

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİBRİT MİKROFİLTRASYON TEKNOLOJİSİ İLE SULU ORTAMDAN
NİKEL GİDERİMİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Coşkun AYDINER**

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

KASIM 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİBRİT MİKROFİLTRASYON TEKNOLOJİSİ İLE SULU ORTAMDAN
NİKEL GİDERİMİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Coşkun AYDINER
(501992320)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Nisan 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Kasım 2006**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Orhan İNCE
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Fatoş G.BABUNA (İTÜ)
Prof.Dr. Nilsun İNCE (BÜ)
Prof.Dr. Olcay TÜNAY (İTÜ)
Prof.Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU (GYTE)**

KASIM 2006

İLİM KENDİN BİLMEKTİR

İlim ilim bilmektir
İlim kendin bilmektir
Sen kendini bilmezsın
Ya nice okumaktır.

Okumaktan murat ne
Kişi Hak'kını bilmektir
Çün okudun bilmezsın
Ha bir kuru emektir.

Okudum bildim deme
Çok taat kıldım deme
Eri Hak bilmez isen
Abes yere yelmektir.

Dört kitabın ma'nisi
Bellidir bir elifte
Sen elifi bilmezsın
Bu nice okumaktır.

Yiğirmi dokuz hece
Okursun uçtan uca
Sen elif dersin hoca
Ma'nisi ne demektir.

Yunus Emre der hoca
Gerekse bin var hacca
Hepisinden iyice
Bir gönüle girmektir.

YUNUS EMRE
(1238 -1320)

ÖNSÖZ

Doktora çalışmama çok değerli katkılarda bulunmuş, akademik bir eserin ortaya çıkarılmasındaki zorlukları aşmamda ve bu eserin ortaya çıkarılmasında teşvik ve desteklerini benden esirgememiş, Değerli Danışmanım Prof.Dr. Orhan İnce'ye şükran ve saygılarımı sunarım.

Doktora tez konusunun seçimi ve çalışma altyapısının teşkili konusunda değerli bilgileriyle beni desteklemiş, membran prosesler konusundaki bilgileriyle de çalışmanın seyrinde önemli katkıları olmuş Sayın Hocam Prof.Dr. Bülent Keskinler'e; membran prosesler ve deneysel tasarım uygulamaları konusunda bana ufuk açıcı bilgiler sunmuş ve zorluklar karşısında her daim destekçim olmuş Sayın Hocam Doç.Dr. Ergün Yıldız'a; çalışmama deneysel tasarım konusundaki değerli bilgileriyle önemli katkıları olmuş Sayın Hocam Prof.Dr. Mahmut Bayramoğlu'na; tez çalışmamı yakından izlemiş ve değerli önerileriyle katkıda bulunmuş Tez İzleme Komitesi Üyeleri Sayın Hocalarım Prof.Dr. Nilsun İnce'ye ve Prof.Dr. Fatoş Germirli Babuna'ya; proje destekleriyle bu tez çalışmasının altyapısının teşkilinde ekonomik destek sağlamış İstanbul Teknik Üniversitesi'ne ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ne; doktora eğitimim sırasında bana burs desteği sunmuş olan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na ve tez çalışma sisteminin üretim ve montajını yapan ASEPOMP Asena Makine San.Tic.Ltd.Şti.'nin ortakları Sayın Nihat Cavlaklar'a ve Sayın Sakıp Şafak'a şükran ve saygılarımı sunarım.

Çalışmam boyunca beni cesaretlendirmiş, yardımlarını esirgememiş ve olanak sağlamış Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki Sayın Hocam Prof.Dr. Mehmet Karpuzcu'ya; metal analizlerini büyük bir titizlikle yapan Sayın Hocam Yrd.Doç.Dr. Salim Öncel'e; sürekli teşvik ve desteklerini gördüğüm Sayın Hocam Yrd.Doç.Dr. Ahmet Karagündüz'e; deney altyapısının teşkili ve deneysel çalışmaların belli bir düzene oturtulması konusunda hep yanımda olmuş ve desteklerini benden esirgememiş Değerli Arkadaşım GYTE-Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Serdar Kara'ya; beni her zaman desteklemiş Değerli Arkadaşım GYTE-Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Halil Hız'a; laboratuvar çalışmalarında ve TOC analizlerinde yardımlarıyla bana destek olmuş Değerli Arkadaşlarım GYTE-Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlileri Derya Köseoğlu, Aras Gezer, Şeyda Korkut ve Meral Topçu'ya; yüzey aktif madde analizlerini büyük bir titizlikle yerine getirmiş İstanbul Üniversitesi-Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Yasemin Kaya'ya; çalışmam sırasındaki değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Manevi destekleriyle bana her zaman güç vermiş ve onlar olmasaydı böyle bir eser de olmazdı diyebileceğim Sevgili Eşim Zahide Filiz Aydın'ın, Sevgili Annem Fatma Aydın'ın ve Sevgili Kayınvalidem Hanife Özkan'a, minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bana ilmin kendini bilmek olduğunu ve hedefe ulaşmak için önce istemek gerektiğini öğreten, hayata dair zorluklara rağmen hedefe ulaşma kararlılığı konusunda anlam ve değer katmış olan, doktora eğitimim sırasında yardımları dokunan ve burada adını yazamadığım herkese ayrıca çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç	3
1.2. Kapsam	4
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Ağır Metaller: Kaynakları, Çevresel Etkileri ve Bertaraf Yöntemleri	6
2.2. Su ve Atıksu Arıtımında Membran Prosesler	8
2.2.1. Tarihçe	8
2.2.2. Membran filtrasyonu	9
2.2.3. Filtrasyon mekanizması	9
2.2.4. Membran prosesler	10
2.2.5. Membran malzemeler	12
2.2.6. Verim ve performans değerlendirme	14
2.3. Mikrofiltrasyon (MF) Teknolojisi	15
2.3.1. Filtrasyon teknikleri	16
2.3.2. Akı azalma mekanizmaları	19
2.4. Hibrit Membran Prosesler	24
2.5. MF Modelleri	26
2.5.1. Direnç Modelleri	27
2.5.2. Akının geri taşınımı modelleri	36
2.6. Deneysel Tasarım	38
2.6.1. Taguchi yöntemi	39
2.7. Membran Proses Uygulamaları	42
3. MATERYAL VE METOD	52
3.1. Materyal	52
3.1.1. Membranlar ve Yüzey Aktif Maddeler (YAM)	52
3.1.2. Toz Aktif Karbonlar (TAK)	53
3.1.3. Kimyasal Maddeler	54
3.1.4. Deney Düzenegi	55
3.2. Metod	55

3.2.1. Deney düzeneği çalışma esasları	55
3.2.2. Analitik yöntemler	58
3.3.3. Akı ve süzüntü oranı hesaplamaları	58
3.3.4. Membran kirlenmesi analizleri	59
3.3.5. Deneysel tasarım uygulaması	59
3.3.6. Varyans analizi (ANOVA)	66
3.3.7. Modelleme esasları	71
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	72
4.1. Tür Değişkenleri Deneyleri	72
4.1.1. Yüzey aktif maddesiz deneyler	72
4.1.2. Kritik misel konsantrasyonunun altında yüzey aktif maddeli deneyler	74
4.1.3. Kritik misel konsantrasyonunun üstünde yüzey aktif maddeli deneyler	76
4.1.4. Membran kirlenmesinin değerlendirilmesi	86
4.1.5. Hibrit membran proseslerin değerlendirilmesi	97
4.2. Proses Değişkenleri Deneyleri	100
4.2.1. Tasarım deneyleri sonuçları	100
4.2.2. Modelleme	100
4.2.3. Kararsız hal akı değişimleri	110
4.2.4. Proses performansı ANOVA analizi	111
4.2.5. Membran kirlenmesinin değerlendirilmesi	132
4.2.6. Giderim mekanizmalarının değerlendirilmesi	152
4.2.7. Doğrulama deneyleri	152
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	160
KAYNAKLAR	164
ÖZGEÇMİŞ	173

KISALTMALAR

UV	: Ultraviyole
ÇAMF	: Çapraz Akış Mikrofiltrasyon
MF	: Mikrofiltrasyon
YAM	: Yüzey Aktif Madde
TAK	: Toz Aktif Karbon
MBUF	: Misel Büyütmeli Ultrafiltrasyon
UF	: Ultrafiltrasyon
UKİ	: Uyarlanmış kirlenme indeksi
RO	: Ters Osmoz
NF	: Nanofiltrasyon
ED	: Elektrodializ
EC	: Elektrokoagülasyon
MWCO	: Molecular Weight Cut-Off
PVDF	: Polivinildenflorür
PTFE	: Politetrafloroetilen
BSY	: Boş Sütun Yöntemi
NTU	: Bulanıklık Birimi
CTAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromür
SA	: Selüloz Asetat
SN	: Selüloz Nitrat
KSE	: Karışık Selüloz Ester
SDS	: Sodyum Dodesilsülfat
LAS	: Sodyum Dodesilbenzensülfonat
HDSA	: 1-Hekzadekansülfonikasit Sodyum Tuzu
KMK	: Kritik Misel Konsantrasyonu
C5510	: Toz Aktif Karbonun Ticari Numarası
89440	: Toz Aktif Karbonun Ticari Numarası
C9157	: Toz Aktif Karbonun Ticari Numarası
BET	: Brunauer – Emmett – Teller Algoritması
PBD	: Parçacık Boyut Dağılımı
ANOVA	: Varyans Analizi

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Yaygın membran filtrasyonu proseslerinin başlıca özellikleri	11
Tablo 2.2. Akı azalması analizinde kullanılan amprik membran gözenek tıkanması modelleri	35
Tablo 2.3. 2 seviyeli 5 değişkene ait 8 denemeli deneysel tasarım (2^5)	41
Tablo 2.4. Boş sütun yöntemine göre 1'i 2, 3'ü 3 seviyeli 4 değişkene ait 8 denemeli deneysel tasarım ($2^1 \times 3^3$)	41
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan YAM'ler ve özellikleri	52
Tablo 3.2. Tasarım deneyleri değişkenleri ve seviyeleri	62
Tablo 3.3. Tür değişkenleri tasarım deneyleri	63
Tablo 3.4. Proses değişkenleri tasarım deneyleri	65
Tablo 4.1. TAK/ÇAMF prosesinde TAK türünün proses performansı üzerine etkisi	73
Tablo 4.2. KMK'nun altında YAM'li deneylere ilişkin sonuçlar	74
Tablo 4.3. KMK'nun üstünde YAM'li 2, 3, 5 ve 8 nolu deneylere ilişkin sonuçlar	75
Tablo 4.4. KMK'nun üstünde YAM'li tür değişkenleri deneylerine ilişkin sonuçlar	78
Tablo 4.5. Tür değişkenlerinde nikel süzüntü oranı için ANOVA sonuçları	82
Tablo 4.6. Tür değişkenlerinde YAM süzüntü oranı için ANOVA sonuçları	82
Tablo 4.7. Tür değişkenlerinde Akı için ANOVA sonuçları	83
Tablo 4.8. Tür değişkenleri deneylerine ait UKİ, α ve ω değerleri	89
Tablo 4.9. Tür değişkenlerinde UKİ için ANOVA sonuçları	93
Tablo 4.10. Tür değişkenlerinde α için ANOVA sonuçları	93
Tablo 4.11. Tür değişkenlerinde ω için ANOVA sonuçları	94
Tablo 4.12. Proses değişkenleri deneyleri proses performansı sonuçları	101
Tablo 4.13. Proses değişkenleri deneyleri membran kirlenmesi sonuçları	102
Tablo 4.14. Proses performans parametreleri için model denklemleri	104
Tablo 4.15. Membran kirlenmesi parametreleri için model denklemleri	107
Tablo 4.16. Proses değişkenlerinde nikel süzüntü oranı için ANOVA sonuçları	125
Tablo 4.17. Proses değişkenlerinde YAM süzüntü oranı için ANOVA sonuçları	126
Tablo 4.18. Proses değişkenlerinde Akı için ANOVA sonuçları	127
Tablo 4.19. Proses değişkenlerinde UKİ için ANOVA sonuçları	144
Tablo 4.20. Proses değişkenlerinde α için ANOVA sonuçları	145
Tablo 4.21. Proses değişkenlerinde ω için ANOVA sonuçları	146

Tablo 4.22.	Çalışılmamış 496 adet deneysel şart için en yüksek nikel Süzüntü oranını veren değişken seviyeleri ve modellere ait proses performansı parametreleri tahmin değerleri	154
Tablo 4.23.	Proses performansı parametreleri için doğrulama deneyleri sonuçları ve modellere ilişkin tahmin değerleri	156
Tablo 4.24.	Membran kirlenmesi parametreleri için doğrulama deneyleri sonuçları ve modellere ilişkin tahmin değerleri	156

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 : Membran ayırma mekanizması	10
Şekil 2.2 : Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri	12
Şekil 2.3 : Membran malzeme kesitlerinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.4 : Klasik ve çapraz akış filtrasyonda akı azalması ve kek kalınlığı değişimi ((a) klasik filtrasyon, (b) çapraz akış filtrasyon)	16
Şekil 2.5 : Çapraz akış filtrasyon mekanizması	18
Şekil 2.6 : Membran malzeme üzerinde tutulan parçacıklara etki eden kuvvetler	19
Şekil 2.7 : Bir membran kesitinde kütle taşınımına karşı koyan dirençler	20
Şekil 2.8 : Konsantrasyon polarizasyonunun şematik gösterimi	21
Şekil 2.9 : Akı azalmasının şematik gösterimi	23
Şekil 2.10 : Periyodik olarak temizlenen membranlarda akı azalması	24
Şekil 2.11 : Denge halinde sınır tabaka	28
Şekil 2.12 : Jel tabaka oluşumu	30
Şekil 2.13 : Besleme konsantrasyonunun fonksiyonu olarak limit akı (J_{∞})	31
Şekil 2.14 : Gözenek tıkanması modellerine göre tıkanma mekanizmalarının şematik gösterimi (a- Standart gözenek tıkanması, b- Tam gözenek tıkanması, c- Kek filtrasyonu, d- Ara seviye tıkanma).....	35
Şekil 3.1 : HDSA'nın KMK'nu	53
Şekil 3.2 : Deneylerde kullanılan toz aktif karbonların parçacık boyut dağılımları ((a), 89440; (b), C9157; (c), C5510)	54
Şekil 3.3 : Çalışmada kullanılan deney düzeneği ((1) akış kontrol vanaları, (2) sıvı sirkülasyon pompası, (3) sistem basıncı izleme göstergesi, (4) sistem basıncı ayarlama vanası, (5) geri devir (by-pass) hattı, (6) akış hızı ayarlama cihazı, (7) hassas terazi, (8) yazıcı, (9) bilgisayar, (10) sürekli veri izleme ara bağlantı elemanı, (11) çapraz akış mikrofiltrasyon ünitesi, (12) membran ünitesi basınç izleme göstergeleri, (13) sürekli izleme problemleri (pH, iletkenlik ve sıcaklık), (14) ana akış hattı, (15) soğutma suyu girişi, (16) soğutma suyu çıkışı, (17) serpantin soğutma sistemli besleme tankı)	56
Şekil 3.4 : Tez çalışmasında uygulanan deneysel tasarım yöntemi	61
Şekil 3.5 : pH=6.5-7.5 aralığında nikelin sudaki çözünürlüğü	64
Şekil 3.6 : pH=6.5-7.5 aralığında sudaki nikel türlerinin dağılımı	64
Şekil 4.1 : TAK/ÇAMF prosesinde TAK türüne bağlı olarak akının zamanla değişimi	73
Şekil 4.2 : YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesinde YAM konsantrasyonuna bağlı olarak akının zamanla değişimi ((a) 0.3 KMK, (b) 2.0 KMK)	77

Şekil 4.3	: YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesinde 2.0 KMK YAM konsantrasyonu şartlarında akının zamanla değişimi	79
Şekil 4.4	: Tür değişkenleri seviyelerinin proses performansı üzerine etkileri ...	80
Şekil 4.5	: Tür değişkenlerinin proses performansı üzerine rölatif etkileri	85
Şekil 4.6	: Tür değişkenleri deneylerine ait V' ye karşı t/V grafikleri ((a) YAM'siz deneyler, (b) 0.3 KMK'lu YAM'li deneyler, (c) 2.0 KMK'lu HDSA ve LAS türü YAM'li deneyler, (d) 2.0 KMK'lu SDS türü YAM'li deneyler)	87
Şekil 4.7	: Tür değişkenleri seviyelerinin membran kirlenmesi üzerine etkileri	90
Şekil 4.8	: Tür değişkenlerinin membran kirlenmesi üzerine rölatif etkileri	95
Şekil 4.9	: TAK/ÇAMF ve YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit proseslerine ait performans sonuçları	97
Şekil 4.10	: TAK/ÇAMF ve YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit proseslerine ait membran kirlenmesi sonuçları	99
Şekil 4.11	: Nikel süzüntü oranı için proses değişkenleri deney sonuçları ve model tahmin değerleri	105
Şekil 4.12	: YAM süzüntü oranı için proses değişkenleri deney sonuçları ve model tahmin değerleri	105
Şekil 4.13	: Akı için proses değişkenleri deney sonuçları ve model tahmin değerleri	106
Şekil 4.14	: Nikel konsantrasyonuna göre UKİ, α ve ω için proses değişkenleri deney sonuçları ve model tahmin değerleri	108
Şekil 4.15	: YAM konsantrasyonuna göre UKİ, α ve ω için proses değişkenleri deney sonuçları ve model tahmin değerleri	108
Şekil 4.16	: TAK miktarına göre UKİ, α ve ω için proses değişkenleri deney sonuçları ve model tahmin değerleri	109
Şekil 4.17	: Proses değişkenleri deneyleri için akının zamanla değişimleri	111
Şekil 4.18	: Tekli proses değişkenleri seviyelerinin proses performansı üzerine etkileri	113
Şekil 4.19	: İkili proses değişkenleri seviyelerinin proses performansı üzerine etkileri	118
Şekil 4.20	: Proses değişkenlerinin proses performansı üzerine rölatif etkileri	129
Şekil 4.21	: Proses değişkenleri deneyleri için V' ye karşı t/V grafikleri	132
Şekil 4.22	: Tekli proses değişkenleri seviyelerinin membrane kirlenmesi üzerine etkileri	134
Şekil 4.23	: İkili proses değişkenleri seviyelerinin membrane kirlenmesi üzerine etkileri	140
Şekil 4.24	: Proses değişkenlerinin membran kirlenmesi üzerine rölatif etkileri	149

SEMBOL LİSTESİ

a	: Birikme hızı
α	: Spesifik kek direnci
A, B, C, D, E	: Gelişigüzel seçilmiş deneysel tasarım değişkenleri
A_m	: Etkili membran alanı
A_T	: Adsorbent tipi
BOI	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
C	: Konsantrasyon
C_b	: Besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonu
C_f	: Membrandan geçen çözünen madde konsantrasyonu
C_g	: Jel tabaka modeline göre membran yüzeyindeki jel konsantrasyonu
C_m	: Membran yüzeyi üzerindeki kirletici konsantrasyonu
C_m/C_b	: Konsantrasyon polarizasyon modülü
C_{Ni}	: Nikel konsantrasyonu
$C_{Ni,B}$	: Besleme akımındaki nikel konsantrasyonu
$C_{Ni,S}$	: Süzüntü akımındaki nikel konsantrasyonu
C_{TAK}	: Toz aktif karbon konsantrasyonu
C_{YAM}	: Yüzey aktif madde konsantrasyonu
$C_{YAM,B}$	: Besleme akımındaki yüzey aktif madde konsantrasyonu
$C_{YAM,S}$	: Süzüntü akımındaki yüzey aktif madde konsantrasyonu
D	: Difüzyon katsayısı
δ	: Konsantrasyon polarizasyonu sınır tabakası kalınlığı
DH	: Deneysel hata
ΔP	: Membran ve kek üzerindeki ortalama geçiş basıncı
d_p	: Kek tabakasında tutunan ortalama parçacık çapı
$d_{0.1}$	: Parçacıkların % 10'u için hacimsel olarak maksimum parçacık büyüklüğü
$d_{0.5}$	: Parçacıkların % 50'si için hacimsel olarak maksimum parçacık büyüklüğü
$d_{0.9}$	: Parçacıkların % 90'ı için hacimsel olarak maksimum parçacık büyüklüğü
F	: F istatistik
$f(t)$	: Membran yüzey elemanlarının zaman dağılımı için zaman fonksiyonu
H	: Hata
H^+	: Hidrojen iyonu
i	: Değişken seviyesi
$i(X_j)$	: X_j değişkenine ait farklı değişken seviyeleri
$i(X_{j'})$	: $X_{j'}$ değişkenine ait farklı değişken seviyeleri
$i(X_j) \times i(X_{j'})$	: X_j ve $X_{j'}$ değişkenlerine ait (-1) ve (+1) seviyelerinin değişik kombinasyonları
j	: Giriş değişkeni numarası
j'	: İkili değişkene giren ikinci tekli değişkenin değişken numarası
J	: Süzüntü akısı
$J(t)$	: Kararsız hal süzüntü akısı
J_0	: $t=0$ anındaki süzüntü akısı
$J_{(20^\circ C)}$	: $20^\circ C$ 'deki süzüntü akısı

J_T	: T sıcaklığındaki süzüntü akısı
J_{ort}	: Membran yüzeyinin tamamı için ortalama akı
$J_{ort}(t)$	: Membran yüzeyinin tamamı için kararsız hal ortalama akısı
J_{∞}	: Jel tabaka modeline göre limit akı
J^*	: Proses süresi sonundaki akı (kararlı hal akısı)
k	: Kütle transfer katsayısı
k_t, k_s, k_{as}, k_k	: Sırasıyla tam gözenek tıkanması, standart gözenek tıkanması, ara seviye tıkanma ve kek filtrasyonu modelleri için lineer denklem kütle transfer katsayıları
K_t, K_s, K_{as}, K_k	: Sırasıyla tam gözenek tıkanması, standart gözenek tıkanması, ara seviye tıkanma ve kek filtrasyonu modelleri için genel denklem kütle transfer katsayıları
l	: Kek tabakasının porozitesi
M_{GB}	: Membran gözenek boyutu
MSS	: Ortalama kareler toplamı
MSS_H	: Hataya ait ortalama kareler toplamı
MSS_{Xj}	: j numaralı X giriş değişkenine ait ortalama kareler toplamı
M_T	: Membran tipi
μ	: Süzüntü viskozitesi
N	: Toplam deney sayısı
n	: i . seviyedeki toplam deney sayısı
$n_{(-1)}$	: $i = -1$ seviyesindeki toplam deney sayısı
$n_{(0)}$	: $i = 0$ seviyesindeki toplam deney sayısı
$n_{(+1)}$	: $i = +1$ seviyesindeki toplam deney sayısı
$n_{(i(X_j) \times i(X'_j))}$	: $(i(X_j) \times i(X'_j))$ 'nın seçili kombinasyonu için ki toplam deney sayısı
ω	: Birim membran alanındaki kuru kek miktarı
P	: Olasılık değeri
pH	: Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
PS	: Saf toplam
PS_{Xj}	: j . X giriş değişkeni için saf toplam değeri
q	: Membran gözenek tıkanması modelleri filtrasyon sabiti
r	: i . seviye için ilgili deney numarası
R	: Süzüntü oranı
R_a	: Adsorpsiyon direnci
R_c	: Kek tabakası direnci
R_{cp}	: Konsantrasyon polarizasyon direnci
RE	: Rölatif etki
RE_{Xj}	: j . X giriş değişkeni için rölatif etki değeri
R_g	: Jel tabaka direnci
R_{ger}	: Gerçek süzüntü oranı
R_m	: Membran direnci
R_{Ni}	: Nikel süzüntü oranı
R_p	: Por tıkanma direnci
R_t	: Membran üzerine gelen toplam direnç
R_{YAM}	: Yüzey aktif madde süzüntü oranı
s	: Yüzey yenilenme hızı
sd	: Serbestlik derecesi
sd_{Xj}	: j numaralı X giriş değişkenine ait serbestlik derecesi
SS	: Kareler toplamı
SS_{DH}	: Deneysel hataya ait kareler toplamı değeri

SS_{TA}	: Toplam kareler toplamı
SS_{X_j}	: j numaralı X giriş değişkenine ait kareler toplamı
$SS_{X_j((-1)-(0))}$	: j numaralı X giriş değişkeninin (-1) ve (0) . seviyeleri için kareler toplamı
$SS_{X_j((0)-(+1))}$	: j numaralı X giriş değişkeninin (0) ve $(+1)$. seviyeleri için kareler toplamı
t	: Proses süresi
t'	: Geri devir süresi
t^*	: Proses zamanı sonu
T	: Sıcaklık
TA	: Tüm deney sonuçlarının aritmetik toplamı
TH	: Toplam hata
U	: ANOVA uyumsuzluk değeri
v	: Çapraz akış hızı
V	: Etkili membran alanından geçen süzüntü hacmi
V_s	: Membrandan geçen sıvı miktarı
x	: Konsantrasyon polarizasyon tabakasının membrana dik olan mesafesi
X	: Giriş değişkeni
X_j	: j numaralı giriş değişkeni
$X_j \times X_{j'}$	: İkili değişkenler
y	: Membrandan dikey mesafe
Y	: Sonuç değişkeni
YAM_T	: Yüzey aktif madde tipi
Y_{ort}	: Tasarım deneyleri sonuç değerlerinin ortalaması
$Y_{ort(DH)}$	: Deneysel hataya ait 3 tekrar deneyinden elde edilmiş ortalama sonuç değeri
Y_r	: r . deneye ait sonuç değeri
$Y_{r(-1)}$	: $i = -1$ seviyesindeki r numaralı deneye ait sonuç değeri
$Y_{r(0)}$	: $i = 0$ seviyesindeki r numaralı deneye ait sonuç değeri
$Y_{r(+1)}$	: $i = +1$ seviyesindeki r numaralı deneye ait sonuç değeri
$(Y_r)_{(i(X_j) \times i(X_{j'}))}$	: $(i(X_j) \times i(X_{j'}))$ 'nün seçili kombinasyonu için r . deneye ait sonuç değeri
z	: Model katsayıları
z_j	: Tekli değişken model katsayıları
$z_{j \times j'}$	: İkili değişken model katsayıları
$-1, 0, +1$	: Deneysel tasarımdaki değişkenlerin sırasıyla düşük, orta ve yüksek seviyeleri

HİBRİT MİKROFİLTRASYON TEKNOLOJİSİ İLE SULU ORTAMDAN NİKEL GİDERİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, yüzey aktif madde (YAM) destekli hibrit toz aktif karbon (TAK)/çapraz akış mikrofiltrasyon (ÇAMF) teknolojisi kullanılarak sulu ortamdan nikel iyonlarının giderimi incelenmiştir. Değişkenler, tür ve proses değişkenleri olarak iki gruba ayrılmış ve deneyler, bu iki değişken grubu üzerinden ayrı ayrı olmak üzere deneysel tasarım ile gerçekleştirilmiştir. Membran tipi (M_T), membran gözenek boyutu (M_{GB}), adsorbent tipi (A_T) ve YAM tipi (YAM_T) olmak üzere 4 tür değişkeni ve proses süresi (t), geri devir süresi (t'), pH, sıcaklık (T), TAK konsantrasyonu (C_{TAK}), YAM konsantrasyonu (C_{YAM}), nikel konsantrasyonu (C_{Ni}), çapraz akış hızı (v) ve membran geçiş basıncı (ΔP) olmak üzere 9 proses değişkeni dikkate alınmıştır. Sonuçlar, proses performansı parametreleri olarak nikel süzüntü oranı (R_{Ni}), YAM süzüntü oranı (R_{YAM}) ve proses süresi sonundaki akıya (J^*) ilave olarak, membran kirlenmesi parametreleri olarak uyarlanmış kirlenme indeksi (UKİ), spesifik kek direnci (α) değerleri ve birim membran alanında tutulan katı kütlesi (ω) parametreleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Tür değişkenleri deneylerinde YAM_T , proses performansı ve membran kirlenmesi üzerine en etkili tür değişkeni olarak belirlenmiştir. “Membran, adsorbent, gözenek boyutu ve YAM türü” itibarıyla uygun tür değişkenleri, membran üzerinde hem en az kütle tutunumunun ve kirlenmenin olduğu hem de en yüksek YAM gideriminin elde edildiği şartları sunan, “selüloz nitrat, C9157, 0.45 μm ve 1–hekzadekansülfonik asit sodyum tuzu” olarak elde edilmiştir. Proses değişkenleri deneylerinde nikel giderimi, 10 mg/L’lik nikel konsantrasyonunda, yaklaşık % 9-96 aralığında değişmiş iken; 300 mg/L’lik nikel konsantrasyonundaki değişim, farklı proses şartlarına rağmen yaklaşık % 55-61 aralığında meydana gelmiştir. Her bir proses değişkeninin ve seviyelerinin, her bir proses performansı ve membran kirlenmesi parametresi üzerine farklı etkilerinin olduğu saptanmıştır. Proseste baskın nikel giderim mekanizmasının, YAM’lerin anyonik baş grubu ile nikel iyonlarının iyonik bağlanması ve nikel bağlanmış YAM agregalarının TAK üzerine adsorbsiyonu suretiyle nikelin TAK’a dolaylı adsorbsiyonu şeklinde olduğu belirlenmiştir. Tasarım deneyleri sonuçlarından hareketle geliştirilmiş modellere göre, R_{YAM} ve J^* için kabul edilebilir hassasiyetler elde edilmiş ise de, yüksek nikel konsantrasyonunda (300 mg/L) model hassasiyetlerinin düşük olduğu görülmüştür. Bu noktada, tasarım deneylerindeki YAM ve TAK konsantrasyonları değişkenlerine ait yüksek seviyelerin (sırasıyla 3 kat kritik misel konsantrasyonu (1.08 mM) ve 4 g/L), yüksek nikel seviyesinde (300 mg/L) yüksek nikel süzüntü oranı eldesi için yeterli miktarlarda olmadığı anlaşılmıştır. Bu itibarla, hibrit prosesin gerçek atıksulara uygulanmasında, birim giderilecek ağır metal miktarı için TAK/YAM oranının dikkate alınması gereken en önemli değişken olduğu sonucuna varılmıştır.

THE REMOVAL OF NICKEL FROM AQUEOUS SOLUTION BY MEANS OF HYBRID MICROFILTRATION TECHNOLOGY

SUMMARY

In this study, the removal of nickel ions from aqueous solution was investigated using surface active matter (SAM) enhanced hybrid powdered activated carbon (PAC)/crossflow microfiltration (CFMF) technology. The variables were separated to two groups as component and process variables and the experiments were separately carried out via these two variable groups by means of experimental design. 4 component variables as membrane type (M_T), membrane pore size (M_{PS}), adsorbent type (A_T) and SAM type (SAM_T) and 9 process variables as process time (t), recycling time (t'), pH, temperature (T), PAC concentration (C_{PAC}), SAM concentration (C_{SAM}), nickel concentration (C_{Ni}), crossflow velocity (v) and transmembrane pressure (ΔP) were taken into account. The results were evaluated considering nickel rejection (R_{Ni}), SAM rejection (R_{SAM}) and flux at the end of the process time (J^*) as process performance parameters in addition to modified fouling index (MFI), specific cake resistance (α) and total dried mass of cake per unit membrane area (ω) as membrane fouling parameters.

In the experiments of component variables, SAM_T was determined as the most effective component variable on process performance and membrane fouling. Appropriate ones of component variables in combination of “membrane, adsorbent, pore size and SAM types” were achieved as “cellulose nitrate, C9157, 0.45 μm and 1-Hexadecanesulfonic acid sodium salt” which exhibited both the lowest of mass deposition and fouling on membrane and the highest SAM rejection, respectively. In the experiments of process variables, while the nickel rejection approximately changed in the range of % 9-96 for nickel concentration of 10 mg/L; in spite of the various process conditions, its variation approximately occurred between % 55-61 for nickel concentration of 300 mg/L. It was determined that, each process variable and their levels exhibited different effects on each of process performance and membrane fouling parameters. Ionic binding of nickel ions by means of anionic head group of SAMs and indirect adsorption of nickel ions on PAC through adsorption of nickel bound SAM aggregates on PAC was specified as dominant nickel removal mechanism in the process. According to the models which were developed from the design experiments, although the acceptable sensibilities were achieved for R_{SAM} and J^* , the sensibilities of the models were seen to be low at high nickel concentration (300 mg/L). At this point, it was understood that, high levels relating to SAM and PAC concentrations (3 times critical micelle concentration (1.08 mM) and 4 g/L, respectively) in the design experiments was not enough to achieve high nickel rejection at high level of nickel concentration (300 mg/L). Thus, it was arrived at a conclusion that, PAC/SAM ratio is the most important variable for heavy metal amount to be removed per unit, in the application of hybrid process to the real wastewaters.

1. GİRİŞ

Çevrede ağır metal varlığının esas önemi, bu maddelerin hem insan hem de ekolojik yaşam açısından toksisitelerinden ileri gelmektedir. Ağır metaller genellikle metal, deri, elektronik, kimya, maden sanayi gibi çeşitli endüstrilerin atıksularında yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Çevredeki kalıcılıkları, biyoakümülyasyona uğramaları ve toksik etki göstermeleri, bu kirleticilerin, noktasal kaynaklardan yapılan deşarjlarında konsantrasyonlarının sifıra yakın değerde olmasını gerekli kılmakta; bu da genellikle ileri arıtım tekniklerinin kullanılmasını beraberinde getirmektedir (**Navarro ve diğ., 2003**). Bu bakımdan, endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi, çevrenin korunması ve sürdürülebilirliği açısından oldukça önem arz eden bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Geleneksel su ve atıksu arıtma prosesleri, halk sağlığı ve çevre açısından pek çok kimyasal ve mikrobiyal kirleticilerin gideriminde uzun bir süredir kullanılmaktadır. Ancak bu proseslerin etkinliği, son yirmi yılda beliren üç yeni değışim ile kısıtlanmış bulunmaktadır. Bunlar;

- (a) Su kirlenmesi problemlerinin çözümlenmesine yönelik yeni bilgilerin üretilmesi ve daha iyi su kalitesi eldesi doğrultusundaki halkın beklentileri sebebiyle azami kirletici seviyelerinin azaltıldığı ve mevzuatlarla düzenlenmiş kirleticilerin kapsamlarının genişletildiği daha kısıtlayıcı düzenlemelerin uygulanması,
- (b) Hızlı nüfus artışı, endüstriyel gelişim ve su kaynaklarındaki azalmadan hareketle, özellikle kurak ve yarı kurak alanlarda içme ve kullanma suyu temininin önemli harcamalar gerektirmesi sebebiyle evsel ve endüstriyel atıksuların yeniden kullanımının ve endüstriyel proseslerde kullanılan potansiyel kirleticilerin geri kazanımının önemli bir hâl alması ve,
- (c) Üretim endüstrisindeki gelişmeler ve ileri arıtma proseslerinin pazar payındaki büyüme dolayısıyla, endüstriyel ölçekte bu proseslerin çok yönlü uygulanabilirlikleri ve maliyetlerinde önemli ilerlemeler sağlanmasıdır.

Bu yeni değişimlere göre karar alınması ve ekonomik kaynakların daha verimli kullanılması için mevcut ve gelecekteki arıtma ihtiyaçlarını karşılayacak ileri arıtma teknolojilerinin uygulanma esasları araştırılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri ve UV (Ultraviyole) uygulamaları gibi ileri arıtma proseslerinden yaygın olarak kullanılanlarından biri de Membran Filtrasyonu'dur **(Zhou ve Smith, 2002)**.

Membran prosesler, ileri su ve atıksu arıtım sistemleri grubunda yer almaktadır. Teknolojik olarak bu prosesler, istenilen çıkış suyu kalitesini sağlamakla birlikte; farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin su ortamından ayrılmasında çok özel problemlere çözümler getirmesi nedeniyle, günümüzde su ve atıksu arıtımı konusunda çok önemli bir konuma gelmiş bulunmaktadır. 30-40 yıl öncesine kadar membran prosesler, su ve atıksuların arıtılmasında önemli bir uygulama alanına sahip değil iken; günümüzde, değişik kirleticiler için farklı membran prosesleri uygulanmakta, bu proseslerin uygulama alanlarının geliştirilmesi çalışmaları halen devam etmektedir. Bu prosesler, katı-sıvı ayırımında ve organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde oldukça etkili bir şekilde işletilebilmektedir **(Akmil, 1999; Zhou ve Smith, 2002)**.

Ağır metallerin sulu ortamlardan membran prosesler kullanılarak uzaklaştırılmasında, yaygın olarak, ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), elektrodializ (ED) ve misel büyütmeli ultrafiltrasyon (MBUF) prosesleri kullanılmakta; ancak mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranlar ile ağır metallerin su ortamından giderimi sağlanamamaktadır **(Watanabe ve diğ., 1999; Yurlova ve diğ., 2002; Qin ve diğ., 2003)**. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, düşük basınç seviyelerinde işletilebilmeleri sebebiyle kolaylık ve ekonomiklik sağlayan MF ve UF proseslerinin, konvansiyonel arıtma prosesleri ile birleştirilerek hibrit uygulamalar şeklinde atıksulardan çözünmüş maddelerin ve safsızlıkların gideriminde uygulanabilecekleri görülmüştür. Bu hibrit proseslerden dikkat çekici olanlarının başında MF/UF-toz aktif karbon (TAK) prosesi gelmektedir **(Saarland University, 2004; Basar ve diğ., 2006)**. TAK-MF sistemi, adsorpsiyon ve membran arıtma proseslerinin yararlı yönlerini birleştiren hibrit bir sistemdir. Bu sistemde yeterli temas süreleri sağlanmakta ve adsorpsiyonla giderime ilave olarak MF prosesinde ilave giderim verimi elde edilmek suretiyle sinerji oluşturulmaktadır

(Zhou ve Smith, 2002; Basar ve diğ., 2006). TAK-MF prosesinin yanı sıra YAM destekli TAK-MF prosesi uygulaması, yenilikçi bir hibrit proses olarak ortaya çıkmaktadır. YAM'ler, hızlı bir proses ve yüksek adsorplanma kapasitesi ile katılar üzerine adsorplanabilmekte, su ortamındaki kirleticilerin adsorpsiyon ile giderimlerinin arttırılması amacıyla ilave malzeme olarak kullanılabilir (Esumi ve diğ., 1999; Gonzalez-Garcia ve diğ., 2002). Son yıllarda YAM'lerin su arıtımında kullanımı, özellikle metal iyonlarının ve diğer toksik maddelerin konsantrasyonunun azaltılması ve su ortamından uzaklaştırılması üzerine odaklanmıştır (Cserhati ve diğ., 2002; Stalikas, 2002). YAM destekli TAK-MF hibrit prosesinde, YAM adsorplamış TAK ile, YAM adsorplamamış TAK'na kıyasla daha yüksek metal iyonu adsorplama kapasitesi elde edilmektedir. Su ortamındaki disperse karbon, en düşük membran basınç aralığında işletilen MF uygulaması ile sudan kolayca uzaklaştırılmaktadır. Bu suretle de, su ortamındaki metal iyonlarının, düşük işletme maliyetleri içeren MF hibrit prosesi ile arıtımı sağlanabilmektedir (Basar ve diğ., 2006).

1.1 Amaç

Bu çalışmada, hibrit sistem çapraz akış mikrofiltrasyon (ÇAMF) teknolojisi ile sulardan ağır metal gideriminin, nikel örneği bazında teknolojik uygulanabilirliği araştırılmıştır. Mikrofiltrasyon (MF) teknolojisi, yalnız başına ağır metallerin su veya atıksu ortamından gideriminde kullanılabilen bir teknoloji olmayıp, ancak hibrit uygulamalar ile prosesin bu amaçlı kullanımı söz konusu olabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan hibrit membran sistemi, yüzey aktif madde (YAM) destekli toz aktif karbon (TAK)/çapraz akış mikrofiltrasyon tekniği esasına dayanmaktadır. Prosesin temeli, misel büyütmeli ultrafiltrasyon (MBUF) prosesidir. Bu prosesle sudaki kirleticiler, YAM miselleri ile tutulmakta, bu miseller de UF membranda tutularak kirleticilerin dolaylı olarak su ortamından uzaklaştırılmaları sağlanmaktadır. Her ne kadar MF prosesi UF'a nazaran daha ekonomik bir proses ise de, misel büyütmeli proses uygulamasının membran gözenek boyutunun büyük olması dolayısıyla MF membranlarda uygulanması, ancak çok yüksek YAM konsantrasyonlarında mümkün olabilmekte; bu da YAM destekli olarak MF prosesinin yaygın olarak uygulanabilme imkânını kısıtlamaktadır. İşte bu noktadan hareketle, önerilen teknolojik uygulama ile, nikel örneği bazında ağır metal giderimi,

YAM destekli bir MF uygulaması olan TAK/ÇAMF prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu prosesin esası, su ortamındaki kirleticilerin YAM'lerce tutulmaları ve kirletici bağlamış YAM'lerin TAK üzerine adsorplanması şeklindedir. Dolaylı olarak TAK üzerine adsorplanmış olan kirletici, TAK'nun MF membran ile tutulmasına bağlı olarak su ortamından uzaklaştırılmaktadır.

Çalışmada, YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile sulu ortamdan nikel giderimini gerçekleştirmenin yanı sıra, çeşitli şartlarda membranda oluşan kirlenmelerin analiz edilerek akı azalması sebeplerinin ve metal-YAM giderim mekanizmalarının açıklanması amaçlanmıştır. Ayrıca, prosese ait tüm parametrelerin, proses performansı üzerine olan etkilerinin belirlenerek, sistemin dinamik olarak modellenmesi de gerçekleştirilmiştir. Modelleme, uygun membran, YAM ve TAK türleri ile membran gözenek boyutu ışığında, her bir proses performans parametresi bazında, proses değişkenlerine bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Yürütülen çalışmalar ışığında, modellerin doğrulaması yapılmış ve gerçek atıksu örneğinde prosesin uygulanabilirlik esasları ortaya konmuştur.

1.2 Kapsam

Bu çalışma ile, YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesinin nikel giderimi bazında teknolojik uygulanabilirliği, tür değişkenleri ve proses değişkenleri için ayrı ayrı olmak üzere iki aşamalı bir deneysel çalışma planı içerisinde gerçekleştirilmiştir. I. Aşamada, membran tipi (M_T), membran gözenek boyutu (M_{GB}), adsorban tipi (A_T) ve YAM tipi (YAM_T) olmak üzere 4 adet tür değişkeninin; II. Aşamada ise proses süresi (t), geri devir süresi (t'), pH, sıcaklık (T), TAK konsantrasyonu (C_{TAK}), YAM konsantrasyonu (C_{YAM}), nikel konsantrasyonu (C_{Ni}), çapraz akış hızı (ν) ve membran geçiş basıncı (ΔP) olmak üzere 9 adet proses değişkeninin proses performansı ve membran kirlenmesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Proses performansı parametreleri olarak nikel süzüntü oranı (R_{Ni}), YAM süzüntü oranı (R_{YAM}) ve proses süresi sonundaki akı (J^*) incelenmiştir. Membran kirlenmesi parametreleri olarak da, uyarlanmış kirlenme indeksi (UKİ) ve UKİ değerlerinden hesap edilen spesifik kek direnci (α) değerleri ile, proses süresi sonunda birim membran alanında tutulan katı kütlesi (ω) parametreleri dikkate alınmıştır. Çalışmanın her iki aşaması için hem proses performansı hem de membran kirlenmesi parametrelerinin önemli ya da

önemsiz olanları belirlenmiş ve önemli olanların proses performansını ne şekilde etkiledikleri ayrıntılı olarak ortaya konmuş, giderim mekanizmaları incelenmiştir. Membran kirlenmesi parametreleri bazında analiz ve değerlendirmeler, proses performansı parametreleri ile aynı doğrultuda gerçekleştirilmiş ve membrandaki kirlenmenin dinamik davranışı, genel hatlarıyla ortaya konmuştur. Bununla birlikte hem membran kirlenmesi hem de proses performansı parametreleri itibariyle, YAM destekli hibrit TAK/ÇAMF prosesinin, işletme parametrelerine bağlı olarak modellenmesi yapılmıştır. Deneysel sonuçların değerlendirilmesi büyük ölçüde istatistikî yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir. Çalışmadan elde edilen teknik sonuçlar ise, istatistikî değerlendirmelerin yanı sıra doğrudan belirlenebilenler üzerinden olmak üzere ilgili kısımlar çerçevesinde, ayrıca ortaya konmuştur.

Çalışma detay olarak şu kapsamda yürütülmüştür.

- ✓ Çalışmanın her iki aşaması için ayrı ayrı olmak üzere deneysel tasarım yapılması ve sonuçların istatistiksel analizi ile proses performansı ve membran kirlenmesi üzerinde etkili (az etkili ve/veya çok etkili) ve etkisiz işletme parametrelerinin tespit edilmesi ve etki düzeylerinin belirlenmesi,
- ✓ Akı azalması ve giderme verimi ya da çıkış suyu kalitesi üzerine etki eden işletme parametrelerinin incelenmesi, akı azalması ve sebeplerinin çalışma koşulları kapsamında analiz edilmesi,
- ✓ Membran üzerinde oluşan ikincil membran (kek) tabakasının ve membrandaki kirlenmenin çalışma şartlarında incelenmesi ve değerlendirilmesi,
- ✓ I. Aşamada belirlenen uygun tür değişkenlerinin ışığında gerçekleştirilen II. Aşama deneyleri ile hibrit MF prosesinin, her bir proses performans ve membran kirlenmesi parametreleri bazında proses değişkenlerine bağlı olarak modellenmesi,
- ✓ Model doğrulama çalışması çerçevesinde, parametreler bazında belirlenmiş modellerin hassasiyet düzeylerinin belirlenmesi ve
- ✓ YAM destekli hibrit TAK/ÇAMF prosesinin gerçek ağır metal içeren atıksulara uygulanabilme esaslarının ortaya konmasıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Ağır Metaller: Kaynakları, Çevresel Etkileri ve Bertaraf Yöntemleri

Atıksularda ağır metal varlığı, kaynakları çok çeşitli olmakla beraber genellikle endüstriyel kullanımlardan ileri gelmektedir. Bununla beraber, pestisit kullanımlarına bağlı olarak tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıklarda da, ağır metallere rastlanabilmektedir (AWWA, 1989). Madenlerin işletilmesi, cevherlerin çıkarılıp suyla temizlenmesi, çimento yapımı ve cam üretimi sırasında kullanılan sularda oldukça fazla miktarlarda ağır metallere rastlamak mümkündür. Petrokimya tesisleri, tekstil, deri sanayi, demir çelik üretimi, metal hazırlama, işleme ve galvanizleme, dağlama, elektronik kaplama, akü ve pil imalatı, elektrik makine imalatı, motorlu-motorsuz taşıt tamirhaneleri, otomobil imalat sanayi, tehlikeli atık bertaraf tesisi ve arazide depolama gibi sektörlerden çıkan atıksularda da ağır metallerin biri veya birkaçı değişik konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. (AWWA, 1989; Winston ve Sirkar, 1992; Reed, 2001; Banerjee ve diğ., 2003).

Su veya atıksularda bulunan ağır metaller, insan ve çevre sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Çevrede ağır metallerle ortaya çıkabilecek çeşitli problemler, esasen, ağır metallerin besin zinciri içerisinde birikmesinden ve biyolojik bozunmaya karşı dirençliliklerinden ileri gelmektedir (Keskinler ve diğ., 2004). Ağır metaller besin zinciri içerisinde kolayca birikebilmekte, zincirin ilk halkalarından itibaren küçük miktarlarda dahi, zincirin üst halkalarında yer alan canlılar ve özellikle insanlar için tehdit edici bir etki potansiyeline sahip bulunmaktadır (Pivato, 1999).

Günümüzde endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılan klasik arıtma teknolojilerinin artan çıkış suyu kalitesi ihtiyacını karşılamadaki yetersizliği, yeni teknolojilerin araştırılmasını zorunlu kılmıştır. Çevresel ortamdaki ağır metallerin canlı türler üzerine olumsuz etki yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle su ve atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, özellikle çevre ve halk sağlığı açısından önem arz

etmektedir (**Yıldız, 1995**). Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının genel olarak iki ana nedeni bulunmaktadır. Bunlardan birincisi toksisitenin azaltılması, diğeri ise ekonomik değeri olan metallerin geri kazanılmasıdır (**Akmil, 1999**). Sularda ağır metal kirliliğinin azaltılması için kullanılan arıtma prosesleri, membran proseslerin yanı sıra, kimyasal çöktürme, elektrodepozisyon, çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme, aktif karbon adsorpsiyonu ve biyolojik metotlardır (**Banerjee ve diğ., 2003**). Ağır metal iyonlarının su ortamından uzaklaştırılmasında kullanılan klasik arıtma tekniği, metal iyonunun kimyasal olarak çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Genellikle iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu vb. ikincil bir arıtma prosesine ihtiyaç duyan bu teknikte, kimyasal yöntemlerle çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp oluşan çamurun bertarafı da, biyolojik arıtma proseslerindeki gibi dikkat edilmesi gereken bir durum ortaya koymaktadır (**Akmil, 1999; Manahan, 2000**). Ağır metal giderim tekniklerindeki temel kısıtlamalar, metal iyonlarının iz seviyelere düşürülmesindeki düşük verimlilik veya yüksek maliyet olmaktadır. Söz konusu arıtma alternatifleri içerisinde adsorpsiyon prosesi, ağır metallerin düşük seviyelere kadar gideriminde düşük maliyetli ve etkili bir proses olarak kullanılmaktadır (**Banerjee ve diğ., 2003**). Ancak adsorpsiyon yavaş bir proses olup prosesin etkinliği denge ile sınırlıdır (**Purkait ve diğ., 2004**).

Ağır metallerin sulu ortamlardan membran prosesler yardımıyla uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan prosesler; ters osmoz (reverse osmosis, (RO), nanofiltrasyon (NF) ve elektrodiyaliz (ED) prosesleridir (**Qin ve diğ., 2003**). Sulardan ağır metal gideriminde bu prosesler kullanım amacına göre ayrı olarak uygulanmakla birlikte, gerçek atıksu uygulamalarında NF/RO hibrit prosesi şeklinde uygulanabilmektedir. NF ve RO proseslerde görülen başlıca problemler, membrandaki kirlenme ve düşük membran geçirgenliğidir. Teknolojik açıdan her ne kadar geniş uygulama alanları söz konusu ise de, yüksek enerji ve basınç gerektirmeleri dolayısıyla bu prosesler, çoğunlukla ekonomik olmaktan uzak kalmaktadır. Zira, yüksek miktarlarda arıtılmış atıksu eldesi amaçlandığında, membranların daha sık periyotlarda temizlenmesi sebebiyle daha fazla işletme maliyetleri ortaya çıkmaktadır. Bu noktada da, daha uzun süreli işletme sağlayabilmek amacıyla, çinko gibi toksik metallerin seçici adsorbanlarla hızlı reaksiyon kinetikleri çerçevesinde bağlanarak arıtılması yöntemine gidilmektedir (**Mavrov ve diğ., 2004; Lazaridis ve diğ., 2004**).

RO ve NF proseslerinin yanı sıra sulardan ağır metal gideriminde kullanılan bir diğer teknoloji, özellikle son 15 yılda gelişme göstermiş olmakla birlikte son yıllarda uygulanan misel büyütmeli ultrafiltrasyon (MBUF, (Micellar Enhanced Ultrafiltration) tekniğidir. Bu teknikle, metal iyonlarının YAM'lerin polar baş gruplarına elektrostatik olarak bağlanmaları gerçekleştirilerek, ultrafiltrasyon basınç aralığında su ortamından uzaklaştırılmaları sağlanmaktadır (Fillipi ve diğ., 1999; Yurlova ve diğ., 2002; Tung ve diğ., 2002; Korzystka ve diğ., 2003; Yoon ve diğ., 2003).

2.2 Su ve Atıksu Arıtımında Membran Prosesler

2.2.1 Tarihçe

Membranların varlığı ilk olarak, 1846 yılında nitroselülozun keşfi ile ortaya çıkmıştır. 1855 yılında Frick tarafından selüloz nitrat membranlar rapor edilmiştir. Sonraki yıllar boyunca Almanya ağırlıklı devam eden teknolojik araştırmalar, Bechold'un 1906 yılında farklı polimer konsantrasyonları ile membran gözenek büyüklüğünü değiştirmesi ile yeni bir boyut kazanmıştır.

1916 yılında Zsigmondy ve Bachmann, gözenek boyutunun tanımlanmasına yönelik bir yöntem geliştirmiştir. 1927 yılında Sartorius firması tarafından ticari olarak membran üretime başlanmış olmakla birlikte, II. Dünya Savaşı sonrasına kadar membran malzeme üretimindeki ticari gelişmeler oldukça yavaş ilerlemiştir.

1950'li yılların hemen başlarında başlayan çalışmalar çerçevesinde yeni geliştirilen metodlarla su ve atıksu arıtımının yanı sıra birçok ayırma prosesinde membranların etkin bir şekilde kullanımına dönük araştırmalar başlatılmıştır. Özellikle 1960'lı yıllardan sonra membran uygulamalarının önemi daha iyi anlaşılmış ve membran konusu bilimsel çalışmalar içerisinde dikkat çeken konular arasında yerini almıştır. Arada geçen yaklaşık 40 sene boyunca çok farklı niteliklerde ve geniş bir spektrum içerisinde membran çalışmaları devam etmiştir. Bugün dahi, konu üzerine çok yönlü ve derinlemesine araştırmalar devam etmektedir (Eykamp, 1995; Hu ve Scott, 1997).

2.2.2 Membran filtrasyonu

Membran, iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan yarı geçirgen malzemeye verilen bir isimdir. Farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin sıvı ortamlardan ayrılmasında karşılaşılan problemlere etkili çözümler getirmesi nedeniyle günümüzde bu prosesler, su ve atıksu arıtımında çok önemli bir kullanım alanı bulmaktadır (**Mulder, 1991**).

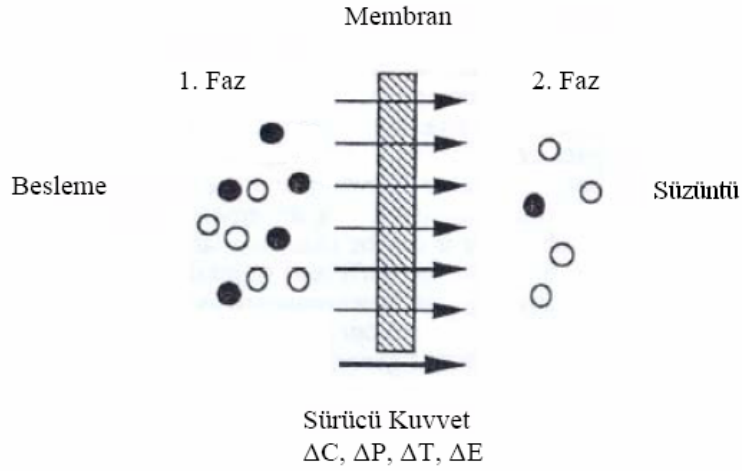
Membran filtrasyonu, basit bir mekanik ayırma prosesidir ve katı-sıvı ayırma prosesi olarak yaygın bir biçimde kullanılır. Herhangi bir ilave kimyasal gerektirmeksizin kullanılabilen bu proste, farklı büyüklükteki çözünmüş moleküllerin ve kolloidal maddelerin besleme çözeltisi ortamından ayrıştırılması sağlanabilmektedir (**Liao, 1999**). Membran teknolojilerinin su ve atıksu arıtımında kullanılması aşağıdaki avantajları beraberinde getirmekte olup, bu avantajlarından dolayı su veya atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan membranlar etkili sonuçlar alınmasını sağlamaktadır. (**Mulder, 1991; Winston ve Sirkar, 1992, Crespo ve Böddeker, 1994, Aydın, 1999**):

1. Sistemin tasarımları basittir.
2. Membranlar yapı olarak modüler olduğundan kolaylıkla genişletilebilirler.
3. Klasik sistemlere göre daha az enerji kullanırlar.
4. Potansiyel olarak daha düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahiptirler.
5. Sürekli çalışabilme özelliği ve otomasyon kolaylığı sağlarlar.
6. Düşük bakım maliyeti gerektiren az sayıda hareketli parça içerirler.
7. Kirleticilerin kimyasal yapıları veya biçimine etki etmezler.
8. Hiçbir kimyasal ilavesi gerektirmezler.
9. Su veya atıksuyun özelliklerindeki değişikliklerden fazla etkilenmezler.

2.2.3 Filtrasyon mekanizması

Membran proseslerde filtrasyon ya da ayırma mekanizması, besleme ve süzöntü olarak isimlendirilen iki faz arasında gerçekleştirilir. Membranın her iki tarafında yer alan bu fazlar arasındaki taşınım veya kütle transferi için gerekli sürücü kuvvetler, Şekil 2.1’de gösterildiği üzere, bu iki faz arasındaki basınç, konsantrasyon, sıcaklık

veya elektriksel potansiyel farkı olmaktadır (Mulder, 1991; Winston ve Sirkar, 1992).



Şekil 2.1: Membran Ayırma Mekanizması

Genel olarak filtrasyon mekanizması, yüzey filtrasyonu ve derin filtrasyon olarak iki kısma ayrılır. Membran gözenek boyutunun parçacık boyutundan daha küçük olması halinde, parçacıkların tamamı membran malzeme üzerinde tutulur ve temiz bir süzüntü akışı elde edilir. Bu tip filtrasyona, “*yüzey (eleme) filtrasyonu*” adı verilir ve mikrofiltrasyon proseslerinde en çok karşılaşılan durumlardan birisidir. Eğer membranlar parçacık boyutundan daha büyük çapta gözeneklere sahip ise, parçacıklar membran içerisine geçebilirler ve filtre ortamı ile temas etmek suretiyle sıvıdan giderilebilirler. Bu tip filtrasyona ise “*derin filtrasyon*” adı verilir (Hu ve Scott, 1997).

2.2.4 Membran prosesler

Su arıtımında membran filtrasyonu uygulaması, içme suyu arıtımı, biyolojik atıksu arıtımı ve saf su üretimi gibi alanlarda önemli bir gelişme göstermiştir (Kaiya, 1999). Gözenek büyüklüğüne veya membran üzerinde tutulan malzemenin maksimum molekül ağırlığına (Molecular weight cut-off, (MWCO)) göre membran filtrasyonu uygulamaları 4 farklı grupta incelenir. Bunlar, MF, UF, NF ve RO prosesleridir. Yaygın olarak kullanılan membran filtrasyonu proseslerinin başlıca özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir (Zhou ve Smith, 2002).

Tablo 2.1: Yaygın Membran Filtrasyonu Proseslerinin Başlıca Özellikleri

Membran Proses	Ayırma Büyüklüğü (μm)	Ayırma Mekanizması	Tipik Membran Geçiş Basıncı, ΔP (MPa)	Süzüntü Akısı
MF	> 0.05	Eleme	0.03-0.3	Yüksek
UF	0.003-0.1	Eleme	0.05-0.5	Yüksek
NF	0.001-0.008	Difüzyon+Ayırma	0.5-1.5	Orta
RO	< 0.001	Difüzyon+Ayırma	5-8	Düşük

RO prosesi, membran prosesler içerisinde en küçük gözenek büyüklüğüne sahip olanıdır. Hiperfiltrasyon da denilen bu proseste, 120 Dalton'un üzerindeki birçok iyon ve molekülün, çok yüksek basınç farkı ve düşük süzüntü akısı şartları altında, iyonik ve moleküler seviyede ayırımı sağlanabilmektedir. Hiperfiltrasyon esasen, su safsızlaştırma ve ısıya hassas sıvılar (susuzlaştırma sistemleri) için uygulanmakta; yaygın olarak acısuyun (brackish water) ve denizsuyunun saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

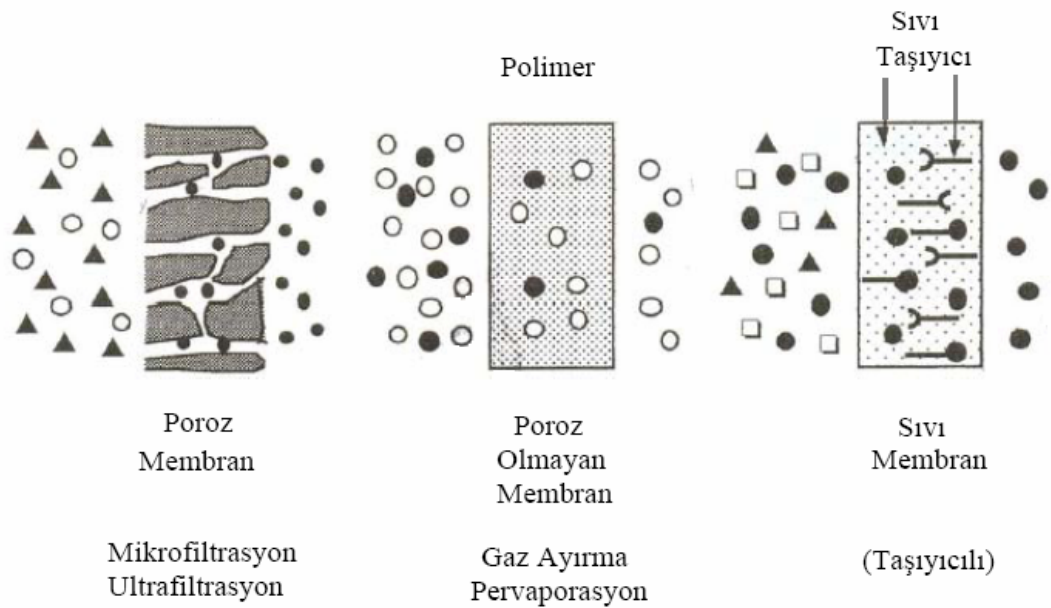
NF prosesi, RO prosesine benzer bir basınç sürücülü proses olup uygulama alanı UF ve RO arasındadır. Tipik bir NF prosesinin işletilmesinde basınç farkı RO prosesine kıyasla 5 bar gibi çok daha düşük değerlerde olmasına karşılık, proseste daha fazla süzüntü akısı elde edilebilmektedir. Kullanılan membranlar RO'da kullanılanlardan farklı olmakla birlikte polisülfon veya polietersülfonun gözenekli bir substrat üzerine arayüzeyli polimerizasyonu ile oluşturulabilmektedir. NF membranda MWCO, 100-1000 (genelde 200) Dalton arasında değişmektedir. Uygulamada bu teknik, özellikle gıda ve biyoteknoloji alanlarında daha çok ilgi görmektedir.

UF membranlar, 1000 – 5000000 aralığında MWCO'a sahiptir. İşletme basınç değerleri NF membranlardan daha düşük olmakla birlikte 5 bar'a kadar olabilmektedir. UF membranlar, su ve atıksu arıtımı uygulamalarının yanı sıra, ilaç, otomobil, kimya, gıda ve meşrubat endüstrilerinde kullanılmakta; aşılardan, fermentasyon ürünlerinin, enzimlerin ve diğer proteinlerin ayrıştırılmasında kullanılmaktadır. (Scott ve Huges, 1996; Hu ve Scott, 1997; Liao, 1999).

2.2.5 Membran malzemeler

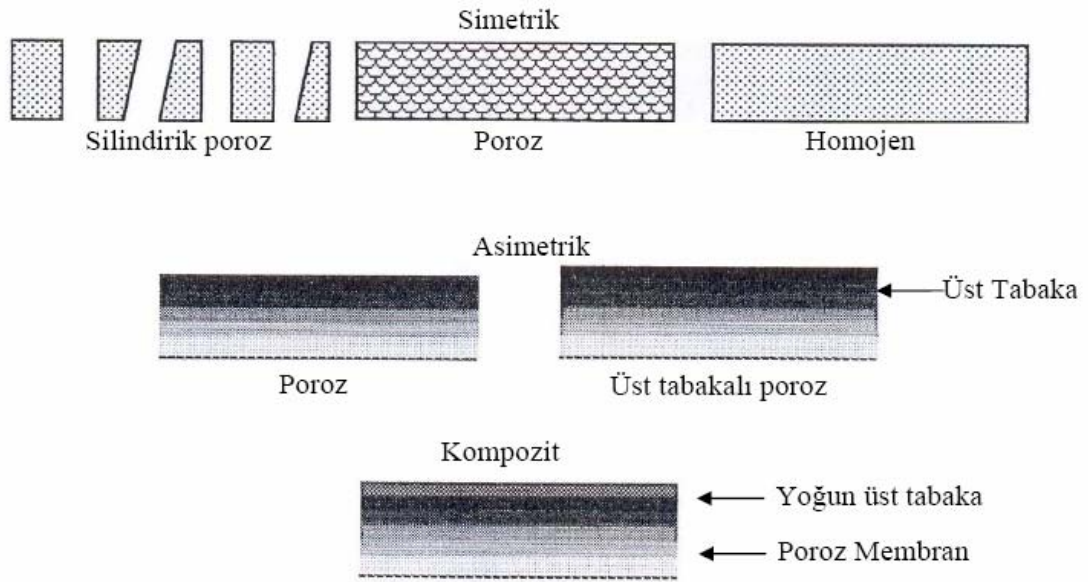
Membran proseslerin başarılı kullanımı, uygun membran malzemesi seçimine bağlıdır. Membranlar, seramik, paslanmaz çelik, daha yaygın olarak ise PVDF (Polivinildenflorür), PTFE (Politetrafloroetilen), naylon, polipropilen, polisülfon ve polietersülfon gibi polimerlerden yapılabilmektedir. Polimerler daha az sağlam olmalarına karşılık inorganik membranlara nazaran daha ucuzdurlar ve yüzeylerinin modifiye edilebilmeleri sebebiyle daha ilgi çekici olanlardır (**Liao, 1999**). İdeal olarak bir membran, yüksek bir süzüntü akısına, yüksek kirlenici giderimine, yüksek dayanıklılığa, iyi seviyede kimyasal dirence ve düşük maliyete sahip olmalıdır (**Zhou ve Smith, 2002**).

Su ve atıksu arıtımında katı ve sıvı olmak üzere iki tip membran kullanılmakta, uygulamalarda 3 ayrı tip membran söz konusudur. Bunlar, poroz (gözenekli), poroz olmayan (gözeneksiz) ve sıvı membranlardır. Bunlardan poroz ve sıvı membran tipleri çevre uygulamalarında su ve atıksu arıtımında, poroz olmayanlar ise gazların saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Poroz membranlar, membranların süzebilecekleri maddeden daha büyük gözeneklere sahip olmaları durumunu ifade eder. Düşük moleküler ağırlıklı madde içeren çözeltiler ile çeşitli hidrolik sıvı akımları bu gözeneklerden geçebilmekte iken, yüksek moleküler ağırlıklı madde içeren çözeltiler geçiş yapamamaktadır. Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri Şekil 2.2’de verilmiştir (**Mulder, 1991; Winston ve Sirkar, 1992; Crespo ve Bøddeker, 1994**).



Şekil 2.2: Üç Temel Membranın Yapı ve Ayırma Özellikleri

Membran prosesin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın yapısı ve morfolojisi ile ilgilidir. Membranlar yapılarına ve morfolojilerine göre, doğal veya sentetik, organik veya inorganik, gözenekli veya gözeneksiz, simetrik veya asimetrik gibi çeşitli şekillerde olabilirler. Kullanılan membranın türüne göre membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir. Özellikle asimetrik membranların geliştirilmesiyle, su ve atıksu arıtımında membranların kullanımı yaygınlaşmıştır. Bir asimetrik membranın kalınlığı yaklaşık olarak 10-200 μm arasında değişmekte olup, bu membranlar 50-150 μm arasında gözenekli bir alt tabaka ile desteklenen 0.5 μm kalınlığında oldukça yoğun bir üst katmandan oluşur. Asıl ayırma işlemini gerçekleştiren bu üst tabakadır (Crespo ve Böddeker, 1994). Membran malzemelerin kesitleri Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmiştir (Mulder, 1991).



Şekil 2.3: Membran Malzeme Kesitlerinin Şematik Gösterimi

Literatürde yeni membran malzemelerin geliştirilmesi üzerine pek çok çalışma bulunmakta ve gün geçtikçe konu üzerine yapılan çalışma yoğunluğu artmaktadır. İnorganik membranlar, her ne kadar çok yüksek sıcaklıklara ve kimyasal dirence sahip ise de kolay kırılmaları ve pahalı olmaları sebebiyle ticari kullanımları halen kısıtlı olarak gerçekleşmektedir (Zhou ve Smith, 2002). Genel olarak membran arıtma sistemlerinde kullanılan membran malzemeler için kimyasal ve termal stabilitenin yanı sıra yüksek dayanım şartı aranmaktadır. Ayrıca, küçük basınç

farklarında yüksek filtrasyon hızları sağlayabilmeleri bakımından yüksek poroziteye sahip membranlar, uygulamada daha çok tercih edilmektedir (**Ripperger ve Altmann, 2002**).

2.2.6 Verim ve performans değerlendirme

Temel olarak bir ÇAMF prosesinin verimi, işletme parametrelerinin, ölçülen süzüntü akısı ve kalitesinin ve, hidrodinamik özelliklere göre belirlenen membran modülünün bir fonksiyonudur. Çapraz akış hızı, membran geçiş basıncı, sıcaklık, membran gözenek boyutu ve besleme çözeltisindeki askıda katıların konsantrasyonu, ÇAMF'un performansını etkileyen başlıca işletme parametreleridir (**Vyas ve diğ., 2002; Zhou and Smith, 2002; Al-Malack ve diğ., 2004**).

Bir membran prosesinin performansı veya etkinliği genel olarak iki parametre ile belirlenir. Bunlardan birincisi membranın seçiciliği, ikincisi ise kullanılan membranın birim alanından birim zamanda geçen sıvı miktarı olarak tanımlanan süzüntü akısıdır. Bir karışımdaki maddelere karşı membranın seçiciliği, membranın karışımdaki bir veya daha fazla maddeyi geçirmeyi reddetmesi veya süzüntü oranı (R) olarak tanımlanır. Hem süzüntü akısı hem de süzüntü oranı, membran filtrasyon performansının kritik bir ölçüsü olarak, tüm arıtma maliyetlerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (**Cheryan, 1998; Zhou and Smith, 2002**).

İçerisinde çok sayıda çözünen bulunan bir sıvıda, membran filtrasyonu olayı için sıvının geçişi yerine, çözünen maddelerin tutulması olayını açıklamak daha kolaydır. Çözünen maddeler membran tarafından tutulabildiği halde, çözücü membrandan kolaylıkla geçer. Bir membranın çözünen için süzüntü oranı (R);

$$R = 1 - \frac{C_f}{C_b} \quad (2.1)$$

ile tarif edilir. Burada C_f ve C_b sırasıyla membrandan geçen ve besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonu olarak tanımlanır. R değeri 1 olduğunda çözünen madde membran tarafından tamamen tutulmuş, 0 olduğu zaman ise çözünen ve çözücünün tamamen membranı geçtiği anlaşılmaktadır (**Cheryan, 1998; Yıldız ve diğ., 2003**).

Membrandan geçen sıvının miktarı, basınçlı membran prosesler için, basınç farkı, membran gözenek boyutu ve dağılımı, hedef kirleticinin moleküler büyüklüğü, membranın ve sıvının fizikokimyasal yapısı, prosesin işletme koşulları vb. pek çok değişkene bağlıdır. Genel olarak bir membrandan geçen akı (J);

$$J = \frac{1}{A_m} \frac{dV_s}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_c)} \quad (2.2)$$

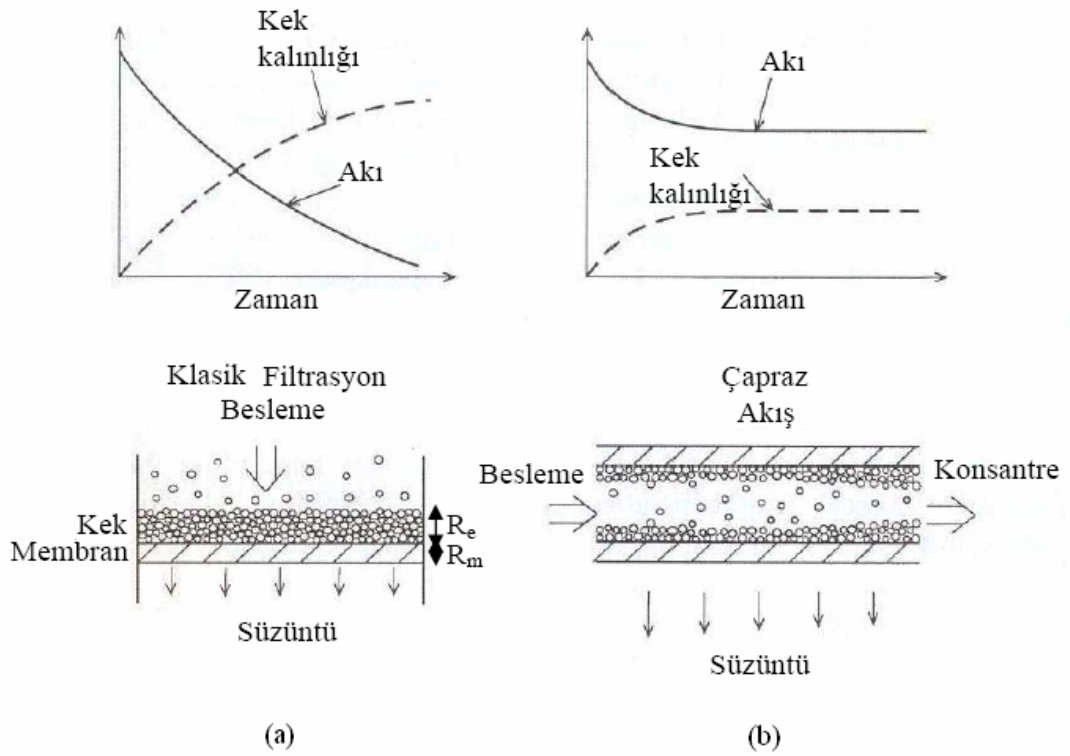
eşitlikleri ile ifade edilir. Burada J süzüntü akısı, A_m etkili membran alanı, V_s membrandan geçen sıvı miktarı, ΔP membran ve kek üzerindeki ortalama geçiş basıncı, μ süzüntü viskozitesi ve, R_m ve R_c için $R_m + R_c = R_t$ olup bu parametreler sırasıyla membran ve kek dirençleridir. Bu denkleme göre, basınç farkının artışıyla akılar artmaktadır. Ancak basınç farkının artışıyla daha yoğun bir kek tabakası oluşumuna bağlı olarak dirençler de artacağı için belli bir basınç artışından sonra akıların azalacağı görülebilir. Diğer taraftan gözeneklerin ve kirleticilerin boyutları arasındaki farklar ile söz konusu partiküllerin sıkışabilir olup olmadıkları, gözenek büyüklüğü dağılımı gibi membranın biçimsel özellikleri ve hidrodinamik şartlar, membran prosesinde akılar ve süzüntü oranları üzerinde etkili olan diğer faktörler arasında yer almaktadır (Hu ve Scott, 1997; Cheryan, 1998; Mohammadi ve diğ., 2003).

2.3 Mikrofiltrasyon (MF) Teknolojisi

MF teknolojisi, ince parçacıkların, mikroorganizmaların ve emülsiyon damlacıklarının ayırımı için kullanılan basınç sürücülü bir membran procestir. Bu teknoloji 0.02-20 μm (bazı kaynaklarda 0.1-10 μm) büyüklüğündeki parçacıkların, bulundukları sıvı veya gaz ortamdan mikro-gözenekli filtrasyon malzeme ile ayrılması için kullanılmaktadır (Eykamp, 1995; Vigneswaran ve diğ., 1999; Kim ve Park, 1999; Ritchie ve Bhattacharyya, 2002). Teknolojinin genel kullanım amaçları ise saf sıvı üretimi, değerli ürünlerin geri kazanımı için süspansiyonların konsantre edilmesi ve proses sıvılarının rejenere edilmesidir. MF bilinen en eski membran teknolojisi olup, uygulanabilirliği ilk olarak 1906 yılında Bechold tarafından ortaya konmuştur (Ripperger ve Altmann, 2002).

2.3.1 Filtrasyon teknikleri

Sıvı akımlarda filtrasyon tekniği, klasik ve çapraz akışlı olmak üzere iki farklı biçimde uygulanmaktadır. Bu iki filtrasyon türüne ait şematik gösterim Şekil 2.4'te verilmiştir (Cheryan, 1998; Huang ve diğ., 1999).



Şekil 2.4: Klasik ve Çapraz Akış Filtrasyonda Akı Azalması ve Kek Kalınlığı Değişimi ((a) Klasik Filtrasyon, (b) Çapraz Akış Filtrasyon)

Klasik filtrasyon uygulamaları;

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

sebeplerinden dolayı uygulamada bazı problemler göstermektedir. Çapraz akış filtrasyonda ise aşağıdaki hususlar çerçevesinde bu olumsuzluklar giderilebilmektedir.

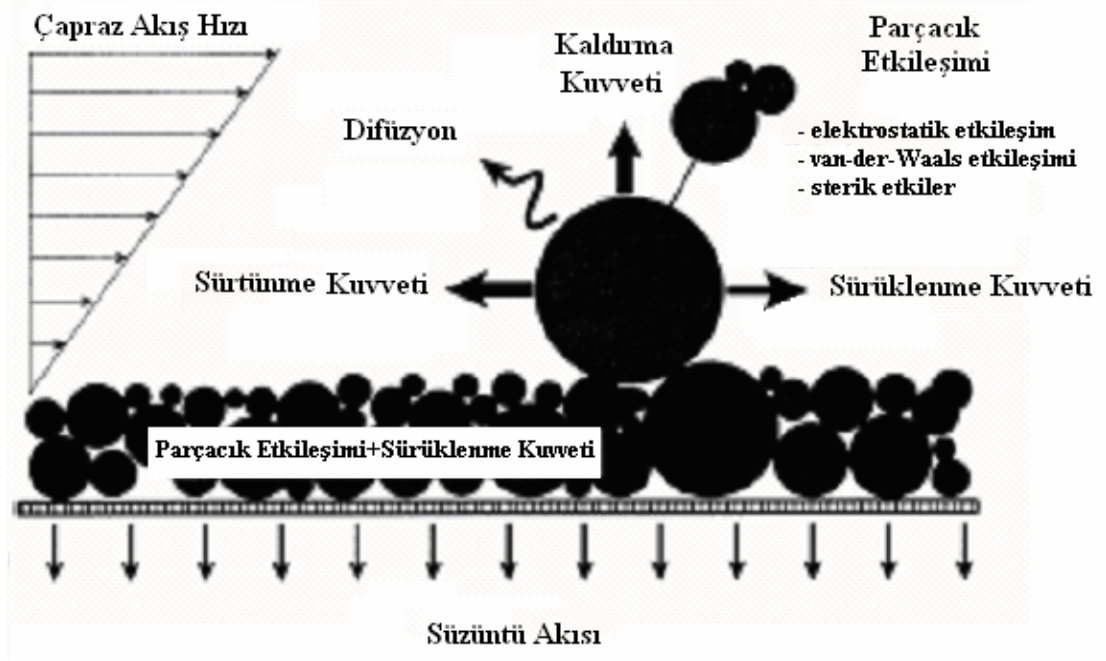
- o Tanımlanamaz bir kek tabakası oluşumu söz konusu olmayıp kek tabakasının kalınlığı kontrol edilebilir,
- o Göreceli olarak daha yüksek akı değerleri elde edilebilir ve sistem daha uzun zaman periyotlarında çalıştırılabilir (**Keskinler ve diğ., 2002**).

2.3.1.1 Çapraz akış mikrofiltrasyon (ÇAMF) teknolojisi

ÇAMF, 1970’li yılların ortalarından itibaren önemli bir gelişim seyri göstermiş bir prosestir. Bu proseste, partikül veya kolloid madde için başlıca ayırma prensibi eleme mekanizması olup proses, gıda, içki ve kozmetik, kimya ve biyoteknoloji alanları başta olmak üzere steril filtrasyon, çözücü geri kazanımı, mikrobiyal arıtma, gaz filtrasyonu ve emülsifiye yağ ayırımı gibi pek çok konuda uygulama alanı bulmuştur (**Eykamp, 1995**).

Çapraz akış filtrasyon, filtre olarak mikro-gözenekli yapıda membran malzemenin kullanıldığı ve sıvının basınç sürücülü ayırma prosesi ile membrana paralel olarak akararak bileşenlerine ayrıştırıldığı bir işlemdir. Bu proseste, filtre edilen sıvıya “besleme” (feed), membrandan geçen sıvıya “süzüntü” (permeate veya filtrate) ve membrandan geçmeden kalan sıvıya ise “konsantre” (veya retentate) adı verilir. “Süzüntü akısı veya akı”, birim etkili membran alanından geçen sıvının miktarı olarak tanımlanır. “Çapraz akış” terimi, membran yüzeyine paralel akan sıvıyı ifade eder. “Akış hızı” terimi ise birim zamanda filtre kanalında akan filtrelenecek olan sıvının hızıdır. Bu tanımlamalara ilave olarak da “süzüntü oranı (giderme verimi)” ve “membran geçiş (transmembran) basıncı” terimleri kullanılır. Süzüntü oranı veya bir karışıma karşı membranın seçiciliği, genel olarak reddetme ile tanımlanır. Giderme verimi olarak bilinen bu terim bir diğer tanımla, kirleticinin besleme fazından membran arıtımı ile giderilen yüzdesini ifade eder. Membran geçiş basıncı, membran modülün giriş ve çıkışları arasındaki basınçların aritmetik ortalamasıdır.

ÇAMF teknolojisi, atıksulardan kirleticilerin gideriminde enerji etkili bir teknik olarak uygulanabilmektedir. Bu teknikte proses; oluşturulan basınç farkı sayesinde filtrelenecek olan sıvı veya gaz akımının, membran yüzeyine paralel olarak geçirilmesi ve bu sırada da akım yönüne dik doğrultuda membran içerisinden geçmesi olarak tanımlanır. Bu sırada membran tabakası üzerinde kek tabakası oluşumu söz konusu olup, çapraz akış uygulaması bu tabakanın kalınlığını düşük



Şekil 2.6: Membran Malzeme Üzerinde Tutulan Parçacıklara Etki Eden Kuvvetler

2.3.2 Akı azalma mekanizmaları

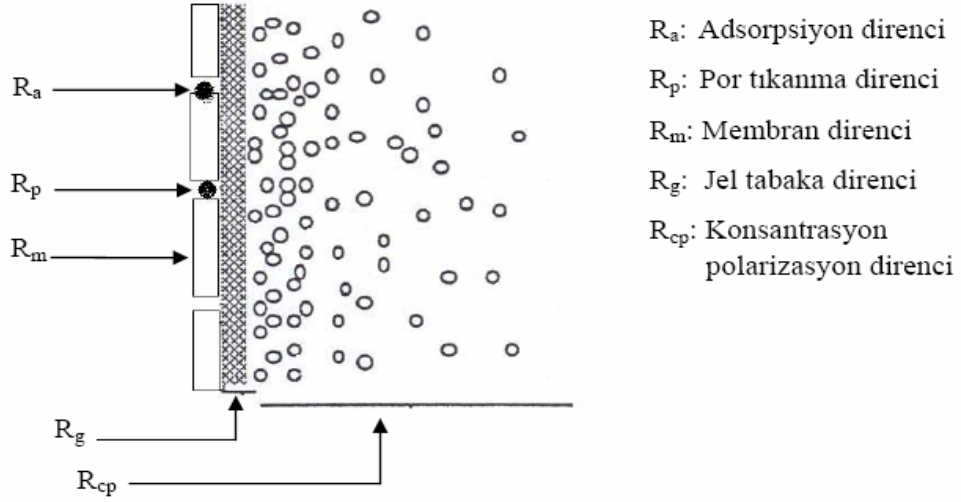
2.3.2.1 Kütle taşınımı

Membran filtrasyon proseslerinde parçacık ayırımı ve suyun süzülmesi işlemleri farklı kütle taşınım adımlarını içermektedir. Kütle taşınımının temel mekanizmalarını tanımlamak ve ayırt etmek için pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Kolloidler ve ince parçacıklar için başlıca taşınım mekanizmaları (**Zhou and Smith, 2002**),

- ✓ Konveksiyon,
- ✓ Brownian difüzyon,
- ✓ Kesme etkili difüzyon,
- ✓ Kaldırma kuvveti,
- ✓ Yerçekimi etkisiyle çökme ve
- ✓ Elektriksel göçtür.

Bu mekanizmaların göreceli önemi, kesme hızına ve parçacık boyutu ile, daha alt kapsamda besleme çözeltisindeki parçacıkların konsantrasyonuna bağlıdır (**Belfort ve diğ., 1994**).

Kütle taşınımı olayında, membran kirlenmesi ve akı azalmasına bağlı olarak kütle taşınımına karşı koyan dirençler oluşur. Bu dirençler şematik olarak Şekil 2.7’de gösterilmiştir (Mulder, 1991).



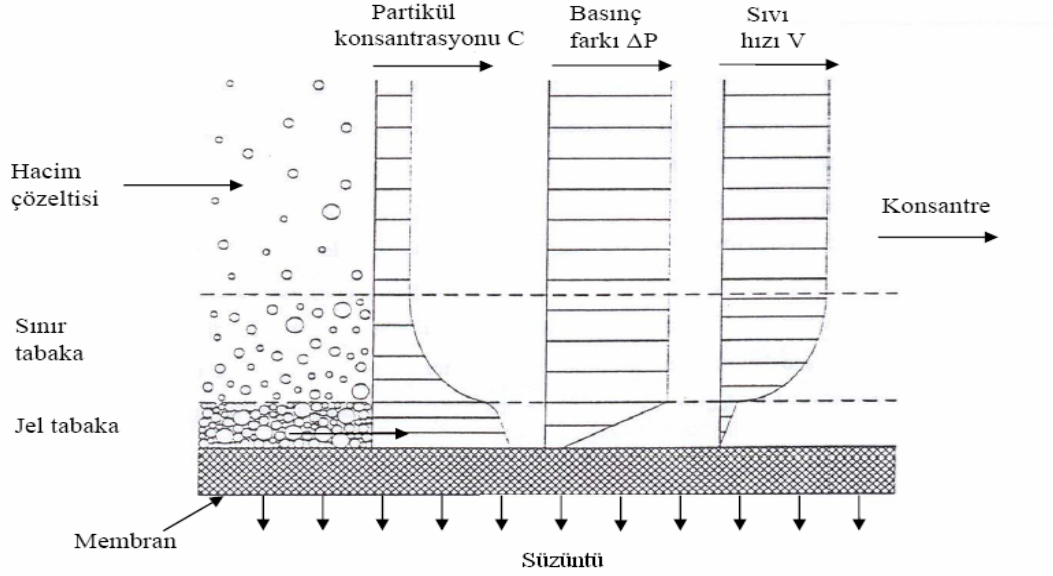
Şekil 2.7: Bir Membran Kesitinde Kütle Taşınımına Karşı Koyan Dirençler

Membranların ekonomik olarak etkinlikleri, membran üzerinde akıyı azaltıcı yönde tesirleri bulunan bu dirençlerin en az düzeyde tutulmaları ile yakından ilgilidir. Son araştırmalar göstermiştir ki, kütle taşınımı olayında, adsorpsiyon, van der Waals etkileşimi ve elektrostatik çift tabakadan dolayı itme gibi, parçacıklar arası kısa mesafedeki etkileşimler önemli rol oynamaktadır. Bu kuvvetler özellikle, parçacıklar arası mesafenin oldukça azaldığı, yüzey kekinin ve konsantrasyon polarizasyonunun söz konusu olduğu membran duvarının hemen yakınında oldukça etkili olmaktadır (Zhou and Smith, 2002).

2.3.2.2 Konsantrasyon polarizasyonu

MF ve UF’da, suyun ağ gibi bir yapıya sahip olan gözenekler arasından geçişi sırasında, içermiş olduğu maddeleri membrana doğru sürüklemesi (konveksiyon) ile membran yüzeyinde membran gözenek boyutundan daha büyük moleküller tutulmaktadır. Zaman ilerledikçe, membrandan geçemeyen maddelerin membran üzerinde birikmesi sonucu, membrana yakın bölgelerde besleme çözeltisinden çok daha fazla derişime sahip bir ortam oluşur ve membrana yaklaştıkça bu derişim artarak, membran üzerinde maksimuma ulaşır. Bu durum membran yüzeyinden ana

çözeltiye bir geri akım oluşturur. Bu olaya “*konsantrasyon polarizasyonu*” adı verilir. Konsantrasyon polarizasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.8’de verilmektedir (Hu ve Scott, 1997; Cheryan, 1998).



Şekil 2.8: Konsantrasyon Polarizasyonunun Şematik Gösterimi

Konsantrasyon polarizasyonu, filtrasyonun ilerleyen aşamalarında daha da yoğunlaşarak adeta bir kek tabakası gibi davranmaya başlar ve membranın bir parçası gibi ayırma prosesine önemli oranda katkıda bulunur. Polarizasyon esas itibariyle adsorpsiyon, jel tabaka oluşumu ve porların tıkanması gibi nedenlerden ötürü meydana gelebilir. Bütün bu faktörler membran içerisindeki taşınım olayı için, besleme tarafında ek dirençler meydana getirir. Bu olayın büyüklüğü, önemli ölçüde membran prosesinin tipine ve kullanılan besleme çözeltisinin özelliklerine bağlıdır (Cheryan, 1998).

2.3.2.3 Membran kirlenmesi

Membran proseslerin kullanılması klasik katı sıvı ayırma sistemlerindeki ayırma verimlerinin ötesinde sonuçlar vermektedir. Ancak tüm proseslerde olduğu gibi membran proseslerde de istenmeyen bazı durumlar vardır. Özellikle membran kirlenmesi ve beraberinde getirdiği akı azalması önemli bir sorundur.

Membran kirlenmesi, sıvıdan ayrılması istenen çözünmüş veya katı haldeki maddelerin, membran yüzeyine doğru sürücü kuvvetler ve hidrodinamik şartlar

nedeniyle sürüklenmeleri ve yüzeyde birikmeleri sonucunda meydana gelir. Kirletici maddelerin membran yüzeyine tutulmaları çeşitli mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkar. Membran gözenekleri içinde veya membran yüzeyi üzerinde malzemelerin bağlanması, birikmesi veya adsorpsiyonu suretiyle membranda biriken maddeler membranın kirlenmesine yol açarlar (Eykamp, 1995; Zhou and Smith, 2002).

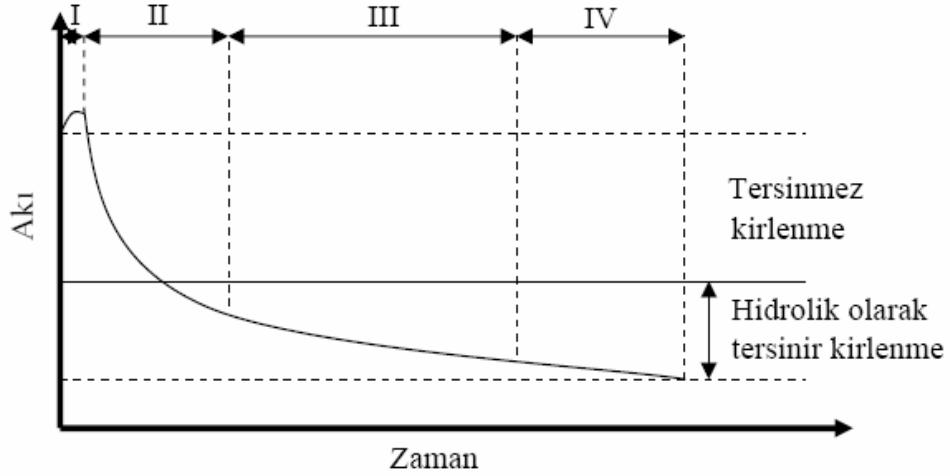
Membran içinde veya yüzeyindeki bu olay, geri yıkama yapılarak akının geri kazanılması işlemi üzerine 2 farklı etkiye sahiptir. Bunlar, kimyasal veya fiziksel yollarla temizlenebilir veya temizlenemez (kalıcı) membran kirlenmeleridir. Membran gözenekleri içerisinde, tuz çökmesi ve küçük kolloidler ile oluşan kirlenme, geri yıkama suyunda temizleyici maddeler kullanılmadıkça, “*giderilemez (temizlenemez) kirlenme*”’dir. Bu tip membran kirlenmesi, akı hızının uzun süreli azalmasını da beraberinde getirmektedir. Ancak akı azalması bir yüzey kekinin oluşması sebebiyle meydana geliyor ise, kirlenme büyük ölçüde “*giderilebilir (temizlenebilir) kirlenme*” olmaktadır (Zhou and Smith, 2002). Membran proseslerde kalıcı kirlenme, maliyet ve işletme zorlukları açısından, proseslerin teknolojik uygulanabilirlikleri noktasında tercih sebebini olumsuz etkilemektedir. Membran proses mekanizmalarının tam ve gerçekçi olarak anlaşılmasına çalışılmasının ve yeni ve etkin uygulama tekniklerin araştırılmasının arkasında yatan temel gerçeklerden biri de bu olmaktadır.

2.3.2.4 Akı azalması

Akı azalması, kütle taşınımı olayına bağlı olarak, membran gözenekleri veya yüzeyi üzerinde biriken malzemelerin, membran kirlenmesi olarak ortaya çıkardıkları, zamana bağlı olarak süzüntü akısı miktarındaki azalmadır. Bu olayda etkili olan 5 farklı mekanizma tanımlanmaktadır. Bunlar:

- ✓ konsantrasyon polarizasyonu
- ✓ kek tabakası oluşumu
- ✓ inorganik çökme
- ✓ organik adsorpsiyon ve
- ✓ biyolojik kirlenmedir

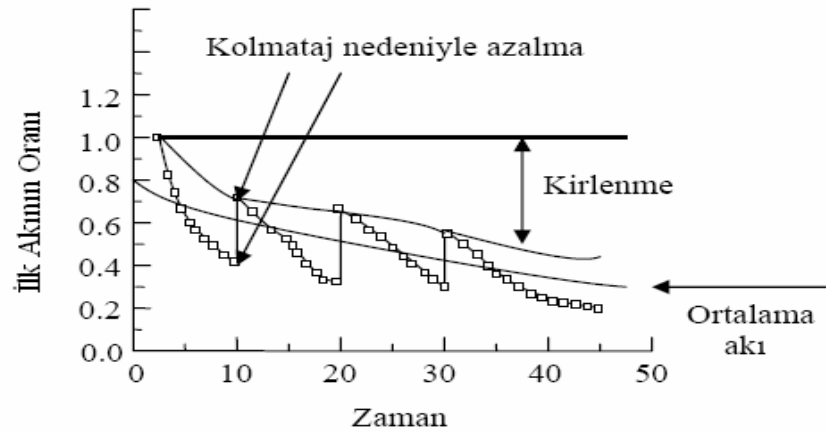
Akı azalmasına yol açan konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme olaylarını birbirinden ayırmak mümkün değildir. Çünkü kirlenme olayı, konsantrasyon polarizasyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Zamanla membrandan geçen akı azalması, örnek olarak Şekil 2.9’da gösterilmiştir (Mulder, 1991; Cheryan, 1998).



Şekil 2.9: Akı Azalmasının Şematik Gösterimi

Şekil 2.9’den görüleceği üzere, akı azalması dört kademedeyi meydana getirmektedir. 1. kademedeyi, su içerisindeki maddelerin depolanması nedeniyle oluşan membran yüzeyinin modifikasyonu veya prosesin geçişi nedeniyle akı yükselmesi görülür. 2. kademe ise suyun yapısına göre saniyeler veya dakikalar içerisinde meydana gelir ve konsantrasyon sınır tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu kademedeyi hızlı bir akı azalması gözlenir. 2. kademedeyi ortaya çıkan akı azalması, membranın geri yıkanması veya kimyasal temizleyiciler yardımıyla giderilebilir. Bu duruma “*tersinir kirlenme (kolmataj)*” adı verilmektedir. 3. kademedeyi oluşan akı azalması ise yavaş akı azalması periyodu olarak bilinmekte olup membran üzerinde jel tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu aşamadan sonraki akı azalmaları tersinmez kirlenmenin sonucunda oluşur. Membran üzerindeki jel tabakasının zamanla konsolidasyona uğraması nedeniyle, membranın bir parçası gibi davranan ikinci bir katman oluşur. 4. ve son aşamada ise akı, çok yavaş bir şekilde azalır. Bu hale ulaşmış membran filtrasyonu kararlı halde kabul edilir. Tersinir olmayan akı azalması nedeniyle, membranların temizlenerek yeniden kullanılmaları durumunda, ilk kullandıkları kadar yüksek akı değerleri elde edilemez. Şekil 2.10’da temizlenen

membranların akı kayıpları gösterilmektedir (Mulder, 1991; Akay ve Wakeman, 1994; Cheryan, 1998).



Şekil 2.10: Periyodik Olarak Temizlenen Membranlarda Akı Azalması

2.4 Hibrit Membran Prosesler

MF ve UF membranlar kullanılarak su arıtımında yüksek seviyelerde katı-sıvı ayırma verimi elde edilmesine karşılık, bu tip membranlarla çözünmüş organik ve inorganik safsızlıklar etkin bir şekilde giderilememektedir (Watanabe ve diğ., 1999). Son yıllarda yapılan çalışmalarla, hem etkili olan hem de çok düşük basınç seviyelerinde işletilebilmeleri sebebiyle kolaylık ve ekonomiklik sağlayan bu proseslerin, konvansiyonel arıtma prosesleri ile birleştirilerek hibrit uygulamalar ile atıksulardan çözünmüş maddelerin ve safsızlıkların gideriminde uygulanabilecekleri görülmüştür. Bunlar arasında özellikle membran-TAK, membran biyoreaktörler, vakum sürücülü membran-flotasyon, membran-ozonlama ve membran-elektrokoagülasyon sistemlerinin, su ve atıksu arıtımında önemli derecede dikkat çeken yenilikçi hibrit prosesler olduğu görülmektedir (Beolchini ve diğ., 2001; Zhou ve Smith, 2002; Cicek, 2003; Pagnanelli ve diğ., 2003; Schlichter ve diğ., 2003; Saarland University, 2004; Schlichter ve diğ., 2004). Geleneksel membran arıtma sistemlerine kıyasla hibrit membran prosesler, genel olarak, membran kirlenme problemlerinin giderilmesi, daha iyi akı ve daha yüksek giderme verimi elde edilmesi ve enerji tüketiminin ve geri yıkama süresinin azaltılması suretiyle filtrasyon performansının iyileştirilmesi amaçlarıyla kullanılmaktadır (Lazaridis ve diğ., 2004).

Mikrofiltrasyon düşük basınçlı bir membran proses olup, kullanılan membranların gözenek boyutları metal iyonlarını tutabilecek boyutta değildir. Yenilikçi teknolojik yaklaşımlar ile atıksulardan ağır metal gideriminde membran teknolojilerin daha etkin kullanımı sağlanabilmektedir. Bunlardan başlıcaları arasında, seçici metal bağlayıcı malzemeler (polimer, suda çözünen oligomer, toz adsorban ve iyon değiştirici, demir hidroksit) kullanılarak düşük ya da yüksek metal içeren atıksuların çapraz akış MF ve/veya UF uygulaması ile sulardan giderimi yer almaktadır. Bir diğer uygulama olarak da elektrokoagülasyon (EC) ve membran filtrasyonu proseslerinin birarada EC/ÇAMF hibrit uygulaması yapılarak ağır metal giderimi şeklindedir. Bu tip uygulama daha çok As ve Se gibi metallerin giderimi için kullanılmaktadır. Bu proste seçici metal bağlayıcı malzeme EC ünitesinde üretilmekte ve metal bağlı malzeme giderimi ÇAMF ünitesinde gerçekleştirilmektedir. Metal bağlı malzemeler kullanarak ağır metal gideriminde kullanılan bir diğer teknik de vakum sürücülü hibrit membran proses uygulamasıdır. Bu proste flotasyon ünitesi, su içerisinde yer alan batık membranlarla birleştirilerek metal bağlanmış malzemenin flotasyon+MF uygulaması ile giderimi sağlanabilmektedir. “*Metal bağlayıcı malzeme – Membran*” ve “*Flotasyon – MF*” uygulamaları ile ilgili küçük ölçekteki araştırmalar, gerçek atıksular kullanılmak suretiyle Bulgaristan, Almanya, Belçika ve Çek Cumhuriyeti’nde yürütülmektedir (Saarland University, 2004).

Geleneksel atıksu arıtma prosesleri ile birlikte membran proseslerin hibrit uygulamasında, TAK-membran prosesi dikkat çekici olanların başında gelmektedir. Prosesin uygulamasında TAK, membran sisteminin sıvı sirkülasyon hattına ilave edilmektedir (Adham ve diğ., 1991; Jack ve Clark 1998). Bu sistemlerde, sentetik organik bileşikler gibi doğal organik maddeler ve doğal halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri TAK üzerine adsorplanmakta ve sonrasında TAK, MF veya UF prosesi ile sudan giderilmektedir. Bazı çalışmalarda TAK kullanımının, büyük boyutlu TAK parçacıkların küçük boyutlu parçacıkları membran yüzeyinden kopararak sürükleyip götürmelerine dayalı etkileri sebebiyle membran tıkanmasını azaltabileceği ifade edilmiştir. Benzer etkilerin demir oksit kullanılarak da oluşabildiği, Chang ve Benjamin (1996) tarafından gösterilmiştir.

Bugün itibariyle TAK-membran hibrit sistemi, su arıtımında esas olarak, mikrobiyal kirleticilerin, bulanıklığın ve çözünmüş organik maddelerin gideriminde kullanılmaktadır (**Zhou ve Smith, 2002**). Bununla birlikte, Avrupa Komisyonu 5. Çerçeve Programı kapsamında yürütülmüş bir proje çerçevesinde, TAK-MF prosesinin; sulardan ağır metal gideriminde yenilikçi teknolojilerden biri olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (**Saarland University, 2004**).

TAK-MF sistemi, sinerjik bir çalışma ile iki etkin su arıtma prosesinin yararlı yönlerini birleştiren bir sistemdir. Bu sistemde yeterli temas süreleri sağlanmakta ve adsorpsiyonla giderime ilave olarak MF prosesinde de ilave giderim verimi elde edilmek suretiyle sinerji oluşturulmaktadır. TAK-MF sistemi gelecek vaat eden bir hibrit membran uygulaması olup, bu prosesin su ve atıksuların ileri arıtımı ve geri kazanımı konusunda gelecekte yaygın olarak kullanılabileceği öngörülmektedir (**Ong ve diğ., 2001; Zhou ve Smith, 2002; Basar ve diğ., 2006**). TAK-MF prosesinin yanı sıra YAM destekli TAK-MF prosesi uygulaması da, yenilikçi bir hibrit proses olarak literatürdeki yerini almıştır. YAM'lerin, hızlı bir proses ve yüksek adsorplanma kapasitesi ile katılar üzerine adsorplanabilmesinden hareketle, bu proste, su ortamındaki kirleticiler, YAM'ler vasıtasıyla adsorbe edilerek dolaylı olarak giderim sağlanabilmektedir (**Esumi ve diğ., 1999; Cserhati ve diğ., 2002; Gonzalez-Garcia ve diğ., 2002; Stalikas, 2002**). Proste, YAM adsorplamış TAK ile, YAM adsorplamamış TAK'na kıyasla daha yüksek metal giderimi elde edilmek, su ortamındaki disperse karbon, en düşük membran basınç aralığında işletilen MF uygulaması ile sudan kolayca uzaklaştırılmaktadır. Bu suretle de, su ortamındaki metal iyonlarının, düşük işletme maliyetleri içeren MF hibrit prosesi ile arıtımı sağlanabilmektedir (**Basar ve diğ., 2006**).

2.5 MF Modelleri

ÇAMF prosesi; çapraz akış hızı, membran geçiş basıncı, membran direnci, tabaka direnci, askıda parçacıkların boyut dağılımı, parçacık oluşumu, parçacık toplanma davranışı ve parçacıkların yüzey etkileri gibi bir çok parametreden etkilenmektedir. Bu bakımdan, ÇAMF prosesinin tanımlanması amacıyla birçok model geliştirilmiş olup bunların birkaçı gerçek durumları tanımlamada yetersiz kalmakta, bu

modellerin teorileri ve uygulamaları arasında önemli farklılıklar ortaya çıkmaktadır (**Zhou and Smith, 2002**).

Yüksek süzüntü akısı ve süzüntü oranı ÇAMF prosesinde arzulanan bir durum olmakla birlikte akı ve süzüntü oranı değerleri, özellikle çapraz akış hızı, membran geçiş basıncı, membran tipi (gözenek boyutu, kimyasal kompozisyonu, vb.) ve besleme çözeltisinin fizikokimyasal özelliklerinden etkilenmektedir. Besleme akımının kirlilik içeriğine bağlı olarak membran kirlenmesi meydana gelmekte ve bunun neticesinde de akı azalımı zamanla farklı seviyelerde gerçekleşmektedir. Bu durum, membran proseslerin arzu edilen seviyelerde işletilebilmeleri için, akı azalması sebeplerinin anlaşılabilmesini ve kabul edilebilir düzeylerde tutulabilmesini gerekli kılmaktadır. Bu amaçla, literatürde pek çok akı azalma modeli geliştirilmiş olup bu modeller ile değişik proses değişkenleri için akı tahmini yapılabilmektedir. Ancak akı azalmasına sebebiyet veren farklı karmaşık olaylar dolayısıyla, bugün itibarıyla, geliştirilmiş modellerden hiçbirisi, membran filtrasyon prosesinin tam olarak açıklanmasını sağlayıcı değildir. (**Aydiner ve diğ., 2005**).

Mikrofiltrasyon modelleri, “*Direnç Modelleri*” ve “*Akının Geri Taşınımı Modelleri*” olmak üzere iki ana başlıkta sınıflandırılırlar (**Zhou and Smith, 2002**). Bu ana başlıklar kapsamında, literatürde yaygın olarak kullanılmakta olan akı azalma modellerinin başlıcaları ÇAMF modelleri olarak, bu bölüm başlığı altında aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

2.5.1 Direnç Modelleri

Direnç modelleri kek filtrasyonu ve jel tabakası oluşumu teorisine dayalı modeller olup genel denklemi, daha önce Denklem (2)’de verildiği gibidir. Bu bağlamda literatürde yaygın olarak bilinen direnç modelleri aşağıda ilgili başlıklar altında verilmiştir.

2.5.1.1 Konsantrasyon polarizasyonu modeli

Membran filtrasyonu olayını tanımlamak amacıyla çok sayıda model geliştirilmiştir. Bunlardan en temel olanı, konsantrasyon polarizasyonu modelidir (**Mulder, 1991; Winston ve Sirkar, 1992**). Bu modelin dayandığı konsantrasyon polarizasyonu

Membran filtrasyonu, membrana doğru sıvının hareketi sonucu iletilen madde akışı ile membrandan ana çözeltiye doğru geri bir difüze akının birbirine eşit olduğu anda denge haline ulaşır. Bu durumda, sınır tabakadaki konsantrasyon profili, Şekil 2.11'deki gibi kurulabilir (**Mulder, 1991**).


$$J(C - C_f) = \frac{dC}{dx} \quad (2.3)$$

28

$$\ln\left(\frac{C_m - C_f}{C_b - C_f}\right) = \frac{J \times \delta}{D} \quad (2.4)$$

Burada, difüzyon katsayısı (D)'nın sınır tabakası kalınlığı (δ)'na oranı kütle transfer katsayısı (k) olarak bilinir.

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (2.5)$$

Gerçek süzüntü oranı;

$$R_{ger} = 1 - \frac{C_f}{C_m} \quad (2.6)$$

İle ifade edilir. Denklem (2.6), (2.4) denkleminde yerine konup düzenlendiğinde (2.7) denklemi elde edilir.

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{ger} + (1 - R_{ger}) \exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (2.7)$$

Bu denklemde C_m/C_b oranı, “*konsantrasyon polarizasyon modülü*” olarak adlandırılır. Konsantrasyon polarizasyon modülü, membran yüzeyindeki konsantrasyonun (C_m), süzüntü akısının (J) ve gerçek süzüntü oranının (R_{ger}) artması; kütle transfer katsayısının (k) ise azalması ile artar. Şayet çözünen, membran tarafından tamamen tutulursa, $C_f=0$ ve $R_{ger}=1$ olur ve (2.7) eşitliği (2.8)'deki hali alır.

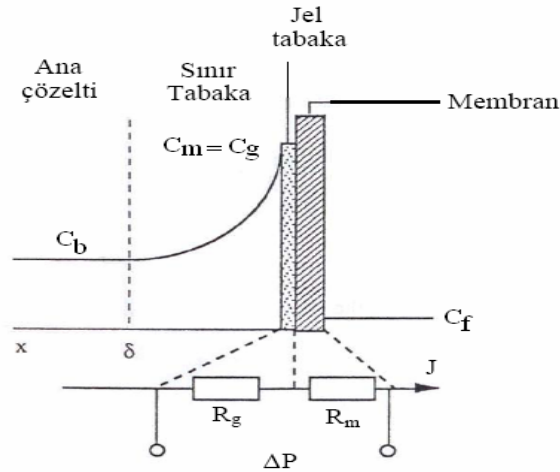
$$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (2.8)$$

2.5.1.2 Jel tabaka modeli

Membran filtrasyonunda yaygın olarak kullanılan modellerden bir diğeri jel tabaka modelidir. Bu model konsantrasyon polarizasyonu modelini temel almakta olup bu

modelin membran üzerinde bir jel tabakası oluşması kabulüne dayalı uygulama halini içermektedir. Bu modelde membran üzerinde biriken maddelerin basıncın etkisiyle kökleşmesi sonucu, membran üzerinde jel tabakası adı verilen ve adeta ikinci bir membran olarak davranan bir tabaka oluşur. Membranların ileri düzeyde kirlenmesine yol açan bu oluşumun, akı azalmasıdaki etkisi büyüktür **(Mulder, 1991; Winston ve Sirkar, 1992)**.

Membran içinden geçen sıvı akımı yüksek olduğunda konsantrasyon polarizasyonu UF ve MF’da çok ciddi seviyelerde olabilir. Bu durumda makromoleküllerin difüzivitesi oldukça düşüktür ve süzüntü oranı normal olarak çok yüksektir. Membran yüzeyinde çözünen konsantrasyonundaki bu değer çok yüksek bir seviyeye ve maksimum bir konsantrasyona ulaşır ve bu durumdaki yüzey konsantrasyonu jel konsantrasyonu (C_g) olarak adlandırılır. Jel konsantrasyonu makro-molekülün çözünme derecesine, kimyasal yapısına, şekline ve büyüklüğüne bağlıdır. Fakat çözeltinin konsantrasyonuna bağlı değildir. Membran yüzeyi üzerinde jel tabakası oluşumu Şekil 2.12’de gösterilmiştir **(Mulder, 1991)**.

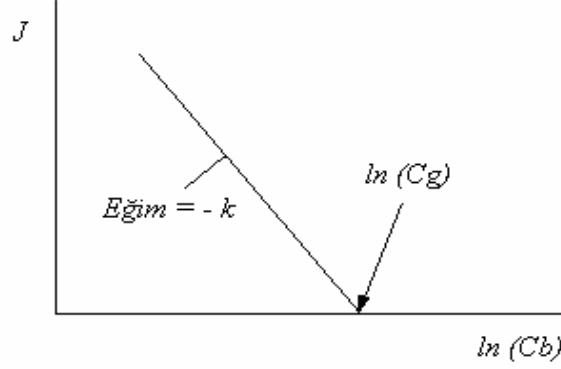


Şekil 2.12: Jel Tabaka Oluşumu

Jel tabaka modeli, limit akının oluşumunu aşağıdaki şekilde açıklar. Tahminen çözünenlerin membran tarafında tutulduğu kabul edilirse Denklem (2.8)’de $C_m \rightarrow C_g$ olur. Jel tabaka bölgesi için, bu akı (2.9) denklemiyle açıklanabilir.

$$J_{\infty} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_g)} = k \ln\left(\frac{C_g}{C_b}\right) \quad (2.9)$$

$\ln (C_b)$ 'nin fonksiyonu olarak J_∞ grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğimi, Şekil 2.13'te gösterildiği üzere, $(-k)$ 'ya eşit olur. Çizilen doğrunun apsisi kestiği noktadan da, jel konsantrasyonu (C_g) değeri belirlenir.



Şekil 2.13: Besleme Konsantrasyonunun Fonksiyonu Olarak Limit Akı (J_∞)

2.5.1.3 Kek filtrasyonu modeli

Literatürde membrandaki kirlenmenin analizinde kullanılan birçok model olmakla birlikte, bunların en basitlerinden birisi kek filtrasyonu modelidir. Bu model kapsamında membran kirlenmesi, basınç, çapraz akış hızı, kirletici tabaka kalınlığı ve süzüntü akısı ile teorik olarak ilişkilendirilmektedir. Membranların kirlenme durumlarının ortaya konabilmesi için öncelikle klasik filtrasyon teorisine göre hacimsel limit akının tanımlanması gerekmektedir. Genel olarak bir membrandan geçen akı, Denklem (2.2)'deki gibi ifade edilmektedir. Bu denklemdeki R_c , bu model ile birlikte, kekin özellikleri ile Denklem (2.10)'daki gibi ilişkilendirilmektedir.

$$R_c = \alpha \cdot \omega \quad (2.10)$$

Bu denklemde α , spesifik kek direncini; ω ise birim membran alanındaki kuru kek miktarını ifade etmektedir. ω , Denklem (2.11) ile ifade edilmektedir.

$$\omega = \frac{C_b \cdot V_s}{A_m} \quad (2.11)$$

Denklem (2.11)'in (2.10)'da yerine konularak elde edilen R_c teriminin, Denklem (2.2)'deki yerine konup düzenlenmesi ile t/V terimi elde edilir.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \cdot R_m}{\Delta P} + \frac{\mu \cdot \alpha \cdot C_b \cdot V}{2\Delta P} \quad (2.12)$$

Bu denklemde V , etkili membran alanından geçen süzüntü hacmini (V_s/A_m) ifade etmektedir. Bu denkleme göre, (V) ile (t/V) arasındaki doğrunun eğimi $((\mu \cdot \alpha \cdot C_b)/(2\Delta P))$ değerine eşittir. Bu eğim terimi, kekin kirlenme durumunu belirler ve “*Uyarlanmış Kirlenme İndeksi, UKİ*” (*Modified Fouling Index*) olarak tanımlanır.

$$UKİ = \frac{\mu \cdot \alpha \cdot C_b}{2\Delta P} \quad (2.13)$$

(V) ile (t/V) arasındaki doğrunun eğimi olarak belirlenen UKİ değerinden hareketle, Denklem (2.13) kullanılarak α değerleri hesap edilir. Spesifik kek direnci, genellikle parçacık süspansiyonlarının filtrasyonu sırasında kekin hidrodinamik direncinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Mulder, 1991; Keskinler ve diğ., 2004).

2.5.1.4 Yüzey yenileme modeli

Literatürde Koltuniewicz modeli olarak da bilinen bu model, membran yüzeyi üzerinde meydana gelen kirlenmenin yenilenme suretiyle azalması fikrine dayalıdır. Model, MF ve UF proseslerde, hem klasik hem de çapraz akış işletme şartlarında zamanla akının azalmasının tahmininde kullanılır. Bu modelin uygulanması suretiyle, membran proseslerin tasarımı ve kontrolünde oldukça önemli olan “sınırlayıcı akı” veya “kararlı hal akısı” tahmin edilebilmektedir.

Koltuniewicz modeli, membran üzerindeki kek tabakasının değişken yapısının incelenmesi ve değerlendirilmesinde kullanılabilmektedir. Bir taraftan membran üzerinde sürekli bir kek tabakası oluşumu söz konusu iken, diğer taraftan gelişigüzel hidrodinamik itme etkileri ile membran üzerinde kısmi alanlarda bu tabakanın dağılması olayı gerçekleşmektedir. Bu sebeple membran yüzeyinin tamamı için ortalama akı (J_{ort}) kısmi alanlardaki değerlerin bir toplamı olarak

düşünülebilmektedir. Bu değer de, zaman dağılımı değerlerinden hareketle ortalama bir değer olarak Denklem (2.14)'teki gibi hesap edilebilmektedir:

$$J_{ort}(t) = \int_0^{t^*} f(t).J(t).dt \quad (2.14)$$

Denklemde $J(t)$, kararsız hal süzüntü akısını; t , proses zamanını; t^* , proses zamanı sonunu; $f(t)$, yüzey elemanlarının zaman dağılımı için zaman fonksiyonunu ifade etmektedir. Akı azalmasını tanımlayan bu formülde temel varsayım, gelişigüzel itme kuvvetleri olasılıklarının membran yüzeyinin tamamı üzerinde üniform olduğudur ve proses zamanı boyunca bu etkiler sabittir. s , yüzey yenilenme hızını ifade etmek üzere $f(t)$ değeri, Denklem (2.14)'ün integrali alınarak çıkarılan aşağıdaki formülle hesap edilir.

$$f(t) = \frac{s.e^{-st}}{1 - e^{-st^*}} \quad (2.15)$$

Bu modelde, membran yüzey elemanının tamamı için akı azalması, ÇAMF prosesi için de, klasik filtrasyonda olduğu gibi aşağıdaki fonksiyon ile tanımlanabilmektedir.

$$J_{ort}(t) = (J_0 - J^*).e^{-at} + J^* \quad (2.16)$$

Bu denklemde a , birikme hızı ve J^* , klasik filtrasyon prosesine dayalı olarak deneysel olarak saptanabilecek akının asipmtotik değeri veya proses süresi sonundaki akı değeridir.

Denklem (2.15) ve (2.16), Denklem (2.14)'e katılarak elde edilen yeni denklem entegre edilir ise, proses zamanının bir fonksiyonu olarak çapraz akış prosesi için akı azalmasını veren aşağıdaki bağıntı elde edilmektedir.

$$J_{ort}(t) = (J_0 - J^*) \left(\frac{s}{a + s} \right) \left(\frac{1 - e^{-(s+a)t}}{1 - e^{-st}} \right) + J^* \quad (2.17)$$

Bu denklemde $J_{ort}(t)$, membran yüzeyinin tamamı için kararsız hal ortalama akısı; J_0 , $t=0$ 'daki akı değeri ve J^* , kararlı hal akısıdır. J^* , klasik filtrasyondaki gibi sonsuz

zaman sonrasındaki akı olarak aşağıdaki denklemdeki gibi ifade edilir (Koltuniewicz, 1992; Koltuniewicz ve Field, 1996; Arnot ve diğ., 2000).

$$J^* = \lim_{t \rightarrow \infty} J(t) \quad (2.18)$$

2.5.1.5 Membran gözenek tıkanması modelleri

Bu modeller ampirik olarak belirlenmiş modeller olup, filtrasyondaki akı azalması esasları çerçevesinde membran kirlenme mekanizmasının nasıl gerçekleştiğinin belirlenmesinde kullanılırlar. Membran gözeneklerindeki tıkanmalar, tıkanma kanunlarına göre analiz edilir. Bu kanunlar, gözenek tıkanmasından kek oluşumuna kadar ki süreçte membrana fiziksel geçiş mekanizmalarını tanımlanır ve genel olarak Hermia tarafından geliştirilmiş bir denklem ile ifade edilir (Lee ve Clark, 1998; Yıldız ve diğ., 2003; Lazaridis ve diğ., 2004).

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^q \quad (2.19)$$

Bu denklemlerde k , kütle transfer katsayısını ve q , filtrasyon sabitini ifade etmektedir. q , kek, ara seviye, standart ve tam gözenek tıkanmaları için sırasıyla 0, 1, 1.5 ve 2 değerlerini almaktadır.

Denklem (2.19), genelde, membran filtrasyonuna ait deneysel veriler kullanılarak filtrasyon mekanizmasının tanımlanmasında kullanılır. Her bir tıkanma modeli için genel ve lineerleştirilmiş denklemler, Tablo 2.2’de verilmiştir (Koltuniewicz ve diğ., 1995; Lee ve Clark, 1998; Mohammadi ve diğ., 2003; Yıldız ve diğ., 2003).

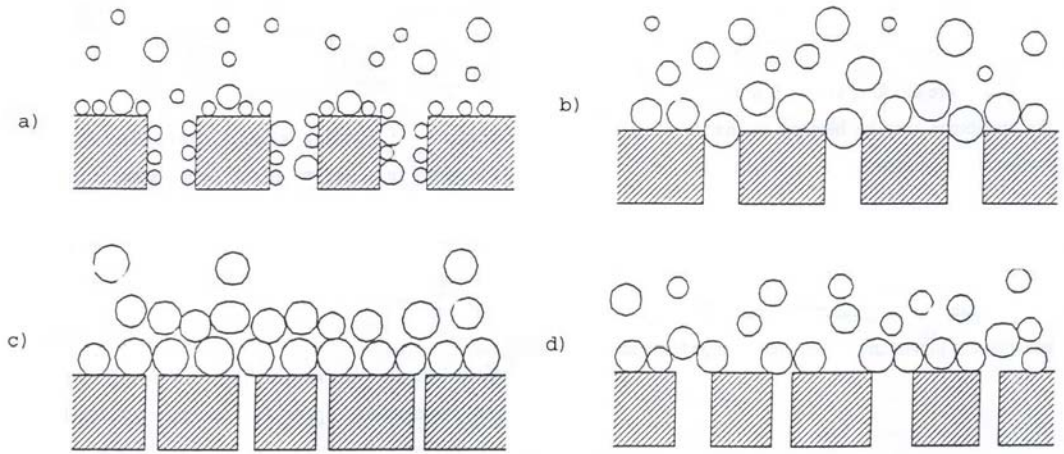
Bolton ve diğ. (2006) tarafından, bu modellerin, baskın mekanizma çerçevesinde ikili olarak birleştirilmiş halleri yer almaktadır.

Tablodaki denklemlerde, J_0 , deney başlangıcındaki süzüntü akısını; k ’lar, farklı filtrasyon kanunlarına göre kütle transfer katsayılarını; t , zamanı ve A_m , etkili membran alanını ifade etmektedir.

Tablo 2.2: Akı Azalması Analizinde Kullanılan Ampirik Membran Gözenek Tıkanması Modelleri

Model	Denklem	
	Genel	Lineer
Tam gözenek tıkanması	$J = J_o \cdot e^{-K_t \cdot t}$	$\ln(J^{-1}) = \ln(J_o^{-1}) + k_t \cdot t$
Standart gözenek tıkanması	$J = J_o (1 + 1/2 \cdot K_s (A_m \cdot J_o)^{1/2} \cdot t)^{-2}$	$J^{-1/2} = J_o^{-1/2} + k_s \cdot t$
Ara seviye tıkanma	$J = J_o (1 + K_{as} \cdot A_m \cdot J_o \cdot t)^{-1}$	$J^{-1} = J_o^{-1} + k_{as} \cdot t$
Kek filtrasyonu	$J = J_o (1 + 2 \cdot K_k (A_m \cdot J_o)^2 \cdot t)^{-1/2}$	$J^{-2} = J_o^{-2} + k_k \cdot t$

Tablo 2.2’de verilen modeller, membran kirlenmesi olayının nasıl cereyan ettiğinin ortaya çıkarılmasına ışık tutmaktadır. Her bir membran gözenek tıkanması modelinin dayandığı temel mekanizmalar Şekil 2.14’te gösterilmiştir (**Koltuniewicz ve Field, 1996**).



Şekil 2.14: Gözenek Tıkanması Modellerine Göre Tıkanma Mekanizmalarının Şematik Gösterimi (a- Standart gözenek tıkanması, b- Tam gözenek tıkanması, c- Kek filtrasyonu, d- Ara seviye tıkanma)

Şekil 2.14’te gösterilen membran tıkanma mekanizmaları esasları çerçevesinde her bir gözenek tıkanması modeline ilişkin temel esaslar aşağıda detaylandırılmıştır (**Koltuniewicz ve Field, 1996; Hu ve Scott, 1997**):

(a) Standart gözenek tıkanması: Parçacık boyutunun membran gözenek boyutundan daha küçük olduğu durumda geçerlidir. Süspansiyonlar membran içerisine geçiş yaptığıında membran duvarı, parçacıkların gözenek duvarı veya membran destek malzemesi üzerine adsorplanması veya tuzaklanması sebebiyle kısmen üniform bir tabaka ile kaplanır. Bu durum önemli bir şekilde membran süzöntü oranını etkileyebilmektedir.

(b) Tam gözenek tıkanması: Adsorpsiyon yokluğunda membran gözenekleri, gözenek girişinin hemen ağız kısmından parçacık boyutunun membran gözenek boyutuna yaklaşık eşit olması sebebiyle tek bir parçacık ile kapatıldığı akı azalma modelidir.

(c) Kek filtrasyonu: Parçacık boyutunun membran gözenek boyutundan daha büyük olması halinde gözenek tıkanmasının meydana gelmesi olası değildir. Bunun yerine membran yüzeyi üzerinde parçacık birikmesine bağılı olarak bir kek tabakası oluşumu söz konusu olur. Bu durumda, membran gözenek yapısı etkilenmez. Yani membran kirlenmesi kalıcı değil, temizlenebilir kirlenmedir.

(d) Ara seviye tıkanma: Membran yüzeyinin tamamı parçacıklar tarafından kapatılamaz ve gözenek girişleri, parçacıkların köprüleme yapması sebebiyle kısmen kapanabilmektedir.

Membran gözenek tıkanması modellerinden sadece bir tanesi genel olarak akı azalmasının sebebini tanımlayıcı olabildiğı gibi, akı azalması periyotları bazında (sabit akı periyodu (başlangıçtan kısa bir süre sonrasına kadar), hızlı akı azalma ve yavaş akı azalma periyotları) da farklı modeller olayı daha iyi temsil edici olabilmektedir. Zira literatürdeki birçok çalışmadan desteklendiğı üzere, geleneksel filtrasyon mekanizmasının çoğunlukla; ilk aşama için (yaklaşık 10-15 dk) standart tıkanma modeline, diğerk kısım için ise kek filtrasyon modeline uyum gösterdiği bilinmektedir (Matsumoto ve diğ., 1987; Visvanathan ve Ben, 1989; Hu ve Scott, 1997; Yıldız ve diğ., 2003).

2.5.2 Akının geri taşınımı modelleri

Bu modeller, temelde, konsantrasyon polarizasyonu esasına dayalı olup fiziksel modeller olarak da adlandırılmaktadır. Bu modellerde, membrana olan taşınım

hızının, besleme fazına geri difüzyon ile dengelendiği kararlı haldeki akı davranışı tanımlanmaktadır.

Akının geri taşınımı modelleri, mikroskopik (mikro ölçekli) ve makroskopik (makro ölçekli) modeller olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Mikroskopik modellerde tek bir parçacığın filtrasyon sırasındaki davranışı incelenirken (bu modeller parçacık etkileşimlerinin olmadığı çok sulu çözeltilerde kullanılmaktadır), makroskopik modellerde sürekli olarak parçacık sisteminin incelendiği bir yaklaşım kullanılmaktadır. Her iki yaklaşımda da sistemi etkileyici parametrelerin sayısı, temel fiziksel mekanizmaları içeren üç parametreye indirgenmektedir. Bunlar,

- ✓ Parçacıkların hidrodinamiği
- ✓ Parçacık difüzyonu ve
- ✓ Parçacık etkileşimi ve yüzey etkileridir.

Bu modellerin temel dayanağı olan konsantrasyon kutuplaşması modeli,

$$J \cdot C = D \frac{dC}{dy} \quad (2.20)$$

denklemini ifade edilmektedir. Bu denklemde J , süzüntü akısı; C , konsantrasyon; D , difüzyon katsayısı ve y , membrandan dikey mesafedir.

Literatürde fiziksel modellerden en çok kullanılanları (**Li ve diğ., 2000; Ripperger ve Altmann, 2002**);

Makroskopik modeller için,

- Brownian difüzyon modeli (**Blatt ve diğ., 1970**) ve
- Kesme etkili difüzyon modeli (**Zydney ve Colton, 1986**)

Mikroskopik modeller için ise

- Atalet kaldırma modeli (**Altena ve Belfort, 1984**) ve
- Yüzey taşınım modelidir (**Bacchin ve diğ., 1995**).

Bu modellerin, çapraz akış mikrofiltasyon sisteminin işleyiş mekanizmasının açıklanmasındaki kullanılabilirlikleri aşağıdaki esaslar çerçevesinde olmaktadır (**Hu ve Scott, 1997; Ripperger ve Altmann, 2002; Zhou ve Smith, 2002**)..

- (a) Brownian difüzyon, sıcaklığa bağlı olarak parçacıkların Brownian hareket difüzyonu sebebiyledir.
- (b) Kesme etkili difüzyon, parçacıklar arası kopma ve konsantrasyon değişimlerinin birleşik etkisi dolayısıyladır.
- (c) Brownian difüzyon modeli akıdaki azalmayı artan parçacık boyutu ile tahmin ederken, atalet kaldırma ve kesme etkili difüzyon modelleri artan parçacık boyutu ile tekdüze olarak artan bir tahmin yöntemi kullanır.
- (d) Atalet dolayısıyla parçacıkların yukarı doğru hareketi, kesme değişimi itibariyledir. Diğer bir deyişle, bu modelde akıma katılan alan ile bir parçacığın etkileşimi önemli bir rol oynamaktadır.
- (e) Yüzey taşınımı, teğet akımdan kaynaklanmaktadır.
- (f) Her bir sistemde membran akı performansının tahmininde, dış sürücü kuvvetlerin yanı sıra parçacık boyutu, hidrodinamik şartlar gibi faktörlerin mutlaka dikkate alınması gerekmektedir.

MF proseslerin modellenmesi esaslarından görüleceği üzere, prosesin bir bütün olarak etkinliği, birbiri içerisine girmiş çok sayıda değişkenin uyumluluğuna bağlıdır. Basit ve etkili bir ayırma prosesi olan membran proseslerin çok farklı alanlarda kullanılıyor olmalarına bağlı olarak, proses performanslarını etkileyen değişkenlerin, her bir membran proste farklı etkilere sahip olmaları oldukça doğal ve beklenen bir durumdur. Zira membran arıtım uygulamalarındaki çeşitlilikler, bu proseslerin daha etkin ve yaygın kullanımının sağlanması için yenilikçi birçok araştırmanın yapılması gereğini ortaya çıkarmaktadır (**Cartwright, 1992; Ben ve diğ., 1993**).

2.6 Deneyisel Tasarım

Geleneksel deney yaklaşımında, karmaşık bir sistem içerisindeki tüm giriş değişkenleri ve sonuç parametreleri arasındaki ilişki, ancak bir değişken için ve diğer değişken şartlarına bağımlı olarak tespit edilebilmektedir. Her ne kadar bu yaklaşım

sonuç üzerine etkisi önemli değişkenlerin belirlenmesinde kullanılabilmekte ise de, gerçekleştirilen fazla sayıdaki deneyler dolayısıyla hem daha fazla zamana ihtiyaç duyulmakta hem de daha fazla enerji tüketilmektedir. Bununla birlikte, değişkenler arası etkileşimler hakkında da herhangi bir bilgi edinilememektedir. Ayrıca elde edilmiş sonuçların doğruluğu sadece çalışılmış deneysel şartlar altında kesin olmakta, diğer şartlar için belirsizlik söz konusu olmaktadır (**Yoon ve Lee 2004; Prasad ve diğ., 2005**).

Deneysel tasarım, karmaşık bir sistemde, performans, kalite ve maliyet açısından en uygun tasarıma imkân sağlayan güçlü bir araçtır. Deneysel tasarım, en az sayıda deney sayısı ile teşkil edilebilen yapıdaki bir deney planı kapsamında, giriş değişkenlerinin organize olarak değiştiği bir yapıda, sonuç parametrelerindeki değişimlerin proses etkinliği çerçevesinde test edilebildiği bir yöntemdir. Bu yöntemde, çok sayıdaki giriş değişkenlerinin farklı seviyeleri için söz konusu olan deneysel kombinasyonlar, az sayıda deney ile en iyi kombinasyon kapsamında gerçekleştirilebilmektedir. Bu yaklaşımla, deney sayısının yanı sıra istatistiksel tahminlerdeki hata seviyesi de azaltılmakta, sonuçların değerlendirilmesinde kolaylık elde edilerek analiz sonuçlarının belli güven aralıklarında tekrarlanabilirliği sağlanmaktadır (**Montgomery, 1991**).

2.6.1 Taguchi yöntemi

Taguchi yöntemi, tam faktöriyel deneylerin az sayıda ve yüksek derecede kısmi faktöriyel seçim ile oluşturulmasına imkân sağlamaktadır. Bu yöntem ile gerçekleştirilen deneysel tasarımda, deneysel hatalar azaltılabilmekte ve laboratuvar deneylerinin yeniden gerçekleştirilebilirlikleri ve etkinlikleri artırılabilir. Farklı durumların birarada, esnek ve birbirine uygun olarak tasarlanmasını sağlayan bu yöntemde, parametrelerin sonuç üzerine etkileri, birbirinden bağımsız olarak belirlenebilmektedir (**Ross, 1996**). Bu yöntemde, 4 farklı aşamadan oluşan bir deneysel tasarım yapısı uygulanmaktadır. Bunlar:

- 1) Planlama
- 2) Yürütme
- 3) Analiz
- 4) Doğrulama aşamalarıdır (**Ross, 1996; Prasad ve diğ., 2005**).

Taguchi yönteminde, belli bir seviye aralığı değerlerinde tanımlanan bağımsız değişkenler için seçili bir sistemde tasarım çalışması gerçekleştirilir (Mitra, 1998). Ortalama proses performansı parametrelerini göz önüne alan geleneksel tasarımın yanı sıra Taguchi tasarımında, değişkenlerin uygun tasarımı yapılarak, değişkenlerin ve değişken seviyeleri değişimlerinin prosesin tanımlanan özellikleri üzerine olan etkileri belirlenir ve proses performansının bu değişimlerden etkilenmemesi sağlanır (Ross, 1996). Aynı zamanda bu yaklaşımla, her bir değişkenin belirlenmiş etkisinden hareketle, değişkenler ve işletme şartları arasındaki ilişkinin tanımlanması suretiyle optimum seviyede proses performansı sunan şartlar tespit edilebilir (Roy, 2001).

2.6.1.1 Boş sütun yöntemi (BSY)

Deneysel tasarım, iki ya da daha fazla seviyeli değişkenlerin, aynı seviyede olmaları şartıyla, beraberce tasarımına imkân sağladığı gibi, karışık seviyedeki değişkenlerin birlikte tasarımına da olanak vermektedir. Ancak tasarımın, karışık seviyedeki değişkenlerin birarada olduğu bir yapıya dönüştürülmesi gerekir. Bu noktada, uygulanan yöntemlerden birisi, “Boş Sütun Yöntemi (Idle Column Method) (BSY)”’dir. BSY, deneysel tasarım içerisinde yer alan 2 seviyeli değişkenlerin 3 seviyeli değişkenlere yükseltilerek, deneysel tasarımda 2 ve 3 seviyeli değişkenlerin birarada bulunmasının temininde kullanılmaktadır. Bu yaklaşımla, karışık seviyedeki değişkenlerin bir arada tasarımının yapılabilmesinin yanı sıra, tasarım deneyleri sayısının da azaltılması mümkün olmaktadır.

BSY uygulanarak gerçekleştirilen deneysel tasarımda, Tablo 2.3’te verilen 5 değişkenin 2 seviyeli hali için 8 adet deney yapılması durumundaki deneysel tasarım tablosu dikkate alınarak, karışık seviyeli değişkenler için yeni deneysel tasarım tablosu teşkil edilebilmektedir. Tablo 2.3’ten görüleceği üzere, A, B, C, D ve E olmak üzere 2 seviyeli 5 değişken için uygulanan BSY’nde, E değişkeni boş sütun olarak atanmaktadır. Hesaplarda dikkate alınmakla birlikte sonuç üzerine etkileri ihmal edilen boş sütun, Tablo 2.4’te gösterildiği üzere ilk sütun olmakta ve değişken sayısı 4’e indirilerek tasarım gerçekleştirilmektedir. BSY’ne göre, Tablo 2.3’te boş sütun seviyesi sıfır (0) olan değerler için, C değişkeni hariç diğer değişkenlere ait -1 ve 0 seviyeleri sırasıyla 1 seviye arttırılarak 0 ve 1 seviyelerine çıkarılmaktadır (Ross, 1996). C değişkeni seviyelerinde herhangi bir değişiklik yapılmaması ise, bir değişkenin iki seviyeli olarak tasarıma dâhil edilmiş ve o değişkenin de burada C

değişkeni olarak seçilmiş olmasındandır. Bu çerçevede, iki seviyeli 4 değişkenin 3'ünün 3 seviyeli 1'inin 2 seviyeli olarak uyarlanmış karışık seviyeli yeni tasarımı Tablo 2.4'te gösterilmiştir.

Tablo 2.3: 2 Seviyeli 5 Değişkene Ait 8 Denemeli Deneysel Tasarım (2^5)

Deney No	Değişken				
	E	A	B	C	D
1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1
2	- 1	- 1	0	0	0
3	- 1	0	- 1	0	0
4	- 1	0	0	- 1	- 1
5	0	- 1	- 1	0	- 1
6	0	- 1	0	- 1	0
7	0	0	- 1	- 1	0
8	0	0	0	0	- 1

Tablo 2.4: Boş Sütun Yöntemine Göre 1'i 2, 3'ü 3 Seviyeli 4 Değişkene Ait 8 Denemeli Deneysel Tasarım ($2^1 \times 3^3$)

Deney No	Değişken				
	Boş Sütun	A	B	C	D
1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1
2	- 1	- 1	0	0	0
3	- 1	0	- 1	0	0
4	- 1	0	0	- 1	- 1
5	0	0	0	0	0
6	0	0	+ 1	- 1	+ 1
7	0	+ 1	0	- 1	+ 1
8	0	+ 1	+ 1	0	0

2.7 Membran Proses Uygulamaları

Literatürde su ve atıksu arıtımında mikrofiltrasyon teknolojisinin uygulanması konusu üzerine pek çok çalışma bulunmakla birlikte, bu çalışmalardan önerilen çalışmaya yön verici ve çalışmanın daha iyi anlaşılmasına yardımcı olabileceği düşünülenlere aşağıda yer verilmiştir:

- § **Wiesner (1989)**, asılı ve mikrobiyal parçacıkların, koagülasyonlu ön arıtma membran filtrasyonu sonrasında daha iyi seviyelerde giderilebildiğini göstermiştir. Ancak fazla miktarda koagülant polimeri kullanımının, önemli seviyelerde membran tıkanması problemlerine sebep olabileceği hususuna dikkat edilmesi gerektiğini belirtmiştir.
- § **Kilega ve diğ. (1991)**, atıksu arıtımında membran filtrasyon proseslerinin, ikincil arıtma çıkış suyu kalitesinin arttırılması için askıda katıların ayrılması amacıyla çöktürme işleminin yerine uygulanmasını önermiştir. Çalışmada, birinci kademe arıtılmış evsel atıksuyun MF ile arıtımı çalışılmış ve askıda katı madde ve bulanıklık, sırasıyla 1 mg/L ve 1 NTU değerlerinin altına indirilebilmiştir. Bu parametrelere ilave olarak, BOI ve yağ-gresin istenen seviyelerde giderimi de sağlanmıştır. Prosesin en önemli avantajı olarak, suyun yeniden kullanımına uygun kalitede çıkış sularının, membran filtrasyonu ile çoğu kez elde edilebilmesi olmuştur.
- § **Scamehorn ve diğ. (1994)**, bir anyonik YAM yardımıyla MBUF tekniğini kullanarak sulu akımlardan çok değerlikli metal katyonlarını uzaklaştırmayı çalışmışlar, Cd, Zn, Cu, Ca iyonlarını ve karışımlarını uzaklaştırmada % 96 seviyelerinde verim elde etmişler; benzer uygulamalar için MBUF tekniğinin uygulanabilirliğini ispat etmişlerdir.
- § **Yıldız (1995)**, MBUF tekniğini kullanarak içme sularından nitrat uzaklaştırma çalışmalarında YAM/nitrat oranının, elektrolit konsantrasyonunun, pH'nın ve membran geçiş basıncının, membran gözenek büyüklüğü üzerine etkisini incelenmiş; metodun sudan nitrat uzaklaştırmada etkili olduğu ve YAM/nitrat oranının artmasıyla nitrat ve YAM gideriminin azaldığını, pH'nın giderim verimi üzerine önemli bir etkisi olmadığını ve ikincil membran oluşum mekanizmasının

ve yapısının, basınç, membran gözenek büyüklüğü ve elektrolit konsantrasyonu ile etkilendiğini göstermiştir. Ayrıca söz konusu teknik için giderim veriminin, daha büyük membran gözenek boyutu için daha yüksek olacağı sonucuna varılmıştır.

§ **Chang ve Hwang (1996)**, sulu çözeltilerden metal iyonlarının gideriminde ÇAMF'un uygulanabilirliğini araştırmış; bu amaçla üç arıtma prosesi üzerinde çalışmıştır. İlk proses, ÇAMF ile metal iyonları içeren sulu çözeltilerin filtrasyonu; ikinci proses, önceden CaCO_3 keki ile kaplanmış membranlar ile ÇAMF; üçüncü proses ise ÇAMF öncesi bir ön arıtma adımı olarak süspansiyon flokülasyonudur. Direkt ÇAMF ve yüzeyi kaplanmış membranlar ile ÇAMF proseslerinin her ikisi kullanıldığında, Cu^{2+} , Mn^{2+} ve Fe^{2+} metal iyonlarının sudan etkin bir şekilde giderilemediği belirlenmiştir. Bunun aksine, bir ön arıtım işlemi olarak süspansiyon flokülasyonlu ÇAMF uygulamasının, uygun pH değerlerinin altında, metal iyonlarını sudan tamamıyla giderebildiği tespit edilmiştir. Süspansiyon flokülasyonlu ÇAMF için kararsız hal süzüntü akısı, sıcaklığın artması ile artmış fakat sulu çözeltilerin pH'sı ile azalmıştır. Buna ilave olarak, süzüntü akısı, çapraz akış hızı, membran gözenek boyutu ve membran geçiş basıncı arasındaki ilişki çerçevesinde optimum bir süzüntü akısı seviyesi tespit edilebilmiştir.

§ **Seo ve diğ. (1997)**, bir ÇAMF sistemi ve besleme mikroorganizmaları içerisine TAK'un ilave edildiği hibrit membran prosesi ile biyolojik TAK'un dirençli organikleri sorpsiyon kapasitesini incelemiştir. Önerilen sistemin, ikincil arıtma çıkış suyu kalitesinin iyileştirilmesinde alternatif olabileceği belirlenmiştir. Çalışmada her bir organik madde için ayrı olarak yapılan deneyler neticesinde biyolojik TAK'un, TAK'a göre dört kat daha fazla sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır. Bunun sebebinin de, biyolojik etkiler dolayısıyla aktif karbon adsorpsiyon kapasitesinin artması olduğu ifade edilmiştir.

§ **Akay ve diğ. (1998)**, ÇAMF teknolojisini kullanarak sudan fosfat iyonlarının giderimi amacıyla Seydişehir Alüminyum Tesisi kaynaklı özellikle demir ve alüminyum oksitler içeren ve alümina üretimi sırasında atık olarak açığa çıkan kırmızı çamuru (red mud) adsorban malzeme olarak kullanmışlar ve belli şartlar

altında, özellikle pH=5.2’de, kararlı hal süzüntü akısının, % 100’lük fosfat gideriminde maksimum seviyesine ulaştığını tespit etmişlerdir.

§ **Suzuki ve diğ. (1998b)**, MF membranların gözeneklerinden daha küçük boyutlu ve esasen hümik asitler içeren geniş bir organik madde grubunun, TAK/MF hibrit membran sisteminde, TAK ile adsorplandığını ve sonrasında tamamen membranlarla giderilebildiğini ifade etmiştir. Sistemde, TAK üzerine organiklerin adsorpsiyonuna dayalı olarak membrana olan organik yüklemenin azalması sebebiyle membran geçirgenliğindeki azalmanın daha yavaş olduğunu tespit etmiştir.

§ **Watanabe ve diğ. (1999)**, TAK/MF hibrit prosesinde, TAK kullanarak hümik maddeleri adsorplamış ve sonrasında TAK’nu su ortamından MF prosesi ile ayırarak hümik madde giderimini gerçekleştirmiştir. Bu sistemle, klasik MF prosesine kıyasla organik yükleme hızının azaltılması dolayısıyla daha yüksek süzüntü akısı elde edilebilmiştir.

§ **Bayhan ve diğ. (2001)**, taşıyıcı olarak maya hücresi (*Saccharomyces cerevisiae*) kullanılmak suretiyle su ortamından Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} ’un ÇAMF prosesi ile giderimini incelemiştir. Akı azalması ve metal iyonu süzüntü oranlarının, maya hücresi ve elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değişimlerini kararlı ve karasız haller için araştırmıştır. Aynı şartlar altında maya hücresinin metal bağlama seçiciliğinin $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ olduğunu belirlemiş; Pb^{2+} varlığında maya hücresi flokları oluşması dolayısıyla bu metal için daha yüksek süzüntü akısı elde etmiştir. NaCl varlığının, süzüntü oranı ve süzüntü akısını, Cu^{2+} ve Ni^{2+} için azalttığını tespit etmiştir. İkili veya üçlü metal karışımları kullanılması halinde, her bir metal için süzüntü oranı değerlerinin Pb^{2+} hariç değiştiği belirlenmiştir. Yalancı jel konsantrasyonunun metal iyonları varlığından etkilenmediği ifade edilmiştir.

§ **Galjaard ve diğ. (2001)**, dinamik bir filtre ile asılı ve kolloidal maddeler için membran temas alanının azalması olayını incelemiştir. Bu çalışma, ekonomik uygulanabilir net bir akıda, kararlı bir işletme durumu elde edebilmek için membran kirlenmesinin azaltılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada farklı su kaynakları ve farklı ön kaplama malzemeleri kullanılmıştır. Çalışmada,

0.1 µm gözenek boyutuna sahip, Nuclepore marka (polietersülfon /polivinilpirolidon) 0.07 m²'lik iç çapı 0.8 mm olan hollow fiber membran sistemi kullanılmıştır. Sistem, 12 geri devir ve 94 saatlik işletme süresince incelenmiştir. Kolloidler, algler ve asılı maddeler içeren ham yüzeysel suların MF teknolojisi ile arıtımında membran ön kaplama malzemesi olarak; titanyum dioksit, TAK, zeolit, diatomit, kaolinit, quartz microsil 20, demir hidroksit, demir oksit ve bentonit kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, TAK, diatomit, kaolinit ve demir oksitin en iyi membran geçirgenliği sağlayan ön kaplama malzemeleri olduğu tespit edilmiştir. Bu malzemeler içerisinde ise en iyi sonuca TAK ile ulaşılmıştır. TAK ile en düşük membran kirlenme hızı ve bu sebeple de en büyük geri yıkama frekansı elde edilmiştir. Diğer taraftan diatomit ile geri yıkama sonrası işletme şartlarında, diğerlerine nazaran daha iyi sonuçlar elde edilmiş ve 8. filtrasyon devrine kadar geri dönüşümsüz membran kirlenmesinin en düşük seviyede olduğu belirlenmiştir. Ön kaplama malzemeleri için elde edilen membran performansındaki farklara rağmen membranlarda görünür bir farklılık dikkat çekmiştir. Ön kaplamalı membran fiberleri veya liflerinin, kaplamasız olanlara nazaran çok daha temiz olduğu görülmüştür. Çalışma sonunda, ön kaplama malzemesi ile kaplanmış membran proses uygulamasının, membranın performansını artırıcı bir teknik olduğu tespit edilmiştir. Ancak, uzun süreli etkiler, maliyetler ve gerçek ölçekli uygulamaların açıklanmasına gerek bulunduğu ifade edilmiştir.

§ **Ong ve diğ. (2001)**, ikincil arıtma çıkış suyunundaki estronu, 0.2 µm'lik hidrofilik milipore membran kullanılan TAK/MF sistemi ile, % 90 seviyesinde gidermişler (ters osmoz membranlarda estron için bu değer % 90-95 arasındadır); kimyasal koagülasyon işlemiyle estronun herhangi bir şekilde giderilemediğini ifade etmişlerdir. TAK/MF sisteminin etkin bir hibrit proses olduğunu, su arıtımında iki farklı etkili sistemin sinerji oluşturmak suretiyle beraberce çok daha etkin olarak kullanılabildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca diğer sistemlerin yanı sıra TAK'nun atıksudan tekrar giderimi probleminin, bu sistemle ortadan kalktığını söylemişlerdir.

§ **Voges ve diğ. (2001)** tarafından, yeterli akı eldesi ile bir atıktan metallerin gideriminin iyileştirilebilmesinde, MF prosesi ile birlikte demir oksit

hidroksitlerin kullanım imkanları araştırılmıştır. Çalışma üç kısımda gerçekleştirilmiştir. Bunlar; her bir metalin, metal karışımlarının ve iki demir oksitli karışımların filtrasyonudur. Araştırma kapsamında filtrasyon veriminin, bazı hallerde ve arıtma devrinin başlangıcında göreceli olarak zayıf kalmakla birlikte, membran yüzeyinde bir tabaka oluşumunun söz konusu olduğu hemen hemen her halükarda mükemmel olduğu görülmüştür. Kristal yapılı goethite kullanılması halinde, kirletici metallerin sisteme enjekte edilmesi öncesinde membran yüzey üzerinde eğer ince bir tabaka oluşmuş ise, goethite'in kirletici metal hidroksit parçacıklarını membran yüzeyinden dışarıya kaçırabilmesi sebebiyle akı iyileştirmesinin en büyük değerde olduğu belirlenmiştir.

§ **Tomaszewska ve Mozia (2002)**, TAK/UF prosesi ile sudan farklı organik madde giderimini incelemiştir. Sadece UF prosesi kullanılarak giderilemeyen fenoller ve düşük moleküler ağırlıklı hümik asit fraksiyonlarının; TAK/UF prosesinde, TAK'nun düşük moleküler ağırlıklı organik bileşikleri adsorplaması sebebiyle giderilebildiğini belirlemişlerdir. Bu prosesin, düşük moleküler ağırlıklı organik maddelerin yanı sıra yüksek moleküler ağırlıklı olanlarının gideriminde de oldukça etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sistemle, 100 mg TAK/L'ye eşdeğer TAK miktarı için hümik asitlerin % 90, fenollerin ise % 100 giderimi sağlanabilmiştir. 20 mg TAK/L'den daha küçük değerlerde oldukça etkili bir geri yıkama verimi elde edilmiştir. Daha yüksek miktarlarda ise, geri yıkama ile başlangıç akısına ulaşamamıştır. Ancak tüm karbon dozajları için benzer bir süzüntü akısı elde edilmiş ve yaklaşık 1 m³/m².gün'lük bir değere ulaşılmıştır. Çalışmada her ne kadar yüksek derecede hidrofobik bir membran kullanılmış ise de, TAK/UF prosesi etkili olarak işletilebilmiş ve sisteme TAK ilavesi ile membran yüzeyinde teşkil edilen kek tabakasının, hümik asitlerin membran yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonu/tutulmasını önlediği ve membran gözeneklerinin tıkanmasına engel olduğu sonucuna varılmıştır.

§ **Vyas ve diğ. (2002)**, ÇAMF prosesinde kirlenme mekanizmalarının daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla laktalbumin süspansiyonları ile çalışmış, sistemin performansını, sabit akı ve membran geçiş basıncı modlarında incelemiştir. Benzer işletme şartları altında (aynı besleme hattı basıncı, aynı çapraz akış hızı ve aynı toplam membran kirlenmesi), iki işletme modu için proses

performanslarının farklı olduğu belirlenmiştir. Çalışılan tüm çapraz akış hızları için membran iç kısmındaki kirlenmenin sabit akı modunda daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun daha küçük boyutlu parçacıkların membranda tutunduğuna işaret olduğu kanaatine varılmıştır. Bunun da, sabit membran geçiş basıncı modu çalışmalarına nazaran sabit akı modu işletme şartlarında, oluşan kek tabakasında daha küçük parçacıkların bulunduğu sonucuna varılmıştır. Bu bilgidен hareketle, sistem performansındaki değişimlerin daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla sistemde, her iki mod ardışık olarak çalıştırılmış; sabit akı modunu takiben sabit basınç modu uygulamasında, membranın hem iç kısmında hem dış/yüzey kısmında oldukça ayrı bir seviyede kirlenme olduğu tespit edilmiştir. Ancak, düşük seviyede sabit akıyı takiben sabit membran geçiş basıncı uygulaması işleminde, membran yüzeyindeki kirlenmenin (ki membran kirlenmesinin baskın bileşenidir) kısmi olarak giderilebileceği belirlenmiştir. Bu durum, ÇAMF sisteminin işletilmesi sırasında normal sabit geçiş basıncı modundan düşük seviyedeki sabit akı moduna sistemin kesikli ardışık olarak çalıştırılmasının, proses performansını iyileştirebileceği imkanını ortaya koymuştur. Ancak prosesin işletilmesinde böyle bir uygulamanın ekonomik olmaktan uzak olabileceği hususuna dikkat edilmesi gerektiği, bu uygulamanın sadece yüksek seviyedeki kritik akı değerlerinde ve besleme çözeltisindeki kirlenici bileşenlerin membran gözenek boyutundan daha büyük olması durumlarında faydalı olabileceği ifade edilmiştir.

-  **Wakeman ve Williams (2002)**, konsantrasyon polarizasyonu, kek oluşumu ve gözenek tıkanmasının süzöntü akısını azaltması dolayısıyla MF membranlarda performans kaybına neden olduğunu ifade etmişler ve bu olayın değişik sebepleri olmakla birlikte büyük ölçüde besleme çözeltisinin bileşenlerine ve özelliklerine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Azalmanın önlenmesi veya membran kirlenmesinin ortadan kaldırılması için besleme çözeltisinin ön arıtımı, uygun membran malzeme seçimi, akış koşullarının düzenlenmesi, membranların yüksek hızda döndürülmesi suretiyle yüksek bir kesme kuvveti oluşturulması, membran malzeme içerisine gaz verilmesi, elektrik, ultrasonik gibi ilave kuvvet alanları uygulanması çözümlerini ifade etmişlerdir.

-  **Kang ve diğ. (2003)**, suya batık bir MF modül ile birleştirilmiş ardışık kesikli bir reaktörden oluşan bir membran biyoreaktör sisteminde, filtrasyon performansını etkileyen faktörleri, ardışık kesikli reaktör fazının ve işletme parametrelerinin bir fonksiyonu olarak incelemiştir. Çalışma neticesinde, daha yüksek çözünmüş oksijen miktarının; daha büyük parçacık ve daha yüksek poroziteye sebep olması sebebiyle daha düşük spesifik kek tabakası direnci, dolayısıyla daha iyi filtre edilebilirlik oluşmasına sebep olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan yüksek çözünmüş oksijen miktarının daha az çözünmüş organik madde oluşumuna sebebiyet verdiği tespit edilmiştir. Ancak bu durumun membranın filtre etme kapasitesi üzerine olan katkısının, parçacık büyüklüğü ve porozite gibi kek tabakasının fizikokimyasal özelliklerindeki kadar olmadığı belirlenmiştir.
-  **Vigneswaran ve diğ. (2003)**, TAK adsorpsiyonu destekli suya batık bir hollow-fiber membrane modülde, evsel atıksu arıtma tesisi ikincil çıkış suyundan organiklerin giderimini incelemiştir. Proseste TAK kullanımının, sadece dirençli organiklerin gideriminde değil aynı zamanda membran tıkanmasını azaltmada oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir.
-  **Juang ve diğ. (2004)**, TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile sudan sodyum dodesil benzen sülfonat ve fenol giderimi üzerine çalışılmıştır. İlk aşamada kesikli adsorpsiyon deneyleri ile izoterm verileri elde edilmiş; sonrasında TAK-MF çalışmaları, TAK miktarının (0.2–1.0 g/L), çözelti pH'sının (2.5–11.2), membran geçiş basıncının (10–30 psi) ve çapraz akış hızının (4.7–8.3 mm/s) bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. TAK-MF prosesinde organik madde giderme verimi ve süzüntü akısı arasında uyumluluğun uygun miktarda TAK kullanımına bağlı olduğu belirlenmiştir. TAK-MF prosesinin sabit yataklı proseslerle kıyaslaması yapılarak, prosesin sodyum dodesil benzen sülfonat gibi yüksek moleküler ağırlıklı organik maddelerin giderimi için kullanım potansiyeli ortaya konmuştur.
-  **Lazaridis ve diğ. (2004)**, sulu çözeltideki çinko iyonlarını, vakum sürücülü hibrit bir proseste gidermişlerdir. Proses, çözünmüş hava flotasyonu ile desteklenmiş suya batık 0.3 µm boyutunda membran ünitesinden ibarettir. Çalışmanın ilk aşamasında zeolit üzerine çinko iyonlarının sorbsiyonu, ikinci aşamada ise metal bağlı zeolitin çözeltiden ayrılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Hibrit proses uygulaması ile 500 mg/L'ye kadar yüksek konsantrasyonda çinko iyonu giderimi

sağlanabilmiş, flotasyon prosesi uygulanması halinde daha düşük membran geçiş basıncı ve daha yüksek membran geçirgenliği elde edilmiştir. Katı içeriğinin artması halinde bu etkinin daha açık olarak görülebildiği ifade edilmiştir. Membran içerisine zeolit geçişi olmadığı, çinko iyonlarının tamamının giderilebildiği ve flotasyon uygulaması ile zeolit malzemenin % 90'ının geri kazanılabildiği rapor edilmiştir.

§ **Yildiz (2004)**, ÇAMF sisteminde uçucu kül kullanılarak sulu ortamdan fosfat iyonlarının giderimini ve buna bağlı olarak akı ve süzüntü oranı değişimlerini incelemiştir. Çalışmada, akı ve süzüntü oranı değerlerinin artan uçucu kül konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiş ve belli koşullar altında % 100 fosfat giderimi elde edilebilmiştir. Besleme çözeltisinde fosfat konsantrasyonunun artması ile, düşük son pH değeri ve yetersiz kalsiyum iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak süzüntü oranı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Selüloz nitrat membranlar ile yapılan çalışmalarda selüloz asetat olanlara nazaran daha iyi akı ve süzüntü oranı değerleri belirlenmiştir.

§ **Aydiner ve diğ. (2005)**, ÇAMF sisteminde uçucu kül kullanılarak sulu ortamdan fosfat iyonlarının gideriminde, kararsız hal akı azalmasını, Koltuniewicz yüzey yenileme modeli ve yapay sinir ağları yaklaşımı ile modellemişlerdir. Akı azalması üzerine proses süresi, uçucu kül konsantrasyonu, fosfat konsantrasyonu, membran geçiş basıncı ve membran türü parametrelerinin etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, yapay sinir ağları ile Koltuniewicz modeline kıyasla daha yüksek korelasyon değerleri elde edilmiştir. Koltuniewicz modeli sadece tek bir deneysel çalışma şartına uygulanabilmiştir. Yapay sinir ağları uygulaması ile tüm çalışılan deneysel şartlarına ait akı verilerinden hareketle, prosesin bütün olarak modellenilebileceği ortaya konmuş, bu şekliyle çalışılmayan şartlarda dahi akı değerlerinin tahmin edilebileceği ifade edilmiştir. Proseste, membran kirlenmesi ya da akı azalması üzerine en etkili parametrenin, % 40-50 etki seviyesi ile proses süresi olduğu belirlenmiştir. Uçucu kül konsantrasyonu, fosfat konsantrasyonu ve membran geçiş basıncı için etki seviyeleri % 15-25 arasında tespit edilmiş, membran türünün akı azalması üzerine etkisi yaklaşık % 4 ile en düşük olarak tespit edilmiştir.

§ **Guo ve diğ. (2005)**, suya batık hibrit membran adsorpsiyon prosesinde, performans tahmini amacıyla basit ve pratik bir matematik model geliştirmişler; sentetik atıksulardan dirençli organiklerin giderimi amacıyla TAK kullanmışlardır. Denge ve kinetik çalışmalarını takiben kısa süreli gerçekleştirilen ön adsorpsiyon hibrit membran uygulaması ile, havalandırma hızı, geri yıkama frekansı, TAK miktarı ve akı gibi işletme parametrelerinin etkilerini araştırmışlardır. Membran proses öncesinde uygulanacak 1 saatlik bir ön adsorpsiyon işlemi ile, membran kirlenmesinin önemli şekilde azaltılabildiği ifade edilmiştir. Uygun havalandırma hızı, akı ve başlangıç TAK miktarı sırasıyla, 16 L/dak, $< 24 \text{ L/m}^2 \cdot \text{sa}$ ve 5 g/L olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yarı ampirik matematiksel model vasıtasıyla, toplam organik karbon gideriminde proses performansı, başarılı bir şekilde modellenenmiştir. Modelde tanımlanmış membran korelasyon katsayısı ile, hem TAK ve membran yüzeyi üzerine adsorplanmış organiklerin adsorpsiyonu prosesi, hem de organikleri adsorplamış TAK'ların membran tarafından su ortamından uzaklaştırılması tanımlanabilmiştir.

§ **Matis ve diğ. (2005)**, hibrit flotasyon-MF prosesinde 50'şer mg/L'lik bakır ve kromat iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Çalışmada, çöktürme ve adsorplayıcı kolloid flotasyonu olmak üzere iki farklı flotasyon tekniği kullanılmıştır. Adsorplayıcı kolloid flotasyonu tekniğinde, bağlayıcı malzeme olarak Fe(OH)_3 kullanılmıştır. Proseste, YAM, köpürtücü malzeme ve demir (3) hidroksitin giderim verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Geri yıkama işleminin hibrit proses uygulaması üzerine olan etkisinin düşük olduğunun belirlenmesine karşılık, YAM olarak 40 mg/L sodyum dodesil sülfat ve köpürtücü malzeme olarak % 0.1 (v/v)'lik etanol kullanılması halinde, proseste daha düşük membran geçiş basıncı olduğu tespit edilmiştir. Hibrit proses uygulaması sonrasında, çıkış suyunda 0.5 mg/L'lik bakır ve 0.1 mg/L'lik kromat konsantrasyonu elde edilmiştir.

§ **Basar ve diğ. (2006)**, YAM destekli hibrit TAK/ÇAMF prosesi ile sulu ortamdan kromat iyonları giderimi üzerine besleme çözeltisinin etkisini araştırmışlardır. Çalışmada YAM olarak setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ve 28 cm^2 ve $0.2 \mu\text{m}$ 'lik selüloz asetat tipi membran malzeme kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar,

20 litrelik besleme tankı ile, 150 kPa membran geçiş basıncı, 1.18 m/s çapraz akış hızı ve 30 °C sıcaklık değerlerinde yürütülmüş; besleme çözeltisinin özellikleri olarak CTAB, TAK ve kromat miktarları incelenmiştir. 0.5 g/L TAK, 5 mM CTAB ve 0.2 mM kromat şartlarında ve 120 dakikalık proses süresi sonunda, CTAB ve kromat için sırasıyla, % 91 ve 97.2’lik sznt oranları elde edilmiştir. Kritik misel konsantrasyonu (KMK) değerinin üzerinde, hem CTAB hem de kromat sznt oranlarının, KMK’nın altındakine nazaran daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Membrandaki kirlenmenin, membran gözeneklerinin kek filtrasyonu, ara seviye ve standart gözenek tıkanma mekanizmalarıyla eř zamanlı olarak tıkanması dolayısıyla olduğu belirlenmiştir. Kromat bağlamış ya da bağlamamış CTAB agregalarının, membran gözeneklerinin duvarlarında adsorpsiyon veya bağlanma mekanizmaları ile tutunduğu tespit edilmiştir. Besleme çözeltisinde artan TAK, CTAB ve kromat miktarı ile membran kirlenmesinin arttığı grlmştir. Sonuçta, sznt oranları ile membrandaki kirlenme ve akı azalmasının, besleme çözeltisinin özellikleri olarak TAK, CTAB ve kromat miktarlarının dinamik bir fonksiyonu olduğu ifade edilmiştir.

Yukarıda verilen çalışmalar çerçevesinde membran proseslerin teknolojik uygulamaları açısından baktığımızda, membran proseslerin su kirlenmesi ve atıksu kontrolünde kullanımının, özellikle son 15 yılda hızla arttığı ve çeşitlendiği söylenebilir. Bugün itibariyle, membran proses uygulamalarına ilişkin araştırmalar daha çok, yenilikçi teknolojik uygulamalara yönelmiş olup spesifik su kirlenmesi problemlerine daha pratik ve ekonomik çözümler getirilmesi odaklı gerçekleştirilmektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Membranlar ve Yüzey Aktif Maddeler (YAM)

Çalışmada, Schleicher & Schuell marka, 0.2 ve 0.45 µm gözenek boyutlarına sahip ve hidrofilik selüloz asetat (SA), selüloz nitrat (SN) ve karışık selüloz ester (KSE) tipi membranlar kullanılmıştır.

YAM olarak 3 farklı anyonik YAM kullanılmıştır. Bunlar, sodyum dodesilsülfat (SDS), sodyum dodesilbenzensülfonat (LAS) ve 1-hekzadekansülfonik asit sodyum tuzu (HDSA)'dur. Tüm YAM'ler % 99 saflıkta olup, SDS Merck, LAS Sigma-Aldrich ve HDSA Alfa Aesar markadır. Her bir YAM'nin kimyasal formülü, molekül ağırlığı, sudaki çözünürlüğü ve kritik misel konsantrasyonu (KMK) Tablo 3.1'de verilmiştir.

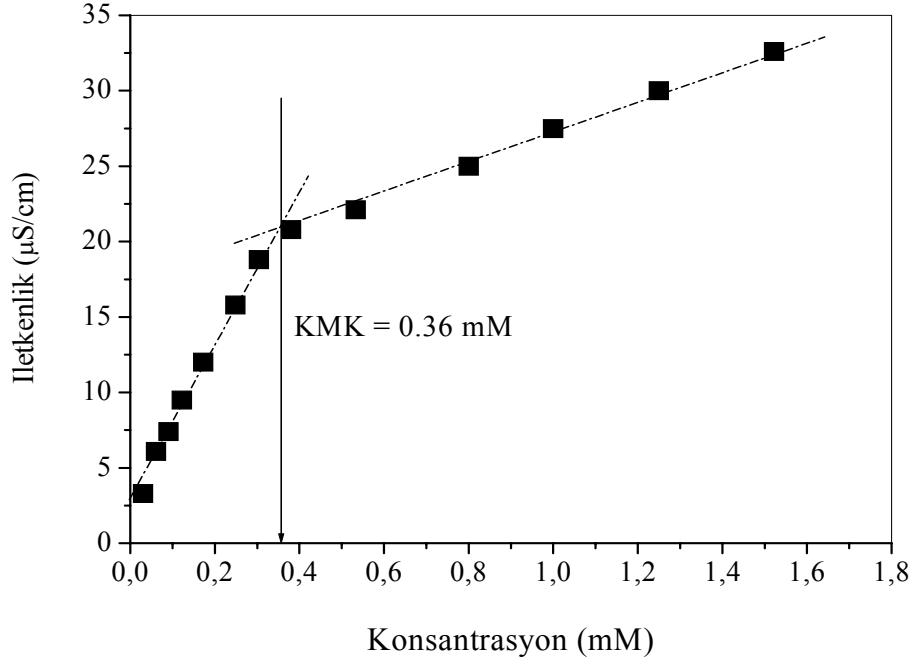
Tablo 3.1: Çalışmada Kullanılan YAM'ler ve Özellikleri

Özellik	YAM		
	SDS	LAS	HDSA
Kimyasal formül	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	$C_{18}H_{35}SO_3Na$	$C_{16}H_{33}SO_3Na$
Molekül ağırlığı, (g/mol)	288.4	348.48	328.49
Sudaki çözünürlük (g/L)	100	0.35	0.184
KMK, (mM) (30 °C'de)	8.45 ^a	2.0 ^b	0.36

^a (Mokrushina ve diğ., 2002)

^b (Akmil, 1999)

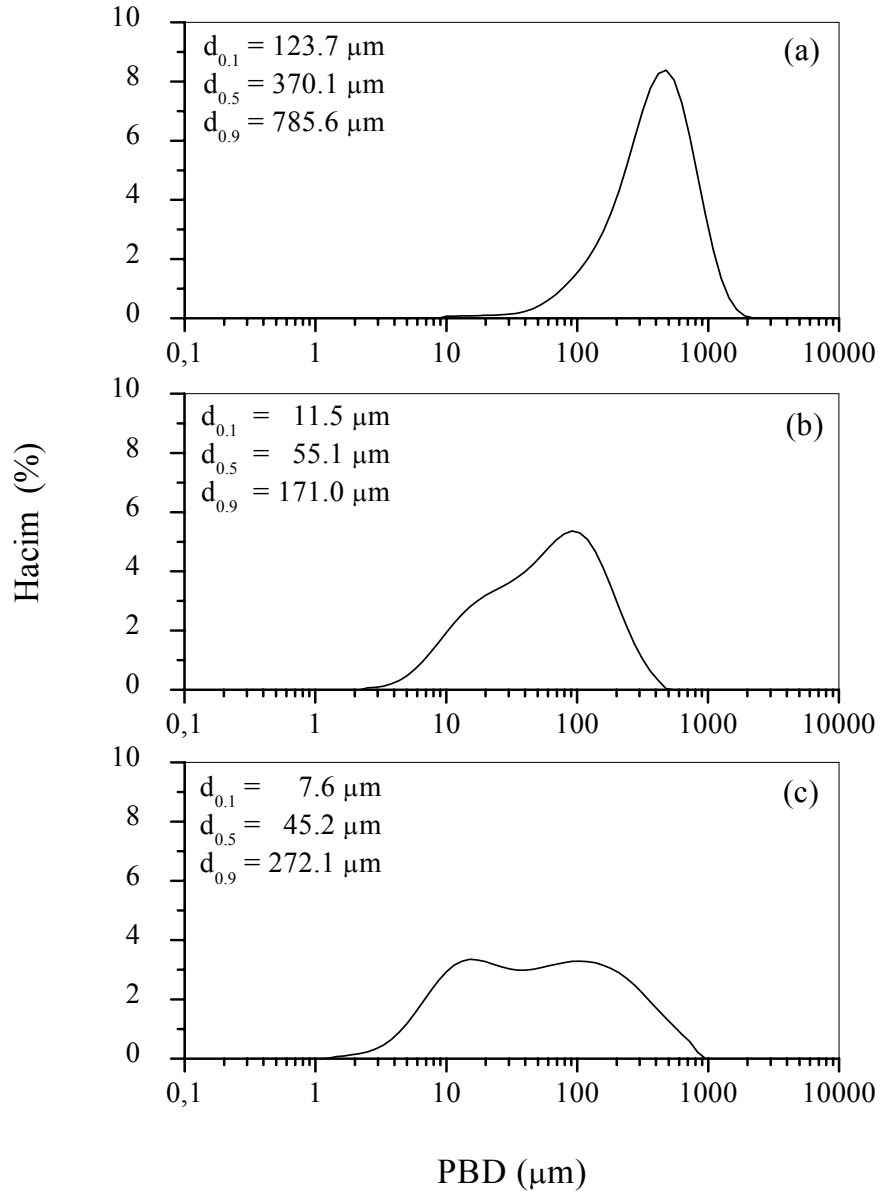
SDS ve LAS için KMK değerleri Tablo 3.1'deki ilgili literatür kaynaklarında verilmiş olmakla birlikte, HDSA için KMK değerinin literatürde mevcut olmaması dolayısıyla, çalışma kapsamında deneysel olarak belirlenmesi gerekli olmuştur. Bu bağlamda, 30 °C'de, farklı konsantrasyonlardaki HDSA çözeltilerinin iletkenlik değerlerinin ölçülmesi suretiyle, HDSA'nın KMK değeri 0.36 mM olarak belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: HDSA'nın KMK'si

3.1.2 Toz Aktif Karbonlar (TAK)

Çalışmada adsorban malzeme olarak, Sigma-Aldrich marka, C5510, 89440 ve C9157 ticari numaralı 3 farklı TAK kullanılmıştır. TAK'ların BET yüzey alanları sırasıyla 750, 750 ve 1000 m²/g olup her bir TAK'nun sulu çözeltisi 6-8 arasında pH'ya sahiptir. C5510 ve C9157 turba veya bataklık kömüründen, 89440 hayvan kemiğinden imal edilmiş aktif karbon çeşitleridir. TAK'lardan sadece C5510 fosforik ve sülfirik asitle yıkanarak imal edilmiştir (Sigma, 2005a; Sigma, 2005b; Sigma, 2005c). TAK'lara ait parçacık boyut dağılımı (PBD), MALVERN marka Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ortalama parçacık çapları, 89440, C9157 ve C5510 için sırasıyla 370.1, 55.1 ve 45.2 µm olarak tespit edilmiş ve sonuçlar Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Deneylerde Kullanılan Toz Aktif Karbonların Parçacık Boyut Dağılımları ((a), 89440; (b), C9157; (c), C5510)

3.1.3 Kimyasal Maddeler

Çalışmada, membran, YAM ve TAK'lara ilave olarak, bazı kimyasallar kullanılmıştır. Bunlar, Riedel marka, saflıkta nikel (II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (>% 99), Riedel Haen marka sülfirik asit (H_2SO_4) (>% 97) ve Merck marka sodium hidroksittir (NaOH) (>% 97). H_2SO_4 ve NaOH , deneyler sırasında pH ayarlaması yapmak amacıyla 5 M olarak hazırlanmış ve kullanılmıştır.

3.1.4 Deney Düzenegi

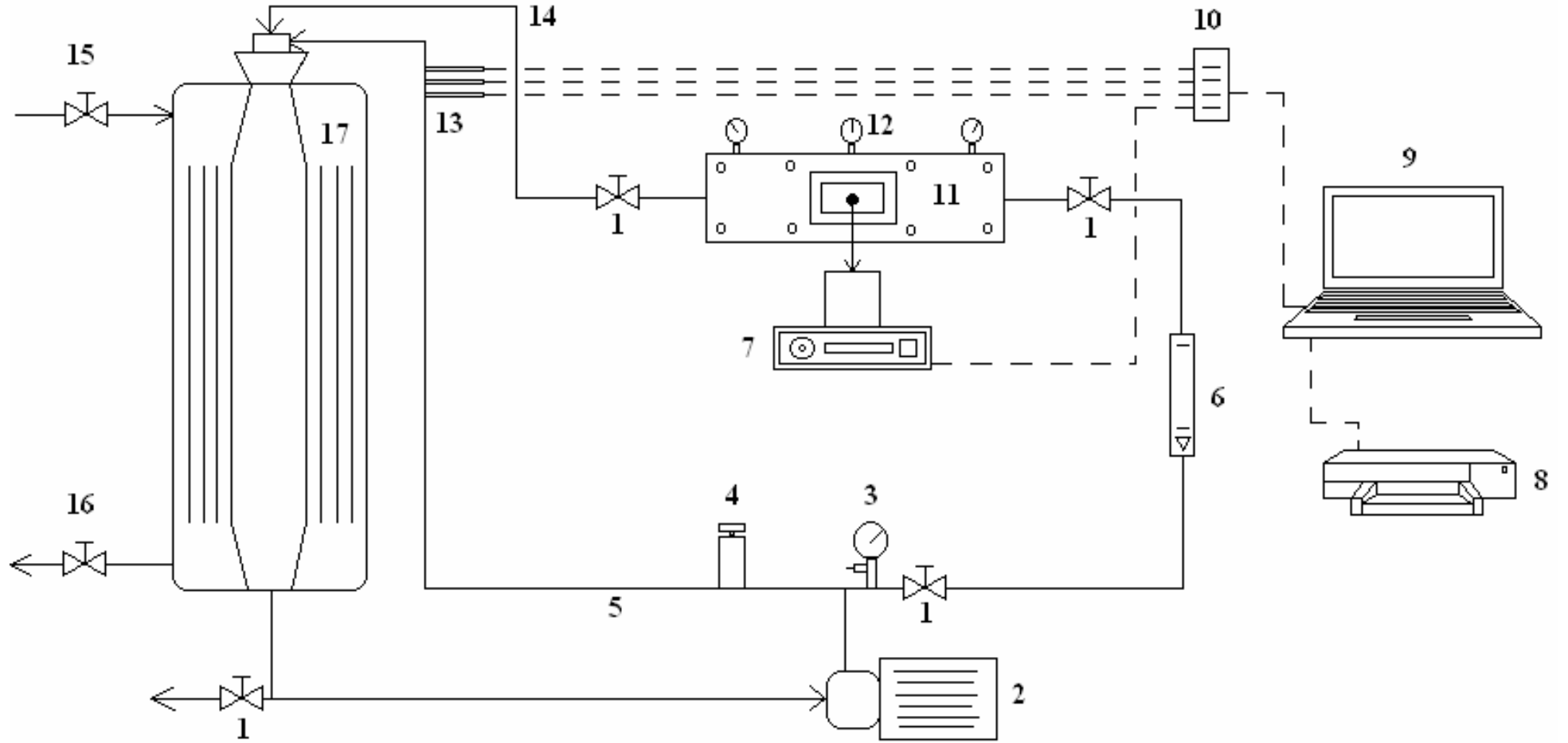
Çalışmada kullanılan deneysel sistem, Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir. Sistem, 5 bar'a kadar basınç altında çalışabilir ve 10 litre su kapasitesine sahip niteliktedir. Membran modül 40 cm × 15 cm × 10 cm boyutlarındaki Delrin® marka (DuPont, Wilmington, Delaware) asetal reçineden yapılmış çapraz akış filtrasyon ünitesidir. Membran modül içerisinde membran malzeme, 7.5 cm çaplı bir dış çerçeve içerisinde yer almaktadır. Membran kanal yüksekliği 0.2 cm olup kullanılan membranın çapı 6.5 cm'dir.

Deney düzenegi, serpantin soğutmalı besleme tankı, basınçlı akışı sağlamak amacıyla su pompası, sistem basıncı izleme ve kontrol birimleri, akış kontrol vanaları, akış hızı ayarlama cihazı, membran modül ünitesi ile donatılmıştır. Sistemde, normal akış yönüne alternatif olarak sistem basıncının arzu edilen düzeyde kontrol edilebilmesi amacıyla geri devir hattı teşkil edilmiştir. Süzüntü akısı değerlerinin belirlenebilmesi amacıyla düzenek, OHAUS-Explorer marka EP2102 model hassas terazi ile donatılmıştır. Sistemin pH, iletkenlik ve sıcaklık parametreleri deney süresince sürekli olarak izlenmiştir. Bu amaçla bilgisayara veri aktarım özelliği taşıyan, pH için HANNA marka HI 1131 model, iletkenlik ve sıcaklık için ise WTW marka 340i model ölçüm cihazları kullanılmıştır. Sürekli izleme ile elde edilen verilerin kaydedilmesi için düzenek, bir bilgisayar ve yazıcı ile donatılmıştır.

3.2 Metod

3.2.1 Deney düzenegi çalışma esasları

Deneysel çalışmalara başlama işlemi öncesinde, 7.5 cm çapında membran malzeme kesilerek etüvde 105 °C'da 24 saat süreyle kurutulmuş ve desikatörde nemi alınarak darası belirlenmiştir. Darası alınmış membran malzeme modüle yerleştirilerek deneylere başlanmıştır. Besleme tankına konulan ve içerisinde YAM, metal iyonu ve TAK bulunan 10 litre distile suyun pH ve sıcaklık değerleri çalışma değerlerine ayarlanmıştır. pH ayarlaması besleme sıvısına asit veya baz ilavesi yapılarak, sıcaklık kontrolü ise soğutma suyu hattında soğutma suyu giriş-çıkış vanaları ile giriş-çıkış suyu ayarlaması yapılarak sabit tutulmuştur. Besleme tankındaki su, tank çıkışında yer alan pompa vasıtasıyla sisteme pompalanmaktadır.



Şekil 3.3: Çalışmada Kullanılan Deney Düzeneği ((1) Akış Kontrol Vanaları, (2) Sıvı Sirkülasyon Pompası, (3) Sistem Basıncı İzleme Göstergesi, (4) Sistem Basıncı Ayarlama Vanası, (5) Geri Devir (By-Pass) Hattı, (6) Akış Hızı Ayarlama Cihazı, (7) Hassas Terazî, (8) Yazıcı, (9) Bilgisayar, (10) Sürekli Veri İzleme Ara Bağlantı Elemanı, (11) Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Ünitesi, (12) Membran Ünitesi Basıncı İzleme Göstergeleri, (13) Sürekli İzleme Probları (pH, İletkenlik ve Sıcaklık), (14) Ana Akış Hattı, (15) Soğutma Suyu Giriş, (16) Soğutma Suyu Çıkış, (17) Serpantin Soğutma Sistemli Besleme Tankı

Membran modülün çalıştırılma işlemi öncesinde, deneysel çalışma prosedürü iki farklı şekilde uygulanmıştır. Bunlar geri devir hattı devreye alınmışken ve alınmaksızın olarak yapılmış çalışmalardır. Geri devir söz konusu iken yapılan çalışmalarda, ana hat kapalı ve sadece geri devir hattı üzerinden olmak üzere, besleme çözeltisi geri devir ettirilmiştir. Bu suretle, membran proses öncesinde metal giderimi için bir ön temas süresinin sağlanması amaçlanmıştır. Bunun için membran modül hattı üzerindeki vana kapatılmakta ve belli bir süre boyunca besleme çözeltisi sabit sistem basıncında geri devrettirilmektedir. Geri devir işleminin tamamlanması sonrasında membran modüle giden ana hat üzerindeki kontrol vanası açılmış ve besleme çözeltisi membran modüle yönlendirilerek membran proses devreye alınmıştır. Geri devir yapılmaksızın gerçekleştirilmiş çalışmalarda ise, besleme çözeltisi ana hat üzerinden doğrudan membran modüle iletilmiştir. Ancak bu sırada, sistem basıncını sabit tutabilmek amacıyla besleme çözeltisinin bir kısmı geri devir hattı üzerinden besleme tankına devrettirilmiştir. Her iki çalışma şeklinde de, hem geri devir hattı hem de ana besleme hattındaki sistem basıncı, aynı çalışma şartlarının temini amacıyla geri devir hattı üzerinde yer alan basınç kontrol vanası aracılığıyla sabit tutulmuştur.

Ana hattın açılması ve membran modülün devreye alınması sonrasında, süzüntü vanası açılarak membran modülden sıvı geçişi sağlanmış ve bilgisayara bağlı terazi ile veriler kayıt altına alınmıştır. 1 sn zaman aralıklarıyla kaydedilen süzüntü ağırlık değerlerinden hareketle süzüntü akısı değerleri hesap edilmiştir. Membran modülün devreye alınması ile birlikte, modül çıkışında yer alan vana kısılarak membran geçiş basıncı, akış hızı cihazı ayarlaması ile de prosesteki akış hızı değeri arzu edilen seviyeye ayarlanmış ve deney süresince kontrol edilerek sabit tutulmuştur. Metal ve YAM analizleri için numune alma işlemleri, deney süresince arzu edilen zamanlarda, numunelerin süzüntüden alınması suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Deney süresi sonunda, pompa devre dışına alınarak çalışma sona erdirilmiştir. Bu aşamadan sonra ilk olarak membran modül kapağı açılmış ve membran malzeme dışarı alınmıştır. Çalışılan membran, etüve konarak 105 °C'da 24 saat süreyle kurutulduktan sonra membrandaki ağırlık artışı tespit edilmiştir. Membran malzemedeki ağırlık artışı değerinden hareketle, deney süresince membranda oluşan kek tabakasının ağırlığı tespit edilmiştir. Sonrasında, hem geri devir hattına hem de

ana hatta, 3'er defa su beslemesi yapılmak suretiyle deneysel düzeneğin temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, bir sonraki çalışma işlemi öncesinde de gerçekleştirilerek, deneysel düzenek yeni bir deneysel çalışma için hazır hale getirilmiştir.

3.2.2 Analitik yöntemler

Nikel konsantrasyonlarının analizinde Perkin Elmer marka atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Numunelerde ölçüm işlemleri öncesinde, sertifikalı standartlar kullanılarak, numuneye uygun aralıkta kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla 3113 numaralı standart yönteme uygun olarak nikel konsantrasyonları analizleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerin tekrarlanabilirliği $\pm \% 0.5$ olarak belirlenmiştir (APHA, 1998).

YAM konsantrasyonları, numunelerin, 0.004 N Hyamine 1622 çözeltisi ile titrasyonu yapılmak suretiyle, D3049-89 numaralı ASTM standardına göre analiz edilmiştir (ASTM, 2003). Elde edilen ölçüm sonuçları için, Sievers-224 marka DAP model toplam organik karbon (total organic carbon, (TOC)) cihazı kullanılarak, STM 5310C numaralı standarda göre kontrol ölçümleri gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). YAM analizlerinde, deneylerin tekrarlanabilirliği $\pm \% 0.9$ olarak tespit edilmiştir.

3.2.3 Akı ve süzüntü oranı hesaplamaları

Süzüntü akısı hesaplamaları, Denklem (2.2) uyarınca gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar kapsamında nikel süzüntü oranlarının tespitinde Denklem (3.1)'de verilen bağıntı kullanılmıştır.

$$R_{Ni} = 1 - \frac{C_{Ni,S}}{C_{Ni,B}} \quad (3.1)$$

Bu denklemde $C_{Ni,S}$ ve $C_{Ni,B}$ sırasıyla süzüntü ve besleme akımlarındaki nikel konsantrasyonunu göstermektedir.

YAM süzüntü oranları için de, aşağıda verilen bağıntı kullanılmıştır.

$$R_{YAM} = 1 - \frac{C_{YAM,S}}{C_{YAM,B}} \quad (3.2)$$

Bu denklemde verilen $C_{YAM,S}$ ve $C_{YAM,B}$ ise sırasıyla süzüntü ve besleme akımlarındaki YAM konsantrasyonunu ifade etmektedir.

3.2.4 Membran kirlenmesi analizleri

Membran kirlenmesi analizleri, UKİ, α ve ω olmak üzere 3 parametre göz önüne alınarak yapılmıştır. UKİ parametresi, deneyler sırasında elde edilen süzüntü hacmi değerlerinden hareketle, V' 'ye karşı çizilen t/V grafiklerinin eğimlerinden belirlenmiştir. α parametresi, UKİ için verilen Denklem (2.13) kullanılarak hesap edilmiştir. ω parametresi ise, deney süresince birim membran alanındaki kütle artışı olarak belirlenmiştir.

Spesifik kek direnci (α), kek tabakasının birim kalınlığındaki direnç olarak Carmen-Kozeny denklemi ile ifade edilir (**Basar ve diğ., 2006**).

$$\alpha = 180 \frac{(1-l)^2}{d_p^2 \cdot l^3} \quad (3.3)$$

Denklemde verilen l ve d_p sırasıyla kek tabakasının porozitesi ve kek tabakasında tutunan ortalama parçacık çapıdır. Parçacık çapının artması ile kek tabakasının porozitesi artmaktadır. Bu bağlamda Denklem (3.3)'e göre parçacık çapı ve dolayısıyla porozitenin artması, membran üzerinde oluşan ikincil kek tabakasının spesifik direncini azaltmaktadır.

3.2.5 Deneysel tasarım uygulaması

Deneysel çalışmalar, elde edilen sonuçların istatistikî yöntemlerle değerlendirilebilmesi amacıyla, deneysel tasarım çerçevesinde planlanmıştır. Bu amaçla tür değişkenleri ve proses değişkenleri için ayrı ayrı olmak üzere iki aşamalı bir deneysel çalışma planı teşkil edilmiştir. Birinci aşamadaki deneysel çalışmalarda, membran tipi (M_T), membran gözenek boyutu (M_{GB}), adsorban tipi (A_T) ve YAM tipi (YAM_T) olmak üzere 4 tür değişkeni için uygun değişken tiplerinin belirlenmesi

amaçlanmıştır. İkinci aşamada ise, proses süresi (t), geri devir süresi (t'), pH, sıcaklık (T), TAK konsantrasyonu (C_{TAK}), YAM konsantrasyonu (C_{YAM}), nikel konsantrasyonu (C_{Ni}), çapraz akış hızı (ν) ve membran geçiş basıncı (ΔP) olmak üzere 9 proses değişkeni için, değişkenlerin ve değişken seviyelerinin hibrit membran prosesi performansı üzerine olan etkileri belirlenmiştir.

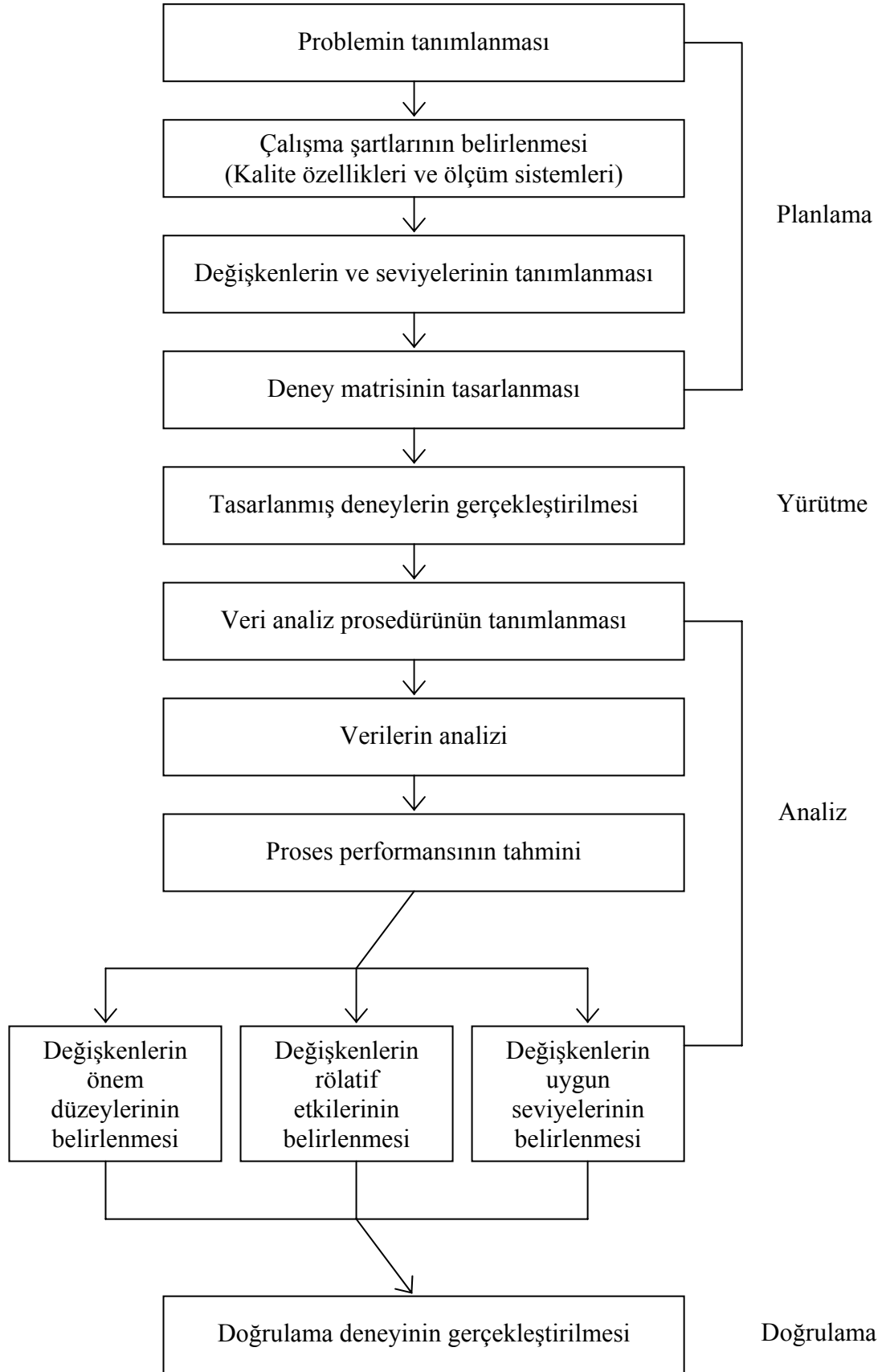
Gerek tür gerekse proses değişkenleri deneysel tasarımı, Şekil 3.4'te verilen genel yapı çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4'te gösterilen doğrulama aşaması, uygun tür değişkenleri seviyelerinin analiz aşaması sonunda belirlenmiş olması dolayısıyla sadece proses değişkenleri deneyleri için yürütülmüştür.

Tasarımı yapılmış her iki aşamadaki deneyler için proses performansının değerlendirilmesi, nikel süzüntü oranı (R_{Ni}), YAM süzüntü oranı (R_{YAM}) ve proses süresi sonundaki akı (J^*) değerleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarım çerçevesinde tanımlanmış olan değişkenler ve seviyelerine ilişkin bilgiler, Tablo 3.2'de verilmiştir.

3.2.5.1 Tür değişkenleri deneysel tasarımı

Tür değişkenleri için gerçekleştirilen deneylerin tasarımı, 2 seviyeli değişkenlerin 3 seviyeli değişkenler ile beraber dikkate alınabildiği ve detayları Bölüm 2.6.1.1'de verilmiş olan “Boş Sütun Yöntemi”ne göre yapılmıştır. M_{GB} 'nin 2 seviyeli, M_T , A_T ve YAM_T parametrelerinin ise 3 seviyeli olarak dikkate alındığı bu deneylerde; çapraz akış hızı, membran geçiş basıncı ve besleme çözeltisinin özellikleri gibi proses değişkenlerinin tamamı, Tablo 3.2'de gösterildiği üzere orta (0) seviye değerlerinde sabit olarak alınarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Tür değişkenleri uyarlanmış tasarım deneyleri, Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 3.2'de nikel konsantrasyonu (X7) üst sınır değeri, gerçek atıksu değerlerini ifade etmesi bakımından 300 mg/L olarak seçilmiştir. pH ise, üst ve alt seviyeler olarak sırasıyla 7 ve 3 olarak çalışılmıştır. Ağır metallerin sudaki çözünürlüklerinin, suyun pH'sı ve metal konsantrasyonu ile ilişkili olduğu bilinmektedir (**Benefield ve diğ., 1982**). Nikel 300 mg/L değerinde ve pH 7'de, suda çözünmüş halde bulunmaktadır. Nikelin sudaki çözünürlüğü ve tür dağılımları, pH 6.5-7.5 aralığı için hesap edilmiş ve sırasıyla Şekil 3.5 ve 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Tez Çalışmasında Uygulanan Deneysel Tasarım Yöntemi

Tablo 3.2: Tasarım Deneyleri Değişkenleri ve Seviyeleri

Değişken	Parametre	Birim	Seviye		
			Yüksek (+1)	Orta (0)	Düşük (-1)
X1	t	dak	120	75	30
X2	t'	dak	40	20	0
X3	pH	-	7	5	3
X4	T	$^{\circ}\text{C}$	40	30	20
X5	C_{TAK}	g/L	4	2.05	0.1
X6	C_{YAM}	mM	3 KMK	2 KMK	1 KMK
X7	C_{Ni}	mg/L	300	155	10
X8	ν	m/s	0.6	0.35	0.1
X9	ΔP	kPa	300	200	100
X10	M_{T}	-	SA	SN	KSE
X11	A_{T}	-	C5510	89440	C9157
X12	M_{GB}	μm	–	0.45	0.2
X13	YAM_{T}	-	LAS	SDS	HDSA

3.2.5.2 Proses değişkenleri deneysel tasarımı

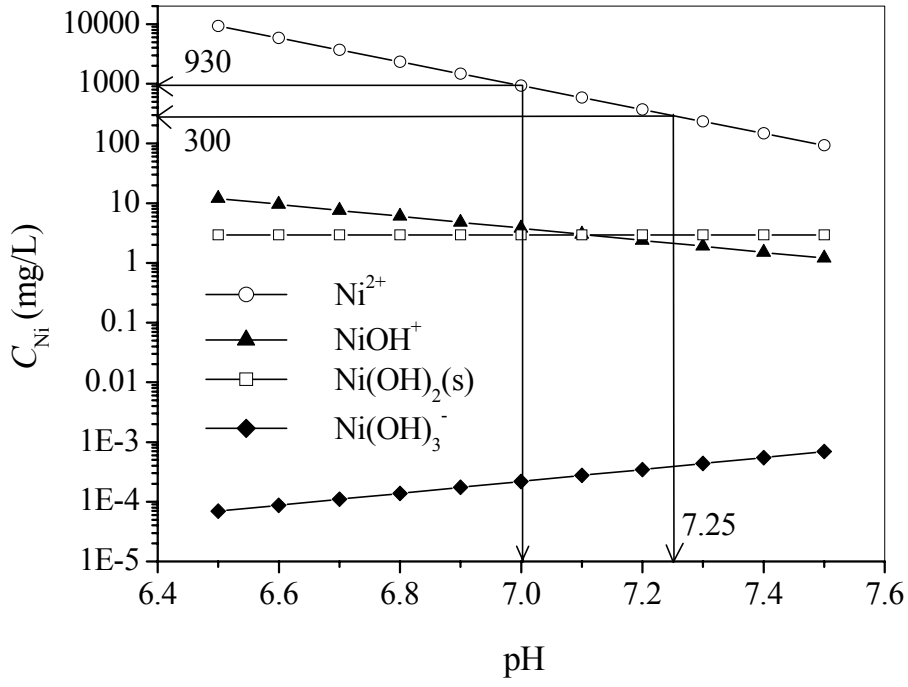
Proses değişkenleri için gerçekleştirilen deneysel tasarımda, proses değişkenlerinin tamamı, yüksek (+1) ve düşük (–1) değişken seviyelerinde olmak üzere 2 seviyeli olarak seçilmiştir. Proses değişkenleri deneyleri, tür değişkenleri deneylerinden belirlenmiş uygun tür değişkenleri tipleri tüm deneyler için aynı olarak alınmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Proses değişkenleri tasarım deneyleri, Taguchi yaklaşımı ile hazırlanmış kısmi faktöryel deneysel tasarım çerçevesinde, Tablo 3.4’te gösterildiği şekliyle seçilmiştir (Montgomery, 1991; Ross, 1996).

Hem tür hem de proses değişkenleri ve seviyelerinin proses performansı ve membran kirlenmesi üzerine etkileri, ANOVA (Varyans Analizi) istatistiksel yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntem ile, değişkenlerin proses performansı üzerine olan rölatif etki düzeyleri, birbirleriyle kıyaslanabilir olarak elde edilmiştir.

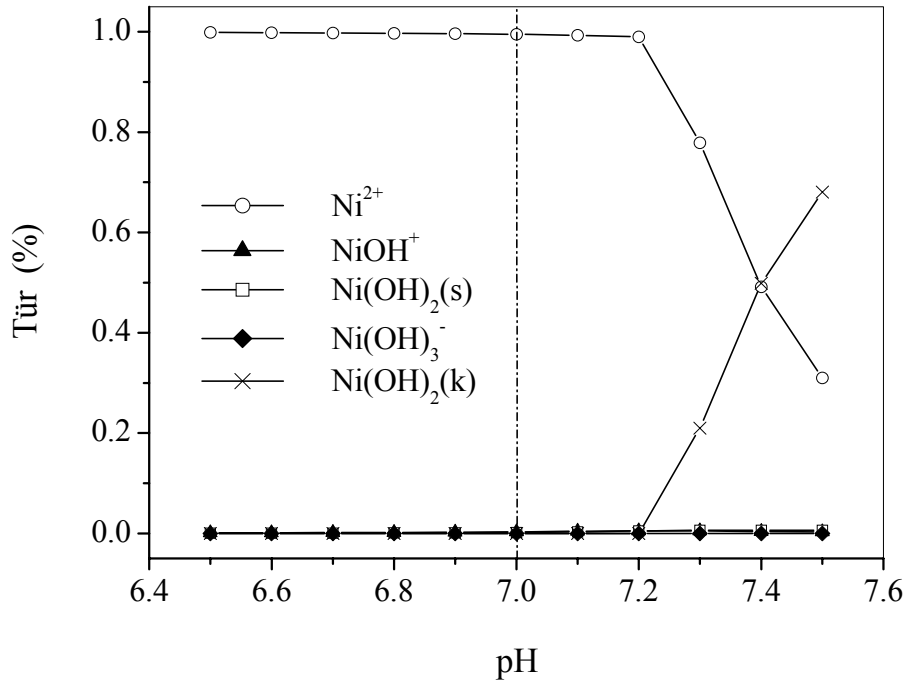
Tablo 3.3: Tür Değişkenleri Tasarım Deneyleri

Deney No	Değişken												
	Proses									Tür			
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	- 1	- 1	- 1	- 1
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	- 1	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	- 1	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	- 1	- 1
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+ 1	- 1	+ 1
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+ 1	0	- 1	+ 1
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+ 1	+ 1	0	0

Not: Tablo’da renkli olarak gösterilen kısım deneysel tasarım kısmı olup, proses değişkenlerinin tamamı orta (0) seviyede seçilmiştir.



Şekil 3.5: pH=6.5-7.5 Aralığında Nikelin Sudaki Çözünürlüğü



Şekil 3.6: pH=6.5-7.5 Aralığında Sudaki Nikel Türlerinin Dağılımı

Tablo 3.4: Proses Değişkenleri Tasarım Deneyleri

Deney No	Değişken												
	Proses									Tür			
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13
1	- 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	0	- 1	0	- 1
2	- 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	- 1	0	- 1	0	- 1
3	- 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	0	- 1	0	- 1
4	- 1	- 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	0	- 1	0	- 1
5	- 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	0	- 1	0	- 1
6	- 1	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	0	- 1	0	- 1
7	- 1	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	0	- 1	0	- 1
8	- 1	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	0	- 1	0	- 1
9	+ 1	- 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	0	- 1	0	- 1
10	+ 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	0	- 1	0	- 1
11	+ 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	- 1	0	- 1	0	- 1
12	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	0	- 1	0	- 1
13	+ 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	0	- 1	0	- 1
14	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	0	- 1	0	- 1
15	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	0	- 1	0	- 1
16	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	0	- 1	0	- 1

Not: Tablo’da renkli olarak gösterilen kısım deneysel tasarım kısmı olup tür değişkenleri, tür değişkenleri deneylerinden belirlenmiş uygun tür değişkenleri tipleri olarak seçilmiştir.

3.2.6 Varyans analizi (ANOVA)

Tez çalışması kapsamında tasarım deneyleri ile elde edilen proses performansına ilişkin sonuçlar, ANOVA istatistiksel veri analiz yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. ANOVA analizi ile elde edilen sonuçlardan hareketle, değişkenlerin önem düzeyleri ve proses performansı ve membran kirlenmesi üzerine olan rölatif etkileri birbirleriyle kıyaslamalı olarak belirlenmiş ve uygun değişken seviyeleri tespit edilmiştir.

ANOVA veri analiz yöntemi kullanılarak, tasarım deneyleri için elde edilen proses performansı parametreleri (nikel ve YAM süzüntü oranları ve akı) ve membran kirlenmesi parametreleri (UKİ, α ve ω) değerlerinden hareketle ve her bir sonuç parametresi için ayrı ayrı olmak üzere, ilk olarak her bir değişkene ait kareler toplamı (sum of squares, (SS)) değerleri hesaplanır (Ross, 1996; Chen ve diğ., 2004). Proses değişkenleri için kareler toplamı değerleri aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir.

$$SS_{X_j} = \left[\sum_{i=-1}^{+1} \left(\frac{\left(\sum_{r=1}^n (Y_r) \right)^2}{n} \right) \right] - \left(\frac{TA^2}{N} \right) \quad (3.4)$$

Bu denklemde X, giriş değişkeni; j , giriş değişkeni numarası ($j = 1, 2, 3, \dots, 9$); $X_{j,i}$, j numaralı giriş değişkeni; $SS_{X_{j,i}}$, j numaralı X giriş değişkenine ait kareler toplamı; $i = -1$ ve $+1$ olarak değişken seviyeleri; $r=1, 2, \dots, n$ olmak üzere i . seviye için ilgili deney numarası; n , i . seviyedeki toplam deney sayısı; Y_r , r . deneye ait sonuç değeri; TA , tüm deney sonuçlarının aritmetik toplamı ve N toplam deney sayısıdır. TA değeri ve sonuç değerlerinin ortalaması (Y_{ort}), sırasıyla aşağıdaki gibi belirlenir.

$$TA = \sum_{r=1}^N Y_r \quad (3.5)$$

$$Y_{ort} = \frac{T}{N} \quad (3.6)$$

BSY'ne göre tür değişkenleri için gerçekleştirilmiş deneysel tasarımdaki ANOVA hesaplamalarında kareler toplamı değerleri, Denklem (3.4)'ten farklı olarak aşağıdaki gibi hesap edilir.

$$SS_{X_j((-1)-(0))} = \frac{\left(\left(\sum_{r=1}^n Y_{r(-1)} \right) - \left(\sum_{r=1}^n Y_{r(0)} \right) \right)^2}{n_{(-1)} + n_{(0)}} \quad (\text{BS değeri} = (-1) \text{ iken}) \quad (3.7)$$

$$SS_{X_j((0)-(+1))} = \frac{\left(\left(\sum_{r=1}^n Y_{r(0)} \right) - \left(\sum_{r=1}^n Y_{r(+1)} \right) \right)^2}{n_{(0)} + n_{(+1)}} \quad (\text{BS değeri} = (0) \text{ iken}) \quad (3.8)$$

Bu denklemlerdeki j , giriş değişkeni numarası ($j = 10, 11, 12$ ve 13); $SS_{X_j((-1)-(0))}$, j numaralı X giriş değişkeninin (-1) ve (0) . seviyeleri için kareler toplam değeri; $SS_{X_j((0)-(+1))}$, j numaralı X giriş değişkeninin (0) ve $(+1)$. seviyeleri için kareler toplam değeri; $Y_{r(-1)}$, $Y_{r(0)}$ ve $Y_{r(+1)}$, sırasıyla (-1) , (0) ve $(+1)$. seviyelerdeki r numaralı deneye ait sonuç değeri ve; $n_{(-1)}$, $n_{(0)}$ ve $n_{(+1)}$, sırasıyla (-1) , (0) ve $(+1)$. seviyelerdeki toplam deney sayısıdır.

Proses değişkenlerine ait deneysel tasarım çalışmalarında, ikili parametrelerin kareler toplamı değerleri ise Denklem (3.9) ile belirlenmiştir.

$$SS_{(X_j \times X_{j'})} = \frac{\left(\sum_{r=1}^n (Y_r)_{(i(X_j) \times i(X_{j'}))} \right)^2}{n_{(i(X_j) \times i(X_{j'}))}} \begin{bmatrix} [i_{(X_j)} = -1, i_{(X_{j'})} = -1] \\ [i_{(X_j)} = -1, i_{(X_{j'})} = +1] \\ [i_{(X_j)} = +1, i_{(X_{j'})} = -1] \\ [i_{(X_j)} = +1, i_{(X_{j'})} = +1] \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Bu denklemdeki $(X_j \times X_{j'})$ terimi, deney sonuçları ve değişkenler arasındaki lineer ilişkiden hareketle belirlenmiş olan ikili değişkenlerdir (Örneğin; $X_3 \times X_6$). $i(X_j)$ ve $i(X_{j'})$ terimleri, sırasıyla X_j ve $X_{j'}$ değişkenlerine ait farklı değişken seviyelerini ifade etmekte olup $(i(X_j) \times i(X_{j'}))$ terimi X_j ve $X_{j'}$ değişkenlerine ait (-1) ve $(+1)$ seviyelerinin değişik kombinasyonlarını ifade etmektedir. j' , ikili değişkene giren ikinci tekli değişkenin değişken numarasıdır. $n_{(i(X_j) \times i(X_{j'}))}$, $(i(X_j) \times i(X_{j'}))$ 'nün seçili

kombinasyonu için ki toplam deney sayısıdır. $(Y_r)_{(i(X_j) \times i(X_{j'}))}$ ise, $(i(X_j) \times i(X_{j'}))$ 'nın seçili kombinasyonu için ki r . deneye ait sonuç değeridir.

Her bir değişken için, her bir sonuç parametresi bazında ayrı ayrı hesap edilmiş kareler toplamı değerlerinden hareketle, Denklem (3.10)'da verilen formül kullanılarak ortalama kareler toplamı (mean of sum of squares (MSS)) değerleri hesap edilir.

$$MSS_{X_j} = \frac{SS_{X_j}}{sd_{X_j}} \quad (3.10)$$

Denklem (3.10)'da verilen $MSS_{X_j, j}$ numaralı X giriş değişkenine ait ortalama kareler toplamı, sd_{X_j} ise j numaralı X giriş değişkenine ait serbestlik derecesidir. ANOVA analizinde serbestlik derecesi (sd), herhangi bir değişkenin deneysel tasarımdaki toplam değişken seviyesi değerinin 1 eksiğine eşittir. Toplam deney sayısı üzerinden hesap edilen serbestlik derecesi ise $(N-1)$ değerine yani toplam deney sayısının 1 eksiğidir.

Bu aşamadan sonra ise Denklem (3.11) kullanılarak F istatistik değeri hesaplanır.

$$F = \frac{MSS_{X_j}}{MSS_H} \quad (3.11)$$

Denklemde H , hata terimini ifade etmekte olup, MSS_H terimi, hata terimine ait ortalama kareler toplamı değeridir. F istatistik değeri, toplam hataya ait F değerinin 1 yapılarak, her bir X giriş değişkeninin sonuç parametresi üzerine olan etkisinin istatistiksel olarak önemli ya da önemsiz olduğunun belirlenmesinde kullanılır. Bu belirleme, istatistik tablolarından, değişkenlerin ve hata değerinin serbestlik derecesi için belirlenen P olasılık değeri ile her bir parametre için belirlenmiş F değerinin karşılaştırılması suretiyle yapılır. F değeri P değerinden büyük çıkan değişkenlerin proses performansı üzerine etkisi “Önemli”, küçük çıkanların ise “Önemsiz” olarak tespit edilir.

Çalışmada, her bir giriş değişkenine ait F değerlerinin ve değişken önem seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan hata teriminin tespiti, tür ve proses

değişkenleri için farklı olarak gerçekleştirilmiştir. ANOVA hesaplamalarında, analizi yapılan her bir sonuç parametresi bazında deneysel hata değeri, aynı şartlarda gerçekleştirilen 3 adet deney vasıtasıyla belirlenmiştir. Deneysel hata (DH) değerlerinin belirlenmesinde, Denklem (3.12)'de verilen formül kullanılmıştır.

$$DH(\%) = \frac{1}{p-1} \left(\sum_{p=1}^3 (Y_r - Y_{ort(DH)})^2 \right) \quad (3.12)$$

Burada p , deneysel hata için toplam deney sayısı olup 3'tür. $Y_{ort(DH)}$ terimi ise, deneysel hataya ait 3 tekrar deneyinden elde edilmiş ortalama sonuç değeridir. Deneysel hata terimi, istatistiksel olarak ortalama varyans terimi ile ifade edilmekte olup standart sapmanın karesine eşittir. Bir başka deyişle deneysel hatanın karekökü standart sapmayı vermektedir. Proses değişkenleri için ANOVA hesaplamaları, deneysel hata terimi üzerinden yapılmıştır. Proses değişkenlerinde ANOVA hesapları, tekli ve ikili toplam 15 adet proses değişkeni için yapılmıştır. Bu çalışmalar için toplam 16 deney gerçekleştirildiği için, ANOVA hesaplarının toplamda $N-1=16-1=15$ serbestlik derecesini içerecek şekilde hesap yapılması gerekmektedir. Bu durumda, DH ve uyumsuzluk hesaplamaları için yeterli serbestlik derecesi kalmamaktadır. DH hesabı için aynı şartlarda gerçekleştirilen 3 deney sebebiyle 2, uyumsuzluk hesabı için ise 1 serbestlik derecesi gerekmektedir. Buna göre gerekli olan 3 serbestlik derecesini elde edebilmek amacıyla, kareler toplamı değeri ya DH değerinden daha düşük ya da diğer tür değişkenlerine göre çok daha düşük kareler toplamı değerine sahip 3 değişken izafi olarak hesaplama dışında tutulmuştur. Kazanılan 3 serbestlik derecesinin 2'si DH 'ya, 1'i ise uyumsuzluğa katılarak ANOVA hesapları gerçekleştirilmiştir.

Tür değişkenleri deneysel tasarımı BSY'ne göre gerçekleştirildiğinden, ANOVA hesaplamalarında, DH terimi yerine, toplam hata (TH) olarak tanımlanan hata terimi kullanılmıştır. Bu hesaplamalarda TH 'ya ait kareler toplamı değeri, ya DH değerinden daha düşük ya da diğer tür değişkenlerine göre çok daha düşük kareler toplamı değerine sahip değişken veya değişkenlerin kareler toplamı değerlerinin DH değerine ait kareler toplamı değeri ile toplanması suretiyle belirlenmiştir. Bu durumda, TH değerine ait serbestlik derecesi de, toplama katılan DH ve değişken ya da değişkenlerin serbestlik dereceleri toplamı olmaktadır. Dolayısıyla tür

değişkenleri için gerçekleştirilmiş ANOVA hesaplamalarında, proses değişkenlerinden farklı olarak, BSY'ne göre kullanılan *TH* değeri üzerinden *F* değeri hesaplaması yapılmış ve sonuçlar bu *F* değerleri üzerinden değerlendirilmiştir.

F değerlerinin belirlenmesi sonrasında, saf toplam (pure sum (*PS*)) hesaplaması ile değişkenlerin proses performansı parametreleri üzerine rölatif etki değerleri saptanmıştır. Parametrelerin saf toplam değerleri, Denklem (3.13) vasıtasıyla hesaplanmıştır.

$$PS_{X_j} = SS_{X_j} - (MSS_H \times sd_{X_j}) \quad (3.13)$$

Bu denklemdeki PS_{X_j} , *j*. X giriş değişkeni için saf toplam değeridir. Hesaplanan saf toplam değerlerinden hareketle, her bir değişkenin rölatif etki (*RE*) değeri Denklem (3.14) kullanılarak belirlenir.

$$RE_{X_j} (\%) = \left[\frac{PS_{X_j}}{SS_{TA}} \right] \times 100 \quad (3.14)$$

Bu denklemde RE_{X_j} , *j*. X giriş değişkeni için % rölatif etki değeri ve SS_{TA} , toplam kareler toplamıdır. Toplam kareler toplamı (SS_{TA});

$$SS_{TA} = \left(\sum_{r=1}^N (Y_r)^2 \right) - \left(\frac{TA^2}{N} \right) \quad (3.15)$$

formülü ile hesap edilir. Proses değişkenleri ANOVA hesaplarında, “*ANOVA Uyumsuzluk, (U)*” değeri, aşağıdaki denklemdeki gibi, her bir değişkene ait kareler toplamı değerleri ile deneysel hata kareler toplamı değerinin toplamının, toplam kareler toplamından olan farkından elde edilmektedir.

$$U = SS_{TA} - \left[\left(\sum_{j=1}^9 SS_{X_j} + \sum SS_{(X_j \times X_j')} \right) + SS_{DH} \right] \quad (3.16)$$

Denklem (3.16)'ya göre SS_{DH} , deneysel hataya ait kareler toplamı değeridir.

3.2.7 Modelleme esasları

YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile sudan nikel gideriminin modellenmesi, tür değişkenleri deneyleri ile belirlenmiş uygun tür değişkenlerinin kullanıldığı proses değişkenleri deneyleri kapsamında proses değişkenleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. ANOVA analizinin lineer istatistiksel veri analiz yöntemi olması dolayısıyla model denklemi, her bir proses parametresini içine alacak şekliyle lineer yapıda teşkil edilmiştir. Uygulanan genel model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$Y = z_0 + \sum_{j=1}^9 z_j X_j + \sum_{\substack{j=1 \\ j'=1}}^9 z_{j \times j'} (X_j \times X_{j'}) \quad (3.17)$$

Denklemde Y, sonuç değişkeni; X, giriş veya proses değişkeni; j, giriş değişkeni numarası (j=1, 2, 3,, 9) ve z, model katsayıları olup z_j tekli değişken model katsayıları, z_{j×j'} ise ikili değişken model katsayılarıdır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Tür Değişkenleri Deneyleri

Tür değişkenleri deneyleri üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, toz aktif karbon (TAK) kullanımının çapraz akış mikrofiltrasyon (ÇAMF) prosesi üzerine etkisinin incelendiği ve uygun TAK türünün belirlendiği, yüzey aktif madde (YAM)'siz deneyler yapılmıştır. İkinci ve üçüncü aşamalarda, YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile nikel gideriminde, sırasıyla kritik misel konsantrasyonu (KMK)'nın altında ve üstünde olmak üzere YAM kullanımının proses üzerine etkisi araştırılmış ve YAM için uygun konsantrasyon seviyesi tespit edilmiştir. Üçüncü aşamadaki tasarım deneyleri ile, tür değişkeni ve seviyelerinin, proses üzerine rölatif etkileri birbirleriyle kıyaslamalı olarak belirlenmiştir.

İncelenen şartlar için proses üzerine etkiler; R_{Ni} , R_{YAM} ve J^* parametreleri itibariyle performans üzerine olan etkiler, UKİ, α ve ω parametreleri itibariyle de membran kirlenmesi üzerine olan etkiler olarak tespit edilmiştir. Tür değişkenleri deneylerine ilişkin çalışma şartları ve elde edilen deneysel bulgular aşağıda ilgili başlıklar altında verilmiştir.

4.1.1 Yüzey aktif maddesiz deneyler

4.1.1.1 Deney sonuçları

YAM olmaksızın gerçekleştirilen bu deneylerde, TAK türünün TAK/ÇAMF prosesi performansı üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Membran türü SN ve gözenek boyutu 0.45 μm olarak seçilmiş ve deney sonuçları Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1'den görüldüğü gibi, C9157, 89440 ve C5510 için nikel süzüntü oranı değerleri, birbirine yakın değerlerde olmak üzere sırasıyla, % 15.7, 14.0 ve 14.8 olarak elde edilmiştir. Bu değerlere göre adsorplanmış nikel miktarı sırasıyla 11.9,

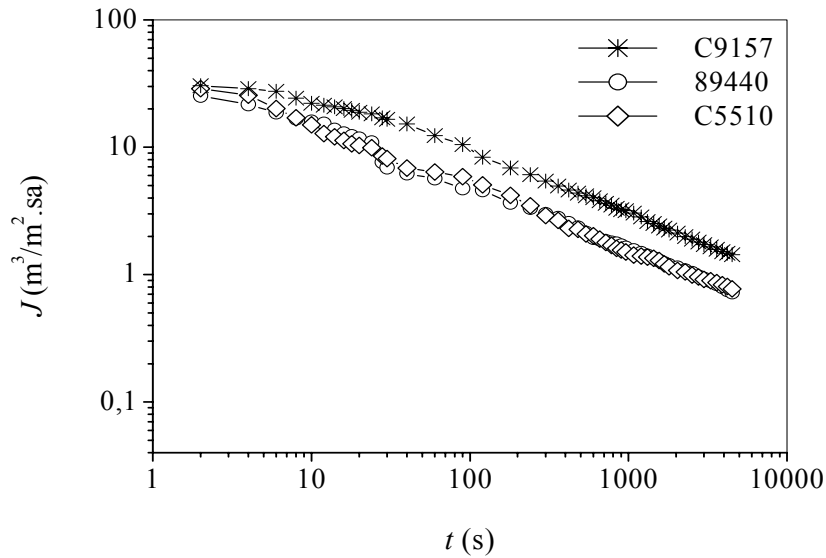
10.6 ve 11.2 mg/g TAK'dur. Ancak, proses süresi sonunda elde edilen akı değerleri dikkate alındığında, C9157 TAK'unun diğer ikisine nazaran yaklaşık iki kat daha yüksek akı sağladığı görülmektedir. Buradan hareketle, TAK/ÇAMF prosesinde TAK türü itibarıyla en yüksek proses performansının C9157 TAK'u ile elde edildiği belirlenmiştir.

Tablo 4.1: TAK/ÇAMF Prosesinde TAK Türünün Proses Performansı Üzerine Etkisi

Deney No		A_T (X11)	R_{Ni} (%)	J^* ($m^3/m^2.sa$)
YAM'siz	1	C9157	15.7	1.435
	2	89440	14.0	0.722
	3	C5510	14.8	0.771

4.1.1.2 Kararsız hal akı değişimleri

TAK/ÇAMF prosesinde TAK türüne bağlı olarak akının zamanla değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: TAK/ÇAMF Prosesinde TAK Türüne Bağlı Olarak Akının Zamanla Değişimi

Şekil 4.1'den görüleceği üzere, her üç TAK türü için akının zamanla değişimi benzer eğilim göstermekle birlikte, deneyin başlangıcından itibaren C9157 ile elde edilen akı değerleri, diğer TAK türlerine göre daha yüksek seviyelerde kalmaktadır.

4.1.2 Kritik misel konsantrasyonunun altında yüzey aktif maddeli deneyler

4.1.2.1 Deney sonuçları

YAM'ler KMK'nun altında ve üstünde farklı fiziko-kimyasal özelliklere sahip olup su ortamında farklı davranışlar göstermektedir (Lin, 2004). Bu noktadan hareketle tür değişkenleri deneylerinin ikinci aşamasında, KMK'nun altında YAM'li deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler ile KMK'nun üstü için gerçekleştirilen üçüncü aşama deneylerinin bazıları, sonuçların birbirleriyle kıyaslanabilmesi amacıyla YAM konsantrasyonu hariç aynı şartlarda yapılmıştır. Bu suretle, YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile nikel giderimi üzerine YAM konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneyler, üçüncü aşama deneylerinden 2, 3, 5 ve 8 no'lu olanlar ile aynı çalışma şartlarında yürütülmüştür. YAM konsantrasyonu değeri, KMK'nun her bir YAM türü için farklı değerlerde olması dolayısıyla, 0.3 KMK olarak KMK'nun belli bir katsayıdaki değeri şeklinde alınmıştır. Gözenek boyutu 0.45 μm ve YAM türü SDS'dir. KMK'nun altında YAM'li deneyler ile, bu deneylerle aynı şartlardaki KMK'nun üstündeki deneylere ait proses performans sonuçları sırasıyla Tablo 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.2: KMK'nun Altında YAM'li Deneylere İlişkin Sonuçlar

Deney No		M_T (X10)	A_T (X11)	R_{Ni} (%)	R_{YAM} (%)	J^* ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$)
YAM'li (0.3 KMK)	1	KSE	89440	14.2	96.6	0.152
	2	SN	C9157	17.4	95.3	1.053
	3	SN	89440	26.7	96.5	0.228
	4	SA	C5510	18.5	96.0	0.456

Tablo 4.2'den görülmektedir ki, YAM kullanılmaması durumuna göre (Tablo 4.1) nikel gideriminde, SN-89440 ikilisi hariç olmak üzere, kayda değer düzeyde bir artış elde edilememiştir. Bununla birlikte, proseste KMK'nun altında YAM kullanımı akı değerini, YAM kullanılmaması durumuna göre önemli düzeylerde azaltmaktadır. Diğer taraftan YAM süzüntü oranı değerleri, membran ve TAK türlerinden bağımsız olarak % 95-97 aralığında yüksek seviyelerde elde edilebilmiştir.

Tablo 4.3: KMK'nun Üstünde YAM'li 2, 3, 5 ve 8 Nolu Deneylere İlişkin Sonuçlar

Deney No		M_T (X10)	A_T (X11)	R_{Ni} (%)	R_{YAM} (%)	J^* (m ³ /m ² .sa)
YAM'li (2.0 KMK)	2 ^a	KSE	89440	27.1	56.0	0.076
	3 ^a	SN	C9157	34.2	51.5	0.141
	5 ^a	SN	89440	32.3	64.1	0.135
	8 ^a	SA	C5510	31.6	65.3	0.136

^a Tablo 4.4'te verilen III. aşama deneyleri ile aynı sıra numarasında verilmiştir.

Tablo 4.2 ve 4.3'ten görüleceği üzere, KSE-89440 membran-TAK ikilisinde nikel giderimi, 0.3 ve 2.0 KMK için sırasıyla % 14.2 ve 27.1 olarak en düşük değerlerde belirlenmiştir. Aynı durum, proses süresi sonunda elde edilmiş akı için de, sırasıyla 0.152 ve 0.076 m³/m².sa değerleri ile söz konusu olmuştur. Bu değerler, SA-C5510 ikilisi için, SN membran türü için elde edilmişlerden; nikel gideriminde % 18.5 ve 31.6 ve, akı değerinde 0.456 ve 0.136 m³/m².sa olarak sırasıyla 0.3 ve 2.0 KMK için daha düşük seviyelerde belirlenmiştir. Dolayısıyla SN türü membranın, SA ve KSE türü membranlara kıyasla daha iyi bir proses performansı ortaya koyduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, KMK'nun üstünde YAM giderimleri, % 50-65 aralığında değişik düzeylerde olmak üzere, KMK'nun altındaki deneylere göre daha düşük seviyelerde elde edilmiştir. Adsorpsiyon temas süresinin, KMK'nun altı için yüksek YAM giderimine imkân sağlamış olması dolayısıyla yeterli olduğundan hareketle, öncelikle 2.05 g/L'lik TAK miktarının mevcut YAM misellerinin adsorpsiyonunda yeterli olmadığı düşünülmektedir. Ancak, deneylerin bu aşamasında proses değişkenlerinin sistem performansı üzerine etkileri bilinmediği ve değerler olarak seviye aralıklarının ortalama değerlerinin çalışılmış olduğu göz ardı edilmemelidir. Buna göre, KMK'nun üstünde yüksek nikel ve YAM süzüntü oranı eldesinin, proses değişkenlerinin etkilerinin bilinmesi ve uygun değerlerinde çalışılması ile mümkün olabileceği söylenebilir.

KMK'nun altındaki YAM'li deneyler ile aynı şartlarda gerçekleştirilen KMK'nun üstündeki deneylere ilişkin sonuçlar göstermiştir ki, KMK'nun üzerindeki nikel süzüntü oranları, hem KMK'nun altındaki hem de YAM'siz deneylerle elde edilenden daha yüksektir. KMK'nun üstündeki değerler, YAM'siz değerlere nazaran

yaklaşık olarak iki kat olarak elde edilmiştir. En yüksek nikel süzüntü oranı ve akı değeri, SN-C9157 membran-TAK ikilisi için elde edilmiştir. Buna göre, YAM destekli hibrit TAK/ÇAMF prosesinde, YAM kullanımının prosesin nikel süzüntü oranı performansını arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Ancak proses akı değerleri itibariyle değerlendirildiğinde, bu seviyelerdeki nikel süzüntü oranı değerleri için, TAK/ÇAMF prosesine göre yaklaşık 10 katlık bir akı azalması durumu söz konusu olmaktadır. Bu durum, proses performansının artırılmasında, akı değerinin de etkili bir parametre olarak dikkate alınması zorunluluğunu beraberinde getirmektedir.

4.1.2.2 Kararsız hal akı değişimleri

YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesinde, YAM'nin, KMK'nun altındaki ve üstündeki konsantrasyonlarına bağlı olarak gerçekleştirilmiş deneylere ait akıların zamanla değişimleri Şekil 4.2'de verilmiştir.

Şekil 4.2'den görüleceği üzere, KMK'nun altı ve üstü için, YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesindeki akının zamanla değişimleri farklı davranışlar göstermektedir. 2.0 KMK için elde edilen sonuçlara göre, YAM miselleri akının zamanla daha çok azalmasına, bir başka deyişle proseste daha fazla akı kaybı oluşmasına sebebiyet vermiştir. Özellikle, yaklaşık 8-10 saniye civarlarında akıda dikkate değer bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu durum, YAM monomerlerinin oluşturduklarına kıyasla YAM misellerinin, prosesin hemen başlangıcında membran yüzeyi üzerinde, TAK parçacıkları ile birlikte daha yoğun bir ikincil membran tabakası oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim 10 saniye sonrasındaki akının zamanla değişiminin, 0.3 KMK'ya göre daha hızlı bir azalma göstermesi de, bu daha yoğun kirlilik içeren tabakanın varlığından dolayı olmaktadır.

4.1.3 Kritik misel konsantrasyonunun üstünde yüzey aktif maddeli deneyler

4.1.3.1 Tasarım deneyleri sonuçları

Tür değişkenleri deneylerinin üçüncü aşamasını teşkil eden bu deneyler, Tablo 3.3'te gösterilen düzende, tasarım deneyleri olarak gerçekleştirilmiştir. M_T , A_T , M_{GB} ve YAM_T olarak 4 farklı tür değişkenin farklı kombinasyonlarını içeren deneylerde, M_{GB} 2, diğer değişkenler ise 3 seviyeli olarak çalışılmıştır. KMK'nun üstünde YAM'li

yaklaşık olarak iki kat olarak elde edilmiştir. En yüksek nikel süzüntü oranı ve akı değeri, SN-C9157 membran-TAK ikilisi için elde edilmiştir. Buna göre, YAM destekli hibrit TAK/ÇAMF prosesinde, YAM kullanımının prosesin nikel süzüntü oranı performansını arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Ancak proses akı değerleri itibariyle değerlendirildiğinde, bu seviyelerdeki nikel süzüntü oranı değerleri için, TAK/ÇAMF prosesine göre yaklaşık 10 katlık bir akı azalması durumu söz konusu olmaktadır. Bu durum, proses performansının artırılmasında, akı değerinin de etkili bir parametre olarak dikkate alınması zorunluluğunu beraberinde getirmektedir.

4.1.2.2 Kararsız hal akı değişimleri

YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesinde, YAM'nin, KMK'nun altındaki ve üstündeki konsantrasyonlarına bağlı olarak gerçekleştirilmiş deneylere ait akıların zamanla değişimleri Şekil 4.2'de verilmiştir.

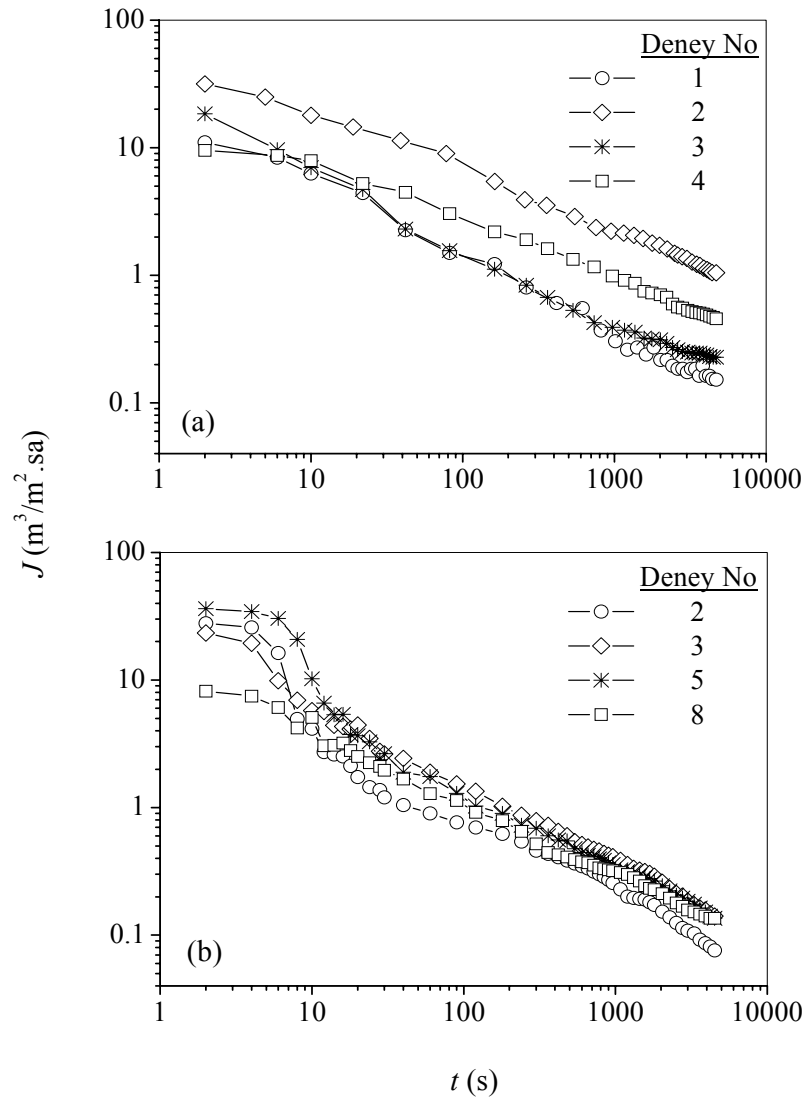
Şekil 4.2'den görüleceği üzere, KMK'nun altı ve üstü için, YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesindeki akının zamanla değişimleri farklı davranışlar göstermektedir. 2.0 KMK için elde edilen sonuçlara göre, YAM miselleri akının zamanla daha çok azalmasına, bir başka deyişle proseste daha fazla akı kaybı oluşmasına sebebiyet vermiştir. Özellikle, yaklaşık 8-10 saniye civarlarında akıda dikkate değer bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu durum, YAM monomerlerinin oluşturduklarına kıyasla YAM misellerinin, prosesin hemen başlangıcında membran yüzeyi üzerinde, TAK parçacıkları ile birlikte daha yoğun bir ikincil membran tabakası oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim 10 saniye sonrasındaki akının zamanla değişiminin, 0.3 KMK'ya göre daha hızlı bir azalma göstermesi de, bu daha yoğun kirlilik içeren tabakanın varlığından dolayı olmaktadır.

4.1.3 Kritik misel konsantrasyonunun üstünde yüzey aktif maddeli deneyler

4.1.3.1 Tasarım deneyleri sonuçları

Tür değişkenleri deneylerinin üçüncü aşamasını teşkil eden bu deneyler, Tablo 3.3'te gösterilen düzende, tasarım deneyleri olarak gerçekleştirilmiştir. M_T , A_T , M_{GB} ve YAM_T olarak 4 farklı tür değişkenin farklı kombinasyonlarını içeren deneylerde, M_{GB} 2, diğer değişkenler ise 3 seviyeli olarak çalışılmıştır. KMK'nun üstünde YAM'li

deneyler olarak gerçekleştirilmiş tasarım deneylerine ilişkin sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.2: YAM Destekli TAK/ÇAMF Hibrit Prosesinde YAM Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Akının Zamanla Değişimi ((a) 0.3 KMK, (b) 2.0 KMK)

Tablo 4.4'ten görüleceği üzere, tüm deneysel şartlarda çok yakın nikel süzüntü oranı değerleri elde edilmiş olmakla birlikte, C9157 türü TAK en yüksek nikel süzüntü oranını sağlamıştır. YAM süzüntü oranı olarak en yüksek değerler ise 89440 türü TAK ile elde edilmiştir. Çalışılan her bir membran tipi ve gözenek boyutu için, SN türü membranın daha yüksek akı sağladığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, HDSA türü YAM ile diğer iki YAM türüne göre daha yüksek akı değerleri elde edilmiştir. Bu durum, HDSA'nın diğer YAM'lere kıyasla çok daha düşük KMK'na sahip olması dolayısıyla daha az kütsel miktarda prosese ilave edilmiş olmasından

kaynaklanmaktadır. Buna göre YAM'lerin, membran yüzeyinde oluşan TAK'na dayalı ikincil membran tabakasına katılımı çok daha az miktarlarda olmakta ve membranda daha az kirlenme meydana gelmektedir.

Tablo 4.4: KMK'nun Üstünde YAM'li Tür Değişkenleri Deneylerine İlişkin Sonuçlar

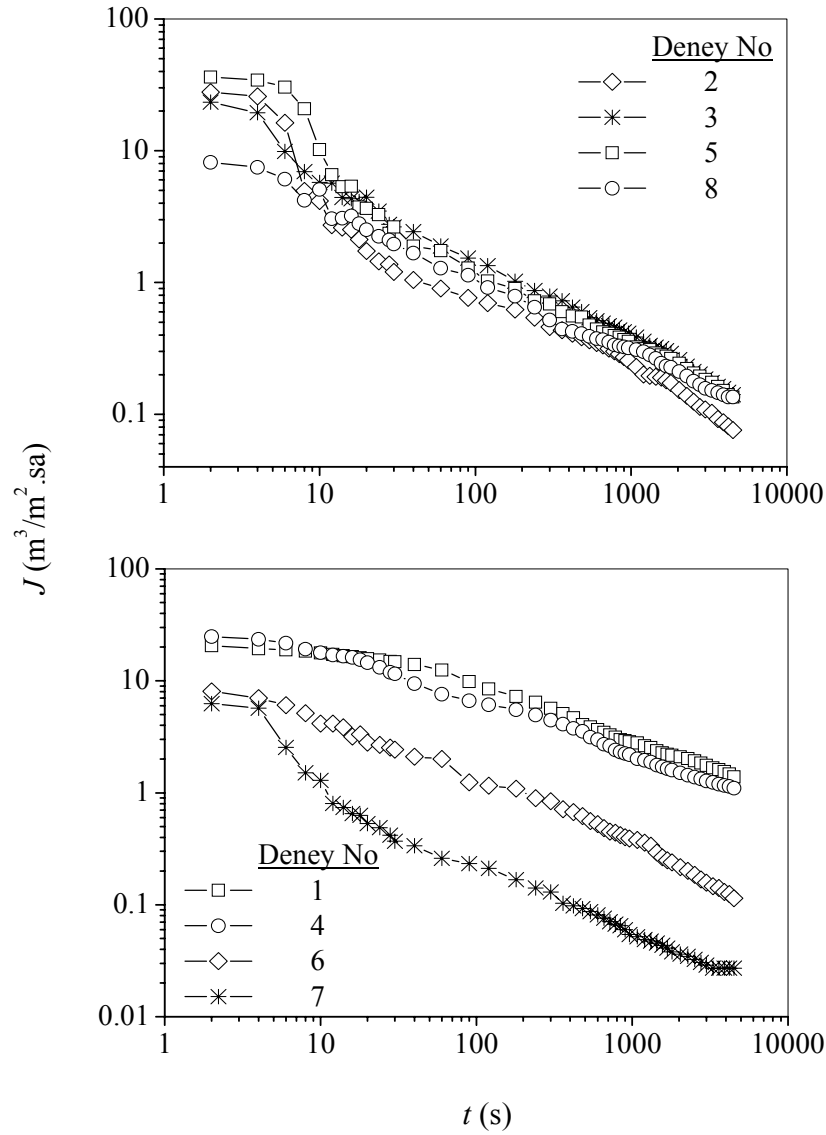
Deney No	Tür Değişkeni				Sonuçlar		
	M_T (X10)	A_T (X11)	M_{GB} (X12)	YAM_T (X13)	R_{Ni} (%)	R_{YAM} (%)	J^* (m ³ /m ² .sa)
1	KSE	C9157	0.2	HDSA	34.2	41.7	1.389
2 ^a	KSE	89440	0.45	SDS	27.1	56.0	0.076
3 ^a	SN	C9157	0.45	SDS	34.2	51.5	0.141
4	SN	89440	0.2	HDSA	35.5	62.3	1.102
5 ^a	SN	89440	0.45	SDS	32.3	64.1	0.135
6	SN	C5510	0.2	LAS	33.6	44.7	0.114
7	SA	89440	0.2	LAS	29.0	69.0	0.027
8 ^a	SA	C5510	0.45	SDS	31.6	65.3	0.136

^a Tablo 4.3'te de gösterildiği üzere, KMK'nun altındaki YAM'li deneyler ile, YAM konsantrasyonu hariç aynı şartlarda gerçekleştirilmiş deneylerdir.

4.1.3.2 Kararsız hal akı değişimleri

YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesinde, YAM'nin KMK'nun üstündeki deney şartları için elde edilmiş akının zamanla değişimleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

Şekil 4.3'ten görüleceği üzere, YAM türü olarak SDS kullanılan deneylerde LAS ve HDSA'ya göre daha farklı akı davranışları gözlenmiştir. HDSA türü YAM ile elde edilen akılar, diğer tür YAM'lere nazaran daha yüksek olmaktadır. SDS için ilk 8-10 saniye civarındaki akı azalışına benzer bir azalma, LAS türü YAM'de de görülmüştür (Deney No: 7). Bu durum, SA türü membran ve 89440 türü TAK arasındaki etkileşimden ve özellikle de daha yüksek YAM giderimi sebebiyle membranda daha yoğun bir kirlenmiş tabaka olmasından ileri gelmektedir.

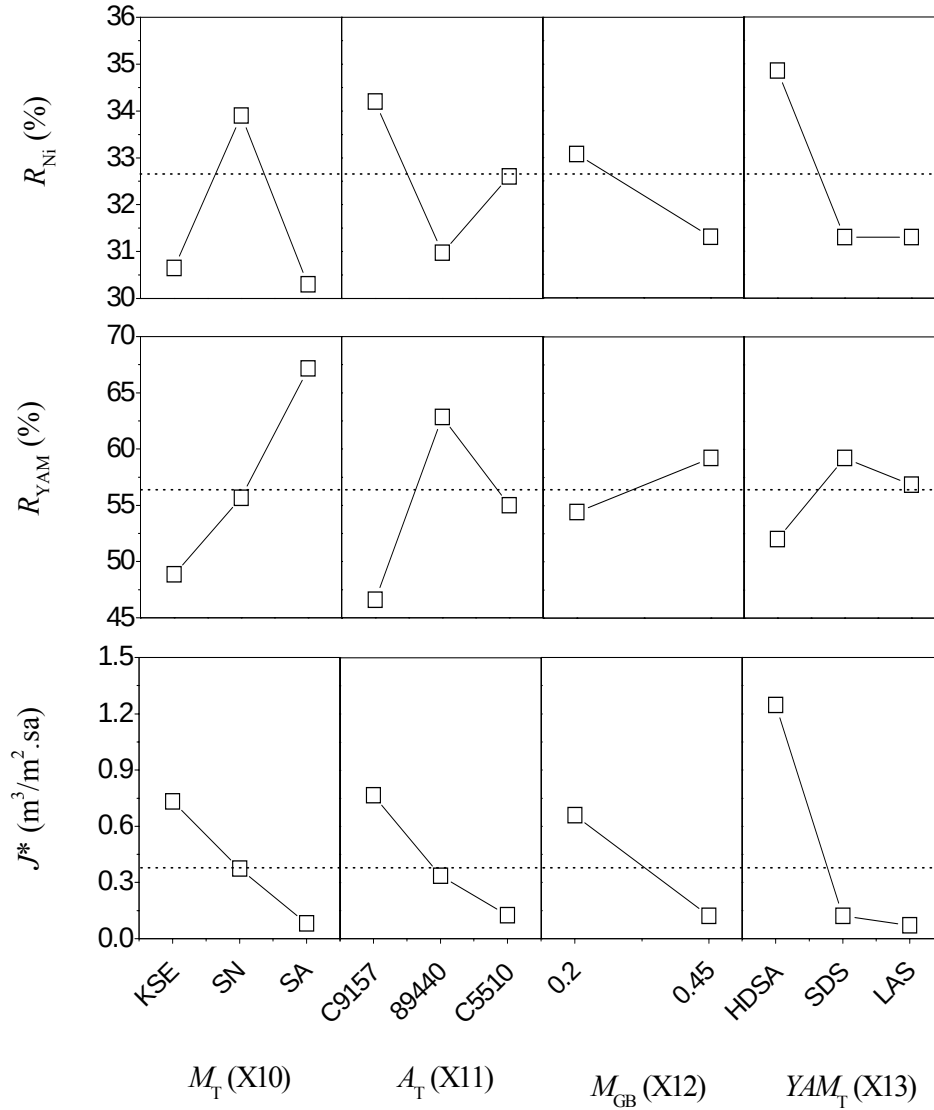


Şekil 4.3: YAM Destekli TAK/ÇAMF Hibrit Prosesinde 2.0 KMK YAM Konsantrasyonu Şartlarında Akının Zamanla Değişimi

4.1.3.3 Proses performansı ANOVA analizi

Tasarım deneyleri ile elde edilmiş sonuçlar için, MINITAB 14.0 yazılımı ile ANOVA analizleri yapılmıştır. Her bir tür değişkeni seviyesinin proses performansı parametreleri üzerine olan etkileri belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4'ten hareketle, KMK'nun üzerinde çalışılan YAM destekli hibrit TAK/ÇAMF prosesinde, proses performansını ifade eden R_{Ni} , R_{YAM} ve J^* parametreleri, ortalama değerler olarak sırasıyla % 32.2, % 56.8 ve 0.39 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$ olarak belirlenmiştir. Performans parametrelerinde en çok değer değişimleri, R_{Ni} için

YAM_T 'de % 3.55, R_{YAM} için A_T 'de % 16.25 ve J^* için YAM_T 'de $1.175 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{sa}$ olarak tespit edilmiştir. Buna göre, her ne kadar süzüntü oranları için düşük değişim aralıkları söz konusu olmuş ise de, proses süresi sonundaki akı için çok yüksek akı değişim aralığının geçerli olduğu görülebilir. Bu durum, daha önce de ifade edildiği üzere diğer iki türe nazaran oldukça yüksek akı elde edilmesine imkân sağlayan HDSA dolayısıyla, YAM türünden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.4: Tür Değişkenleri Seviyelerinin Proses Performansı Üzerine Etkileri

En yüksek nikel ve YAM süzüntü oranları; membran, TAK, gözenek boyutu ve YAM türleri için sırasıyla “SN, C9157, $0.2 \mu\text{m}$ ve HDSA” ve “SA, 89440, $0.45 \mu\text{m}$ ve SDS” olarak tespit edilmiştir. En yüksek proses süresi sonu akı değerleri ise

“KSE, C9157, 0.2 μm ve HDSA” türlerinde belirlenmiştir. Membran malzeme türünün nikel giderimi üzerine olan etkisi, membran malzemeye olan TAK tutunumu ve YAM’nin hem membran hem de TAK’la etkileşmesinden ileri gelmektedir. Bu durum, membran üzerinde oluşan ikincil membran tabakasının nikel giderimine olan katkısından ileri gelmektedir. Kek tabakasındaki TAK parçacıkları bir taraftan doğrudan nikel iyonlarını adsorplamakta, diğer yandan da adsorpladıkları YAM’ler aracılığıyla nikel iyonlarının YAM ile iyonik bağlanma etkileşimi dolayısıyla dolaylı nikel giderimi sağlanmaktadır. Bununla beraber, TAK tarafından adsorplanmamış olarak keke katılmış olan nikel bağlamamış YAM agregaları da serbest nikel iyonlarını iyonik olarak bağlayarak membrandan geçmelerini engelleyebilmektedir. Bu noktada membran gözenekleri duvarlarında adsorplanan YAM agregalarının nikel giderimine az bir katkısının olacağı düşünülse de, keke katılmış olan nikel bağlamamış YAM agregalarındaki gibi, nikel iyonlarını bağlayarak membrandan geçmelerini engellemeleri söz konusudur. Bu sebeple, nikel iyonunu tutamayacak mikrofiltre membran için, membran malzeme türü etkili bir parametre olarak ortaya çıkmaktadır. Ne var ki, farklı membran malzemeler ile farklı TAK ve YAM’ler arasında, elektrostatik etkileşimler ve adsorpsiyon açısından farklı etkileşim mekanizmalarının olacağı açıktır. Sonuç olarak, çalışılan şartlarda membran üzerinde proses performansını etkileyen dinamik bir kek tabakası olduğu görülmektedir.

Gözenek boyutunun küçülmesi ile YAM giderimi azalmakla birlikte; nikel giderimi, tutunma ve adsorpsiyona dayalı olarak membran üzerinde oluşan dinamik kek tabakasına bağlı olarak artmaktadır. En yüksek BET yüzey alanına sahip C9157 türü TAK, nikel için daha yüksek seviyelerde adsorpsiyon kapasitesi sunmaktadır. HDSA kullanılarak elde edilen nikel giderimindeki artış ise, kuvvetle muhtemel; HDSA’nın KMK’na bağlı olarak besleme çözeltisinde daha düşük kütleli miktarda bulunması dolayısıyla TAK’un birim alanında daha az miktarda YAM adsorpsiyonu olması; buna bağlı olarak da yarışmalı adsorpsiyon çerçevesinde daha fazla nikel iyonunun doğrudan TAK’a adsorplanabilmesinden ileri gelmektedir.

Tür değişkenlerinin hibrit membran prosesi performansı üzerine rölatif etkileri birbirleriyle kıyaslamalı olarak ANOVA analizi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. ANOVA sonuçları, R_{Ni} , R_{YAM} ve J^* için sırasıyla, Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7’de gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Tür Değişkenlerinde Nikel Süzüntü Oranı İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	<i>F</i> Değeri	Saf Toplam	Rötalif Etki	<i>P</i> Değeri
Boş sütun	2.5313	1	2.5313	15.631	2.369	3.71	10.128 ^b
X10 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎	17.6400	1	17.6400	108.934	17.478	27.38	34.116 ^c
X10 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎	7.0225	1	7.0225	43.367	6.861	10.75	
X11 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎	8.4100	1	8.4100	51.935	8.248	12.92	
X11 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎	3.8025	1	3.8025	23.482	3.641	5.70	
X12	6.3013	1	6.3013	38.913	6.139	9.62	
X13 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎	17.6400	1	17.6400	108.934	17.478	27.38	
X13 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎ ^a	0.4225	1	0.4225	2.609	0.261	0.41	
Deneysel hata ^a	0.0633	2	0.0317	0.195		2.13	
Toplam hata	0.4858	3	0.1619	1.000			
Toplam	63.8333					100.0	

^a X13₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎ ve deneysel hataya ait kareler toplamı değerleri toplam hata için kareler toplamı değeri olarak alınmış ve ANOVA hesaplamaları bu toplam hata değeri üzerinden yapılmıştır.

^b F_{0.05 (1-3)}. (% 95 güven aralığında)

^c F_{0.01 (1-3)}. (% 99 güven aralığında)

Tablo 4.6: Tür Değişkenlerinde YAM Süzüntü Oranı İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	<i>F</i> Değeri	Saf Toplam	Rötalif Etki	<i>P</i> Değeri
Boş sütun	124.8200	1	124.8200	101.137	123.586	16.38	10.128 ^b
X10 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎	64.8025	1	64.8025	52.507	63.568	8.43	34.116 ^c
X10 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎	162.5625	1	162.5625	131.718	161.328	21.38	
X11 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎	157.5025	1	157.5025	127.619	156.268	20.71	
X11 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎	133.4025	1	133.4025	108.091	132.168	17.52	
X12	46.0800	1	46.0800	37.337	44.846	5.94	
X13 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎ ^a	3.0625	1	3.0625	2.481	1.828	0.24	
X13 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎	61.6225	1	61.6225	49.930	60.388	8.00	
Deneysel hata ^a	0.6400	2	0.3200	0.259		1.39	
Toplam hata	3.7025	3	1.2342	1.000			
Toplam	754.4950					100.0	

^a X13₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎ ve deneysel hataya ait kareler toplamı değerleri toplam hata için kareler toplamı değeri olarak alınmış ve ANOVA hesaplamaları bu toplam hata değeri üzerinden yapılmıştır.

^{b, c} Bakınız Tablo 4.5.

Tablo 4.7: Tür Değişkenlerinde Akı İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	<i>F</i> Değeri	Saf Toplam	Rötalif Etki	<i>P</i> Değeri
Boş sütun	0.6590	1	0.6590	37.262	0.641	24.36	5.987 ^b
X10 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎ ^a	0.0123	1	0.0123	0.697	-0.005	-0.20 ^d	13.745 ^c
X10 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎ ^a	0.0018	1	0.0018	0.105	-0.016	-0.60 ^d	
X11 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎	0.0310	1	0.0310	1.752	0.013	0.50	
X11 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎ ^a	0.0019	1	0.0019	0.109	-0.016	-0.60 ^d	
X12	0.5746	1	0.5746	32.491	0.557	21.16	
X13 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎	1.2928	1	1.2928	73.102	1.275	48.44	
X13 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎ ^a	0.0042	1	0.0042	0.239	-0.013	-0.51 ^d	
Deneysel hata ^a	0.0548	2	0.0274	1.549		5.54	
Toplam hata	0.1061	6	0.0177	1.000			
Toplam	2.6324					100.0	

^a X10₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎, X10₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎, X11₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎, X13₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎ ve deneysel hataya ait kareler toplamı değerleri toplam hata için kareler toplamı değeri olarak alınmış ve ANOVA hesaplamaları bu toplam hata değeri üzerinden yapılmıştır.

^b $F_{0.05 (1-6)}$. (% 95 güven aralığında)

^c $F_{0.01 (1-6)}$. (% 99 güven aralığında)

^d Negatif rölatif etki değerleri sıfır (0) olarak kabul edilmiş ve deneysel hatanın rölatif etki değerine dahil edilmiştir.

Deneysel tasarım çalışması ışığında, proses performansı parametrelerinin ANOVA analizi sonuçlarının değerlendirilmesi, *F* ve *P* değerleri bazında yapılır. *P* değeri, istatistikî tablolardan belli bir güven aralığı değeri için tespit edilen *F* değeridir. Süzüntü oranları için *P* değeri, her bir değişkenin 1 serbestlik derecesi ve toplam hatanın 3 serbestlik derecesi için, % 95 ve % 99 güven aralıklarında sırasıyla 10.128 ve 34.116'dır. Akı için bu değerler, her bir değişkenin 1 serbestlik derecesi ve toplam hatanın 6 serbestlik derecesi için sırasıyla 5.987 ve 13.745'tir. ANOVA analizleri ile her bir tür değişkenine ait ortalama kareler toplamından belirlenen *F* değerleri, öngörülen güven aralığı için belirlenmiş *P* değerinden büyük ise, izlenen sistem performansı için söz konusu parametre etkisinin “Önemli” olduğu sonucuna varılmaktadır. Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7 bu bağlamda incelendiğinde, süzüntü oranları için tüm tür değişkenleri (M_T , M_{GB} , A_T ve YAM_T) önemli parametreler olarak belirlenmiş iken akı için M_{GB} ve YAM_T olmak üzere sadece iki değişken önemli olarak tespit edilmiştir. Bu durum, hem membran gözenekleri içerisinde hem de

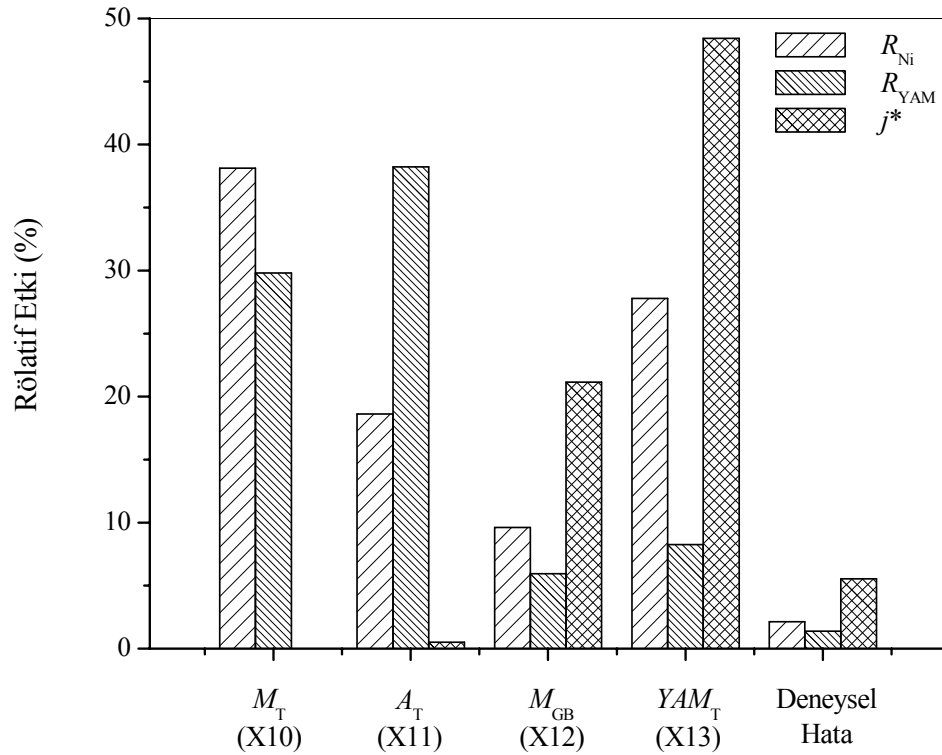
ikincil membran tabakası da dâhil membran yüzeyi üzerinde YAM'lerin tutunarak akıyı azalttığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır ki; bu sonuç, Şekil 4.4'te verilen hem YAM türü seviyesine göre oluşan önemli akı farklılıklarını hem de membran türünün YAM ve nikel süzüntü oranları üzerinde etkili olmasının gerekçesini desteklemektedir. Membranda tutulan YAM'ler bir yandan ilave nikel giderimine katkıda bulunmakta, diğer taraftan da akıyı azaltmaktadır. Bu durumda söz konusu hibrit membran proses için KMK'nu daha düşük YAM kullanımının tercih edilmesi, arzu edilir seviyede nikel giderimi sağlanabilir ise, daha yüksek akı elde edilebilmesine imkan sağlayacaktır. Bu sonuçtan hareketle, proste yüksek akı eldesi için, diğerlerine kıyasla en yüksek nikel süzüntü oranını ve akıyı vermiş olan HDSA'nın YAM türü olarak kullanılması doğru bir seçenek olarak görülmektedir.

M_{GB} , R_{Ni} ve R_{YAM} üzerine en az etkiye sahip iken, J^* üzerine YAM_T 'den sonra ikinci en etkili parametredir. SN-HDSA ikilisi, nikel giderimi üzerine en etkili membran-YAM ikilisi olarak belirlenmiştir. YAM giderimi için bu ikili, SA-89440 olarak tespit edilmiştir. Bu durum göstermiştir ki, membran-YAM ve membran-TAK ikilisi diğer ikililere kıyasla, sırasıyla R_{Ni} ve R_{YAM} üzerinde en etkili olanlardır. Bunun yanı sıra J^* üzerine etkili olan ikili, membran gözenek boyutu-YAM ikilisidir. Yüksek nikel süzüntü oranı $SN > SA > KSE$, yüksek YAM süzüntü oranı ise $SA > SN > KSE$ sırasıyla elde edilmiştir. Ayrıca, hem R_{Ni} hem de J^* için uygun YAM türü, $HDSA \gg SDS \cong LAS$ olarak belirlenmiştir.

ANOVA sonuçları, Şekil 4.4'te verilen değişken seviyeleri etkilerinin daha detaylı olarak yorumlanabilmesine imkan sağlamaktadır. Ancak Şekil 4.4'teki etkiler, sadece bir tür değişkenine ait herhangi bir değişken seviyesindeki deneye ait sonuçların aritmetik ortalamasına göre hesaplanarak belirlenmiş genel etkilerdir. Bu sonuçlar, değişken seviyelerin sadece proses performansını arttırıcı ya da azaltıcı etkilerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ancak ANOVA sonuçları ise, bu etkilerin bir değişkene ait seviyeler arasındaki önem kıyaslamalarının daha derinlemesine ve daha doğru olarak yapılabilmesine olanak vermektedir. Buna göre, Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7'den hareketle, Şekil 4.4'ten elde edilmiş bulgulardan farklı ve daha kesin olarak; membran türü olarak SA, $X10_{((-1)-(0))}$ ve $X10_{((0)-(+1))}$ 'e ait F değerleri sırasıyla 108.934 ve 43.367 olduğundan, Şekil 4.4'teki değerinden daha yüksek, KSE ve SN değerlerinin arasında bir nikel giderimi sağlamıştır. $X10_{((-1)-(0))}$ ve $X10_{((0)-(+1))}$ 'e ait F

değerleri sırasıyla 0.813 ve 0.122 olduğundan, SA türü membran için akı değeri Şekil 4.4'teki değerinden daha büyüktür. C5510 türü TAK ile elde edilmiş akı değeri, $X11_{((-1)-(0))}$ ve $X11_{((0)-(+1))}$ 'e ait F değerlerinin sırasıyla 2.044 ve 0.128 olmaları dolayısıyla, Şekil 4.4'teki değerinden daha büyüktür.

Gerçekleştirilen ANOVA analizleri neticesinde, Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilen rölatif etki değerlerinden hareketle, tür değişkenlerinin proses performansı üzerine rölatif etkileri Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Tür Değişkenlerinin Proses Performansı Üzerine Rölatif Etkileri

Şekil 4.5'e göre, proses performansı parametreleri açısından elde edilen tür değişkenleri rölatif etki sıralamaları aşağıdaki gibidir:

$$[R_{Ni}] : M_T (X10) > YAM_T (X13) > A_T (X11) > M_{GB} (X12) \quad (4.1)$$

$$[R_{YAM}] : A_T (X11) > M_T (X10) > YAM_T (X13) > M_{GB} (X12) \quad (4.2)$$

$$[J^*] : YAM_T (X13) > M_{GB} (X12) \gg A_T (X11) \quad (4.3)$$

Membran türü R_{Ni} için en etkili parametre olup membran ve YAM türlerinin etkisi TAK ve gözenek boyutu türlerine kıyasla daha yüksek seviyelerde kalmaktadır. Buna göre, nikel bağlamamış YAM agregaları membran içerisinde kısmen ve membran yüzeyi ve üzerindeki ikincil membran tabakasında özellikle olmak üzere tutunarak serbest nikel iyonlarını bağlamakta; ayrıca, kek tabakasındaki TAK parçacıkları vasıtasıyla nikel iyonlarının doğrudan ve dolaylı giderimi söz konusu olmaktadır. Diğer taraftan, R_{YAM} üzerine en yüksek rölatif etkiye TAK türü sahip olmakla birlikte, TAK ve membran türlerinin etkisi YAM ve gözenek boyutu türlerine kıyasla çok daha yüksek seviyelerde kalmaktadır. Bu sonuçlar, YAM için başlıca giderim mekanizmasının TAK üzerine adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Membran türünün R_{YAM} üzerine ikinci önemli etkiye sahip tür değişkeni olması ise, YAM agregalarının özellikle ikincil membran tabakada tutulmak suretiyle membrandaki kirlenmede ne denli etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte akı, nikel bağlamış ya da bağlamamış olan YAM agregalarının ikincil membran tabakaya katılması ve membran gözeneklerini de tıkaması sebebiyle en çok YAM türünün etkisi altında kalmaktadır. M_{GB} akı azalması üzerine etkili ikinci önemli parametre olarak belirlenmiş olmasına karşın, daha küçük gözenek boyutlu membranda daha az akı kaybı görülmüş olması ilginç bir durum ortaya koymaktadır. Membran türünün proses süresi sonunda elde edilmiş akı üzerine herhangi bir etkisi tespit edilmemiş olmakla birlikte, TAK türünün YAM_T ve M_{GB} tür değişkenlerine kıyasla çok az etkisinin mevcut olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak tüm sonuçlara ilişkin bir değerlendirme yapılacak olursa, YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi performansı üzerine en etkili parametre YAM türü olarak belirlenmiştir. Membran ve TAK türleri, YAM türünden sonra sırasıyla etkili diğer parametreler olarak elde edilmiştir. Membran gözenek boyutunun proses performansı üzerine etkisi ise bu üç tür değişkenine kıyasla en düşük seviyede tespit edilmiştir.

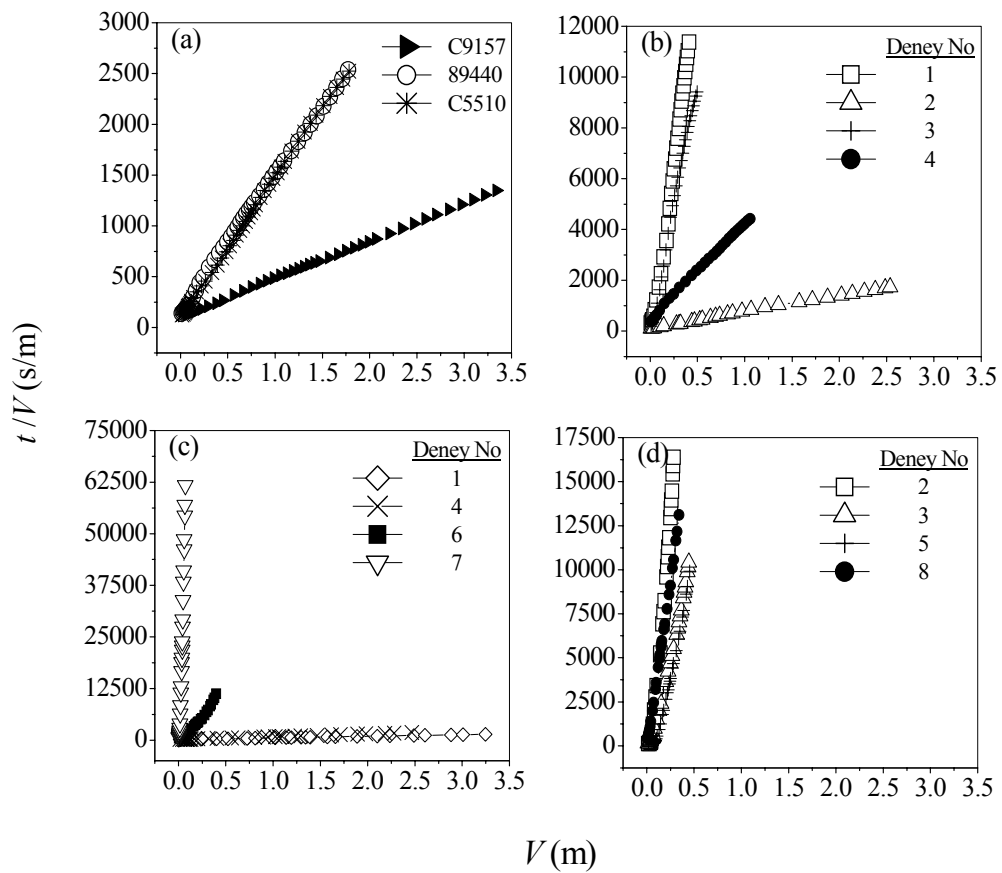
4.1.4 Membran kirlenmesinin değerlendirilmesi

Tür değişkenleri kapsamında gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar, membranda oluşan kirlenmenin analizi bakımından ayrıca değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede, uyarlanmış kirlenme indeksi (UKİ) ve UKİ değerlerinden hesap edilen spesifik kek direnci (α) değerleri ile, proses süresi sonunda birim membran alanında tutulan katı kütlesi (ω) parametreleri dikkate alınmıştır. Bu parametreler,

membrandaki kirlenmenin kıyaslamalı olarak analiz edilebilmesine imkân sağlamaktadır.

4.1.4.1 V' ye karşı t/V grafikleri

Tür değişkenleri deneyleri olarak gerçekleştirilmiş üç aşamalı çalışmalarda, YAM'siz deneyler, KMK'nun altında ve üstünde olmak üzere YAM'li deneyler olmak üzere tüm deney şartlarına ait V' ye karşı t/V grafikleri, Şekil 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.6: Tür Değişkenleri Deneylerine Ait V' ye Karşı t/V Grafikleri ((a) YAM'siz Deneyler, (b) 0.3 KMK'lu YAM'li Deneyler, (c) 2.0 KMK'lu HDSA ve LAS Türü YAM'li Deneyler, (d) 2.0 KMK'lu SDS Türü YAM'li Deneyler)

Şekil 4.6'da verilen grafikler, zamandan bağımsız olarak, süzüntü miktarına göre tespit edilmiş t/V değerleri değişimidir. Burada t/V terimi, $1/J$ terimini ifade etmektedir. Buna göre, V' ye karşı t/V grafiğinde eğimin artması, membranda akı kaybının veya kirlenmenin arttığına işaret etmektedir. Buna göre, Şekil 4.6 (a)'dan

C5510 ve 89440 türü TAK'larla olan membrandaki akı kaybı veya kirlenmenin C9157'ye göre daha yüksek olduğu görülebilir. (b) ve (d)'ye bakıldığında, her ne kadar KMK'nun altında farklı eğilimlerde bir değişim söz konusu olmakta ise de, KMK'nun üstünde yaklaşık aynı eğilimlerde fakat KMK'nun altındakine nazaran daha fazla bir akı kaybı ve kirlenme durumu meydana gelmektedir. Şekil 4.5'e göre akı üzerine YAM türü ve membran gözenek boyutunun etkili olmasından ve (c) deki 4 deneyde gözenek boyutunun 0.2 μm olmasından hareketle; HDSA türü YAM ile membranda oluşan akı kaybı ve kirlenmenin, hem LAS hem de SDS türlerinde olan akı kayıplarına kıyasla çok daha düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir. Daha önce de ifade edildiği üzere, bu durumun düşük KMK'na sahip bulunan HDSA'nın, besleme çözeltisindeki düşük kütleli miktardaki kullanımından kaynaklanmaktadır. Düşük YAM miktarı sebebiyle kek tabakasının besleme çözeltisi sınırında daha düşük yoğunlukta konsantrasyon polarizasyonu tabakası meydana gelmekte, bunun neticesinde de membran üzerine gelen kirlenme yükünün azalmasına bağlı olarak membranda daha az akı kaybı ve kirlenme görülmektedir.

4.1.4.2 ANOVA analizi

Şekil 4.6'daki V' ye karşı t/V grafikleri, akı kaybı ve membrandaki kirlenme konusunda genel bir bilgi sunuyorsa da, membrandaki kirlenmenin detayı hakkında doğrudan bir bilgi vermemektedir. Membrandaki kirlenmenin analizi, şekildeki eğrilerin eğimlerinden hesap edilen UKİ, UKİ değerlerinden hesap edilen α ve deney boyunca membrandaki kütle artışından tespit edilen ω değerlerinden hareketle yapılabilmektedir. Bu çerçevede, tür değişkenleri deneyleri kapsamında belirlenmiş UKİ, α ve ω değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

YAM'sız deneyler ile KMK'nun altında ve üstündeki YAM'li deneyler için membran kirlenmesi analizleri, Tablo 4.8'de verilen bilgiler ışığında, birbirleriyle kıyaslamalı olarak yapılmıştır. YAM'sız deney sonuçları açıkça göstermektedir ki, hibrit TAK/ÇAMF prosesi ile nikel gideriminde C9157 türü TAK, diğer iki tür TAK'a göre; her ne kadar ω değerleri itibarıyla membranda daha fazla miktarda tutunuyor ise de, UKİ değerleri itibarıyla membranda daha az bir kirlenme meydana getirmektedir. Bununla birlikte α değerinin diğer iki tür TAK'a göre daha düşük seviyede kalması ise, membran üzerinde C9157 türü TAK ile Denklem (3.3) gereği, daha büyük parçacıklı ve daha poroz yapılı kek tabakasının oluştuğunu ifade

etmektedir. İkincil membran tabakasının daha poroz olması ise akı kaybının dolayısıyla da membrandaki kirlenmenin daha az olmasını sağlamakta; sonuç olarak, C9157 türü TAK, hibrit TAK/ÇAMF prosesi ile nikel gideriminde, diğer iki tür TAK'a kıyasla daha yüksek akı değeri sunmaktadır.

Tablo 4.8: Tür Değişkenleri Deneylerine Ait UKİ, α ve ω Değerleri

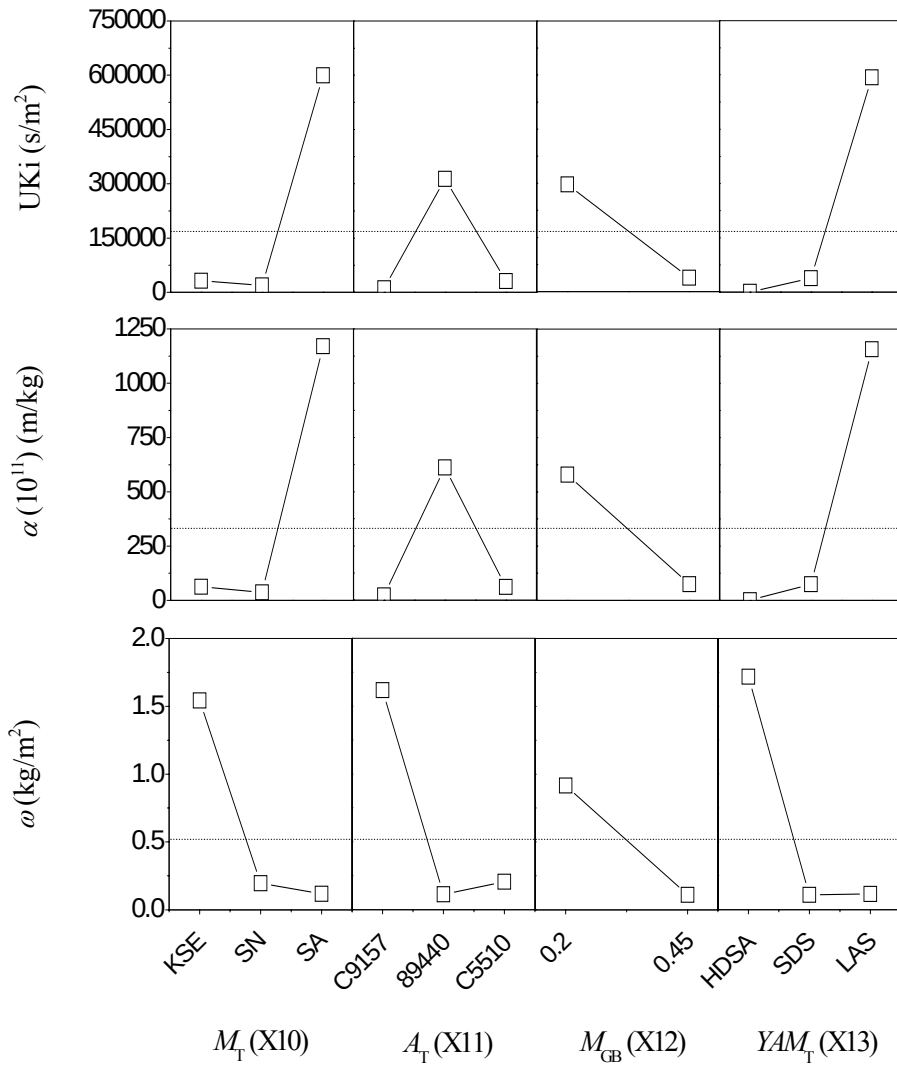
Deney No		UKİ (s/m ²)	α ($\times 10^{11}$) (m/kg)	ω (kg/m ²)	r^2 *
YAM'siz	1	371	0.724	3.321	0.999
	2	1368	2.669	0.104	0.998
	3	1384	2.700	2.668	0.999
YAM'li (0.3 KMK)	1	32846	64.090	0.076	0.999
	2	644	1.257	2.069	0.998
	3	20178	39.372	0.086	0.995
	4	3834	7.481	1.197	0.998
YAM'li (2.0 KMK)	1	380	0.741	3.056	0.999
	2	63811	124.509	0.030	0.990
	3	22377	43.662	0.180	0.999
	4	694	1.354	0.379	0.999
	5	28210	55.04	0.019	0.997
	6	24822	48.433	0.204	0.993
	7	1161745	2266.82	0.027	0.999
	8	38065	74.27	0.209	0.999

* r^2 değerleri, Şekil 4.6'da gösterilen, V' ye karşı t/V grafiklerinden elde edilmiştir.

YAM destekli hibrit TAK/ÇAMF prosesi ile nikel giderimine ilişkin membran kirlenmesi analizleri, 0.3 KMK'lu deneyler (deney no: 1, 2, 3 ve 4) ile KMK'nu hariç aynı şartlarda gerçekleştirilmiş sırasıyla 2, 3, 5 ve 8 no'lu 2.0 KMK'lu deneyler için beraberce yapılmıştır. Bu deneylere ait sonuçlar göstermiştir ki, proseste KMK'nun üzerine çıkılması; her ne kadar ω değerleri itibariyle membranda daha az tutulmalar ortaya çıkardı ise de, UKİ değerleri itibariyle kek tabakasında daha fazla YAM tutulmasına bağlı olarak membranda daha çok kirlenmeye sebebiyet

vermektedir. Bu durum aynı zamanda, membran daha fazla YAM tutulmasına bağlı olarak kek tabakasında daha az TAK parçacığının tutunduğunun da göstergesi olmuştur. KMK'nun üstündeki α değerlerinin KMK'nun altındaki değerlere göre önemli seviyelerde artışı ise; bir taraftan YAM'lerin kek tabakasına katılımının diğer bir kanıtını teşkil ederken, diğer taraftan kek tabakasının düşük poroziteli ve daha küçük çaplı parçacıklardan oluşmuş olduğunu ortaya koymaktadır.

Tasarım deneylerine ilişkin membran kirlenmesi analizi için elde edilmiş sonuçlar, MINITAB 14.0 yazılımı ile ANOVA analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Her bir tür değişkeni seviyesinin membran kirlenme parametreleri üzerine etkileri Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Tür Değişkenleri Seviyelerinin Membran Kirlenmesi Üzerine Etkileri

Şekil 4.7’den hareketle, KMK’nun üzerinde çalışılan YAM destekli hibrit TAK/ÇAMF prosesinde, membran kirlenmesinin analizinde kullanılan UKİ, α ve ω parametreleri, ortalama değerler olarak sırasıyla 167513 s/m^2 , $327 \times 10^{11} \text{ m/kg}$ ve 0.513 kg/m^2 olarak tespit edilmiştir. Bu ortalama değerler etrafındaki azami değişimler, sadece YAM türü parametresinde olmak üzere UKİ, α ve ω için sırasıyla 592747 s/m^2 , $1157 \times 10^{11} \text{ m/kg}$ ve 1.608 kg/m^2 olarak belirlenmiştir. Bu durum, Şekil 4.4’te R_{Ni} , R_{YAM} ve J^* için belirlenmiş sırasıyla azami değişimin görüldüğü etkili tür parametrelerinden farklı olarak, membran kirlenmesinde sadece YAM türünün en etkili parametre olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, Şekil 4.5’e göre, akı azalması üzerine YAM türünün en etkili parametre olarak tespit edilmiş olması ile de birebir örtüşmektedir. Bu duruma, ikincil membran tabakasında kesin olarak tutunuyor olmalarının yanı sıra, YAM monomer ve agregalarının membran içerisine geçişi ve buralarda da kısmen tutunabilmesi sebep olmaktadır. Nitekim Şekil 4.4’e göre akı üzerine ikinci en etkili parametre olarak membran gözenek boyutunun belirlenmiş olması, YAM’lerin membran içerisinde tutunduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla, söz konusu hibrit proste, KMK’nu düşük YAM kullanılarak daha az miktarda TAK kullanılması ve buna bağlı olarak prosesin yüksek akılarla daha uzun süre çalıştırılabilmesi imkânı ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple de, uygun tür değişkenlerinin tespiti kadar proses değişkenlerinin de proses performansı üzerine olan etkilerinin belirlenmesi, prosesin etkin olarak işletilebilmesi bakımından oldukça önem arz etmektedir.

Şekil 4.7’de UKİ ve α değerlerinin aynı eğilimlerde değişmesi, Denklem 2.13’e göre α değerlerinin UKİ değerlerinden hesap edilmesinden ve tür değişkenleri için aynı TAK besleme konsantrasyonu ve membran geçiş basıncı değerlerinde çalışılmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu iki parametre için tür değişkenleri etki değerlerinin farklı düzeylerde olduğu açıkça görülmektedir. Membran üzerinde en az kütle tutunumu; membran, TAK, gözenek boyutu ve YAM türleri olarak sırasıyla “SA, 89440, $0.45 \mu\text{m}$ ve SDS” için tespit edilmiştir. Membranda en az kirlenme ise, “SN, C9157, $0.45 \mu\text{m}$ ve HDSA” türlerinde belirlenmiştir. Membrandaki kirlenme, membran üzerinde tutulan kütle ile orantılı olarak değişmemektedir. 89440 türü TAK ve LAS türü YAM’deki gibi SA türü membranda, diğer tür çeşitlerine kıyasla kütle tutunumu düşük iken, en yüksek kirlenme durumu görülmüştür. Bu durum, membranın fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak hem TAK hem de YAM ile

membran arasındaki etkileşimlerin farklı kirlenme mekanizmalarıyla olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 4.4'e göre, en yüksek nikel giderimi elde edilmiş SN türü membranda, düşük kütle tutunumu ve en az membran kirlenmesinin söz konusu olması, bu membranın proses performans parametrelerinin etkilerinin incelenmesinde seçilecek membran türü olmasını beraberinde getirmektedir. Küçük gözenekli membranda, hem daha fazla kütle tutunmakta hem de kirlenme daha yüksek olmakta; daha küçük çaplı parçacıklardan oluşan daha düşük poroziteli bir kek tabakası oluşmaktadır. Bu durum, Şekil 4.4'e göre yorumlandığında, daha küçük gözenek boyutlu membranda daha az akı kaybı görülmüş olması durumu açığa kavuşmaktadır. Buna göre, küçük gözenekli membranda, kek tabakasının parçacık çapı ve porozitesindeki azalmaya bağlı olarak, büyük gözenek boyutuna kıyasla membranda tutulan kütle içerisindeki YAM miktarı daha az olmakta, bir başka deyişle kek tabakasındaki yüzde TAK miktarı kütleli olarak artmaktadır. Bu da, küçük gözenekli membranda, tutulan kütle miktarı ve kirlenme değerlerinin artmasına karşılık, akının azalmasında başlıca etkili parametre olan YAM türünün keke daha az katılımı dolayısıyla kirlenme ile orantılı olarak akının azalmıyor olmasını beraberinde getirmektedir. Bu sonuca göre, Şekil 4.4'te verilen YAM süzüntü oranının membran gözenek boyutunun küçülmesi ile azalıyor olmasının, YAM'nin özellikle kek tabakası vasıtasıyla olan gideriminin azalmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. C9157 türü TAK ile diğer iki türe kıyasla membranda en çok kütle tutunumu olurken, en az membran kirlenmesi söz konusu olmaktadır. Bu durum, daha büyük çaplı parçacıklardan oluşan daha poroz yapılı bir kek tabakası oluşumuna işaret etmektedir. Diğerlerine kıyasla en çok kütle tutulmasının görüldüğü HDSA'da en az membran kirlenmesinin görülmesi, esasen bu YAM'nin düşük KMK'na sahip olması ve beslemede de düşük kütleli miktarda bulunması dolayısıyla membran yüzeyine besleme çözeltisinden gelen YAM yükünün daha düşük olmasından ileri gelmektedir. Nitekim çalışılan şartlarda, % 50'lik bir YAM giderimi söz konusu olduğunda, besleme çözeltisinde kalan toplam HDSA miktarı yaklaşık 1.18 g iken, LAS ve SDS için bu değer sırasıyla 6.97 ve 24.37 g olmaktadır.

Tür değişkenlerinin, 2.0 KMK'lu YAM destekli hibrit membran prosesinde, membran kirlenmesi üzerine rölatif etkileri, ANOVA analizi yöntemi ile birbirleriyle kıyaslamalı olarak belirlenmiş ve sonuçlar, UKİ, α ve ω için sırasıyla, Tablo 4.9, 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.9: Tür Değişkenlerinde UKİ İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı ($\times 10^{11}$)	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı ($\times 10^{11}$)	<i>F</i> Değeri	Saf Toplam ($\times 10^{11}$)	Rölatif Etki	<i>P</i> Değeri
Boş sütun	1.6982	1	1.6982	318.074	1.693	13.37	6.608 ^b
X10 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎ ^a	0.0042	1	0.0042	0.792	-0.001	-0.01 ^d	16.258 ^c
X10 ₍₍₀₎₋₍₁₎₎	3.2877	1	3.2877	615.790	3.282	25.92	
X11 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎ ^a	0.0043	1	0.0043	0.816	-0.001	-0.01 ^d	
X11 ₍₍₀₎₋₍₁₎₎	3.1757	1	3.1757	594.805	3.170	25.03	
X12	1.3395	1	1.3395	250.885	1.334	10.53	
X13 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎ ^a	0.0181	1	0.0181	3.392	0.013	0.10	
X13 ₍₍₀₎₋₍₁₎₎	3.1376	1	3.1376	587.674	3.132	24.73	
Deneysel hata ^a	133 ^e	2	66.5 ^e	0.000		0.32	
Toplam hata	0.0267	5	0.0053	1.000			
Toplam	12.6655					100.0	

^a X10₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎, X11₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎, X13₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎ ve deneysel hataya ait kareler toplamı değerleri toplam hata için kareler toplamı değeri olarak alınmış ve ANOVA hesaplamaları bu toplam hata değeri üzerinden yapılmıştır.

^b $F_{0.05 (1-5)}$ (% 95 güven aralığında)

^c $F_{0.01 (1-5)}$ (% 99 güven aralığında)

^d Negatif rölatif etki değerleri sıfır (0) olarak kabul edilmiş ve deneysel hatanın rölatif etki değerine dahil edilmiştir.

^e Bu değerler birebir (gerçek) değerlerdir.

Tablo 4.10: Tür Değişkenlerinde α İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı ($\times 10^{28}$)	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı ($\times 10^{28}$)	<i>F</i> Değeri	Saf Toplam ($\times 10^{28}$)	Rölatif Etki	<i>P</i> Değeri
Boş sütun	0.6465	1	0.6465	318.072	0.645	13.37	6.608 ^b
X10 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎ ^a	0.0016	1	0.0016	0.792	-0.0004	-0.01 ^d	16.258 ^c
X10 ₍₍₀₎₋₍₁₎₎	1.2517	1	1.2517	615.790	1.250	25.92	
X11 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎ ^a	0.0016	1	0.0016	0.816	-0.0004	-0.01 ^d	
X11 ₍₍₀₎₋₍₁₎₎	1.2091	1	1.2091	594.804	1.207	25.03	
X12	0.5060	1	0.5060	250.886	0.508	10.53	
X13 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎ ^a	0.0069	1	0.0069	3.392	0.005	0.10	
X13 ₍₍₀₎₋₍₁₎₎	1.1946	1	1.1946	587.677	1.193	24.73	
Deneysel hata ^a	(1.33×10^{20}) ^e	2	(6.65×10^{19}) ^e	0.000		0.32	
Toplam hata	0.0102	5	0.0020	1.000			
Toplam	4.8221					100.0	

^{a, b, c, d, e} Bakınız Tablo 4.9.

Tablo 4.11: Tür Değişkenlerinde ω İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	Saf Toplam	Rötalif Etki	P Değeri
Boş sütun	1.2688	1	1.2688	187.880	1.262	14.34	5.987 ^b
X10 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎	1.5964	1	1.5964	236.391	1.590	18.07	13.745 ^c
X10 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎ ^a	0.00004	1	0.000004	0.006	-0.007	-0.08 ^d	
X11 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎	1.9980	1	1.9980	295.850	1.991	22.63	
X11 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎ ^a	0.0337	1	0.0337	4.986	0.027	0.31	
X12	1.3025	1	1.3025	192.866	1.296	14.72	
X13 ₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎	2.6002	1	2.6002	385.016	2.593	29.47	
X13 ₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎ ^a	0.000002	1	0.000002	0.0003	-0.007	-0.08 ^d	
Deneysel hata ^a	0.0001	2	0.0000	0.004		0.46	
Toplam hata	0.0338	5	0.0068	1			
Toplam	8.7997					100.0	

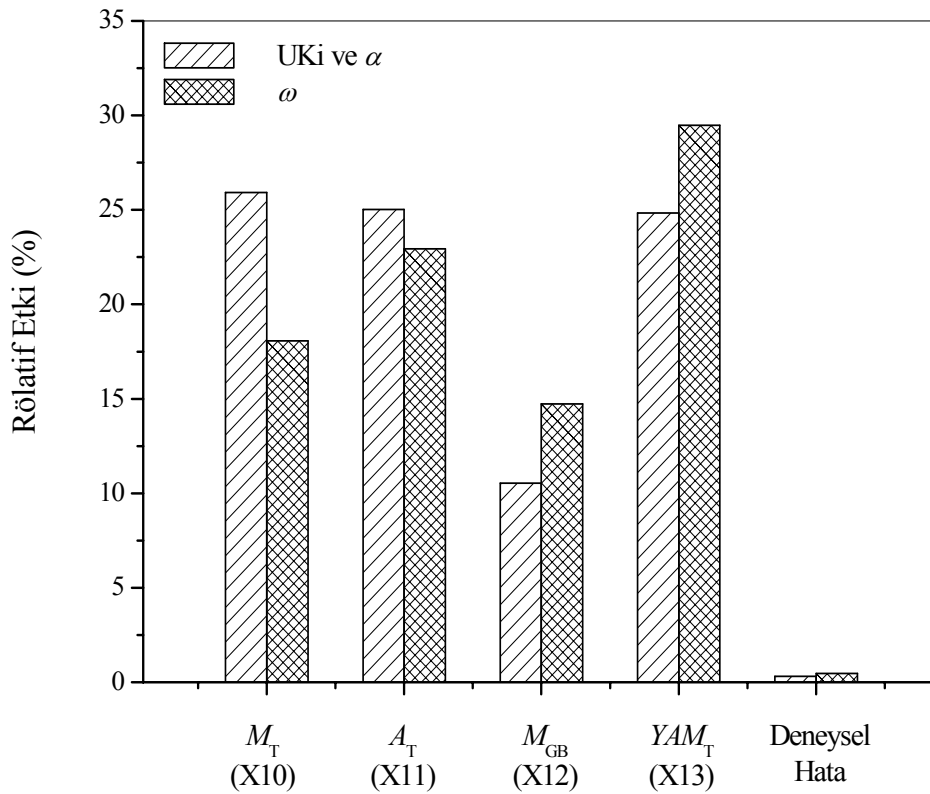
^a X10₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎, X11₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎, X13₍₍₀₎₋₍₊₁₎₎ ve deneysel hataya ait kareler toplamı değerleri toplam hata için kareler toplamı değeri olarak alınmış ve ANOVA hesaplamaları bu toplam hata değeri üzerinden yapılmıştır.

^{b, c, d} Bakınız Tablo 4.9.

Tablo 4.9, 4.10 ve 4.11'deki değişkenler için belirlenmiş F değerleri ile P değerlerinin kıyaslamaları göstermektedir ki, tür değişkenlerinin her biri, membrandaki kirlenme, oluşan ikincil membran tabakasının özellikleri ve tutulan katı kütlesi bakımından önemli etkilere sahip bulunmaktadır. Membranda en az katı tutulması, membran türü olarak SN ve SA, TAK türü olarak 89440 ve C5510 ve YAM türü olarak da SDS ve LAS için elde edilmiştir. Membranda daha az kirlenmenin olduğu ve oluşan kek tabakasında daha büyük çaplı parçacıkların tutulduğu ve dolayısıyla da daha poroz bir tabakanın söz konusu olduğu şartlar; KSE-SN türü membranlar, C9157-C5510 türü TAK'lar ve HDSA-SDS türü YAM'ler ile elde edilmiştir. ANOVA analizleri ile belirlenmiş sonuçlara göre, C9157 türü TAK'la (X11₍₍₋₁₎₋₍₀₎₎), membran üzerinde tutulan katı kütlesi en yüksek olmakla birlikte (Tablo 4.11-Şekil 4.7), bu TAK'un membrandaki kirlenme üzerine olan etkisinin (Tablo 4.9), Şekil 4.7'den farklı ve daha doğru olarak daha büyük değerlerde (89440 türü TAK için belirlenmiş kirlenme değerine yakın fakat biraz daha düşük değerde) olduğu görülmüştür. Buna göre, C9157 türü TAK, Şekil 4.7'de görüldüğü düzeyde düşük bir membran kirlenmesi sunmamakta, en çok membran kirlenmesi SA tipi membranda söz konusu olmaktadır. Bununla birlikte, Tablo 4.10'a göre, C9157 türü TAK'nun spesifik kek direnci, UKİ parametresinde olduğu gibi,

gerçekte 89440 türü TAK için belirlenmiş direnç değerine yakın fakat biraz daha düşük değerdedir. Bu noktadan hareketle, C9157 türü TAK ile membran üzerinde daha küçük parçacıklardan oluşan ve daha düşük poroziteli bir kek tabakasının oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu da TAK türü seçiminin, YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesinde proses performansı ve membrandaki kirlenme açısından ne denli önemli olduğunu bir kez daha ortaya koymaktadır. ANOVA analizleri neticesinde membranda en çok kirlenme durumu, M_T , A_T , M_{GB} ve YAM_T için sırasıyla “SA, 89440, 0.2 μ m ve LAS” kombinasyonunda olduğu tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen ANOVA analizleri neticesinde, Tablo 4.9, 4.10 ve 4.11’de verilen rölatif etki değerlerinden hareketle, tür değişkenlerinin membran kirlenmesi parametreleri üzerine rölatif etkileri Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8: Tür Değişkenlerinin Membran Kirlenmesi Üzerine Rölatif Etkileri

Şekil 4.8’e göre, membran kirlenmesi parametreleri bazında tür değişkenleri rölatif etki sıralamaları aşağıdaki gibidir:

$$[UKi \text{ ve } \alpha] : M_T (X10) \cong A_T (X11) \cong YAM_T (X13) > M_{GB} (X12) \quad (4.4)$$

$$[\omega] : YAM_T (X13) > A_T (X11) > M_T (X10) > M_{GB} (X12) \quad (4.5)$$

Denklem (4.4) ve (4.5), tür değişkenlerinin membran kirlenmesi üzerine rölatif etkilerini birbirleriyle kıyaslamalı olarak sunmaktadır. Membran kirlenmesi ve oluşan kek direnci açısından M_T , A_T ve YAM_T , kirlenmede başlıca etkili parametreler olup birbirlerine çok yakın etki seviyeleri göstermektedir. Membran türünün önemi, YAM ve TAK arasındaki fiziko-kimyasal etkileşimlerden ileri gelmekte, her bir tür membranın her bir çeşit TAK ve YAM 'ye olan seçiciliği, yüzey yüklerine bağlı etkileşimleri ve adsorpsiyon süreç ve mekanizmaları birbirinden farklı olarak gerçekleşmektedir. TAK türü, oluşan ikincil kek tabakasının kalınlığı veya kütlesi itibariyle önemli olmaktadır. YAM 'nin TAK 'la adsorpsiyona dayalı etkileşimi kek tabakasının özelliklerini (parçacık çapı ve porozitesi) etkilemekte, membranla olan adsorpsiyona dayalı etkileşimi ise TAK 'un parçacık büyüklüğünün gözenek boyutundan daha büyük olması dolayısıyla membran gözenek boyutunun da membran kirlenmesi açısından etkili bir parametre olmasına sebep olmaktadır. Membran içerisinde tutunan nikel bağlamış ya da bağlamamış YAM 'ler de, membranın iç kısımlarının kirlenmesine sebep olmaktadır.

Membranda tutulan katı kütlesi özellikle YAM ve TAK türü ile etkilenmektedir. Bu durum, kek tabakasındaki parçacık sayısı ve YAM miktarının, bu türlere bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Tablo 4.8'e göre, proseste YAM kullanımı ile membranda tutulan katı kütlesi azalmakta ancak kirlenme artmaktadır. Bu durum, YAM mevcudiyetine bağlı olarak kek tabakasında sadece parçacık boyutu ve porozitesi ile ilgili bir değişimin değil, aynı zamanda daha az TAK 'nın membran üzerinde tutulması ve kek tabakasına YAM monomer ya da agregalarının da katılımı olarak yorumlanabilir. Bir başka deyişle, $TAK/\text{ÇAMF}$ prosesine kıyasla YAM destekli $TAK/\text{ÇAMF}$ prosesinde YAM 'ler, kısmen membran içerisinde ve membran üzerindeki kek tabakasında tutulmakla birlikte daha az TAK miktarının kek tabakasına katılımına sebep olmaktadır. Membran türü ve gözenek boyutu tutulan katı kütlesi bakımından en az etkili parametreler olmaktadır.

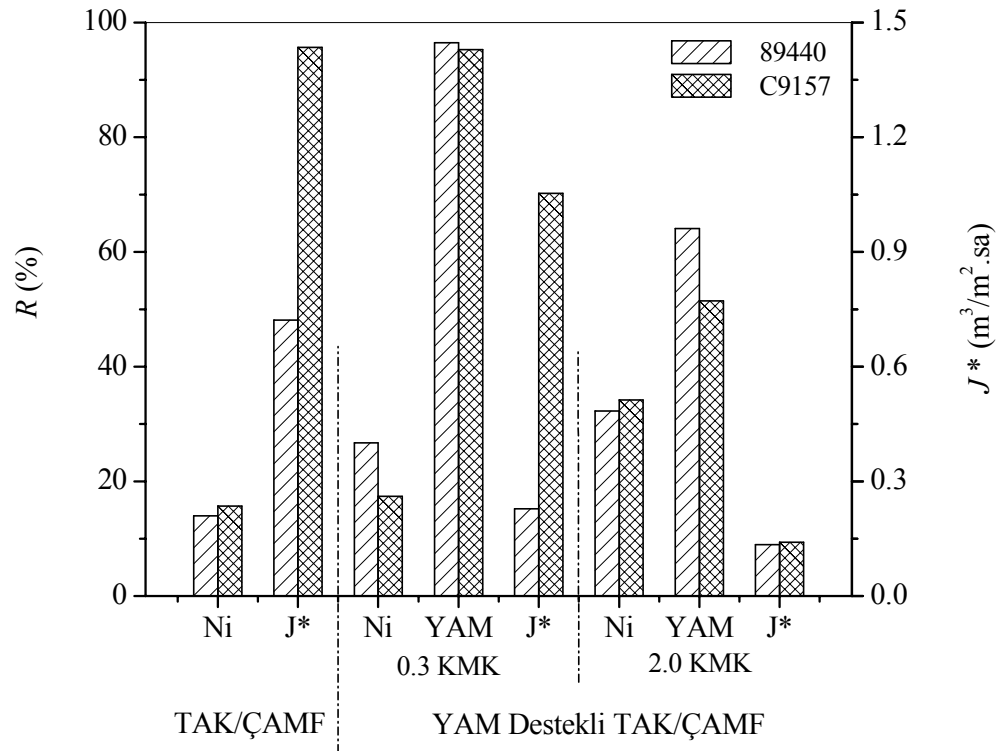
Sonuç olarak hibrit membran proseste, seçicilik ve yarışmalı adsorpsiyona bağlı olarak dinamik bir kek tabakası oluşmakta, bu tabaka nikel gideriminde ikincil bir membran tabakası olarak etkili olmaktadır. Prosesin bu şekil işleyişi üzerine, membran, TAK ve YAM türleri membran kirlenmesi açısından önemli etkiler

göstermekle birlikte; membran gözenek boyutunun kirlenme üzerine etkisi, proses performansı üzerine olan etkisindeki gibi bu üç tür değişkenine kıyasla daha düşük seviyede kalmaktadır.

4.1.5 Hibrit membran proseslerin değerlendirilmesi

4.1.5.1 Proses performansı açısından değerlendirme

Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiş sonuçlar, YAM'sız ve YAM'li (0.3 ve 2.0 KMK) çalışma şartlarının daha iyi kıyaslanabilmesi amacıyla ayrıca derlenmiş; membran türü SN ve gözenek boyutu 0.45 μm olmak üzere C9157 ve 89440 TAK'ları için Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9: TAK/ÇAMF ve YAM Destekli TAK/ÇAMF Hibrit Proseslerine Ait Performans Sonuçları

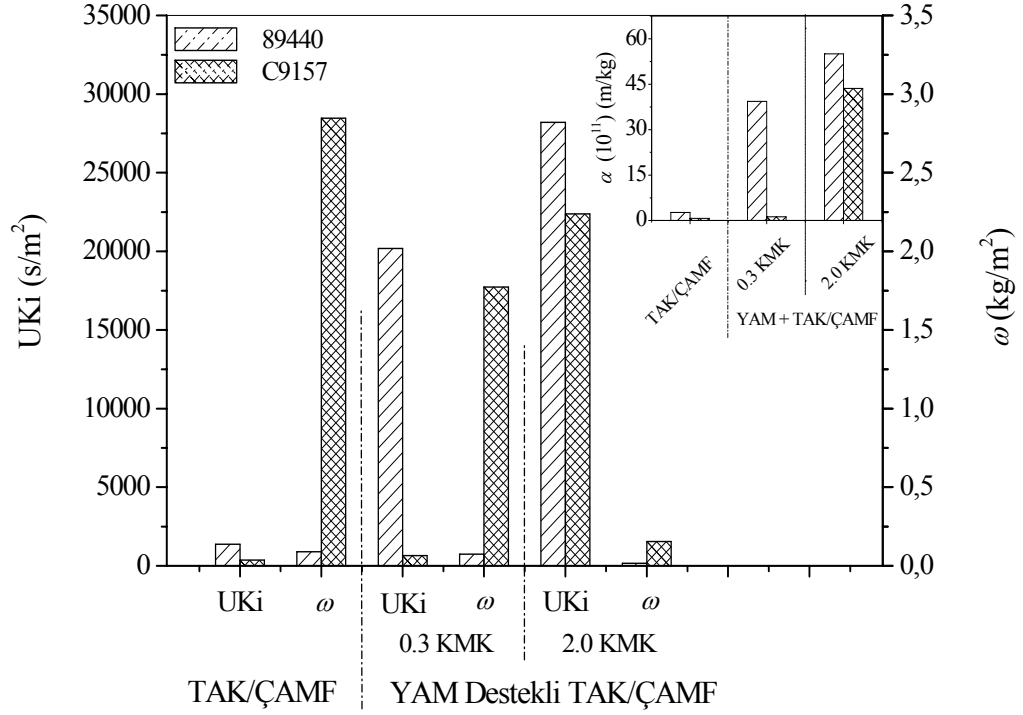
Şekil 4.9'dan görüleceği üzere, C9157 ve 89440 türü TAK'larla elde edilen nikel süzüntü oranları, hem TAK/ÇAMF hem de YAM destekli TAK/ÇAMF prosesi için, 0.3 KMK çalışma şartı hariç, birbirlerine oldukça yakın değerlerdedir. YAM süzüntü oranları bazında ise 89440 türü TAK, kısmen daha yüksek verim ortaya koymuştur.

Ancak, hibrit membran prosesin KMK'nun üzeri için daha etkili metal giderimine imkân sağlamış olmasından hareketle, C9157 türü TAK'un kısmen daha yüksek nikel giderimi sağladığı belirlenmiştir. 2 KMK değerinde 0.3 KMK değerine nazaran daha düşük YAM giderimi elde edilmiş olması, esasen artan nikel giderimi değerlerine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu durum, KMK'nun üstündeki hibrit proste nikel gideriminin arzu edilir seviyelere ulaşmasını önemli seviyede engellemekte ise de, çalışmanın ikinci aşamasında proses değişkenlerinin sistem performansı üzerine olan etkilerinin belirlenmesi suretiyle, hem nikel hem de YAM süzüntü oranlarının çalışılan hibrit proste daha yüksek değerlere çıkarılmasının mümkün olabileceği öngörülmektedir. Zira C9157 ve 89440 için, 2 KMK değerinde, sırasıyla 0.141 ve 0.135 m³/m².sa olmak üzere çok yakın akı değerleri elde edilmiş olması, proses değişkenlerinin uygun seviyelerinin belirlenmesi suretiyle, proses performansının üçüncü bileşeni olan akının da, prosesin daha etkin kılınabilmesi için daha yüksek değerlere arttırılabileceği tahmin edilmektedir.

4.1.5.2 Membran kirlenmesi açısından değerlendirme

Tablo 4.8'de verilmiş sonuçlar, YAM'siz ve YAM'li (0.3 ve 2.0 KMK) TAK/ÇAMF hibrit proseslerinde membran kirlenmelerinin daha iyi kıyaslanabilmesi amacıyla ayrıca derlenmiş; membran türü SN ve gözenek boyutu 0.45 µm olmak üzere C9157 ve 89440 TAK'ları için Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Şekil 4.10'dan görülmektedir ki, TAK/ÇAMF hibrit prosesine kıyasla YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesinde, membrandaki çok daha yüksek seviyelerde kirlenme meydana gelmektedir. Kek tabakası sınırında, hem YAM hem de TAK açısından daha yoğun kirlilik içeren bir konsantrasyon polarizasyon tabakası oluşmakta, bu da membran üzerine gelen kirlitici yükünü arttırması dolayısıyla membranda daha fazla kirlenmeye sebep olmaktadır. C9157 türü TAK kullanılması halinde, her ne kadar KMK'nun altındaki YAM destekli hibrit proste meydana gelen membran kirlenmesi YAM kullanılmayan hibrit prosese nazaran hemen hemen pek değişmemekle birlikte, KMK'nun üzerindeki hibrit proste kirlenme değerleri her iki TAK türü için de yaklaşık aynı seviyelerde yüksek değerlere çıkmaktadır. Bu durum, özellikle C9157 türü TAK kullanılması halinde, KMK'nun üzeri hibrit proste YAM'nin membrandaki kirlenme üzerinde ne denli etkili olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.10: TAK/ÇAMF ve YAM Destekli TAK/ÇAMF Hibrit Proseslerine Ait Membran Kirlenmesi Sonuçları

89440 türü TAK kullanması durumunda, YAM'sız ve KMK'nun altında YAM'li hibrit proseslerde membranda tutunan katı kütlesi düşük değerlerde olup pek değişmemekle birlikte, KMK'nun üstündeki hibrit proseste bu miktar daha da düşmektedir. C9157 türü TAK da ise, YAM kullanılması ve KMK'nun üzerine çıkılması hallerindeki membranda tutunan katı kütlesi miktarı 89440 türü TAK'na kıyasla çok daha yüksek seviyelerde bulunmakta olup, YAM'sız prostesten KMK'nun üstündeki proseste doğru tutunan kütledeki azalma daha açık bir biçimde görülmektedir. Proseste YAM kullanılması ve kullanılan YAM miktarının artması ile membranda tutunan katı kütlesindeki YAM miktarı artmakta bu da membrandaki kirlenmeyi arttırmaktadır. Bu bakımdan söylenebilir ki, prosteste kullanılan YAM türü ve miktarı, membrandaki kirlenme dolayısıyla da akı azalması üzerinde önemli seviyede etkiye sahip bulunmaktadır. Oluşan kek tabakasının özellikleri itibarıyla bakıldığında ise, özellikle 89440 türü TAK da olmak üzere, YAM'sız prostesten KMK'nun üstünde YAM'li proseste doğru, kek tabakasında tutunan katı kütlesinin içeriği değişmekte, kek tabakası daha küçük çaplı parçacıklardan oluşmakta ve

porozitesi azalmaktadır. Bu durum, C9157 türü TAK için özellikle KMK'nun üstündeki hibrit proseste belirgin olmaktadır.

4.2 Proses Değişkenleri Deneyleri

4.2.1 Tasarım deneyleri sonuçları

Proses değişkenleri deneyleri, çalışmanın birinci aşamasında belirlenen uygun tür değişkenleri ışığında, KMK'nun üzerindeki değişik YAM miktarı seviyelerinde TAK/ÇAMF hibrit membran prosesi için gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, tür değişkenleri deneylerinden elde edilen sonuçlara göre uygun tür değişkenleri M_T , A_T , M_{GB} ve YAM_T için sırasıyla “SN, C9157, 0.45 μ m ve HDSA” olarak seçilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasını teşkil eden bu kısımda, deneysel tasarıma dayalı toplam 16 deney gerçekleştirilmiştir. Proses değişkenlerin tamamı iki seviyeli (-1 ve +1) olarak çalışılmış olup tasarım deneylerine ilişkin proses performansı ve membran kirlenmesi sonuçları, sırasıyla Tablo 4.12 ve 4.13'te verilmiştir.

Her ne kadar tür değişkenleri deneylerine ilişkin deney sonuçları doğrudan yorumlanabilmiş ise de; Tablo 4.12 ve 4.13'te verilen proses değişkenlerine ilişkin tasarım deneyleri sonuçlarının doğrudan değerlendirilmesi, deneysel tasarım çerçevesindeki deney ve değişken sayısının çokluğu ve sonuçların bu şekliyle değerlendirilmesinin tam olarak mümkün olamaması sebebiyle yapılamamıştır.

Proses değişkenleri deneylerine ilişkin sonuçların değerlendirilmesi, ANOVA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler öncesinde, proses performansı ve membran kirlenmesi için ayrı ayrı olmak üzere proses değişkenleri kapsamında modelleme yapılmış ve uygun model yapısı kurulmuştur. ANOVA analizleri, belirlenen uygun model üzerinden yürütülmüştür.

4.2.2 Modelleme

YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile sudan nikel gideriminin modellenmesi, proses değişkenleri deney sonuçları ışığında Denklem (3.17) uyarınca gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.12: Proses Değişkenleri Deneyleri Proses Performansı Sonuçları

Deney No	Proses Değişkeni									Sonuçlar		
	t (dak) (X1)	t' (dak) (X2)	pH (-) (X3)	T (°C) (X4)	C_{TAK} (g/L) (X5)	C_{YAM} (mM) (X6)	C_{Ni} (mg/L) (X7)	ν (m/s) (X8)	ΔP (kPa) (X9)	R_{Ni} (%)	R_{YAM} (%)	J^* (m ³ /m ² .sa)
1	30	0	3	20	4	1 KMK	10	0.1	300	8.96	99.95	0.434
2	30	0	3	40	0.1	1 KMK	300	0.6	100	54.83	76.56	6.107
3	30	0	7	20	0.1	3 KMK	10	0.6	100	96.27	98.66	1.194
4	30	0	7	40	4	3 KMK	300	0.1	300	58.13	99.50	0.615
5	30	40	3	20	0.1	3 KMK	300	0.6	300	59.43	95.42	6.458
6	30	40	3	40	4	3 KMK	10	0.1	100	13.5	99.83	0.890
7	30	40	7	20	4	1 KMK	300	0.1	100	57.7	99.45	0.834
8	30	40	7	40	0.1	1 KMK	10	0.6	300	31.34	99.79	6.702
9	120	0	3	20	0.1	3 KMK	300	0.1	300	59.28	96.53	5.036
10	120	0	3	40	4	3 KMK	10	0.6	100	27.76	99.97	0.874
11	120	0	7	20	4	1 KMK	300	0.6	100	58.28	99.59	0.731
12	120	0	7	40	0.1	1 KMK	10	0.1	300	25.37	99.60	7.101
13	120	40	3	20	4	1 KMK	10	0.6	300	22.45	98.89	1.161
14	120	40	3	40	0.1	1 KMK	300	0.1	100	58.04	67.74	6.779
15	120	40	7	20	0.1	3 KMK	10	0.1	100	72.05	98.27	0.775
16	120	40	7	40	4	3 KMK	300	0.6	300	60.72	99.16	1.237

Tablo 4.13: Proses Değişkenleri Deneyleri Membran Kirlenmesi Sonuçları

Deney No	Proses Değişkeni									Sonuçlar			
	t (dak) (X1)	t' (dak) (X2)	pH (-) (X3)	T (°C) (X4)	C_{TAK} (g/L) (X5)	C_{YAM} (mM) (X6)	C_{Ni} (mg/L) (X7)	ν (m/s) (X8)	ΔP (kPa) (X9)	UKİ (s/m ²)	α (×10 ¹¹) (m/kg)	ω (kg/m ²)	r^2 *
1	30	0	3	20	4	1 KMK	10	0.1	300	3841	5.596	3.081	0.996
2	30	0	3	40	0.1	1 KMK	300	0.6	100	80	0.733	0.240	0.999
3	30	0	7	20	0.1	3 KMK	10	0.6	100	1141	5.018	0.168	0.999
4	30	0	7	40	4	3 KMK	300	0.1	300	3088	4.255	2.755	0.999
5	30	40	3	20	0.1	3 KMK	300	0.6	300	48	0.633	0.640	0.999
6	30	40	3	40	4	3 KMK	10	0.1	100	1077	0.495	1.195	0.999
7	30	40	7	20	4	1 KMK	300	0.1	100	1522	0.739	2.353	0.999
8	30	40	7	40	0.1	1 KMK	10	0.6	300	93	2.556	0.238	0.999
9	120	0	3	20	0.1	3 KMK	300	0.1	300	53	0.699	0.804	0.999
10	120	0	3	40	4	3 KMK	10	0.6	100	1097	0.504	1.000	0.999
11	120	0	7	20	4	1 KMK	300	0.6	100	1012	0.491	2.058	0.999
12	120	0	7	40	0.1	1 KMK	10	0.1	300	8	0.220	0.297	0.999
13	120	40	3	20	4	1 KMK	10	0.6	300	580	0.845	2.132	0.999
14	120	40	3	40	0.1	1 KMK	300	0.1	100	7	0.064	0.400	0.996
15	120	40	7	20	0.1	3 KMK	10	0.1	100	620	2.726	0.169	0.997
16	120	40	7	40	4	3 KMK	300	0.6	300	458	0.631	2.403	0.999

* r^2 değerleri, Şekil 4.21’de gösterilen, V ’ye karşı t/V grafiklerinden elde edilmiştir.

Modelleme çalışması, iki farklı model üzerinden yürütülmüştür. I. Model denklemi, tüm proses değişkenleri üzerinden her bir proses değişkeni için belirlenmiş iken; II. Model denklemi, tüm proses değişkenlerine ilave olarak ikili değişkenler dikkate alınarak çıkarılmıştır. Model II denkleminde yer alan ikili değişkenler, Model I’de proses değişkenleri içerisinde ortak etki kapsamında hesaba dahil olan ikili değişkenler haricindekiler olarak alınmıştır.

Model denklemleri MINITAB 14.0 yazılımı kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlardan hareketle oluşturulmuş; Model I’de, proses değişkenleri içerisinde yer alan ve ortak etki gösteren ikili parametrelerin belirlenmesi yine bu yazılım ile gerçekleştirilmiştir. Model I için belirlenen ortak etkili ikili değişkenlerden hareketle, Model II’de denkleme girecek harici ikili değişkenler tespit edilmiştir. Modelleme çalışması, proses performansı ve membran kirlenmesi parametreleri için ayrı ayrı yapılmıştır.

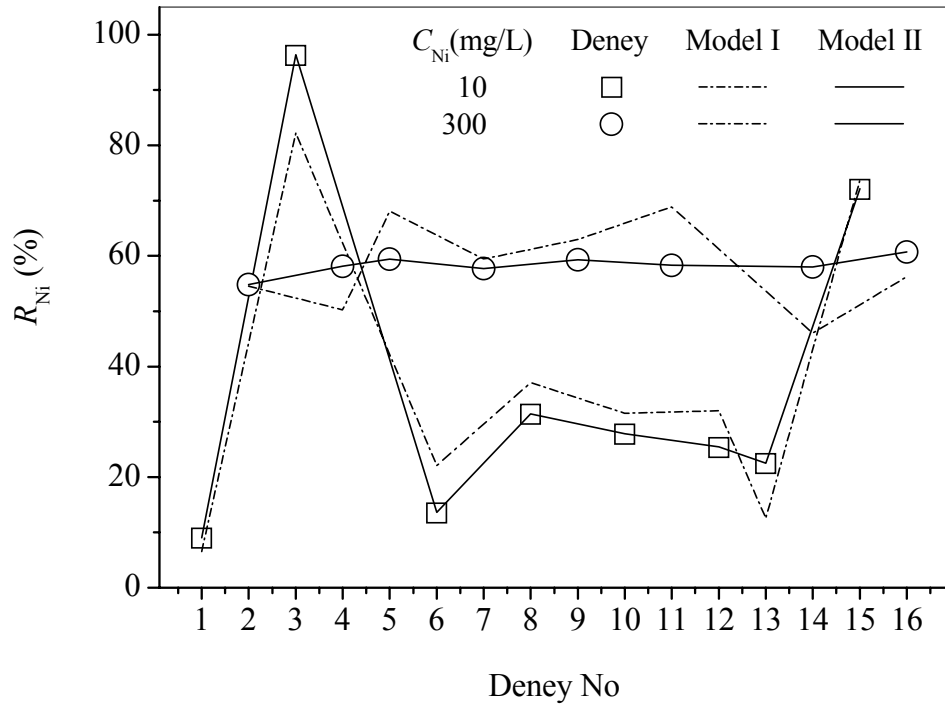
4.2.2.1 Proses performansı modellemesi

Proses performansı modellemesi, proses değişkenleri kapsamında performans parametrelerinin (R_{Ni} , R_{YAM} ve J^*) her biri için ayrı ayrı yapılmıştır. Elde edilen model denklemleri, standart sapma (S) ve korelasyon değerleri ile birlikte Tablo 4.14’te verilmiştir. Deney sonuçları ile her iki modele ait tahmin değerleri; R_{Ni} için 10 ve 300 mg/L’lik nikel konsantrasyonlarında Şekil 4.11’de, R_{YAM} için YAM’nin 1 KMK ve 3 KMK değerlerinde Şekil 4.12’de ve J^* için TAK’un 0.1 ve 4.0 g/L değerlerinde Şekil 4.13’te gösterilmiştir.

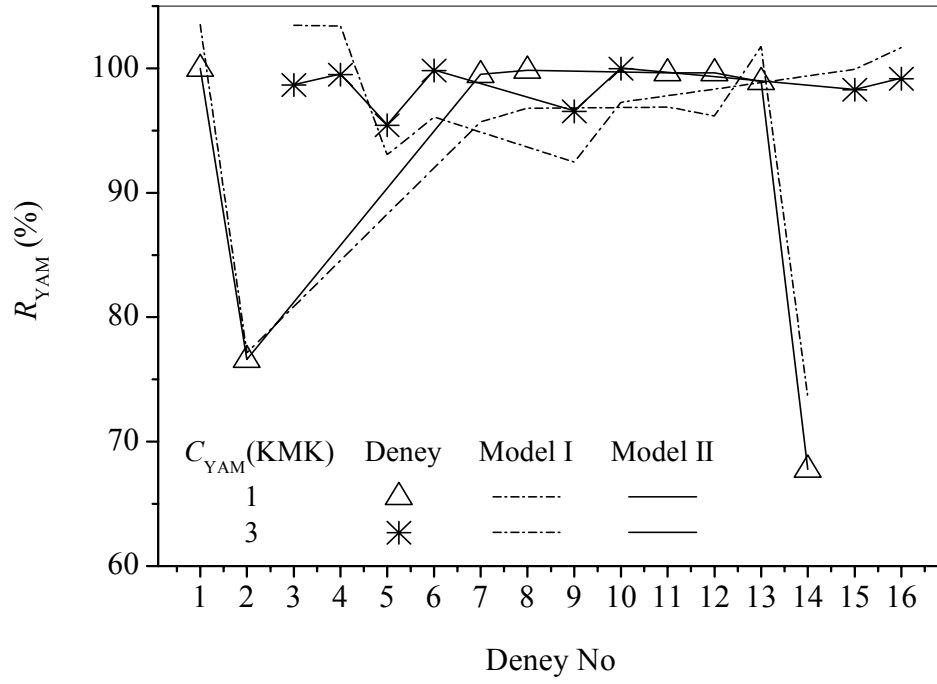
Şekil 4.11’den görülmektedir ki, nikel süzüntü oranı, 10 mg/L’lik nikel konsantrasyonunda yaklaşık % 9-96 aralığında değişmekte iken 300 mg/L’lik nikel konsantrasyonunda farklı proses şartlarına nazaran yaklaşık % 55-61 aralığında değişim göstermektedir. Şekil 4.12’ye göre YAM süzüntü oranı, her iki YAM konsantrasyonu seviyesi için yaklaşık % 95-100 aralığında değişmekle birlikte, değişen deney şartları ışığında sadece 2 ve 14 numaralı deneylerde % 76.56 ve 67.74 olarak gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, Şekil 4.13’ten hareketle, düşük miktarda TAK kullanılması halinde, farklı deney şartlarına nazaran yüksek miktardaki TAK kullanımına kıyasla daha yüksek akı değerleri elde edilebildiği görülmektedir.

Tablo 4.14: Proses Performans Parametreleri İçin Model Denklemleri

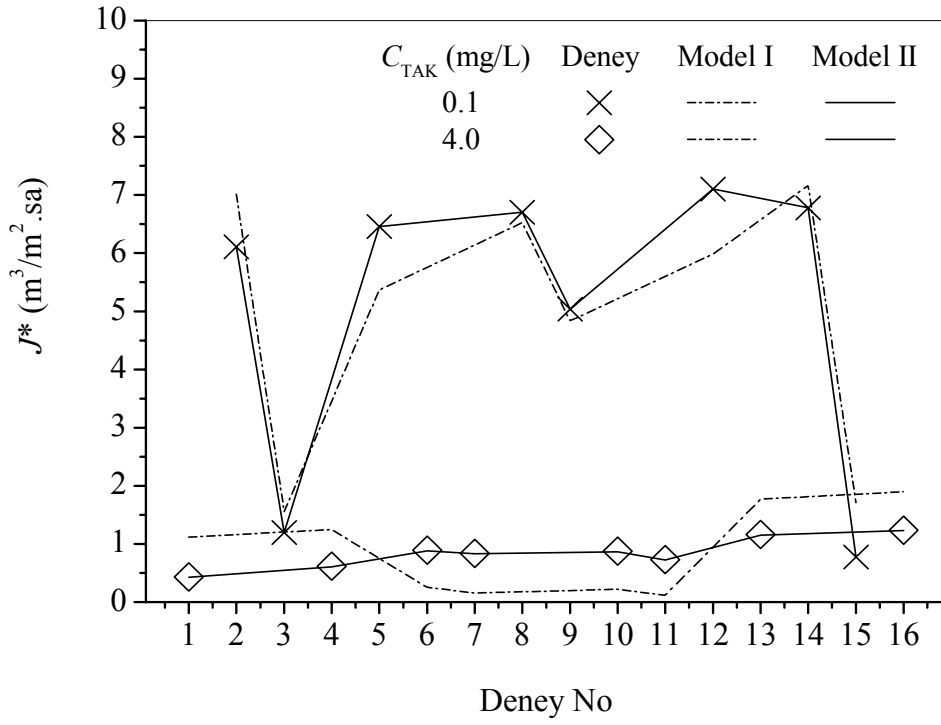
Proses Performans Parametresi	Model I	Model II
R_{Ni} (%)	$47.8 + 0.237 (X1) - 0.853 (X2) + 9.73 (X3) - 6.55 (X4) - 9.32 (X5) + 8.14 (X6) + 10.5 (X7) + 3.63 (X8) - 7.05 (X9)$ $(S = 12.240 \text{ ve } r^2 = 0.8920)$	$47.8 + 0.237 (X1) - 0.853 (X2) + 9.73 (X3) - 6.55 (X4) - 9.32 (X5) + 8.14 (X6) + 10.5 (X7) + 3.63 (X8) - 7.05 (X9) - 3.61 (X1X3) + 1.52 (X1X4) - 1.18 (X1X6) + 0.542 (X1X7) + 1.01 (X1X9) + 6.17 (X3X6)$ $(S = 0 \text{ ve } r^2 = 1)$
R_{YAM} (%)	$95.6 - 0.588 (X1) - 0.738 (X2) + 3.70 (X3) - 2.79 (X4) + 3.99 (X5) + 2.86 (X6) - 3.81 (X7) + 0.448 (X8) + 3.05 (X9)$ $(S = 5.601 \text{ ve } r^2 = 0.8570)$	$95.6 - 0.588 (X1) - 0.738 (X2) + 3.70 (X3) - 2.79 (X4) + 3.99 (X5) + 2.86 (X6) - 3.81 (X7) + 0.448 (X8) + 3.05 (X9) + 0.491 (X1X3) - 0.563 (X1X4) + 0.653 (X1X6) - 0.401 (X1X7) + 0.528 (X1X9) - 3.22 (X3X6)$ $(S = 0 \text{ ve } r^2 = 1)$
J^* (m ³ /m ² .sa)	$2.93 + 0.0287 (X1) + 0.172 (X2) - 0.534 (X3) + 0.855 (X4) - 2.09 (X5) - 0.798 (X6) + 0.542 (X7) + 0.125 (X8) + 0.660 (X9)$ $(S = 1.140 \text{ ve } r^2 = 0.9330)$	$2.93 + 0.0287 (X1) + 0.172 (X2) - 0.534 (X3) + 0.855 (X4) - 2.09 (X5) - 0.798 (X6) + 0.542 (X7) + 0.125 (X8) + 0.660 (X9) + 0.0336 (X1X3) + 0.181 (X1X4) - 0.183 (X1X6) - 0.0576 (X1X7) + 0.0120 (X1X9) - 0.645 (X3X6)$ $(S = 0 \text{ ve } r^2 = 1)$



Şekil 4.11: Nikel Süzüntü Oranı İçin Proses Değişkenleri Deney Sonuçları ve Model Tahmin Değerleri



Şekil 4.12: YAM Süzüntü Oranı İçin Proses Değişkenleri Deney Sonuçları ve Model Tahmin Değerleri



Şekil 4.13: Akı İçin Proses Değişkenleri Deney Sonuçları ve Model Tahmin Değerleri

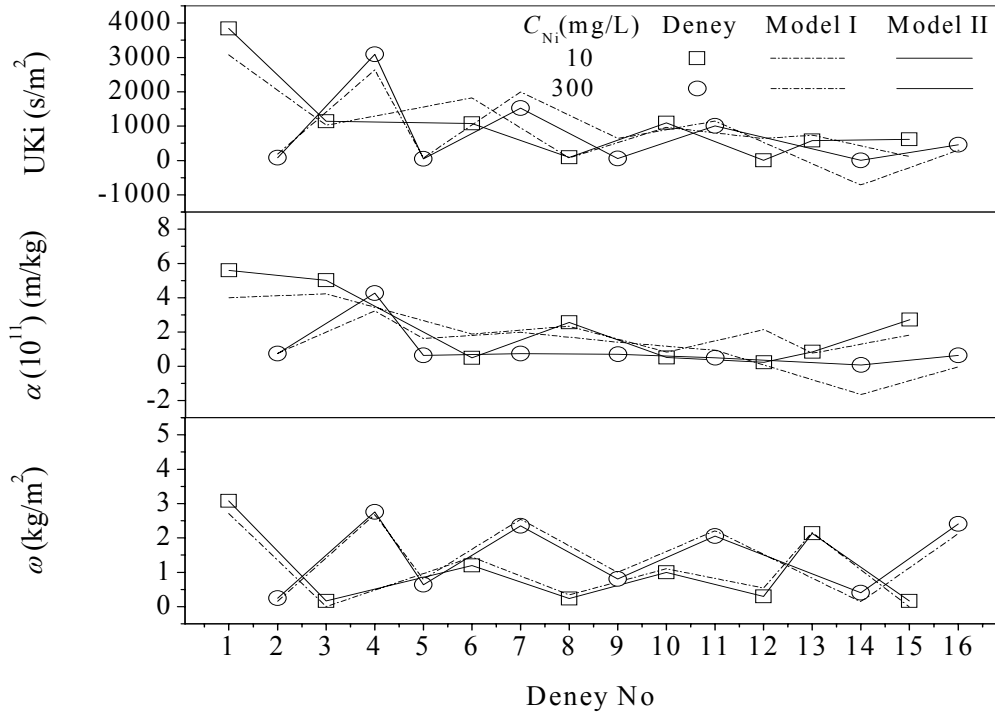
Tablo 4.14 ve Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'teki sonuçlara göre, çalışılan deneysel şartlarda, her ne kadar sadece tekli proses değişkenlerinin dikkate alındığı Model I ile deney sonuçları arasında proses performansı parametreleri itibariyle kısmen kabul edilebilir seviyelerde uyum elde edilebilmiş ise de; harici ikili proses değişkenlerinin de dahil edildiği II no'lu modelin, deney sonuçları ile, Model I'e göre çok daha iyi düzeyde ve birebir uyum sağladığı görülmektedir.

4.2.2.2 Membran kirlenmesi modellemesi

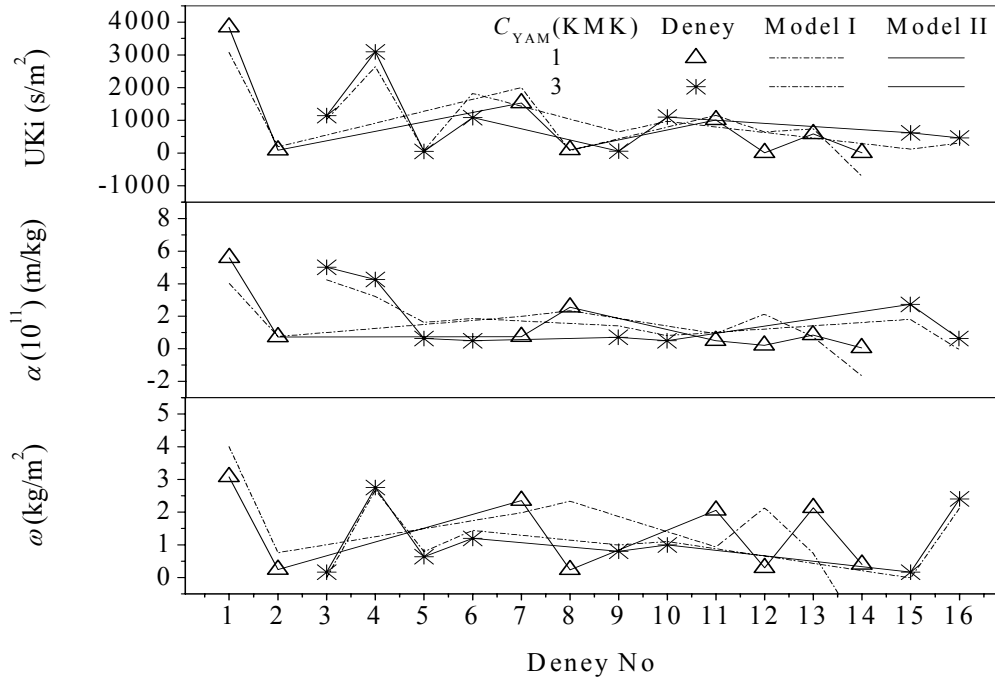
Membran kirlenmesi modellemesi, proses değişkenleri kapsamında membran kirlenmesi parametrelerinin ($UKİ$, α ve ω) her biri için ayrı ayrı yapılmıştır. Elde edilen model denklemleri, standart sapma (S) ve korelasyon değerleri ile birlikte Tablo 4.15'te verilmiştir. Deney sonuçları ile her iki modele ait tahmin değerleri; $UKİ$, α ve ω için birlikte olmak üzere, 10 ve 300 mg/L'lık nikel konsantrasyonlarında Şekil 4.14'te, 1 ve 3 KMK'lık YAM konsantrasyonlarında Şekil 4.15'te ve, 0.1 ve 4.0 g/L TAK değerlerinde Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

Tablo 4.15: Membran Kirlenmesi Parametreleri İçin Model Denklemleri

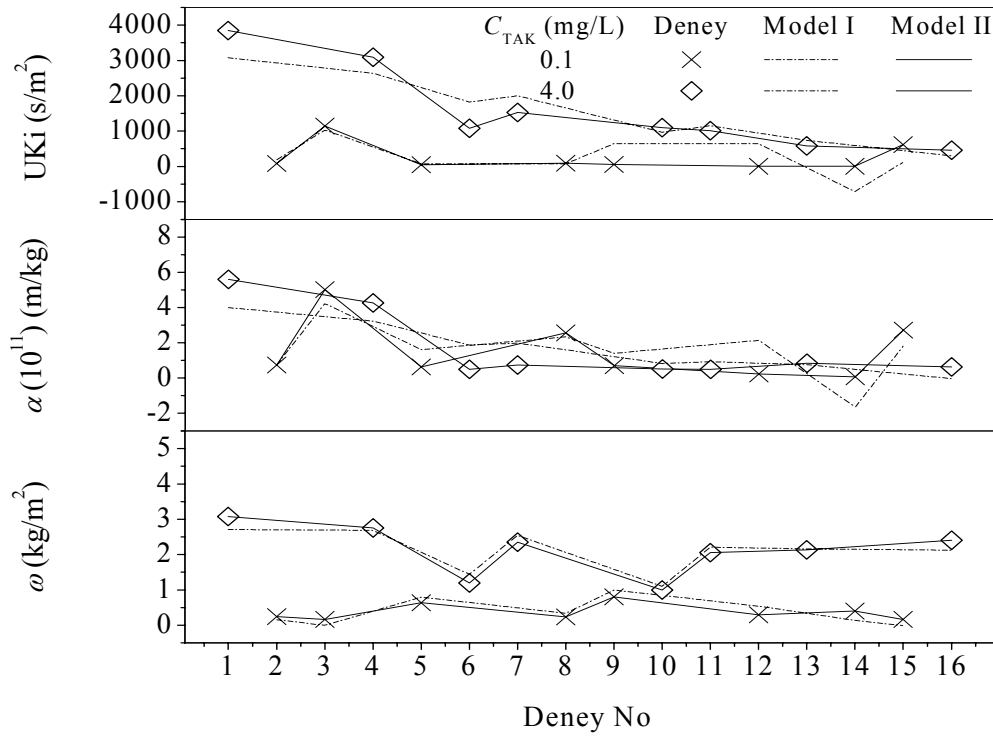
Membran Kirlenmesi Parametresi	Model I	Model II
UKİ (s/m ²)	$920 - 441 (X1) - 370 (X2) + 72.4 (X3) - 182 (X4) + 664 (X5) + 27.4 (X6) - 137 (X7) - 357 (X8) + 101 (X9)$ $(S = 732.4 \text{ ve } r^2 = 0.8280)$	$920 - 441 (X1) - 370 (X2) + 72.4 (X3) - 182 (X4) + 664 (X5) + 27.4 (X6) - 137 (X7) - 357 (X8) + 101 (X9) - 27.3 (X1X3) + 94.9 (X1X4) + 50.2 (X1X6) + 39.9 (X1X7) - 305 (X1X9) + 307 (X3X6)$ $(S = 0 \text{ ve } r^2 = 1)$
$\alpha (\times 10^{11})$ (m/kg)	$1.64 - 0.865 (X1) - 0.552 (X2) + 0.442 (X3) - 0.456 (X4) + 0.0567 (X5) + 0.232 (X6) - 0.607 (X7) - 0.211 (X8) + 0.292 (X9)$ $(S = 1.7 \text{ ve } r^2 = 0.6500)$	$1.64 - 0.865 (X1) - 0.552 (X2) + 0.442 (X3) - 0.456 (X4) + 0.0567 (X5) + 0.232 (X6) - 0.607 (X7) - 0.211 (X8) + 0.292 (X9) - 0.197 (X1X3) + 0.0378 (X1X4) + 0.135 (X1X6) + 0.306 (X1X7) - 0.465 (X1X9) + 0.846 (X3X6)$ $(S = 0 \text{ ve } r^2 = 1)$
ω (kg/m ²)	$1.25 - 0.0879 (X1) - 0.0546 (X2) + 0.0593 (X3) - 0.180 (X4) + 0.876 (X5) - 0.104 (X6) + 0.211 (X7) - 0.136 (X8) + 0.298 (X9)$ $(S = 0.3196 \text{ ve } r^2 = 0.9620)$	$1.25 - 0.0879 (X1) - 0.0546 (X2) + 0.0593 (X3) - 0.180 (X4) + 0.876 (X5) - 0.104 (X6) + 0.211 (X7) - 0.136 (X8) + 0.298 (X9) + 0.0146 (X1X3) + 0.0469 (X1X4) + 0.0402 (X1X6) + 0.0476 (X1X7) - 0.0468 (X1X9) + 0.173 (X3X6)$ $(S = 0 \text{ ve } r^2 = 1)$



Şekil 4.14: Nikel Konsantrasyonuna Göre UKİ, α ve ω İçin Proses Değişkenleri Deney Sonuçları ve Model Tahmin Değerleri



Şekil 4.15: YAM Konsantrasyonuna Göre UKİ, α ve ω İçin Proses Değişkenleri Deney Sonuçları ve Model Tahmin Değerleri



Şekil 4.16: TAK Miktarına Göre UKİ, α ve ω İçin Proses Değişkenleri Deney Sonuçları ve Model Tahmin Değerleri

Tablo 4.15'te verilen Model I ve II'deki her bir membran kirlenme parametresine ait S ve r^2 sonuçları, Tablo 4.14'teki proses performansı parametrelerinde olduğu gibi, II no'lu modelin deney sonuçları ile uyum açısından, çalışılan deneysel şartlarda daha iyi ve birebir sonuçlar verdiğini ortaya koymaktadır.

Şekil 4.14'te, membrandaki kirlenmeyi gösteren UKİ ve oluşan kekin direncini ifade eden α parametreleri, değişen proses şartlarına nazaran hem 10 hem de 300 mg/L'lik nikel konsantrasyonunda artan deney sayısı ile yaklaşık aynı değişim eğilimi ile azalmaktadır. Bununla birlikte, yüksek nikel konsantrasyonunda membranda tutulan katı kütlesi ise, düşük nikel konsantrasyonuna nazaran kısmen daha yüksek olmaktadır. Proseste, beslemedeki yüksek nikel konsantrasyonuna bağlı olarak kek tabakasında tutulan nikel miktarı artmakta (Şekil 4.11) ise de; hem membrandaki kirlenme hem de oluşan kek tabakası özellikleri (parçacık çapı ve porozitesi), çalışılan deney şartları kapsamında genel olarak beslemedeki nikel konsantrasyonundan bağımsız olarak ortaya çıkmaktadır.

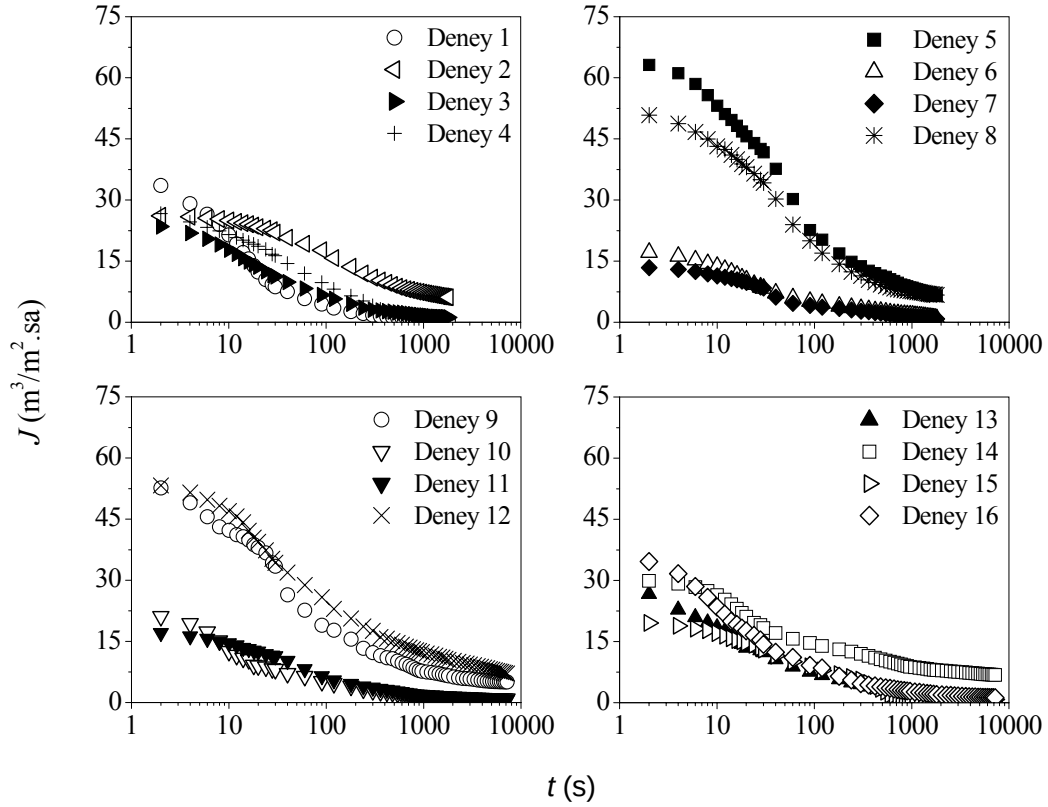
Şekil 4.15'e göre, YAM miktarı arttıkça, genel anlamda membranda tutulan katı kütlesinin azaldığı görülmektedir. Bu durum tür değişkenleri deneyleri kapsamında belirlenmiş olan tutulan YAM miktarının artması ile TAK'nın kekteki ağırlıkça miktarının azaldığı sonucunu desteklemektedir. Ancak hem UKİ hem de α parametreleri açısından, söz konusu şekil üzerinden net bir yorum yapılamamaktadır. Şekil 4.16'ya göre ise, TAK miktarına bağlı olarak oluşan kek tabakasının parçacık çapı ve porozitesinin, değişen deneysel şartlara göre önemli düzeyde değişim gösterdiği belirlenmiştir. Proseste TAK miktarının artması, TAK üzerine adsorplanmış YAM miktarını, dolayısıyla da kek tabakasına katılan hem TAK hem de YAM miktarını arttırmaktadır. Ancak Şekil 4.16'daki verilerden hareketle, kek tabakası özelliklerinin değişimi hakkında, deneysel şartlara bağlı olarak net bir sonuca varılamamaktadır. Diğer taraftan, proseste yüksek miktarda TAK kullanılması halinde, hem membranda tutulan katı kütlesinin hem de oluşan kirlenmenin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç, Şekil 4.13'te verilen, proseste yüksek miktarda TAK kullanımı halinde akının daha düşük olması durumu ile de birebir uyum göstermektedir.

4.2.3 Kararsız hal akı değişimleri

YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile nikel gideriminde, proses değişkenleri deneyleri için elde edilmiş akının zamanla değişimleri Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

Şekil 4.17'den görüleceği üzere, değişen deneysel şartlara rağmen, yaklaşık ilk 100 saniye zarfında akının % 40.6-88.6 (ortalama % 67.6)'sı gibi önemli bir kısmı kaybedilmektedir. Bu durumun, özellikle deneylerin ilk aşamalarında membran gözenekleri giriş kısımlarının daralması ya da kapanıyor olmasından ve membrana hemen temas eden yüzeyde oluşan kek tabakası porozitesinin, proses süresi boyunca oluşan kek tabakası geneline göre hem kek tabakasının sıkışması hem de zamanla keke katılan YAM miktarının beslemedeki YAM miktarının azalması dolayısıyla azalıyor olmasına bağlı olarak daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Proseste en yüksek başlangıç akısı $64.384 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{sa}$ ile Deney 5, en yüksek deney sonu akısı $7.101 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{sa}$ ile Deney 12 şartlarında elde edilmiştir. En düşük başlangıç ve deney sonu akıları ise sırasıyla, 13.782 (Deney 7) ve $0.434 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{sa}$ olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki, değişen deneysel şartlara göre 120 dakikalık proses süresi sonunda, bazı deneysel şartlardaki

30 dakika sonundakilerine nazaran daha yüksek akı değerleri söz konusu olabilmektedir. Diğer yandan, proseste, başlangıç ve son akı değerleri açısından, % 77.7-98.8 (ortalama % 92.2) seviyelerinde yüksek akı kayıpları meydana gelebilmektedir.



Şekil 4.17: Proses Değişkenleri Deneyleri İçin Akının Zamanla Değişimleri

4.2.4 Proses performansı ANOVA analizi

Proses değişkenleri tasarım deneylerine ilişkin proses performansı sonuçları, MINITAB 14.0 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen ANOVA analizleri neticesinde değerlendirilmiştir.

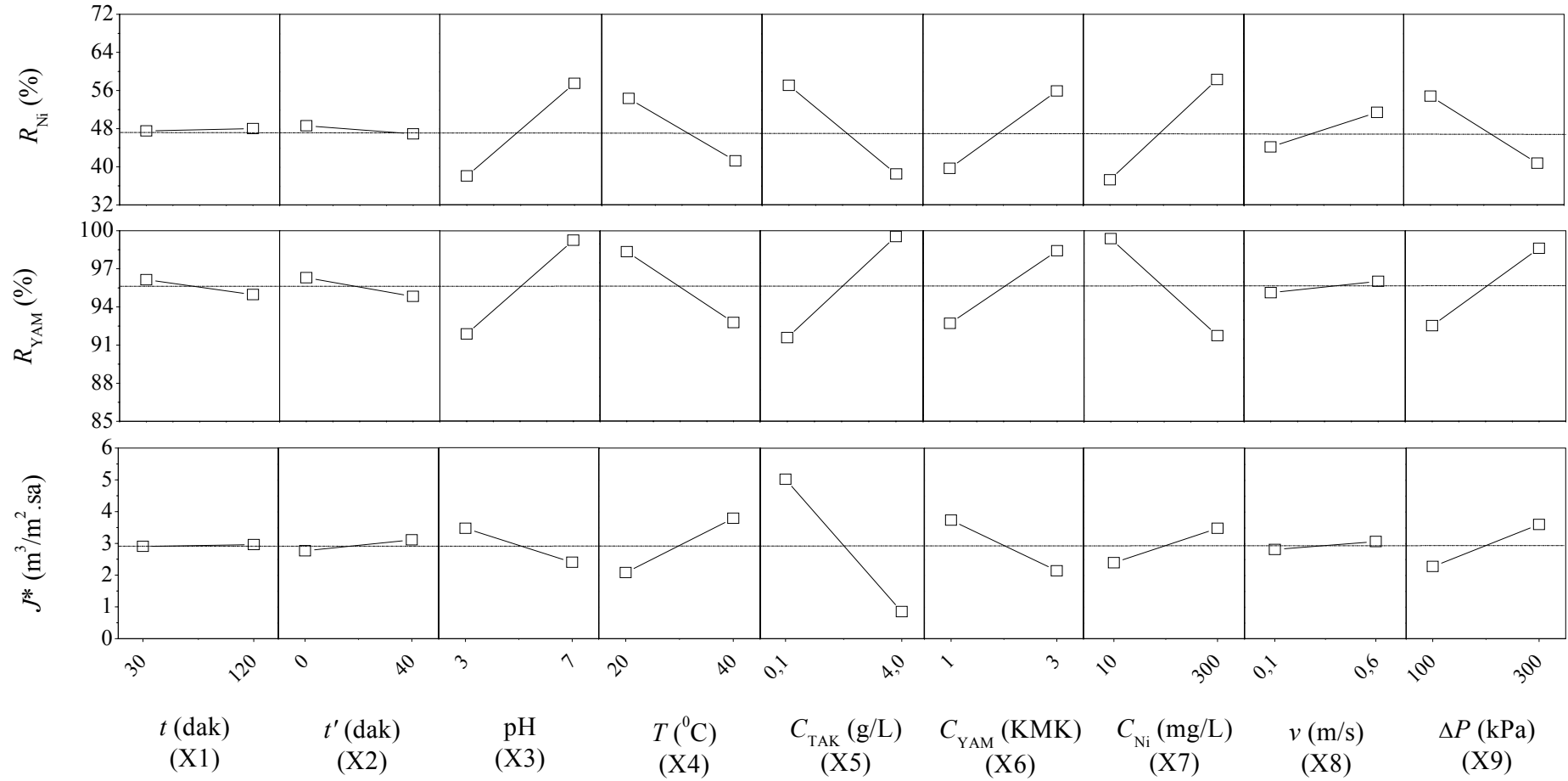
ANOVA analizleri, tekli proses değişkenlerinin yanı sıra harici ikili proses değişkenlerinin de dâhil edildiği Model II esasları çerçevesinde gerçekleştirilmiş; sonuçların değerlendirmesi, tekli ve ikili proses değişkenleri için ayrı ayrı yapılmıştır.

4.2.4.1 Tekli proses değişkenleri seviyelerinin etkileri

ANOVA analizleri neticesinde belirlenmiş olan her bir tekli proses değişkeni seviyesinin proses performansı parametreleri üzerine etkileri, Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

Şekil 4.18’e göre R_{Ni} , R_{YAM} ve J^* parametreleri için ortalama değerler sırasıyla % 47.76, % 95.56 ve $2.933 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{sa}$ olarak belirlenmiştir. Her üç performans parametresi için bu ortalama değerler etrafındaki değişimlerin en az olduğu proses parametreleri, t , t' ve ν olarak tespit edilmiştir. Ortalama değerler etrafındaki azami değişimler ise, R_{Ni} için C_{Ni} ’de % 21.09, pH’da % 19.45 ve C_{TAK} ’da % 18.64; R_{YAM} için C_{TAK} ’da % 7.97, C_{Ni} ’de % 7.63 ve pH’da % 7.39; J^* için C_{TAK} ’da 4.172, T ’de 1.710 ve C_{YAM} ’da $1.596 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{sa}$ olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki, pH, T , C_{TAK} , C_{YAM} , C_{Ni} , ΔP proses değişkenlerinin proses performansı parametreleri üzerine kaydadeğer seviyelerde etkileri bulunmaktadır. Nikel ve YAM giderimleri açısından bu değişkenlerin etkileri birbirlerine yakın seviyelerde gerçekleşmekte iken, akı açısından TAK konsantrasyonunun etkisi diğer 5 proses değişkenine kıyasla çok daha yüksek olarak belirmektedir.

Şekil 4.18’den hareketle, her bir proses performansı parametresi üzerine her bir proses değişkeni seviyesinin farklı etkisi olduğu açıkça görülmektedir. Geri devir süresinin (t') artması ile süzüntü oranları azalırken, akı artmakta; proses süresinin artması (t) ile YAM giderimi azalmakta iken nikel giderimi ve akı artmaktadır. YAM’nin TAK üzerine adsorpsiyonu hızlı gerçekleşen bir proses olup her ne kadar farklı tip izoterm sergilemekte ise de, proses genelde 4 farklı aşamada gerçekleşmektedir. Prosesin 4. aşaması, adsorpsiyon olayının kararlı hale ulaştığı ve verimin değişmediği bölge olmakla birlikte, bu bölgede YAM’lerin adsorpsiyonu beklendiği gibi sabit bir verimde devam etmemekte, bir maksimum yaparak azalmakta ya da kısmen azalma ya da artmalara dayalı salınımlar gösterebilmektedir. Bunun sebebi henüz tam olarak bilinmemektedir (**Paria ve Khilar, 2004**). Bu itibarla, HDSA’nın C9157 türü TAK üzerine geri devir işlemi sırasındaki adsorpsiyonunun, 40 dakikalık geri devir süresi çerçevesinde adsorpsiyonun 4. aşamasına geldiği öngörülmektedir. Bu sebeple geri devir süresinin artması ile hem nikel hem de YAM giderimi çok az seviyelerde bir azalma göstermektedir. Bu durum, YAM’nin 4. aşama adsorpsiyonunda HDSA’nın adsorpsiyonunun kısmen



Şekil 4.18: Tekli Proses Değişkenleri Seviyelerinin Proses Performansı Üzerine Etkileri

azalarak sabit kaldığı ya da sabit bir azalma aralığında salınım yaptığı düşünülmektedir. Geri devir işlemi ile TAK üzerine YAM ve nikel adsorpsiyonun gerçekleştirilmesi dolayısıyla, prosesin çalıştırılması sırasında beslemede geri devir olmaması durumuna göre daha az YAM ve nikel miktarı bulunması dolayısıyla, membran üzerine gelen kirletici yükü azalmakta; bu da, proses süresi sonunda ulaşılan akı değerini arttırıcı etki meydana getirmektedir. Proses süresi ile YAM gideriminin azalmasının, geri devir süresindeki gibi YAM adsorpsiyonun 4. aşamaya gelmesinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. En düşük proses süresinin 30 dakika olması ve 30 dakikadan 120 dakikaya YAM gideriminin azalması, YAM adsorpsiyonunda 4. aşamaya, 30 dakikadan evvel ulaşıldığını ortaya koymaktadır. Proses süresi ile YAM giderimindeki azalmanın sonucu olarak, YAM ile iyonik bağlanmış nikel iyonlarının da besleme çözeltisine geçmesi sebebiyle nikel gideriminin azalması beklense de; hem nikel iyonlarının TAK üzerine doğrudan adsorpsiyonu hem de kek tabakasının da ilave nikel giderimine katılıyor olması dolayısıyla, proses süresi ile YAM giderimi azalmasına karşılık nikel giderimi artmaktadır. Proses süresi sonundaki akının proses süresi ile çok az artması ise, zamanla akının artması olarak değil de akı kaybının dengede bulunması esasına göre yorumlanmıştır. Buna göre, membran üzerindeki kek tabakasının ve konsantrasyon polarizasyon tabakalarının dirençleri sebebiyle akı azalmakta; bu iki direnç akı azalmasında bir denge içerisinde bulunmaktadır. Düşük proses süresi söz konusu olduğunda, aynı şartlarda daha düşük kalınlıkta kek oluşmakla birlikte daha yüksek konsantrasyon polarizasyonu direnci söz konusu olmakta iken; sürenin uzaması ile kek tabakası kalınlığının artmasına dayalı olarak tabaka direnci artmakta, ancak zamanla beslemedeki kirletici yükünün azalmasına bağlı olarak konsantrasyon polarizasyon tabakası direnci azalmaktadır. Sonuçta membrandaki akı kaybı bu iki direnç mekanizmasının bileşke etkisinden kaynaklanmakta, zamanla akının azalma hızı azalmaktadır. Sonuçta prosesin, uygun seviyelerde nikel ve YAM süzüntü oranlarının sağlanması şartıyla, 30 dakika süresince çalıştırılmasının daha yüksek akı eldesi bakımından önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Proses performansı üzerine pH ve sıcaklığın önemli etkileri bulunmaktadır. pH'nın 7'ye artması ile hem nikel hem de YAM giderimleri artmakta, ancak akı değeri azalmaktadır. Tasarım deneyleri süresince TAK'ların çözelti pH'sını 8 civarına yükseltmelerine bağlı olarak besleme çözeltisinin pH'sı artış gösterme eğiliminde

olduğundan, sabit pH değerinde çalışabilmek amacıyla çözelti pH'sı ortama asit ilave edilmek suretiyle sabit tutulmuştur. Ortama verilen H^+ iyonları, bir taraftan TAK üzerine olan doğrudan nikel adsorpsiyonunu azaltmakta; diğer taraftan da YAM'lerin baş gruplarına iyonik bağlanarak hem çözeltideki YAM'lerin KMK seviyesini azaltmakta, hem de YAM'lerin nikeli iyonik bağlama kapasitesini azaltarak TAK üzerine YAM vasıtasıyla dolaylı adsorplanan nikel miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple pH 3 değerinde, 7 değerine kıyasla daha düşük süzüntü oranları elde edilmektedir. H^+ iyonlarının, YAM'lerin baş gruplarına iyonik bağlanarak çözeltideki YAM'lerin KMK seviyesini azaltmaları; düşük pH değerinde, nötr pH değerine kıyasla ortamda daha fazla YAM miselleri bulunmasına ve dolayısıyla membran üzerine gelen YAM kirletici yükünün artmasına sebebiyet vermektedir. Bu da düşük pH'da daha düşük akı görülmesine neden olmaktadır. Sıcaklık arttıkça, hem nikel hem de YAM giderimi azalmakta, akı değeri ise artmaktadır. Sıcaklık ile nikel iyonlarının TAK üzerine doğrudan adsorpsiyonunun arttığı bilinmektedir (**Demirbaş ve diğ., 2002**). Bununla birlikte, sıcaklığın artması ile adsorban yüzeyi üzerine adsorplanan YAM miktarı da artmaktadır (**Paria ve Khilar, 2004**). Ancak, elde edilen sonuçlar ışığında sıcaklığın artması ile süzüntü oranlarının azalıyor olması, her ne kadar TAK üzerine doğrudan nikel adsorpsiyonu artmakta ise de; nikelin TAK üzerine YAM ile dolaylı adsorpsiyonunun yarışmalı adsorpsiyona bağlı olarak azalıyor olmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçtan hareketle, hibrit prodesteki baskın nikel giderim mekanizmasının, YAM ile nikel iyonlarının iyonik bağlanması ve nikel bağlanmış YAM agregalarının TAK üzerine adsorpsiyonu suretiyle nikelin TAK'na dolaylı adsorpsiyonu olduğu tahmin edilmektedir. Literatürde sıcaklık ile akı arasında exponansiyel bir ilişki bulunmakta, sıcaklığın azalması ile suyun viskozitesinin artması veya akışkanlığının azalmasına bağlı olarak membran prodesteki akı değeri azalmaktadır. Bu ilişki, Denklem (4.6)'da gösterilmiştir (**Streeter ve Wiley, 1985**).

$$J_{(20^{\circ}C)} = J_T \times e^{-0.0239 \times (T-20)} \quad (4.6)$$

Denklem (4.6) uyarınca, sıcaklığın azalması ile, proses değişkenleri deneylerinde de görüldüğü üzere akı değeri azalmaktadır. Ancak denkleme göre $40^{\circ}C$ 'daki 1 birimlik akı değerine karşılık $20^{\circ}C$ 'da 0.621 birimlik akı değeri söz konusu olmakta ve 40 ile

20 °C arasındaki akı azalma değeri yaklaşık olarak % 37.9 olmaktadır. Şekil 4.18'e göre elde edilmiş akı değerleri, 40 °C için 3.788 m³/m².sa, 20 °C için ise 2.078 m³/m².sa olup akı azalma değeri, % 45.1 olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklık farkından kaynaklanan akı azalması ile gerçekte elde edilmiş sıcaklık farkı için akı azalma değeri arasındaki fark, % 7.2 olmaktadır. Aradaki bu akı azalma farkının ise, sıcaklığın azalması ile artan süzüntü oranlarına bağlı olarak, membranda daha fazla kirlenme meydana gelmesinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

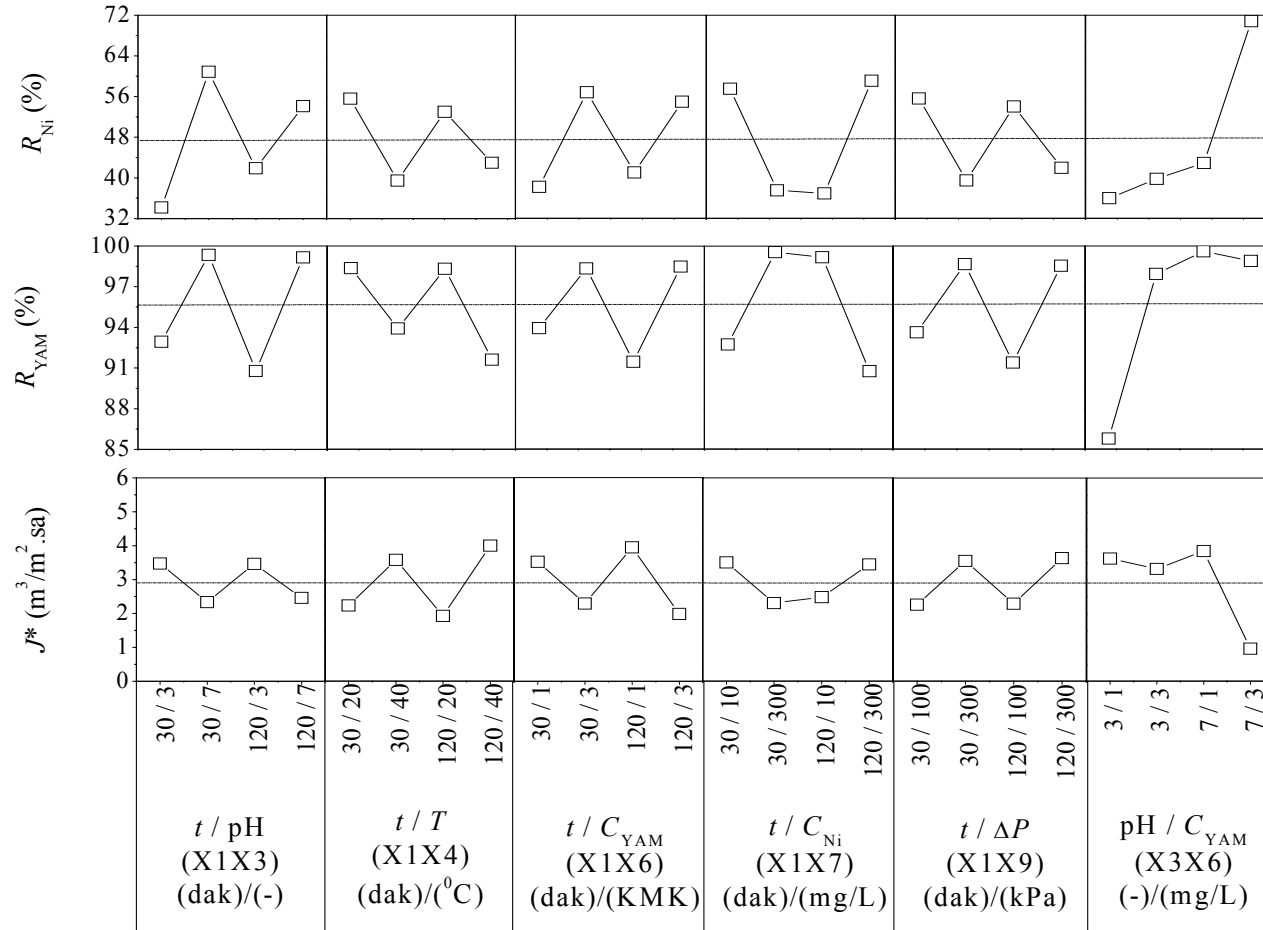
Şekil 4.18'e göre, proses performansı parametreleri için genel olarak en önemli etkiler, besleme çözeltisinin temel özellikleri olan ve hibrit prosesin temelini oluşturan C_{TAK} , C_{YAM} , C_{Ni} değişkenleri itibariyle söz konusu olmaktadır. Ancak, bu değişkenlerin her birine ait seviyeler için, süzüntü oranları ve akı açısından farklı değişimler söz konusu olmaktadır. Proseste, çalışılan şartlar altında nikel giderimi, YAM ve nikel konsantrasyonlarının artması ile, ortamda bulunan nikel iyonlarının daha fazla miktarda YAM ile iyonik olarak bağlanabilmesine bağlı olarak artmaktadır. Bununla birlikte YAM giderimi, TAK miktarı ve YAM konsantrasyonu ile TAK üzerine adsorplanan YAM miktarının artması dolayısıyla artmaktadır. Ancak, TAK miktarının artması ile nikel gideriminin azalması ilginç bir durum ortaya koymaktadır. TAK miktarının artması ile hem nikel hem YAM'nin TAK'la birebir adsorpsiyonunun artması beklense de, YAM ve nikelin besleme çözeltisinde bir arada bulunuyor olmaları, yarışmalı adsorpsiyon sebebiyle bu beklentiyi açığa çıkarmamıştır. YAM'nin TAK üzerine adsorpsiyonu, iyon değiştirme, iyonik bağlanma mekanizmalarının yanı sıra TAK ve YAM'nin negatif yüklü olmaları dolayısıyla baskın olarak hidrofobik bağlanma ile meydana gelmektedir (**Basar ve diğ., 2006**). Nikel bağlamış YAM misellerinin TAK üzerine adsorpsiyonuna kıyasla daha uzun zaman gerektiren nikel iyonlarının TAK üzerine doğrudan adsorpsiyonu, beslemede TAK miktarının artmasına bağlı olarak daha etkili olarak gerçekleşmektedir. YAM agregaları ve nikel iyonlarının TAK üzerine ayrı ayrı doğrudan adsorpsiyonlarındaki artışa rağmen, TAK miktarının artması ile beslemede daha az YAM ve dolayısıyla da YAM ile iyonik bağlanmış nikel bulunmaktadır. Bu da, artan YAM giderimine bağlı olarak beslemede daha az nikel bağlamış YAM agregalarının bulunması sebebiyle, nikel gideriminin azalması sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Bununla birlikte, TAK miktarının artması ile nikel giderimindeki azalmanın bir diğer sebebi olarak da, membran gözenekleri içerisinde tutulan nikel

bağlamamış YAM agregalarının azalmasına bağlı olarak bu YAM agregalarının bağlanan nikel miktarın azalması olduğu düşünülmektedir. Nikel konsantrasyonunun artması ile YAM gideriminin azalması, nikelin doğrudan adsorpsiyonunun daha etkin bir hale gelmesi olarak yorumlanmaktadır. Proses süresi sonundaki akı, TAK ve YAM miktarlarının artmasıyla azalmakta iken, nikel konsantrasyonunun artması ile artmaktadır. Proseste TAK ve YAM miktarlarının artması, membrane üzerine gelen kirlenici yükünü arttırmakta, membranda oluşan daha fazla kirlenmenin sonucu olarak da akı azalmaktadır. Nikel konsantrasyonu ile akıdaki artış ise, YAM giderimindeki azalmaya bağlı olarak membranda YAM itibarıyla oluşan kirlilik yükünün azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, Şekil 4.18'e göre ortalama değerler etrafındaki azami değişimler olarak J^* için verilmiş değişkenler ve değerleriyle de uyumlu olarak, TAK'un yanı sıra YAM miktarının da akı azalmasında önemli seviyede etkisi olduğu sonucunu desteklemektedir.

Prosesin performansı, çapraz akış hızından önemli düzeyde etkilenmemekte iken, membran geçiş basıncı proseste önemli bir değişken olarak görülmektedir. Çapraz akış hızı arttıkça hem süzüntü oranları hem de akıda kısmen bir artış görülmekte, çapraz akış hızından en çok etkilenen parametre nikel giderimi olmaktadır. Bu sebeple nikelin TAK üzerine doğrudan adsorpsiyonun çapraz akış hızı ile kısmen arttığı düşünülmektedir. Ancak nikel giderimi, membran geçiş basıncının artması ile azalmaktadır. Basıncın artması ile artan YAM giderimine bağlı olarak TAK üzerinde daha fazla miktarda YAM agregaları adsorplanmasına rağmen, akının basınçla artması sebebiyle kek tabakasına daha fazla miktarda YAM katılımının söz konusu olmadığı anlaşılmaktadır. Bu durum, yüksek basınçlarda membranda YAM agregalarının değil de, esasen TAK parçacıklarının tutunduğunu açığa çıkarmaktadır. Bu sebeple de artan basınç değeri ile YAM giderimi artmasına rağmen, proseste akı değeri keke katılan YAM miktarının azalmasına bağlı olarak artmaktadır.

4.2.4.2 İkili proses değişkenleri seviyelerinin etkileri

İkili proses değişkenleri seviyelerinin proses performans üzerine etkileri Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Şekil 4.19'daki X1X3, X1X4, X1X6, X1X7 ve X1X9 değişkenleri, ilgili değişkenlerin proses süresi ile olan değişimlerini; X3X6 parametresi ise YAM konsantrasyonunun pH ile olan etkileşimini ifade etmektedir.



Şekil 4.19: İkili Proses Değişkenleri Seviyelerinin Proses Performansı Üzerine Etkileri

Şekil 4.19'a göre, proses parametrelerinin her biri için ortalama değerler etrafındaki değişimler kaydadeğer ve farklı seviyelerde olup, ikili değişkenlerin farklı seviyeleri için farklı proses performansları söz konusu olmaktadır.

Proseste zamanla pH'nın artması (X1X3) bazında, hem zaman hem de pH artışı, t/pH ikilisi için 120/7 durumu hariç, nikel giderimini arttırmaktadır. Proses süresinin artması ile daha yüksek nikel giderimi veren 7 pH'da, 3 pH'ya kıyasla daha yüksek nikel giderimi elde edilememektedir. Bu durum, YAM adsorpsiyonunun proseste hızlı gerçekleşen bir proses olması, 120 dakika süresinde prosesin sonlarına doğru ortama pH ayarlaması için verilen H^+ iyonlarının doğrudan nikel adsorpsiyonunu, yarışmalı adsorpsiyon sebebiyle azaltmasından kaynaklandığı öngörülmektedir. YAM giderimi pH ile artarken, zamana göre 3 pH'da daha çok olmak üzere azalmaktadır. Bu durum, bir yandan H^+ iyonlarının YAM agregaları ile iyonik bağlandığını göstermekte, diğer yandan da ortamdaki H^+ iyonlarının nikelin yanı sıra YAM adsorpsiyonunu da azalttığı sonucunu ortaya koymaktadır. pH 7'deki YAM gideriminin, proses süresi ile çok değişmiyor olması da, hem bu durumu desteklemekte, hem de YAM adsorpsiyonunun 30 dakikadan kısa zamanda gerçekleşebildiğini açığa kavuşturmaktadır. Akı ise pH'nın artması ile azalmakta, proses süresinin etkisine bağlı olarak farklı t/pH ikilisi değerlerinde yaklaşık aynı değerlerde olmaktadır. Akının proses süresi ile hemen hemen değişmiyor olması, esasen 30 ve 120. dakikalardaki akı değerlerinin aynı olmasını değil de, akı azalma hızının 30. dakikadan sonra pek değişmiyor olduğunu ifade etmektedir. Aksi taktirde 30 ve 120. dakikalardaki akıların aynı olması ne teoride ne de pratikte beklenemez. Bu sonuca göre ise, prosesin 30 dakika gibi kısa bir sürede kararlı hale geldiği kabul edilebilir. Proses süresi ile artan pH'nın akıyı azaltması ise, ortamda H^+ iyonları mevcudiyetinin YAM'nin KMK'nu düşürmesi ve dolayısıyla da proses süresinin artması ile ortamda daha çok YAM agregaları bulunmasından ileri gelmektedir. Proses süresi boyunca, yüksek pH değerine kıyasla düşük pH değerinde membran üzerine gelen YAM kirletici yükünü arttıran bu duruma karşın, nötr pH değerinde artan YAM giderimi sebebiyle akıda azalma görülmektedir.

Zamanla sıcaklık değişimi (X1X4) bazında, sıcaklığın artması ile nikel ve YAM süzüntü oranlarının azalması; nikel ve YAM'nin TAK üzerine yarışmalı adsorpsiyonları dolayısıyla nikelin TAK üzerine dolaylı adsorpsiyonunun azalıyor

olmasından ileri gelmektedir. Ancak, proses süresi ile olan nikel ve YAM süzöntü oranları değişimlerinde farklılıklar göze çarpmaktadır. Düşük sıcaklıkta proses süresi ile nikel giderimi azalırken, yüksek sıcaklıkta artmaktadır. YAM giderimi ise, proses süresi ile 20 °C'de pek değişmemekle birlikte 40 °C'da azalmaktadır. Bu sonuçlar göstermektedir ki, 20 °C'da 30 dakikalık proses süresi YAM'lerin adsorpsiyonu için yeterli olmakta; 40 °C'da ise proses süresi artmasına rağmen, YAM adsorpsiyonun 4. aşamasında olması dolayısıyla daha düşük süzöntü oranı değeri gözlenebilmektedir. Sıcaklığın artması ile nikel gideriminin arttığı bilinmesine karşılık, proses süresi ile 20 °C'da nikel gideriminin kısmen azalması, YAM adsorpsiyonunun 30 dakikadan da önce 4. aşama adsorpsiyon evresine geçtiğini ortaya koymaktadır. Buna göre desorbe olan YAM agregalarına bağlı olarak çözeltideki nikel miktarı artmaktadır. YAM gideriminin bu şartlarda değişmiyor olması ise desorbe olan YAM agregalarının yerine nikel bağlamamış veya H^+ iyonu bağlamış YAM agregalarının TAK üzerine adsorplandığını ortaya koymaktadır. Zamanla 40 °C'daki nikel gideriminin artması ise, ortamda nikel ile yarışacak H^+ iyonları bulunmuyor olmasına bağlı olarak, YAM giderimdeki azalmaya rağmen, nikel iyonlarının TAK üzerine doğrudan adsorpsiyonunun artması suretiyle meydana geldiği sonucunu ifade etmektedir. Akı parametresi, sıcaklıkla artmakta; proses süresi ile 20 °C'da kısmen azalmakta, 40 °C'da ise artmaktadır. Sıcaklığın artması suyun viskozitesini azaltmakta, bu da akışkanlığı arttırarak akıyı arttırmaktadır. Bununla beraber sıcaklık artışı ile membrandaki kirlenmenin kısmen azaldığı tekli proses değişkenlerine ait sonuçlardan bilinmektedir. Proses süresi ile 20 °C'daki kısmen azalma, YAM gideriminin kısmen aynı kalmasına rağmen nikel gideriminin azalmasından kaynaklanmaktadır. Her ne kadar YAM'nin desorbsiyonu ile çözeltiye geçen nikelin akıyı azaltma üzerine pek bir etkisinin olacağı düşünülmekte ise de, proses süresi ile 20 °C'daki akıdaki kısmen azalmanın, desorbe olan YAM agregalarının yerine nikel bağlamamış veya H^+ iyonu bağlamış YAM agregalarının daha fazla miktarda TAK üzerine adsorplanmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Sonuçta membrandaki kirlenmenin artmasına bağlı olarak daha çok akı kaybının meydana geldiği söylenebilir. Proses süresi ile 40 °C'da, 20 °C'ye nazaran tam ters bir olayın görülmüş olması ise kirlenmenin daha az olması dolayısıyla akının daha yüksek elde edilmesinin doğal bir sonucu olmaktadır.

Zamanla YAM konsantrasyonu değişimi (X1X6) bazında, YAM konsantrasyonunun artması ile nikelin artan YAM agregası sayısında daha çok sayıda iyonik bağlanmış YAM agregaları oluşturması, bu agregaların da TAK üzerine adsorpsiyonu, nikel giderimini arttırmaktadır. YAM gideriminin artan YAM konsantrasyonu ile artması, membran ve kek tabakası ile olan YAM gideriminin daha etkin olarak gerçekleşmesinden ileri gelmektedir. YAM'ler KMK'nun üzerinde artan miktarları çerçevesinde çözeltide, hem daha çok sayıda hem de daha büyük yapıda agregalar oluşturabilmektedirler. Her ne kadar 3 KMK değerinde 1 KMK değerine nazaran daha yüksek nikel giderimi elde edilmiş ise de, proses süresinin artması ile 1 KMK'da nikel giderimi artmakta ama 3 KMK seviyesinde kısmen azalmaktadır. YAM giderimi açısından ise, proses süresi ile 1 KMK'daki proses verimi dūřerken 3 KMK'da kısmen artmakta, nikel gideriminin tersi bir durum görülmektedir. 3 KMK seviyesine göre 1 KMK YAM konsantrasyonu değerinde, proses süresi ile YAM gideriminin azalması, proseste nikelin doğrudan adsorpsiyonunun daha etkili hale gelmesi olarak yorumlanmaktadır. Bu durum aynı zamanda, nikel gideriminde de artışa sebep olmaktadır. Sonuçta daha az YAM giderimi sebebiyle membranda daha yüksek akı değeri elde edilmektedir. Bununla beraber 3 KMK seviyesinde, çözeltide artan YAM agregaları sayısına bağlı olarak proses süresi ile YAM giderimi artmakta, ancak nikel giderimi azalmaktadır. Bu durum, TAK miktarının etkisinde karşılaşılan durumun aynısı gibi gözükmekle birlikte farklı olaylardan kaynaklanan bir durum söz konusudur. Buradaki durumun, proseste YAM adsorpsiyonunun 30 dakikayı bulabilen kısa srelerde olduğunu biliyor olmamızdan hareketle, adsorpsiyonun 4. aşamasına geçilmiş olmasından kaynaklandığı dūřnlmektedir. Buna göre, 30 ile 120 dakika proses süresi değerleri arasında adsorplanmış YAM agregaları TAK üzerinden çözeltiye dūřk değerlerde de olsa desorbe olmaktadır. 3 KMK'daki YAM gideriminin proses süresi ile kısmen çok az artmasından ve nikel gideriminin de azalmasından anlaşılmaktadır ki, desorbe olan YAM agregaları nikel bağlamış ağırlıklı olmaktadır. Proseste zaten yüksek YAM giderimi sağlanmış olduğundan ve proses süresinin sonlarına doğru özeltide KMK'nun altında monomer formunda YAM'lar bulunduğundan, bu monomerler ile nikelin bağlanması çok daha zayıf veya az miktarlarda gerçekleşmekte, dolayısıyla YAM'den desorbsiyonla olan çözeltiye geçiş kadar özeltiden TAK zerine dolaylı nikel adsorpsiyonu sağlanamamaktadır. Sonuçta, yüksek YAM konsantrasyonu

seviyesinde daha çok YAM giderimi dolayısıyla artan YAM kirletici yükü, membranda daha düşük akı değeri görülmesine sebep olmaktadır.

Zamanla nikel konsantrasyonu değişimi (X1X7) bazında, nikel konsantrasyonunun artması ile nikelin doğrudan adsorpsiyonu daha etkin bir hale gelmekte, YAM giderimi azalırken nikel giderimi artmaktadır. Proses süresi ile olan 10 ve 300 mg/L'lik nikel konsantrasyonlarındaki nikel ve YAM giderimleri için birbiriyle zıt yönlü değişimler dikkat çekmektedir. 10 mg/L seviyesinde, proses süresi ile nikel giderimi azalmakta iken, 300 mg/L seviyesinde artmaktadır. YAM giderimleri için ise tam tersi bir durum söz konusu olmak üzere, 10 mg/L seviyesinde proses süresi ile artış, 300 mg/L seviyesinde azalma olduğu görülmektedir. 10 mg/L seviyesinde, proste zamanla artan YAM giderimine bağlı olarak nikel gideriminin azalması, yukarıda X1X6 ikili parametresi ile ilgili kısımda da belirtildiği üzere, adsorpsiyonun 4. aşamasına geçilmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre, adsorplanmış YAM agregaları TAK üzerinden çözeltiye desorbe olmakta, proste elde edilmiş yüksek YAM giderimi sebebiyle proses süresinin sonlarına doğru çözeltide sadece YAM monomerlerinin bulunmakta, bu monomerler ile nikel iyonları çok daha az miktarlarda iyonik bağlanabilmekte, sonuçta YAM'den desorpsiyonla olan çözeltiye geçiş kadar çözeltiden TAK üzerine dolaylı nikel adsorpsiyonu sağlanamamaktadır. 300 mg/L seviyesindeki YAM ve nikel giderimlerindeki değişim ise, nikelin TAK üzerine doğrudan adsorpsiyonunun, YAM ile olan dolaylı adsorpsiyonuna kıyasla ne derece baskın hale geldiğinin bir göstergesi olmaktadır. YAM giderimi, TAK üzerine artan doğrudan nikel adsorpsiyonuna bağlı olarak azalmakta, bu da nikel giderimini arttırmaktadır. Ancak burada dikkat edilecek bir nokta bulunmaktadır. 10 ve 300 mg/L'lik nikel konsantrasyonları için aslında farklı giderim mekanizmaları söz konusu değildir. Nikel ve YAM süzüntü oranları için giderim mekanizmalarının nikel konsantrasyonuna göre değişimi, esasen TAK/YAM/Ni oranlamasından kaynaklanmaktadır. Bir başka deyişle, TAK/YAM/Ni oranına göre, aynı çalışma şartlarında, sadece farklı oranlar kullanılması etkili mekanizmaları değiştirmekte; birim giderilecek nikel miktarı için beslemedeki nikel konsantrasyonları farklı dahi olsa, bu konsantrasyonları karşılayacak şekliyle aynı oranlarda TAK/YAM kullanılacak olması aynı mekanizmalarla ve aynı düzeylerde giderim elde edilmesine imkan sağlayacaktır. Akı itibariyle, proses süresi ile 10 mg/L değerinde azalmakta

iken 300 mg/L değerinde artmaktadır. Membran proseslerde artna zaman ile akının azaldığı bilinmektedir. Ancak buradaki değişimler tam olarak bu durumu ifade etmemektedir. 10 mg/L seviyesinde akının azalması, artan YAM giderimi sebebiyle keke daha fazla miktarda YAM katılımı sebebiyle olduğu anlaşılmaktadır. 300 mg/L seviyesinde zamanla akıdaki artış ise esasen, azalan YAM giderimi sebebiyle keke katılan YAM miktarının azalmasından ileri gelmektedir. Sonuçta proses süresi ile 10 ve 300 mg/L’lik nikel konsantrasyonu seviyelerindeki akı değerleri göstermektedir ki, akının zamanla değişimi, esas itibariyle nikel konsantrasyonundan daha çok, nikel konsantrasyonuna göre giderilen YAM miktarı veya TAK’la değişen yarışmalı adsorpsiyon mekanizmalarına bağlı olarak değişmektedir.

Zamanla membran geçiş basıncı değişimi (X1X9) bazında, basıncın artması ile nikel giderimi azalmakta, artan YAM giderimine bağlı olarak ise aynı oranda keke katılım olmaması dolayısıyla akı değeri azalma yerine artış göstermektedir. Düşük basınç değerinde, proses süresinin artması ile, YAM ve nikelin TAK üzerine adsorpsiyonunun azalmasına bağlı olarak nikel ve YAM giderimleri azalmakta; YAM agregalarının keke doğrudan ve dolaylı katılımlarının azalmasına bağlı olarak da akı artmaktadır. Yüksek basınç değerinde ise, proses süresinin artması ile, YAM giderimi aynı kalmasına rağmen nikelin TAK üzerine doğrudan adsorpsiyonunun artmasına bağlı olarak nikel giderimi artmaktadır. Akı değeri ise, düşük basınç değerinde olduğu gibi, YAM gideriminden bağımsız olarak keke katılan YAM miktarının azalıyor olması sebebiyle artmaktadır.

pH ile YAM konsantrasyonunun değişimi (X3X6) bazında ise, Şekil 4.18’e göre hem pH hem de YAM konsantrasyonunun proses performansı parametreleri üzerine etkilerinin, benzer şekilde olduğu görölmektedir. Bu durum, H^+ iyonları ile YAM agregalarının birbirleriyle etkileşerek proses mekanizmalarını etkilediğini ortaya koymaktadır. Düşük YAM konsantrasyonu seviyesinde, artan pH ile hem nikel hem de YAM giderimlerinin arttığı görölmektedir. Artan YAM konsantrasyonuna bağlı olarak ise, YAM agregaları ile bağlanan ve dolayısıyla da TAK üzerine adsorplanan nikel miktarının artması sebebiyle nikel giderimi artmaktadır. Ancak YAM giderimi, artan YAM konsantrasyonu ile, H^+ iyonlarının daha çok YAM agregalarının oluşmasına sebebiyet vermesi dolayısıyla TAK üzerine adsorplanan YAM miktarının artması sebebiyle 3 pH değerinde artmaktadır. 3 pH değerinde artan YAM

konsantrasyonu ile, YAM gideriminde önemli seviye artış meydana gelmesine rağmen aynı seviyede nikel giderimi elde edilememiş olması, H^+ iyonlarının TAK üzerine olan doğrudan nikel adsorpsiyonunu azaltmasından ileri gelmektedir. 7 pH değerinde ise, artan YAM konsantrasyonu ile, YAM gideriminin azalması; çözeltide artan YAM miktarına rağmen, ortamda H^+ iyonlarının olmaması sebebiyle nikelin TAK üzerine doğrudan adsorpsiyonunun artmasına bağlı olarak, adsorplanan YAM miktarın azaldığının bir göstergesi olmaktadır. Buna karşılık nikel giderimindeki önemli seviyedeki artış ise, özellikle doğrudan nikel adsorpsiyonundan değil de; ortamda H^+ iyonlarının olmaması dolayısıyla sadece nikel iyonlarının YAM agregaları ile etkileşmesi ve TAK üzerine YAM ile dolaylı nikel adsorpsiyonunun önemli seviyede artmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Artan YAM konsantrasyonu ile akı azalmakla birlikte; düşük YAM konsantrasyonunda, 3 pH değerine kıyasla 7 pH değerinde, artan YAM giderimine rağmen keke katılan YAM miktarının azalmasına bağlı olarak daha yüksek akı değeri görülmektedir. Yüksek YAM konsantrasyonunda ise, bunun tersi olarak, 7 pH değerine kıyasla 3 pH değerinde, azalan YAM giderimine rağmen keke katılan YAM miktarının artmasına bağlı olarak daha yüksek akı değeri görülmektedir. Bu sonuçlar, H^+ iyonlarının YAM agregaları ile etkileşerek, süzüntü oranlarının yanı sıra oluşan kek tabakasının özelliklerini önemli derecede değiştirdiğini, bu itibarla da proses performansını önemli düzeyde etkileyebildiğini açıkça göstermektedir.

4.2.4.3 ANOVA analizi

Proses değişkenlerinin hibrit membran prosesi performansı üzerine rölatif etkileri birbirleriyle kıyaslamalı olarak ANOVA analizi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. ANOVA sonuçları, R_{Ni} , R_{YAM} ve J^* için sırasıyla, Tablo 4.16, 4.17 ve 4.18’de gösterilmiştir.

Tablo 4.16, 4.17 ve 4.18’den görüleceği üzere, hem süzüntü oranları hem de akı için P değeri, her bir değişkenin 1 serbestlik derecesi ve deneysel hatanın 2 serbestlik derecesi için, % 95 ve % 99 güven aralıklarında sırasıyla 18.513 ve 98.503’tür. Proses değişkenleri için belirlenmiş F değerleri P değerleri ile kıyaslandığında, her bir proses performansı parametresi için proses değişkenlerinin farklı önem düzeylerine sahip oldukları görülmektedir. Tablo 4.16’ya göre, % 95 güven aralığında ANOVA analizlerine dahil olan tüm değişkenlerin nikel süzüntü oranı

üzerine etkisi önemli iken, % 99 güven aralığında sadece X1 (t) değişkeninin etkisi önemsiz olmaktadır.

Tablo 4.16: Proses Değişkenlerinde Nikel Süzüntü Oranı İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	Saf Toplam	Rölatif Etki	P Değeri
X1	0.8978	1 ^a	0.8978	28.365	0.87	0.01	18.513 ^b
X2	11.6452	1 ^a	11.6452	367.935	11.61	0.14	98.503 ^c
X3	1513.4045	1	1513.4045	47816.888	1513.37	18.14	
X4	685.5233	1	685.5233	21659.504	685.49	8.22	
X5	1389.6120	1	1389.6120	43905.593	1389.58	16.65	
X6	1059.0143	1	1059.0143	33460.168	1058.98	12.69	
X7	1778.9415	1	1778.9415	56206.683	1778.91	21.32	
X8	210.6127	1	210.6127	6654.428	210.58	2.52	
X9	794.5352	1	794.5352	25103.796	794.50	9.52	
X1X3	209.0193	1	209.0193	6604.086	208.99	2.50	
X1X4	37.1795	1	37.1795	1174.708	37.15	0.45	
X1X6	22.1606	1	22.1606	700.176	22.13	0.27	
X1X7	4.6981	1 ^a	4.6981	148.438	4.67	0.06	
X1X9	16.2611	1	16.2611	513.777	16.23	0.19	
X3X6	609.9665	1	609.9665	19272.243	609.93	7.31	
Deneysel hata	0.0633	2 ^a	0.0317	1		0.01	
Uyumsuzluk	-0.0633	1 ^a	-0.0633	-2	-0.09	-0.001	
Toplam	8343.4713	15 ^a				100.00	

^a ANOVA hesabı için toplamda 15 serbestlik derecesini oluşturabilmek amacıyla, en az rölatif etkiye sahip 3 değişken izafeten dikkate alınmayarak fazladan 3 serbestlik derecesi oluşturulmuş; bu serbestlik derecesi miktarının, 2'si deneysel hataya 1'i de uyumsuzluğa ilave edilerek hesaplar yapılmıştır.

^b $F_{0.05 (1-2)}$.

^c $F_{0.01 (1-2)}$.

Tablo 4.17'ye göre, % 95 güven aralığında, tekli değişkenler olarak X2 (t'), X3 (pH), X4 (T), X5 (C_{TAK}), X6 (C_{YAM}), X7 (C_{Ni}) ve X9 (ΔP); ikili değişkenler olarak da X1X6 (t/C_{YAM}) ve X3X6 (pH/ C_{YAM})'nın; % 99 güven aralığında ise, tekli değişkenler olarak X3 (pH), X4 (T), X5 (C_{TAK}), X6 (C_{YAM}), X7 (C_{Ni}) ve X9 (ΔP); ikili değişken olarak da X3X6 (pH/ C_{YAM})'nın YAM süzüntü oranı üzerine etkisinin önemli olduğu görülmektedir.

Tablo 4.17: Proses Değişkenlerinde YAM Süzüntü Oranı İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	<i>F</i> Değeri	Saf Toplam	Rötalif Etki	<i>P</i> Değeri
X1	5.5343	1	5.5343	17.2946	5.21	0.40	18.513 ^b
X2	8.7173	1	8.7173	27.2414	8.40	0.64	98.503 ^c
X3	218.5223	1	218.5223	682.8822	218.20	16.59	
X4	124.3783	1	124.3783	388.6821	124.06	9.43	
X5	254.1633	1	254.1633	794.2603	253.84	19.30	
X6	130.9308	1	130.9308	409.1588	130.61	9.93	
X7	232.6388	1	232.6388	726.9961	232.32	17.67	
X8	3.2131	1 ^a	3.2131	10.0408	2.89	0.22	
X9	148.6571	1	148.6571	464.5533	148.34	11.28	
X1X3	3.8514	1 ^a	3.8514	12.0356	3.53	0.27	
X1X4	5.0738	1	5.0738	15.8555	4.75	0.36	
X1X6	6.8252	1	6.8252	21.3286	6.51	0.49	
X1X7	2.5680	1 ^a	2.5680	8.0250	2.25	0.17	
X1X9	4.4627	1	4.4627	13.9458	4.14	0.32	
X3X6	165.4439	1	165.4439	517.0122	165.12	12.56	
Deneysel hata	0.6400	2 ^a	0.3200	1		0.37	
Uyumsuzluk	-0.6400	1 ^a	-0.6400	-2.000012	-0.96	-0.07	
Toplam	1314.9799	15 ^a				100.00	

^{a, b, c} Bakınız Tablo 4.16.

Tablo 4.18'e göre ise , % 95 güven aralığında, tekli değişkenler olarak X3 (pH), X4 (*T*), X5 (*C*_{TAK}), X6 (*C*_{YAM}), X7 (*C*_{Ni}) ve X9 (ΔP); ikili değişkenler olarak da X1X4 (*t/T*), X1X6 (*t/C*_{YAM}) ve X3X6 (pH/*C*_{YAM})'nın; % 99 güven aralığında da, tekli değişkenler olarak % 95 güven aralığındaki tekli değişkenler ile sadece X3X6 (pH/*C*_{YAM}) ikili değişkeninin proses süresi sonundaki akı üzerine önemli düzeyde etki sahibi olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar göstermektedir ki, nikel giderimi proste daha çok sayıda değişkenden etkilenmektedir. YAM giderimi ve akı için ise, asgari olarak aynı değişkenler önemli etkiye sahip bulunmaktadır. Bu durum, akıdaki azalmasının, keke doğrudan ve dolaylı katılan YAM agregaları ile birebir ilişkili olduğu sonucunu ifade etmektedir. Buna göre, söz konusu hibrit membran proste, daha düşük değerde YAM kullanımının, arzu edilir seviyede nikel giderimi sağlanabilmesi durumunda, aynı zamanda daha az miktarda TAK kullanımını da

beraberinde getireceğinden, daha yüksek akı elde edilebilmesine imkân sağlayacağı anlaşılmaktadır.

Tablo 4.18: Proses Değişkenlerinde Akı İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	<i>F</i> Değeri	Saf Toplam	Rölatif Etki	<i>P</i> Değeri
X1	0.0132	1 ^a	0.0132	0.482	-0.01	-0.01 ^d	18.513 ^b
X2	0.4706	1	0.4706	17.168	0.44	0.38	98.503 ^c
X3	4.5689	1	4.5689	166.680	4.54	3.91	
X4	11.6998	1	11.6998	426.827	11.67	10.04	
X5	69.6223	1	69.6223	2539.926	69.59	59.85	
X6	10.1921	1	10.1921	371.821	10.16	8.74	
X7	4.6937	1	4.6937	171.234	4.67	4.01	
X8	0.2500	1	0.2500	9.120	0.22	0.19	
X9	6.9696	1	6.9696	254.261	6.94	5.97	
X1X3	0.0181	1 ^a	0.0181	0.660	-0.01	-0.01 ^d	
X1X4	0.5235	1	0.5235	19.096	0.50	0.43	
X1X6	0.5366	1	0.5366	19.574	0.51	0.44	
X1X7	0.0531	1	0.0531	1.938	0.03	0.02	
X1X9	0.0023	1 ^a	0.0023	0.084	-0.03	-0.02 ^d	
X3X6	6.6616	1	6.6616	243.024	6.63	5.71	
Deneysel hata	0.0548	2 ^a	0.0274	1		0.42	
Uyumsuzluk	-0.0548	1 ^a	-0.0548	-2.000	-0.08	-0.07	
Toplam	116.2754	15 ^a				100.00	

^{a, b, c} Bakınız Tablo 4.16.

^d Negatif rölatif etki değerleri sıfır (0) olarak kabul edilmiş ve deneysel hatanın rölatif etki değerine dahil edilmiştir.

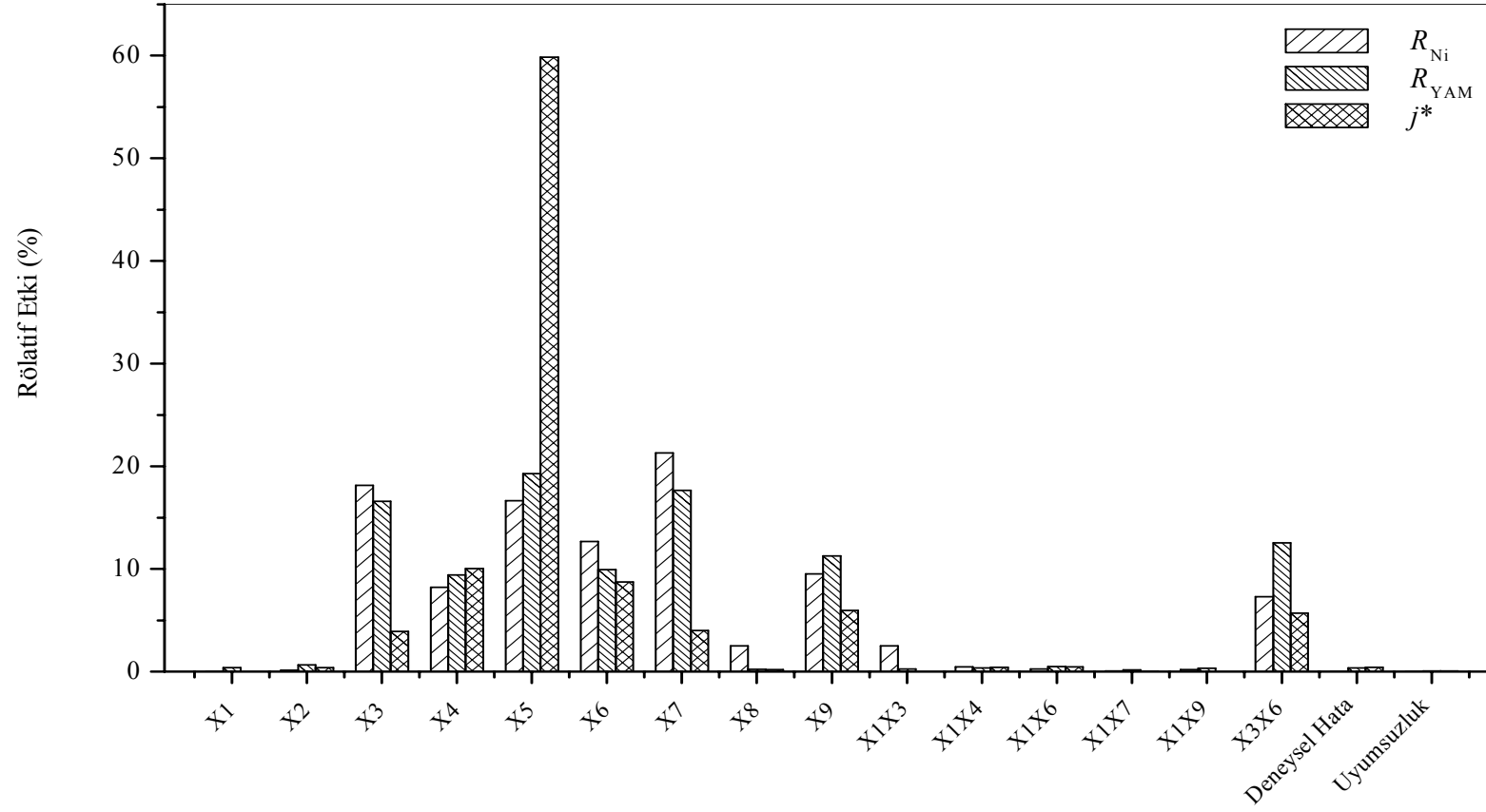
Tablo 4.16, 4.17 ve 4.18’de verilen ANOVA sonuçları, Şekil 4.18 ve 4.19’da sırasıyla tekli ve ikili proses değişkenleri için verilen değişken seviyeleri etkileri sonuçlarının doğruluk düzeylerinin kontrol edilmesinde kullanılmaktadır. Söz konusu tablo ve şekillerdeki, her bir proses değişkeni için tekli ve ikili değişkenler için verilen sonuçlar birbirleriyle ayrı ayrı kıyaslanarak yorumlandıklarında; her bir performans parametresi için verilen ANOVA sonuçlarının, Şekil 4.18 ve 4.19’da tekli ve ikili proses değişkenleri için verilen sonuçlarla proses performansı açısından uyum sağladığı; proses değişkenleri seviyelerinin performans üzerine etkilerinin aynı

düzeyde oldukları görülmektedir. Dolayısıyla, ANOVA sonuçlarından hareketle, değişkenlerin proses performansı üzerine etkileri bakımından ilave bir düzeltme ya da yoruma gerek bulunmamaktadır.

Gerçekleştirilen ANOVA analizleri neticesinde, Tablo 4.16, 4.17 ve 4.18’de verilen rölatif etki değerlerinden hareketle, proses değişkenlerinin proses performansı üzerine rölatif etkileri Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekilde ANOVA uyumsuzluk (V) değerleri, sonuçların beraberce değerlendirilebilmesi amacıyla mutlak değer cinsinden gösterilmiştir.

Şekil 4.20’ye göre, nikel giderimi üzerine C_{Ni} (X7), pH (X3), C_{TAK} (X5), C_{YAM} (X6), ΔP (X9), T (X4) ve pH/ C_{YAM} (X3X6) değişkenleri olmak üzere toplam 7 değişkenin rölatif etkileri dikkat çekici seviyelerde olduğu görülmektedir. Bu 7 değişken için nikel giderimi üzerine rölatif etki değerleri sırasıyla, % 21.32, 18.14, 16.65, 12.69, 9.52, 8.22 ve 7.31’dir. Bu değişkenler haricinde ν (X8) ve t/pH (X1X3) değişkenleri rölatif etkileri sırasıyla 2.52 ve 2.50 olup, geriye kalan diğer değişkenlerin nikel giderimi üzerine rölatif etkileri % 0.46 değerinin altında kalmaktadır. YAM giderimi üzerine etkili değişkenler, C_{TAK} (X5), C_{Ni} (X7), pH (X3), pH/ C_{YAM} (X3X6), ΔP (X9), C_{YAM} (X6) ve T (X4) olup, bunların rölatif etkileri sırasıyla, % 19.30, 17.67, 16.59, 12.56, 11.28, 9.93 ve 9.43’tür. Diğer proses değişkenlerinin YAM giderimi üzerine rölatif etkileri % 0.65 değerinden küçüktür. Akı için ise etkili değişkenler, C_{TAK} (X5), T (X4), C_{YAM} (X6), ΔP (X9), pH/ C_{YAM} (X3X6), C_{Ni} (X7) ve pH (X3) olup, bunların rölatif etkileri sırasıyla, % 59.85, 10.04, 8.74, 5.97, 5.71, 4.01 ve 3.91’dir. Diğer değişkenlerin akı üzerine rölatif etkileri, % 0.45 değerinin altında kalmaktadır. Deneysel hata (DH) ve uyumsuzluk (V) için rölatif etki değerleri, R_{Ni} , R_{YAM} ve J^* parametreleri için sırasıyla 0.01, -0.001; 0.37, -0.07 ve 0.42, -0.07 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, deneysel çalışmalardan kaynaklanan hatanın ve deney sonuçları ile ANOVA analizleri neticeleri arasındaki uyumsuzluğun, kabul edilebilir düzeylerde ve çok düşük seviyelerde olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.20’ye göre, proses performansı parametreleri açısından elde edilen tür değişkenleri rölatif etki sıralamaları Denklem (4.7), (4.8) ve (4.9)’da verilmiştir. Şekil 4.20 ve bu denklemlerden görüleceği üzere en etkili değişken, YAM giderimi ve akı için sırasıyla % 19.30 ve 59.85 rölatif etki değeri ile TAK miktarı iken, nikel



Şekil 4.20: Proses Değişkenlerinin Proses Performansı Üzerine Rölatif Etkileri

giderimi için % 21.32 rölatif etki değeri ile nikel konsantrasyonudur. Nikel konsantrasyonunun nikel giderimi üzerine bu denli etkili olmasından anlaşılmaktadır ki, artan nikel konsantrasyonuna bağlı olarak, YAM'ye iyonik bağlanma suretiyle YAM'nin TAK üzerine adsorpsiyonu vasıtasıyla nikelin dolaylı adsorpsiyonu şeklindeki giderim mekanizmasında, birim nikel giderimi için ihtiyaç duyulan YAM ve TAK miktarları artmaktadır. Eğer proseste, birim giderilecek nikel için gerekli birim YAM ve TAK miktarları sağlanamaz ise, bu giderim mekanizması tam anlamıyla sağlanamayacağından yüksek nikel konsantrasyonunda arzu edilir seviyede nikel giderimi elde edilemeyecektir. Bununla birlikte, proseste kullanılacak TAK'nun, nikel gideriminin yanı sıra özellikle yüksek akı ve YAM giderimi eldesi amacıyla düşük miktarlarda kullanılması gerektiği anlaşılmaktadır. TAK miktarının azalmasına bağlı olarak, R_{Ni} , R_{YAM} ve J^* için sırasıyla 2., 6. ve 3. derecede önemli etkiye sahip YAM'nin ihtiyaç duyulan miktarı da azalacaktır.

$$\begin{aligned}
 [R_{Ni}] \quad & [C_{Ni} (X7)] > [pH (X3)] > [C_{TAK} (X5)] > [C_{YAM} (X6)] \quad (4.7) \\
 & > [\Delta P (X9)] > [T (X4)] > [pH/C_{YAM} (X3X6)] > [\nu (X8)] \\
 & > [t/pH (X1X3)] \gg [t/T (X1X4)] > [t/C_{YAM} (X1X6)] \\
 & > [t/\Delta P (X1X9)] > [t' (X2)] > [t/C_{Ni} (X1X7)] > [t (X1)]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [R_{YAM}] \quad & [C_{TAK} (X5)] > [C_{Ni} (X7)] > [pH (X3)] > [pH/C_{YAM} (X3X6)] \quad (4.8) \\
 & > [\Delta P (X9)] > [C_{YAM} (X6)] > [T (X4)] \gg [t' (X2)] \\
 & > [t/C_{YAM} (X1X6)] > [t (X1)] > [t/T (X1X4)] > [t/\Delta P (X1X9)] \\
 & > [t/pH (X1X3)] > [\nu (X8)] > [t/C_{Ni} (X1X7)]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [J^*] \quad & [C_{TAK} (X5)] \gg [T (X4)] > [C_{YAM} (X6)] > [\Delta P (X9)] \quad (4.9) \\
 & > [pH/C_{YAM} (X3X6)] > [C_{Ni} (X7)] > [pH (X3)] \\
 & \gg [t/C_{YAM} (X1X6)] > [t/T (X1X4)] > [t' (X2)] > [\nu (X8)] \\
 & > [t/C_{Ni} (X1X7)] > [t/pH (X1X3)] > [t (X1)] > [t/\Delta P (X1X9)]
 \end{aligned}$$

Hibrit proseste yüksek nikel giderimi eldesi için, H^+ iyonlarının nikel iyonları ile yarışmasını önlemek amacıyla mümkün olduğunca 7 pH değerinde çalışılması gerekmekte; sıcaklığın azalması ile TAK üzerine olan YAM adsorpsiyonunun,

dolayısıyla nikel adsorpsiyonunun artmasına bağlı olarak incelenen sıcaklık değişkeni seviyelerinde 20 °C'da çalışılması gerekli olmaktadır. Artan membran geçiş basıncı ile nikel gideriminin azalması ve, YAM giderimi ve akının artmasına bağlı olarak; en düşük çalışma seviyesi olan 100 kPa veya ortalama çalışma seviyesi olan 200 kPa basınç değerinde çalışılması hususu dikkate alınmalıdır. Akı üzerine en etkili parametre olarak TAK miktarının belirlenmiş olması dolayısıyla, proseste mümkün olduğunca az TAK kullanılacağı şekliyle YAM miktarı seçilmelidir. Düşük TAK miktarı yüksek akının yanı sıra yüksek nikel giderimi sağlamakta ise de, YAM giderimini azaltacağından; yüksek seviyede YAM giderimi elde edilememesi durumunda, proseste TAK miktarının, asgari seviyesi olan 0.1 g/L ya da biraz daha üzerinde bir değerle kullanılması daha uygun gözükmektedir. Eğer sıcaklık hariç tüm diğer değişken şartları, yüksek nikel ve YAM giderimi sağlar ise, akı üzerine 2. derecede önemli etkiye sahip olan sıcaklık için değişken seviyesi, çalışmada incelenen değişken seviyelerinin ortalaması olarak 30 °C seçilerek, proses akısının iyileştirilmesi temin edilmelidir.

Elde edilen sonuçlara göre, proses değişkenleri için yüksek süzüntü oranları ve akı, aynı çalışma şartı kapsamında elde edilememiş ise de; belirlenen proses değişkenleri etkileri ışığında, prosesin etkin olarak çalıştırılması mümkün gözükmektedir. Ancak bu noktada, tüm sonuçlardan anlaşıldığı üzere, prosesin etkin olarak çalıştırılmasında en önemli değişkenler olan C_{Ni} , C_{TAK} ve C_{YAM} değişkenlerinin, özellikle dikkate alınması gerekmektedir.

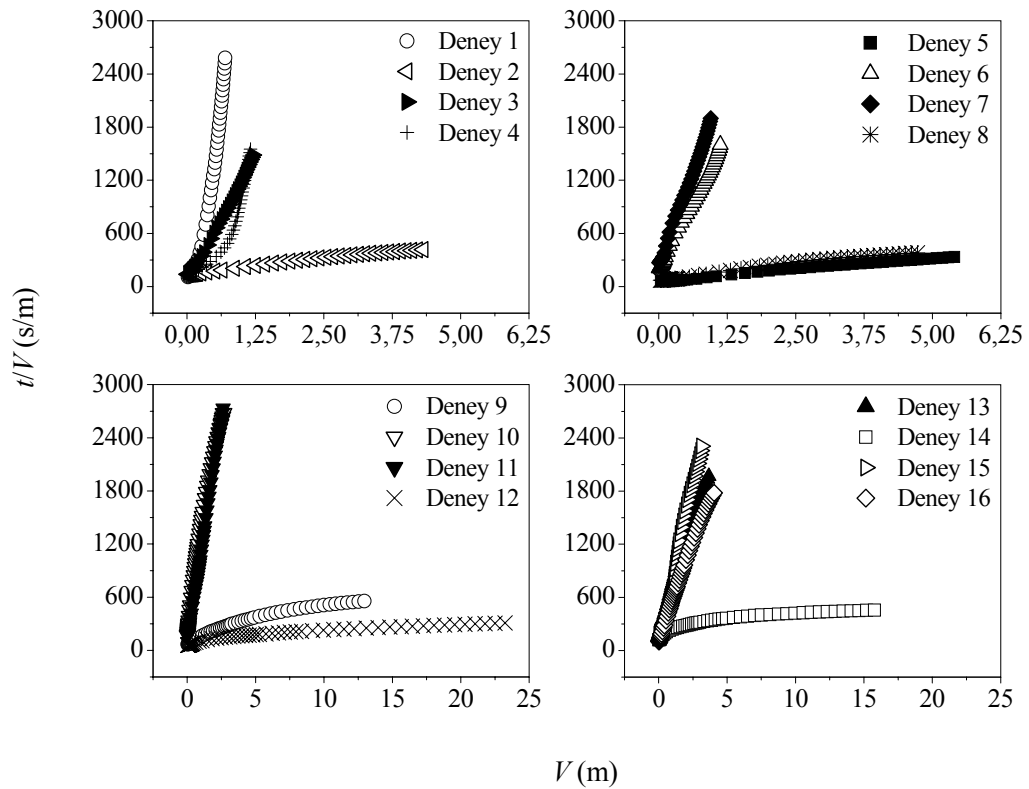
Sonuç olarak, YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile sulardan nikel gideriminde prosesin yüksek performansla çalıştırılabilmesi, performans parametrelerinin her biri için bir çok değişkenin farklı etkileri çerçevesinde meydana gelmektedir. Uygun değişken seviyeleri seçimi, esas itibariyle, prosesin işletilmesinde öncelik tanınacak performans parametresi itibariyle olmaktadır. Ancak diğer 6 proses değişkeni için belirlenen uygun seviyelerden, öncelik tanınan performans parametresine göre tercih edilenler kullanılarak; C_{Ni} , C_{TAK} ve C_{YAM} değişkenleri itibariyle tespit edilen ağırlıkça TAK/YAM/Ni oranının, sudan giderilecek birim nikel miktarı için dikkate alınması, prosesin uygulamasında dikkate alınması gereken en önemli husus olarak ortaya çıkmaktadır.

4.2.5 Membran kirlenmesinin değerlendirilmesi

Proses değişkenleri kapsamında gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar, proses performansına ilave olarak, membranda oluşan kirlenmenin analizi bakımından ayrıca değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede, tür değişkenleri deneylerinde olduğu gibi membrandaki kirlenmenin kıyaslamalı olarak analiz edilebilmesine imkân sağlayan, uyarlanmış kirlenme indeksi (UKİ) ve UKİ değerlerinden hesap edilen spesifik kek direnci (α) değerleri ile, proses süresi sonunda birim membran alanında tutulan katı kütlesi (ω) parametreleri dikkate alınmıştır.

4.2.5.1 V' ye karşı t/V grafikleri

YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile nikel gideriminde, proses değişkenleri deneyleri için elde edilmiş V' ye karşı t/V grafikleri Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21: Proses Değişkenleri Deneyleri İçin V' ye Karşı t/V Grafikleri

Şekil 4.21'de, ilk 8 deney 30 dakikalık, son 8 deney ise 120 dakikalık proses süresi için belirlenmiş değişimleri göstermektedir. Eğimlerin arttığı deneyler, membrandaki

akı kaybının arttığı şartları göstermektedir. 30 dakikalık deneylerde en yüksek akı kaybı Deney 1, en az akı kaybı ise Deney 5 şartlarında elde edilmiştir. 120 dakikalık deneylerde ise, en yüksek akı kaybı Deney 11, en az akı kaybı ise Deney 12 şartlarında görülmüştür. Şekil 4.21'den hareketle, her ne kadar tasarım deneyleri sonuçlarına ilişkin V' ye karşı t/V grafiklerinin, proses değişkenlerinin etkileri itibariyle yorumlanması mümkün değil ise de; membrandaki kirlenme davranışı ve akı kaybının değişen proses şartları çerçevesinde çok farklılıklar gösterdiği açıkça görülmektedir.

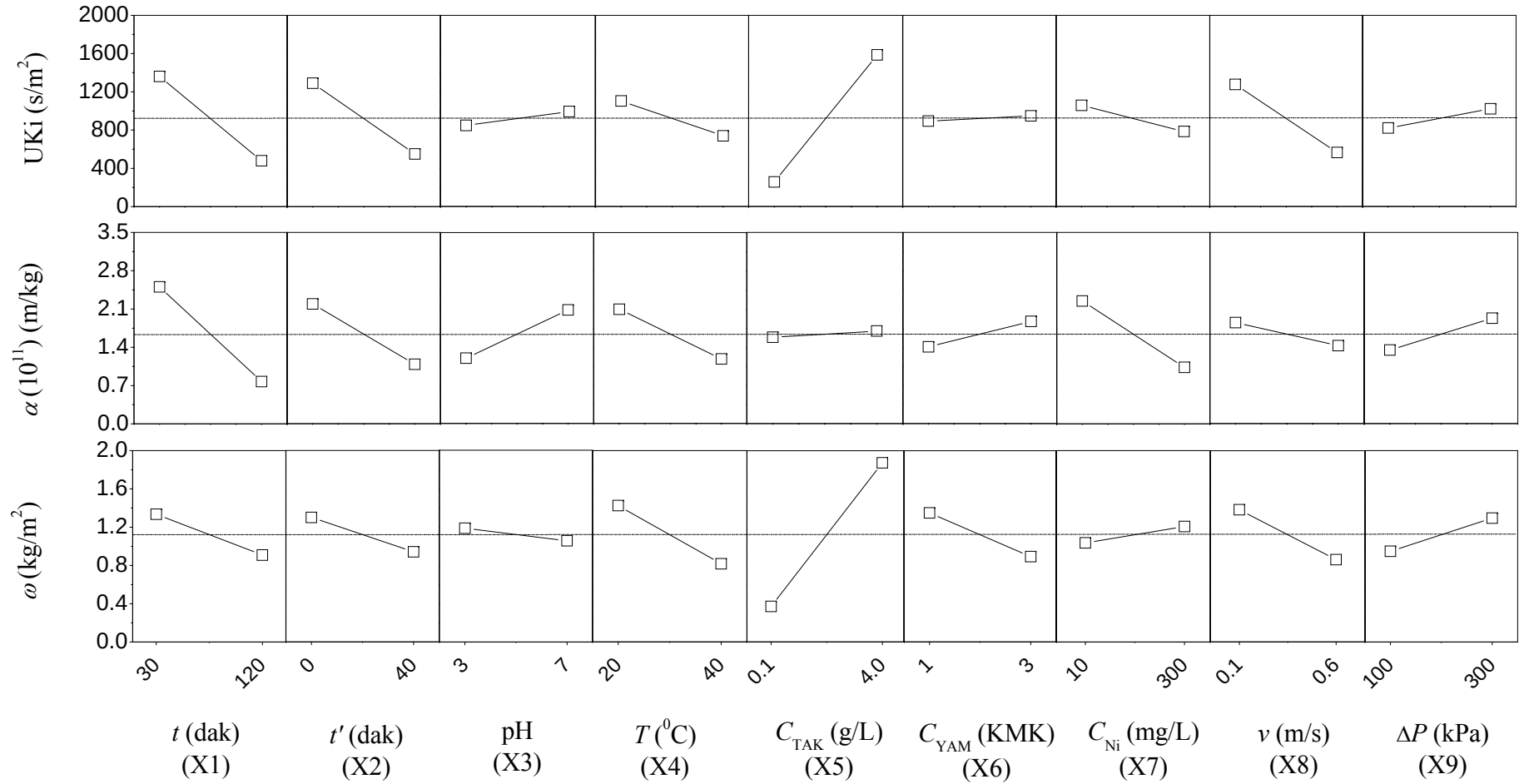
4.2.5.2 ANOVA analizi

Şekil 4.21'deki V' ye karşı t/V grafikleri, akı kaybı ve membrandaki kirlenme hakkında net bir bilgi sunmuyorsa da, bu grafiklerden elde edilen UKİ, UKİ değerlerinden hesap edilen α ve deney boyunca membrandaki kütle artışından tespit edilen ω değerlerinden hareketle, membrandaki kirlenmenin ANOVA yöntemi kullanılarak analiz edilmesi mümkün olmaktadır.

Tekli proses değişkenleri seviyelerinin etkileri

Tekli proses değişkeni seviyelerinin membran kirlenmesi parametreleri üzerine olan etkileri, Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

Şekil 4.22'ye göre, UKİ, α ve ω parametreleri için ortalama değerler sırasıyla, 920 s/m², 1.638×10¹¹ m/kg ve 1.121 kg/m² olarak belirlenmiştir. Her üç membran kirlenmesi parametresi bu ortalama değerler etrafındaki değişimlerin en az olduğu proses parametreleri, UKİ için C_{YAM} , pH, ΔP ; α için C_{TAK} , ν , C_{YAM} ve ω için pH, C_{Ni} , ΔP olmak üzere birbirinden farklı değişkenler olarak tespit edilmiştir. Ortalama değerler etrafındaki azami değişimler ise, UKİ için C_{TAK} 'da 1328, t' 'de 882 ve t'' 'de 739 s/m²; α için t' 'de 1.731×10¹¹, C_{Ni} 'de 1.214×10¹¹ ve t'' 'de 1.103 ×10¹¹ m/kg; ω için C_{TAK} 'da 1.503, T 'de 0.610 ve ν 'de 0.522 kg/m² olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki, membranda oluşan kek tabakası, bu tabakanın akıma karşı direnci ve membran kirlenmesi açısından proses değişkenlerinin çok farklı etkileri söz konusu olmakta; proses değişkenleri, kek tabakası özellikleri ve membran kirlenmesi açısından farklı dinamikler sergilemektedir. TAK miktarı ile membranda tutulan katı kütlesi ve kirlenme diğer etkili değişkenlere kıyasla önemli düzeyde



Şekil 4.22: Tekli Proses Değişkenleri Seviyelerinin Membrane Kirlenmesi Üzerine Etkileri

etkilenmekte, hem geri devir süresi, hem de proses süresi ile oluşan kek tabakasının direnci ve membrandaki kirlenme düzeyleri değişmektedir. Nikel konsantrasyonunun da kek tabakası direncini önemli şekilde etkiliyor olmasının yanı sıra, membranda tutulan katı kütlesi, hem sıcaklık hem de çapraz akış hızı ile farklı değişimler göstermektedir.

Şekil 4.22'den görüldüğü üzere, her bir membran kirlenmesi üzerine her bir proses değişkeni seviyesinin farklı etkisi bulunmaktadır. Proses süresinin geri devir süresine kıyasla membran kirlenmesi parametreleri üzerine olan etkisi daha fazla olmakta; çalışılan değişken seviyeleri aralığında, hem geri devir hem de proses süresinin artması ile membran kirlenmesi, tabaka direnci ve tutulan kütle miktarı azalmaktadır. Proseste geri devir uygulaması yapılmaması halinde, membranda daha fazla katı tutulması, dolayısıyla da tabaka direnci ve membran kirlenmesi oluşması durumu; bu aşamada gerçekleştirilen YAM'nin TAK üzerine adsorpsiyon işleminin proses süresi içerisinde gerçekleşmesi ve bunun da membran üzerine daha fazla kirlilik yükü gelmesine sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Proseste geri devir uygulamasıyla, bu sürenin artmasına bağlı olarak membran sistem devreye alınıncaya kadar geçen süre içerisinde, YAM ve nikelin bir kısmı TAK tarafından tutulmuş olduğundan; membran üzerine besleme çözeltisinden gelen kirlilik yükü azalmakta ve kek tabakası sınırında daha düşük yoğunlukta oluşan konsantrasyon polarizasyon tabakası sebebiyle membranda daha az kirlenme meydana gelmektedir. Bununla birlikte, geri devir süresi arttıkça membran prosesin başlarından itibaren besleme çözeltisinde daha fazla YAM ve nikel bağlamış TAK bulunması, membran üzerinde daha düşük kütleli miktarda, daha büyük çaplı parçacıklardan oluşan ve daha poroz yapılı bir kek tabakası meydana gelmesine sebep olmaktadır. Buradan da anlaşılmaktadır ki, membran ile TAK arasındaki etkileşme, adsorpsiyona girmemiş TAK parçacıklarından ziyade YAM ve nikel adsorplamış TAK parçacıklarının membranı tercihi şeklinde gerçekleşmektedir. Baskın proses mekanizmasının TAK üzerine YAM adsorpsiyonu olması dolayısıyla bu şekilde bir membran-TAK etkileşmesinin, YAM'nin TAK üzerine adsorpsiyonu sebebiyle TAK'da meydana gelen elektriksel yük değişiminin elektrostatik olarak böyle bir davranışı beraberinde getiriyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Proses süresi ile membran kirlenmesi parametrelerinde olan değişimler, geri devir süresindeki değişimlerle birebir benzer eğilimlerde olduğundan, aynı sebeplerden kaynaklanmakla birlikte;

sadece proses süresinin artması ile oluşan kek tabakasındaki parçacık büyüklüğü ve tabaka porozitesindeki azalmanın, geri devir süresinin artması ile olandan daha çok olduğu söylenebilir. Her ne kadar geri devir ve proses sürelerinin kirlenme üzerine etkileri bu şekliyle ortaya çıkmakta ise de, Şekil 4.18'e göre akıda kısmen bir artış gözlenmektedir. Zamanla ortaya çıkan membran kirlenmesindeki azalma, esasen membranda tutulan kütle azalması itibariyle olmakla birlikte; proses süresi boyunca çözeltide kalan KMK'nun altındaki YAM konsantrasyonuna bağlı olarak membrana monomer YAM'lerin daha fazla katılmasına, dolayısıyla da göreceli olarak daha büyük parçacıklı ve daha poroz kek tabakasına YAM monomerlerinin de tutunarak poroziteyi daha çok düşürmelerine bağlı olarak akıyı azaltıyor olmaları sebebiyle akıda arzu edilir artışın görülememesine neden olmaktadır. Bununla birlikte, geri devir süresindeki akı artışının proses süresindekinden daha fazla olmasının ise, sadece geri devir süresinin artması ile membranda daha büyük çaplı parçacıklardan oluşan daha poroz bir tabaka oluşmasından ileri geldiği anlaşılmaktadır.

Membran kirlenmesi üzerine pH ve sıcaklığın farklı etkileri söz konusudur. pH'nın 7'ye artması, membranda tutulan katı kütlesi ile kek tabakasındaki parçacık çapı ve poroziteyi azaltmakta, ancak kirlenmeyi arttırmaktadır. Ortamda bulunan H^+ iyonlarının, YAM'lerin baş grupları ile iyonik bağlanarak çözeltideki YAM'lerin KMK seviyesini azalttığı ve düşük pH değerinde, nötr pH değerine kıyasla ortamda daha fazla YAM miselleri bulunmasına sebebiyet verdiği bilinmektedir. Aynı YAM konsantrasyonunda çözeltide daha fazla sayıda YAM agregası dolayısıyla YAM agregaları ile bağlanmış nikel bulunacağından, TAK üzerine adsorpsiyon olan YAM ve nikel miktarları artmakta, süzüntü oranları azalmaktadır (Şekil 4.18). Membranda tutulan kütle miktarının, pH'nın 7'ye artması ile azalması, membranda daha az TAK tutunuyor olmasına karşın; daha fazla YAM monomer ve agregalarının TAK'na adsorpsiyonu ve dolayısıyla da keke katılımı sebebiyle, hem oluşan kek tabakasındaki parçacık çapı ve porozitesi azalmakta hem de membrandaki kirlenme artmaktadır. pH 3'te, çözeltideki YAM agregalarının miktarı artmasına rağmen, adsorpsiyona girmemiş TAK parçacıklarından ziyade YAM ve nikel adsorplamış TAK parçacıklarının membranı tercihi ile daha büyük çaplı ve daha büyük poroziteli membran tabakası meydana gelmektedir. Bu noktada, keke doğrudan katılan YAM miktarının artacak olması dolayısıyla, kek porozitesinin azalacağı beklenebilir. Ancak burada artış görülmüş olması, aslında α değerinin azalması ile orantılı bir

parçacık çapı artışını değil, kek tabakasında orantılı artışa göre daha büyük bir parçacık çapı büyüklüğüne işaret etmektedir. Kekteki büyük boyutlu parçacık çapında oluşan bu seviyede bir artışa karşılık akıda aynı seviyede artış görülememesi keke doğrudan katılan YAM agregaları olduğunu, hatta bunların membran içerisinde de kısmen tutunabildiğini göstermekte; bunun da membranda, her ne kadar pH 7'ye nazaran daha düşük de olsa, α değerine göre beklenenden daha fazla bir kirlilik görülmesine sebebiyet verdiğini ortaya koymaktadır.

Sıcaklığın artması, membran üzerinde daha büyük çaplı parçacıklardan oluşan daha poroz yapılı bir kek tabakası oluşturmakta, membranda tutulan katı kütlesi ve kirlenme azalmaktadır. Sıcaklık arttıkça, nikel varlığında YAM'nin TAK'na adsorpsiyonu azaldığından keke dolaylı katılan YAM miktarı azalmaktadır. Her ne kadar TAK üzerine adsorpsiyonunun azalması sebebiyle beslemede artan YAM miktarına bağlı olarak keke doğrudan katılan YAM miktarında artış beklense de, membranda tutulan katı kütlesindeki azalma; toplamda kek katılan YAM miktarının azaldığına işaret etmektedir. Ancak burada diğer önemli husus da, keke katılan TAK miktarının da azalıyor olduğudur. Sonuçta, keke katılan TAK ve YAM miktarlarının azalmasına bağlı olarak kek tabakası direnci ve membrandaki kirlenme azalmaktadır. Sıcaklığın artması ile, Şekil 4.18'e göre süzüntü oranlarının ve, membrandaki kirlenmenin azalmasına bağlı olarak; meydana gelen daha büyük çaplı ve daha poroz tabakanın da etkisi altında, daha yüksek akı değerleri elde edilmektedir.

Şekil 4.22'ye göre, membrandaki kirlenme üzerine en etkili parametrenin TAK konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Proseste TAK miktarı arttıkça, membranda tutulan katı kütlesi artmaktadır. Ancak bu durum, kek tabakasının spesifik direncini önemli düzeyde değiştirmemekle birlikte, kirlenme üzerinde önemli seviyede artışa sebebiyet vermektedir. Şekil 4.18'e göre proseste, artan membran kirlenmesi ile orantılı bir akı azalması görülüyor olması, akı üzerine TAK miktarının ne denli etkili olduğunun bir göstergesi olmaktadır. Şekil 4.18'e göre artan YAM konsantrasyonu ile süzüntü oranları artmaktadır. Şekli 4.22'ye göre ise, membrana katılan YAM miktarının artmasına bağlı olarak membranda tutulan katı kütlesi azalmaktadır. Kek tabakası, daha küçük çaplı ve daha düşük poroziteli olarak meydana gelmekte; bu sebeple, her ne kadar artan YAM konsantrasyonu ile membrandaki kirlenme pek fazla artmıyor ise de, kek tabakasının özelliklerindeki bu değişimler ve hem keke

hem de membrana daha fazla YAM katılımı dolayısıyla akıda kirlenmeye nazaran daha fazla seviyede bir azalma ile karşılaşılmaktadır. Şekil 4.18'e göre nikelin doğrudan adsorpsiyonunun daha etkin bir hale gelmesi sebebiyle TAK üzerine YAM adsorpsiyonu azaldığından, YAM gideriminin azaldığı bilinmektedir. Artan nikel konsantrasyonu ile membranda tutulan katı kütlesi bir miktar artmakta ise de, bu durum da keke katılan YAM miktarının azalmasına bağlı olarak akı değeri artmakta, bunun da daha büyük çaplı ve daha poroz bir kek tabakası oluşuyor olmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Sonuçta, artan nikel konsantrasyonu ile artan nikel giderimi ve azalan YAM giderimine karşılık, membranda tutulan katı kütlesindeki artışa rağmen daha geçirgen yapıli bir kek tabakası oluşumu dolayısıyla membranda kirlenme değeri azalmakta; bu da proste daha yüksek akı eldesine imkân sağlamaktadır.

Şekil 4.18'e göre proses performansı çapraz akış hızından önemli düzeyde etkilennemekte ve membran geçiş basıncı proste önemli bir değişken olarak görülmekte iken, Şekil 4.22'ye göre membrandaki kirlenme üzerine çapraz akış hızının etkisi membran geçiş basıncına kıyasla daha büyük olmaktadır. Şekil 4.18'e göre çapraz akış hızı arttıkça, hem süzüntü oranları hem de akıda kısmen bir artış görülmekte, çapraz akış hızından en çok etkilenen performans parametresinin nikel süzüntü oranı olduğu bilinmektedir. Artan çapraz akış hızı, membran yüzeyi üzerinde oluşturduğu daha büyük kesme kuvvetine bağlı olarak daha düşük yükseklikte ve buna bağlı olarak da daha düşük miktarda kek tabakası oluşumuna sebebiyet vermektedir. Bununla birlikte, artan akış hızı ile membranın akıma sınır olan tabakasında daha düşük yoğunlukta konsantrasyon polarizasyon tabakası meydana gelmesine bağlı olarak keke katılan YAM miktarı azalmakta, daha poroz ve daha küçük çaplı kek oluşumu söz konusu olmaktadır. Zira artan akış hızı ile keke hem TAK hem de YAM'nin daha aza katılımı dolayısıyla membrandaki kirlenme azalmaktadır. Ancak, Şekil 4.18'e göre akıda aynı oranda bir artış görülmemektedir. Akıda kirlenme azalışı ile orantılı bir artış görülmemesinin, akış hızının artması ile kısmen artan YAM gideriminin membran içerisine olan YAM katılımından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla beraber bu durum, değişen çapraz akış hızı şartlarında membran yüzeyi üzerindeki gözeneklerdeki tıkanmanın, TAK parçacıkları büyüklüklerine bağlı olarak, Şekil 2.14'e göre, farklı mekanizmalarla meydana geldiğini beraberinde getirmektedir. Artan membran geçiş basıncı ile, Şekil

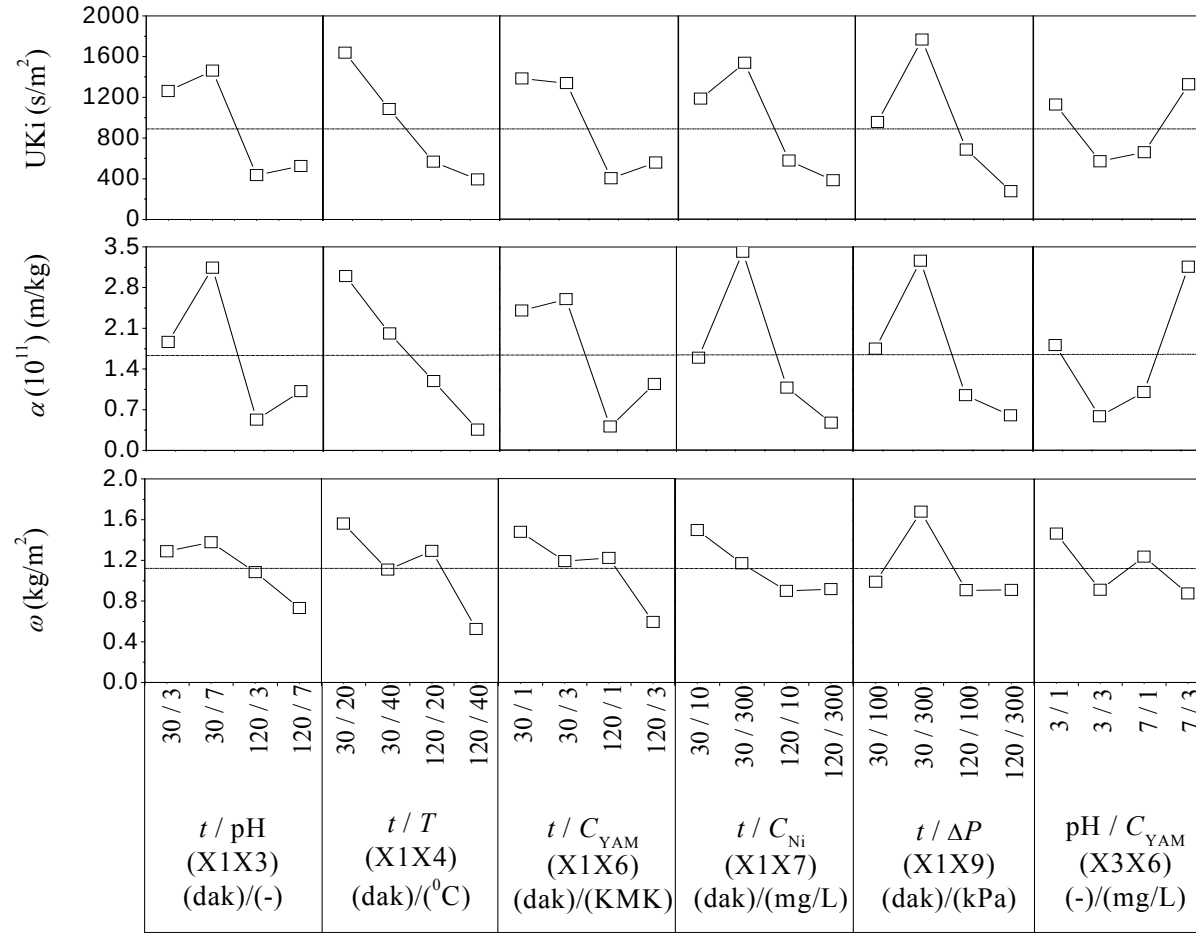
4.18'e göre artan YAM giderimine bağılı olarak TAK üzerinde adsorplanan YAM miktarı artmakta ancak membranda YAM agregaları değıil de esasen TAK parçacıkları tutunmakta; membranda daha fazla katı tutunurken oluşın kekin spesifik direnci ve membrandaki kirlenme artmaktadır. Membran üzerinde daha küçük çaplı parçacıklardan oluşın daha düşük poroziteli kek tabakası meydana geldiğı için membrandaki kirlenme artmakta, ancak bu artış kek tabakası özelliklerindeki değıişimlere göre daha düşük kalmaktadır. Bu durum hem membrana hem de keke olan YAM katılımının azaldığını bir açıdan göstergesi olmaktadır. Sonuçta YAM miktarının hem doğrudan hem de dolaylı keke katılımı azaldığı için, keke katılan TAK ve bu sebeple oluşın membran kirlenmesi artışına rağmen, akı değıeri artmaktadır. Proseste artın geğıiş basıncı ile keke bu denli farklı katılımların olması da, Şekil 2.14'e göre membran yüzeyi üzerindeki gözeneklerdeki tıkanmanın farklı mekanizmalarla meydana geldiğini beraberinde getirmektedir.

İkili proses değıişkenleri seviyelerinin etkileri

İkili proses değıişkeni seviyelerinin membran kirlenmesi parametreleri üzerine etkileri Şekil 4.23'te gösterilmiştir.

Şekil 4.23'e göre, proses parametrelerinin her biri için ortalama değıerler etrafındaki değıişimler kaydadeğıer ve farklı seviyelerde gözükmemektedir. Ayrıca, ikili değıişkenlerin farklı seviyeleri için farklı membran kirlenmesi durumları söz konusu olmaktadır. Spesifik kek direnci ve membran kirlenmesi açısından ortalama değıerler etrafındaki değıişimler, membranda tutulan katı kütlesine nazaran daha geniş aralıklarda gerçekteşmektedir. Bu, ikili değıişkenlerin kek özellikleri ve kirlenme üzerine etkilerinin, kekteki katı kütlesine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Proseste zamanla pH'nın artması (X1X3) bazında, pH'nın artması ile spesifik kek direncinin artmasına bağılı olarak daha küçük çaplı ve daha düşük poroziteli kek tabakası meydana gelmekte ve membrandaki kirlenme artmaktadır. Ancak düşük proses süresi değıerinde pH artışı ile membranda tutulan katı kütlesi artarken; yüksek proses süresi değıerinde ortamda H^+ iyonları mevcudiyetinin YAM'nin KMK'nu düşürmesi ve dolayısıyla da ortamda daha çok YAM agregaları bulunması ve bunların membrana geğıiş yapma yerine besleme çözeltilisi içerisinde kalarak birbirleriyle etkileşme içerisinde olma eğilimi göstermeleri sebebiyle azalmaktadır. Artın proses süresi ile, hem 3 hem de 7 pH değıerlerinde membranda tutulan katı



Şekil 4.23: İkili Proses Değişkenleri Seviyelerinin Membrane Kirlenmesi Üzerine Etkileri

kütlesi ve kek tabakası direnci azalmakta, bu da membran üzerine besleme çözeltisinden gelen kirlilik yükünün azalması ve kek tabakası sınırında daha düşük yoğunlukta konsantrasyon polarizasyon tabakası oluşması sebebiyle membranda daha az kirlenme meydana gelmesine sebep olmaktadır.

Zamanla sıcaklık değişimi (X1X4) bazında, sıcaklığın artması ile, nikel varlığında YAM'nin TAK üzerine adsorpsiyonunun azalması dolayısıyla keke dolaylı katılan YAM miktarının azalmasına bağlı olarak tutulan katı kütlesi, kek direnci ve membran kirlenmesi azalmaktadır. 120 dak/20 °C durumunda, 30 dak/40 °C durumuna kıyasla membran üzerinde daha fazla katı kütlesi tutunması; hem keke TAK katılımının hem de düşük sıcaklıkta TAK üzerine YAM adsorpsiyonunun artması dolayısıyla keke dolaylı katılan YAM miktarının artmasından kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Proses süresi ile olan membran kirlenmesi parametreleri değişimi de sıcaklık ile olan benzer etkileşimler sebebiyle meydana gelmektedir.

Zamanla YAM konsantrasyonu değişimi (X1X6) bazında, YAM konsantrasyonunun artması ile membrana katılan YAM miktarının artmasına bağlı olarak keke daha az TAK katılımı dolayısıyla membranda tutulan katı kütlesi azalmakta, daha küçük çaplı ve daha düşük poroziteli kek tabakası meydana gelmektedir. 120 dak/1 KMK durumunda, 30 dak/3 KMK durumuna kıyasla, düşük YAM konsantrasyonunda membrana daha fazla TAK katılımı sebebiyle membran üzerinde kısmen biraz daha fazla katı kütlesi tutunmaktadır. Şekil 4.22'ye göre, YAM konsantrasyonunun artması ile membrandaki kirlenme kısmen artmakla birlikte; Şekil 4.23'e göre, 30 dakikalık proses süresinde her ne kadar daha küçük çaplı ve daha düşük poroziteli kek tabakası oluşmakta ise de tutulan kütle miktarındaki azalmaya bağlı olarak membrandaki kirlenme kısmen azalmakta, ancak 120 dakikalık proses süresinde, 30 dakikalık proses süresine kıyasla daha çok azalan katı kütlesine nazaran keke katılan YAM miktarının çokluğu dolayısıyla daha düşük çapta ve porozitede oluşan kek tabakası sebebiyle artmaktadır.

Zamanla nikel konsantrasyonu değişimi (X1X7) bazında, 30 dakikalık proses süresinde, nikel konsantrasyonunun artması ile keke katılan TAK miktarının azalmasına bağlı olarak membranda tutulan katı kütlesi azalmaktadır. Nikel miktarındaki artış, TAK ile özellikle doğrudan ve dolaylı adsorplanmış nikel

miktarını arttırdığından; YAM'li nikel veya doğrudan nikel bağlamış TAK'un, daha az nikeli bağlamış TAK'na kıyasla membranı daha az tercih ettiği anlaşılmaktadır. 30 dakikalık proses süresinde spesifik kek direncindeki artış ise söz konusu kek tabakasının daha küçük çaplı parçacıklardan oluşan daha düşük poroziteli bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu da membrandaki kirlenmenin artmasına sebep olmaktadır. 120 dakikalık proses süresinde artan nikel konsantrasyonu ile membranda tutulan katı kütlesinin kısmen artması ve kek direncinin azalması, proses süresi boyunca membrana daha büyük çaplı parçacıkların katılarak kek tabakasının porozitesini arttırdığını ortaya koymaktadır. Sonuçta artan kek tabakası porozitesine bağlı olarak membrandaki kirlenmede azalma görülmektedir. Bu da Şekil 4.18'e göre proses süresi ile akının artması olarak kendisini göstermektedir. Proses süresinin artması ile, düşük nikel konsantrasyonunda yüksek olana kıyasla membran üzerinde tutulan katı kütlesi daha çok azalmaktadır. Bu durumun, düşük nikel konsantrasyonunda spesifik kek direncindeki azalmanın yüksek olana kıyasla daha düşük olması sebebiyle, daha küçük çaplı parçacıklardan oluşan daha düşük poroziteli bir tabaka meydana gelmesinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Zira, UKİ parametresindeki, proses süresinin artması ile düşük nikel konsantrasyonundan yüksek olana değişimin, spesifik kek direnci ile aynı eğilimde olması, kirlenmedeki değişimin esasen kek tabakası özelliklerindeki değişimden kaynaklandığını ortaya koymaktadır.

Zamanla membran geçi basıncı değişimi (X1X9) bazında, düşük proses süresinde basıncın artması ile keke katılan TAK miktarındaki artış sebebiyle tutulan katı kütlesi artmakta, spesifik kek direncinin artması, kek tabakasının daha küçük çaplı ve daha az poroz yapıda olduğunu göstermektedir. Membrandaki kirlenme, hem tutulan kütle miktarı hem de tabaka direncinin etkisi altında artmaktadır. Yüksek proses süresinde ise membran kirlenme parametrelerinde farklı değişimler görülmektedir. Geçiş basıncının artması ile membranda tutulan katı kütlesi kısmen artmakla birlikte, dirençteki azalmaya bağlı olarak membran üzerinde daha büyük çaplı ve daha poroz bir kek tabakası oluşmaktadır. Bu sebeple de membranda, 120 dakikalık proses süresi için artan basınç değeri ile kirlenme azalmaktadır. Düşük basınç değerinde proses süresinin artması, tutulan katı kütlesini kısmen azaltmakla birlikte kekte daha büyük çaplı parçacık tutunumuna sebebiyet vererek tabaka porozitesini arttırmakta, bu da membrandaki kirlenmenin azalması olarak kendisini göstermektedir. Yüksek basınç

değerinde proses süresinin artması ile ise, TAK'un keke katılımının azalması dolayısıyla tutulan katı kütlesi azalırken kek direnci önemli seviyede azalmakta; daha büyük çaplı ve daha poroz bir tabaka oluşumuna bağlı olarak membrandaki kirlenme azalmaktadır.

pH ile YAM konsantrasyonunun değişimi (X3X6) bazında ise, Şekil 4.22'ye göre hem pH hem de YAM konsantrasyonunun membran kirlenmesi parametreleri üzerine etkilerinin, Şekil 4.18'de proses performansı parametreleri üzerine olanlardaki gibi birbirlerine benzer şekilde olduğu görülmektedir. Bu durum, proseste H^+ iyonları ile YAM agregalarının birbirleriyle etkileştiğinin ve prosesteki giderim mekanizmalarını etkilediğinin bir kanıtını oluşturmaktadır. Düşük pH değerinde, artan YAM konsantrasyonu ile tutulan katı kütlesi azalmakta, daha büyük çaplı ve daha poroz tabaka oluşumuna bağlı olarak membrandaki kirlenme azalmaktadır. Bu sonuç, düşük pH değerinde YAM konsantrasyonu arttıkça membrana daha az TAK katılımı olduğunu göstermektedir. Yüksek pH değerinde, artan YAM konsantrasyonu ile tutulan katı kütlesi, düşük pH değerine nazaran daha az azalmakta; ancak kek direnci önemli düzeyde artmaktadır. Daha küçük çaplı ve daha düşük poroziteli kek tabakası oluşumuna bağlı olarak membrandaki kirlenme değeri artmaktadır. Bu durum membrandaki kütle azalmasının, esas itibarıyla kek tabakasına YAM katılımı dolayısıyla olduğunu ortaya koymaktadır. Düşük YAM konsantrasyonu değerinde pH arttıkça, kek tabakasına katılan TAK miktarının azalmasına bağlı olarak tutulan kütle miktarı azalmakta; tabaka direncindeki azalma, daha büyük çaplı parçacıklardan oluşan daha poroz bir kek tabakasına sebebiyet verdiği için membrandaki kirlenme azalmaktadır. Yüksek YAM konsantrasyonu değerinde pH'nın artması ise, tutulan katı kütlesini kısmen azaltırken, kek direncinde önemli düzeyde artışa neden olması dolayısıyla, membran kirlenmesini arttırmaktadır. Bu durum, yüksek YAM konsantrasyonu için 3 pH değerine kıyasla 7 pH değerinde, kek tabakasına olan YAM katılımının çok daha fazla olduğu, bunun da kek tabakasındaki ortalama parçacık çapı ve porozitesini azaltması dolayısıyla, membrandaki kirlenmeyi arttırdığı sonucunu açığa çıkarmaktadır. Membranda, kek direncindeki artışla orantılı bir kirlenme görülmemiş olması, düşük pH değerine kıyasla yüksek pH değerinde, keke katılan TAK miktarının daha fazla azaldığının bir göstergesi olmaktadır.

ANOVA Analizi

Proses değişkenlerinin hibrit membran prosesinde membran kirlenmesi üzerine rölatif etkileri birbirleriyle kıyaslamalı olarak ANOVA analizi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. ANOVA sonuçları, UKİ, α ve ω için sırasıyla, Tablo 4.19, 4.20 ve 4.21’de gösterilmiştir.

Tablo 4.19: Proses Değişkenlerinde UKİ İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı ($\times 10^6$)	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı ($\times 10^6$)	F Değeri	Saf Toplam ($\times 10^6$)	Rölatif Etki	P Değeri
X1	3.1108	1	3.1108	46779.159	3.111	16.64	18.513 ^b
X2	2.1867	1	2.1867	32882.730	2.187	11.70	98.503 ^c
X3	0.0839	1	0.0839	1262.482	0.084	0.45	
X4	0.5289	1	0.5289	7953.272	0.529	2.83	
X5	7.0556	1	7.0556	106100.211	7.056	37.74	
X6	0.0120	1 ^a	0.0120	181.129	0.012	0.06	
X7	0.2995	1	0.2995	4503.497	0.299	1.60	
X8	2.0356	1	2.0356	30610.760	2.035	10.89	
X9	0.1626	1	0.1626	2445.272	0.163	0.87	
X1X3	0.0119	1 ^a	0.0119	179.482	0.012	0.06	
X1X4	0.1442	1	0.1442	2168.572	0.144	0.77	
X1X6	0.0403	1	0.0403	606.023	0.040	0.22	
X1X7	0.0255	1 ^a	0.0255	383.760	0.025	0.14	
X1X9	1.4927	1	1.4927	22446.211	1.493	7.98	
X3X6	1.5037	1	1.5037	22611.866	1.504	8.04	
Deneysel hata	133 ^d	2 ^a	66.5 ^d	1.000		0.01	
Uyumsuzluk	-133 ^d	1 ^a	-133 ^d	-2.000	-199.50 ^d	-0.001	
Toplam	18.6941	15 ^a				100.00	

^a ANOVA hesabı için toplamda 15 serbestlik derecesini oluşturabilmek amacıyla, en az rölatif etkiye sahip 3 değişken izafeten dikkate alınmayarak fazladan 3 serbestlik derecesi oluşturulmuş; bu serbestlik derecesi miktarının, 2’si deneysel hataya 1’i de uyumsuzluğa ilave edilerek hesaplar yapılmıştır.

^b $F_{0.05 (1-2)}$.

^c $F_{0.01 (1-2)}$.

^d Bu değerler birebir (gerçek) değerlerdir.

Tablo 4.20: Proses Değişkenlerinde α İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı ($\times 10^{23}$)	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı ($\times 10^{23}$)	F Değeri	Saf Toplam ($\times 10^{23}$)	Rötalif Etki	P Değeri
X1	1.1980	1	1.1980	1801.568	1.197	24.18	18.513 ^b
X2	0.4870	1	0.4870	732.309	0.486	9.82	98.503 ^c
X3	0.3121	1	0.3121	469.371	0.312	6.29	
X4	0.3321	1	0.3321	499.351	0.331	6.69	
X5	0.0051	1 ^a	0.0051	7.733	0.0045	0.09	
X6	0.0863	1	0.0863	129.843	0.086	1.73	
X7	0.5899	1	0.5899	887.060	0.589	11.90	
X8	0.0715	1	0.0715	107.569	0.071	1.43	
X9	0.1360	1	0.1360	204.541	0.135	2.73	
X1X3	0.0622	1	0.0622	93.547	0.062	1.24	
X1X4	0.0023	1 ^a	0.0023	3.441	0.0016	0.03	
X1X6	0.0292	1 ^a	0.0292	43.976	0.029	0.58	
X1X7	0.1498	1	0.1498	225.207	0.149	3.01	
X1X9	0.3464	1	0.3464	520.954	0.346	6.98	
X3X6	1.1443	1	1.1443	1720.777	1.144	23.09	
Deneysel hata	0.00133	2 ^a	0.000665	1.000		0.24	
Uyumsuzluk	-0.00133	1 ^a	-0.000665	-2.000	-0.001995	-0.04	
Toplam	4.9524	15 ^a				100.00	

^{a, b, c} Bakınız Tablo 4.19.

Tablo 4.19, 4.20 ve 4.21'den görüleceği üzere, membrane kirlenmesi parametrelerinin her biri için P değeri, her bir değişkenin 1 serbestlik derecesi ve deneysel hatanın 2 serbestlik derecesi için, % 95 ve % 99 güven aralıklarında sırasıyla 18.513 ve 98.503'tür. Proses değişkenleri için belirlenmiş F değerleri P değerleri ile kıyaslandığında, her bir membrane kirlenmesi parametresi için proses değişkenlerinin farklı önem düzeylerine sahip oldukları görülmektedir.

Tablo 4.19'a göre, hem % 95 hem de % 99 güven aralıklarında, ANOVA analizlerine dahil olan tüm değişkenlerin membrane kirlenmesi üzerine etkisi önemli olarak gözükmemektedir.

Tablo 4.21: Proses Değişkenlerinde ω İçin ANOVA Sonuçları

Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	Saf Toplam	Rötalif Etki	P Değeri
X1	0.1237	1	0.1237	2474.561	0.12	0.76	18.513 ^b
X2	0.0476	1	0.0476	952.661	0.05	0.29	98.503 ^c
X3	0.0563	1	0.0563	1125.751	0.06	0.35	
X4	0.5173	1	0.5173	10346.411	0.52	3.18	
X5	12.2868	1	12.2868	245735.551	12.29	75.63	
X6	0.1733	1	0.1733	3465.281	0.17	1.07	
X7	0.7111	1	0.7111	14221.411	0.71	4.38	
X8	0.2957	1	0.2957	5913.281	0.30	1.82	
X9	1.4203	1	1.4203	28405.361	1.42	8.74	
X1X3	0.0034	1 ^a	0.0034	67.861	0.00	0.02	
X1X4	0.0353	1 ^a	0.0353	705.001	0.04	0.22	
X1X6	0.0258	1	0.0258	516.811	0.03	0.16	
X1X7	0.0362	1	0.0362	723.901	0.04	0.22	
X1X9	0.0351	1 ^a	0.0351	701.251	0.04	0.22	
X3X6	0.4771	1	0.4771	9542.711	0.48	2.94	
Deneysel hata	0.0001	2 ^a	0.00005	1.000		0.01	
Uyumsuzluk	-0.0001	1 ^a	-0.0001	-2.000	-0,0002	-0.001	
Toplam	16.2449	15 ^a				100.00	

^{a, b, c} Bakınız Tablo 4.19.

Tablo 4.20'ye göre, % 95 güven aralığında, tekli değişken olarak X5 (C_{TAK}); ikili değişken olarak X1X4 (t/T) hariç olmak üzere diğer tüm tekli ve ikili değişkenlerin; % 99 güven aralığında ise, tekli değişken olarak X5 (C_{TAK}), ikili değişken olarak da X1X3 (t/pH), X1X4 (t/T) ve X1X6 (t/C_{YAM}) hariç olmak üzere diğer tüm tekli ve ikili değişkenlerin spesifik kek direnci veya kek tabakası özellikleri üzerindeki etkisinin önemli olduğu görülmektedir.

Tablo 4.21'e göre ise, % 95 güven aralığında tüm değişkenlerin; % 99 güven aralığında da, ikili değişken olarak X1X3 (t/pH) hariç olmak üzere diğer tüm tekli ve ikili değişkenlerin membranda tutulan katı kütlesi üzerine olan etkilerinin önemli olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. ANOVA analizlerine ilişkin tüm sonuçlar

göstermektedir ki, membranda tutulan katı kütlesi ile membran kirlenmesi birbiriyle ilişki sergilemekte; proste değişen şartlar ışığında dinamik yapıda bir kek tabakası oluşumu söz konusu olmaktadır. Membran kirlenmesi parametrelerinden sadece spesifik kek direnci için TAK konsantrasyonunun önemsiz düzeyde etkisinin belirlenmiş olması, kek tabakasına olan doğrudan ve dolaylı YAM katılımlarının, kek tabakasındaki parçacık çapı ve tabaka porozitesini değiştiren başlıca etken olduğunu ortaya koymakta; kek tabakası direncindeki değişimin esasen keke katılan YAM miktarından kaynaklandığını ifade etmektedir.

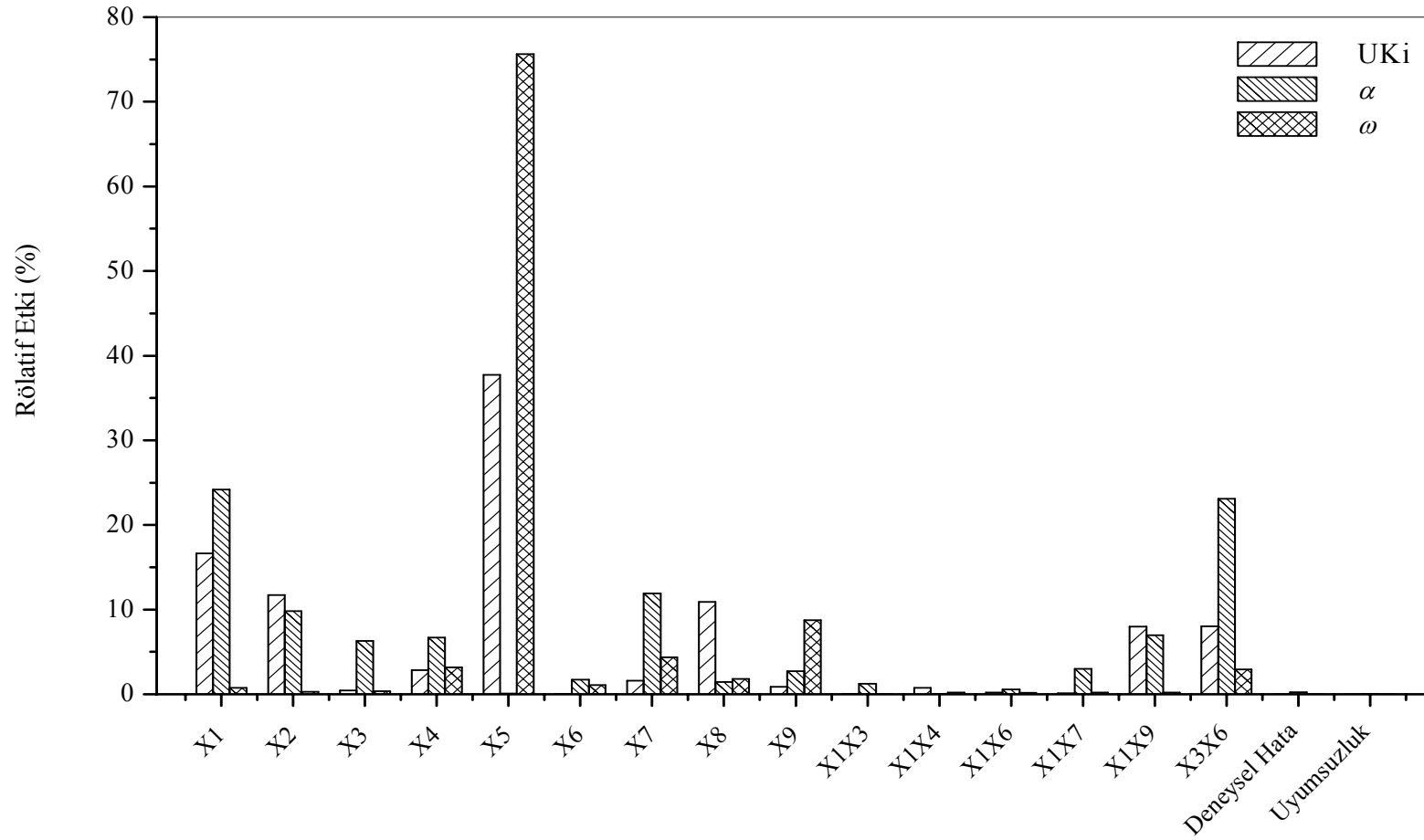
Söz konusu hibrit membran proste, daha düşük miktarda YAM kullanımının, membran üzerinde daha büyük çaplı ve daha poroz bir kek tabakası oluşumuna sebebiyet verecek olması dolayısıyla; proses performansı parametreleri için belirlenmiş sonuçlardan hareketle, proste daha az TAK kullanımını da beraberinde getirecek, arzu edilir seviyelerde nikel giderimi elde edilmesi durumunda, proses daha yüksek akı performansı ile işletilebilecektir.

Tablo 4.19, 4.20 ve 4.21’de verilen membrane kirlenmesi ANOVA sonuçları, Şekil 4.22 ve 4.23’te sırasıyla tekli ve ikili proses değişkenleri için verilen değişken seviyeleri etkileri sonuçlarının doğruluk düzeylerinin kontrol edilmesinde kullanılmaktadır. Bu amaçla F değerleri kullanılmaktadır. Söz konusu tablo ve şekillerdeki, her bir proses değişkeni için verilen sonuçlar birbirleriyle ayrı ayrı kıyaslanarak yorumlandıklarında; UKİ ve α parametreleri için verilen ANOVA sonuçlarının, Şekil 4.22 ve 4.23’te tekli ve ikili proses değişkenleri için verilen sonuçlarla membran kirlenmesi açısından uyum sağladığı görülmüş ise de; ω parametresi itibariyle küçük farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Bu hususlar nazarı dikkate alındığında görülmektedir ki, nikel konsantrasyonu (C_{Ni} (X7)) ve membrane geçiş basıncı (ΔP (X9)) değişkenleri itibariyle, Şekil 4.22’de gösterilen seviyeler arasındaki değişimleri daha büyüktür. Bir başka deyişle nikel konsantrasyonu arttıkça tutulan katı kütlesi, sıcaklık (T (X4)) değişkeni için gösterilmiş olandan biraz daha fazla azalmakta, nikel konsantrasyonu azaldıkça sıcaklık değişkeni için gösterilmiş olandan biraz daha fazla artmaktadır. Benzer durum, membran geçiş basıncının artması ile söz konusu olmaktadır. Basınç arttıkça nikel konsantrasyonu değişkeni için yeni belirlenmiş değişim seviyesinden biraz daha fazla seviyede tutulan katı kütlesi artışı söz konusu olmaktadır. Basıncın azalması ile yeni nikel

değişim seviyesinden biraz daha düşük miktarda membran üzerinde katı tutunumu söz konusu olmaktadır. Membranda tutulan katı kütlesi itibariyle nikel konsantrasyonu (C_{Ni} (X7)) ve membran geçiş basıncı (ΔP (X9)) için Şekil 4.22’de verilen eski değerler sırasıyla, 10 ve 300 mg/L nikel için 2.391 ve 3.475 kg/m² ve 100 ve 300 kPa basınç değeri için 2.273 ve 3.593 kg/m²’dir. Tablo 4.21’de verilen F değerlerinden hareketle belirlenmiş yeni değişim seviyeleri değerleri sırasıyla, 10 ve 300 mg/L nikel için 2.058 ve 3.808 kg/m² ve 100 ve 300 kPa basınç değeri için 1.983 ve 3.883 kg/m² olmaktadır.

Gerçekleştirilen ANOVA analizleri neticesinde, Tablo 4.19, 4.20 ve 4.21’de verilen rölatif etki değerlerinden hareketle, proses değişkenlerinin membran kirlenmesi üzerine rölatif etkileri Şekil 4.24’te verilmiştir. Şekilde ANOVA uyumsuzluk değerleri, sonuçların beraberce değerlendirilebilmesi amacıyla mutlak değer olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.24’e göre, membrandaki kirlenme üzerine C_{TAK} (X5), t (X1), t' (X2), ν (X8), pH/ C_{YAM} (X3X6) ve $t/\Delta P$ (X1X9) değişkenleri olmak üzere toplam 6 değişkenin rölatif etkilerinin dikkat çekici seviyelerde olduğu görülmektedir. Bu 6 değişken için kirlenme üzerine rölatif etki değerleri sırasıyla, % 37.74, 16.64, 11.70, 10.89, 8.04 ve 7.98’dir. Bu değişkenler haricinde T (X4) ve C_{Ni} (X7) değişkenleri rölatif etkileri sırasıyla 2.83 ve 1.60 olup, geriye kalan diğer değişkenlerin membrandaki kirlenme üzerine rölatif etkileri % 0.88 değerinin altında kalmaktadır. Oluşan kek tabakasının spesifik direnci üzerine etkili değişkenler, t (X1), pH/ C_{YAM} (X3X6), C_{Ni} (X7), t' (X2), $t/\Delta P$ (X1X9), T (X4) ve pH (X3) olup, bunların rölatif etkileri sırasıyla, % 24.18, 23.09, 11.90, 9.82, 6.98 ve 6.69’dur. Diğer proses değişkenlerinin YAM giderimi üzerine rölatif etkileri % 3.02 değerinden küçük olup 0.03’e kadar azalmaktadır. Membranda tutulan katı kütlesi için ise başlıca etkili değişken, % 75.63 rölatif etki değeriyle C_{TAK} (X5) olmaktadır. Diğer etkili değişkenler, % 8.74 ile ΔP (X9), % 4.38 ile C_{Ni} (X7), % 3.18 ile T (X4), % 2.94 ile pH/ C_{YAM} (X3X6), %1.82 ile ν (X8) ve % 1.07 ile C_{YAM} (X6)’dır. Geriye kalan diğer proses değişkenlerinin membranda tutulan katı kütlesi üzerine rölatif etkileri, % 0.77 değerinin altında kalmaktadır. DeneySEL hata (DH) ve uyumsuzluk (V) için rölatif etki değerleri, UKİ, α ve ω parametreleri için sırasıyla 0.01, -0.001; 0.24, -0.04 ve 0.01, -0.001 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, deneysel çalışmalardan kaynaklanan hatanın ve deney



Şekil 4.24: Proses Değişkenlerinin Membran Kirlenmesi Üzerine Rölatif Etkileri

sonuçları ile ANOVA analizleri neticeleri arasındaki uyumsuzluğun, kabul edilebilir düzeylerde ve çok düşük seviyelerde olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.24'e göre, proses performansı parametreleri açısından elde edilen tür değişkenleri rölatif etki sıralamaları Denklem (4.10), (4.11) ve (4.12)'de verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 [\text{UKİ}] \quad & [C_{\text{TAK}} \text{ (X5)}] > [t \text{ (X1)}] > [t' \text{ (X2)}] > [\nu \text{ (X8)}] \quad (4.10) \\
 & > [\text{pH}/C_{\text{YAM}} \text{ (X3X6)}] \cong [t/\Delta P \text{ (X1X9)}] \gg [T \text{ (X4)}] \\
 & > [C_{\text{Ni}} \text{ (X7)}] > [\Delta P \text{ (X9)}] > [t/T \text{ (X1X4)}] > [\text{pH} \text{ (X3)}] \\
 & > [t/C_{\text{YAM}} \text{ (X1X6)}] > [t/C_{\text{Ni}} \text{ (X1X7)}] > [C_{\text{YAM}} \text{ (X6)}] \\
 & = [t/\text{pH} \text{ (X1X3)}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\alpha] \quad & [t \text{ (X1)}] > [\text{pH}/C_{\text{YAM}} \text{ (X3X6)}] > [C_{\text{Ni}} \text{ (X7)}] > [t' \text{ (X2)}] \quad (4.11) \\
 & > [t/\Delta P \text{ (X1X9)}] > [T \text{ (X4)}] > [\text{pH} \text{ (X3)}] \gg [t/C_{\text{Ni}} \text{ (X1X7)}] \\
 & > [\Delta P \text{ (X9)}] > [C_{\text{YAM}} \text{ (X6)}] > [\nu \text{ (X8)}] > [t/\text{pH} \text{ (X1X3)}] \\
 & > [t/C_{\text{YAM}} \text{ (X1X6)}] > [C_{\text{TAK}} \text{ (X5)}] > [t/T \text{ (X1X4)}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\omega] \quad & [C_{\text{TAK}} \text{ (X5)}] \gg [\Delta P \text{ (X9)}] > [C_{\text{Ni}} \text{ (X7)}] > [T \text{ (X4)}] \quad (4.12) \\
 & > [\text{pH}/C_{\text{YAM}} \text{ (X3X6)}] > [\nu \text{ (X8)}] > [C_{\text{YAM}} \text{ (X6)}] > [t \text{ (X1)}] \\
 & > [\text{pH} \text{ (X3)}] > [t' \text{ (X2)}] > [t/T \text{ (X1X4)}] = [t/C_{\text{Ni}} \text{ (X1X7)}] \\
 & = [t/\Delta P \text{ (X1X9)}] > [t/C_{\text{YAM}} \text{ (X1X6)}]
 \end{aligned}$$

Şekil 4.24 ve bu denklemlerden görüleceği üzere en etkili değişken, membranda tutulan katı kütlesi ve kirlenme itibariyle sırasıyla % 75.63 ve 37.74 rölatif etki değeri ile TAK miktarı iken, spesifik kek direnci itibariyle % 24.18 rölatif etki değeri ile proses süresidir. TAK miktarının hem tutulan kütle hem de kirlenme üzerinde bu denli etkili olması, Şekil 4.20'de de gösterildiği üzere, akı azalmasının esasen membran üzerinde tutulan TAK miktarından kaynaklanıyor olmasından ileri gelmektedir. Bu da akı azalmasının membrandaki kirlenme ile eşdeğer olarak, membran üzerinde tutulan katı kütlesi ile ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır. Düşük değerlerde de olsa, hem nikel hem de YAM konsantrasyonunun membranda tutulan katı kütlesi üzerinde etkili olması, keke doğrudan ya da dolaylı nikel ve YAM

katılımını ifade etmektedir. Ancak kirlenmenin TAK miktarından sonra özellikle proses süresi etkisinde gerçekleşiyor olması dolayısıyla, gerek kek oluşumu gerekse keke katılım mekanizmalarının dinamik yapıda gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Proses süresi kadar membrandaki kirlenmeyi etkileyen geri devir uygulaması, oluşan kek tabakasının özelliklerini de değiştirmektedir. Membran üzerinde oluşan kekin tabaka yüksekliğini, dolayısıyla da kek tabakasında tutulan kütle miktarı ve buna bağlı oluşan kirlenmeyi etkileyen çapraz akış hızı, dinamik yapıda kek tabakası oluşumunda etkili bir diğer parametre olmaktadır. Bununla beraber pH'ya bağlı olarak besleme çözeltisinde YAM agrega sayılarındaki değişimler de, keke olan doğrudan ya da dolaylı YAM katılımını etkileyerek, hem kütle tutunumu hem kek tabakasının özellikleri hem de meydana gelen kirlenme olayı itibariyle farklı dinamikler görülmesine sebep olmaktadır. Spesifik kek direncindeki değişimlere bağlı olarak kek tabakasına katılan parçacıkların büyüklükleri ve tabaka porozitesi, tutulan kütle miktarı ve meydana gelen kirlenme seviyesi bakımından oldukça önemli olan TAK miktarından pek etkilenmemektedir. Elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır ki, keke katılan TAK parçacıklarının büyüklükleri ve tabaka porozitesi, esasen proses süresi ile değişen bir dinamik yapı sergilemekte, geri devir uygulamasından, pH-YAM etkileşmesi, nikel konsantrasyonu, sıcaklık ve pH ile değişim göstermektedir. Besleme çözeltisinde azalan pH ile artan YAM agrega sayısının keke katılan YAM miktarını arttırması, artan nikel konsantrasyonu ile keke katılan nikel miktarının artması, azalan sıcaklık ile nikel varlığında TAK üzerine YAM adsorpsiyonunun artmasına bağlı olarak kek tabakasının ortalama parçacık çapı ve porozitesi azalmakta; çözelti pH'sındaki değişimlere bağlı olarak nikel-YAM-TAK arasındaki adsorpsiyona dayalı etkileşim mekanizmalarının değişmesi kek tabakası özelliklerini değiştirmektedir.

Sonuç olarak, YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile sulardan nikel gideriminde, membran kirlenmesi ve buna bağlı akı azalması olayının uygulamadaki kontrolünün, kirlenme mekanizmalarının oldukça karmaşık ve dinamik yapıdaki olaylar zinciri içerisinde cereyan ediyor olmasına bağlı olarak, zor olduğu anlaşılmaktadır. Ancak yine de, hem akı hem de membranda tutulan kütle ve meydana gelen kirlenme seviyesi itibariyle başlıca etkili değişkenin TAK miktarı olarak belirlenmiş olmasından hareketle söylenebilir ki, proste asgari TAK kullanımını sağlayacak şekliyle uygulama imkânlarına dikkat edilmesi önem arz

etmektedir. Bu amaçla, sudan giderilmesi düşünölen birim ağır metal miktarı için, diğör değışkenlerin uygun seviyeleri göz önüne alınarak uygulanacak asgari TAK/YAM oranının tesbit edilmesi; prosesin ekonomik olarak yüksek süzüntü oranları ve akı değıerlerinde etkin olarak çalıştırılabilmesini sağlayacaktır.

4.2.6 Giderim mekanizmalarının değıerlendirilmesi

KMK'nun üstü için YAM destekli hibrit TAK/ÇAMF prosesinde gerçekleşen giderim mekanizmaları bakımından, YAM ve metal iyonlarının, yarışmalı olarak TAK üzerine adsorbe olduğı söylenebilir. Bu da, metal giderimi açısından farklı mekanizmaların eşzamanlı olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. Bu mekanizmalardan baskın olanının, misellerdeki YAM anyonik baş gruplarının pozitif yüklü metal iyonunu iyonik olarak bağlaması ve bu suretle misellerle bağlanmış metal iyonunun, YAM'nin TAK'a adsorpsiyonu suretiyle TAK üzerine dolaylı adsorpsiyonu şeklinde olduğı sanılmaktadır. Çünkü, tür deneyleri için sonuçları verilen 3 aşama deneylerinin tamamından görölmektedir ki, KMK'nun üstünde nikel giderimi, diğör şartlardakilere göre daha yüksek değıerlerde elde edilebilmektedir. Ancak nikel bağlamış ya da bağlamamış YAM'lerin TAK'a adsorpsiyon mekanizması hakkında, izoterm verileri olmaksızın net bir değıerlendirme yapılamamaktadır. Proseste ki diğör giderim mekanizmalarının ise, metal iyonlarının doğrudan TAK'a adsorpsiyonu, ortamda mevcut monomerler ile iyonik bağ kurarak monomer adsorpsiyonu suretiyle adsorpsiyon ve, TAK'a bağlanmış ve metal bağlamamış YAM'lere metal iyonunun adsorpsiyonu şeklinde gerçekleştiğı varsayılmaktadır. Bu mekanizmaların yanı sıra, membran içerisinde tutunmuş ve nikel bağlamamış YAM monomer ya da misellerinin nikeli iyonik bağlaması ile, membran ve kek tabakası içerisinde tutunan nikel bağlamamış YAM monomer ya da misellerinin nikeli iyonik bağlamasının ilave giderim mekanizmaları olarak çalıştığı tahmin edilmektedir.

4.2.7 Doğrulama deneyleri

Deneysel tasarım esasları çerçevesinde planlanmış ve gerçekleştirilmiş ve ANOVA analiz yöntemi ile sonuçları değıerlendirilmiş bulunan proses değışkenleri deneyleri için yüksek nikel konsantrasyonu (300 mg/L) göz önüne alınarak, 1'i 30 dakika, diğeri 120 dakikalık proses süresinde olmak üzere 2 adet doğrulama deneyi

gerçekleştirilmiştir. Doğrulama deneyleri ile hem sonuç parametresi için belirlenmiş model denklemlerinin, hem de deneysel tasarım sonuçlarının doğrulaması amaçlanmıştır.

Doğrulama deneylerinin seçiminde, gerçek atıksudaki konsantrasyonu ifade etmesi bakımından 300 mg/L nikel konsantrasyonunda en yüksek nikel süzüntü oranının elde edilebileceği deneysel şartlar dikkate alınmıştır. Bu bağlamda, toplam 9 bağımsız tekli değişken için $2^9 = 512$ farklı deneysel çalışma durumu göz önüne alınarak hesaplama yapılmıştır. Bu hesaplama neticesinde, en yüksek nikel süzüntü oranı sağlayan deney şartları, 9 değişkenin nikel süzüntü oranı üzerinde etkili olan değerleri de dikkate alınarak belirlenmiş ve proses performansı parametrelerinin herbiri için Model I ve Model II ile belirlenen değerler olarak Tablo 4.22’de verilmiştir.

Tablo 4.22’de verildiği üzere en yüksek nikel süzüntü oranı, 8 ayrı deney şartı için elde edilmiş olup tüm nikel süzüntü oranı değerleri 100’ün üzerinde yer almaktadır. Pratikte böyle bir durumun olması söz konusu değildir. Her ne kadar model ile deneysel sonuçlar arasında birebir seviyede korelasyon bulunmuş ise de, bu ilişki sadece çalışılan 16 deney için geçerlidir. Bu durum esasen, 16 adet deney sonucundan elde edilmiş korelasyondan hareketle, $512-16=496$ adet deney şartına ait her bir sonuç parametresinin tahminindeki zorluktan kaynaklanmaktadır. Bu noktada, lineer modelleme yaklaşımının böyle bir fark ortaya çıkarmış olduğu da söylenebilir.

Tablo 4.22’deki en yüksek nikel süzüntü oranını veren 496 adet çalışılmamış deneysel şartlara ilişkin verilerden hareketle, doğrulama deneylerinde göz önüne alınacak deneyin seçimi aşağıdaki hususlar çerçevesinde gerçekleştirilmiştir:

- 1- ANOVA analizleri Model II kapsamında gerçekleştirildiğinden, Model II ile elde edilmiş nikel süzüntü oranı değerlerinden 100’e en yakın olan deneysel şartlar dikkate alınmıştır (Sıra No: 3, 4, 7 ve 8).
- 2- Madde 1’de belirlenen deneysel şartlarda, en yüksek YAM süzüntü oranını veren deneysel şart, yüksek nikel konsantrasyonunun model sağlaması için uygun deneysel şart olarak tespit edilmiştir (Sıra no: 3). Her ne kadar, 7 ve 8 sıra no’lu deneylerde, ÇAMF prosesi işletme süresi (t) 120 dakika olup bu durum deneylerin 30. dakikasında daha yüksek akı elde edileceği anlamını

Tablo 4.22: Çalışılmamış 496 Adet Deneysel Şart İçin En Yüksek Nikel Süzüntü Oranını Veren Değişken Seviyeleri ve Modellere Ait Proses Performansı Parametreleri Tahmin Değerleri

Sıra No	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X1X3	X1X4	X1X6	X1X7	X1X9	X3X6	Model I			Model II		
																R_{Ni} (%)	R_{YAM} (%)	J^* (m ³ /m ² .sa)	R_{Ni} (%)	R_{YAM} (%)	J^* (m ³ /m ² .sa)
1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	96.08	94.98	2.389	109.02	90.98	2.144
2	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	103.34	95.87	2.639	116.28	91.88	2.394
3	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	89.24	101.97	3.959	100.16	96.92	3.690
4	-1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	90.24	90.29	4.349	100.14	87.42	3.742
5	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	94.37	93.50	2.733	107.32	89.50	2.488
6	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	101.63	94.40	2.983	114.58	90.4	2.738
7	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	103.81	94.70	2.697	103.20	92.26	1.652
8	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	102.10	93.22	3.041	101.50	90.78	1.996

taşıyorsa da, 3 sıra no'lu deneyde hem YAM süzüntü oranının bu iki deneye göre daha yüksek hem de nikel süzüntü oranının 100'e çok daha yakın bir değerde olması dolayısıyla, 3 sıra no'lu deneyin model sağlama deneyi olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

Buna göre, yüksek nikel konsantrasyonunda, yüksek nikel süzüntü oranı göz önüne alınarak belirlenmiş model sağlama deneyi çalışma şartları aşağıdaki gibidir:

X1	=	-1	($t = 30$ dak)
X2	=	-1	($t' = 0$ dak)
X3	=	+1	(pH = 7)
X4	=	-1	($T = 20$ °C)
X5	=	-1	($A_M = 0.1$ g/L)
X6	=	+1	($S_M = 3$ KMK)
X7	=	+1	($C_{Ni} = 300$ mg/L)
X8	=	+1	($\nu = 0.6$ m/sn)
X9	=	+1	($\Delta P = 300$ kPa)

Yukarıda belirlenmiş olan bağımsız değişken değerlerinden hareketle, doğrulama deneyi çalışma şartlarında yer alan ikili değişkenlere ait değerler, aşağıdaki gibi olmaktadır:

X1X3	=	-1/+1	($t = 30$ dak, pH = 7)
X1X4	=	-1/-1	($t = 30$ dak, $T = 20$ °C)
X1X6	=	-1/+1	($t = 30$ dak, $S_M = 3$ KMK)
X1X7	=	-1/+1	($t = 30$ dak, $C_{Ni} = 300$ mg/L)
X1X9	=	-1/+1	($t = 30$ dak, $\Delta P = 300$ kPa)
X3X6	=	+1/+1	(pH = 7, $S_M = 3$ KMK)

Yukarıda tekli ve ikili proses değişkenleri için verilen şartlar, 30 dakikalık proses süresinde, 1 no'lu model doğrulama deneyinin çalışma şartlarını ifade etmektedir. 120 dakikalık proses süresi için gerçekleştirilecek doğrulama deneyinde (doğrulama deneyi 2) ise çalışmalar, proses süresini ifade eden X1 değişkeni seviyesinin +1 olacağından hareketle, yukarıda ikili değişkenlerdeki X1 terimleri için değişken seviyesi +1 olarak alınarak yürütülmüştür. Doğrulama deneyleri ile elde edilmiş

sonuçlar, Model I ve Model II ile hesaplanmış değerler ile birlikte, proses performansı parametreleri için Tablo 4.23'te, membran kirlenmesi parametreleri için ise Tablo 4.24'te gösterilmiştir.

Tablo 4.23: Proses Performansı Parametreleri İçin Doğrulama Deneyleri Sonuçları ve Modellere İlişkin Tahmin Değerleri

Doğrulama Deneyi	Deney			Model I			Model II		
	R_{Ni} (%)	R_{YAM} (%)	J^* (m ³ /m ² .sa)	R_{Ni} (%)	R_{YAM} (%)	J^* (m ³ /m ² .sa)	R_{Ni} (%)	R_{YAM} (%)	J^* (m ³ /m ² .sa)
1*	61.70	99.85	4.890	89.24	101.97	3.959	100.16	96.92	3.690
2*	64.66	99.87	3.484	89.71	100.80	4.017	91.12	99.41	2.996

* 1 no'lu doğrulama deneyi 30 dakika, 2 no'lu doğrulama deneyi ise 120 dakikalık proses süresi boyunca gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.24: Membran Kirlenmesi Parametreleri İçin Doğrulama Deneyleri Sonuçları ve Modellere İlişkin Tahmin Değerleri

Doğrulama Deneyi	Deney			Model I			Model II		
	UKİ (s/m ²)	α ($\times 10^{11}$) (m/kg)	ω (kg/m ²)	UKİ (s/m ²)	α ($\times 10^{11}$) (m/kg)	ω (kg/m ²)	UKİ (s/m ²)	α ($\times 10^{11}$) (m/kg)	ω (kg/m ²)
1*	88	1.161	0.949	956	3.604	1.025	1600	4.709	1.189
2*	46	0.620	1.151	74	1.874	0.849	44	2.462	1.031

* Bakınız Tablo 4.23.

Tablo 4.23 ve Tablo 4.24'e bakıldığında, her ne kadar deney sonuçları ile Model I'e ait sonuçlar daha uyumluymuş gibi gözükse de; bu, Model I'in daha iyi tahminde bulunuyor olmasından değil de, esasen Model II tahminlerinin, beklenen nikel gideriminin sağlanamamış olması dolayısıyla deneysel sonuçlardan önemli sapmalar göstermesi ve Model I sonuçlarından olan sapmaların gelişigüzel de olsa Model II sonuçlarına kıyasla daha az hata aralığı içerisinde olmasından kaynaklanmaktadır. Hem nikel hem de akı değerleri için deney sonuçları ile model değerleri arasındaki fark, hem proses performansı hem de membran kirlenmesi parametreleri değerleri

itibariyle önemli farklılıklar görülmesine sebep olmuştur. Her iki model, proses performansı açısından, kabul edilebilir YAM süzüntü oranı değerleri sunmuş ise de, gerçek değerlerden daha yüksek değerlerde nikel süzüntü oranı ve akı tahmininde bulunmuştur. Membranda oluşan kirlenme ve kek tabakası dinamiklerine ilişkin tahminler de, bu itibarla önemli farklılıklar göstermekte, membranda daha yüksek bir kirlenme seviyesi ve daha düşük akı değerleri görülmektedir. Buna göre, eğer gerçek durumda daha yüksek nikel süzüntü oranı elde edilebilmiş olsa idi, daha düşük bir akı değeri ile karşılaşılacağı söylenebilir. Buradan hareketle, tahmin edilen ve deneyle tespit edilen kararlı hal akı değerleri arasında daha kabul edilebilir seviyede bir farkın olması beklenebilirdi. Bir başka deyişle, model ve gerçek akılar arasındaki bu denli fark, temelde nikel süzüntü oranının beklenenden daha düşük olmasından ileri gelmektedir.

Deney 3 ile aynı çalışma şartlarında, ancak 120 dakikalık proses süresi göz önüne alınarak gerçekleştirilecek bir çalışmada, elde edilecek nikel süzüntü oranının % 96.27'den daha yüksek olacağı açıktır. Bu çalışma şartında, R_{Ni} , R_{YAM} ve J^* parametrelerinin Model I'e ait sonuçları sırasıyla, % 82.81, % 102.32, % 1.613 ve Model II'ye ait sonuçları sırasıyla % 81.12, % 100.68 ve 0.683 m³/m².sa olarak hesap edilmektedir. Bu sonuçlara ilave olarak, Deney 3 kapsamında 30 dakika sonundaki akı değerinin 1.194 m³/m².sa olduğu bilinmektedir. Bu sonuçlar göstermektedir ki, Model II ile yapılan tahmin, sınır şartlarına yakın noktada dahi 10 mg/L nikel konsantrasyonu için Model I'e kıyasla daha iyi akı tahmininde bulunmaktadır. Çünkü 120 dakikadaki akı değerinin 1.194 m³/m².sa daha altında ve 0.683 m³/m².sa değerine yakın bir değer olacağı açıktır. Bununla birlikte, süzüntü oranları olarak çalışılan sınır şartlarındaki tahmin değerleri, her ne kadar YAM süzüntü oranı açısından daha kabul edilebilir olacak ise de, nikel süzüntü oranı için daha düşük hassasiyet içermektedir. 10 mg/L nikel konsantrasyonunda, Model I için asgari % 13.46 azami % 17.19 (ortalama % 15.33)'luk, Model II için ise asgari % 15.15 azami % 18.88 (ortalama % 17.02)'lik sapma değeri görülmektedir.

Her iki model ile elde edilmiş sonuçlarda, hata eğilimlerinin aynı olması, yüksek YAM süzüntü oranına rağmen beklenen seviyede yüksek nikel süzüntü oranının sağlanamamasından ileri geldiği sonucunu ortaya koymaktadır. Uygun deneysel şartlar ışığında, 30 ve 120 dakikalık proses süreleri sonunda sırasıyla, % 61.70 ve

64.66'lık nikel süzüntü oranı elde edilebilmiştir. Deneysel tasarım çalışmaları kapsamında gerçekleştirilmiş 16 deneyde yaklaşık % 55-61 aralığında nikel süzüntü oranı görülmesine bağlı olarak, proses değişkenleri itibariyle uygun deneysel şartlarda çalışılmış olmasına rağmen nikel giderme veriminin daha yüksek seviyelere çıkarılamamış olması, esas itibariyle, proste birim nikel giderimi için ihtiyaç duyulan TAK ve YAM miktarlarının mevcut olmamasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle, YAM ve TAK konsantrasyonları değişkenlerinin yüksek seviyeleri (3 KMK ve 4 g/L), yüksek nikel seviyesinde (300 mg/L) yüksek nikel süzüntü oranı için yeterli miktarlarda değildir. Zaten proste nikel ve YAM süzüntü oranlarının, 30 dakikadan 120 dakikaya, sırasıyla % 61.70'ten % 64.66'ya ve % 99.85'ten % 99.87'ye çıkarılabilmiş olması, 30 dakikadan sonra; hibrit prostedeki YAM ile iyonik bağlanarak TAK üzerine YAM vasıtasıyla dolaylı adsorpsiyon şeklinde olan giderim mekanizmasının gerçekleşemediğini ortaya koymaktadır. Bu değerler, 30 dakikadan sonraki nikel gideriminin, nikelin sadece TAK üzerine doğrudan adsorpsiyonu şeklinde olduğunu göstermektedir. Buna göre, deney süresinin uzatılması suretiyle, doğrudan adsorpsiyon prosesi için yeterli temas süresi sağlanarak yüksek nikel süzüntü oranı elde edilebilir ise de, bunun pek de ekonomik olmayacağı düşünülmektedir. Zaten, tasarım deneylerine göre proses süresi itibariyle değişken seviyesi dışına çıkılacağından, model tahminlerinin tutarlılığı ortadan kalkacaktır.

Model doğrulama çalışmalarında, uygun deneysel şartlara rağmen uygulanan TAK/YAM/Ni ağırlık bazında 0.33/1.18/1.00'dir. Tasarım deneylerinde 3 no'lu deneyde, uygun deneysel şartların tamamı sağlanmamış olmakla birlikte, TAK/YAM/Ni oranı 10.00/35.48/1.00 olmak üzere % 96.27 nikel ve % 98.66 YAM süzüntü oranı elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, gerçekleştirilen deneysel tasarım çalışması ışığında elde edilen sonuçlardan hareketle, değişkenlerin ve seviyelerinin proses performansı üzerine olan etkilerinin ANOVA analizi ile; birim giderilecek nikel miktarı için ihtiyaç duyulan TAK ve YAM miktarının azaltılmasına bağlı olarak daha yüksek akı değerleri elde edilebilmekte, proses daha ekonomik olarak çalıştırılabilmektedir. Zaten bu çalışma kapsamında mekanizmalarıyla ortaya konmuş hibrit proses performansının; Deney 3'teki 10.00/35.48/1.00'lik TAK/YAM/Ni oranı ile diğer değişkenler için belirlenmiş uygun değişken seviyeleri de uygulanmak suretiyle, 300 mg/L nikel konsantrasyonu için asgari olarak %

96.27'den daha yüksek bir nikel süzüntü oranı sunacağı açıktır. Ancak bu noktada, ayrı bir çalışma ile TAK/YAM oranının, sulardan giderilmesi istenen ağır metal için ayrı bir deneysel çalışma kapsamında çalışılarak optimum düzeyinin belirlenmesi gerekecektir. Bu husus, hibrit prosesin, yüksek metal kirliliği içeren sulardan ağır metal giderimi açısından doğrudan uygulanabilirliğini önemli ölçüde etkileyecektir. Söz konusu çalışma, bu çalışma sonucunda elde edilmiş bir sonuç olup, bu konuda yapılması planlanan çalışmalara yön verici olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sulardan, yüzey aktif madde (YAM) destekli hibrit toz aktif karbon (TAK)/çapraz akış mikrofiltasyon (ÇAMF) teknolojisi ile ağır metal gideriminin nikel örneği bazında araştırıldığı bu çalışmada, tüm değişkenlerin proses performansı ve membran kirlenmesi parametreleri üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışma, tür ve proses değişkenleri için ayrı deneysel planlama ile gerçekleştirilmiş olup, 4'ü tür, 9'u proses değişkeni olmak üzere prosesi etkileyen toplam 13 değişken üzerinden deneysel olarak yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar, aşağıda sunulmuştur:

Tür değişkenleri deneyleri sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. TAK/ÇAMF prosesinde, gram TAK üzerine adsorplanmış nikel miktarları, C9157, 89440 ve C5510 türü TAK'lar için sırasıyla 11.9, 10.6 ve 11.2 mg olarak belirlenmiştir. C9157 türü TAK ile, diğerlerine nazaran daha yüksek akı ve proses performansı elde edilmiştir. Bu durumun, diğer iki tür TAK'a kıyasla, C9157 türü TAK'un membranda daha fazla tutunmasına karşılık daha büyük parçacıklı ve daha poroz yapılı bir kek tabakası oluşturması dolayısıyla membranda daha az kirlenme olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir.
2. Kritik misel konsantrasyonu (KMK)'nun altında YAM içeren TAK/ÇAMF prosesinde YAM giderimi, membran ve TAK türlerinden bağımsız olarak % 95-97 aralığında yüksek seviyelerde bulunmuştur. SN türü membranın, SA ve KSE türü membranlara kıyasla daha iyi bir proses performansı ortaya koyduğu tespit edilmiştir. Bu proseste, TAK/ÇAMF hibrit prosesine nazaran nikel giderimi, arzu edilir düzeylere arttırılamamıştır.
3. KMK'nun üstünde YAM içeren TAK/ÇAMF prosesinde;
 - a) Süzüntü oranları için tüm tür değişkenleri (M_T , M_{GB} , A_T ve YAM_T) önemli parametreler olarak belirlenmiş iken, akı için M_{GB} ve YAM_T olmak üzere sadece iki değişken önemli olarak tespit edilmiştir. Membran kirlenmesindeki

en etkili parametrenin YAM türü olduğu saptanmıştır. YAM'ler, hem membran gözeneklerinde hem de ikincil membran tabakası da dâhil membran yüzeyinde tutunarak akıyı azaltmaktadır.

- b) Membran malzeme türünün nikel giderimi üzerine olan etkisinin, membran üzerinde oluşan ikincil membran tabakasının nikel giderimine olan katkısından ileri geldiği sonucuna varılmıştır. Membran ve TAK türleri, YAM türünden sonra sırasıyla etkili diğer parametreler olarak belirlenmiştir.
- c) Membran gözenek boyutunun proses performansı ve membran kirlenmesi üzerine etkisi, diğer üç tür değişkenine kıyasla en düşük seviyede tespit edilmiştir. Gözenek boyutunun küçülmesi ile YAM gideriminin azaldığı, ancak akının ve nikel gideriminin arttığı belirlenmiştir.

4. Hibrit mikrofiltrasyon proseslerinin kıyaslanması neticesinde;

- KMK'nun üstündeki hibrit proste, KMK'nun altındakine nazaran daha fazla akı kaybı ve membran kirlenmesi görülmüştür. KMK'nun üzerindeki hibrit proste nikel süzüntü oranı, TAK/ÇAMF hibrit prosesine nazaran yaklaşık 2 katına çıkarılmışken, akıda 10 kata varan azalmalar görülmüştür.

Tür değişkenleri deneylerinden elde edilen sonuçlara göre uygun tür değişkenleri, M_T , A_T , M_{GB} ve YAM_T için sırasıyla “SN, C9157, 0.45 μm ve HDSA” olarak seçilmiş, proses değişkenleri deneyleri bu türler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Proses değişkenleri deneyleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Proses değişkenleri deneylerinde nikel giderimi, 10 mg/L'lik nikel konsantrasyonunda yaklaşık % 9-96 aralığında değişmiş iken; 300 mg/L'lik nikel konsantrasyonunda, farklı proses şartlarına rağmen yaklaşık % 55-61 aralığında değişim saptanmıştır. Yüksek nikel konsantrasyonunda membranda tutulan katı kütlesi, düşük nikel konsantrasyonuna nazaran kısmen daha yüksek bulunmuş olmasına karşılık; hem membrandaki kirlenme hem de oluşan kek tabakası özelliklerinin (parçacık çapı ve porozitesi), çalışılan deney şartları kapsamında genel olarak beslemedeki nikel konsantrasyonundan bağımsız olduğu görülmüştür.

2. YAM giderimi, değişen proses şartlarına rağmen genel olarak % 95-100 aralığında olmuştur. Proseste YAM miktarı arttıkça, genel anlamda membranda tutulan katı kütlesi azalmıştır. Proseste TAK miktarının artması, TAK üzerine adsorplanmış YAM miktarını, dolayısıyla da kek tabakasına katılan hem TAK hem de YAM miktarını arttırmıştır. Bu da membranda tutunan katı kütlesinin ve membran kirlenmesinin artmasına ve akının azalmasına sebep olmuştur.
3. Prosesin ilk 100 saniyesinde, akının % 40.6-88.6 (ortalama % 67.6)'sı gibi önemli bir kısmı kaybedilmiştir. Bunun, özellikle deneylerin ilk aşamalarında membran gözenekleri giriş kısımlarının daralması ya da kapanıyor olmasından ve membrana hemen temas eden yüzeyde oluşan kek tabakası porozitesinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Proseste, başlangıç ve son akı değerleri itibariyle ise, % 77.7-98.8 (ortalama % 92.2) seviyelerinde yüksek akı kayıpları meydana geldiği tespit edilmiştir.
4. Proses değişkenlerinden pH, T , C_{TAK} , C_{YAM} , C_{Ni} , ΔP 'nin, süzüntü oranları ve akı üzerine dikkate değer seviyelerde etkileri söz konusu olmuştur. Nikel ve YAM süzüntü oranları açısından bu değişkenlerin etkileri birbirlerine yakın seviyelerde gerçekleşmiş iken, akı açısından TAK konsantrasyonunun etkisi diğer 5 proses değişkenine kıyasla çok daha yüksek düzeylerde saptanmıştır. Bununla birlikte membranda tutunan katı kütlesi ve oluşan kirlenmenin de, diğer değişkenlere kıyasla TAK miktarından önemli düzeyde etkilendiği belirlenmiştir. Membran ile TAK arasındaki etkileşmenin, adsorpsiyona girmemiş TAK parçacıklarından ziyade YAM ve nikel adsorplamış TAK parçacıklarının membranı tercihi şeklinde gerçekleştiği kanaatine varılmıştır.

Bu çalışma çerçevesinde elde edilmiş bulgulardan hareketle, ileride gerçekleştirilebilecek çalışmalarla ilgili olarak şu önerilerde bulunulabilir:

1. YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi ile sulardan nikel gideriminde prosesin yüksek performansla çalıştırılabilmesi, proses performans parametrelerinin her biri için bir çok değişkenin farklı etkileri çerçevesinde meydana gelmektedir. Uygulamada uygun değişken seviyeleri seçiminin, prosesin işletilmesinde öncelik tanınacak performans parametresi itibariyle yapılması önerilebilir.

2. Prosesteki baskın nikel giderim mekanizmasının, YAM ile nikel iyonlarının iyonik bağlanması ve nikel bağlanmış YAM agregalarının TAK üzerine adsorpsiyonu suretiyle nikelin TAK'a dolaylı adsorpsiyonu şeklinde olduğu tahmin edilmektedir. Ancak bu noktada, parçacık-membran-YAM-metal arasındaki etkileşimlerin belirlenebilmesi ve etkili giderim mekanizmalarının tam olarak tanımlanabilmesi amacıyla; yüzey yükleri değişimi, miselleşme, iyonik bağlanma, parçacıklararası etkileşim ve yarışmalı adsorpsiyon hususlarını içerecek farklı fiziko-kimyasal parametre etkilerinin dikkate alındığı ayrı bir çalışma yapılması yerinde olacaktır.
3. Hibrit prosesin etkinliği, besleme çözeltisindeki toz aktif karbon, yüzey aktif madde ve nikel miktarlarından oldukça etkilenmektedir. Bu itibarla, uygulamada bu üç değişken için tespit edilecek ağırlıkça TAK/YAM/Ni oranı, sudan giderilecek birim nikel miktarı için dikkate alınması gereken en önemli husustur. Bu amaçla, sudan giderilecek birim ağır metal miktarı için, diğer değişkenlerin uygun seviyeleri göz önüne alınarak, uygulanacak asgari TAK/YAM oranının tespit edilmesi, optimum düzeyinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu noktada, deneysel tasarım çalışması yapılarak söz konusu 3 değişken için iç etkileşimlerin sonuçlar üzerine etkilerinin belirlenebileceği faktöriyel analiz yöntemi kullanılmasının, değişken-sonuç ilişkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi bakımından yerinde olacağı öngörülmektedir. Ayrıca böyle bir çalışmaya, iyi bir proses optimizasyon yöntemi de dahil edilmek suretiyle, prosesin optimum şartlarla uygulanabilirliğinin sağlanabileceği de söylenebilir. Bu hususun, yüksek metal kirliliği içeren sulardan ağır metal gideriminde, hibrit prosesin doğrudan uygulanabilirliğini önemli ölçüde etkileyeceği aşikârdır.
4. YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi kullanılarak endüstriyel atıksulardan ağır metallerin yüksek süzüntü oranları ve akı değerleri ile gideriminin sağlanabileceği öngörülmekle birlikte, TAK'un desorpsiyonu ile YAM ve ağır metalin çözeltiye geri alınması ve YAM'nin çöktürme veya diğer uygun tekniklerle bu çözeltiden ayrıştırılarak sadece ağır metal içeren çözelti şeklinde metalin geri kazanılması ve endüstride yeniden kullanılması mümkün olabilecektir. Bu durumda, prosesin, daha ekonomik olarak çalıştırılabilmesi de söz konusu olacaktır.

KAYNAKLAR

- Adham, S.S., Snoeyink, V.L., Clark, M.M. and Bersillon, J.L.**, 1991. Predicting and verifying organics removal by pac in an ultrafiltration system, *J. Am. Water Works Assoc.*, **83(12)**, 81–91.
- Akay, G. and Wakeman, R.J.**, 1994. Mechanism of permeate flux decay, solute rejection and concentration polarization in crossflow microfiltration of double chain ionic surfactant dispersion, *J. Membrane Sci.*, **88**, 177–195.
- Akay, G., Keskinler, B., Cakici, A. and Danis, U.**, 1998. Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration, *Water Research*, **32(3)**, 717–726.
- Akmil, C.**, 1999. Yüzey aktif madde dispersiyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu ile desteklenmiş çapraz akış mikrofiltrasyonu, *Doktora Tezi*, Atatürk Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Al-Malack, M.H., Bukhari, A.A. and Abuzaid, N.S.**, 2004. Crossflow microfiltration of electrocoagulated kaolin suspension: fouling mechanism, *J. Membrane Sci.*, **243(1-2)**, 143–153.
- Altena, F.W. and Belfort, G.**, 1984. Lateral migration of spherical particles in porous flow channels: application to membrane filtration, *Chem. Eng. Sci.*, **39(2)**, 343–355.
- APHA (American Public Health Association)**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Section: 3-22/3-27, Washington DC.
- Arnot T.C., Field R.W. and Koltuniewicz A.B.**, 2000. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions - part II. mechanisms and modelling of flux decline, *J. Membrane Sci.*, **169**, 1–15.
- ASTM (American Society for Testing and Materials)**, 2003. D3049-89–Standard Test Method for Synthetic Anionic Ingredient by Cationic Titration. ASTM: Philadelphia, PA, 2003.
- AWWA (American Water Works Association)**, 1989. Membrane desalting technologies, *Journal of AWWA*, **81(11)**, 30–37.
- Aydiner, C., Demir, I. and Yildiz, E.**, 2005. Modeling of flux decline in crossflow microfiltration using neural networks: the case of phosphate removal, *J. Membrane Sci.*, **248**, 53–62.

- Bacchin, P., Sanchez, V. and Aimar, P.**, 1995. Model for colloidal fouling of membranes, *AIChE J.*, **41(2)**, 368–376.
- Banerjee, S.S., Jayaram, R.V. and Joshi, M.V.**, 2003. Removal of nickel (II) and zinc (II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash, *Sep. Sci. Technol.*, **38(5)**, 1015–1032.
- Basar, C.A., Aydinler, C., Kara, S. and Keskinler, B.**, 2006. Removal of CrO_4 anions from waters using surfactant enhanced hybrid PAC/MF process, *Sep. Purif. Technol.*, **48**, 270–280.
- Bayhan, Y.K., Keskinler, B., Cakici, A., Levent, M. and Akay, G.**, 2001. Removal of divalent heavy metal mixtures from water by *Saccharomyces cerevisiae* using crossflow microfiltration, *Water Research*, **35(9)**, 2191–2200.
- Belfort, G., Davis, R.H. and Zydney, A.L.**, 1994. The behavior of suspension and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membrane Sci.*, **96**: 1–58.
- Ben, R.A., Liu, M.G. and Vigneswaran, S.**, 1993, Recent development of membrane processes for water and wastewater treatment, *Water Sci. Technol.*, **27(10)**, 141–149.
- Benefield, L.D., Judkins, J.F. and Weand, B.L.**, 1982. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice-Hall. Englewood Cliffs. NJ.
- Beolchini, F., Pagnanelli, F. and Vegliò, F.**, 2001. Kinetic modeling of copper biosorption by *Arthrobacter* sp. in a UF/MF membrane reactor, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3048–3054.
- Blatt, W., Dravid, A., Michaels, A.S. and Nelsen, L.**, 1970. Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences and control techniques, in *Membrane Science and Technology*, pp. 47–97, Ed. Flynn, J.E., Plenum Press, New York.
- Bolton, G., LaCasse, D. and Kuriyel, R.**, 2006. Combined models of membrane fouling: development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids, *J. Membrane Sci.*, **277**, 75–84.
- Cartwright, P.S.**, 1992, Industrial wastewater treatment with membranes: A United States Perspective, *Water Research*, **25(10)**, 373–390.
- Chang, D.J. and Hwang, S.J.**, 1996. Removal of metal ions from liquid solutions by crossflow microfiltration, *Sep. Sci. Technol.*, **31(13)**, 1831–1842.
- Chang, Y. and Benjamin, M.M.**, 1996. Iron oxide adsorption and UF to remove NOM and control fouling, *J. Am. Water Works Assoc.*, **88(12)**, 74–88.

- Chen, X., Zhang, Y., Pickrell, G. and Antony, J.**, 2004. Experimental design in fiber optic sensor development, *Int. J. Prod. Perf. Manag.*, **53(8)**, 713–725.
- Cheryan, M.**, 1998. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic Publishing. Pennsylvania.
- Cicek, N.**, 2003. A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater, *Canadian Biosystems Engineering*, **45**, 6.37–6.49.
- Crespo, J.G. and Bøddeker, K.W.**, 1994. Membrane Processes in Separation and Purification. Kluwer Academic Publishers. Netherlands.
- Cserhati, T., Forgacs, E. and Oros, G.**, 2002. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants, *Environ. Int.*, **28**, 337–348.
- Demirbaş, E., Kobya, M., Oncel, S.O. and Sencan, S.**, 2002. Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies, *Bioresource Technol.*, **84**, 291–293.
- Esumi, K., Yoshida, K., Torigoe, K. and Koide, Y.**, 1999. Sorption of 2-naphthol and copper ions by cationic surfactant-adsorped laponite, *Colloid and Surface A*, **160**, 247–250.
- Eykamp, W.**, 1995. Microfiltration and ultrafiltration, in *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, pp. 1–40, Eds. Noble, R.D. and Stern, S.A., Elsevier Science, B.V., USA.
- Fillipi, B.R., Brant, L.W., Scamehorn, J.F. and Christian, S.D.**, 1999. Use of micellar-enhanced ultrafiltration at low surfactant concentrations and with anionic–nonionic surfactant mixtures, *J. Colloid and Interface Sci.*, **213**, 68–80.
- Fukada, S., Tsuji, T., Minegishi, T., Yamamoto, S., Itazawa, T. and Matsumoto, K.**, 1999. Fouling Performance in the Filtration of Water Containing Humic Acid and/or Kaolin with Microporous Membrane, *International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management*, Tokyo, Japan, November 1-4, 1999, 400–407.
- Galjaard, G., Buijs, P., Beerendonk, E., Schoonenberg, F. and Schippers, J.C.**, 2001. Pre-coating (EPCE®) UF membranes for direct treatment of surface water, *Desalination*, **139**, 305–316.
- Gonzalez-Garcia, C.M., Gonzalez-Martin, M.L., Gallardo-Moreno, A.M., Gomez-Serrano, V., Labajos-Broncano, L. and Bruque, J.M.**, 2002. Removal of an ionic surfactant from wastewater by carbon blacks adsorption, *Sep. Sci. Technol.*, **37(12)**, 2823–2837.

- Guo, W.S., Shim, W.G., Vigneswaran, S. and Ngo, H.H.**, 2005. Effect of operating parameters in a submerged membrane adsorption hybrid system: experiments and mathematical modeling, *J. Membrane Sci.*, **247**, 65–74.
- Hu, B.J. and Scott, K.**, 1997. Study on cross-flow microfiltration of water in oil emulsions, *The 1997 Jubilee Research Event*, Institution of Chemical Engineers (IChemE), Rugby, UK.
- Huang, J.Y., Takizawa, S. and Fujita, K.**, 1999. Pilot-Plant Study of a High Recovery Membrane Filtration Process for Drinking Water Treatment, *International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management*, Tokyo, Japan, November 1-4, 1999, 392–399.
- Jack, A.M. and Clark, M.M.**, 1998. Using PAC-UF to treat a low quality surface water, *J. Am. Water Works Assoc.*, **90(11)**, 83–95.
- Juang, R.S., Lee, W.C. and Chen, C.L.**, 2004. Removal of sodium dodecyl benzene sulfonate and phenol from water by a combined PAC adsorption and cross-flow microfiltration process, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**, 240–246.
- Kaiya, Y., Itoh, Y., Takizawa, S., Fujita, K. and Tagawa, T.**, 1999. Fouling analysis in membrane process for drinking water production, *International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management*, Tokyo, Japan, November 1–4.
- Kanga, I.J., Leea, C.H. and Kimb, K.J.**, 2003. Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system, *Water Research*, **37**, 1192–1197.
- Keskinler, B., Akay, G., Bayhan, Y.K. and Erhan, E.**, 2002, Effect of ionic environment on the crossflow microfiltration behaviour of yeast suspensions, *J. Membrane Sci.*, **206(1-2)**, 351–360.
- Keskinler, B., Yildiz, E., Erhan, E., Dogru, M., Bayhan, Y.K. and Akay, G.**, 2004. Crossflow microfiltration of low concentration-nonliving yeast suspensions, *J. Membrane Sci.*, **233(1-2)**, 59–69.
- Kilega, M., Grohmann, G.S., Chiew, R.F. and Day, A.W.**, 1991. Disinfection and clarification of treated sewage by advanced microfiltration, *Water Sci. Technol.*, **23**, 1609–1618.
- Kim, S. and Park, H.**, 1999. Prediction of critical flux conditions in crossflow microfiltration using a concentration polarization model, *International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management*, Tokyo, Japan, November 1–4.
- Koltuniewicz, A.**, 1992. Predicting permeate flux in ultrafiltration on the basis of surface renewal concept, *J. Membrane Sci.*, **68**, 107–118.

- Koltuniewicz A.B., Field R.W. and Arnot T.C.**, 1995. Cross-flow and dead-end microfiltration of oil-water emulsion - part I. experimental study and flux decline, *J. Membrane Sci.*, **102**, 193–207.
- Koltuniewicz, A.B. and Field, R.W.**, 1996. Process factors during removal of oil-in-water emulsions with crossflow microfiltration, *Desalination*, **105**, 79–89.
- Korzystka, B., Adamczak, H., Sobczynska, A. and Szymanowski, J.**, 2003. Ultrafiltration characteristics of colloid solutions containing oxyethylated methyl dodecanoate, hexadecyltrimethylammonium bromide and selected phenols as pollutants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **212**, 175–183.
- Lazaridis, N.K., Blöcher, C., Dorda, J. and Matis, K.A.**, 2004. A hybrid MF process based on flotation, *J. Membrane Sci.*, **228**, 83–88.
- Lee, Y. and Clark, M.M.**, 1998. Modeling of flux decline during crossflow ultrafiltration of colloidal suspensions, *J. Membrane Sci.*, **149**, 181–202.
- Li, H., Fane, A.G., Coster, H.G.L. and Vigneswaran, S.**, 2000. An assessment of depolarisation models of crossflow microfiltration by direct observation through the membrane, *J. Membrane Sci.*, **172**, 135–147.
- Liao, W.C.**, 1999. Flux enhancements in cross-flow microfiltration, *PhD Thesis*, The University of Tennessee, Knoxville, USA.
- Lin, C.E.**, 2004. Review-Determination of critical micelle concentration of surfactants by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A*, **1037**, 467–478.
- Manahan, S.E.**, 2000. Environmental Chemistry. Lewis Publishers. Boca Raton.
- Matis, K.A., Lazaridis, N.K., Zouboulis, A.I., Gallios, G.P. and Mavrov, V.**, 2005. A hybrid flotation-microfiltration process for metal ions recovery, *J. Membrane Sci.*, **247**, 29–35.
- Matsumoto, K., Katsuyama, S. and Ohya, H.**, 1987, Separation of yeast by crossflow filtration with backwashing, *J. Fermentation Technol.*, **65**, 77–83.
- Mavrov, V., Erwe, T. and Chmiel, H.**, 2004. Selective separation of heavy metals from industrial wastewater streams by means of heavy metal bonding agents, *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, **4**, 147–155.
- Mitra, A.**, 1998. Fundamentals of Quality Control and Improvement. Pearson Educational Asia. Delhi.
- Mohammadi, T., Kazemimoghadam, M. and Saadabadi, M.**, 2003, Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions, *Desalination*, **157**, 369–375.

- Mokrushina, L., Churyusova, T., Savchuk, K., Morozova, Y. and Smirnova, N.**, 2002. Critical micelle concentration and phase behavior of aqueous mixtures of dodecylsulfates and sodium ethoxydodecylsulfate, *Fluid Phase Equilibria*, **194–197**, 1077–1087.
- Montgomery, D.C.**, 1991. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons. New York.
- Mulder, M.**, 1991. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers. Netherlands.
- Navarro, R.R., Wada, S. and Tatsumi, K.**, 2003. Heavy metal flocculation by phosphonomethylated-polyethylenimine and calcium ions, *Sep. Sci. Technol.*, **38(10)**, 2327–2345.
- Ong, P.E.A., Chang, S., Waite, T.D., Schafer A.I. and Fane, A.G.**, 2001. Removal of trace contaminants using coagulation, PAC and MF hybrid processes, *Recent Advances in Water Recycling Technologies, Workshop*, Brisbane, 26 November 2001, 55–64.
- Pagnanelli F., Di Biase, A., Beolchini, F. and Vegliò, F.**, 2003. Effect of equilibrium models on biosorption of heavy metals in single and two stage UF/MF membrane reactor systems, *Biochemical Engineering Journal*, **15(1)**, 27–35.
- Paria, S. and Khilar, K.C.**, 2004. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface, *Adv. Colloid Interf.*, **110**, 75–95.
- Pivato, P., Goi, D., Pasinato, M., Dolcetti, G. and Gastaldello, A.**, 1999. Preliminary Results of a Study of AOX and the Removal of Heavy Metals from Landfill Leachate by means of Multistage Treatment Plants and Reverse Osmosis, *International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management*, Tokyo, Japan, November 1–4, 1999, 428–431.
- Prasad, K.K., Mohan, S.V., Rao, R.S., Pati, B.R. and Sarma, P.N.**, 2005. Laccase production by *Pleurotus ostreatus* 1804: Optimization of submerged culture conditions by Taguchi DOE methodology, *Biochem. Eng. J.*, **24**, 17–26.
- Purkait, M.K., DasGupta, S., and De, S.**, 2004. Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant, *Sep. Purif. Technol.*, **37**, 81–92.
- Qin, J.J., Oo, M.H., Wai, M.N., Ang, C.M., Wong, F.S. and Lee, H.**, 2003. A dual membrane UF/RO process for reclamation of spent rinses from a nickel-plating operation—a case study, *Water Research*, **37**, 3269–3278.

- Reed, B.A.**, 2001. Removal of heavy metals by activated carbon, in *Environmental Separation of Heavy Metals—Engineering Processes*, pp. 205–261, Ed. SenGupta, A.K., Technomic Publishing Inc., Pittsburgh, PA.
- Ripperger, S. and Altmann, J.**, 2002. Crossflow microfiltration—state of art, *Sep. Purif. Technol.*, **26**, 19–31.
- Ritchie, S.M.C. and Bhattacharyya, D.**, 2002. Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation, *J. Hazardous Materials*, **92**, 21–32.
- Ross, P.J.**, 1996. Taguchi Techniques for Quality Engineering. McGraw-Hill. New York.
- Roy, R.K.**, 2001. Design of Experiments Using the Taguchi Approach: 16 Steps to Product and Process Improvement. John Wiley & Sons. New York.
- Saarland University-Department of Process Technology**, 2004. State of the art in the removal of toxic metals and the Metassep Project: Selective separation of toxic metals from specific industrial wastewater streams for water and metals reuse – Overview, *The Project Report for 5th Framework Programme of The European Commission*, Saarbrücken, Germany.
- Scamehorn, J.F., Christian, S.D., El-Sayed, D.A. and Uchiyama, H.**, 1994. Removal of divalent metal cations and their mixtures from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration, *Sep. Sci. Technol.*, **29(7)**, 809–830.
- Schlichter, B., Mavrov, V. and Chmiel, H.**, 2003. Study of a hybrid process combining ozonation and membrane filtration-filtration of model solutions, *Desalination*, **156**, 257–265.
- Schlichter, B., Mavrov, V. and Chmiel, H.**, 2004. Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water, *Desalination*, **168**, 307–317.
- Scott, K. and Hughes, R.**, 1996. Industrial Membrane Separation Technology. Blackie Academic & Professional. Great Britain.
- Seo, G.T., Ohgaki, S. and Suzuki, Y.**, 1997. Sorption characteristics of biological powdered activated carbon in BAC-MF system for refractory organic removal, *Water Sci. Technol.*, **35(7)**, 163–170.
- Sigma**, 2005a. Product information for C5510 (Activated charcoal), Saint Louis, Missouri, USA, <http://sigma-aldrich.com>.
- Sigma**, 2005b. Material safety data sheet for 89440 (Acid washed activated charcoal), Saint Louis, Missouri, USA, <http://sigma-aldrich.com>.
- Sigma**, 2005c. Product information for C9157 (Activated charcoal cell culture tested), Saint Louis, Missouri, USA, <http://sigma-aldrich.com>.

- Stalikas, C.D.**, 2002. Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, *Trends Anal. Chem.*, **21(5)**, 343–355.
- Streeter, V. L. and Wiley, E.B.**, 1985. Fluid Mechanics. 8th edition. McGraw-Hill. New York.
- Suzuki, T., Watanabe, Y., Ozawa, G. and Ikeda, K.**, 1998a. Advanced water treatment by MF membrane reactor with circulating powdered activated carbon, *J. Japan Water Works Assoc.*, **68(3)**, 2–14.
- Suzuki, T., Watanabe, Y., Ozawa, G. and Ikeda, K.**, 1998b. Removal of soluble organics and manganese by a hybrid MF hollow fiber membrane system, *Desalination*, **117**, 119–130.
- Tomaszewska, M. and Mozia, S.**, 2002. Removal of organic matter from water by PAC/UF system, *Water Research*, **36(16)**, 4137–4143.
- Tung, C.C., Yang, Y.M., Chang, C.H. and Maa, J.R.**, 2002. Removal of copper ions and dissolved phenol from water using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed surfactants, *Waste Management*, **22**, 695–701.
- Vigneswaran, S., Kwon, D.Y., Ngo, H.H. and Hu, J.Y.**, 1999. Improvement of microfiltration performance in water treatments: is critical flux a viable solution?, *International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management*, Tokyo, Japan, November 1–4.
- Vigneswaran, S., Chaudhary, D.S., Ngo, H.H., Shim, W.G. and Moon, H.** 2003. Application of a PAC-membrane hybrid system for removal of organics from secondary sewage effluent: experiments and modelling, *Sep. Sci. Technol.*, **38(10)**, 2183–2199.
- Visvanathan and Ben, A.R.**, 1989. Studies on colloidal membrane fouling mechanisms in crossflow microfiltration, *J. Membrane Sci.*, **45**, 3–15.
- Voges, L.E., Benjamin, M.M. and Chang, Y.J.**, 2001. Use of iron oxides to enhance metal removal in crossflow microfiltration, *Journal of Env. Eng.-ASCE*, **127(5)**, 411–419.
- Vyas, H.K., Bennett, R.J. and Marshall, A.D.**, 2002. Performance of crossflow microfiltration during constant transmembrane pressure and constant flux operations, *Int. Dairy J.*, **12(5)**, 473–479.
- Wakeman, R.J. and Williams, C.J.**, 2002. Additional techniques to improve microfiltration, *Sep. Purif. Technol.*, **26(1)**, 3–18.
- Watanabe, Y., Kimura, K. and Suzuki, T.**, 1999. Membrane application to water purification process in japan - development of hybrid membrane system, *International Specialized Conference on Membrane*

Technology in Environmental Management, Tokyo, Japan, November 1–4.

- Wiesner, M.R., Clark, M.M. and Mallevialle, J.**, 1989. Membrane filtration of coagulation suspensions, *J. Environ. Eng. ASCE*, **115**, 20–40.
- Winston, W.S. and Sirkar, K.K.**, 1992. *Membrane Handbook*. Chapman-Hall. New York.
- Yıldız, E.**, 1995. Çapraz akış ultrafiltrasyon tekniği ile içme sularından nitrit ve nitrat uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi-Çevre Mühendisliği Bölümü., Erzurum.
- Yildiz, E., Nuhoglu, E., Keskinler, B., Akay, G. and Farizoglu, B.**, 2003. Water softening in a crossflow membrane reactor, *Desalination*, **159(2)**, 139–152.
- Yildiz, E.**, 2004. Phosphate removal from water by fly ash using crossflow microfiltration, *Sep. Purif. Technol.*, **35**, 241–252.
- Yoon, J., Yoon, Y., Amy, G., Cho, J., Foss, D. and Kim, T.H.**, 2003. Use of surfactant modified ultrafiltration for perchlorate removal, *Water Research*, **37(9)**, 2001–2012.
- Yoon, D.H. and Lee, B.I.**, 2004. Processing of barium titanate with different binders for MLCC applications-Part I: Optimization using design of experiments, *J. European Ceramic Society*, **24**, 739–752.
- Yurlova, L. Kryvoruchko, A. and Kornilovich, B.**, 2002. Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, *Desalination*, **144(1-3)**, 255–260.
- Zhou, H. and Smith, D.W.**, 2002. Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, **1**, 247–264.
- Zydney, A.L. and Colton, C.K.**, 1986. A concentration polarization model for the filtrate flux in cross-flow microfiltration of particulate suspensions, *Chem. Eng. Commun.*, **47**, 1–21.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Trabzon’da doğan Coşkun Aydınır, ilk, orta ve lise tahsilini Gebze’de tamamladı. 1991 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden, 1995 yılında mezun oldu. 1996 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitime ve araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Yüksek lisans eğitimini, halen araştırma görevlisi olarak çalışmakta olduğu Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü’nde, 1999 yılında tamamladı. Aynı yıl, İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde doktora eğitime başladı. Mesleki çalışmalarını özellikle membran proses uygulamalarında olmak üzere, su ve atıksu arıtımı üzerine gerçekleştirmiş bulunan Coşkun Aydınır’ın, SCI’ya girmiş 8 yayını bulunmakta olup çevre yönetimi konuları da dahil olmak üzere toplam 24 yayını mevcuttur. Coşkun Aydınır, evli ve bir kız çocuğu babasıdır.