşük basınç gerektirmesi nedeniyle tercih edilebilir. NF membranları genellikle % NaCl veya MgSO₄ giderme verimi ile sınıflandırılır. Ayrıca MWCO (Moleküler ağırlık engelleme sınırı) da kullanılmaktadır.

Ters Ozmos (Reverse Osmoz- RO) suda bulunan çok küçük partikülleri, genellikle molekül ağırlığı 200 Da olan maddeleri giderir. RO membranları genellikle % NaCl giderme verimi ile sınıflandırılır. Su içerisinde bulunan maddelerin neden olduğu

ozmotik basınca karşılık gelen bir basınçla su membrandan geçirilir. Sürücü kuvvet olarak genelde hidrostatik basınç uygulanır. 140-700 yada 1000-2000 psi'ye kadar basınç uygulanan durumlar olabilir.

Gelişen teknolojilerle birçok atıksuyun arıtılmasını sağlayan membran arıtma sistemlerinde kullanılan membran çeşidine ve arıtılan atıksu kirlik yüküne göre farklı verimler elde edilmektedir. İçme suyu sıkıntısı çeken birçok ülke membran arıtma sistemleriyle deniz suyunu arıtarak içme suyu ihtiyacını karşılamaktadır. İleri arıtma yöntemlerinden biri olan membran teknolojileriyle sadece atıksular arıtılmamakta aynı zamanda atıksularda bulunan değerli metallerin geri kazanılması da sağlanmaktadır. Bu nedenle metal kaplama atıksularının arıtılmasında da membran arıtma teknolojileri gün geçtikçe etkisini arttırmaktadır. Metal kaplama atıksularında membran arıtma sistemlerinin kullanılmasındaki bir diğer önemli neden ise, metal kaplamada kullanılan bir çok kimyasalın yani kompleks bileşiğin membran sistemleriyle aynı anda giderilmesidir.

Membran verimliliğini etkileyen parametreler

Membran verimliliğini ve arıtma kalitesini etkileyen en önemli parametre; membran tıkanıklığını önlemek için kullanılan ön arıtma sistemleri, membran temizliği, sürücü kuvvet olarak uygulanan basınç değerleri, akı, sıcaklık ve atıksu pH derecesidir.

Ön arıtma: Ön arıtma olarak kullanılan arıtma sistemleri filtre, koagülasyon, flokülasyon, adsorpsiyon, biyolojik arıtma teknolojileridir. Bunun yanında por çapı birbirinden farklı olan membran çeşitleri de birlikte kullanılarak hem ön hem de ileri arıtma yapılabilir. Ön arıtmada amaç sudaki partikül ve koloidal maddeleri gidermektir. Ön arıtmanın diğer bir avantajı da geri kazanım verimliliğini arttırmaktır.

Membran temizliği: Membranların kirleticiler tarafından tıkanması membran proseslerin en önemli sorunlardan biridir. Membranların tıkanması veya kirlenmesi, atıksudan ayrılması maddelerin membran yüzeyinde birikmeleri sonucu oluşur. Membran yüzeyinin tıkanması sonucunda membran yüzeyinden ana çözeltiye doğru bir geri akım oluşmaktadır ve konsantrasyon polarizasyonu adı verilen olay meydana

gelmektedir. Membran yüzeyinde biriken maddelerin basıncın etkisi ile kekleşmesi sonucu jel tabakası oluşur [19].

Membran temizliği yukarıda bahsedilen membran tıkanıklığını önlemek için yapılır. Membran tıkanıklığı arıtma esnasında atıksuya eklenen antiskalant gibi kimyasallarla azaltılabilir. Antiskalant; ön arıtmadan gelen suyun ters ozmos membranlarına girişinden önce dozlanan bir kimyasaldır. Kalsiyum (Ca^{++}) , magnezyum (Mg^{++}) ve bikarbonat (HCO^{-3}) iyonlarının reaksiyona girmesini ve membranlarda çökelti oluşumunu engeller. Antiskalant kullanmaması durumunda az çözülen tuzlar membran yüzeyinde birikir ve membran yüzeyinde çöketi gözlenir. En sık rastlanan çökelti türleri; kalsiyum karbonat (CaCO_3) , kalsiyum sülfat (CaSO_4), baryum sülfat (BaSO_4), stronsiyum sülfattır (SrSO_4). Zaman zaman silika ve kalsiyum florür (CaF_2) çökelmeleri de gözlenir. Membran yüzeyinde çökelti oluşumu çıkış suyu kapasitesinde azalmaya ve membranlarda hasara neden olur.

Antiskalant eklenmesine rağmen yine de zamanla membran tıkanıklıkları yaşanmaktadır. Bu nedenle membranlar belirli periyotlarda temizlenir. Bu temizlik fiziksel yada kimyasal olarak ayrılır. Fiziksel temizlemeyle membran üzerinde birikme yapan partiküller basınçlı su veya hava kullanılarak uzaklaştırılır. Membran geri yıkama sıklığı suyun kirlilik yüküne ve basınca göre değişir. Membran girişi ve çıkışındaki su basınç farkları göz önüne alınarak geri yıkama periyodu belirlenir. Bu yıkama işlemi kimyasal yıkamaya göre daha sık periyotlarda yapılır.

Diğer bir membran temizleme yöntemi ise kimyasal yıkamadır. Fiziksel yıkamayla giderilemeyen tıkanıklıkların giderilmesi için kullanılır. Asidik ve bazik olmak üzere 2 çeşit membran temizleme kimyasalı vardır. Öncelikle asidik yıkama yapılarak membranlarda birikmiş olan mineraller temizlenir. Daha sonrada bazik yıkama yapılarak organik kalıntılar giderilir. Kimyasal yıkama ile membran temizliği için en uygun zaman; geri kazanım veriminin %15 azaldığı ya da basınç farkın % 15 arttığı zamandır. Eğer zamanından önce ve sık sık kimyasal yıkama işlemi uygulanırsa membranlar zarar görür ve membran ömründe azalma gözlenir. Kimyasal yıkama işleminin geç yapılması durumunda da membran yüzeyinin temizlenmesi zorlaşır ve

temizleme işlemi sırasında membran yapısında fiziksel deformasyonlar gözlemlenebilir. Membran temizliği iyi bir şekilde takip edilip yapıldığında membranlar ömrü 3-5 sene olmaktadır.

Basınç: Su arıtma için uygulanması gereken basınç membran çeşidine göre farklılık göstermektedir. Ters osmoz ve nanofiltrasyon membranları yüksek basınç gerektirirken, mikro ve ultrafiltrasyon membranları daha düşük basınçlarda da su arıtımı gerçekleştirebilir. Basıncı arttırmak geri kazanım oranını arttırırken, membranların daha fazla kirlenmesine, geri yıkamanın artmasına ve membran ömrünün ksalmasına neden olmaktadır.

pH: Arıtma verimliliğine etki eden çok önemli bir parametredir. Çok asidik ($pH \leq 3$) ve çok bazik ($pH \geq 10$) sular membran sistemiyle arıtılamamaktadır. Yüksek ve düşük pH'larda bazı membran tipleri, özellikle selüloz asetat membranlar, hidrolize olarak kendini oluşturan maddelere ayrılabilir. Bu suların membran sistemine verilmeden önce pH derecelerinin düzenlenmesi gerekmektedir. Örneğin Nikel'in $pH=7$ değerinde RO sistemiyle arıtılmasıyla %95 verim sağlanmaktadır.

Akı: Birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarı ($m^3/m^2/sn$ veya $L/m^2/saat$) akı olarak tanımlanmaktadır. Membran akısı işletme basıncı, membran materyalinin özellikleri, membranın por boyutu ve dağılımı, giderilmesi istenen kirleticinin türü ve konsantrasyonu, işletme sıcaklığı vb. parametrelere bağlı olarak değişim göstermektedir. İşletme basıncının artması ile akı doğru orantılı olarak artmaktadır. İşletme basıncı, uygulanan basınçla osmotik basınç arasındaki farka eşittir. Membran akısının yanı sıra membran giderme verimi ve geri kazanım oranı da performans açısından önemli bir parametredir. Membran verimi genellikle alıkonulan kirletici oranıyla ifade edilmektedir.

Membran geri kazanım oranı RO membranda, membran ömrünü uzatmak için %50-70 arasında değişen oranlarda ayarlanır. Membran geri kazanım oranı basınç ayarlamasıyla kontrol edilmektedir.

Sıcaklık: Membranlarda akı, besleme atıksuyu sıcaklığı ile artar. Su sıcaklığının artması ile viskozite azalmaktadır ve böylece yüksek sıcaklığa sahip suların membrandan geçişi

daha kolay olmaktadır. Kış aylarında aynı akı değerini elde etmek için daha fazla basınçla ihtiyaç olacağı bilinmektedir. Organik membranların ise sıcaklığa karşı dayanımı çok yüksek değildir [19].

2.2.9.2 Kombine membran teknolojileri ve arıtma verimleri

Son zamanlarda ultrafiltrasyon membran teknolojileri geliştirilerek daha iyi verimler elde edilmektedir. Bu sistemleri, misel gelişmiş ultrafiltrasyon (MEUF) ve polimer gelişmiş ultrafiltrasyon (PEUF) yani yüzey maddeleri kullanılarak hazırlanmış kombine membran arıtma teknolojileri oluşturulmaktadır. Giderim verimini pH, sıcaklık ve atıksu konsantrasyonu etkilemektedir. Bu arıtma yönteminde dikkat edilmesi gereken en önemli parametre yüzey maddeleri ve metal konsantrasyonu oranıdır. Bu oranın (yüzey maddesi/metal kons.) 5 olması istenir. Yapılan bir çalışmada sodyum dodesil sülfat (SDS) ile bir anyonik yüzey oluşturularak, MEUF de ağır metal iyonlarının (Cd^{+2} yada Zn^{+2}) etkin giderimi sağlanmıştır [7].

Bu arıtma sistemlerinde önemli bir dezavantaj ise kullanılan yüzey aktif maddeleridir. Bu yüzey aktif maddeler tekrar kullanılmazsa sistem için ekstra bir maliyet ve arıtılması gereken yeni bir atıksu kaynağı oluşturmaktadır. UF'dan sonra sistemden çıkan konsantranda bulunan metalleri (Cd^{+2} yada Zn^{+2}) SDS'den ayırmak için asidifikasyon işlemi yapılabilir. Bu ayırma yöntemiyle EDTA ile pH 4.4 te % 90.1 Cd^{+2} , % 87.1 Zn^{+2} ve SDS giderimi sağlanmıştır. Asit olarak H_2SO_4 kullanıldığında pH 1.0' de % 98.0 Cd^{+2} , % 96.1 Zn^{+2} ve SDS geri kazanımı olmuştur [35].

PEUF ile suda çözünür polimerler kullanılarak makro moleküllerin oluşması ve metallerin giderilmesi sağlanır. PEUF'de düşük enerji gerekliliği için kullanılan polimerler; poliakrilik asit (PAA), polietilenamin (PEI), dietilaminoetil selüloz ve hümik asit [33] olabilir. Bu sistemi etkileyen en önemli parametre metal ve polimer tipi, metal ve polimer oranı, pH ve atıksuda bulunan diğer bileşiklerdir. Molinari ve arkadaşlarının (2008) [35] yapmış olduğu bir çalışmada Cu(III) ve Ni(II) için sırasıyla polimer/metal oranı 3.0 ve 6.0 olarak çalıştırıldığında Cr(III) için pH 7'den daha yüksek şartlarda % 99 nikel ve krom giderimi sağlanmıştır.

RO ve NF ile yapılan bir diğer çalışmada ise Cu^{+2} ve Ni^{+2} iyonları RO’da çok başarılı bir şekilde giderilmiştir ayrıca EDTA kullanılarak % 99.5 seviyelerinde Na^{+2} [35] giderim verimi elde edilmiştir. Benzer çalışmalardan elde edilen verilere göre kullanılan membran ve metal giderimleri Çizelge 2.5’de verilmiştir [35].

Çizelge 2.5 RO, NF ve RO+NF membranlarında ağır metal giderim verimleri

Membran	Ağır Metal	Giriş Kons.	Giderim Verimi	Diğer Şartlar
RO	Cu^{+2} , Ni^{+2}	500 mg/L	99,5	5 atm
RO	Cu^{+2}	20-100 mg/L	70-95	Düşük basınç
RO	As	≤ 500 mg/L	As(V) 91- 99, As(III) 20-55	NA
RO	Ni^{+2} , Cu^{+2}	Ni^{+2} 44-169	99,3	1100kPa
NF	Cu^{+2}	10mM	47-66	1-3 bar
NF	Cr(VI)	NA	99,5	Yüzey maddesi eklenmiştir
NF	Cu^{+2}	0,47 M	96-98	Flatsheet membran 20 bar
RO+ NF	Cu^{+2}	2 g/L	95	35 bar
RO+ NF	Cu^{+2}	15 mg/L	95-99	3,8 bar

2.2.10 Membran Distilasyon Sistemleri (MD)

Membran distilasyon prosesi (MD) buhar geçişinin mikro-gözenekli hidrofobik membranlar ile yapıldığı ve sıvı-buhar dengesi üzerine işletilen bir prosestir. Prosesin itici gücü sıvı-buhar ara yüzeyleri arasında maruz kalan sıcaklık derecelerinden meydana gelen farklı buhar basınçlarından karşılanmaktadır.

Membran distilasyonu (MD), 1989’ da Roma’ da Smolder ve Franken tarafından yapılan bir çalışmada tanımlanmıştır. Buna göre, bir MD’ nin aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir:

- Membran gözenekli olmalı ve su tutma özelliği olmamalıdır,
- Membran gözenekleri içinde kapiler yoğunlaşma oluşmamalıdır,

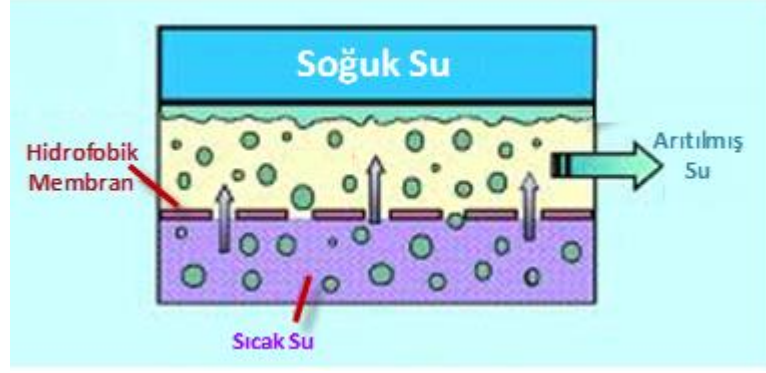
- Gözeneklerden sadece buhar geçişi olmalıdır,
- Membran sıvı proseslerde, farklı bileşenlerin, buhar-sıvı dengesini değiştirmemelidir,
- Sıvı proseslerle membran yüzeyi doğrudan temas halinde olmamalıdır,
- Buhar fazında, her bir bileşen için sürücü kuvvet kısmi bir basınç gradiendi oluşturmalıdır [45].

Membran distilasyon prosesi uzun bir süredir bilinmesine rağmen hala geliştirilmeye devam etmektedir. Membran distilasyonu ile ilgili ilk patent 1967 yılında Findley tarafından elde edilmiştir. 1980'li yıllarda yine Findley yapmış olduğu çalışmalar neticesinde membran distilasyonu için uygulanacak şartları belirlemiş ve propolipilen (PP), polivinilden florür (PVDF), politetrafloroetilen (PTFE, Teflon) polimerlerinden mikro gözenekli membranlar üreterek MD için kullanılabileceğini belirtmiştir.

MD proseslerinin birçok akademik çalışmada yer almasının yanında ters ozmos ve termal olarak işletilen tuzsuzlaştırma prosesleri için düşük derecede atık sıcaklığıyla işletilen membran distilasyonu sistemleri alternatif bir yöntem olarak geliştirilmektedir. MD, termal damıtma ve membran proseslerinden oluşan hibrit sistemlerdir. Membran distilasyonunda mikro gözenekli hidrofobik membran yardımıyla sıcak ve soğuk su akışı birbirinden ayrılır. Hidrofobik yapıdaki membran, sıvı haldeki su akışının gözeneklerden geçmesini engellerken su buharının geçmesine izin verir. Sıcaklık farkı ile su buharının membran üzerinden geçmesi ve soğuk yüzey ya da alan üzerinde yoğunlaşması sağlanarak buhar basıncı farkı meydana gelir. Sonuç olarak, uçucu olmayan bileşenlerin sürüklenmesine veya su buharına karışmasına izin verilmeyerek, geleneksel distilasyonun aksine çok yüksek saflıkta süzüntü/distilat elde edilir.

Şekil 2.4' de görüldüğü üzere MD sistemi 3 aşamadan oluşmuştur. Bunlar;

- Sıcak su–membran ara yüzeyinde suyun evaporasyonu;
- Su buharının hidrofobik mikroporöz membrandan taşınımı;
- Soğuk bölgede yani temiz su kısmında –membran ara yüzeyinde su buharının yoğunlaşması şeklindedir.



Şekil 2.4 Membran distilasyon sistemi

Membran distilasyonunda, membranin iki yüzeyi arasındaki sıcaklık farklılığı sebebiyle kısmi bir basınç farkı oluşmaktadır. Birçok teorik kütle transfer modelleri, membran distilasyonunu tanımlamada kullanılmaktadır.

Sadece buharlaşan kısmın geçmesine izin vermesi ile MD prosesi, atıksu ve su desalinasyonu için potansiyel bir uygulama alanı oluşturmaktadır. Besleme suyunun ön arıtım yapılması MD prosesi veriminin artmasına ve dolayısıyla saf suya yakın karakterde distilast üretilmesine katkı sağlamakta ve MD membranlarının ömrü artırılmaktadır.

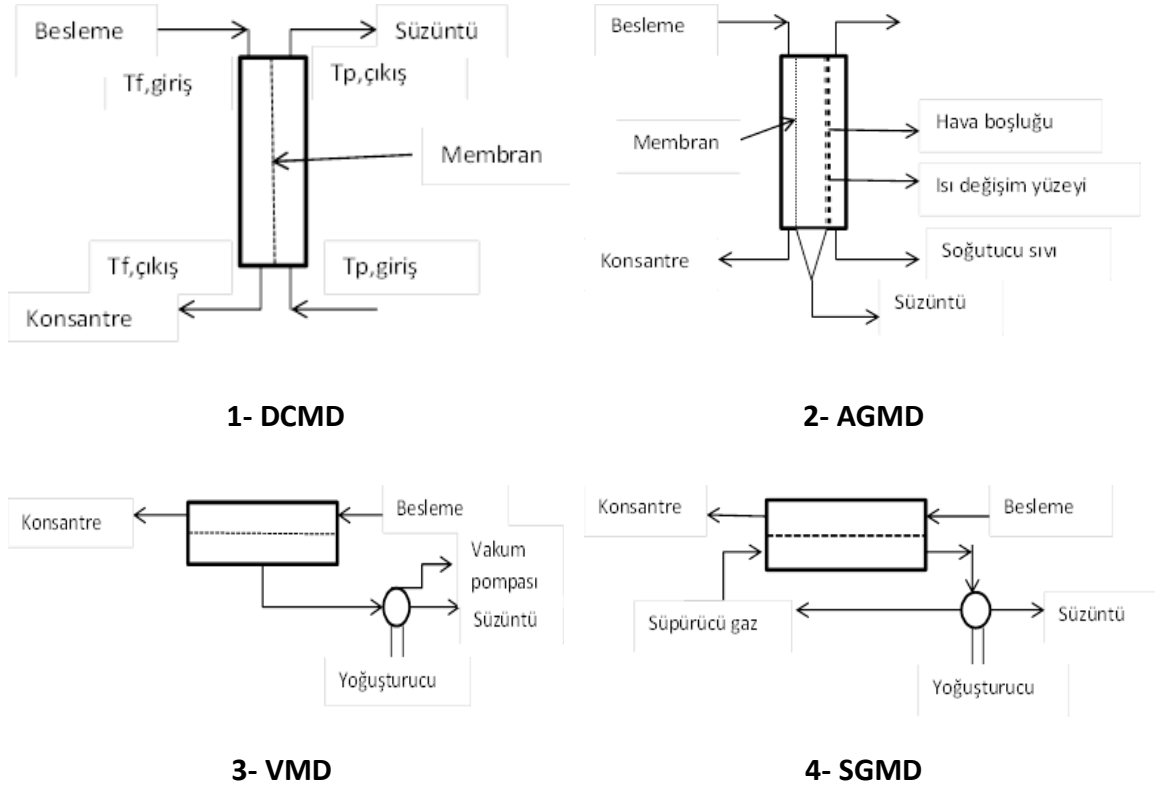
2.2.10.1 MD Prosesleri

MD proseslerinin farklı uygulama şekilleri vardır. Bu prosesler Şekil 2.5’ de görüldüğü üzere; doğrudan temaslı (DCMD), hava boşluklu (AGMD), süpürücü gaz (SGMD) ve basınçlı (VMD) membran distilasyonları olarak ayrılmaktadır.

DCMD: Doğrudan temaslı membran konsantrasyonu en eski ve en basit membran distilasyon metotlarından biridir. Sistemin ana avantajı, her türlü membran konfigürasyonunda (plaka membranlar, spiral sarımlı, kapiler veya hollow fiber membranlar) uygulanabilir olmasıdır. Bu proses özellikle ısı geri kazanımı sağlaması sebebiyle ticari uygulamalarda kullanılmaktadır.

AGMD: Hava boşluğu kullanılarak yapılan membran distilasyonudur. Bu sistem membranla temasta bulunmayan akıntı yönündeki yoğun sıvı ve modül içerisindeki soğutma yüzeyinin kullanılmasını sağlamaktadır. Doğrudan temaslı membran distilasyonu ile karşılaştırıldığında hava boşluklu membran distilasyonunun avantajı, ısı

kaybını önemli ölçüde azaltması ve membran yüzeyine zarar vermeden geçirimsizlik kalitesin artırmasıdır. Sistemin dezavantajı ise düz-tabaka veya spiral sarımlı modüllerin yüzey yoğunluğunun varlığına bağlı olmasıdır. Ayrıca modüllerin yapısı itibariyle doğrudan temaslı membran distilasyonuna göre maliyeti daha fazladır.



Şekil 2.5 MD membran türleri

VMD: Vakum basınçlı membran distilasyonu olarak anılır. Akıntı yönüne düşük bir basınç uygulanarak buhar yoğunluğunun membran modülünden geçmesi amaçlanmıştır. Bu sistemle yapılan çok az çalışma vardır. Membrandan atık gazın uzaklaştırılmasına bağlı olarak akışın artması ile membrandan geçirilen gaz miktarı artırılmış olur.

SGMD: Süpürme gazla işletilen son modülün dış kısmında yoğunlaşan akış yönündeki buharı uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Basini ve diğ. (1987), su geçirimsizliği kriterlerindeki performansı PTFE ve PP membranlarla çalışmış daha yüksek akış ve daha az ısı kaybı için bu iki membranı, ayrıca gaz boşluklu membran distilasyonu sistemi ile bu sistemi karşılaştırmışlardır.

Bu dört temel distilasyon sistemi dışında uygulamaları çok daha az olan ancak sürekli gelişime açık farklı distilasyon sistemleri de bulunmaktadır.

2.2.10.2 Distilasyonda kullanılan membranlar, modüller ve arıtma verimine etkileri

Gözenekli ve hidrofobik MD membranlar sadece gaz fazını geçiren membranlardır. Bu durum besleme ve distilasyon üretimi arasında buhar boşluğu oluşturur ve bu durum MD prosesi işletiminde gereklidir. MD esnasında, membran gözeneklerinin ıslanma ihtimali bulunmaktadır, bu ihtimalin gerçekleşmesi durumunda membran duvarlarının içindeki gaz boşlukları kalınlığı azalır ve membran materyalinin özellikleri ve membran gözenek yapısı bozulur. MD prosesinde kullanılan membranlar yüksek gözenekli, hidrofobik olmalı ve besleme çözeltisine karşı kimyasal direnç ve termal kararlılık sergilemelidir. Bu gereksinimlerden dolayı membran distilasyonunda en çok kullanılan, düşük yüzey enerjisine sahip membranlar;

- Politetrafloroetilen (PTFE),
- Polipropilen (PP)
- Polivinildeflorid (PVDF) dir.

Membran materyalinin hidrofobik karakterinden başka, sıvı yüzey gerilimi, por çapı ve hidrolik basınç da porlara sıvı geçirimliliğinin gerçekleşmesi için dikkat edilmesi gereken faktörlerdir. MD için membran porlarının maksimum çapı 0.5 μm 'yi aşmamalıdır [45].

- Membran materyali: Membran materyali su tutmayacak özellikte olmalıdır. Membran distilasyon akıları büyüklüğü ve sıcaklık polarizasyon etkileri termal iletkenlik üzerinde nispeten yüksek bir etkiye sahiptir.
- Membran kalınlığı: Bu parametre, mekanik gerilim ve membran akısına bağlı olan önemli bir özelliktir.
- Membranların porozitesi (membran gözenekleri) : Gözeneklerin hacmi, toplam hacmin bölünmesi ile tanımlanmaktadır. Transmembran akıları gözeneklerle doğrudan orantılıdır
- Nominal pore boyutu: Bu parametre kaynama noktası ve gaz geçirimliliği testlerinden gözenek büyüklüklerini belirlemek amacı ile kullanılmaktadır. Akıların hesaplanmasında da yaklaşık olarak kullanılmaktadır [46].

MD proseslerinde kompozit membranlar da kullanılabilir. Membranların kompozit hale getirilmesindeki en önemli neden, membran gözeneklerinin sıvı ile dolmayacağına garanti edilmesidir. Hidrofobik membranın nemlenmeye başlamasını engellemek için bu membrana ince bir polimer tabaka kaplaması uygulanmalıdır. Böylece hidrofobik alt tabakalı membranın ayırma işlemindeki özellikleri etkilenmemiş olur. Membranın su tutmasını engellemek yada su tutma kapasitesini azaltmak amacı ile hidrofobik membran başka bir hidrofobik membran ile kaplanabilir. Kaplama membranın her yüzeyine uygulanabilir ancak hiç olmazsa besleme yönüne uygulanmalıdır. Hidrofilik kaplama selüloz asetat veya polisülfon kullanılarak yapılabilir. Hidrofilik tabaka gözeneksiz olmasına rağmen 25-50 nm oranlarındaki por gözenekleri ile iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Sulu çözeltilerde organik çözücüler bulunduğu anda bu çözeltinin yüzey gerilimi hızlı bir şekilde artmaktadır. Organik maddenin sınırları kesin konsantrasyonla belirlenirse, hidrofobik mikrogözenekli membranlar aniden sıvı ile dolmakta ve membran distilasyonu için kullanılamamaktadır. Bu problem için kompozit membranlar bir çözelti kullanılarak hidrofilik ayırıcı üst tabaka ve gözenekli hidrofobik alt tabakadan meydana gelirler.

MD prosesinde enerji verimliliği büyük önem taşımaktadır. MD türlerinden DCMD, atık ısının güç kaynağı olarak kullanıldığı proseslerde yüksek sıcaklıklardaki desalinasyon işlemlerinde düşük maliyetle çalışmasını sağlamaktadır. Membran distilasyonundaki membranın performansı esas olarak modül dizaynı ve işletme şartlarına bağlıdır. MD sistemlerine etki eden diğer parametreleri inceleyecek olursak;

Nem basıncı (suyun sıvı giriş basıncı) (LEPw): MD arıtımında etkili bir parametredir. İlk önce ıslanmamış membranlara saf su uygulaması ve en yüksek basınç farkların uygulamayı sağlamaktadır. Verilen bir por boyutunda kritik penetrasyon basıncı P tanımlanmalıdır. MD destilatının iletkenliğinin $0.5-5 \mu S/cm$ ve inorganik karbon içeriği ise 0.5 mg/L 'in altındadır. MD çözünmüş ve kolloidal maddeleri yüksek bir oranda alıkoymaktadır [46].

Membran modülünün dizaynı: Membran modülünün dizaynı MD prosesini etkilemektedir. Kapiler modül, düz tabaka ile kıyaslandığında belirgin avantajlara sahiptir. Bu avantajlar, basit yapı ve sıcaklık polarizasyonunun bastırılması olarak

karşımıza çıkmaktadır. MD kapiler modülün verimliliğine membran modunun düzeni belirgin bir şekilde etki etmektedir.

Distilasyon sağlayıcıların hızı: Distilasyon sağlayıcılarının hızı 0.3 m/s' nin altında olursa kütle akışında ani bir azalış gözlenir.

Distilat sıcaklığı: Yapılan bir çalışmada destilat sıcaklığının DCMD enerji verimliliğinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Kütle sürücü kuvvetin küçük bir artışında su sıcaklığının 283 K'den 273 K'e düştüğü bilinmektedir. Bu sebeple, DCMD prosesinin 283 K'den daha yüksek destilat sıcaklığında işletilmesi gerekmektedir.

Isı transferi: MD modülünde oluşan ısı transferi, sıcaklık besleme suyunun soğumasına ve destilatın ısınmasına bir eğilim oluşturmaktadır. Bu nedenle, DCMD proseslerinde sıcak akıntıya ısı sağlanmakta ve destilat akısından ısının uzaklaştırılmasını sağlamak gerekmektedir. Isıtma ve soğutma basamakları DCMD proseslerinin enerji gereksinimini yansıtmaktadır.

Membran duvar kalınlığı: Duvar kalınlığının azalması, elde edilen akı geçirimliliğinin belirgin bir şekilde artışını sağlamaktadır. Bununla birlikte, MD prosesi esnasında sıvı, sistematik olarak membran duvarının içindeki hava tabakası kalınlığının azaldığı ardışık porları ıslatmaktadır. Bu durumda membranlar kısa bir zaman içinde incelip su tutmaktadır. Bu nedenle hidrofobik membranlar, ticari DCMD uygulamaları için daha kalın duvarlı hazırlanmalıdır.

2.2.10.3 Membran kirlenmesi

Kirlilik, askıda veya çözünmemiş maddelerin membran yüzeyinde ve/veya içindeki gözeneklerde birikmesine bağlı olarak membran geçirimliliğinin azalmasıdır. Membran sistemlerinde, inorganik kirlenme, partikül ve koloidal kirliliği, organik kirlenme ve biyolojik kirlenme gibi birçok kirlilik türü vardır.

Kirlilik membran distilasyonunda dikkat edilmesi gereken asıl faktörlerdendir. Çünkü kirlenme ile membranın su tutma özelliği kazanması olasıdır. Bu, genellikle tuz kristallerinin membran porlarına yerleşmesiyle meydana gelmektedir.

MD proseslerindeki olası kirlilik kaynağı, membran sınır tabakasındaki çözeltilerin kimyasal reaksiyonu, çökebilir bileşenler, membran biçimlendirme polimerlerinin organik bileşenlerin adsorpsiyonu, makromoleküler maddelerin dönüşümsüz jel formasyonu ile bakteri ve fungi kolonileridir. Kirlenmenin büyük etki ettiği kısım, besleme sıcaklığının seviyesidir.

MD proseslerinde oluşan ana problem suyun sertliğidir. Su ısıtıldığında, CO_2 içeriği artmakta ve CaCO_3 çökeltisi bikarbonat iyonlarının bozunmasına bağlı olarak membran üzerinde yerini almaktadır. Bu sebeple, besleme suyu MD yükleme beslemesinden önce ön arıtmadan geçirilmelidir.

CaCO_3 kirliliği besleme sıcaklığının artışı ile artmaktadır. Besleme ısısının bir sonucu olarak HCO_3^- iyonları, suyun varlığında, bozunmaya uğrar ve membran yüzeyinde CaCO_3 belirgin bir miktarda çöker. MD proseslerinde pH 4 civarında ve asidik şartlar mevcut olduğunda CaCO_3 kirliliği sınırlansa da, silikat gibi diğer bileşenler kirlilik oluşturmaktadır [45].

Membran geçirimliliğinin azaldığı ve sıcaklık polarizasyonunun değiştiği membran yüzeylerinin bir kısmı çökeltiyle kaplanmaktadır. Tüm sıvı fazlarda, ısı transfer değerleri sonuca etki eder ve membran, membrana bitişik yüzeylerin T_1 ve T_2 sıcaklık değerlerinin baskın etkisine maruz kalır. Biriken tabakalar, ek termal direnç oluşturur, böylece yoğunlaşma ve buharlaşma yüzeylerine beslenen yükle ısı transfer katsayısı azalır. Sonuç olarak kütle transferi için sürücü kuvvet azalır ve akı geçirimliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Gözeneksiz tabakaların biçimlendirilmesinde kütle transfer direncinin belirgin artışı ve üssel ifadede akı geçirimliliğinin sıfıra yaklaşım değeri etkilidir.

MD membran yüzeylerindeki birikimin formasyonu ilk olarak en büyük gözeneklerde başlar, çünkü ani bir şekilde ıslanma gerçekleşmektedir. Islanan porlar besleme suyu tarafından doldurulur, bu da birikintilerin biçimlenmesine ve aşırı doygunluğa sebep olur. Porların içindeki tuz kristalleri yüzey porozitesini azalarak sınırlı bir geçirime sebep olmaktadır.

Membran yüzeyindeki birikintilerin bağıllığı MD performansı için kritik bir faktör oluşturmaktadır. Membran yüzeyinde biriken CaCO_3 ün ağırlıkça % 2-5 HCl çözeltisi ile kolaylıkla uzaklaştırılabildiği bulunmuştur.

Kirlenme MD prosesinin diğere membran prosesleri ile birlikte kombine edildiği durumlarda daha da azaltılabilmektedir. UF/MD membran entegrasyonunda petrol ve türevleri tarafından oluşan kirlilikte çözeltilerin konsantrasyonlarını mümkün kılmıştır.

Ön arıtmada etkin bir metot, CaCO_3 çökmesinin asit ilavesiyle kontrol altında tutulmasıdır. Bu durumda HCO_3 iyonları, H_2O ve CO_2 ' ye dönüşmektedirler.

Bu metodun esas dezavantajı, klorid (HCl) konsantrasyonunun veya sülfatların (H_2SO_4) filtre edilmeyen kısımda artış göstermesidir. Bu da membranlar için tehlike oluşturmaktadır.

Sülfatlar, kirlilik bileşenleri içinde ikinci türü oluşturmaktadırlar. CaSO_4 çözünürlüğü besleme suyundan mineralsız su oranının maksimum iyileştirilmesinde karar verdirici bir faktördür. MD modüllerine akıştan önce besleme suyu, ısı değıştiricilerde ısıtılmaktadır. Bu durumda, suyun termal olarak yumuşatılması sağlanmaktadır. Su ısıtıldığı zaman, CO_2 içeriği azalmakta ve CaCO_3 çökerek bikarbonat iyonları ile yer değıştirmektedir. Çökelen bir birikinti membran kirliliği oluşturmaktadır. Bu çökelti ilave filtrasyon ünitesinin kullanımıyla uzaklaştırılabilir. Başka bir görüşe göre de ısı değıştirici uygulanarak, su ısıtma esnasında karbonatların çökmesi biçimlendirilerek uzaklaştırılmasına izin verilebilir.

Termal ön arıtma metotları birçok bikarbonatın sudan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Böylece MD prosesi esnasında oluşan çökelti de azaltılmış olmaktadır. Ca'nın büyük bir miktarının dışında Mg, Si, S, Fe, Ni, Al ve Na gibi çökeltiler gözlenmiştir.

Korozyon MD proseslerde önemli bir problemdir. Bu yüzden ısı değıştirici türleri paslanmaz çelikten tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra çalışılan çözeltilere bağılı olarak kullanılacak materyal tipi tespit edilmelidir. Isı değıştiricilerinde tantaldan üretilmiş bir malzeme de kullanılabilmektedir. Fakat maliyeti MD kurulum maliyetinden 2 kat daha fazladır. Ayrıca, demir oksitler tarafından meydana gelen kirlenme her zaman tesisat korozyonunun bir sonucu değildir, besleme esnasında oluşan proseslerden de kaynaklanmaktadır.

Konsantrasyon polarizasyonu oluşumu ile ters osmoz sistemindeki akı azalması sorunu membran distilasyon prosesinde oluşmamaktadır. Membran distilasyonu ile yüksek konsantrasyonlara kadar atıklar konsantre edilebilmektedir.

2.2.10.4 MD proseslerinin enerji gereksinimi ve uygulanabilirliği

Tüm membran proseslerinde olduğu gibi MD prosesinde de en büyük maliyet ve bu nedenler dezavantaj enerji tüketimidir. Enerji kaynağı olarak yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı sağlanırsa MD sistemleri çok verimli ve ekonomik bir şekilde işletilebilecektir. Sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile özellikle küçük ölçekli sistemlerde enerji tüketimi azaltılmaktadır. Bir membran distilasyon ünitesinde sıcaklığın 60-85 °C arasında olması gerekmektedir.

Membran distilasyonunda spesifik enerji tüketimi toplam enerji tüketim oranı ve akış süzüntü oranı olarak tanımlanmaktadır. Yüksek akış süzüntü oranı, membran distilasyonunun performansını temsil etmektedir. Çünkü aralarındaki bağıntı ne kadar iyiye spesifik enerji tüketimi o kadar düşük olacaktır. Membran işletme koşulları ve fiziksel parametreler, esas olarak süzüntü miktarına etki etmektedir.

MD sistemlerinde güneş enerjisi, atık ısı ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynakları kullanılabilmekte ve geleneksel teknolojilere göre daha düşük maliyetli bir alternatif olmaktadır. MD sistemleri organik maddelerin, ağır metallerin ve diğer kirleticilerin sudan %99'a yakın verimlilikle arıtılmasını ve elde edilen suyun tekrar üretimde kullanılmasını sağladığı için çok önemli bir teknoloji haline gelmektedir.

Deniz suyu, kuyu suyu arıtımı, nükleer endüstri (radyoaktif çözeltilerin konsantrasyonu ve atıksu arıtımı; saf su üretimi), tekstil endüstrisi(boyaların giderimi ve atıksu arıtımı), kimya endüstrisi (asitlerin konsantrasyonu, sudan uçucu organik karbon giderimi, alkol/su karışımı gibi azeotropik sulu çözeltilerin ayırımı ve kristalleştirme), farmasötik ve biyomedikal endüstriler (kandan ve protein çözeltilerinden su giderimi, atıksu arıtımı) ve besin endüstrisi (meyve suyu konsantrasyonu ve süt işleme), matbaa endüstrisi ve metal endüstrilerinde kullanım alanları bulunmaktadır. Kullanımı en yaygın olan MD konfigürasyonu DCMD'dir.

MD sistemlerinin avantaj, dezavantaj ve sonuçları

Diğer arıtma prosesleri ile kıyaslandığında, membran distilasyonunun temel avantajları;

- İyonlar (teoride), makromoleküller, kolloidler ve hücrelerin giderimi gibi %100 bir ayırma gerçekleştirmektedir,
- Düşük işletme basınçlarında işletilmektedir,
- Onarım ve bakım ihtiyacının az olmaktadır,
- Sıvı çözelti içindeki buharlaşma, gaz geçirimi devam ettikçe artmaktadır,
- Atık ısı, solar enerji gibi ısı kaynaklarının kullanılabilmesi ve dolayısıyla düşük işletme maliyeti oluşmaktadır,
- Düşük kirlilik eldesi, konsantrasyon polarizasyonu oluşumu ile ters osmoz sistemindeki akı azalması sorunu membran distilasyon prosesinde oluşmamaktadır. Membran distilasyonu ile yüksek konsantrasyonlara kadar atıklar konsantre edilebilmektedir,
- Diğer membran işlemleri ile entegre edilebilmektedir,
- Membranın mekanik özelliklerine ilişkin oluşan gereksinimler düşük olmaktadır,
- Konvansiyonel distilasyon prosesleri ile kıyaslandığında daha az yer gereksinimi oluşmaktadır,

Avantajlarının yanısıra, membran distilasyonunun ticari olarak zorlukları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlar ve çözüm önerileri;

- Enerji tüketimi fazladır. Buna bağlı olarak güneş enerjisi, dalga enerjisi yada jeotermal enerji kullanılabilir. Ayrıca endüstriyel alanlarda mevcut sıcaklık değişimleri kullanılabilir,
- Endüstriyel uygulamalarda akış diğer membran proseslerine oranla daha düşüktür. Bu gibi durumlarda başka membran prosesleri ile yada geleneksel membran prosesleri ile entegre edilebilir,
- Membran distilasyonu kullanımı yüksek sıcaklıklarda çözeltilerin deşarj edilmesini gerektirebilir,

- MD Proseslerinin gelişimi henüz tamamlanmamıştır, araştırmaların devam etmesi ve modifiye sistemlerin geliştirilmesi gerekmektedir,
- Membran yapısının, membranın su geçirmesi ve yüzeyinde birikintilerin oluşmasıyla bozulması söz konusudur. Ön arıtım metotları kullanılarak bu olumsuzluklar en aza indirilebilir ve membranlar için iyi bir koruma sağlanmış olur. Ayrıca, modül kirliliği, uygun MD proses şartları ile azaltılabilmektedir. CaCO_3 çökmesi, besleme sıcaklığının düşürülmesi ve besleme akış oranının arttırılmasıyla azaltılabilmektedir. HCO_3^- iyonlarının konsantrasyonu kimyasal su yumuşatması veya membran prosesinde sürücü bir basınç kullanılarak azaltılabilmektedir. Ayrıca pH 4'e getirilerek HCO_3^- iyonları besleme suyundan etkin bir şekilde giderilebilmektedir.

2.3 Metal Kaplama Atıksularının Arıtılabilirliği Hakkında Yapılan Farklı Uygulamalar

Çok çeşitli endüstri kuruluşu için önemli bir yan sanayi işlemi gören metal kaplama sektöründe değerli metaller kullanarak, kaplanacak malzemenin dayanıklılığı arttırılmaktadır. Kaplama işlemine geçilmeden önce kaplanacak malzeme yüzeyi kaplamaya hazırlanırken, kaplama sonrası ise durulama ve diğer kimyasallar kaplanmış malzemeye uygulanarak kaplama işlemi dayanıklılığı arttırılmakta ve temizleme işlemleri ile kaplama prosesi tamamlanmaktadır. Bu proseslerde kullanılan kaplama çeşidi, kaplanacak malzeme, kullanılan kimyasallar, kaplama kalınlığı, kaplama kalitesi vb. parametrelere bağlı olarak farklı atıksu oluşumları karşımıza çıkmaktadır. Oluşan atıksular değerli kaplama malzemeleri içerdiği için aslında bir hammadde kaynağı olmasının yanında, içeriğindeki metaller doğa ve canlılar için toksik etkili olduğundan arıtılması ve sınır değerlere getirilmesi gereken bir çevre sorunudur. Ağır metallerin fazla miktarı çevre açısından toksik olmasının yanında, Pb, Hg, Cu, Zn gibi ağır metaller suda eser miktarda bulunurlar ve bunların çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdür. Çizelge 2.6'da halk sağlığı açısından, çeşitli ülkelerde ve bazı kuruluşlarda su ekosisteminde müsaade edilen metal ve diğer kirleticilerin sınır değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.6 Sularda izin verilen ağır metal konsantrasyonları

Kirletici Türü	EPA	WHO	KANADA	AMERİKA
Arsenik mg/L	0,05	0,05	0,05	-
Baryum mg/L	0,002	0,1	0,001	1
Kadmiyum mg/L	0,01	0,005	0,005	0,01
Krom mg/L	0,05	0,05	-	0,05
Kurşun mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05
KobaL mg/L	0,8	-	-	-
Civa mg/L	0,002	0,001	0,001	-
Bakır mg/L	-	0,1	0,9	-
Nikel mg/L	-	0,05	-	-
Siyanür mg/L	0,2	0,1	0,2	0,001-0,002

Ülkemizde Su kirliliği Kontrol Yönetmeliğine göre atıksuların kanalizasyona verilmeden önce sağlaması gereken limit değerler Çizelge 2.7’ de ve Metal Sanayi Galvanizleme tesislerinin atıksularının alıcı ortama deşarj edilmeden önce sağlaması gereken limit değerler Çizelge 2.8’ de verilmiştir.

Metal kaplama atıksularının da altyapı tesislerine verilmeden önce tablodaki değerleri sağlaması gerekmektedir. Bu nedenle yeni teknolojik gelişmelerle kirleticilerin en iyi şekilde giderilmesi sağlanmaktadır. Aşağıda bu çalışmalardan bir kaçına değineceğiz.

Çizelge 2.7 Atıksuların altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları

Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ5) (mg/L)	-	400
Sülfat (SO4=)(mg/L)	1700	1700
Toplam sülfür (S) (mg/L)	2	
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)		40
Toplam fosfor (P) (mg/L)		10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (Toplam CN-) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Cl- (Klorür) (mg/L)	10000	-

*Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği- Tablo 25 Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları

Çizelge 2.8 Metal sanayi atıksuları alıcı ortam deşarj standartları

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	600
Askıda katı madde	(mg/L)	125
Yağ ve gres	(mg/L)	20
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	0,5
Toplam Krom	(mg/L)	2
Krom (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0,5
Kurşun (Pb)	(mg/L)	1
Toplam Siyanür (CN ⁻)	(mg/L)	0,2
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	0,5
Alüminyum (Al)	(mg/L)	3
Demir (Fe)	(mg/L)	3
Florür (F ⁻)	(mg/L)	50
Bakır (Cu)	(mg/L)	2
Nikel (Ni)	(mg/L)	3
Çinko (Zn)	(mg/L)	5
Gümüş (Ag)	(mg/L)	0,1
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	8
pH	-	6-9

*Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği -Tablo 15.3:Sektör:Metal Sanayii (Galvanizleme)

Parlak ve diğ. (2008) tarafından yapılan metal kaplama sektörü atıksularında bulunan siyanür ve nikel giderimleri birlikte ve ayrı ayrı elektrokoagülasyon (EC) prosesleri kullanılarak giderilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada sistem verimliliğine etki eden önemli parametrelerin sisteme uygulanacak akım yoğunluğu (AY), atıksu pH değeri, işletme veya reaksiyon süresi olduğu tespit edilmiştir [5]. Ni-CN içeren atıksuların EC prosesinde birlikte arıtılmasında; 10-60 A/m² aralığında çeşitli akım yoğunlukları farklı zamanlarda uygulanmış ve işletme süresi artışına bağlı olarak akım yoğunluğu artışı ile CN ve Ni giderim verimlerinin arttığı görülmüştür. Sadece CN içeren atıksuların EC ile

arıtımı araştırıldığında; EC üzerine akım yoğunluğunun etkisi pH 8.0'de CN konsantrasyonu 270 mg/L iken, siyanür konsantrasyonunun <10 mg/L değerinin altında olması için >%96 bir giderim veriminin elde edilmesi gerekmektedir.

Diğer taraftan sadece nikel gideriminin de, işletme süresinin 40 dak. olduğu durumda 10, 30 ve 60 A/m² akım yoğunluklarında Ni giderim verimi sırasıyla %35.12 (113.4 mg/L), %44.85 (96.4 mg/L) ve %84.72 (26.7 mg/L) olmaktadır. Bu değerlerden görüleceği gibi Ni giderim verimlerinin akım yoğunluğu ve işletme süresi artışı ile arttığı, fakat CN gideriminden düşük olduğu gözlenmiştir. [5].

Hem CN hem de Ni 'in birlikte giderilmesi gerektiği düşünülecek olursak 60 dak. işletme süresi için CN giderim verimleri yüksek, fakat bu sürenin Ni giderimi için yeterli olmadığı görülmektedir. Bundan dolayı her iki kirleticinin %90 'ın üzerinde ve istenen deşarj kriter değerlerini sağlaması bakımından 60 dak. ve daha fazla işletme süresi ve akım yoğunluğunun 80 A/m² olması gerektiği görülmüştür.

Parlak ve diğ. (2008) metal kaplama durulama banyolarından çıkan Kadmiyum- Siyanür atıksularını birlikte ve ayrı ayrı olmak üzere elektrokoagülasyon (EC) prosesi ile arıtmaya çalışılmıştır. Her bir atıksuyun EC üzerinde akım yoğunluğu, başlangıç pH değeri, işletme süresi ve farklı CN/Cd ve Cd/CN oranı etkileri ayrı ayrı incelenmiş ve siyanür giderimi için ya düşük akım yoğunluklarında yüksek işletme süresi ya da yüksek akım yoğunluklarında düşük işletme sürelerinde istenen verimlerin elde edilebileceği bulunmuştur. Kadmiyum, pH 10'da kadmiyum hidroksit (Cd(OH)₂) olarak çökmesinden dolayı çalışmada kimyasal çöktürmenin önemine vurgu yapılmıştır [5]. Sonuçlara göre CN-Cd içeren atıksular için akım yoğunluğu 30 A/m² ve işletme süresinin 50 dak. olduğu CN ve Cd giderim veriminin sırasıyla %99.70 (0.36 mg/L) ve %99.59 (0.42 mg/L) olduğu, aynı şartlarda sadece CN içeren atıksular için %99.81 verimlilikte CN giderdiği (0.234 mg/L), sadece Cd içeren atıksular için ise, %99.8 verimlilikte (0.2 mg/L) Cd giderdiği bulunmuştur. Optimum pH değerlerinin; Cd-CN, ve sadece CN içeren atıksular için 8.6, sadece Cd içeren atıksular için ise 10.6 olduğu belirlenmiştir [5].

Malezya'da Mohamma ve diğ. (2009) [35] yapmış oldukları çalışmada gerçek nikel ve fosfor metal kaplama atıksularına destekleyici olarak Na, Cl, SO₄ gibi iyonlar eklendiğinde tek bir sistemde metal ve tuzluluk giderimi sonuçları araştırmıştır. Nikel

ve fosfor aynı anda indirgendiğinden atıksuya nikel sülfat ve sodyum hipofosfit eklemek gerektiği belirtilmiştir. Çalışmada çift bağlı metal iyonu gideriminde çok iyi sonuçlar veren, yüzeyi negatif, iyonlaşabilen karboksil gruplarından (COOH-) oluşan NTR-7250 NF membran kullanılarak Ni gideriminde %80'nin üzerinde verimle çalıştığı saptanmıştır [35]. 2-8 barda yapılan ölçüm sonuçlarına göre; düşük metal konsantrasyonu ve yüksek pH değerinde giderim veriminin arttığı görülmüştür.

Mohamma ve diğ. [36] İspanya'da yapmış oldukları çalışmaya göre 1 milyon nüfus başına ağır metallerin atıksuda bulunma miktarı 4.08 kg/gün olarak belirtilmiştir. İspanya standartlarına göre ise nikel sınır değeri 20 mg/L olmalıdır. Metal kaplama atıksularındaki bu metallerin giderimi için ultrafiltrasyon membranları yüzey aktif maddeleriyle kombine edilerek kullanılmıştır. Miseller negatif yükleriyle katyonları tutmaktadır. Bazı çalışmalarda da verimi arttırmak için atıksulara Al^{+3} ve Fe^{+3} eklenerek misellerin flokülasyonu sağlanır [36]. Bu yeni teknolojilerde sistem verimine etki eden iki önemli parametre; yüzey madde konsantrasyonu (CMC) ve yüzey madde- metal molar oranı (S/M) dir. pH 7.8' de, Ni(II) giderimi %90'ı geçtiğinde, S/M oranları SDS için 73, LAS için 34 olmuştur [36]. pH 10'da Ni(II), $Ni(OH)_2$ olarak çökeLi oluşturarak %100 giderim sağlanmıştır. pH 4 – 8 arasındayken Ni giderimi SDS ile %93, SDS + LAS ile %90 ve sadece LAS ile %78 lik bir giderim sağlanmıştır[36].

Yurlova ve diğ. (2002) Ni(II) içeren atıksuyu misel gelişmiş Ultrafiltrasyon membranıyla (MEUF) arıtma projesinde SDS ve anyonik yüzey maddesi monoalkilfenol polietoksi (OP-10) kullanmıştır. 3 adet farklı polimer membranla OPMN-K, UPM-10 ve UPM-20 ile yapılan çalışmalarda OPMN-K membran ve optimum SDS konsantrasyonunda %100 lük bir verim elde edilmiştir. UPM-20 membran ile SDS kons. 1 g/L olduğunda maks. %88 verim, aynı SDS konsantrasyonunda UPM-10 membran kullanıldığında ise % 99.2 verim elde edilmiştir.

Katsou ve diğ. alkalin, asidik ve nikel kaplama sonrası oluşan atıksuların ve kombinasyonlarının arıtılmasını araştırmıştır [28]. UF ve RO membranları kullanılarak yapılan pilot sistemde 95 μ s/cm den düşük %67,5 verimde kaliteli su elde edilmiştir. Elde edilen ürün suyu şehir şebeke suyundan daha kaliteli olduğu için fabrikada durulama suyu olarak kullanılmıştır. Alkaline (SAL- pH 10,6), asidik (SAC- pH 2,2) ve

nikel yıkama (SNP- pH 5,2) atıksuları ayrı ayrı toplanmış ve pH ayarlamasında kullanılan kostik soda miktarını azaltmak yani pH'ı düzenleyebilmek için bu atıksular karıştırılarak işlem yapılmıştır. Bu çalışmada aşağıda belirtilen 3 ayrı karışım kullanılmıştır.

1- SAL, SAC ile nötralize olmuş karışım atıksu

2- SAL ve SAC atıksuları 2:1 oranında karıştırmış ve kostik soda ile nötralize edilerek oluşturulmuş atıksu

3- SAL: SAC: SNP 2:1:1 oranlarında karıştırmış ve kostik sodayla nötralize edilerek oluşturulmuş atıksu [28].

Atıksular 5 mikronluk MF ve 0.2 mikronluk UF membranlardan geçirilerek SDI 3' ün altına düşürülmüş ve RO membran öncesi ön arıtma yapılmıştır. Sistem verimliliği %67,5 olarak hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan farklı UF ve RO membranları verimlilik açısından karşılaştırdıklarında, RO membranlarının, ESPA 75 membranına göre %50 daha iyi sonuç vererek TW30 membranı geride bıraktığı, UF membranlarında ise Polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber UF membranın akış ve SDI parametrelerine göre en iyi sonuç veren membran olarak kabul edildiği görülmüştür.

Singapur'da Wong ve diğ. 2003'te [9] yaptıkları benzer bir çalışmada ise UF/RO membran kombine sistemi kullanılarak pH'ın etkisi araştırılmıştır. Çalışmada alkalın, asidik ve nikel kaplama atıksuları pH değeri 2,54'ten 6,64'e çıkarılmıştır. pH 3.68'in altında olduğunda ön arıtma olarak UF kullanılmış ve demirin giderilemediği ortaya konmuştur. pH 3.68'in üzerine çıktığında demir giderimi hızla artmış ve 6.64'te %98,7 oranında demir giderimi sağlanmıştır [9]. Besleme atıksuyu pH değeri 6'dan düşükse RO membran çıkış suyu pH değeri daha yüksek, eğer besleme pH değeri 6.64'ten büyükse çıkış pH değeri daha düşük olmaktadır. Giriş pH değeri arttıkça RO membran çıkışı, akışı ve iletkenlik değeri azalmakta buna karşın membran yüzeyindeki HOCH_2CO_2 elektrostatik itme kuvvetine yani membran yüzeyindeki negatif iyon yoğunluğuna bağlı olarak RO membran çıkışındaki toplam organik karbon miktarı azaldığı belirtilmektedir. UF/RO membran sisteminde en uygun pH 3.7–5.6 olarak tespit edilmiş ve entegre sistemde %95'lik Ni giderim verimi elde edilmiştir [9].

Chen ve diğ. Honk Kong'ta yapılan bakır giderim çalışmasında, Selülozik asetat membranlar ve aromatik poliamid membranlar karşılaştırmış ve aromatik poliamid

membranların geniş pH aralığına (pH 4-11) çok iyi adapte olduğu bulunmuştur. 1 mikron kartuş filtre ve daha sonrasında Ultrafiltrasyon membranı kullanılarak bulanıklık 0.5 NTU ya düşürülmüştür. pH 4 seviyesine getirilmiş ve bu ön arıtmalardan sonra atıksu RO membrandan geçirilmiştir. Membranda konsantrasyon farkına dayanarak yapılmaya çalışılan sistemde, şerit dispersiyon (PEMSD) teknolojisi yani iyonofor olarak 2-hidroksi-5-nonylbenzaldehydeoksim kullanılarak hazırlanan yapay emilsiyon kullanılmış ve asidik atıksulardan %80-85 verimlilikle bakır giderimi sağlanmıştır [26;30]. Hazırlanan yapay emilsiyon sıvısında ayrıca H₂SO₄ ile organik taşıyıcı madde organik Acorga M5640/Iberfluid bulunmaktadır. Sistem verim değerleri incelendiğinde en önemli parametre pH olarak belirlenmiştir. Optimum pH derecesi 1-4 arasındadır ve bakır giderimi taşıyıcı organik malzeme arttıkça artmaktadır [30].

Chen ve diğ. (1996), bir diğer araştırması ise diğer metallerin bakır giderimine etkisidir. Bu nedenle atıksuya, (Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cr(III)) eklenerek çalışma sürdürülmüştür. Çalışmada sadece bakırın giderildiği ancak metaller arası rekabetten dolayı yinede bakır gideriminin olumsuz etkilendiği belirtilmiştir [26].

Başka bir çalışmada ise Sönmez ve diğ. 2006'da [6] perlit kullanarak krom giderimini araştırılmıştır. Perlit, % 90–97 cam, % 3–10 kristalleşmiş feldispat ve biotit içeren asidik bir volkanik kayadır. Nitrat, sülfat, fosfor, ağır metal, radyoaktif element ve organik madde içermez. Dolayısıyla kimyasal olarak oldukça saftır. Perliti diğer volkanik camlardan ayıran en önemli özellik ısıtıldığında (sıcaklık 870°C ye çıkarıldığında) hacminin dört ile yirmi dört katı büyümesidir. Bu genleşme perlitin yapısında bulunan % 2–6 arasındaki özsuyun (Kristal su) buharlaşması ile perlitin mısır taneleri gibi patlaması ve böylelikle üzerinde sayısız gözenek oluşmasındandır ve bu özellik atıksu arıtımında çok önemlidir. Dünyadaki perlit rezervinin çok büyük bir kısmı ülkemizde bulunmaktadır. Atıksular siyanürlü, kromlu ve asidik bazik atık sular olmak üzere üç ayrı hattan elde edilmiştir. Atık suyun başlangıç toplam krom konsantrasyonu 444 mg/L, pH ise 6,84' tür, optimum perlit miktarı ise 0,5 g/L olarak belirlenmiştir. Optimum dozun üzerindeki perlit ilavesinde, adsorbent başına düşen krom miktarı azalmakta olduğu ve çözeltideki perlit taneciklerinin karıştırma ile birbirleriyle çarpışma oranları artmasına bağlı olarak giderim veriminin düştüğü tespit edilmiştir. 3 g/L perlit adsorbenti ile elde edilen maksimum toplam krom giderim verimi % 42 olarak bulunmuştur [6].

Alkan ve diğ. (2001) [6] genleşmiş ham perlit ile Bakır - Cu (I) adsorpsiyonunu incelenmiştir. Farklı sıcaklık, pH ve iyonik yoğunluktaki çözeltilerden Cu (II) iyonlarını gidermek için H_2SO_4 çözeltisi ile aktifleştirilmiş perlit numuneleri adsorbent olarak kullanılmıştır. Cu (II)'nin adsorplanmış miktarının asit aktivasyonu için kullanılan H_2SO_4 'ün artan konsantrasyonu ile azaldığı bulunmuştur. pH'ın etkisini incelemek amacıyla pH 5 – 7 aralığında yapılan çalışmalar neticesinde, Cu (II)'nin adsorplanmış miktarının artan pH ile arttığı, artan iyonik şiddet ve sıcaklıkla azaldığı bulunmuştur. Perlit ucuz olmasından dolayı bir adsorbent olarak metal iyonlarının gideriminde önemli bir potansiyele sahip olmuştur [30; 6].

Viraraghavan ve diğ. (2002), sulu çözeltilerden kadmiyum giderimi için perlitin kullanımı üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmada, adsorpsiyon prosesi üzerine pH ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Kesikli pH çalışmalarında perlit ile kadmiyum adsorpsiyonunun pH 3 ile 10 aralığında değiştiğinde kadmiyum adsorpsiyon veriminin % 0'dan % 90'a arttığı görülmüş ve adsorpsiyon için optimum pH değerinin 6 olduğu bulunmuştur.

Kore'de Kwak ve diğ. 2011'de [15] yaptıkları çalışmada kompozit membranı (hyperbranched poly amidoamine- HYPAM), polisulfone (PSf) ile birleştirilerek Cd giderimi üzerine çalışılmıştır ve asidik şartlarda PSf membran ile 1 barda, $18 \text{ Lm}^2/\text{h}$ akış hızıyla, %86 Cd giderimi sağlanmıştır. Poliamidoamin (PAMAM) dendrimerler çok fazla boşluk içerdiği ve bu boşluklarda metalleri tuttuklarından dolayı metal gideriminde kimyasallardan daha fazla etkili olduğu vurgulanmıştır. PAMAM'ların toksik metal üzerindeki etkisini nitrojen ligands, amin ve amides gibi fonksiyonel gruplar arttırmaktadır. PAMAM'ların tek başlarına kullanımı pahalı olmasının yanında, UF veya NF membranlar ile kombine kullanımı çok uygundur. UF Membranla PAMAM gibi dendrimerler birleşerek, polimer-yardımcı UF yada polimer-gelişmiş UF (PEUF) membranları oluşturmaktadır. PEUF oluşumunda doğal polimerler, çitosan ve aljinat, sentetik polimerler, poli akrilik asit (PAA) kullanılmaktadır. Bu maddeler metallerle polimer metal kompleksi oluşturur. Oluşan bu metal polimerler düşük pH'ta yenilenmekte ve tekrar metal gidermek için kullanılmaktadır. Belirtildiği gibi bu çalışmada polisülfon (PSf) membran ve şelatör polimeri olarak da hyperbranched poli amidoamin (HYPAM) kombine olarak (HYPAM/PSf) kullanılmıştır [15]. Metal giderimi

hem flat hemde hollow fiber membran kullanılarak karşılaştırılmıştır. Sentetik atıksu ile yapılan çalışmada, pH değeri 7 yapılmış ve konsantrasyon 25 ppm de tutulmuştur, akış oranı 0.1 mL/saniyedir ve membran 0.1M HCl solüsyon (pH 1.2) kullanılarak geri yıkanmıştır. Çalışmanın sonunda kompozit membranın en önemli avantajının geri dönüşüm oranının yüksek olması olarak gösterilmektedir.

Ling ve diğ. (2010) [13] iletkenliği 2700–3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olan demir ve manganez içeren, Çin’de bulunan Baosteel Co. Ld atıksularını arıtmak için, yapay sulak alan/Ultrafiltrasyon/RO membran (CW/UF/RO) kombine sistemini kullanılarak, yapay sulak alanla demir miktarını 0.05 mg/L ve SDI oranını 4.71’e düşürülmüş, bu ön arıtmayı etkileyen en önemli parametrenin bekletme süresi olduğu bulunmuştur. Hidrolik bekleme süresi 1.5 günden fazla tutulmuştur [2;13]. Yapay sulak alan mikroorganizma ve bitkilerin etkileşimi sonucu iletkenlik, COD, NH_3 , bulanıklık ve metal gideriminde yüksek verimlerin elde edildiği bir arıtma sistemi olmuştur. Giderim verimini arttırmak için çakıl ve manganez eklenerek yüzeyde biyofilm tabakası oluşturulmuş ve %96,9’luk bir verim elde edilmiştir. Yapay sulak alanda ortalama giderimler; COD %77,3, amonyak esaslı nitrojen giderimi %76,9, bulanıklık %95.8, demir %96.9 ve manganez %92.5’tir. RO ile %75 geri kazanım oranında iletkenlik 20–30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ’e düşürülmüştür ve tuzluluk giderimi yani verim %98 olmuştur. Çalışmada membran akışı 50 $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$ ’dır. UF den sonra bulanıklık uygun seviyelere gelmiş, SDI’ de 1–2 olmuştur ve bu değer RO için uygun olmaktadır. 2 mg/L sodyum hipoklorit, 1.5 mg/L sodyum bisulfat ve 2.1 mg/L FLOCON RO sistemine eklenerek membran tıkanıklığı azaltılmıştır. Çalışmanın asıl amacının membran tıkanıklığını azaltmak olduğu ve bunun için ön arıtma olarak yapay sulak alan ve UF membran kullanıldığı belirtilmiştir.

Yang ve diğ. (2011) tarafından yapılan çalışmada atıksuda bulunan kirleticilerin Malezya standartlarına göre sınır değerlere (0.02 mg/L Cd, 0.50 mg/L Pb ve 1.0 mg/L Zn, Ni, Cu, Cr(III)) ulaştırılması için kireç (içeriği %53.9 CaCO_3 ve %5.2 MgCO_3), çakıl, ezilmiş tuğla ve hiçbir adsorpsiyon maddesi olmadan pH 8,5’te çöktürme ile giderim verimleri ölçülmüştür. 120 ml’lik yatak malzemesi tane çapı 2.36–4.75 mm arasında sabit tutulmuş, kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), çinko (Zn), nikel (Ni), bakır (Cu) ve krom (Cr(III)) konsantrasyonu 2 mg/L olarak hazırlanan numunelerde kireç taşıyla %90, ezilmiş tuğlayla %80, çakıl taşıyla %65, filtre malzemesi olmadan sadece havalandırma ve

çöktürmeyle %30 giderim sağlanmıştır [2]. Çalışmalar sonucunda en yüksek metal gideriminin kireç taşı yani kalkerde (15 mg/L kalsiyum klorür veya 15 mg/L kalsiyum karbonat) olduğu bulunmuştur. Çakıl taşı sistemine CaCO_3 eklendiğinde kalsiyum klorüre göre daha iyi verim elde edilmiştir. Kalker ile metal gideriminde yüksek verim elde etmesinin nedenleri; yüzey alanının kimyasal adsorpsiyon için daha iyi olması, kalkerin içeriğindeki kalsiyum karbonat miktarına bağlı olarak pH' ın artması ve buna bağlı olarak metallerin metal karbonata dönüşmesi olarak tespit edilmiştir [2].

Yılmaz ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada Fenton oksidasyonu ile Konya tüfek üretimi fabrikasından elde ettikleri metal kaplama endüstrisi atıksuları ve ayrıca hazırlanan sentetik atıksulardan krom (Cr^{+6}), KOİ ve renk parametrelerinin arıtılabilirliği araştırılmıştır [10]. Optimizasyon çalışmalarında krom kaplama tesisi atıksuyunda optimum pH=3.5, 200 mg/L H_2O_2 dozunda optimum FeSO_4 konsantrasyonu Cr^{+6} giderimi için 1200 mg/L olup giderim %43, KOİ giderimi için optimum FeSO_4 konsantrasyonu 500 mg/L olup giderim %60 olarak belirlenmiştir. Sentetik atıksuda yapılan çalışmalarda ise, optimum pH=1.5, optimum H_2O_2 konsantrasyonu 800 mg/L ve optimum FeSO_4 konsantrasyonu 800 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında %97 Cr^{+6} giderilirken, % 99 renk parametresi giderimi elde edilmiştir [10; 7].

BÖLÜM 3

DENEYSEL YAKLAŞIM

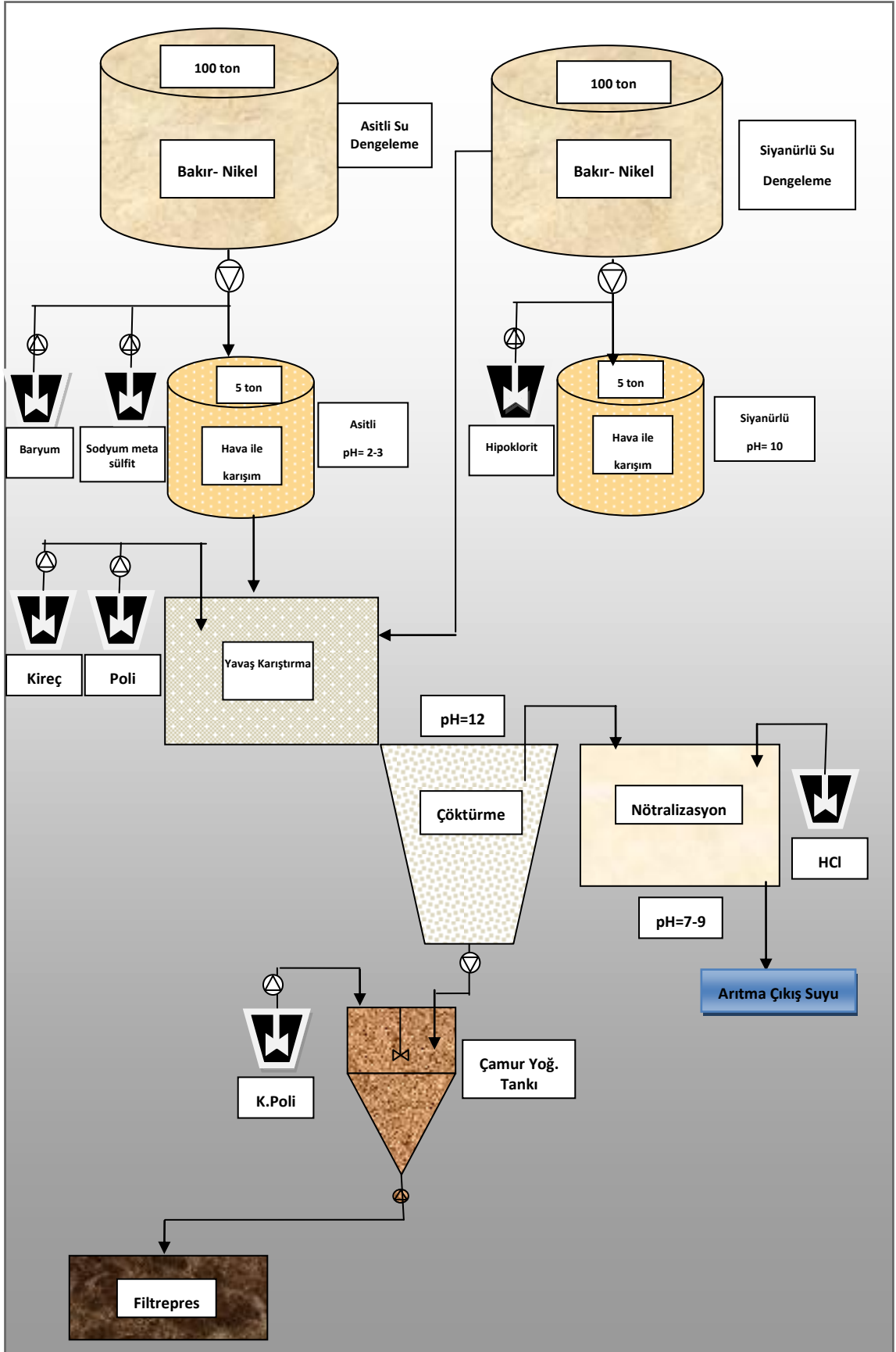
3.1 Metal Kaplama Atıksu Özellikleri

İstanbul Anadolu Yakasında bulunan dolap kulplarının kaplandığı metal kaplama fabrikasından ham atıksular temin edilmiştir.

Kaplama işlemleri sonucunda asidik ve siyanürlü (bazik) atıksular oluşmaktadır, bu atıksular fabrikada iki farklı akımdan dengeleme tankına alınmakta ve daha sonra kimyasal olarak arıtılmaktadır. Oluşan asidik atıksudan, siyanürlü atıksudan, dengeleme tank (asidik ve siyanür karışım) suyundan ve Şeki 3.1’de akış diyagramı verilen kimyasal arıtma tesisi çıkış suyundan numuneler alınmıştır. Siyanür içeren hamsu siyanür giderimi sonrasında fabrikadan alınmıştır. Böylece ilgili fabrikadan toplam 4 adet farklı özellikte atıksu temin edilmiş ve bunlara ait özellikler Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan atıksu karakteristikleri

ATIKSU	pH	KOİ mg/L	Bakır mg/L	Nikel mg/L	Sülfat mg/L	İletkenlik µS/ cm
Bazik (Siyanür)	7	430	222	5	540	2334
Asidik	2,5	285	4,53	106,7	960	3440
Dengeleme (Karışım)	5,8	380	154	30	800	2181
Kimyasal Arıtma Çıkış Suyu (Çıkış)	8,9	570	13	4	670	2215



Şekil 3.1 Metal kaplama fabrikası atıksu arıtma tesisi

Akım şemasında görüldüğü üzere mevcut sistemde çok fazla kimyasal kullanımı mevcuttur ve bu da sistemin işletimini güçleştirmenin yanında ilave maliyet oluşturmaktadır. Kaplama tesisi mevcut arıtma değerleri Çizelge 2.7 ve 2.8’de verilen deşarj limitlerini karşılamasının güç olduğu ve atıksu arıtma sisteminin maliyetli olması nedeniyle alternetif teknolojilerin araştırılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Yapılan literatür çalışmalarında görüldüğü üzere metal kaplama proseslerinde kaplaması yapılacak malzemeye ve kaplama suyuna eklenen kimyasallara bağlı olarak atıksu özellikleri değişiklik göstermektedir. Temin edilen atıksuda önemli kirletici parametrelerin pH, metal konsantrasyonu, iletkenlik, sülfat ve KOİ olduğu görülmektedir. Özellikle membran arıtımı için belirtilen değerlerin membran yapısına uygun olması sağlanmalıdır. Bu nedenle atıksuların arıtılması için farklı sistemler kullanılmıştır. Bu çalışmada metal kaplama atıksularının; sürücü kuvvet olarak basıncın kullanıldığı nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO), kimyasal arıtma+NF90, kimyasal arıtma+XLE ve sürücü kuvvet olarak sıcaklık farkının kullanıldığı membran distilasyon (MD) prosesleri ile arıtılabilirliği değerlendirilmiştir.

3.2 DeneySEL Çalışma DüzenEği

3.2.1 Jar test düzenEği

Çalışmada laboratuvar ölçekli Jar test düzenEği kullanılmıştır. Jar test düzenEği için 500 ve 1000 mL numune kaplarına homojen karışmış numuneler alınarak, çöktürme için 1M ve 6M’lık NaOH veya H₂SO₄ pH ayarlamasından sonra farklı konsantrasyonlarda kimyasal (Na₂SO₃) eklenerek, oda sıcaklığında 200 rpm’de 1 saat karıştırma ve sonrasında numunelere 1 saat çöktürme işlemi uygulanmıştır.

Na₂SO₃ çöktürmesinde bakır için en uygun pH 6-8 arasında belirlenirken, sülfürlü bileşik bakır molar oranı ise 1.1 -1,3 Na₂SO₃ mol/ mol-metal olarak belirlenmiştir. Yani her bir mol bakır için 1.1-1.3 mol Na₂SO₃ atıksulara eklenmiştir. Nikel için ise yapılan literatür çalışmalarına göre Na₂SO₃ çöktürmesinde uygun pH 8-10 civarında olmaktadır. Sülfürlü bileşik nikel molar oranı ise 1,3-1,5 Na₂SO₃/mol-metal olarak belirlenmiştir. Yani her bir mol nikel için 1.3-1.5 mol Na₂SO₃ atıksulara eklenmiştir. Bakır ve nikelin aynı suda birlikte giderilmeye çalışılmıştır. Bu durumda optimum pH 9,5 olarak belirlenmiş ve

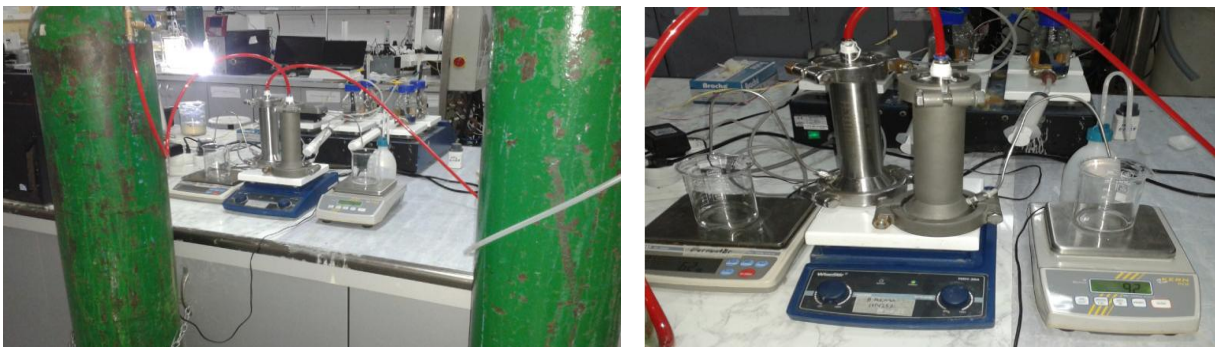
atıksulara toplam metal molar hesabına bağlı olarak kimyasal ilavesi yapılmıştır. Jar test düzeneği Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2 Jar test düzeneği

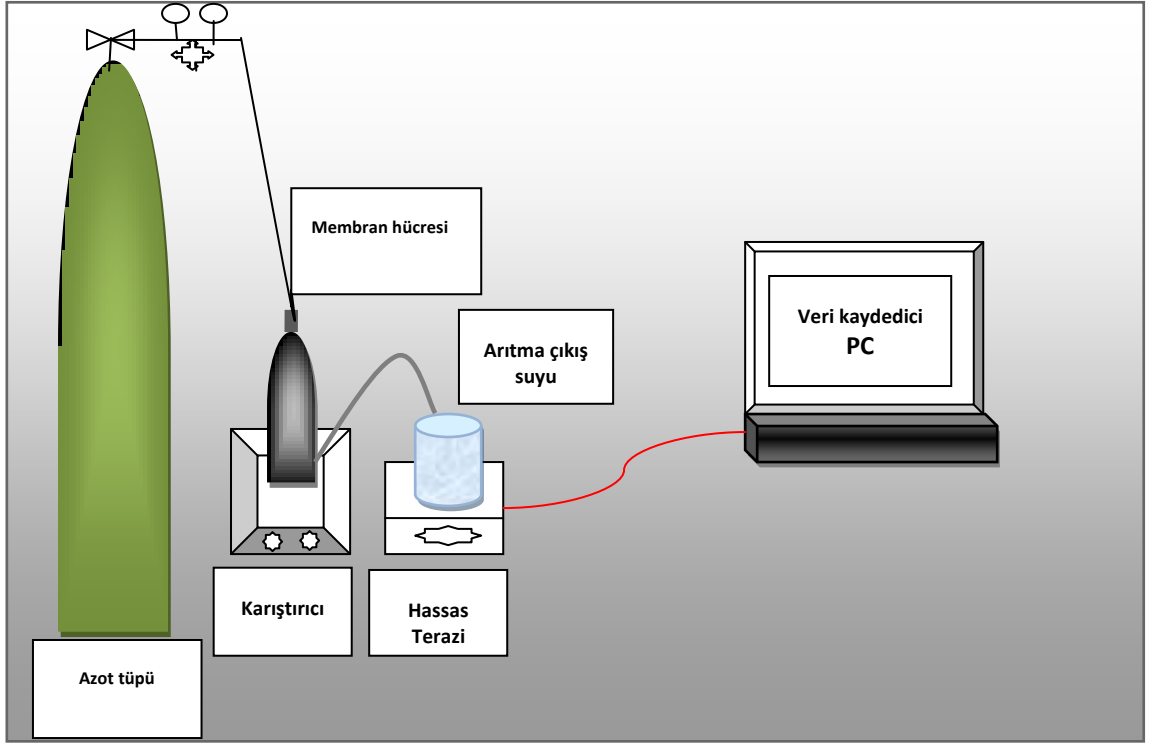
3.2.2 Sürücü kuvvet olarak basıncın kullanıldığı membran düzeneği

Çalışmada laboratuvar ölçekli tabaka (flat sheet) membran düzeneği kullanılmıştır. Tabaka membran düzeneği ile nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları 15 bar basınca kadar işletilmiştir. Zamanla biriken temiz su miktarı dijital terazi vasıtasıyla bilgisayar veri tabanına aktarılarak depolanmıştır. Bu veriler dikkate alınarak akı değerleri hesaplanmıştır. Kullanılan membran sistemi ve akış diyagramı Şekil 3.3’de görülmektedir. Membran düzeneği paslanmaz çelikten yapılmış 300 mL kapasiteye ve 14,6 cm² aktif membran alanına sahiptir. Düzenek 121 °C ve 69 bar çalışma basıncında kadar işletilebilmektedir. Membran düzeneği içerisinde çapraz akımlı şartları sağlayabilmek amacıyla bir karıştırıcı bulunmaktadır. Düzenekte basınç azot gazı ile oluşturulmaktadır.



(a)

Şekil 3.3 Laboratuvar ölçekli membran düzeneği a) görünümü, b) şematik diyagramı

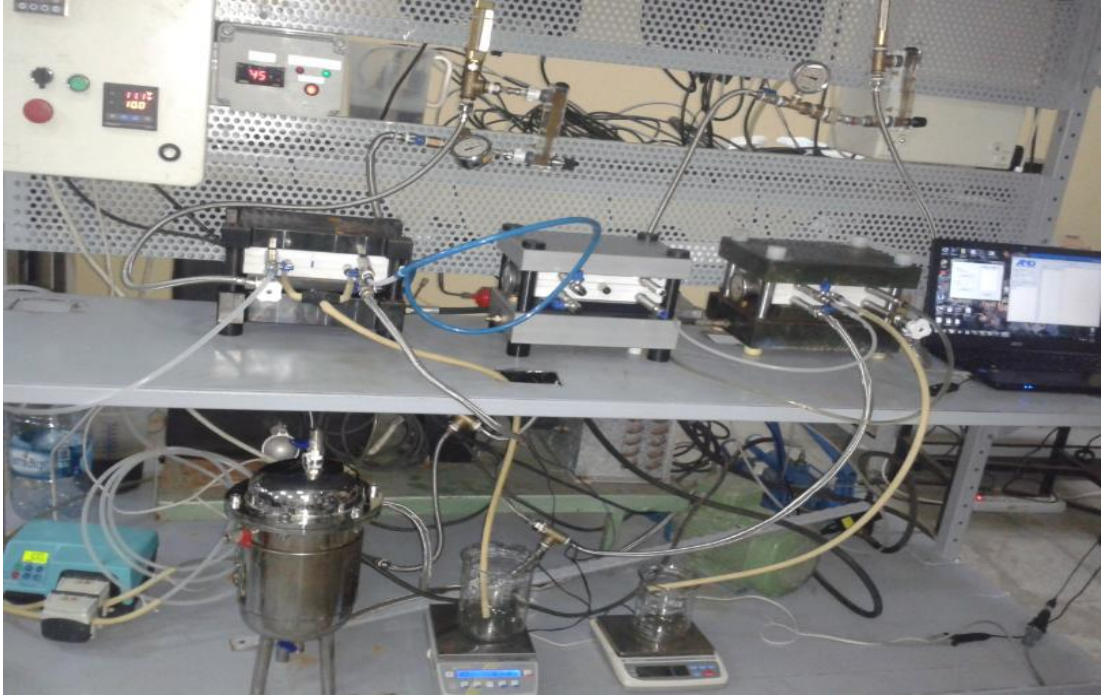


(b)

Şekil 3.3 Laboratuvar ölçekli membran düzeneği a) görünümü, b) şematik diyagramı (devamı)

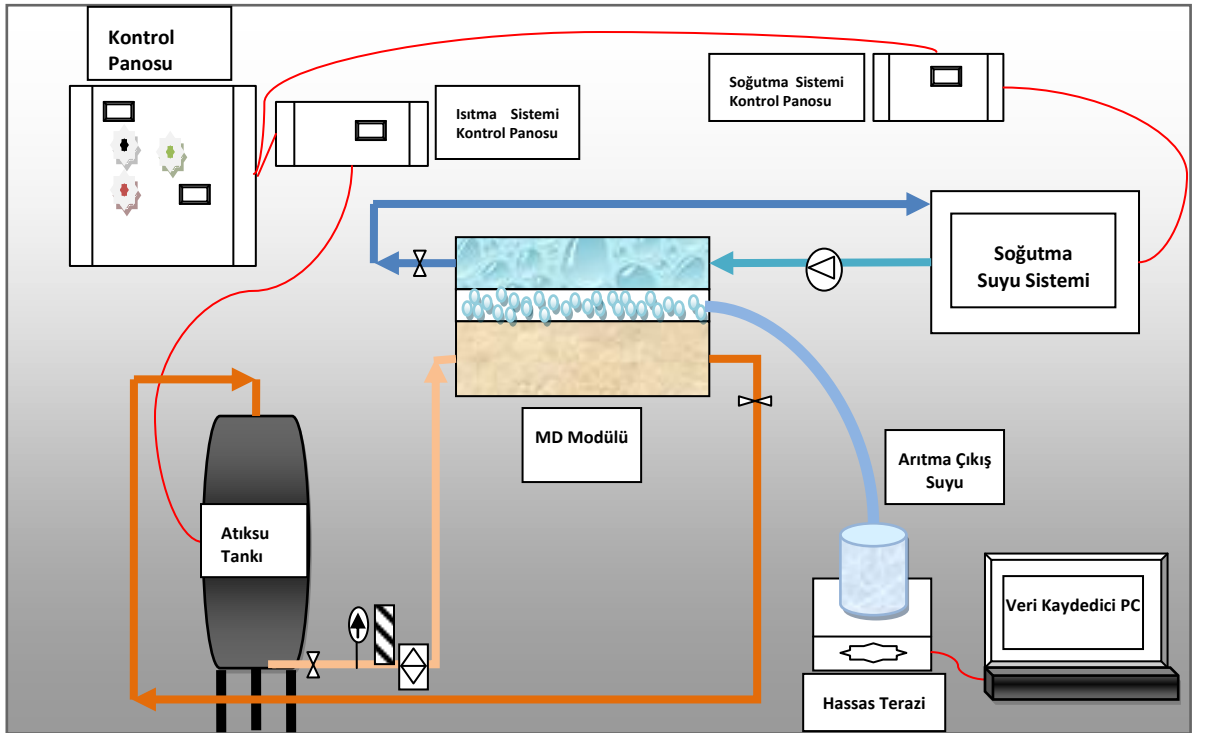
3.2.3 Sürücü kuvvet olarak sıcaklık farkının kullanıldığı membran distilasyon düzeneği

Çalışmada laboratuvar ölçekli modifiye edilmiş doğrudan temaslı membran distilasyonu (DCMD) düzeneği, 0,22 μm ve 0,45 μm gözenek çapına sahip PVDF ve PTFE hidrofobik membranlar ile kullanılmıştır (Şekil 3.4). DCMD düzeneğinde soğuk kısımda su sıcaklığı 10 $^{\circ}\text{C}$ ' de sabit tutulmuş, atıksu ise 40- 50- 60- 65 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarına kadar ısıtılmıştır. Membran düzeneğinde 0,4 bar basınç oluşturulmuştur.



(a)

Şekil 3.4 Laboratuvar ölçekli MD düzeneğinin a) görünümü, b) şematik diyagramı



(b)

Şekil 3.4 Laboratuvar ölçekli MD düzeneğinin a) görünümü, b) şematik diyagramı
(devamı)

3.3 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Membranlar

Basınç sürücülü düzenekte NF ve RO membranları kullanılmıştır. NF ve RO membranları Dow-Filmtec firmasından temin edilmiştir. Çizelge 3.2’de kullanılan NF ve RO membranlarının özellikleri bulunmaktadır.

Çizelge 3.2 Arıtma sisteminde kullanılan NF ve RO membranları ve özellikleri

Tipi	NF90	XLE
	Nanofiltrasyon	Ters Osmoz
Malzeme	Poliamid İnce Komp. Film	Poliamid İnce Komp. Film
Maks. İşletme Sıcaklığı (°C)	45	45
Maks. İşletme Basıncı (bar)	41	41
pH Aralığı	3 – 10	2 – 11
Giderim Verimi (%)	% 85-95 CaCl ₂)	%99 NaCl

Çizelge 3.3’ de görüldüğü üzere MD sisteminde 0,45 ve 0,22 µm gözenek çapına sahip PVDF ve PTFE hidroforik membranları kullanılmıştır. MD sisteminde kullanılan membranlar Membrane Solutions firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 3.3 MD sisteminde kullanılan membranları ve özellikleri

Membran Yapısı	Gözenek Çapı µm	Kalınlık mm	Akış Oranı (ml/min/cm ² @10psi)
PTFE 0,22	0,22	180-240	11-14,5
PTFE 0,45	0,45	170-220	63-74
PVDF 0,22	0,22	140-180	4,5-6,3
PVDF 0,45	0,45	120-180	10.5-16.5

Çalışmada, pH düzenlemesi için 1M ve 6M NaOH, H₂SO₄, ve sülfür çöktürmesi için Merck Chemical firmasından temin edilen Na₂SO₃ kimyasalları kullanılmıştır. Sülfür çöktürmesi için atıksulara eklenen Na₂SO₃ miktarı atıksularda bulunan metallerin molar hesaplarına bağlı olarak belirlenmiştir.

3.4 Analizler

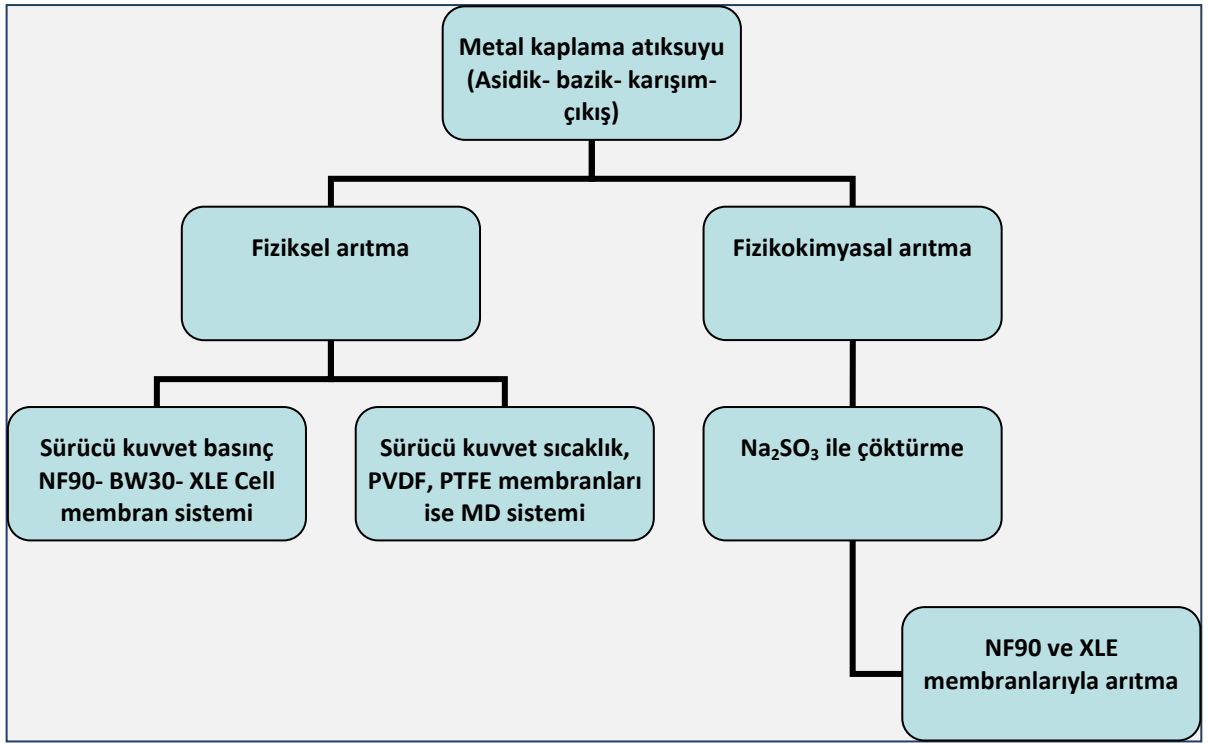
Çalışmada analiz edilen parametreler, analiz yöntemleri ve ekipmanları Çizelge 3.4'te görülmektedir.

Çizelge 3.4 Analiz yöntemleri

Parametre	Yöntem	Ekipman/Cihaz/Enstrüman
İletkenlik	Standart Metodlar, 2005	İletkenlik elektrodu
pH	Standart Metodlar, 2005	pH elektrodu
Sıcaklık	Standart Metodlar, 2005	Sıcaklık elektrodu
KOİ	Standart Metodlar, 2005	Kapalı reflux seti+titratör
Ağır metaller	Standart Metodlar, 2005	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
Sülfat	Standart Metodlar, 2005	UV Spektrofotometresi

3.5 Deneysel Çalışma Sistematiği

Çalışmada NF, RO, Na₂SO₃+NF, Na₂SO₃+RO ve membran distilasyonu düzeneğinde 0,22 µm ile 0,45 µm gözenek çapına sahip PVDF ve PTFE hidrofobik membranlar kullanılmıştır. Deneysel çalışma sistematiği Şekil 3.5'de görülmektedir.



Şekil 3.5 Deneysel çalışma sistematığı

BÖLÜM 4

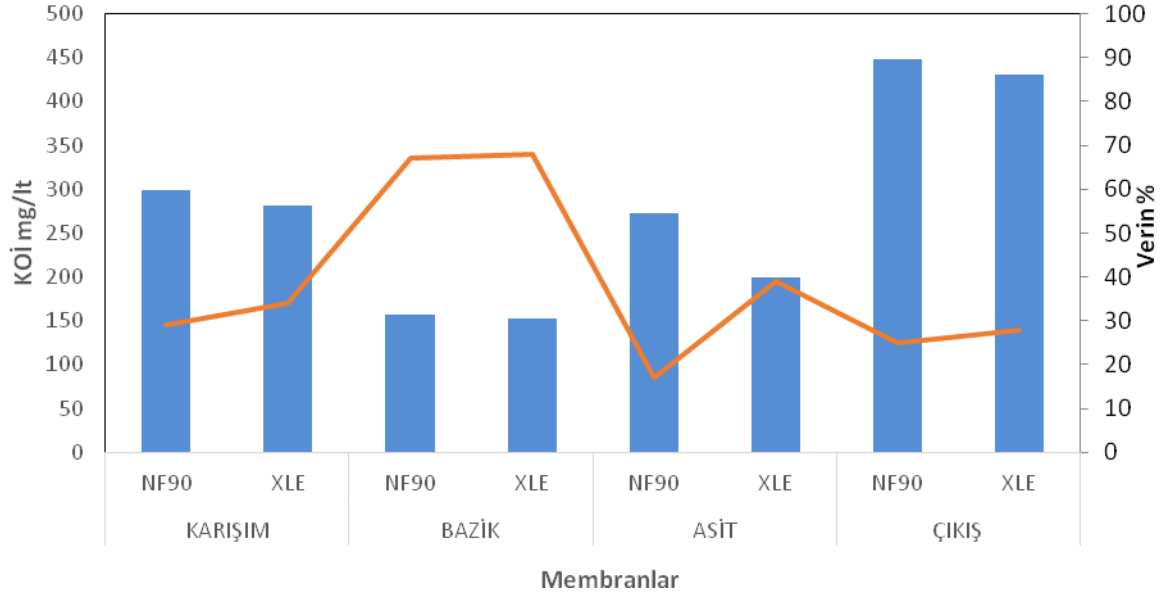
DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

4.1 Basınç Sürücülü Membran Proseslerle Arıtma

Çalışmada metal kaplama endüstrisinden alınan 4 farklı atıksu NF90 ve XLE membranları ile arıtılmıştır. Membran sistemiyle yapılan ilk arıtma çalışmalarında, asidik atıksuyun pH değeri çok düşük olduğu için akı elde edilememiş ve bu sebeple NaOH ilavesi ile pH değeri 7.6 seviyesine getirilmiştir. Arıtma sonrası organik madde (KOİ), ağır metal (Cu ve Ni), iletkenlik ve sülfat giderimi ile akı değerleri belirlenmiştir.

Organik Madde Giderimi:

NF ve RO membranıyla arıtma sonucu elde edilen KOİ konsantrasyonları Şekil 4.1’de görülmektedir.

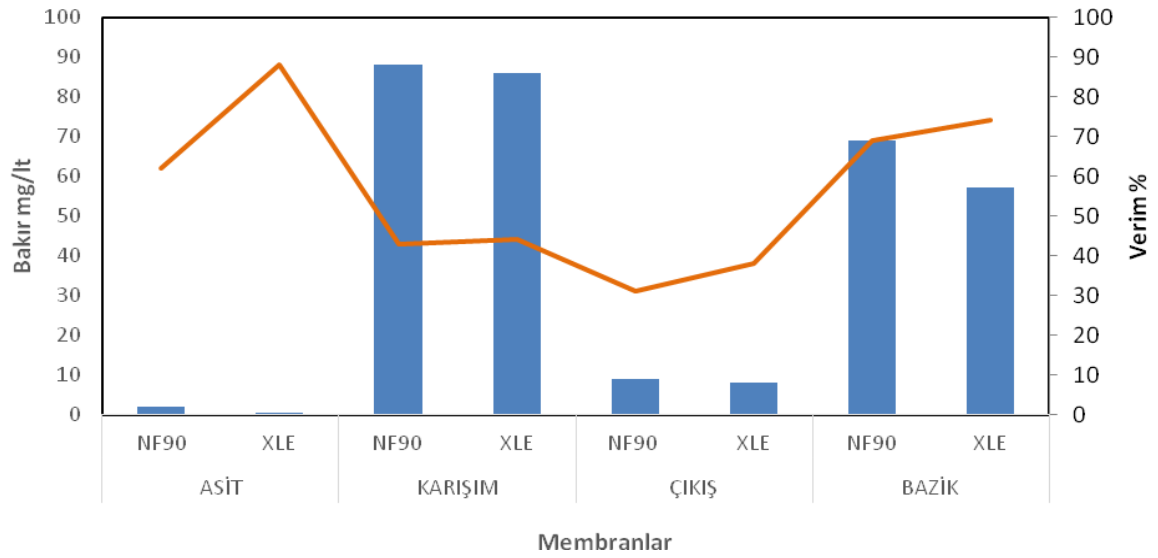


Şekil 4.1 Basınçlı membran düzeneğiyle arıtım sonucu KOİ değerleri

Atıksuların KOİ konsantrasyonları yönetmelik değerlerinin altındadır (<600 mg/L) ve membranlarla arıtım sonucu bu değerin azaldığı görülmüştür. En iyi verim XLE membranı ile sağlanmıştır.

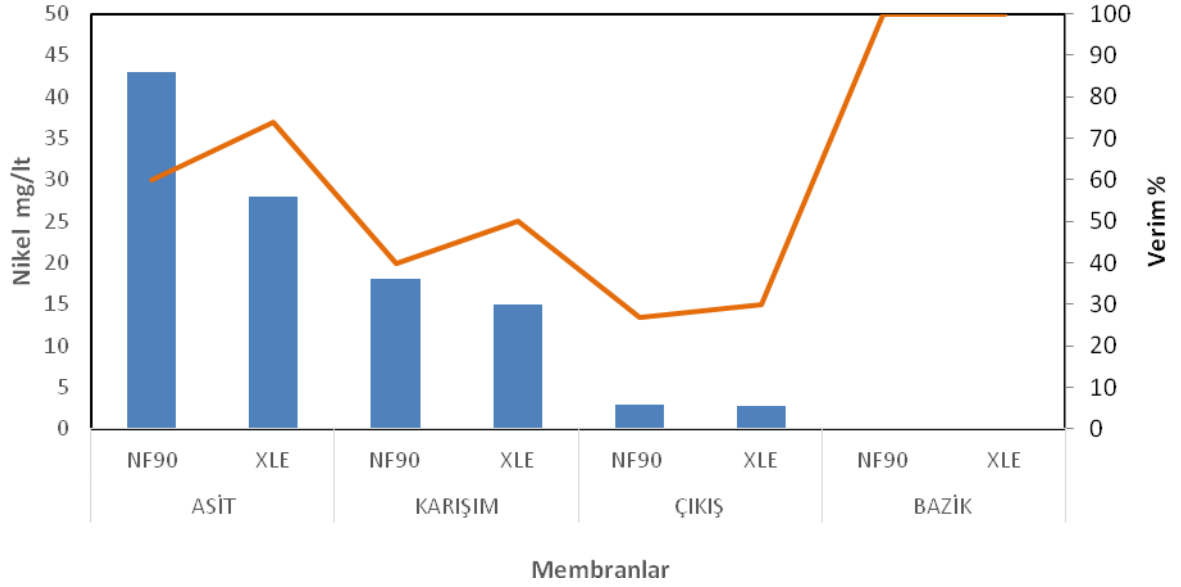
Ağır Metal Giderimi:

NF ve RO membranlarıyla yapılan arıtma sonuçlarına göre bakır ve nikel konsantrasyonları Şekil 4.2’de görülmektedir.



(a)

Şekil 4.2 Basınçlı membran düzeneğiyle arıtım sonucu metal değerleri a)bakır, b) nikel



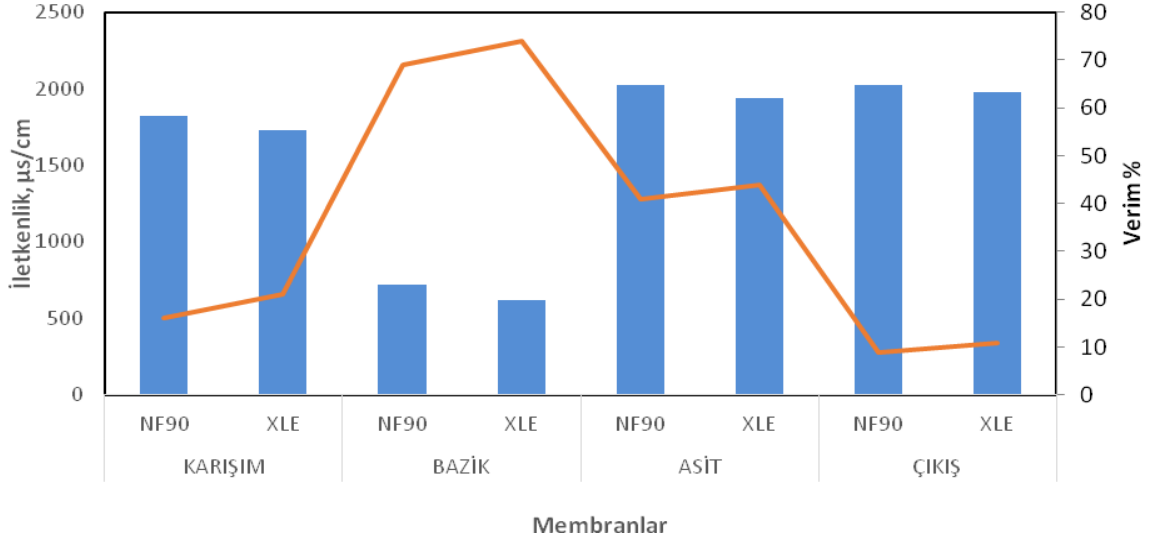
(b)

Şekil 4.2 Basıncılı membran düzeneğiyle arıtım sonucu metal değerleri a)bakır, b) nikel (devamı)

Membranlar ile bakır gideriminin atıksu özelliklerine göre değişim gösterdiği görülmektedir. En yüksek giderim verimi XLE membranıyla elde edilmiştir. XLE membranı ile asit atıksuyunun 5 mg/L olan bakır konsatrasyonu %88 verimle arıtılarak 0,6 mg/L' ye düşürülmüştür. Aynı atıksuyunda ise 106,7 mg/L olan nikel konsatrasyonu %74 verimle arıtılarak 28 mg/L' ye düşürülmüştür. En iyi nikel giderim verimi ise 5 mg/L nikel konsantrasyonuna sahip bazik atıksuda %100 verimle sağlanmıştır.

İletkenlik Giderimi:

NF ve RO membranlarıyla yapılan arıtma sonuçlarına göre iletkenlik değerleri Şekil 4.3'de görülmektedir.

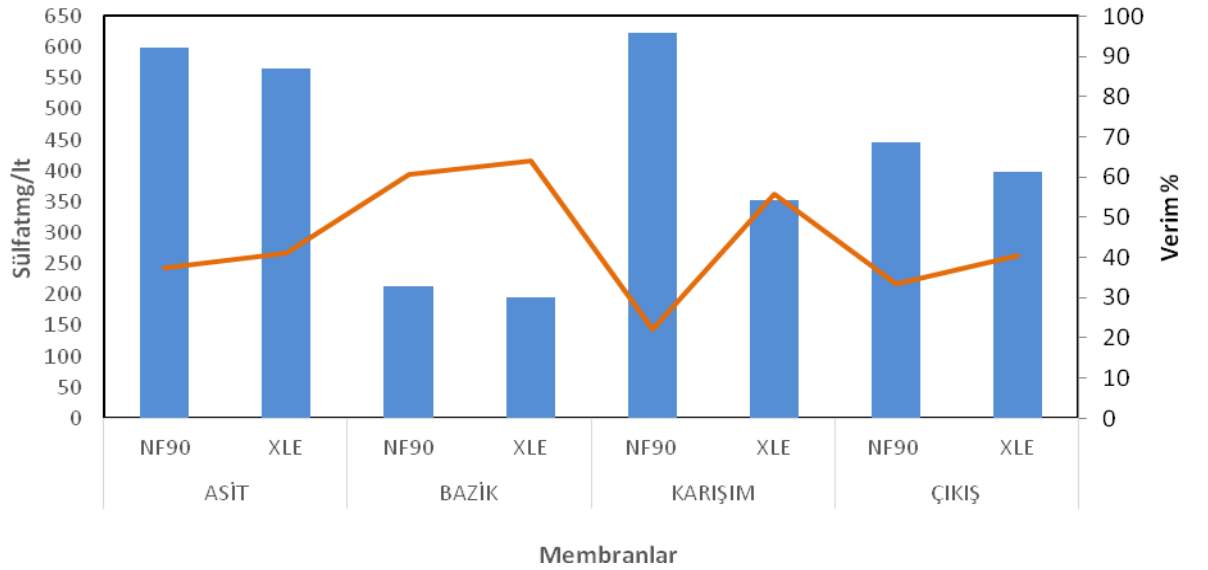


Şekil 4.3 Basınçlı membran düzeneğiyle arıtım sonucu iletkenlik değerleri

Membranlarla arıtım sonucu iletkenlik değerlerinin bir miktar azaldığı görülmektedir. En yüksek iletkenlik değeri siyanür atıksuyunda XLE membranı ile sağlanmıştır. XLE membranıyla siyanür atıksuyu iletkenlik değeri 2334 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ' den %74 verimle arıtılarak 617 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'e düşürülmüştür.

Sülfat Giderimi:

NF ve RO membranlarıyla yapılan arıtma sonuçlarına göre sülfat giderimi Şekil 4.4'de görülmektedir.

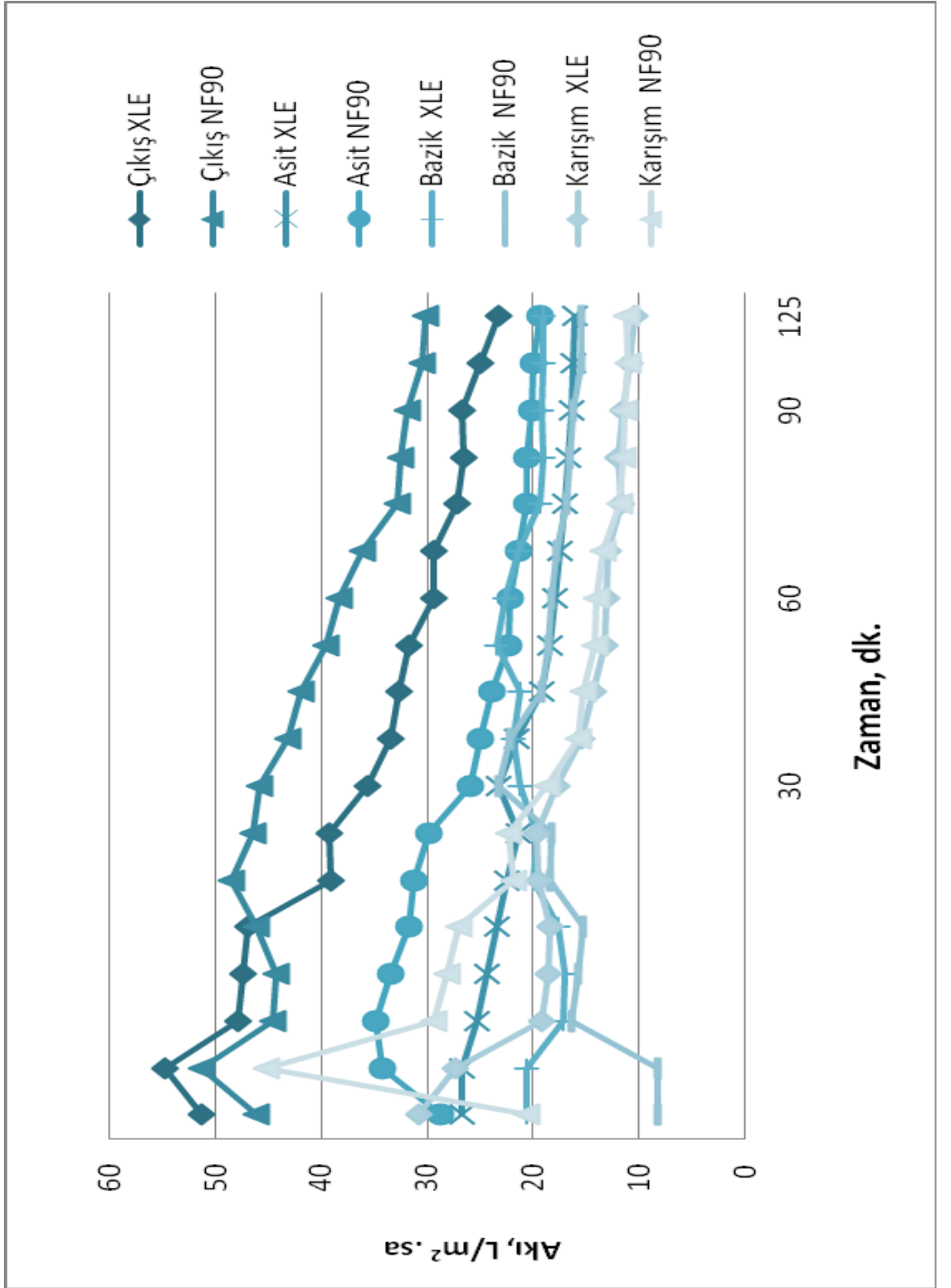


Şekil 4.4 Basınçlı membran düzeneğiyle arıtım sonucu sülfat değerleri

Membran Akı Değerleri:

NF ve RO membranlarıyla yapılan arıtma sonuçlarına akı değerleri Şekil 4.5' de görülmektedir.

Akı değerleri incelendiğinde NF90 membranıyla en iyi akının elde edildiği görülmektedir. Atıksuları karşılaştırdığımızda da en iyi akının çıkış suyunda alındığı, en düşük akının karışım suyundan alındığı görülmektedir.



Şekil 4.5 Basınçlı membran düzeneğiyle arıtım sonucu akı değerleri

4.2 RO ve NF Membranlarının Kimyasal Arıtma ile Kombinasyonu

Sadece pH ayarlaması ardından membran ile fiziksel arıtma sonuçları incelendiğinde atıksu metal içeriklerinin deşarj limit değerlerini sağlamadığı görülmektedir. Bu sebeple, Na_2SO_3 kimyasalı ilavesi sonrasında NF90 ve XLE membranları ile arıtılabilirlik çalışması gerçekleştirilmiştir. Böylece fizikokimyasal proses kombinasyonu uygulanmıştır. Amaç, Na_2SO_3 kullanılarak metallerin metalsülfür şeklinde çökmesini sağlamaktır.

Bakır ve nikelin giderilebileceği en uygun pH 9.5 olarak belirlenmiştir. Bakır için 1.1 mol ve nikel için ise 1.3 mol Na_2SO_3 gerektiği belirlenerek hamsuya toplan 2.4 mol Na_2SO_3 ilave edilmiştir. 1 saat karıştırma ve 1 saat çöktürme sonucu atıksular membranlardan süzölmüştür. 15 bar basınçta NF90 ve XLE membranları ile arıtılmıştır. pH ayarlaması ve Na_2SO_3 kimyasalı eklendikten sonra atıksularda renk değişikliği ve çökelti oluşumları gözlenmiştir. Şekil 4.6'da kimyasal işlemin uygulandığı atıksulardaki değişim görölmektedir.



Şekil 4.6 Na_2SO_3 ile bakır ve nikel çöktürmesi

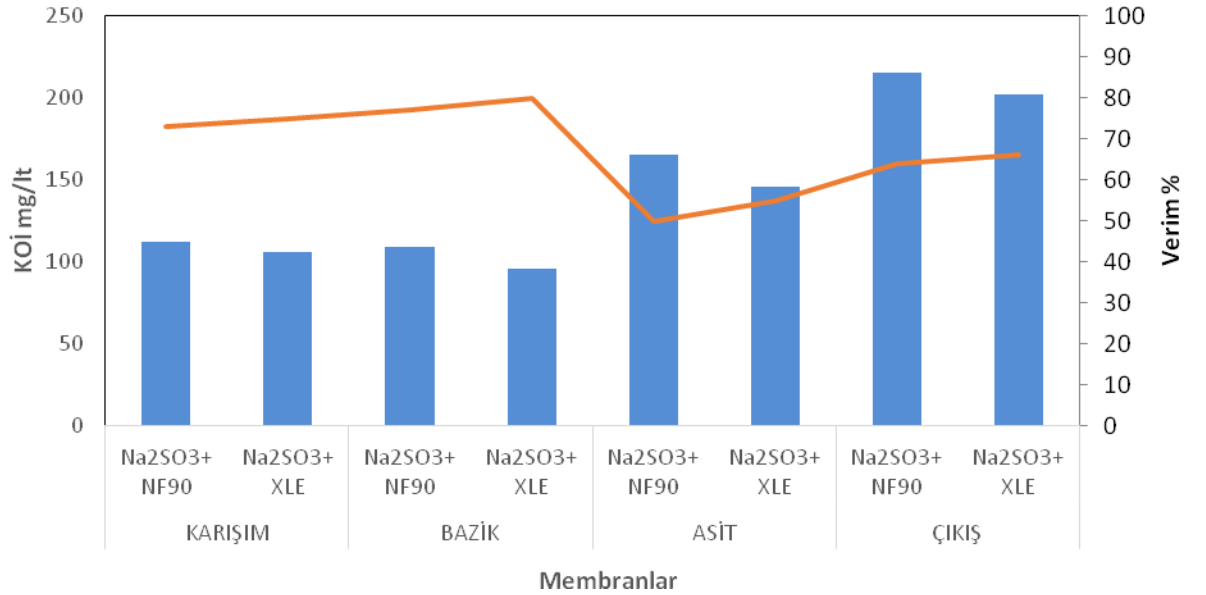
Yapılan bu kimyasal ve fiziksel arıtmada kullanılan atıksular ve uygulanan işlemler Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Na₂SO₃ ve membran ile fizikokimyasal arıtma öncesi sulara yapılan işlemler

Atıksular	Hamsu Bakır mg/L	Hamsu Nikel mg/L	Atıksu pH Ayarlaması		Kimyasal Çöktürme		Kullanılan Memran
			Eklenen Kimyasal ve Miktarı	pH	Kullanılan Kimyasal	Miktarı	
Asidik pH= 2,5	5	106,7	1N 13,8 ml/m ³ NaOH	9,5	Na ₂ SO ₃	Toplam metal molar oranına göre 2,3 mol S miktarına göre Na ₂ SO ₃	NF 90- XLE
Bazik pH=7	222	5	1N 4,5 ml/m ³ NaOH	9,5			
Karışım pH=5,8	154	30	1N 4,8 ml/m ³ NaOH	9,5			
Çıkış pH=8,6	13	4	1N 1,8 ml/m ³ NaOH	9,5			

Organik Madde Giderimi:

Atıksuların Na₂SO₃ ile kimyasal arıtımı sonrası, NF ve RO membraniyle arıtılması sonucu elde edilen hamsu giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları Şekil 4.7’ de verilmiştir.

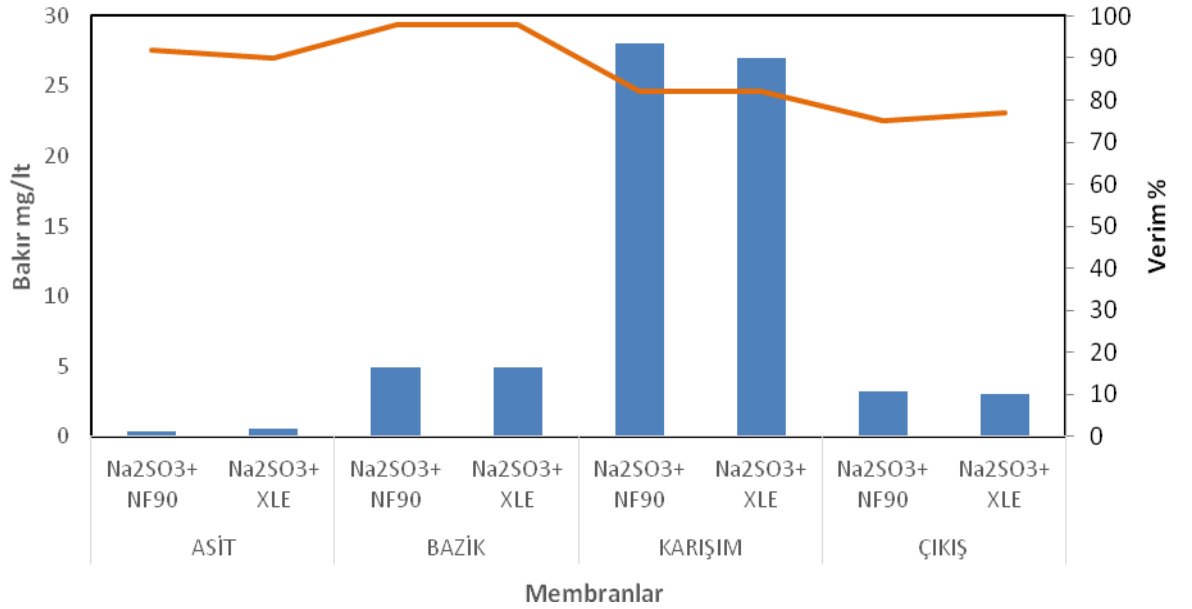


Şekil 4.7 Atıksularını KOİ değerleri

Na_2SO_3 çöktürme ve sonrasında XLE ve NF90 membranlarıyla arıtma ile atıksuların KOİ giderimlerini incelediğimizde XLE membranıyla asitli suda %54, bazik suda %80, karışım suyundn %74 ve çıkış suyunda % 66 giderim sağlanmıştır. NF90 ve XLE membranları arasında ise sadece asidik suda bir farklılık olmuştur diğer atıksularda her iki membranda benzer verimler elde edilmiştir.

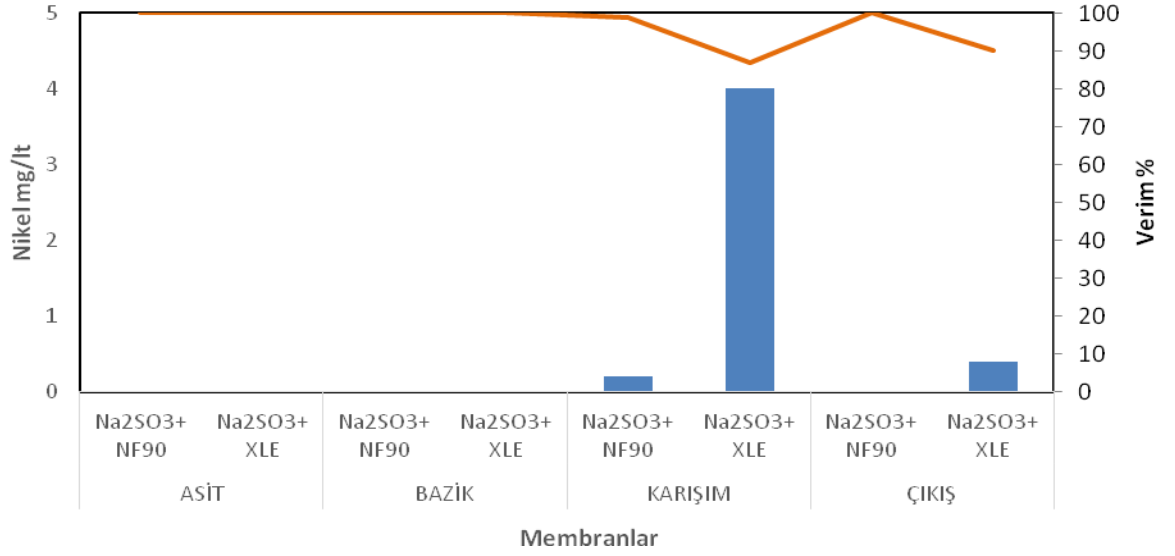
Metal Giderimi:

pH ayarlaması ardından, toplam metal molar oranına göre Na_2SO_3 eklenmesi, 1 saat karıştırma ve 1 saat çöktürme işlemleri sonucunda atıksuların nanofiltrasyon membranı NF90 ve ters osmoz membranı XLE’ den geçirilmesi sonucu elde edilen bakır ve nikel konsanrasyonları Şekil 4.8’ de görülmektedir.



(a)

Şekil 4.8 Na_2SO_3 ve membran sistemleri sonucunda metal değerleri a) bakır, b) nikel



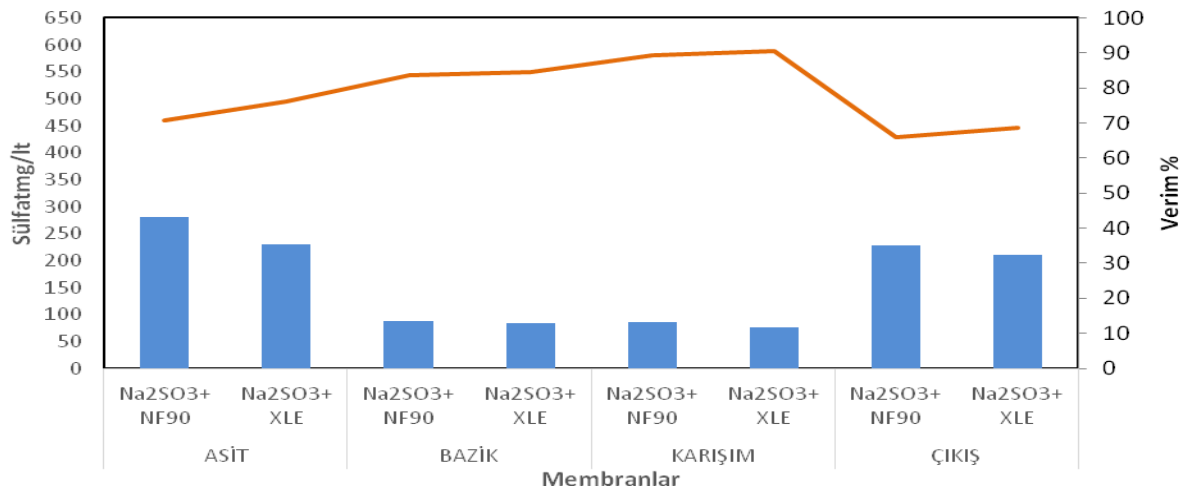
(b)

Şekil 4.8 Na₂SO₃ ve membran sistemleri sonucunda metal değerleri a) bakır, b) nikel (devamı)

Şekil 4.8'deki verilere göre Na₂SO₃ ile NF90 ve XLE membran kombinasyonlarıyla asitli suda %92 bakır, %100 nikel, bazık suda %98 bakır, %100 nikel, karışım suyunda % 82 bakır, %99 nikel ve çıkış suyunda % 77 bakır, %100 nikel giderimi sağlanmıştır. Karışım atıksuyunda özellikle bakır gideriminde istenilen değerlere ulaşılammıştır.

Sülfat Giderimi:

Na₂SO₃+NF90 ve Na₂SO₃+XLE kombinasyonları ile yapılan arıtma sonuçlarına göre sülfat giderimi Şekil 4.9'da görülmektedir.

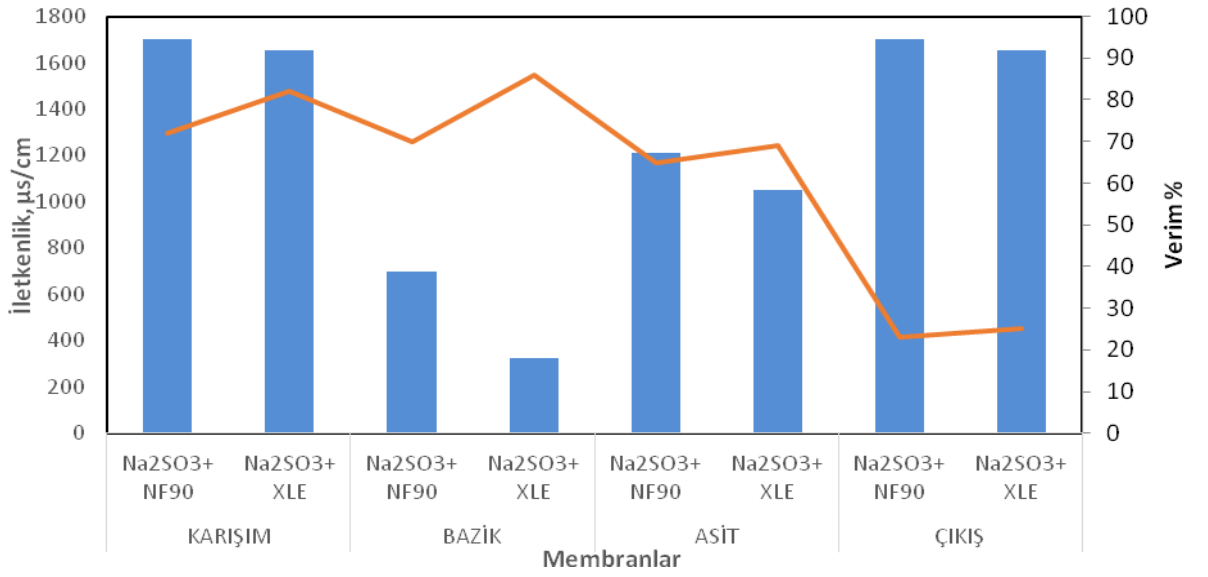


Şekil 4.9 Na₂SO₃+NF90 ve Na₂SO₃+XLE kombinasyonları ile sülfat giderimi

Şekil 4.9’da görüldüğü üzere sülfat konsantrasyonunun SKKY’de belirtilen deşarj limitlerini sağladığı görülmüştür. XLE membranıyla asitli suda %76, bazik suda %84, karışım suyunda %91 ve çıkış suyunda %69 verim sağlanmıştır.

İletkenlik Giderimi:

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NF90}$ ve $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{XLE}$ kombinasyonları ile arıtım sonucu iletkenlik değerleri ve giderim verimleri Şekil 4.10’ da görülmektedir.

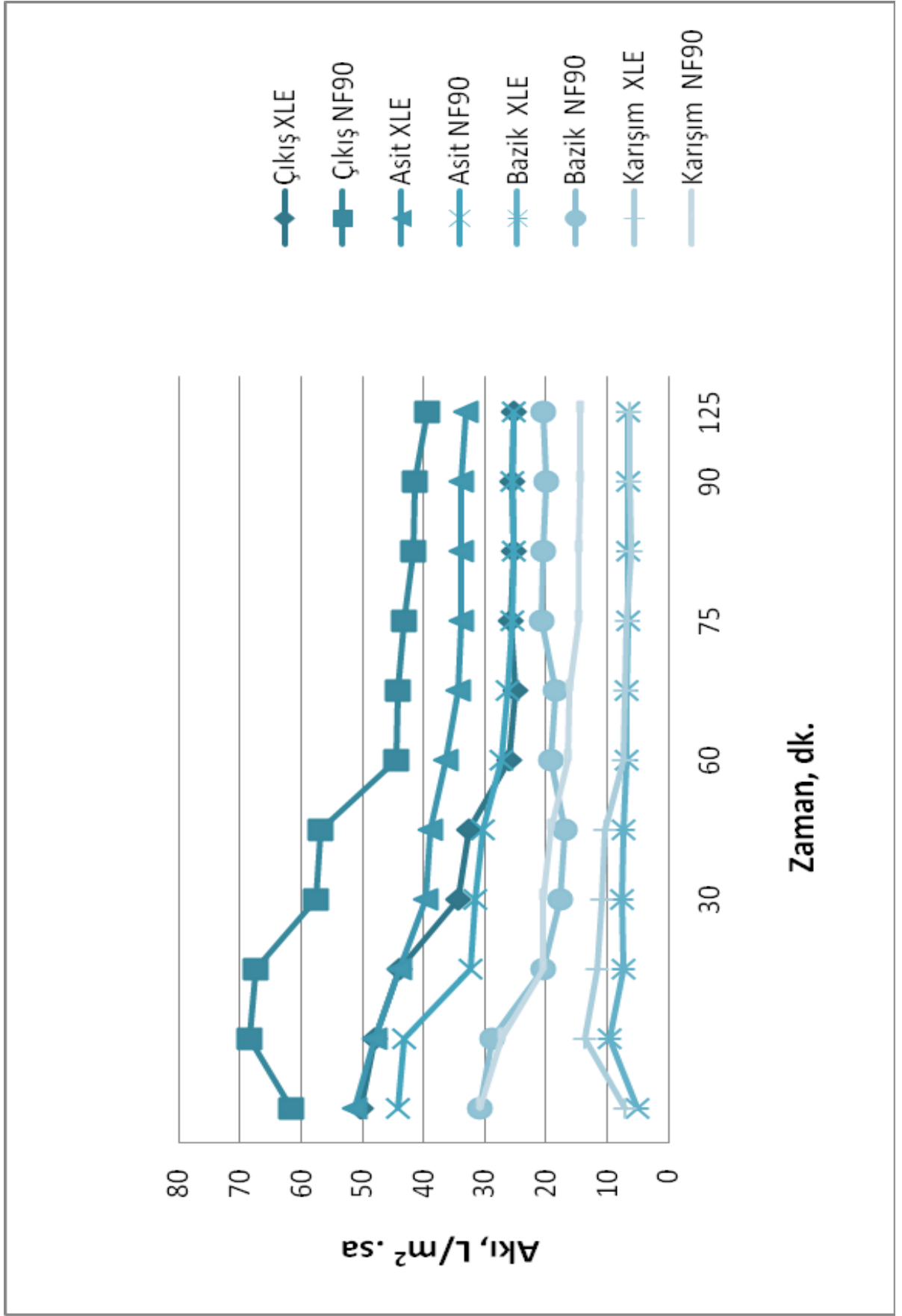


Şekil 4.10 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NF90}$ ve $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{XLE}$ kombinasyonları ile iletkenlik değerleri

Şekil 4.10’da görüldüğü üzere karışım atıksuyunda XLE membranıyla %82 giderim sağlanırken, aynı membranla bazik suda %86, asit suda %69, çıkış suyunda ise %25 giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca XLE membranıyla NF90 membranına göre daha iyi giderim verimi sağlandığı görülmüştür.

Membran Akı Değerleri:

15 bar basınç altında çalışmada kullanılan NF 90 ve XLE membranlarının akı değerleri Şekil 4.11’de görülmektedir. En iyi akı değeri NF90 membranıyla çıkış suyunda elde edilmiştir. NF90 membranının akı değerlerinin XLE membranına göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11 Na_2SO_4 Membran sistemleri akı değerleri

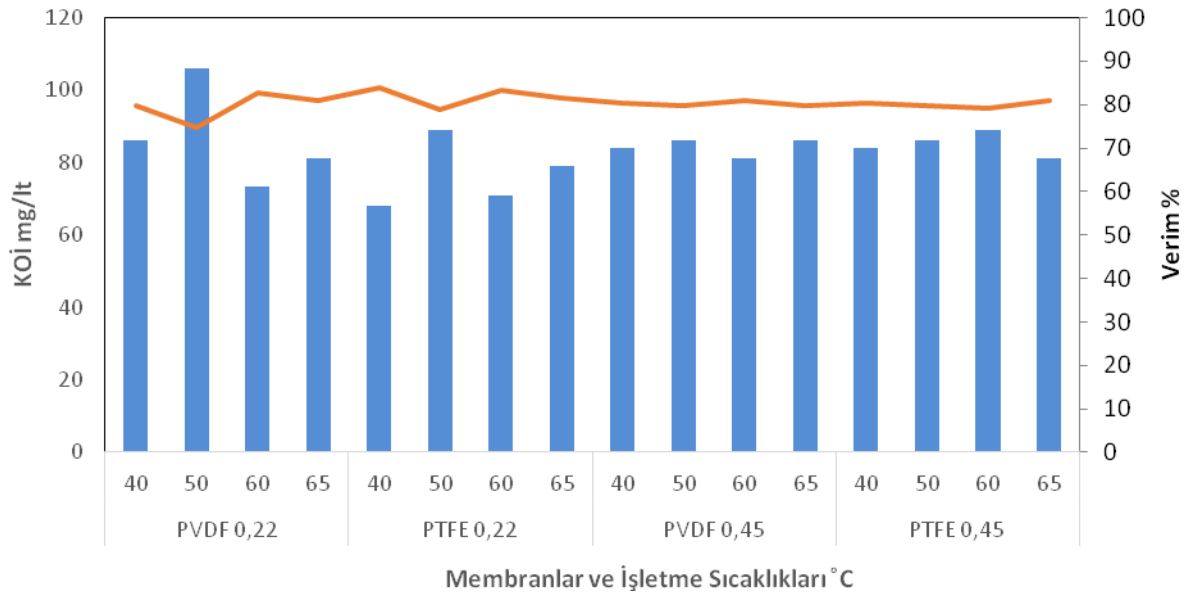
4.3 Membran Distilasyon Sistemi İle Metal Kaplama Atıksularının Arıtımı

Membran Distilasyon (MD) geleneksel membran proseslerine alternatif olabilecek geliştirilmekte olan bir prodestir. MD prosesleri ile hamsu kalitesine bağılı olarak basınç sürücülü membranlardan daha iyi verimler elde edilebilmektedir. MD sistemlerinin düşük basınç değerlerinde çalışması, membran tıkanması potansiyelinin düşük olması ve işletme kolaylığı gibi basınç sürücülü membranlara göre üstünlükleri bulunmaktadır. MD prosesinde su ısıtma ve soğuk su üretme gibi işletme maliyetleri bulunmaktadır. Özellikle su ısıtma için güneş enerjisi ile atık ısı gibi yenilenebilir enerji kaynakları kullanılabilmektedir. Böylece, bu proseslerin işletme maliyetleri de minimize edilebilmektedir.

Bu çalışmada 0,22 μm ve 0,45 μm gözenek çapına PVDF ve PTFE membranları kullanılmıştır. Sistem 0,4 bar basınç altında ve 40 $^{\circ}\text{C}$, 50 $^{\circ}\text{C}$, 60 $^{\circ}\text{C}$ ve 65 $^{\circ}\text{C}$ giriş sıcaklık değerleri ile 10 $^{\circ}\text{C}$ soğuk su akımı koşullarında işletilmiştir.

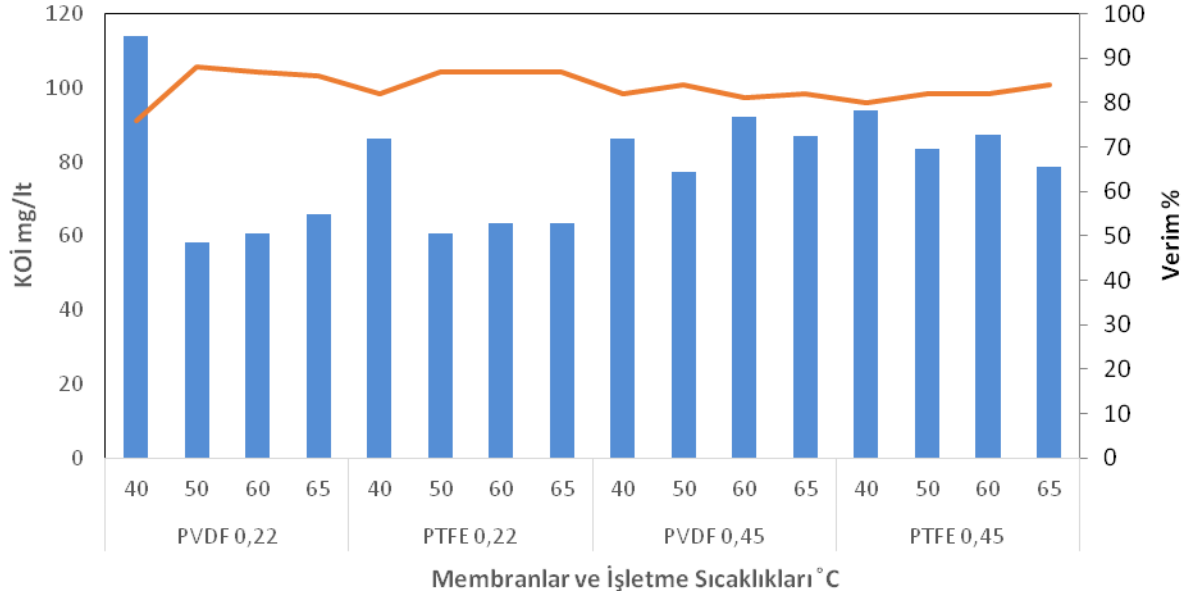
Organik Madde Giderimi:

Karışım, bazik, asidik ve çıkış atıksularının MD sisteminde arıtılması sonucu KOİ konsantrasyonları ve giderme verimleri şekil 4.12’de görölmektedir.



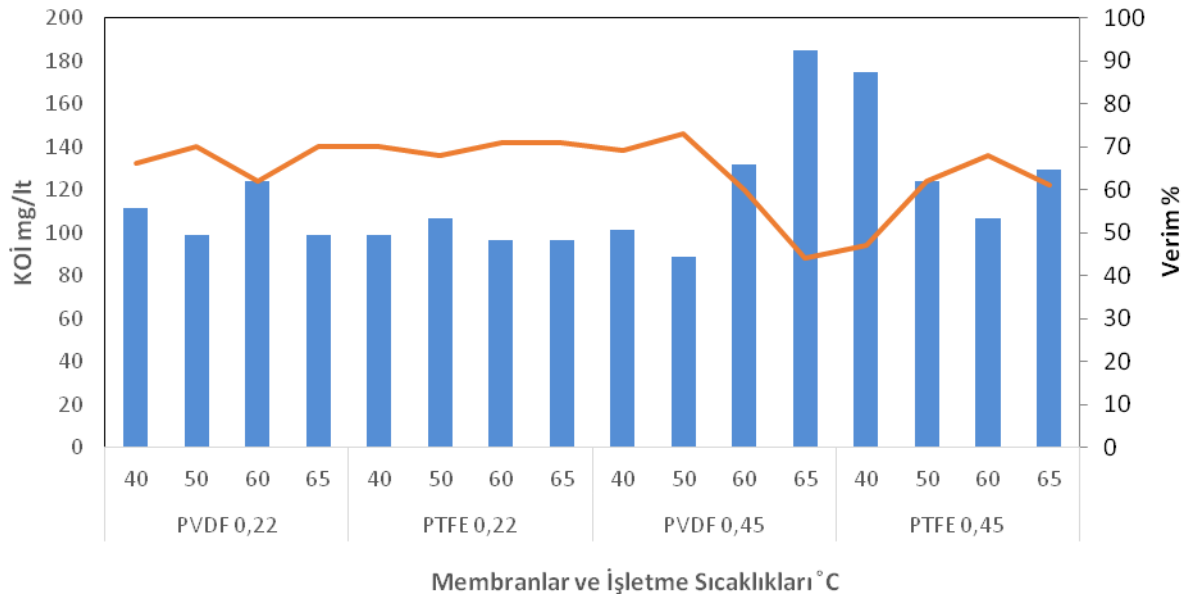
(a)

şekil 4.12 MD arıtım sistemi ile KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri a) karışım, b) bazik, c) asit, d) ıkış



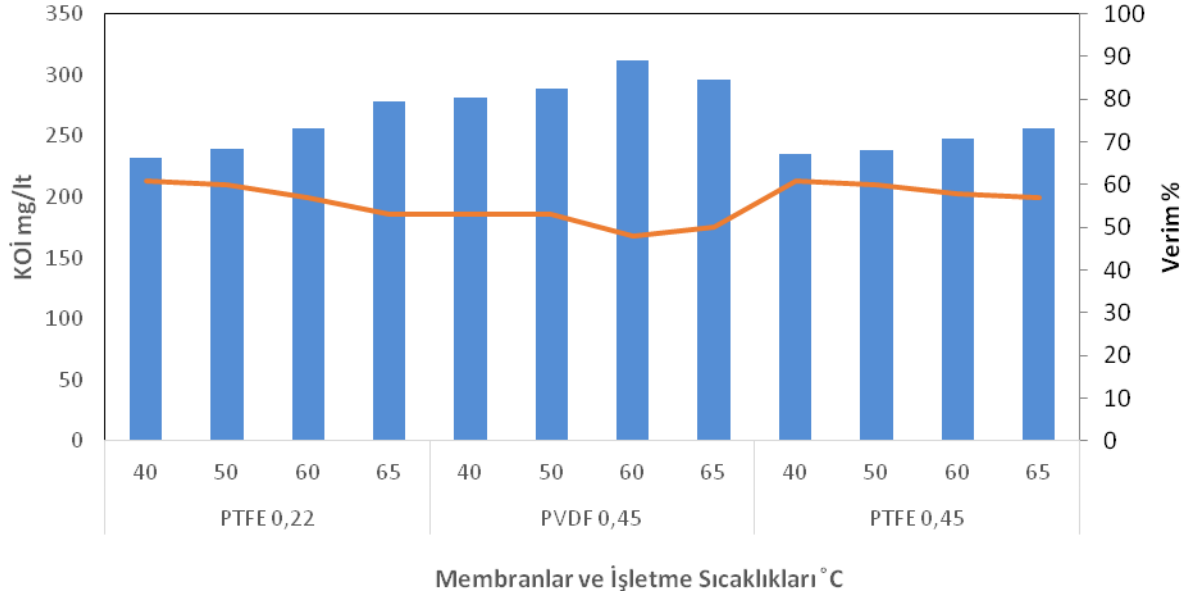
(b)

Şekil 4.12 MD arıtım sistemi ile KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri a) karışım, b) bazik, c) asit, d) çıkış (devamı)



(c)

Şekil 4.12 MD arıtım sistemi ile KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri a) karışım, b) bazik, c) asit, d) çıkış (devamı)



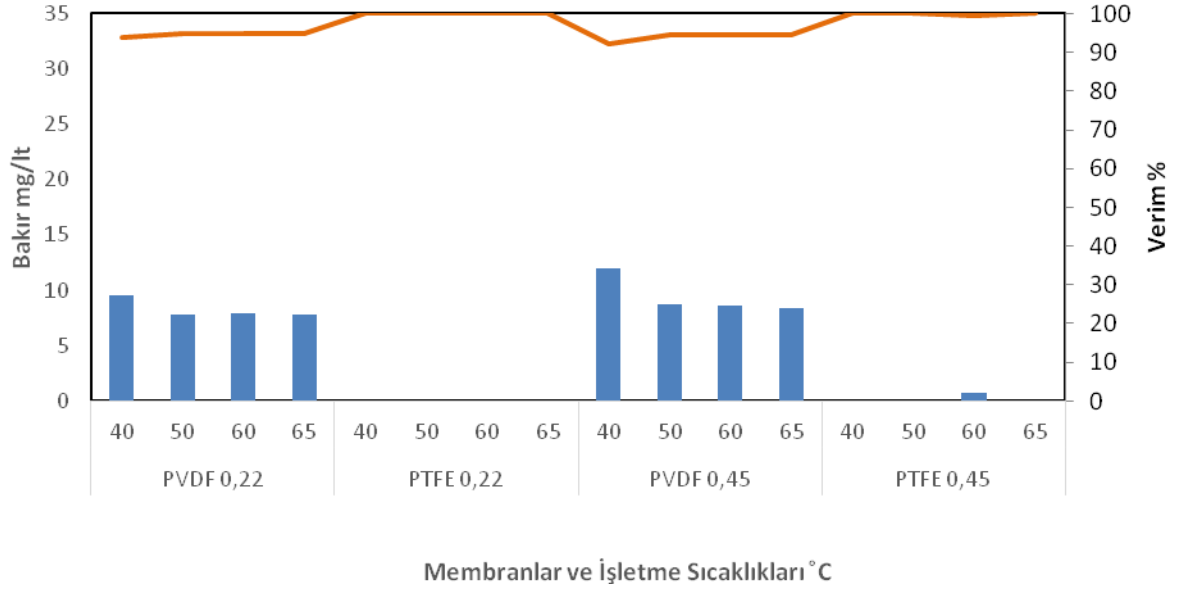
(d)

Şekil 4.12 MD arıtım sistemi ile KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri a) karışım, b) bazik, c) asit, d) çıkış (devamı)

Şekil 4.12’de görüldüğü üzere KOİ gideriminin karışım ve bazik suda %80’nin üzerinde, asidik suda %70, çıkış suyunda ise %60 seviyelerinde olduğu görülmektedir. PTFE membran veriminin PVDF membran verimine göre daha yüksektir. PTFE membranında ise 0,22 µm gözenek çaplı membran veriminin 0,45 µm gözenek çaplı membrandan daha iyi olduğu görülmektedir.

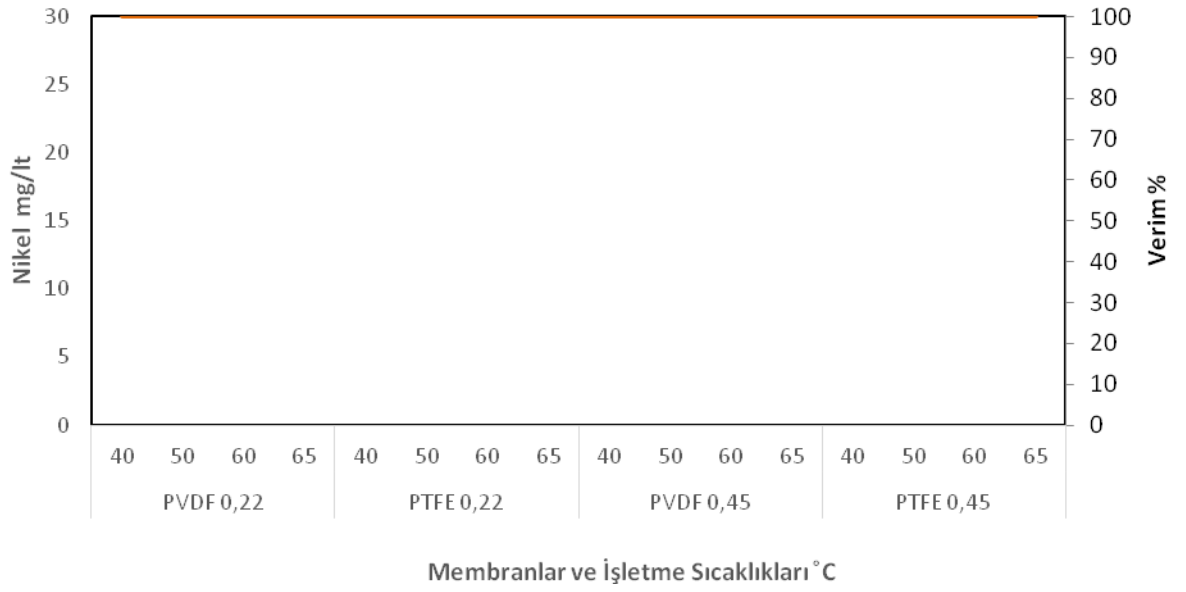
Metal Giderimi:

0,22 ve 0,45 µm PTFE ve PVDF membranları kullanılarak MD sistemiyle arıtılan karışım, bazik, asidik ve çıkış sularının bakır giderim verimleri sırasıyla Şekil 4.13’ de verilmiştir.



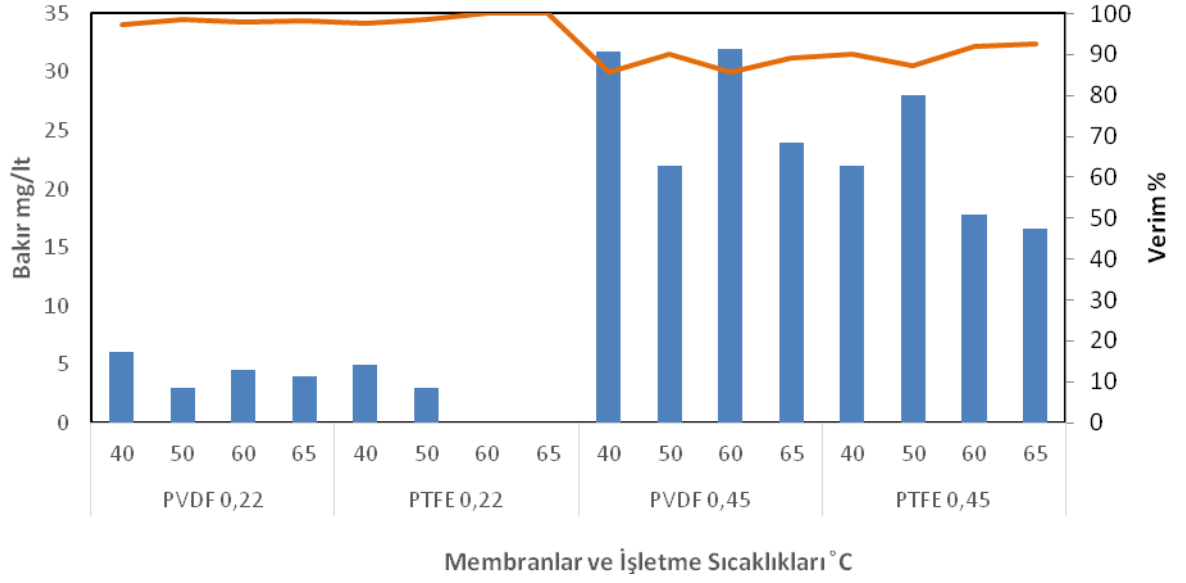
(a1)

Şekil 4.13 MD arıtma sistemi ile metal değerleri a1)- a2)karışım, b1)-b2)bazık, c1)- c2)asit, d1)-d2)çıkış



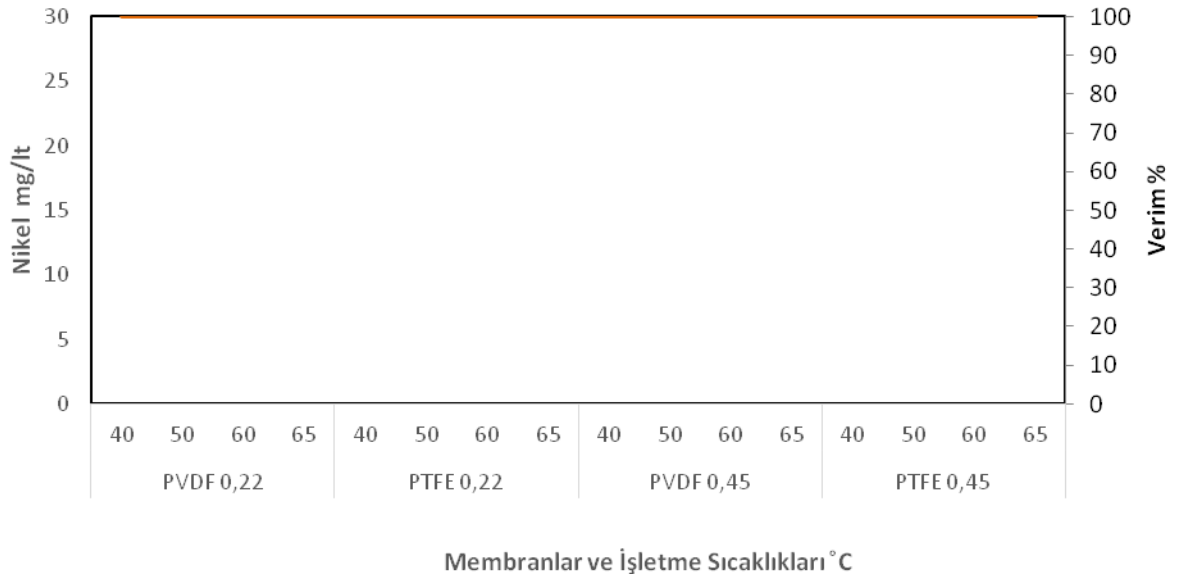
(a2)

Şekil 4.13 MD arıtma sistemi ile metal değerleri a1)- a2)karışım, b1)-b2)bazık, c1)- c2)asit, d1)-d2)çıkış (devamı)



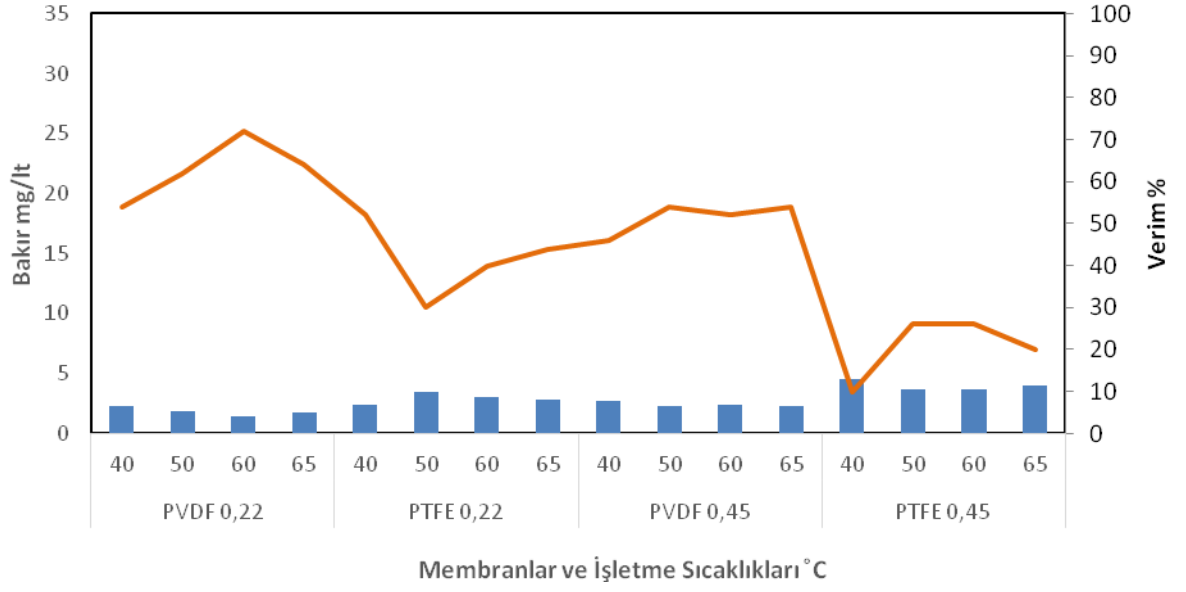
(b1)

Şekil 4.13 MD arıtma sistemi ile metal değerleri a1)- a2)karışım, b1)-b2)bazık, c1)- c2)asit, d1)-d2)çıkış (devamı)



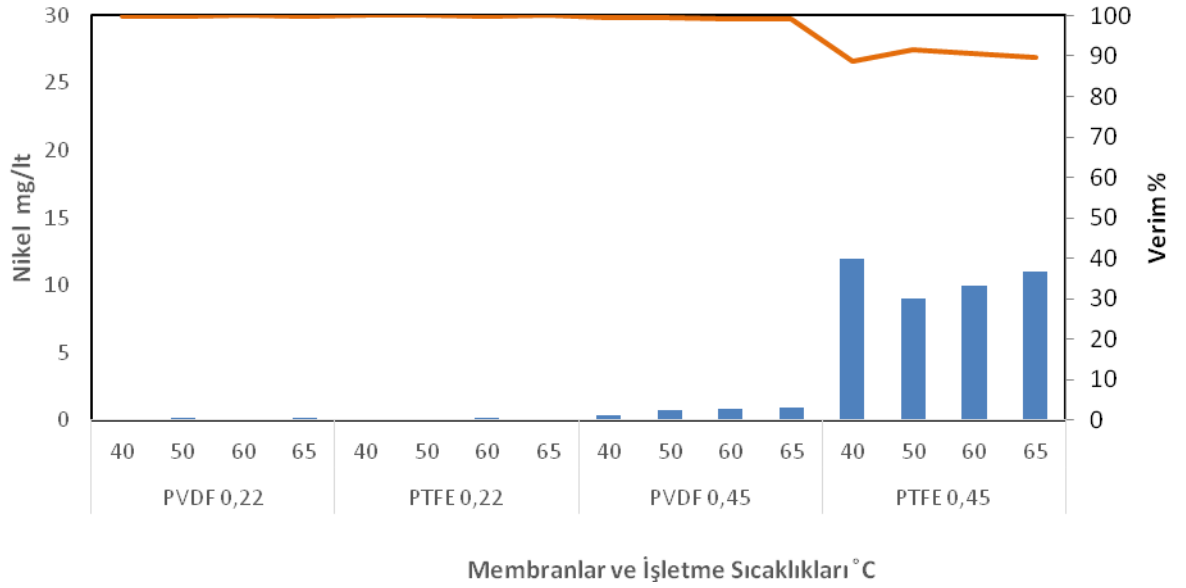
(b2)

Şekil 4.13 MD arıtma sistemi ile metal değerleri a1)- a2)karışım, b1)-b2)bazık, c1)- c2)asit, d1)-d2)çıkış (devamı)



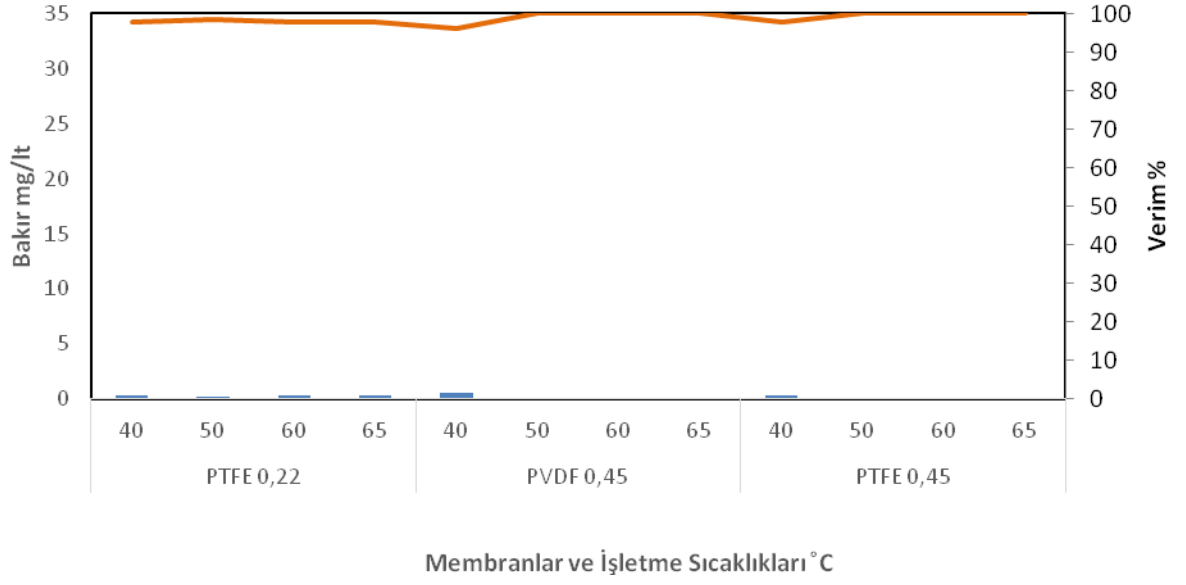
(c1)

Şekil 4.13 MD arıtma sistemi ile metal değerleri a1)- a2)karışım, b1)-b2)bazık, c1)- c2)asit, d1)-d2)çıkış (devamı)



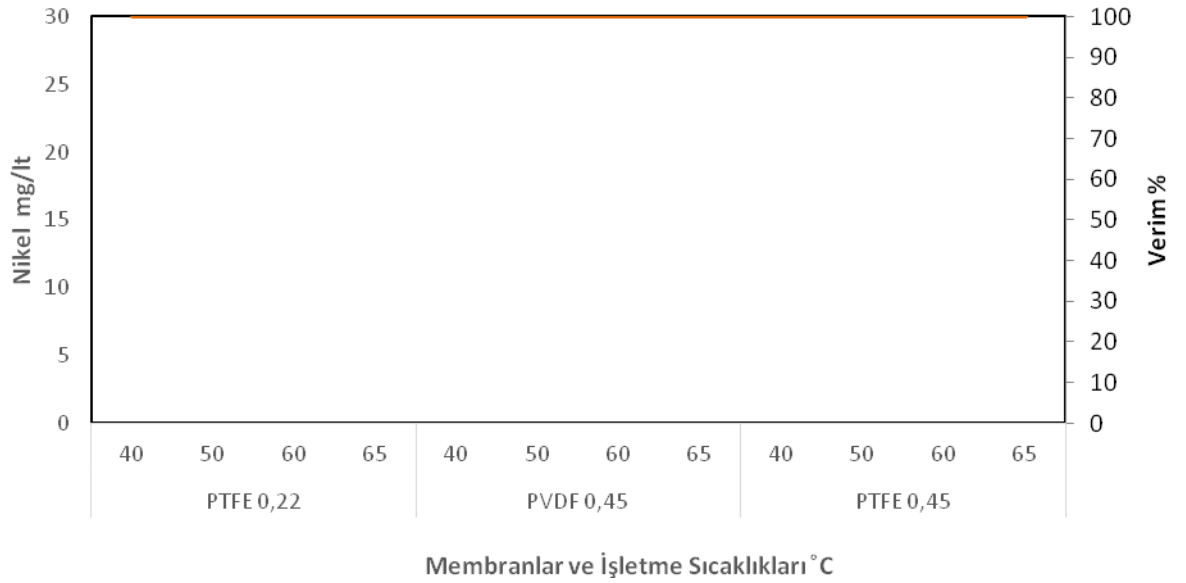
(c2)

Şekil 4.13 MD arıtma sistemi ile metal değerleri a1)- a2)karışım, b1)-b2)bazık, c1)- c2)asit, d1)-d2)çıkış (devamı)



(d1)

Şekil 4.13 MD arıtma sistemi ile metal değerleri a1)- a2)karışım, b1)-b2)bazık, c1)- c2)asit, d1)-d2)çıkış (devamı)



(d2)

Şekil 4.13 MD arıtma sistemi ile metal değerleri a1)- a2)karışım, b1)-b2)bazık, c1)- c2)asit, d1)-d2)çıkış (devamı)

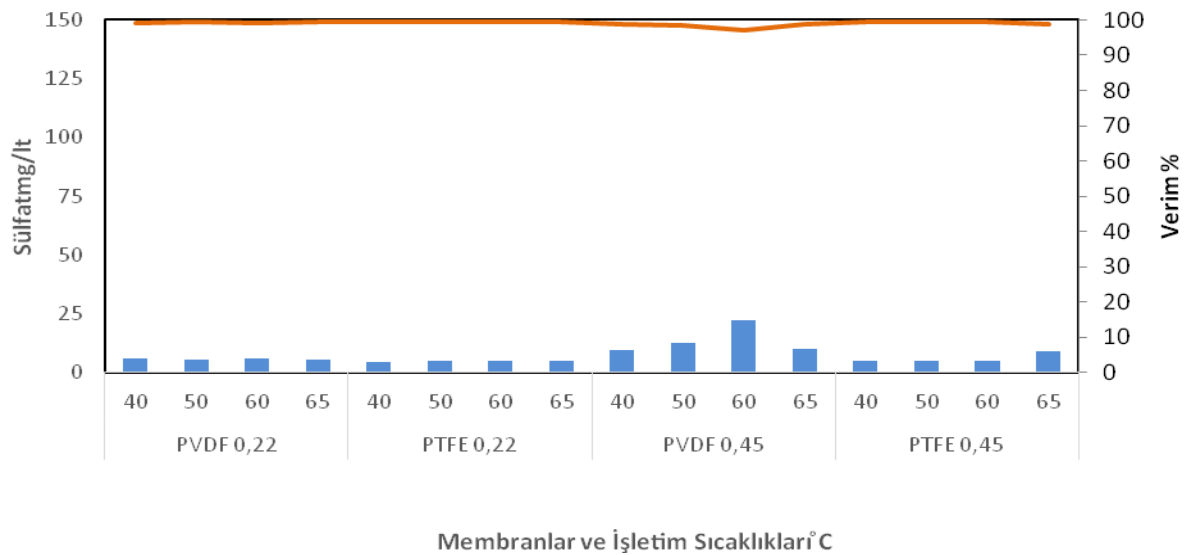
Bakır giderimleri incelendiğinde; 222 mg/L bakır konsantrasyonuna sahip bazık atıksu ve 154 mg/L bakır konsantrasyonuna sahip karışım atıksularının MD sisitemiyle

arıtılmasıyla PTFE 0,22 mikron membranıyla %100 bakır giderimi sağlanmıştır, asidik suda ise bakır konsantrasyonu 5 mg/L olmasına rağmen maksimum giderim verimi PTFE 0,22 membranıyla %72 seviyesinde kalmıştır. Asidik suyun pH derecesinde hiçbir değişiklik yapılmadan 2,5 pH derecesinde sisteme verilmesi nedeniyle verimin diğer atıksulara göre daha düşük olduğu söylenebilmektedir. Çıkış suyunda PVDF membranıyla %100 bakır giderim sağlanmıştır. Çıkış suyunda diğer atıksulara göre pH değerinin 8,9 yani yüksek olması ve PVDF membranın PTFE membranına göre pH değerinden daha fazla etkilenmesi nedeniyle, PVDF 0,22 membranından akı alınamamıştır.

Nikel giderimleri incelendiğinde karışım, bazık ve çıkış sularında tüm membran çeşitlerinde %100 nikel giderim verimi sağlanmıştır. Asidik su pH derecesine bağlı olarak PTFE 0,22 membranın etkilenmesi sonucu nikel giderim verimi PTFE 0,22 membranında %91 verimlikte kalırken diğer membranlarda yine %100 artırılmıştır.

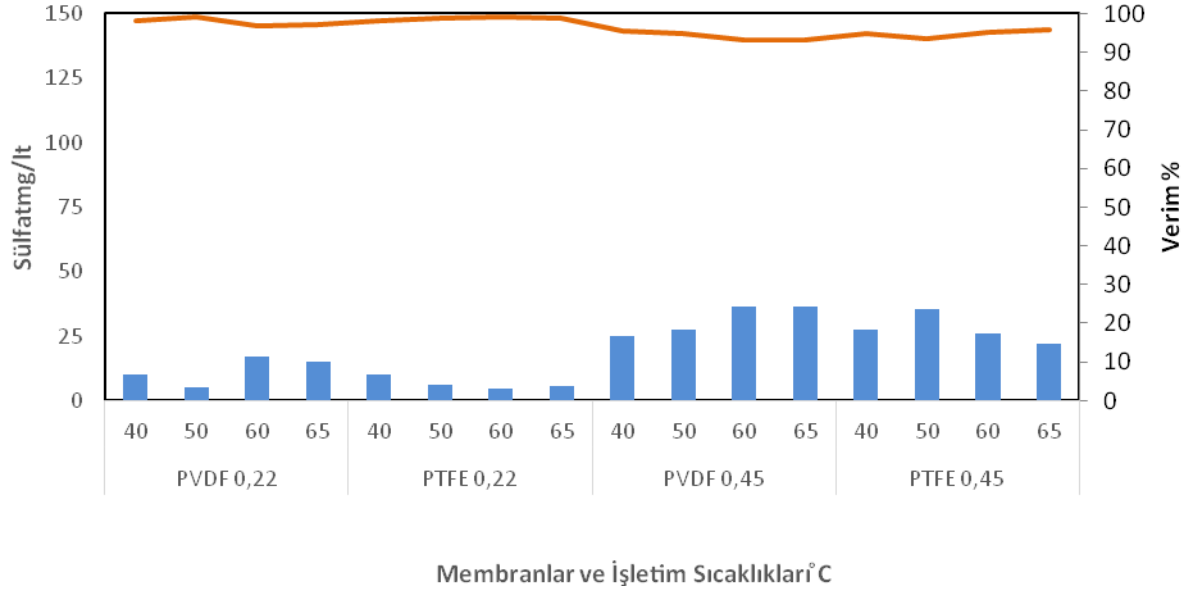
Sülfat Giderimi:

0,22 ve 0,45 μm PTFE ve PVDF membranları kullanılarak MD sistemiyle arıtılan karışım, bazık, asidik ve çıkış sularının sülfat giderimleri Şekil 4.14’de verilmiştir.



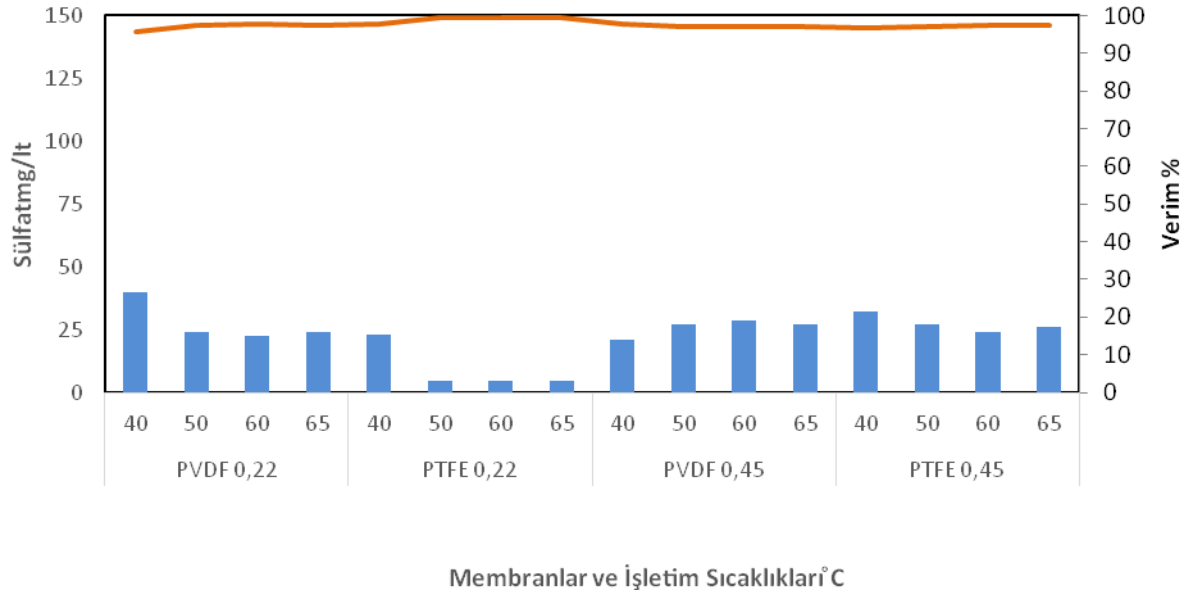
(a)

Şekil 4.14 MD arıtma sistemi sülfat değerleri a) karışım, b) bazık, c) asit, d) çıkış



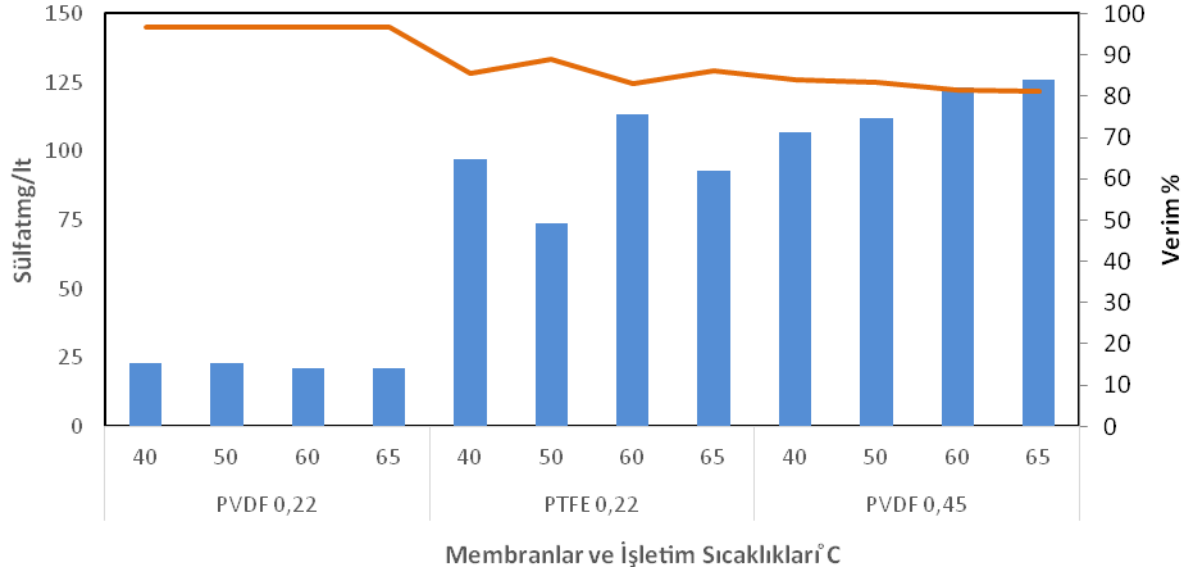
(b)

Şekil 4.14 MD arıtma sistemi sülfat değerleri a) karışım, b) bazık, c) asit, d) çıkış (devamı)



(c)

Şekil 4.14 MD arıtma sistemi sülfat değerleri a) karışım, b) bazık, c) asit, d) çıkış (devamı)



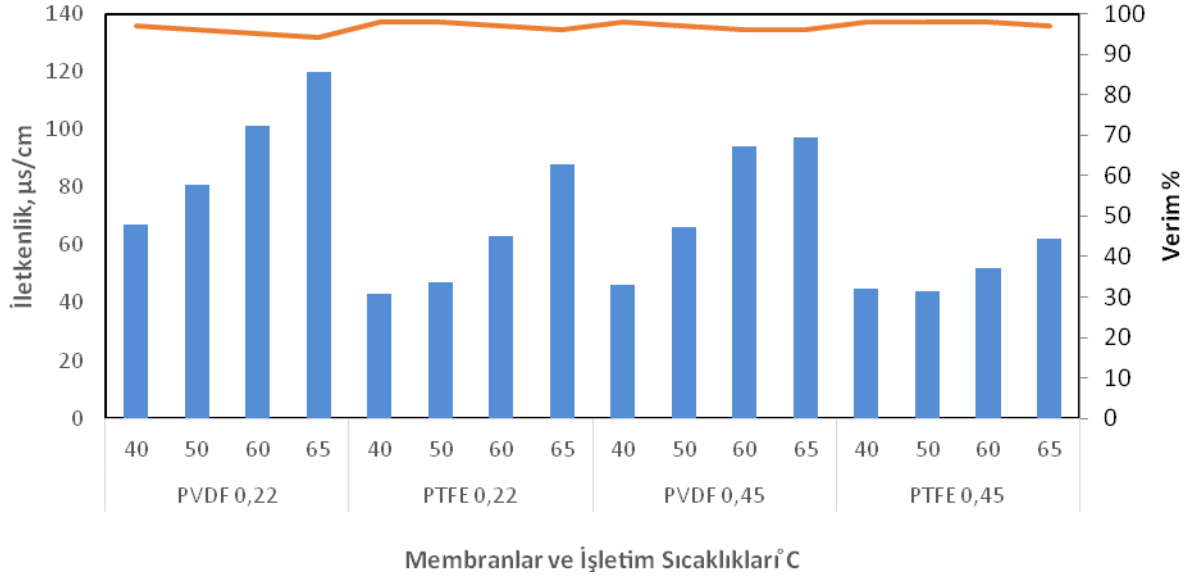
(d)

Şekil 4.14 MD arıtma sistemi sülfat değerleri a) karışım, b) bazık, c) asit, d) çıkış (devamı)

Sülfat giderim verimleri incelendiğinde karışım, bazık, asidik ve çıkış suyunda PTFE 0,22 membranı kullanıldığında %99'un üzerinde sülfat giderimi sağlandığı, çıkış suyu yüksek pH derecesine bağlı olarak verimin PVDF 0,22 membranı ile alınamadığı görülmüştür.

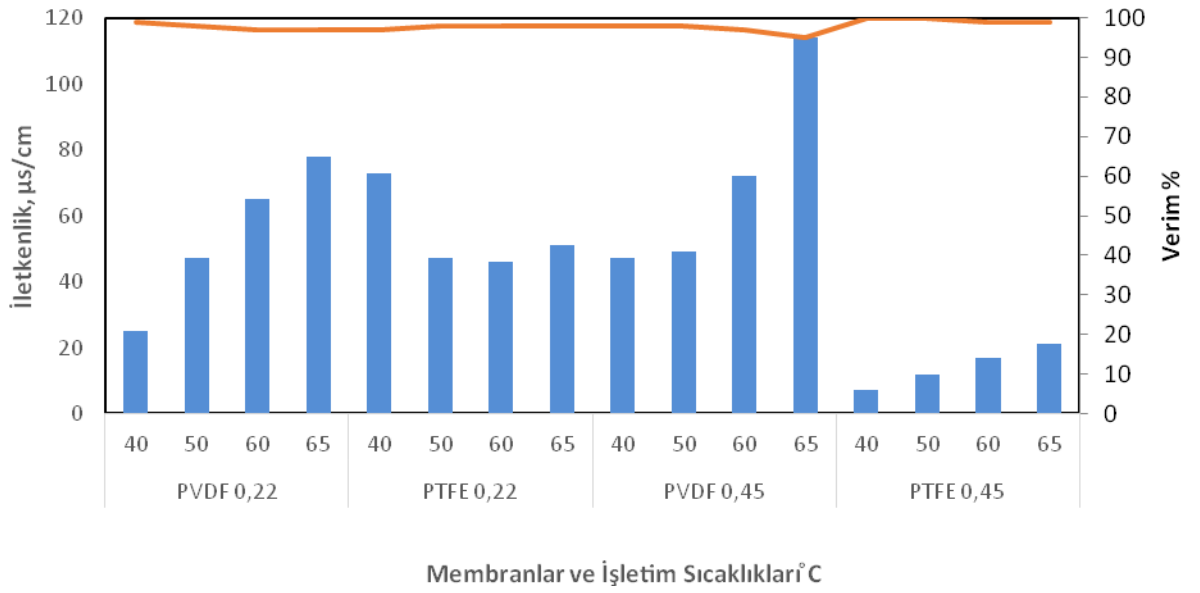
İletkenlik Giderimi:

0,22 ve 0,45 mikron PTFE ve PVDF membranları kullanılarak MD sistemiyle arıtılan karışım, bazık, asidik ve çıkış sularının iletkenlik giderimleri Şekil 4.15' de verilmiştir.



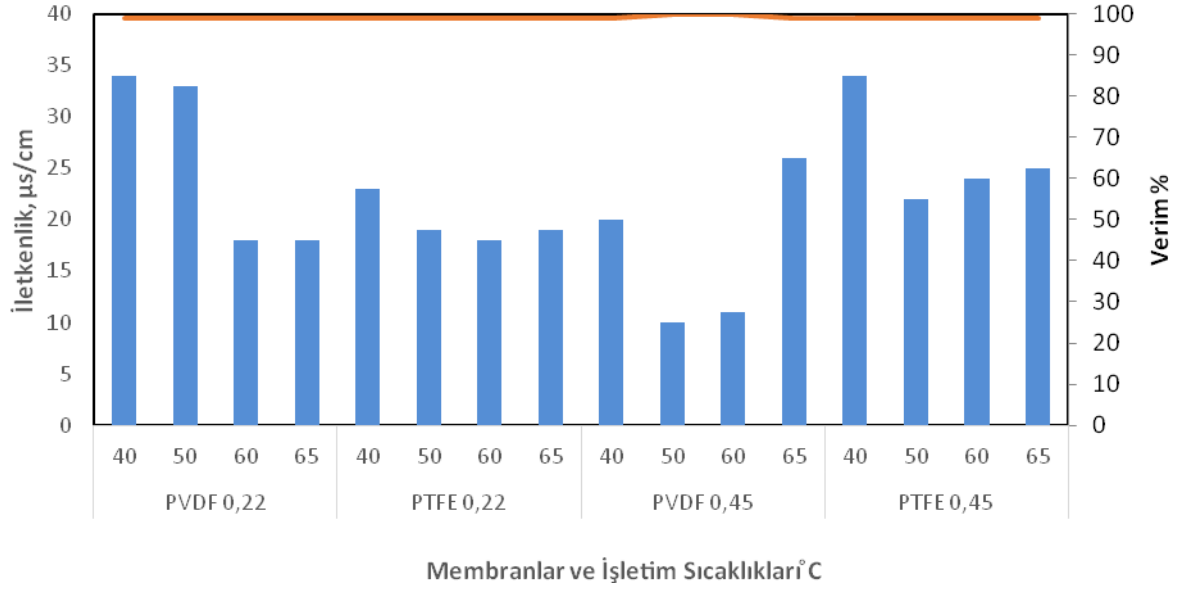
(a)

Şekil 4.15 MD arıtma sistemi ile iletkenlik değerleri a)karışım, b) bazık, c) asit, d)çıkış



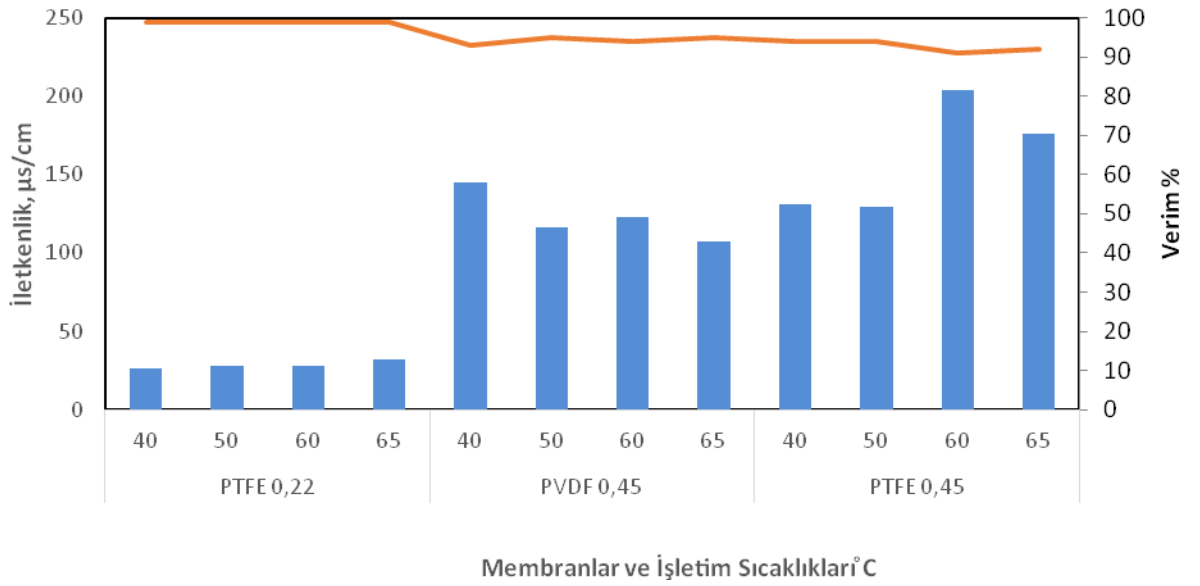
(b)

Şekil 4.15 MD arıtma sistemi ile iletkenlik değerleri a)karışım, b) bazık, c) asit, d)çıkış
(devamı)



(c)

Şekil 4.15 MD arıtma sistemi ile iletkenlik değerleri a)karışım, b) bazık, c) asit, d)çıkış (devamı)



(d)

Şekil 4.15 MD arıtma sistemi ile iletkenlik değerleri a)karışım, b) bazık, c) asit, d)çıkış (devamı)

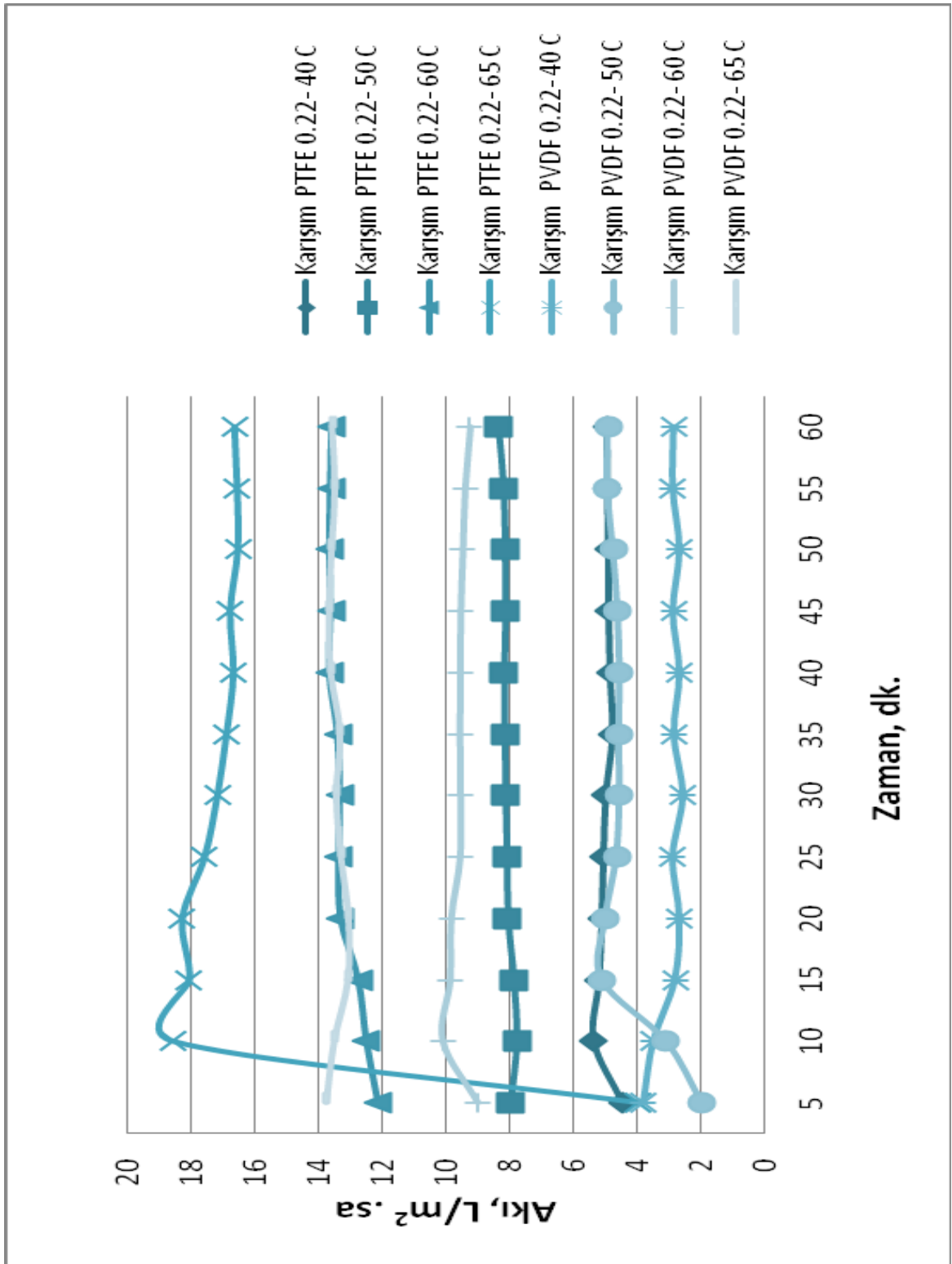
Atıksuların MD distilasyon sisteminde arıtılmasıyla iletkenlik değerleri kullanılan PVDF ve PTFE membranlarıyla karışım suda %97, bazık suda %99, asidik suda %99 ve çıkış

suyunda %98 verimlikte arıtılmış ve her iki membranın giderim verimleri yaklaşık olarak aynı değerleri sağlamıştır. Elde edilen çıkış suyu saf su iletkenlik değerine yakındır.

Akı Değerleri:

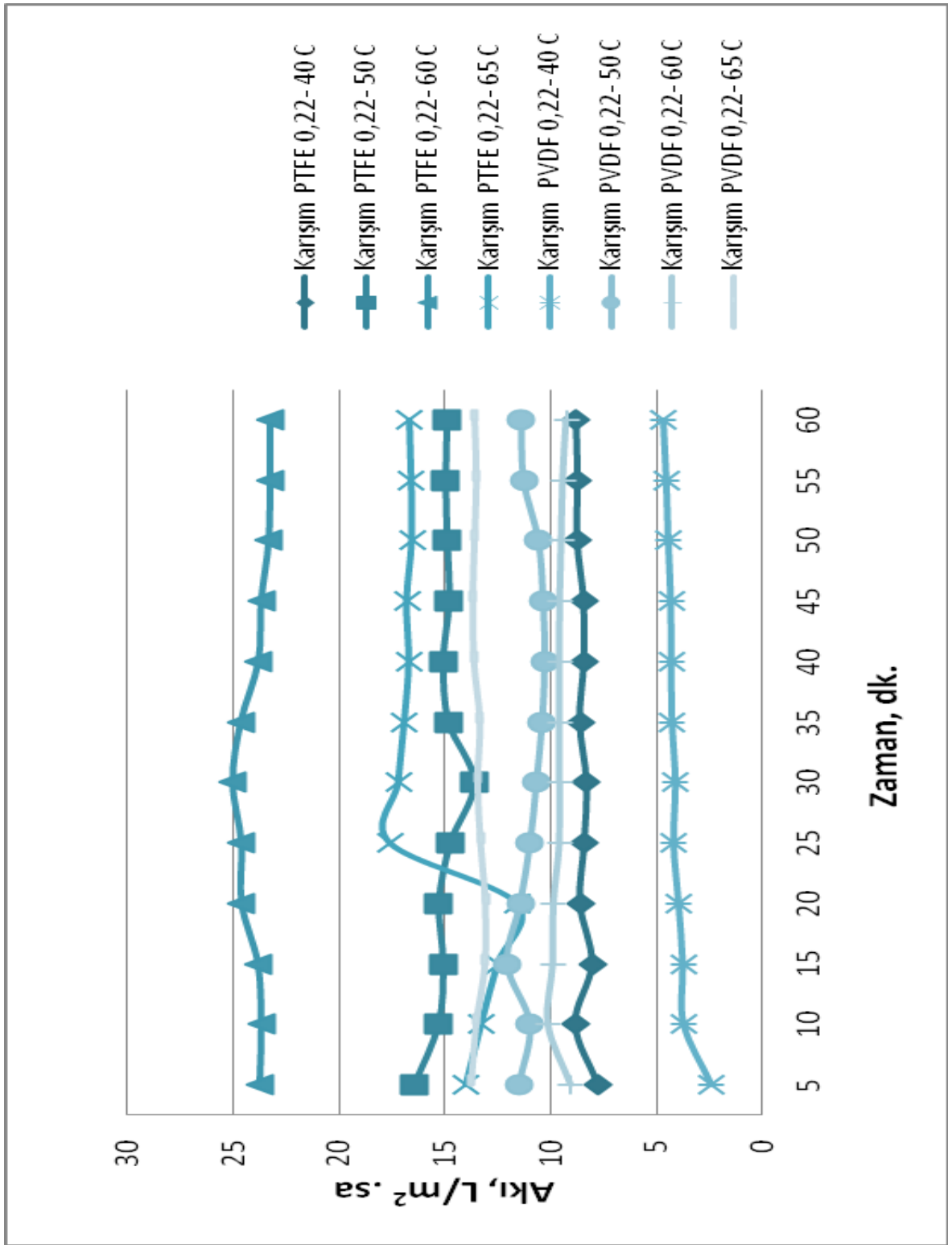
0,22 ve 0,45 mikron gözenek çapına sahip PVDF ve PTFE membranları 0,4 basınçta 4 farklı sıcaklıkta karışım, bazik, asidik ve çıkış atıksularının arıtılması sonucu elde edilen atıksu akı değerleri sırasıyla Şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19' da verilmiştir.

Akı değerlerini incelediğimizde su sıcaklıkları arttıkça akınında arttığı görülmüştür. PTFE membranının PVDF membranına daha yüksek akı değerleri sağladığı ve 0,45 mikron gözenek çapına sahip membranların 0,22 mikron gözenek çapına sahip membranlara göre daha yüksek akı değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bazik su pH değerinin 8,9 olması ve bu değerın membran distilasyon sistemine göre yüksek kabul edilmesi sonucunda PVDF membranının yüksek pH değerlerinden daha çok etkilenmesi nedeniyle PVDF 0.22 µm membranıyla çıkış suyunda akı alınamamıştır. Genel olarak baktığımızda ise PTFE membran akı değerlerinin PVDF membran akı değerlerine daha yüksek olduğu görülmektedir.



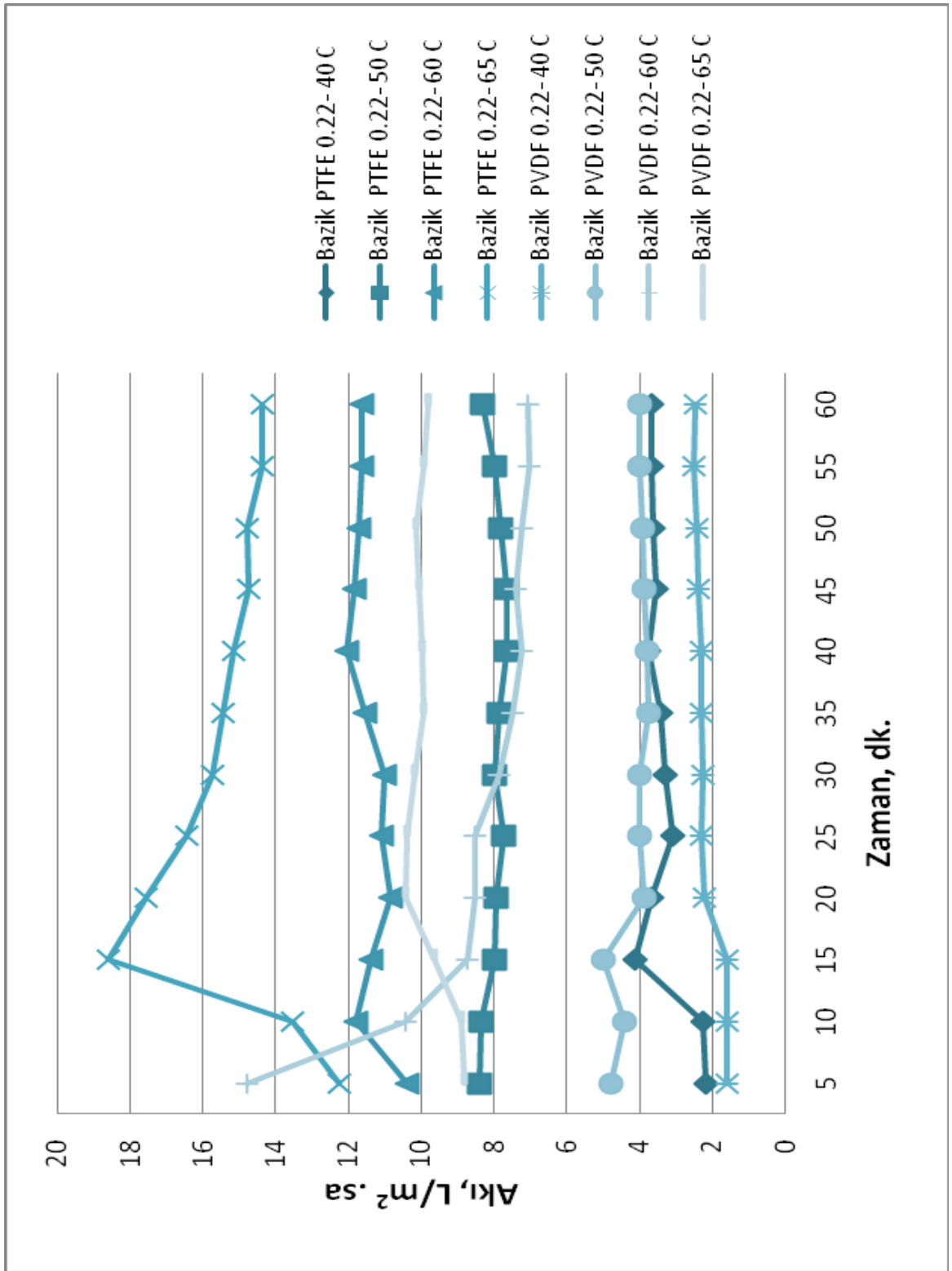
(a)

Şekil 4.16 Karışım atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45



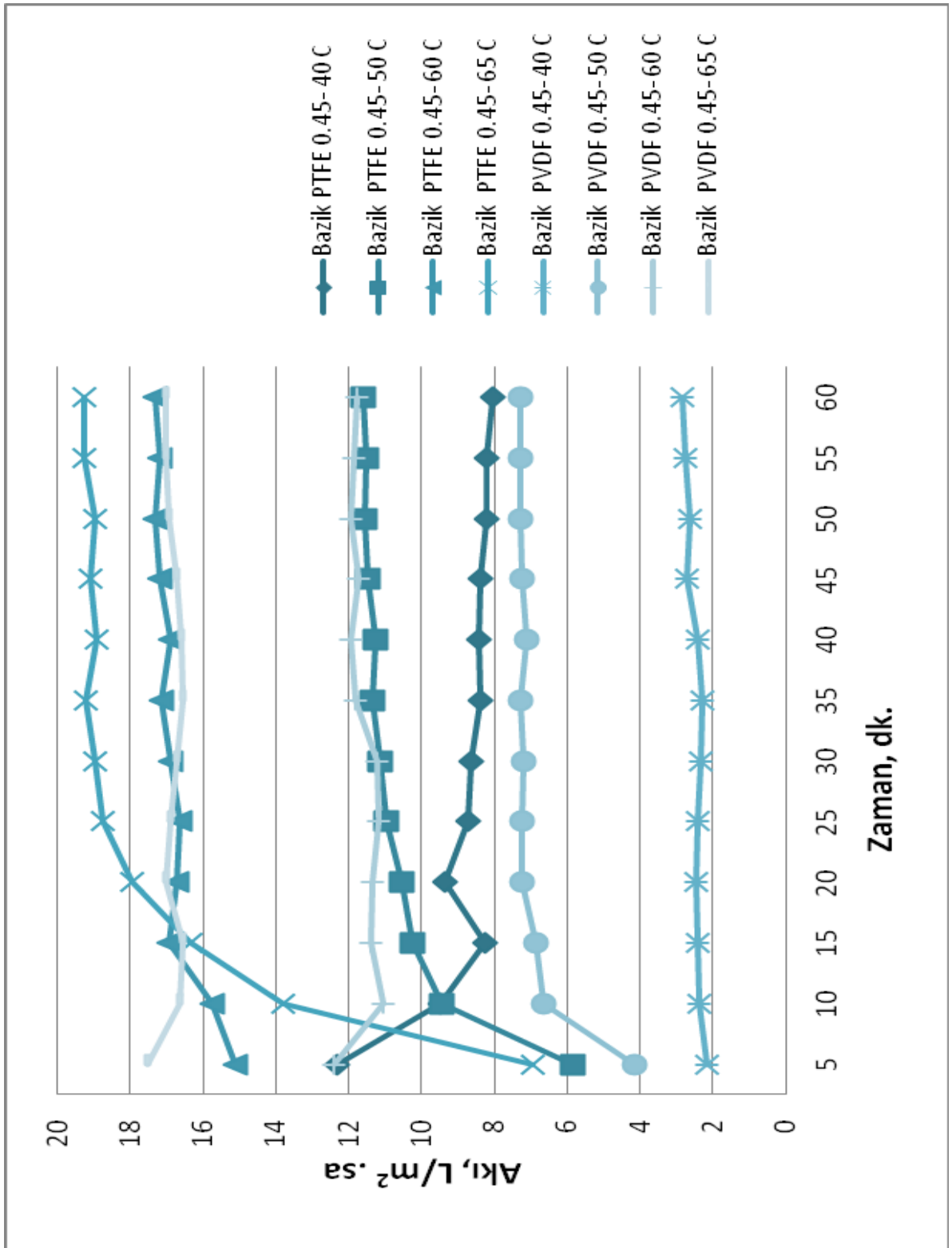
(b)

Şekil 4.16 Karışım atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45 (devamı)



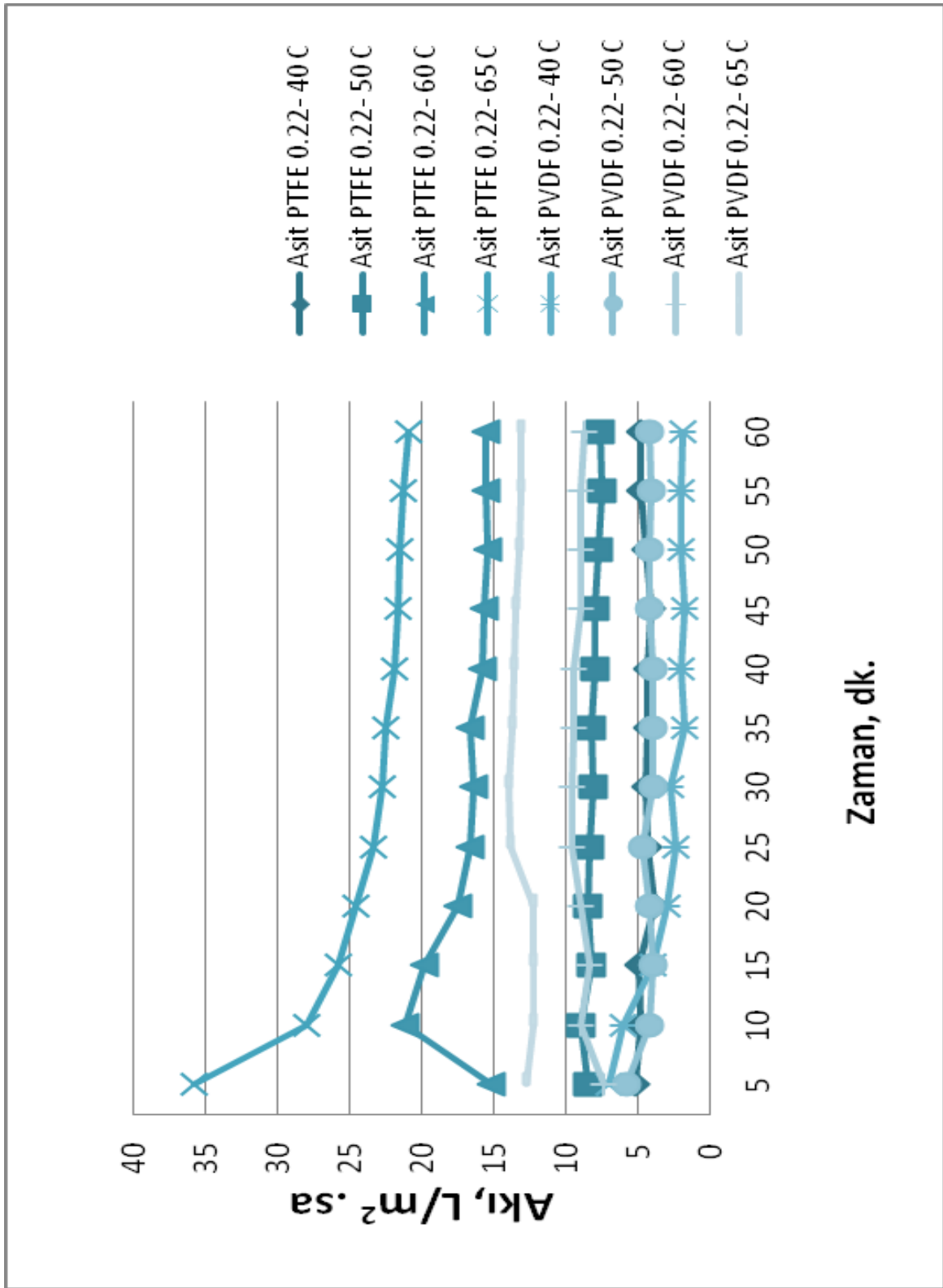
(a)

Şekil 4.17 Bazik atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45



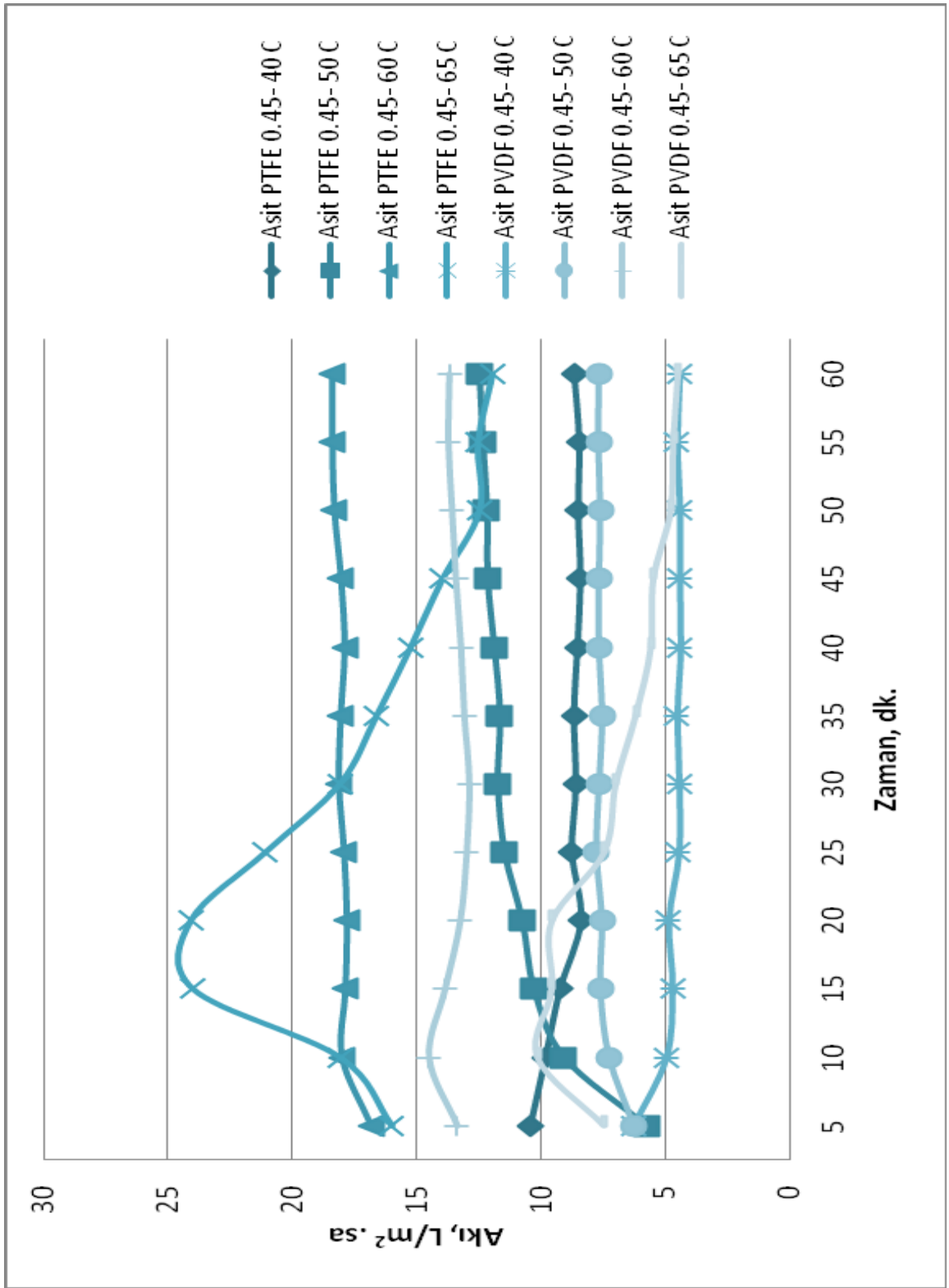
(b)

Şekil 4.17 Bazik atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45 (devamı)



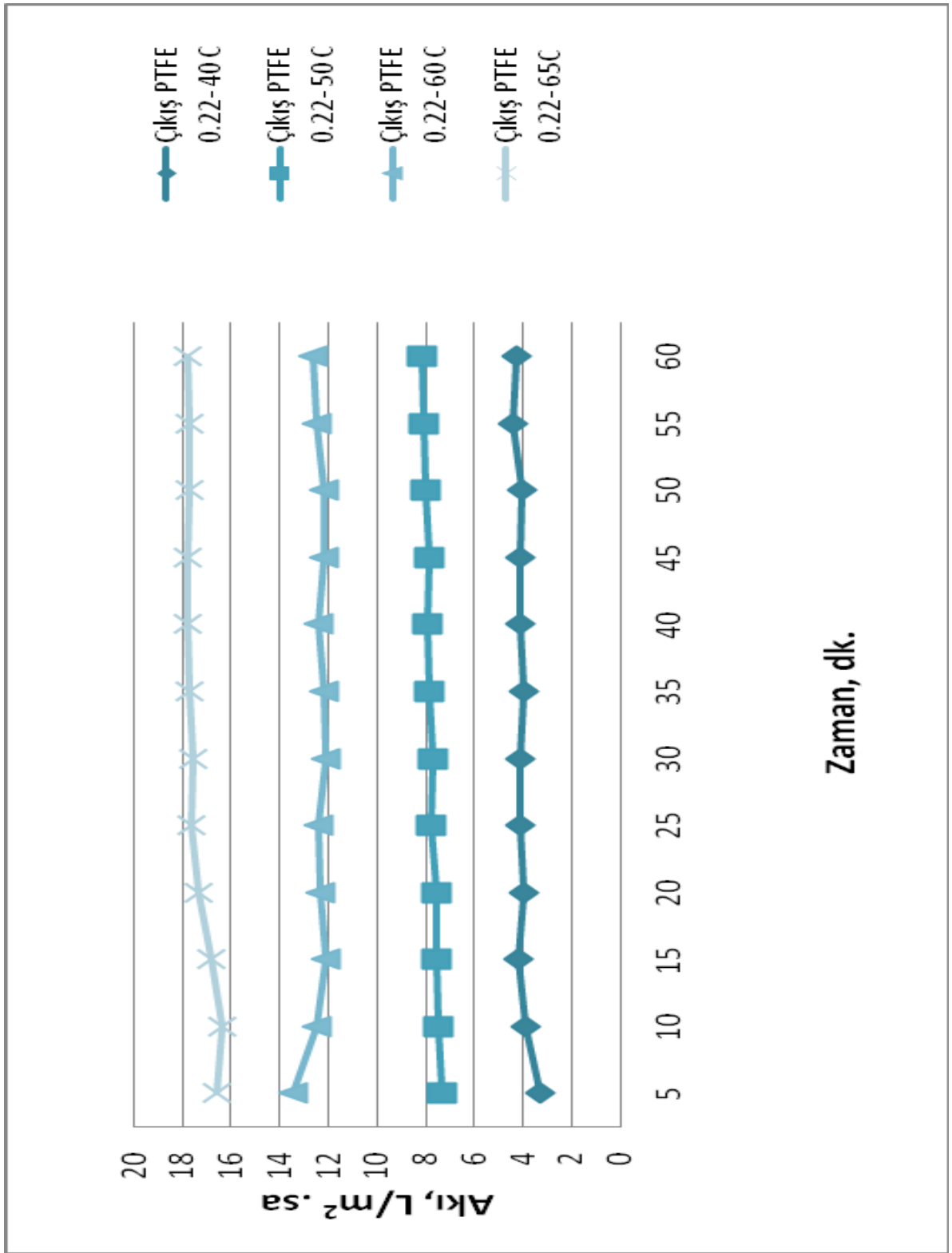
(a)

Şekil 4.18 Asit atiksuu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45



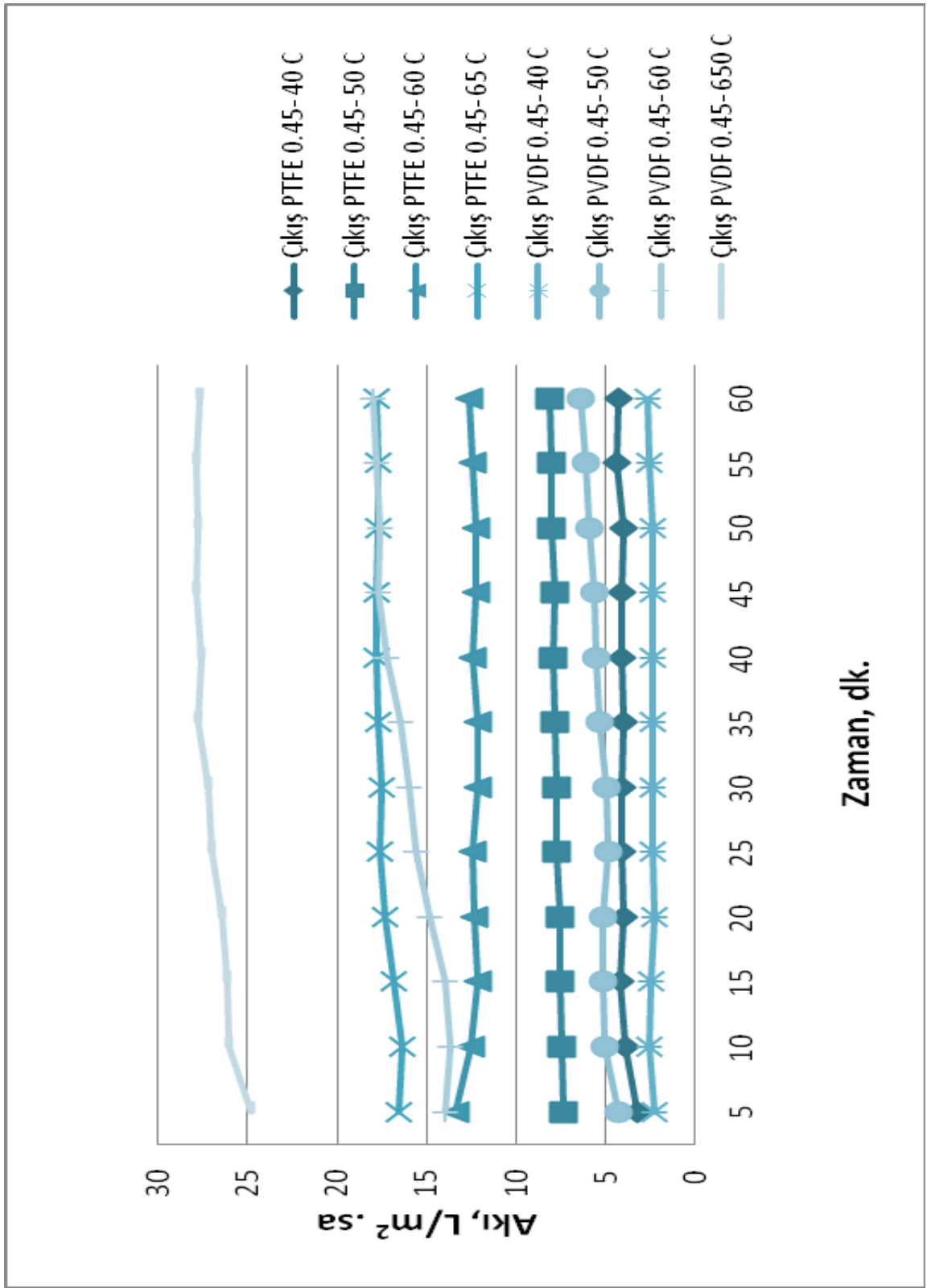
(b)

Şekil 4.18 Asit atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45 (devamı)



(a)

Şekil 4.19 Çıkış atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45



(b)

Şekil 4.19 Çıkış atıksuyu membran sistemleri akı değerleri a)PVDF 0,22 - PTFE 0,22 b) PVDF 0,45 - PTFE 0,45

Membran Distilasyonu Sisteminin İşletilebilmesi İçin Gerekli Güç Hesabı:

$$Q=m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Q: Güç miktarını

ΔT : Akışkanın başlangıç ve sistemden çıkış sıcaklık farkı (K)

C_p : Sabit basınçta ısı kapasitesi (kJ/kg.K)

m: Kütle (kg)

Isıtma sistemi için harcanan enerji:

Suyun sabit basınçta ısı kapasitesi (C_p) değeri $C_{p_{su}} = 4,2$ kJ/kgK Metal kaplama atık suyunun ortalama sıcaklığının 20°C (293 K), arıtılacak atıksu kapasitesi $10 \text{ m}^3/\text{gün}$ suyun sıcaklığını 20°C ' den 65°C 'ye (338) çıkarmak için gerekli güç;

$$Q = 10 \text{ m}^3/\text{gün} \cdot 1000 \text{ kg/ m}^3 \cdot \text{gün}/86400 \text{ sn} \cdot 4,2 \text{ kJ/kgK} \cdot 45$$
$$= 21,87 \text{ kJ/sn} = \text{kW}$$

Membran distilasyonu konsantresinde 10°C bir düşüş olduğu kabul edilerek su ısıtıcıda 55°C 'den (328 K) 65°C (338 K) çıkarmak için gerekli güç;

$$Q = 10 \text{ m}^3/\text{gün} \cdot 1000 \text{ kg/ m}^3 \cdot \text{gün}/86400 \text{ sn} \cdot 4,2 \text{ kJ/kgK} \cdot 10$$
$$= 4,86 \text{ kJ/sn} = \text{kW}$$

10 m^3 suyu 20°C 'den 65°C 'ye kadar ısıtmak için için gerekli olan toplam güç;

$$Q_t = 21,87 + 4,86 = 26,73 \text{ kJ/s} = \text{kW}'\text{dır.}$$

Soğutma sistemi için harcanan enerji:

Suyun sabit basınçta ısı kapasitesi (C_p) değeri $C_{p_{su}} = 4,2$ kJ/kgK Soğutma suyu ort. sıcaklığı 20°C (293 K), kullanılacak soğutma suyu kapasitesi $2,5 \text{ m}^3/\text{gün}$ suyun sıcaklığını 20°C ' den 10°C 'ye (283 K) düşürmek için gerekli güç;

$$Q = 2,5 \text{ m}^3/\text{gün} \cdot 1000 \text{ kg/ m}^3 \cdot \text{gün}/86400 \text{ sn} \cdot 4,2 \text{ kJ/kgK} \cdot 10$$
$$= 1,22 \text{ kJ/sn} = \text{kW}$$

4.4 Değerlendirme

Dolap kulplarının kaplandığı metal kaplama sanayinde alınan atıksuların fiziksel ve fizikokimyasal arıtılabilirliği konusunda çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada membran distilasyonu, Na₂SO₃ ilavesi öncesi ve sonrasında nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları kullanılmıştır. Membran distilasyonu prosesi sıcak akımında 40 °C, 50 °C, 60 °C ve 65 °C ve soğuk su akımı ise 10 °C sıcaklıkta işletilmiştir. Nanofiltrasyon ve ters osmoz membranı ise basınç altında işletilmiştir. Arıtma sonrası KOİ, iletkenlik, sülfat, nikel ve bakır parametreleri analiz edilmiştir.

4.4.1 Membran ve kimyasal arıtma sistemi – fizikokimyasal arıtma

Nanofiltrasyon ve ters ozmos membran prosesleri ile doğrudan atıksuların arıtılabilirliği çalışılmıştır. Çıkış, karışım, bazik atıksuların pH değerlerinin membranlar için uygun olmasının yanında, düşük pH değerlerine sahip asit atıksuyu pH değeri 7,6 seviyesine getirildikten sonra membranlarla arıtılabilmektedir. Asidik suyun pH değeri 7,6'ya yükseltilerek düşük pH değerine göre daha yüksek bakır giderim verimi elde edilmiştir. Nikel gideriminde ise en iyi verim bazik suda elde edilmiştir. Özellikle nikel gideriminde pH'ın etkisi çok önemlidir. Nikel asidik sularda çok iyi çözünmektedir. pH yükselmeye başladığında ise nikel çökmeye başlamakta ve atıksudan uzaklaştırılabilmektedir.

XLE ters osmoz membranı ile NF90 nanofiltrasyon membranından daha iyi verim elde edilmiştir (Çizelge 4.2). Akı değerlerine bakıldığında ise bu durumun tam tersi yani en iyi akının sırasıyla NF90 ve XLE membranı ile elde edildiği görülmüştür.

Membran proseslerle doğrudan metal gideriminin pek verimli olmadığı görülmüş ve metal-sülfür bileşimlerinin daha iyi giderileceği dikkate alınarak Na₂SO₃ ilavesi sonrasında membran prosesler kullanılmıştır. Böylece fizikokimyasal arıtma gerçekleştirilmiş ve arıtma verimi artmıştır (Çizelge 4.2).

Sürücü kuvvet olarak basınç farkının kullanıldığı nanofiltrasyon membranı NF90, ters osmoz membranı XLE membranları ile bakır giderim verimi en fazla %88'e ulaşmış ve çoğunlukla ise %50 ve daha düşük bir giderme verimi elde edilmiştir. Nikel gideriminde de bazik suda %100 giderim sağlanmıştır. Fizikokimyasal arıtma sonucunda ise bazik atıksuda bakır giderme veriminin %98 ve nikel gideriminin de %100 olduğu

görülmektedir. pH'ın da etkisi ile karışım, çıkış ve asitli sularda giderme verimleri daha düşük değerlerde olmuştur. Asit suyun sadece membranla arıtım sonucu nikel %74, bakır %88 giderilirken, belirlenen fizikokimyasal arıtım ile %100 nikel ve %92 bakır giderimi sağlanmıştır. Bazik suyun membranla arıtım sonucu bakır %74 ve nikel %100 arıtılırken, fizikokimyasal arıtım ile bakır da %100 giderilmiştir. Karışım ve çıkış suyunda da %99'un üzerinde nikel giderimi sağlanırken sırasıyla %83 ve %77 bakır giderimi sağlanarak fizikokimyasal arıtma ile daha yüksek verim elde edilmiştir. Karışım ve çıkış sularında yukarıda belirtildiği gibi asidik ve bazik suların karışması ve kompleks bileşiklerin oluşması söz konusu olduğundan giderim verimleri bazik ve asidik suya göre daha düşük olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar ayırık akımlarla atıksuların arıtılmasının daha verimli olabileceğini göstermektedir.

Sadece membran ile arıtma sonucu sülfat, KOİ ve iletkenlik giderime verimleri %75 ve daha düşük bir oranda iken fizikokimyasal arıtma sonrası %80'lere kadar bir giderme verimi görülmüştür. Çizelge 2.13' te de görüldüğü üzere sülfat deşarj limiti 1700 mg/L' dir. Fizikokimyasal Na_2SO_3 + XLE arıtma işlemleri sonucunda da asidik suda 230 mg/L (%59), bazik suda 84 mg/L (%57), karışım suyunda 76 mg/L (%78) ve çıkış suyunda 210 mg/L (%47) sülfat ölçülmüştür. Bu değerler deşarj standardının oldukça altındadır.

Ham atıksuların KOİ konsantrasyonları Çizelge 2.13'de görülen deşarj standartlarını sağlamaktadır. Arıtım sonucu konsantrasyon değerleri daha da azaltılmıştır.

Çizelge 4.2 Fizikokimyasal arıtma verimleri sonuçları

Atıksu	Arıtma Yöntemi	İletkenlik Verim %	Sülfat Verim %	KOİ Verim %	Bakır Verim %	Nikel Verim %
ASİT	NF90	41	38	17	62	60
	XLE	44	41	39	88	74
	Na ₂ SO ₃ + NF90	38	50	50	92	100
	Na ₂ SO ₃ + XLE	46	59	55	90	100
BAZİK	NF90	69	61	67	69	100
	XLE	74	64	68	74	100
	Na ₂ SO ₃ + NF90	3	55	77	98	100
	Na ₂ SO ₃ + XLE	55	57	80	98	100
KARIŞIM	NF90	16	22	29	43	40
	XLE	21	56	34	44	50
	Na ₂ SO ₃ + NF90	65	76	74	82	99
	Na ₂ SO ₃ + XLE	79	78	75	83	87
ÇIKIŞ	NF90	9	33	25	31	27
	XLE	11	41	28	38	30
	Na ₂ SO ₃ + NF90	14	42	64	75	100
	Na ₂ SO ₃ + XLE	16	47	66	77	90

Sonuç olarak membran proseslerin öncesinde ön arıtma olmaksızın kullanılması ile giderim verimlerinin kimyasal ilave edilmesi ile elde edilen verimlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Fizikokimyasal arıtma ile Çizelge 2.13’de görülen deşarj standartları sağlanmıştır.

4.4.2 Membran Distilasyon Arıtma Sistemi

Dolap kulplarının kaplandığı metal kaplama sanayinde alınan atıksuların sıcaklık sürücü kuvveti ile çalışan membran distilasyonu prosesi ile arıtılabilirliği çalışılmıştır. 0.45 µm ve 0.22 µm gözenek çaplı PTFE ve PVDF membranları 4 farklı giriş sıcaklık değerinde işletilmiştir. Membran distilasyonu ile arıtma sonuçları Çizelge 4.3, 4.4, 4.5, 4.6’ da görülmektedir.

Çizelgelerden görüldüğü üzere basınçlı membranlar ile kimyasal ilaveli basınçlı membranla arıtma verimlerinden daha yüksek verimler membran distilasyonu prosesi ile elde edilmiştir. Düşük kirletici içeriğine sahip bir süzüntü elde edilmiştir. Bu süzüntünün yeniden kullanımı da mümkün olabilmektedir. Elde edilen bu suyun tekrar üretimde kullanılması ile su kullanım miktarları da azaltılabilir.

Atıksuların PVDF ve PTFE membranlarıyla arıtımı sonucu yüksek giderim verimleri elde edilmiş ve tüm parametreler deşarj limitlerinin altında kalmıştır. Metal gideriminde PTFE membran verimlerinin PVDF membranına göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çıkış suyu pH derecesi 8,9 olduğundan ve bu pH derecesi MD membran sistemi için çok yüksek olduğu ve membranların deformasyonuna neden olduğu için PVDF 0.22 µm membranında akı elde edilememiştir. Asidik suyun ise pH derecesi 2,5 olduğundan ve metallerin asidik sularda çok iyi çözünmesinden dolayı, asidik suyun bakır miktarının düşük olmasına rağmen bakır miktarı Çizelge 2.13’deki deşarj limit değerlerin altına indirilmiş ancak yüksek giderim verimi sağlanamamıştır. Karışım ve çıkış suyunda basınçlı membran proseslerine göre membran distilasyonu prosesi ile daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Özellikle PTFE membranı ile %100 bakır ve nikel giderim verimleri sağlanmıştır.

Çizelge 4.3 Membran distilasyonu prosesi asitli suyun arıtımı

Atıksu	Membran	Sıcaklık °C	İletkenlik Verim %	Sülfat Verim %	KOİ Verim %	Bakır Verim %	Nikel Verim %
ASİT	PVDF 0,22 µm	40	99	96	66	54	100
		50	99	98	70	62	100
		60	99	98	62	72	100
		65	99	98	70	64	100
	PTFE 0,22 µm	40	99	98	70	52	100
		50	99	100	68	30	100
		60	99	100	71	40	100
		65	99	100	71	44	100
	PVDF 0,45 µm	40	99	98	69	46	100
		50	100	97	73	54	99
		60	100	97	60	52	99
		65	92	97	44	54	99
	PTFE 0,45 µm	40	90	89	47	10	89
		50	94	92	62	26	92
		60	93	92	68	26	91
		65	69	93	61	20	90

Çizelge 4.4 Membran distilasyonu prosesi karışım suyu arıtımı

Atıksu	Membran	Sıcaklık °C	İletkenlik Verim %	Sülfat Verim %	KOİ Verim %	Bakır Verim %	Nikel Verim %
KARIŞIM	PVDF 0,22 µm	40	97	99	80	94	100
		50	96	99	75	95	100
		60	95	99	83	95	100
		65	94	99	81	95	100
	PTFE 0,22 µm	40	98	99	84	100	100
		50	98	99	79	100	100
		60	97	99	83	100	100
		65	96	99	81	100	100
	PVDF 0,45 µm	40	98	99	80	92	100
		50	97	98	80	94	100
		60	96	97	81	94	100
		65	96	99	80	95	100
	PTFE 0,45 µm	40	98	99	80	100	100
		50	98	99	80	100	100
		60	98	99	79	100	100
		65	97	99	81	100	100

Çizelge 4.5 Membran distilasyonu prosesi bazik suyun arıtımı

Atıksu	Membran	Sıcaklık °C	İletkenlik Verim %	Sülfat Verim %	KOİ Verim %	Bakır Verim %	Nikel Verim %
BAZİK	PVDF 0,22 µm	40	99	98	76	97	100
		50	99	99	88	99	100
		60	98	97	87	98	100
		65	98	97	86	98	100
	PTFE 0,22 µm	40	98	98	82	98	100
		50	99	99	87	99	100
		60	99	99	87	100	100
		65	98	99	87	100	100
	PVDF 0,45 µm	40	99	95	80	86	100
		50	99	95	82	90	100
		60	98	93	82	86	100
		65	97	93	83	89	100
	PTFE 0,45 µm	40	100	95	82	90	100
		50	100	93	84	87	100
		60	99	95	81	92	100
		65	99	96	82	93	100

Çizelge 4.6 Membran distilasyonu prosesi çıkış suyun arıtımı

Atıksu	Membran	Sıcaklık °C	İletkenlik Verim %	Sülfat Verim %	KOİ Verim %	Bakır Verim %	Nikel Verim %
ÇIKIŞ	PTFE 0,22 µm	40	99	97	61	98	100
		50	99	97	60	98	100
		60	99	97	57	98	100
		65	99	97	53	98	100
	PVDF 0,45 µm	40	93	86	53	96	100
		50	95	89	52	100	100
		60	94	83	48	100	100
		65	95	86	50	100	100
	PTFE 0,45 µm	40	94	84	61	98	100
		50	94	83	60	100	100
		60	91	82	58	100	100
		65	92	81	57	100	100

Ayrıca MD sistemiyle nikel gideriminin bakır giderimine göre daha iyi olduğu nikelin hemen hemen tüm membranlarla ve tüm sıcaklıklarda %100 giderildiği, bakırın ise bazik sudaki yüksek konsantrasyonuna bağlı olarak PVDF 0.45 µm ve PTFE 0.45 µm membranıyla deşarj limit değerlerin üzerinde kalmasına rağmen, diğer membran ve sıcaklıklarda limit değerlerin altında kaldığı ve yaklaşık olarak %100 arıtıldığı görülmüştür.

İletkenlik değerleri incelendiğinde çıkış suyunun yüksek pH derecesinde PTFE membranın PVDF membranına göre daha hassas olması nedeniyle PVDF membran akı değeri çıkış suyunda PTFE membranında daha fazlayken, karışım, asidik ve bazik atıksularında PTFE membran akı değerleri PVDF membranına göre daha yüksektir.

0.22 µm membran giderim verimlerinin 0.45 µm membran giderim verimlerine göre daha yüksek olduğu görülürken, arıtma sistemi sıcaklığı arttıkça akı değerlerinin de arttığı görülmüştür. Klasik membran arıtma sistemlerinin aksine MD sistemlerinde zamanla akıda önemli bir azalma gözlenmemiştir.

Membran distilasyon prosesi ile arıtım sonucu KOİ, sülfat, metal ve iletkenlik değerleri düşük değerlere ulaşmış ve üretilen süzüntü suyu sistemde tekrar kullanılabilir kalitededir. Bu çalışma sonuçları ile membran distilasyonu prosesinin metal kaplama sektöründe alternatif bir arıtma prosesi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İstanbul Anadolu Yakasında bulunan dolap kulplarının kaplandığı metal kaplama sanayine ait fabrika atıksularının fiziksel ve fizikokimyasal prosesler ile arıtılabilirliği bu çalışma kapsamında araştırılmıştır. Çalışmada sıcaklık sürücü kuvveti ile çalışan membran distilasyonu prosesi, Na_2SO_3 ilavesi öncesinde ve sonrasında basınç sürücü kuvveti ile çalışan nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları kullanılmıştır. KOİ, sülfat, iletkenlik, bakır ve nikel parametreleri ile proseslerin arıtma verimleri belirlenmiştir. Membran distilasyonu prosesinde sıcak akımında 40 °C, 50 °C, 60 °C ve 65 °C ve soğuk su akımı ise 10 °C sıcaklık değerleri kullanılmıştır. Çalışma ile elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- Metal kaplama fabrikasından proseslerden, proses sularının karışımı ve fabrikada mevcut arıtma tesisi çıkışından olmak üzere 4 farklı ham atıksu temin edilmiştir. Bu hamsular asidik, bazik, karışım ve arıtma tesisi çıkış suyudur. Üretim proseslerine bağlı olarak farklı karakterde atıksular olduğu belirlenmiştir.
- Hamsuların doğrudan NF90 ve XLE membranından süzülmesi ile en yüksek giderim verimleri bazik atıksuda elde edilmiştir. Bazik atıksuda iletkenlik, sülfat, KOİ, bakır ve nikel için giderim verimleri sırasıyla %74, %64, %68, % 74 ve %100 olarak belirlenmiştir. Bu değerler bakır konsantrasyonun SKKY deşarj standardından yüksek olduğunu göstermektedir.
- Asitli atıksuyun pH değerinin 7.6'ya çıkarılması ile membranlardan akı ve giderim verimlerinde artış görülmüştür.

- Proseslerden kaynaklanan asidik ve bazik atıksuların doğrudan NF90 ve XLE membranı ile arıtımı sonucu elde edilen giderim verimleri karışım ve arıtma tesisi çıkış sularından daha fazla olmuştur.
- Na_2SO_3 ilavesi ile NF90 ve XLE membranlarının giderim verimlerinde artış görülmüştür. Bu artış dört farklı atıksuda da görülmüştür. Bakır ve nikel giderim verimleri sırasıyla %90 ve %99'un üzerinde gerçekleşmiştir. İletkenlik, sülfat ve KOİ giderimlerinde de artış olmuştur.
- Na_2SO_3 ilavesi sonrası asidik atıksuyun pH'ının artırılması sonrası NF90 ve XLE ile arıtımı sonucu SKKY'de belirtilen bakır deşarj standartlarının sağlandığı belirlenmiştir. Diğer atıksularda ise bu deşarj standardı sağlanamamıştır. Nikel için ise tüm atıksularda deşarj standardı sağlanmıştır.
- Na_2SO_3 ilavesi sonrası membranların akı değerlerinin de artışı görülmüştür. Na_2SO_3 ilavesi sonrası çökelme olması bu artışın sebebi olarak düşünülmektedir.
- Membran distilasyonu çalışması 0.22 μm ve 0.45 μm çaplı PTFE ve PVDF membranları ile gerçekleştirilmiştir. 0.22 μm gözenek çaplı PTFE membranı ile en yüksek giderme verimleri elde edilmiştir.
- Genellikle 0.22 μm gözenek çaplı PTFE membranı çıkış sularındaki bakır konsantrasyonlarının SKKY deşarj standardından daha düşük olduğu görülmüştür.
- Nikel için SKKY deşarj standardı 0.22 μm ve 0.45 μm çaplı PTFE ve PVDF membranları ile sağlanmıştır.
- Membran distilasyonu prosesi ile NF90 ve XLE membranlarından daha yüksek giderim verimi sağlanmıştır.
- Membran distilasyonu prosesi ile NF90 ve XLE membranlarından daha düşük akı değerleri elde edilmiştir.
- Klasik membran arıtma proseslerin aksine membran distilasyonu prosesinde zamanla akıda azalma görülmemiştir. Bunun sebebi olarak membran distilasyonu proseslerinin düşük kirlenme potansiyeline sahip olması düşünülmektedir.

- Membran distilasyonu membranları genellikle $3 \leq \text{pH} \leq 7$ aralığında iyi giderim verimi sağlamaktadır. Bu sebeple, PVDF membran ile pH değeri yüksek atıksularda verim elde edilememiş ve atıksuların pH değerleri yaklaşık 7 olacak şekilde düşürülmüştür.
- Bu çalışma sonuçları membran distilasyonu prosesi ile nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi membranlardan daha iyi kalitede süzüntü elde edilebileceği görülmüştür. Fakat, sağlıklı bir değerlendirme yapabilmek için membran distilasyonu prosesinin daha uzun süreli ve pilot tesis çalışmalarına da ihtiyaç bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Wang Q., (2010). "Removal Of Heavy Metal Ions From Wastewaters: A Review", Journal Of Environmental Management 92 (2011) 407e418.
- [2] Chang C.C., (2011). "Development Of A Three-Stage System For The Treatment And Reclamation Of Wastewater Containing Nano-Scale Particles", Desalination 284 (2012) 182–190.
- [3] Yiğit S., (2008). Nikel-Siyanür Metal Kaplama İşlemi Durulama Banyo Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı, Yüksek Lisans Tez Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [4] Bali U., (2013). Metal Kaplama Endüstrisi, Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi.
- [5] Uzun Parlak N., (2008). Metal Kaplama Prosesi Durulama Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtımı, Yüksek Lisans Tez Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [6] Sönmez S., (2006). Metal Kaplama Sanayi Atık Sularından Perlit Minerali İle Toplam Krom Gideriminin İncelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- [7] Camcı S., (2010). "Copper, Chromium And Nickel Removal From Metal Plating Wastewater", Desalination 269 (2011) 214–222.
- [8] Büyükgüngör H., (2009). Siyanür Gideriminde İleri Arıtım Yöntemleri, V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü SAMSUN
- [9] Adiga M., (2001). "A Pilot Study On A Membrane Process For The Treatment And Recycling Of Spent Final Rinse Water From Electroless Plating", Separation And Purification Technology 29 (2002) 41–51
- [10] Yılmaz S., (2008) Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksdasyonu Le Arıtımı, Yüksek Lisans Tez Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- [11] Eminoğlu S., "Metal Kaplama Galvanizasyon. T.C. Çevre Ve Orman Bakanlığı" <https://www.csb.gov.tr/dosyalar/images/file/metalgalvaniz2.pdf>, 02 Haziran 2013.
- [12] Ariffin S. K., (2006). "Heavy Metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu And Cr(III)) Removal From Water İn Malaysia: Post Treatment By High Quality Limestone", Sience Direct Bioresource Technology 99 (2008) 1578–1583.
- [13] Feng Y., (2010). "Advanced Treatment Of Wastewater From An İron And Steel Enterprise By A Constructed Wetland/ULrafiLration/Reverse Osmosis Process", Desalination 269 (2011) 41–49.
- [14] Liang J.Y., (2012). "Hydrothermal Sulfidation And Floatation Treatment Of Heavy-Metal-Containing Sludge For Recovery And Stabilization", Journal Of Hazardous Materials 217– 218 (2012) 307– 314.
- [15] Kwak Y. S., (2012). "Hyperbranched Poly(Amidoamine)/Polysulfone Composite Membranes For Cd(II) Removal From Water", Journal Of Membrane Science.
- [16] Öztürk M., "Ağır metallerin Çöktürerek Bertarafı" www.mozturk.net, 20 Mart 2009.
- [17] Lens P.N.L., (2008). "Selective Precipitation Of Cu From Zn in a PS Controlled Continuously Stirred Tank Reactor", Journal Of Hazardous Materials 165 (2009) 256–265.
- [18] T.C. Çevre Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Mevbank, 30 Ekim 2012
- [19] Açı G., (2011), Sızıntı Sularının Membran Proseslerle Arıtılabilirliği: Odayeri Örneği Tez Çalışması, Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, T.C. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] Abdelwahaba O., (2012). "Removal Of Zinc İons From Aqueous Solution Using a Cation Exchange Resin", Chemical Engineering Research And Design.
- [21] Pablo D. J., (2012). "Chromium Recovery From Exhausted Baths Generated in Plating Processes And İts Reuse in The Tanning Industry", Journal of Hazardous Materials 209– 210 (2012) 343– 347.
- [22] Filmtec Membran, Membran Characteristic, <http://www.dowwaterandprocess.com/en/products/f/filmtec>, 08 Nisan 2013.
- [23] Wang S., (2007). "Experimental Study on Treatment of Electroplating Wastewater by Nanofiltration", Journal of Membrane Science 305 (2007) 185–195.
- [24] Gao C., (2012). "Facile Modification of Polypropylene Hollow Fiber Microfiltration Embranes for Nanofiltration", Desalination 298 (2012) 49–58.
- [25] Wua X., (2012). "Treatment of Wastewater Containing EDTA-Cu(II) Using the Combined Process of Interior Microelectrolysis and Fenton Oxidation–Coagulation", Separation and Purification Technology 89 (2012) 117–124.

- [26] Chen C., (1996). "Pilot Scale Membrane Separation of Electroplating Waste Water by Reverse Osmosis", *Journal of Membrane Science* 123 (1997) 235-242.
- [27] Ahmad A. L., (2009). "A Study on Acid Reclamation and Copper Recovery Using Low Pressure Nanofiltration Membrane", *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 257–263.
- [28] Wong F.S., (2003). "Effect of Feed Ph On An Integrated Membrane Process for the Reclamation of a Combined Rinse Water From Electroless Nickel Plating", *Journal Of Membrane Science* 217 (2003) 261–268.
- [29] Katsou E., (2010). "Industrial Wastewater Pre-Treatment for Heavy Metal Reduction by Employing a Sorbent-Assisted Ultrafiltration System", *Chemosphere* 82 (2011) 557–564.
- [30] Garcia-Diaz I., (2011). "Copper Removal from Acidic Wastewaters Using 2-Hydroxy-5-Nonylbenzaldehyde Oxime as Ionophore in Pseudo-Emulsion Membrane With Strip Dispersion (PEMSD) Technology", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 255–259.
- [31] Van Hille R.P., (2012). "Metal Sulphides from Wastewater: Assessing the Impact of Supersaturation Control Strategies", *Water Research* 46 (2012) 2088-2100, South
- [32] T.C. İSKİ Genel Müdürlüğü, Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği <http://www.iski.gov.tr/web/userfiles/file/mevzuat/pdf/iskiatiksularinikanalizasyonaidesarijyonetmeligi.pdf>, 09 Şubat 2013.
- [33] Bessbousse H., (2011). "Characterisation of Metal-Complexing Membranes Prepared by the Semi-Interpenetrating Polymer Networks Technique" Application to the Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Journal* 17 (2012) 256–249.
- [34] Fukuta T., (2006). "Sulfuration Treatment of Electroplating Wastewater for Selective Recovery of Copper, Zinc and Nickel Resource", *Global Nest Journal*, Vol 8, No 2, Pp 131-136, 2006.
- [35] Samper E., (2009). "Removal of Nickel by Means of Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF) Using two Anionic Surfactants", *Water Air Soil Pollut* (2010) 208:5–15
- [36] Mohamma W. A., (2009). "Potential Use of Nanofiltration Membranes in Treatment of Industrial Wastewater From Ni-P Electroless Plating", *Desalination* 168 (2004) 241-252.
- [37] Munoz M., (2005) , "Zn(II), Cd(II) And Cu(II) Separation Through Organic–Inorganic Hybrid Membranes Containing Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid or Di-(2-Ethylhexyl) Dithiophosphoric Acid as a Carrier", *Journal of Membrane Science* 268 (2006) 57–64.
- [38] Kerdjoudj H., (2003). "Removal of Ag(I), Cu(I) And Zn(I) Ions with a Supported Liquid Membrane Containing Cryptands as Carriers" *Desalination* 161 (2004) 295-303.

- [39] Yang C., Ma M. (2005). "Study of Transport and Separation of Zn(II) by a Combined Supported Liquid Membrane/Strip Dispersion Process Containing D2EHPA in Kerosene as the Carrier" *Desalination* 194 (2006) 40–51.
- [40] Silan E., 2007. Metal Kaplama Atıksuları Ortak Arıtma Tesisi Performans Değerlendirmesi Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- [41] Camcı S., 2008. Metal Kaplama Atıksuyunun Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Arıtılması Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [42] Sudilovskiy P.S. (2007). "Use of RO and NF for Treatment of Copper Containing Wastewaters in Combination with Flotation", *Russia Science Direct Desalination* 221(2008)192-201
- [43] Aydın F., (2012). "Review Seawater Desalination Technologies", *Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma* 30 156-178.
- [44] Acar F., 2002. "Sıvı Membranların Mekanizması ve Uygulama Alanları", *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 255-263.
- [45] Greyta M., (2003). "West Pomeranian University of Technology, Szczecin Poland.
- [46] Wang S.C (1994). "Transport mode of membrane distillation process and the VMD method to determine the membrane configurational number", *J. Membrane Sci.* 97, 1-6.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Özlem İNOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.04.1985 – ANKARA
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ozlemkayatas@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	Kocaeli Üniversitesi	2008
Lise	Sayısal	Mehmet Beyazıt Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-devam ediyor	Umur Basım San. ve Tic. A.Ş.	Süreç Geliştirme ve Kalite Uzmanı- İş Sağlığı Güvenliği Uzmanı

2009-2011	Rainbow Su Arıtma	Satış ve Proje Mühendisi
2009	PGUM Proje Geliştirme ve Uygulama Merkezi	Proje Mühendisi
2008	Çetinpres Otomotiv Yan Sanayi	Kalite ve Çevre Mühendisi
2007	Polisan Boya	Stajyer
2006	İSKİ	Stajyer