

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER DESTEKLİ ULTRAFİLTRASYON YÖNTEMİ İLE
ATIKSULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ SEÇİMLİ OLARAK
AYRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. M. Fatih CAN

505011005

Anabilim Dalı: MADEN MÜHENDİSLİĞİ

**Program : CEVHER- KÖMÜR HAZIRLAMA
VE DEĞERLENDİRME**

OCAK 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER DESTEKLİ ULTRAFİLTASYON YÖNTEMİ İLE
ATIKSULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ SEÇİMLİ OLARAK
AYRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. M. Fatih CAN

505011005

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2002

Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Ocak 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma ARSLAN

Değer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK

Doç. Dr. Servet

OCAK 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER DESTEKLİ ULTRAFİLTRASYON YÖNTEMİ İLE
ATIKSULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ SEÇİMLİ OLARAK
AYRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. M. Fatih CAN

505011005

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2002

Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Ocak 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma ARSLAN

Değer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK

Doç. Dr. Servet

OCAK 2003

ÖNSÖZ

İTÜ Maden Fakültesi Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalında tez yapma ma imkan sağlayan Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Güven ÖNAL' a, tezi min son aşamasına gelene kadar her türlü yardı m esirge meyen danış manı m Sayın Prof. Dr. Fat ma ARSLAN' a, ayrıca gerek dersleri nde gerekse tezi min hazırlan ması nda destekleri ni gördüğü mtüm hocaları ma teşekkür ederi m

Tezi min her aşaması nda, yanı mda olan değerli görüşleri ni beni mle paylaşan sorumlu olduğı laboratuvarın bütün imkanlarını sonuna kadar kullanma ma izin veren, rehberi m hoca m Sayın Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK e, beni mle aynı labaratuvarı eş zamanlı olarak paylaşan çok kıymetli arkadaşları ma bana gösterdikleri sabır ve anlayış bununla birlikte oluşturdıkları takı m ruhu için teşekkür ü bir borç biliri m

Yüksek lisans eğiti mi m boyunca beni mle derslere giren Fırat BURAT ve diğer dönem arkadaşları ma, bize ağabeylik yapan, yol gösteren kıymetli asistan arkadaşları ma teşekkür ederi m Ayrıca, ki myasal analizleri nin yapıl ması nda yardı mcı olan Kı nya Mih Mirat SEVİNÇ e de teşekkür ederi m

Bütün eğiti m ve öğreni m hayatı m boyunca benden maddi ve manevi desteğı ni eksik et meyen, akade m ik çalış maları m boyunca beni sürekli gayretlendiren aile me özellikle de anne me sonsuz şükranları m sunarım

Ocak 2003

MFatih CAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	iii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. ATIKSU GERİ KAZANIMINDA MEMBRAN TEKNOLOJİSİ	3
2.1. Sistem Tasarımı ve Membran Seçimi	4
2.2. Uygulamalar	9
2.2.1. Atık İşletme Sistemleri	10
2.2.2. Su Geri Dönüşüm Sistemleri	10
2.2.3. Endüstriyel Proses Malzemelerinin Geri Kazanımı	11
3. ULTRAFİLTRASYON (UF)	13
3.1. Polimer Destekli (Polymer Supported Ultrafiltrasyon, PSUF)	14
4. MALZEME VE YÖNTEM	17
4.1. Membran Hücresi	19
4.1.1. Membran Hücresinin Kurulumu	19
4.2. Ultrafiltrasyon Membranı	22
4.3. Kullanılan Kiyasallar	23
4.4. Deney Çözeltilisinin Hazırlanması	24
4.5. Deney Seti ve Çalışması	24
4.6. Deneysel Verilerin Toplanması	25
5. DENEYSEL VERİLERİN MODELLENMESİ	28
5.1. Kadmiyum ile Yapılan Deneyler	29
5.2. Nikel ile Yapılan Deneyler	31
5.3. Nikel ve Kadmiyum ile Yapılan Ayırma Deneylerinin Verileri	33
6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	36
SONUÇLAR	40
KAYNAKLAR	42
EKLER	44
ÖZGEÇMİŞ	52

KİSALTMALAR

PEİ	: Polyetilenin
RO	: Reverse Osmosis
MWC	: Molecular Weight Cut-off
CIP	: Clean in Place
NF	: Nanofiltration
UF	: Ultrafiltration
MF	: Microfiltration

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1 M embran Hücresinin Çalışma Parametreleri	19
Tablo 4.2 Ultrafiltrasyon M embranının Özellikleri	23

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Parça boyutuna göre kullanılan membran tipleri	4
Şekil 2.2 : Boşluklu fiber modül	5
Şekil 2.3 : Spiral sargılı modül	6
Şekil 2.4 : Tüp modelin tasarımı görünümü	7
Şekil 2.5 : Flak ve çerçeve modülü	7
Şekil 3.1 : Poli merik ultrafiltrasyon membranının SEM ile çekilmiş kesiti	13
Şekil 4.1 : Tez kapsamında kurulan membran deney seti	18
Şekil 4.2 : Sızdırmazlık halkalarının takılması	20
Şekil 4.3 : Besleme boşluğunun yerleştirilmesi	20
Şekil 4.4 : Membranın takılması	20
Şekil 4.5 : Süzünületicisinin yerleştirilmesi	21
Şekil 4.6 : Alt ve üst kapakların oturtulması	21
Şekil 4.7 : Membran hücresinin takılması	22
Şekil 4.8 : Poli meri ntekrarlayan en küçük birimi	23
Şekil 4.9 : Ön deneyde gözlenen pH değişimi	26
Şekil 4.10 : Ön deneyde gözlenen sıcaklık değişimi	26
Şekil 4.11 : Ön deneyde süzünüden alınan numunelerde gözlenen metal konsantrasyonu değişimi	26
Şekil 5.1 : Yükleme oranı 1 için sıcaklık ve pH'nın süzünüdeki konsantrasyon değişimine etkisi	30
Şekil 5.2 : Yükleme oranı 0,5 için sıcaklık ve pH'nın süzünüdeki konsantrasyon değişimine etkisi	30
Şekil 5.3 : Yükleme oranı 0,25 için sıcaklık ve pH'nın süzünüdeki konsantrasyon değişimine etkisi	30
Şekil 5.4 : Yükleme oranı 0,25 iken pH değişiminin R değeri üzerindeki etkisi	31
Şekil 5.5 : 0,5, 1 ve 2 yükleme oranlarında R değerlerinin değişimi	32
Şekil 5.6 : Yükleme oranı 0,75 için sıcaklık ve pH'nın süzünüdeki konsantrasyon üzerine etkisi	32
Şekil 5.7 : Yükleme oranı 0,75 için sıcaklık ve pH'nın süzünü oranı değişimine etkisi	33
Şekil 5.8 : Ayırma deneylerinde sıcaklık ve pH'nın süzünüdeki nikel miktarı üzerine etkisi	34
Şekil 5.9 : Ayırma deneylerinde sıcaklık ve pH'nın süzünüdeki kadmiyum miktarı üzerine etkisi	34
Şekil 5.10 : Ayırma deneylerinde sıcaklık ve pH'nın süzünü oranı üzerine etkisi	35
Şekil 6.1 : Poli meri n prot onasyon oluşum eğrisi	36
Şekil 6.2 : Poli mer kadmiyum bileşiğinin prot onasyon oluşum eğrisi	36
Şekil 6.3 : Poli mer nikel bileşiğinin prot onasyon oluşum eğrisi	37
Şekil 6.4 : Ayırma çözeltisi içerisindeki poli mer, Cd ve Ni poli mer komplekslerinin prot onasyon eğrilerinin ortak gösterimi	38
Şekil 6.5 : Her bir ligand (PEI) tipi için oluşturulan mol yüzdeleri	38
Şekil 6.6 : Sıcaklık ve pH'nın zenginleşme katsayısı üzerine etkisi	39

SEMBOL LİSTESİ

R	: Kalınlaşma oranı
L	: Poli mer yükl eme oranı
C_p	: Süzünt üdeki iyon konsantrasyonu (ppm)
C_f	: Besle m edeki iyon konsantrasyonu (ppm)
F_p	: Süzünt ü oranı
P_r	: Süzünt ü akış oranı (hacim/ zaman)
A	: M embran et ki n alanı (m ²)
M	: Ağırlıkça net al mikt arı (g)
P	: Ağırlıkça poli mer mikt arı (g)
X_z	: Kad m i yu m zeng i nleş me katsayısı
C_x	: Süzünt üdeki kad m i yu m konsantrasyonu
C_y	: Süzünt üdeki n i kel konsantrasyonu

ÖZET

Her günümüzün mevcut membran teknolojisi ve bunların endüstriyel boyutta uygulamaları hem de geleneksel çözümlerden metal eldesine yönelik çalışmalar incelendiğinde, yüksek lisans tezi kapsamında yapılan çözünmüş metal iyonlarının membran sistemlerinde polimer yardımıyla seçimi olarak kazanım çalışmaları bilimsel olarak seçimi ayırma konusunda yeni bir sayfa açarken, çeşitli endüstriyel uygulamalara uyum sağlayabilecek yeni nesil bir teknolojinin bir çeşit uygulaması olmuştur.

Seçimi olarak ayrılması düşünülen kadmiyum (Cd^{+2}) ve nikel (N^{+2}) iyonları ile ilk önce ayrı ayrı deneyler yapılmış bunların sonucunda deney parametreleri olan pH ve sıcaklığın süzülme miktarı ve konsantrasyonu üzerine yaptığı etki gözlenip modellenmiştir. Bu tek tip iyonlu deneylerde ayrıca bu metal iyonlarının hangi koşullar altında tamamen çözeltiden ayrılacağı saptanmıştır. İlk deneylerde ortaya çıkan ayırma koşullarındaki farklılıklar ve ayrıca literatür taraması sonucunda bulunan polimer ve polimer-metal komplekslerinin titrasyon deneyleri ile bulunan protonasyon grafiklerinden faydalanılarak seçimi bir ayırma yapılabileceği gözlenmiştir. Bu bağlamda hazırlanan çözeltilere her iki metal iyonundan (Cd^{+2} ve N^{+2}) eşit miktarda konup aralarındaki ayırma koşulları, çalışma parametreleri incelenmiştir.

Sonuç kısmına gelindiğinde polimerin deneysel olarak elde edilen protonasyon grafiği ve karışım çözeltisi ile yapılan deney verileri modellenmiştir. Deneyin yapıldığı parametreler dahilinde polimer mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Diğer yandan karışım deneylerinin çalışma parametrelerinden pH ve sıcaklığın süzülme oranına birikimli olarak etkisi modellenlenmiştir. Deney sırasında alınan numunelerin ayrı ayrı analiz sonuçlarının karşılaştırılması ardından mevcut deney ayarlarında süzülme içerisinde kadmiyumun nikel göre 5 kat zenginleşebileceği gözlenmiştir. Dahası bu zenginleşmenin gösterimi için kurulan model sonucu daha iyi bir ayırmanın önünün açık olduğu gösterilmiştir.

SUMMARY

SELECTIVE RECOVERY OF HEAVY METAL IONS FROM WASTE WATERS BY POLYMER SUPPORTED ULTRAFILTRATION

When today's present membrane technology and its application in industrial scale and conventional method studies about metal recovery from solutions, both had been investigated within this master thesis frame, it has been noticed that the studies on selective recovery of dissolved metal ions with polymer supported membrane systems has opened a new page for scientifically selective separation and it had been a kind of practice for a kind of new generation technology that could be adapted to different kinds of industrial application.

The effects of pH and temperature as experimental parameters on flux rate and metal concentration had been investigated and modelled with the results of experiments that had been done firstly with the planned selective recovery ions cadmium (Cd^{+2}) and nickel (Ni^{+2}) separately. By ion recovery experiments that had been started with a solution consisting polymer and one type of metal ion, the conditions in which the metal ions could be extracted from the solution had been determined. With the differences appeared in the separation conditions of two type of ions at the first experiments and also with the researches in literature about the polymer and polymer-metal complexes protonation graphics that had been fixed by titration methods, it had been investigated that a selective separation could be demonstrated. The separation conditions and operation parameters had been investigated by adding two type of ions (Cd^{+2} and Ni^{+2}) in a polymer solution at the same quantity.

In results section the experimentally fixed protonation graphic of the polymer and the results of the experiments done with the mixed ion solution had been modelled. The polymer mechanism in the range of experimental parameters had been tried to be explained. On the other hand the effects of pH and temperature as experimental parameters on deposited flux rate had been modelled for the mixed ion solution experiments. After the compression of the ion concentration analysis of mixture experiment flux samples prepared for each ion type, it had been observed that cadmium could be enriched 5 times for nickel. Moreover this, it had been observed that this enrichment coefficient had an open end, so it can be said that concentration coefficient value can be better depending on the same model.

1. GİRİŞ

Bildiği gibi, metal kaplama, cilalama, madencilik otomotiv, uzay, pil ve genel kimyasal işletmeleri atık sularının büyük çoğunluğu sıklıkla yüksek ağır metal konsantrasyonlarına sahiptir [1]. Bu metalleri uzaklaştırmanın, zenginleştirmenin ve/veya geri kazanmanın geleneksel bazı yöntemleri arasında çöktürme, iyon değiştirme, kristallizasyon, buharlaştırma ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu sayılabilir. Bunların bir kısmında difüzyon mekanizması hakimdir, bununla birlikte heterojen reaksiyonların gerçekleşmesi veya değişik fazlarda bulunan nesnelerin dağılımından dolayı ayırma prosesi nin gerçekleşmesi uzun zaman almaktadır. Diğer bir kısmında ise son metal kazanım prosesi ni daha da karmaşık hale getiren ek işlemler bulunmaktadır [2].

Membranlardan şimdiye kadar daha ziyade içinde bozunmuş madde bulunmayan sıvıların arıtılmasında örneğin proses suyunun geri dönüşümünde faydalanılmıştır. Buna rağmen bu zamana kadar membran sistemlerinin bazı yapısal özelliklerinin oluşturduğu dezavantajlar yüzünden yukarıda bahsedildiği gibi tesis atık sularından ağır metalleri uzaklaştırma, zenginleştirme ve/veya geri kazanma gibi herhangi bir proses geliştirilememiştir. Membran prosesi ile ağır metal içeren çözeltilerin işlenmesini ana dezavantajı işlenecek olan malzemelerin iyonik boyutta çözünmüş metal tuzları olmalarıdır. Bu iyonlar, hidrat iyonları veya düşük moleküler ağırlıktaki kompleksler halindedir ve ters osmoz (reverse osmos) membranları haricindeki diğer membranlardan rahatlıkla geçebilmektedirler; yüksek basınç altında çalışan ters osmoz membranlarında tutulabilmelerine rağmen ters osmoz membranlarının geçirme özellikleri nedeniyle bu tutuculuk seçimli değildir, çünkü sıvıda bulunan bütün iyonlar, alkali ve toprak alkali iyonlar da dahil hepsi burada yüksek bir orana tutulmaktadır [3].

Seçimli bir ayırma yapabilmek için bazı ultrafiltrasyon bazlı prosesler konusunda çalışılmaktadır. Yapıları itibarıyla yalın olarak kullanılacak bir ultrafiltrasyon membranı sadece mikro moleküler çözeltileri tutabilmektedir. Ancak çözelti içerisinde yapılacak malzeme modifikasyonları ile bu membran kullanılarak bir

ayırma yapılabilir. Bu çerçevede çözünmüş metal iyonlarını modifiye etmek için polimer kullanmaya başlanmıştır. Polimer destekli ultrafiltrasyon, literatürde (PSUF-Polymer Supported Ultra Filtration) olarak geçmekte ve bu sistemde suda çözünebilen polimer ile ilgilenilen metal iyonları kolayca bağ yapılarak onları daha büyük boyutla makro moleküler yapıya kavuşturmakta ve süzünüye geçmelerini engellemektedir. Suda çözünen polimerlerin metal iyonlarını bağlayarak çözelti içerisindeki diğer iyonlardan ayrılması ve ultrafiltrasyon membranına pompalandığında, bundan sonra süzünüye geçmeyerek (retentate) geri kazanılması için bir fırsat sağlamaktadır [4-5].

Yukarıda anlatılanlarda seçicilik ağır metal iyonları ve diğer iyonlar olmak üzere belirlenmiştir. PSUF sayesinde ağır metal iyonları arasında bir seçiciliği geri kazanım veya ayırma yapılabilirliği de mümkündür [6]. Bu tez kapsamında incelenen konuyu ki metal iyonundan (kadmium ve nikel) birinin diğerine göre daha fazla tutulabileceğini göstermek için gerekli çalışma koşulları (pH-sıcaklık-konsantrasyon-yüklenme değeri vb. parametreleri) belirlenmiştir.

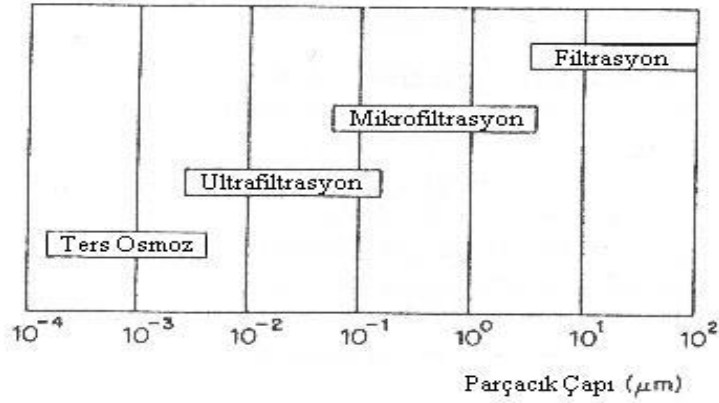
2. ATIK SU GERİ KAZANIMINDA MEMBRAN TEKNOLOJİSİ

Günümüzde mevcut su arıtma sistemleri, doğrudan boşaltma veya bir havzaya boşaltmadan önceki ön işleminin kullanılmakta olup atık su boru hattının ucundaki farklı bir çok akışın birleşiminden oluşan değerler göz önüne alınarak düzenlenen yöntemlerdir [7]. Bu yöntemlerin uygulaması esnasında genellikle büyük depolama tankları kullanılarak geleneksel yöntemler ile atık suyun boşaltma sınırlarına çekilmesi için artıkların uzaklaştırılması esastır. Membran ile filtreleme teknolojisi ise atık su üretimi esnasında kullanılarak artıkların giderimi veya ürünlerin geri kazanımını her bir akışta veya tüm akışların birleştirildiği yerde gerçekleştirebilir. Bu sayede üretim maliyetinin düşürülmesi, su tasarrufunun sağlanması, atık su borusu çıkışındaki işlem masraflarının ortadan kaldırılması veya oldukça azaltılması sağlanmış olur. Membran teknolojisi geleneksel olarak taze yüzey suları, yer altı suları ve deniz suları gibi ham su kaynaklarının işlenmesi ile bazı endüstriyel prosesler için saf ya da yakın veya yüksek kaliteli su üretimi için kullanılır. Suyun geri dönüşümü veya geri kazanım bunlara göre nispeten daha yeni ve iddialı membran teknolojisi uygulamalarıdır. Bunlar arasındaki en önemlileri; su sağlanması, su maliyeti, endüstriyel atık su içerisindeki değerli metaller, atık su boşaltılmasına yönelik çok sıkı sınırlamalar ve atık su boşaltma maliyetleri mevcuttur. Membran teknolojisinin bu tür uygulamalarda ayırma işleminden sonuç almak için genellikle basınç değişimi kullanılır.

Geri dönüşüm/geri kazanım projelerinin uygulamalarını sınırlayan en yaygın faktörlerden biri ise bu amaç için kullanılacak teknolojinin geliştirme ve uygulama maliyetleridir. Geri dönüşüm/geri kazanım projelerinde kullanılan teknoloji, o endüstriyel prosese ait su kalitesi gereksinimi, atık su akışının kompozisyonu, işlenecek veya geri kazanılacak malzemenin karakteristik özellikleri gibi konular göz önüne alınarak belirlenir. Geri dönüşüm/geri kazanım teknolojisi bu özelliklere bağlı olarak çok karmaşık veya çok basit olabilir. Herhangi bir durumda %100 geri dönüşüm beklenmemelidir, çünkü geri dönüşüm döngüsünde empürilerin yuvarlanması tam geri kullanımı pratik olmaktan çıkarır. Tipik olan geri dönüşüm oranları genellikle %65 ile %95 arasındadır [8].

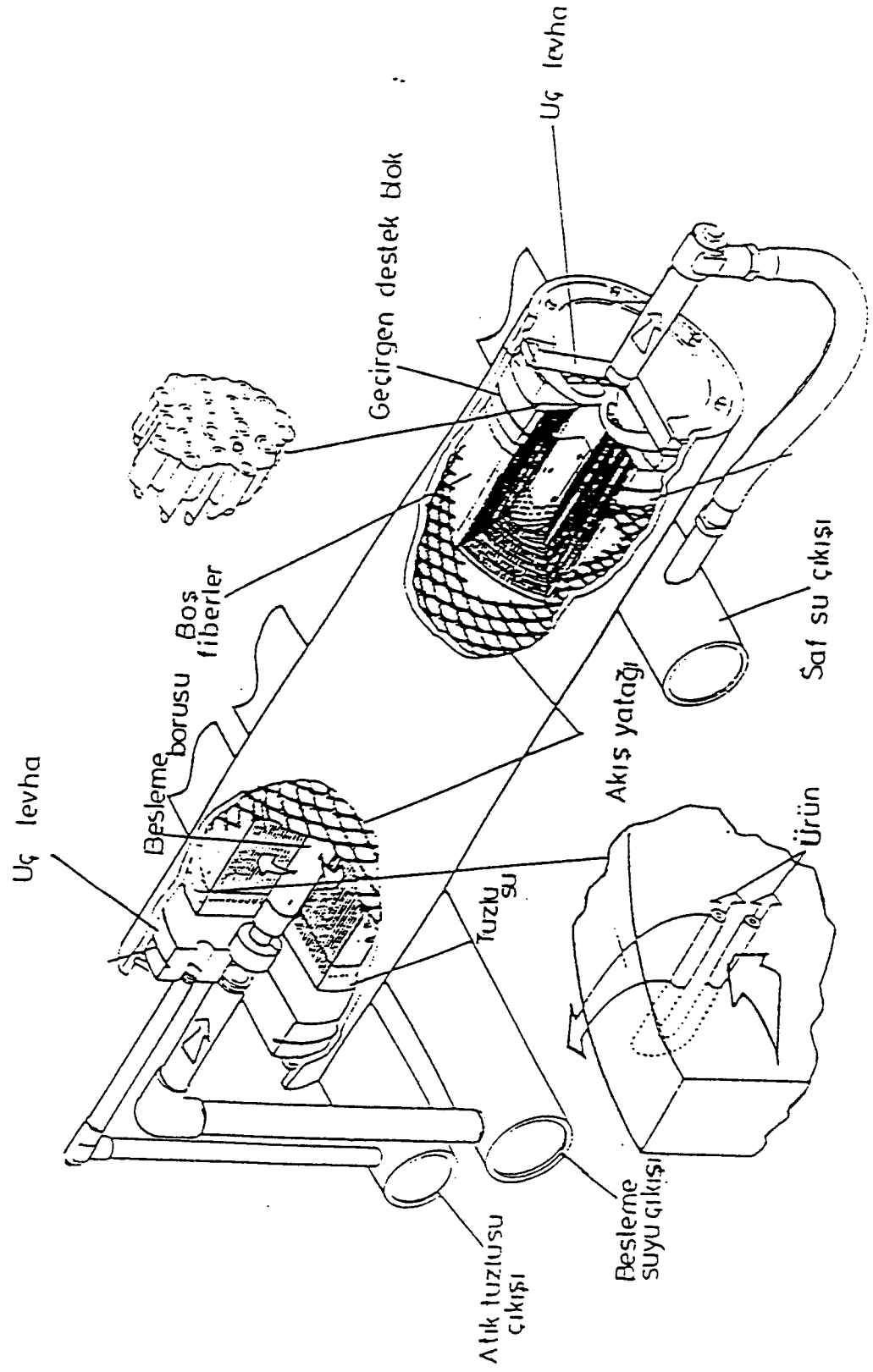
2.1. SİSTEM TASARIMI VE MEMBRAN SEÇİMİ

Membran ile ayrılmateknolojisi su içerisinde dağılmış veya çözünmüş maddelerin ayrılması için tasarlanmıştır. Genelleştirilmiş terimlerle ifade edilirse; mikrofiltasyon (MF), ultrafiltasyon (UF) ve nanofiltasyon (NF) prosesleri sudan küçük parçacıkları veya iyonları fiziksel olarak ayırma kabiliyetleri baz alınarak düzenlenir, ters osmoz prosesi ise çok genel olarak doğada gözlemlenebilen osmotik basınç olayının tersinir basınç kullanılarak geri çevrilmesidir, bu sayede bütün iyonları yakalayıp sadece saf su geçişine izin verir. Parça çapına göre kullanılan membran türleri Şekil 2.1’de gösterilmektedir. En genel membran konfigürasyonları boşluklu fiber (lifli) (Şekil 2.2), spiral örgülü (Şekil 2.3) ve tüp (Şekil 2.4) şeklindedir [9]. Tabaka ve çerçeveli membran konfigürasyonlar da satılmaktadır (Şekil 2.5), fakat ilk üretilen ilk üç tip kadar yaygın değildirler. Membranlar modül adı verilen kendi kartuşlarını içerisinde bulundurlar ve her bir modül ise birleştirilerek bir membran sistemi oluşturur.

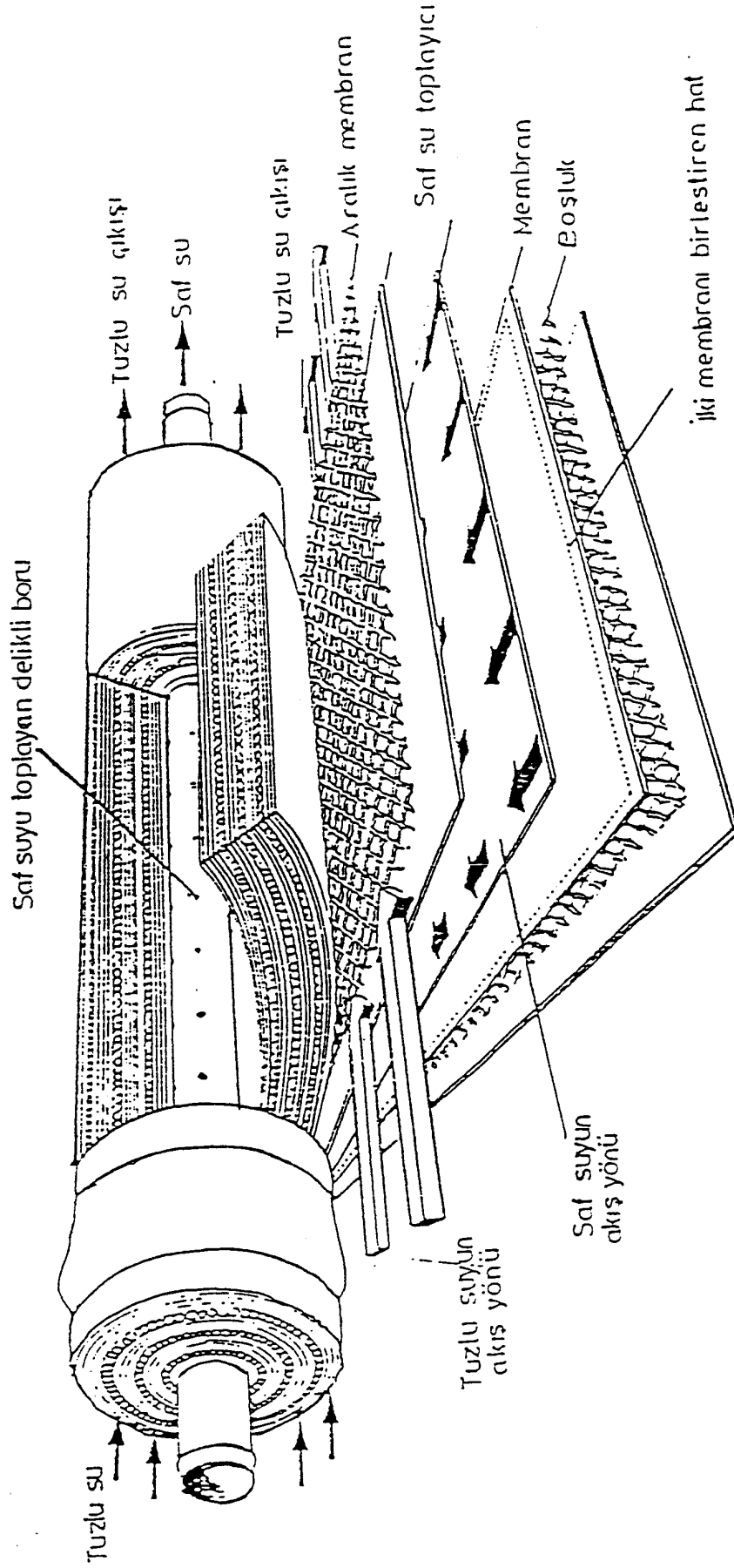


Şekil 2.1. Parça boyutuna göre kullanılan membran tipleri [3]

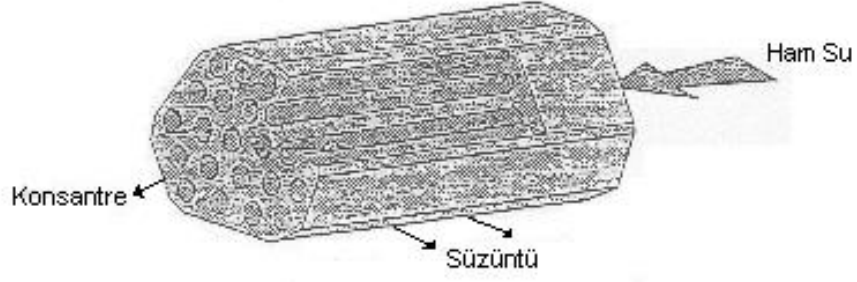
Membran konfigürasyonlarının her biri pratik uygulamalarından kaynaklanan bazı avantaj veya dezavantajlara sahiptir. Membran ayırma teknolojilerinde anahtar tasarım parametresi süzünü (flux) olarak bilinen su çıkarma kapasitesidir. Süzünü birim zamanda birim membran yüzeyinden geçen birim süzünü hacmi ile ölçülür. Bir sistemin boyutu, proses şartlarını gerçekleştirebilecek toplam membran yüzeyi ile ifade edilebilir. Bu yüzden en yüksek yüzey alanın en küçük hacimde toplanabilmesi önem kazanır. Bu nedenle tasarım parametresi yukarıda adı geçen boşluklu fiber, spiral örgülü ve boru şeklindeki membran tiplerini ön plana çıkarır.



Şekil 2.2 Boşlu kl u fi ber mod ü l ü [9]

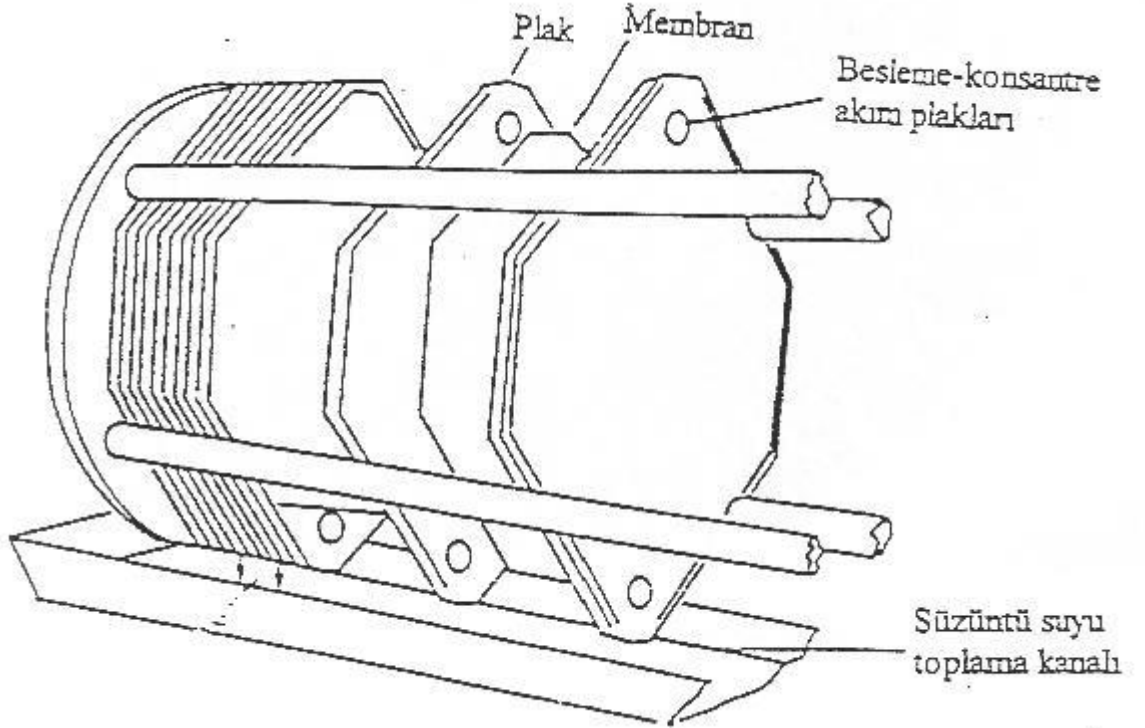


Şekil 2.3 Spiral sargılı modül [9]



Şekil 2.4 Tüp modülün tasarımı görünümü [9]

En yaygın membranlar organik polimerli malzemeden yapılır, ancak mikro boşluklu seramik ve metalik malzemeler de sıklıkla kullanılabilir. Ters osmoz membranları için spiral örgülü veya boşluklu fiber konfigürasyonların kullanımı yaygındır. MF, UF ve NF sistemlerinde organik polimerler veya mikro boşluklu seramik veya metalik membranlar boru şeklindeki konfigürasyonlarda kullanılmaktadır. Diğer yandan seramik veya metalik membranların boru şeklindeki konfigürasyonlarının kullanımı polimerlere göre nispeten pahalı olduğundan uygulaması sınırlıdır. Bir membran sisteminin maliyeti seçilen membran tipine ve konfigürasyonuna göre değişmektedir.



Şekil 2.5 Plak ve çerçeve modülü [9]

Başarılı bir su geri dönüşümü ve malzeme geri kazanım projesinde gözönünde tutulması gereken bazı anahtar konular mevcuttur. İlk ve en önemli konu projenin hedefidir. Bu da mevcut teknolojiler incelenerek, suyun geri dönüşümü endüstriyel prosesin her hangi bir adımında gerçekleştirilebilir. Bu da membran teknolojisi her bir bağımsız proses parçası ile birlikte veya bütün akışların toplandığı ortak atık tankında atıkların uzaklaştırılması veya malzemenin geri kazanılması için prosesin her hangi bir aşamasında devreye eklenebileceği anlamına gelmektedir. Proses malzemelerinin geri kazanılması tek tek her bir proses adımdan sonra gerçekleştirilirse, bütün akışların toplanmasından sonra geri kazanmaya göre daha avantajlıdır. Çünkü bir arada karışan farklı malzemeler, ayrılması güç bir kompleks oluşturur ve ayrıca her bir akış içeriğine bağlı olarak farklı ve etkin membran prosesleri oluşturulabilir. Bu yüzden her bir membran projesinin hedefinin belirlenmesi çok önemlidir [10].

Ayrıca atık suyun fiziksel ve kimyasal olarak karakterlerinin belirlenmesi de çok önemlidir. Membran ayırma prosesi çok rafine bir teknolojidir ve atık suyun fiziksel özellikleri ve kimyasal kompozisyonu membran veya çalışma performansı üzerinde bazı etkilere sebep olabileceğinden, çok iyi tanımlandıktan sonra uygulanmalıdır. Atık suyun düzgün bir şekilde karakterinin belirlenmesi, uygun bir ön işlem metodunun geliştirilmesi ve böylece en baştan bir maliyet düşüşü sağlanması önemlidir. Bu nedenle her hangi bir durumda en son sistem tasarımından önce pilot ölçekli bir çalışma gerçekleştirilmesi uygun olacaktır. Pilot çalışmasının çok ayrıntılı olması gerekmezken, membran ayırma sisteminin nihai boyutlandırılması bu pilot boyutundaki test sonuçlarına göre gerçekleştirileceğinden dikkatle yapılmalıdır [11].

Membran süzüntü miktarının belirlenmesi de anahtar konulardan birisidir. Membran süzüntü miktarı genellikle dört ana parametreden etkilenmektedir. Bunlar; basınç, sıcaklık, membran yüzeyindeki akış hızı ve süzüntüdeki konsantrasyondur. Düzgün şekilde tasarlanmış bir pilot tesis testinde her bir parametrenin süzüntü üzerindeki etkisi ve sistemi için gerçekleştirilen geri dönüşüm veya geri kazanım yüzdeleri üzerindeki etkisi belirlenmelidir. Genellikle süzüntü, basınç artışı, membran çalışma limitlerine bağlı olarak kaydıyla sıcaklık artışı, debi artışı ile bir noktaya kadar artabilir, konsantrasyon artışı ile düşebilir [12].

Membranların atıksu kompozisyonlarına uyum sağlanması ve ön işlemlerin gerekliliğinin minimize edilmesi için membran konfigürasyonunun seçiminin oldukça büyük önemi vardır. Membran konfigürasyonu ve membran malzemesinin membran değiştirme maliyetleri üzerinde etkisi vardır. Özetle; tüp şeklindeki paslanmaz çelik ve seramik membranların, polimerik spiral örgülü veya boşluklu fiber membranlara göre yatırım maliyetinin yüksek olduğu buna karşın çalışma sürelerinin daha uzun ve değiştirme masraflarının daha düşük olduğu söylenebilir. Ayrıca polimerik membranlara göre ön işlem gereksinimi de daha azdır. Son olarak en önemli konulardan biri de membran temizleme yöntemleri ve yerinde veya akış sırasında temizlik sistemlerinin tasarımıdır [13]. Otomatik “yerinde temizleme” (clean-in-place, CIP) sisteminin kullanımı ek masraf olarak gözüktükse de, membran ömrü ve değiştirme masrafları göz önüne alındığında dikkate değer olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak bir genelleme yapılırsa, membran sistemlerinin hepsi birbirine benzer gözüktükse de, oldukça farklıdırlar ve her biri ayrı ayrı ele alınıp tasarlanmalıdır. Membran membrandır, sadece akışı karşılayacak büyüklükte olmalıdır diye düşünüldüğünde oldukça olumsuz sonuçlarla karşılaşılabilir. Görülebileceği üzere membran sistemleri diğer ayrıntı tekniklerine göre yapısal olarak oldukça sade ve işlevsel olarak bir o kadar komplekstir. Projenin başarıya ulaşması için prosesin amacı ve teknolojisi çok iyi kavranmalıdır. Membran tipi ve pratik uygulamaları bu yüzden böyle bir geri dönüşüm ve geri kazanım projesinde çok önemlidir.

2.2 UYGULAMALAR

Başta da belirtildiği üzere, membran ayırma proseslerinin endüstriyel atıksu işleme, geri kazanım veya geri dönüşümünde kullanımı, hala sınırlı sayıda deneyimlerle desteklenen nispeten yeni bir yaklaşımdır. Bu ayrıca çok rafine bir ayırma prosesi ve her bir uygulamaya kendine has parametreler göz önüne alınarak dikkatlice incelenmelidir. Ana konulardan bir tanesi her bir uygulamadan beklenen ekonomiklik olduğundan, yatırım maliyeti, membran değiştirme maliyeti, enerji maliyeti, membran temizleme maliyeti, geri kazanılan su değeri, geri kazanılan malzeme değeri ve tasarruf edilen enerji miktarı araştırılmalıdır. Örnek olarak söylemek gerekirse, polimerik spiral örgülü UF membranının maliyeti aynı işi yapan seramik UF membranından %50 daha ucuzdur, ama polimerik sistemin değiştirilmesi

maliyetleri üç senelik çalışma sonucunda bu maliyet avantajını ortadan kaldırmaktadır [14].

2.2.1. Atık İşleme Sistemleri

Yukarıda da belirtilmiş gibi membranların özelliklerinden ters osmoz (RO) membranlarının en yaygın kullanımı deniz suyundan saf ya da yakın su veya kazan besleme uygulamaları için hafif tuzlu sulara iyonlarından arındırılmış su ve elektronik endüstrisi için ultra saf su eldesidir. Bu sistemlerin özgün konfigürasyonları su kaynağının kimyasal yapısı ve istenilen su kalitesine göre değişiklikler gösterir.

Ters osmoz proseslerinde, genellikle sıvı içerisinde askıda kalmış malzeme boyutunun önceden 0,5 mikronun altına indirilmiş olması ve kalsiyum ve magnezyum gibi membran çalışmasında arızalara sebep olan elementlerin önceden giderilmiş olması gerekmektedir. Bu nedenle kartuş filtreler veya mikro filtreler kullanılmakta ve iyon değişimi veya tutucuların eklenmesiyle suyun yumuşatılması esnasında boyut kontrolü sağlanmaktadır. RO membranları yüksek çözünmüş tuz reddetme kabiliyetlerinden dolayı saf ya da yakın su veya kazan beslemesi için uygun su üretiminde kullanılırlar. Yüksek bikarbonat içerikli sular muamele edileceği zaman RO membranına beslenmeden önce havalandırılması gerekebilir. Elektronik endüstrisi için ultra saf su üretimi hedeflenmişse RO membranları sıklıkla bir iyon değiştirme prosesi ile birlikte kullanılır [15].

2.2.2. Su Geri Dönüşüm Sistemleri

Membranla ayırma prosesleri, özellikle UF ve NF membranları, su ve endüstriyel kimyasalların geri dönüşümü konusunda mükemmel uygulamaya şansı bulurlar. Bunlar büyük moleküllerin daha küçüklerinden ayrılması gereken ve su ile yeniden endüstriyel prosese geri gönderilecek geri dönüşüm uygulamalarında kullanılır. Bu tür uygulamaların ekonomik olarak bakıldığında başarıya ulaşılması için en yüksek potansiyele sahip olduğu görülür.

Membran filtrasyonunun, çözünmüş temizleyiciler ve temizlik sularının geri dönüşümü ve geri kazanımı, kullanılmış proses sularının işlemden geçirilmesi, soğutma atığının azaltılması konularında oldukça güzel uygulamaları mevcuttur. Basılmış, kesilmiş, aşındırılmış, tornaya sokulmuş veya yeniden şekillendirilmiş metal parçaları bir sonraki proses işlemine sokulmadan önce temizlenmeli ve kalıntı yağları giderilmelidir. Bu temizlik sıvıları genellikle toplam proses atık suyunun

%50'sini oluşturmaktadır. Bu yüzden bunların proses esnasında geri kazandırılması önemlidir. Genel olarak; su ve kostik veya deterjan gibi temizleme kimyasalları kullanılarak gerçekleştirilen endüstriyel temizlik işlemlerinde membran sistemi kullanma potansiyeli hep mevcuttur. Bu tür proseslere örnek kullanım alanları; otomotiv endüstrisinde metal parçaların yağının gideriminde kullanılan su ve temizlik kimyasalları, tekstilde ağartma ve aşındırma proseslerinde, gıda işleme proseslerinin temizlik sularında RO ve NF prosesleri, renk ayırabilme kabiliyetleri nedeniyle tekstil endüstrisinde geri dönüşümü sağlamak için oldukça yüksek bir potansiyele sahiptirler [16]. Ayrıca, bu proseslerde bazı renk verici maddelerin geri kazanılması da mümkündür ama bunun için otomasyon, renklendirme makinelerinin ayrılması ve kullanılan renklendiriciler konusunda uzmanlaşmak gereklidir.

Elektronik endüstrisindeki su geri dönüşümü de, membran ayırma prosesleri için uygun bir uygulama alanı olarak gözükmektedir. Atık su kompozisyonuna bağlı olarak oldukça yüksek geri kazanım oranlarına ulaşmak mümkündür. Sistem tasarımı ultra saf su üretimine oldukça benzerdir.

2.2.3. Endüstriyel Proses Malzemelerinin Geri Kazanımı

Ekonomiklik göz önüne alındığında endüstriyel proses malzemelerinin geri kazanımında kullanılan proseslerden belki de en başarılısı membran ayırma sistemi olacaktır. Üç yıldan daha kısa sürede maliyetini karşılayabilir hatta bazı özel durumlardan bir yıldan daha kısa zamanda da bunu gerçekleştirebilir. Bir önceki bölümde temizlik suyu ve kimyasallarının geri kazanılması anlatıldığından, bu bölümde belirli bazı kimyasalların geri kazanımından bahsedilecektir. Öyle ki, malzeme geri kazanımında membran ayırma teknolojisi en iyi uygulanabilirlik sergilemiştir. Gıda işleme ve eczacılık endüstrilerinde membran kullanımı oldukça yaygındır [17].

Bir diğer en yaygın ve başarılı UF prosesi de, burma dokumadaki tekstil parçalarının geri kazanımıdır. Tekstil parçaları balyalara burma öncesinde dayanıklılık ve kayganlık veren polimer tipi kimyasallardır. Parçalar proses sona erdirilmeden önce tipik olarak dokumadan yıkanarak alınır. Burada geri kazanımını iyi olacağı birkaç madde ile açıklanabilir; (1) diğer malzemelere göre daha büyük yapıya sahip polimerik tekstil parçaları olması nedeniyle yüksek süzüntü miktarı ile UF sistemi ile

geri kazanılabilir olması, (2) bu tekstil parçalarının membran sistemi kullanılmadan önce ısıtılarak ortadan kaldırılması gerektiği için membran kullanımıyla gelen enerji tasarrufu, (3) kullanılan tekstil parçaları oldukça pahalı ve membran sistemi ile geri kazanılan parçalar çok az miktarda taze tekstil parçası eklenerek sisteme geri beslenebilir olması bu sebeple tekstil parçaları sarfiyatından yüksek tasarruf sağlanması.

3. ULTRAFİLTRASYON (UF)

1930 yılında çeşitli gözenek boyutlarına sahip polimerli ilk ultrafiltrasyon (UF) membranları geliştirilmiştir. Massachusetts Teknoloji Enstitüsü (MIT)'den Alan Michael, polianyon, polikasyon ve polisulfan karışımından meydana gelmiş olan UF membranını yapmıştır. Bu yeni membranın gözenek çapı RO membranından daha büyüktür ve makromoleküller ayırma yolu ile proteinleri daha küçük parçalardan ayırabilmektedir. UF üretimi şirketi 1962 yılında yine Alan Michael tarafından kurulmuştur [18]. Polimerik ultrafiltrasyon membranının SEM ile çekilmiş kesiti Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Polimerik Ultrafiltrasyon Membranının SEM ile Çekilmiş Kesiti [14]

Ultrafiltrasyon, yüksek moleküler ağırlıkta maddeler ve kolloidler içeren çeşitli çözeltilerin ayrıştırılması ve yoğunlaştırılması için kullanılan ve basınçla çalışan bir prosesdir. Ultrafiltrasyon, membranın moleküler ağırlık engelleme (Molecular Weight Cut-off, MWC) özelliği sayesinde iyonik olmayan maddeleri tutarak iyonik maddelerin geçişine izin verir. Moleküler ağırlık engelleme (MWC) membranın bir özelliği olup, bilinen bir çözeltiden çok az miktarda reddedilmesi veya moleküler ağırlığı yüksek olan türlerin bu membran tarafından tutulmasıdır. Moleküler ağırlığı moleküllerin boyutları için bir gösterge olarak alınabilir. Membran üreticileri moleküler ağırlığı verilmiş olan bir çözelti için membran tutma yüzdesini

belirlenmektedir. Bu bilgilere dayanarak üreticiler minimum moleküler ağırlık engellenen sınırını tayin edebilirler. Bu sınırlar çok kesin olmamakla birlikte, parçacığın boyutuna ve yüküne göre değişmektedir.

Piyasada içinde selüloz asetat, polisülfon, akrilik ve selülozik olmayan polimerler bulunan UF membranları mevcuttur. UF membranları, polikarbonat, polivinil klorür, poliamidler, polivinilidonorflorür, akrilonitrilinkopolimerleri ve vinil klorür, poliasetat, poliakrilatlar, polielektrolit kompleksleri ve çapraz bağlı polivinil alkol gibi bir çok farklı polimerden hazırlanmaktadır.

3.1. POLİMER DESTEKLİ ULTRAFİLTRASYON (POLYMER SUPPORTED ULTRAFILTRATION, PSUF)

Şimdiye kadar atıksulardan ağır metal ayırma için çöktürücüler, suda çözünmeyen iyon değiştiriciler ve organik çözücüler gibi bir çok yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemlerin içerdiği ek işleme gereksinimi duyulması, yavaş kinetikleri, heterojen reaksiyonlara bağlı olarak düşük kapasiteleri ve ara yüzey transferi gibi limitler bilim adamlarının ağır metal ayırma için yeni yöntemler araştırmaya yönlendirmiştir. İşte bu noktada ortaya, ağır metaller ile polietilenin ve türevleri (polivinilamin, poliakrilik asit, polivinil alkol, polivinil asetat ve polivinil pirdidon) olan suda çözünen polimerlerin kompleks oluşturma üzerine kurulan polimer destekli ultrafiltrasyon çıkmıştır. Ayrıca bu suda çözünen polimerlerin çeşitli metaller ile kompleks oluşturma reaksiyonları literatürde çok iyi işlenmiş ve bu polimerlerin potansiyel ayırıcı olduğu gözükmektedir [19].

Polimer destekli ultrafiltrasyonda, kullanılan polimerin çapından daha küçük pore çapına sahip UF membranı kullanılır. Böylece, polimer-metal kompleksleri tutulurken, kompleks oluşturmayan iyonlar membrandan geçerek süzüntüye karışır; hedef metal iyonları geri kalan çözeltiden ayrılmış olur. Ayrıca bu yöntemin bir diğer avantajı da ultrafiltrasyonun düşük enerji ihtiyacıdır. Benzer bir proses olan polielektrolit destekli ultrafiltrasyon ile suyun yumuşatılmasına yönelik bir prosesin ekonomik fizibilitesi literatürde yapılmış ve toplam maliyeti klasik yöntemlerden oldukça düşük olduğu bulunmuştur.

Polimer destekli ultrafiltrasyon deneylerinin literatüre girmeye başladığı ilk zamanlarda çalışmaların çoğu çeşitli metal iyonları ile bağ yapıcı polimerlerin hedef seçilen iyonlar ile yaptıkları komplekslerin sentezlenmesi ve batch veya semi-batch

ultrafiltrasyon yöntemleri kullanılarak bağ yapma karakteristilerinin incelenmesi yönünde olmuştur [20]. Bu batch çalışmalarda, neredeyse metal katyonlarının tamamı tutulmuştur. Poli merlerin bağ yapma kapasiteleri ve seçiciliği çeşitli fonksiyonel grupları nişlenmesiyle geliştirilebilir. Ayrıca bu çalışmalar esnasında pH değişiminin poli merler ve metal katyonları arasındaki bağlama karakteristileri üzerindeki etkisini nifazla olduğı bulunmuştur. Poli mer ve katyon tipine bağılı olarak poli mer-katyon komplekslerinin dengede bulunduğı bir pH alt değeri olduğı ortaya konulmuştur. Bu da bize dengeli kompleks oluşum pHlarının belirlenmesiyle birbirinden farklı olan iki metal katyonunu birbirinden seçimi olarak ayrılabilceğini göstermektedir.

Daha önceki çalışmaların amacı poli merin tasarımı ve seçiciliğı olduğundan bu çalışmalarda bir proses gelişimi için gerekli olan ultrafiltrasyon üzerinde etkili olan poli mer yükleme, besleme debisi gibi tasarımı parametreleri irdelenmiştir. Son birkaç çalışmada sıcaklığın ve basıncın süzünü ve süzül meyen kısımlar üzerindeki etkisi bakır, nikel ve kobalt üzerinde incelenmiştir. Konsantrasyon polarizasyonu engellendiğı sürece basınç artırıldı kça süzünü miktarında bir artış gözlenmiştir. Ayrıca süzünü viskozitesindeki düşmeye bağılı olarak sıcaklık arttı kça yine süzünü miktarında bir artış gözlenmiştir [21].

Son senelerdeki çalışmalar ise daha yeni olup yukarıda sözü edilen poli mer destekli ultrafiltrasyon proseslerinin tanımlanması üzerinedir. Bu çalışmalarda etkili parametre olarak metal ile poli merin yükleme oranı, besleme basıncı, besleme debisi ve süzünü miktarları belirlenmiş ve bunların sürekli bir sistemde değerlendirilmesi yapılmıştır [6]. Sürekli bir sistemde denenmesi ise bize sadece proses parametrelerinin ayırma üzerine etkisi değil aynı zamanda elde edilen bulguların ilerde endüstriyel boyutta denenmesine imkan verecektir.

Ancak bu çalışmalarda da bir kaç eksiklik söz konusudur, ilk çalışmalar genellikle çözeltiden bir metal iyonu hedef alınarak gerçekleştirilmiştir, fakat sanayi uygulamalarında çözeltide yalnız bir metal iyonu görül meyi p, çok daha kompleks problemlerle karşı karşıya kalınabilir. Bu durumda daha sonraki çalışmalar toplam olarak bütün metal iyonlarının tutulması üzerine gerçekleştirilmiştir ve bu da, ayrı ayrı metal iyon konsantrasyonlarına ihtiyaç duyulabilecek prosesler için yeterli değildir. Son zamanlarda bu ayırma prosesinin bir adımı olan seçimi olarak metal katyonlarının ayrılması konusu üzerine çalışmalara başlanmış olup ci va ile

kadmîyum arasında poli n r destekli ultrafiltrasyon (PSUF) prosesi se i n i bir ayır m n yapıl p yapılamayacağı konusunda araştır n a yapıl mıştır.

4. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez kapsamında oluşturulan deney seti şematik olarak Şekil 4.1’de verilmiştir. Deney setinde Osmonics firmasının SEPA CF Membran Hücresi ve yüksek kapasite ve hassas ayarlı yüksek basınçlı pompanın olması bu deney setinin ultrafiltrasyon dışında daha önce sözü edilen ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF) ve mikrofiltrasyon (MF) deneylerinin yapılabilmesine de olanak sağlayacaktır.

Ayrıca pH metre, elektronik termometre, elektronik tartı gibi cihazlar ile de deney esnasında değişen çalışma parametrelerine dair veri toplanması mümkün olmaktadır. Seti içerisinde yer alan manometreler sırasıyla besleme basıncı, hidrolik pompa ile üretilen basınç hücresi basıncı, geri dönüş yolu öncesi membran hücre basıncını, yine besleme akışı üzerinde yer alan debi metre besleme miktarını göstermektedir. Buradan okunan değerler deney setinin sabitlenen çalışma parametrelerinin belirlenmesi ve ayarlanması için gereklidir.

Seti içerisinde bulunan diğer ekipmanlar besleme tankı, düşük basınçlı pompa ve kartuş filtredir. Besleme tankı üzerinde litre cinsinden hacim miktarını gösteren bir skalası olan basit bir kap olup, içerisinden pH metre ve termometre sensörleri yer almakta, besleme buradan başlanmakta ve geri dönen (retantate) malzeme buraya beslenmekte ve böylece devre tamamlanmaktadır. Düşük basınçlı pompa besleme tankından gelen akışı düzenler ve çözeltinin kartuş filtreden geçmesini sağlar ve ayrıca yüksek basınçlı pompa için uygun bir besleme basıncı oluşturur. Kartuş filtre beslenen çözelti içerisinde herhangi bir sebepten dolayı karışabilecek 5 mikrondan büyük katı parçacıkları tutarak membran için bir sigorta işlevi gerçekleştirmektedir. Eğer bu şekilde büyük parçacıklar tutulmaz ise bunlar deney sırasında membran hücresinin içine girip membranın yüzeyini deforme edebilir [22].

SEPA CF Membran Hücresi, Osmonics firmasının (patent no. 4,846,970) membran araştırmaları ve küçük ölçekli üretim için geliştirdiği ürünlerden biridir. Bu laboratuvar ölçekli membran ile filtrasyon ünitesi membran değerlendirme, proses geliştirme ve küçük çaplı üretimler için kullanılabilir. Bu ünite de ayrıca membran ile ayırma proseslerinin çoğunun fizibilitesinin de incelenmesine olanak sağlamaktadır. Ünitenin biyomedikal, gıda ve kimyasal proses alanlarında kullanımı mevcuttur. Hücre içerisinde ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) membranları kullanılabilir. Ayrıca SEPA CF Membran Hücresinde kullanılan düz levha membranları ile piyasada bulunan spiral örgülü ve boşluklu membran parçalarının performanslarının simülasyonu gerçekleştirilebilir. Membran hücresinin çalışma parametreleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

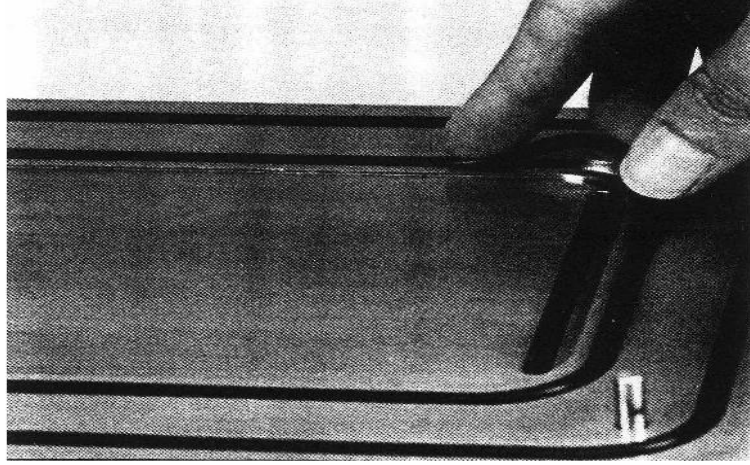
Tablo 4.1. M embran hücresi ni n çalış ma pa ra met re leri;

Et kin M embran Alan	155 cm ²
İç Hac mi	70 ml
Ma ksi mu m Bası nç	69 bar (1000 psi g)
Ma ksi mu m Si caklı k	177 °C
pH Aralı ğı	Kullanı lan M embrana Ba ğlı

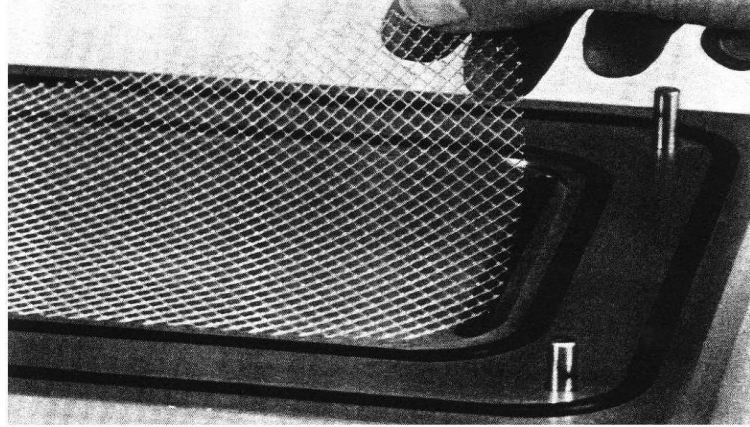
4.1.1. Membran Hücresinin Kurulumu

Membran hücresinin alt kısmındaki yuvalara kauçuk sızdırmazlık halkaları yerleştirilir (Şekil 4.2). Bu halkalar yerleştirildikten sonra saf su veya proses suları ile ıslatılırlar. Besleme akışını düzenleyen besleme boşluğu membran hücresinin ortasındaki bölgeye konur (Şekil 4.3). Besleme boşluğunun düzlüğü ve kendisine ayrılan boşluğa oturması sağlanır.

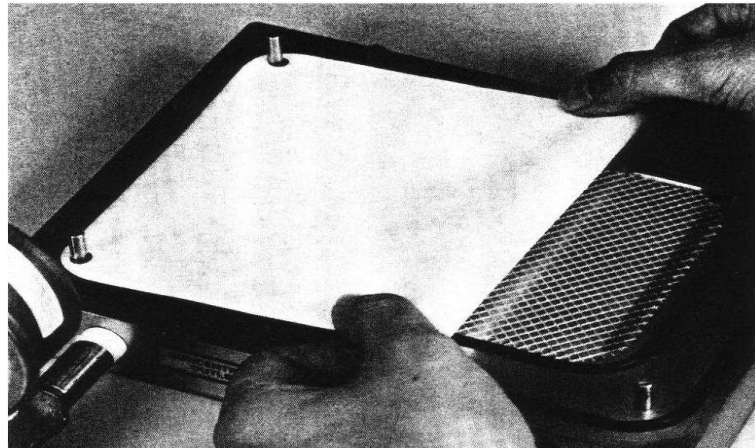
Önceden kesilmiş membran kağıdını 4 hizalama çubuğuna geçirilmesi için Şekil 4.4'teki gibi ilk önce membranın bir tarafı takılıp diğer uca doğru gerilerek yerleştirilir. Genellikle membranların iki farklı yüzü vardır, bir yüzü parlak ve kaygan diğer tarafı ise mattır. Membranın parlak ve kaygan tarafı besleme boşluğuna doğru çevrilerek takılır. Membranın aktif yüzü hassas olduğundan takarken dikkat edilmelidir.



Şekil 4.2 Sızdırmazlık hal kalarının takılması



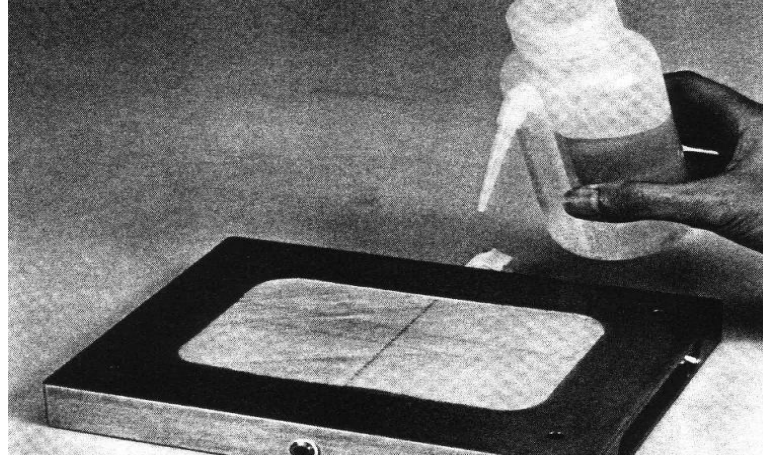
Şekil 4.3 Besleme boşluğunun yerleştirilmesi



Şekil 4.4 Membranın takılması

Süzüntü ileticisinin yerleştirileceği yer olan membran hücresinin üst kısmında, alt kısmında bulunan hizalama çubuklarının yerleşeceği 4 adet boşluğun yanı sıra membrandan süzülen malzemenin çıkışını sağlamak için bir dizi delik bulunur. Süzüntü ileticisi altında besleme boşluğu ile aynı boyuttadır, fakat bunun gözenek

apı besleme boşluğundan çok daha küçüktür. Süzüntü ileticisi membran hücresi nin üst kapağı nda kendisi için ayrılan yere bırakılır ve sonra saf su ile ıslatılarak iyice otur ulması sağlanır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Süzüntü ileticisi nin yerleştirilmesi

Alt ve üst kapaklar hazırlandıktan sonra süzüntü ve geri dönüş çıkışları aynı yöne gelecek şekilde dikkatli bir biçimde 4 çubuğun kılavuzluğunda üst üste yerleştirilir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Alt

Membran hücresi kapatıldıktan sonra Şekil 4.7’de görüldüğü gibi yerleştirilir. Membran hücresi basınç kafesi nin arkasında bulunan iki durdurucuya temas edene kadar arkaya doğru itilir.



Şekil 4.7. M mbran h ccesi nin takılması.

Bundan sonra basın  kafesine gerekli olan basın  hidrolik el pompası vasıtasıyla tedarik edildi ten sonra sistemin di er ba lantıları yapılarak  alışmaya hazır hale getirilir.

4.2 ULTRAFİLTRASYON M MBRANI

Kullanılan m mbran Osmonics firması tarafından  retilen tescilli ince film m mbrandır. 1 ft²'lik hava al naz paket i erisinde muhafaza edilir. M mbran h ccesine yerleştiril nden  nce uygun boyuta kesilir (10,5 x 15 cm). Ultrafiltrasyon m mbranlarının daha  nce bahsedildi i gibi molek ler a ırlık engelleme (MWC)  zelli i vardır. Belirli boyutun  zerindeki molek l yapısı m mbrandan ge ermez ve reddedilir. İşte m mbranı reddetti i en k   k boyuta MWC boyutu denir. Piyasada m mbranlar bu boyutlarla sınıflandırılır. Bu aynı zamanda kullanılan m mbranın en b   k boşluk  l  s n  belirleyen bir  zelliktir. Tez kapsamında yapılan  alışmalarda kullanılan ultrafiltrasyon m mbranının MWC boyutu 3000 Dalton b   kl   ndeki PEG olarak tarif edil mektedir. Di er  zellikleri de Tablo 4.2'de veril mektedir.

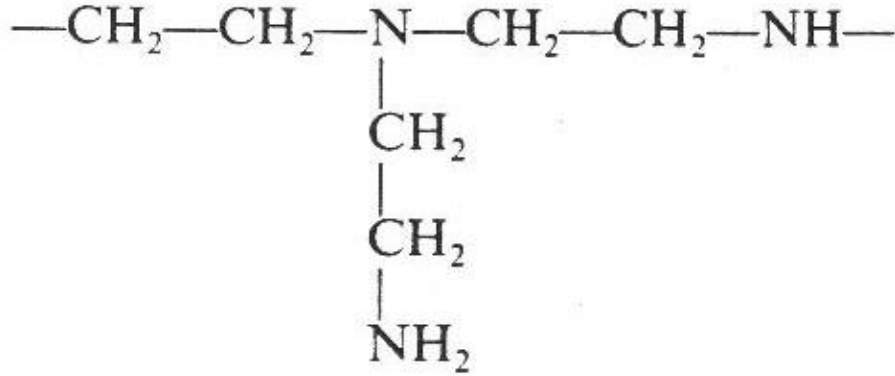
Tablo 4.2 Ultrafiltrasyon m mbranının  zellikleri

Model	DS- GK
Parça No.	1206357

Na Cl Reddetme Yüzdesi	Yok
MWC	3K PEG
Maksimum Basınc	14
pH Aralığı	2-11
Klorine kapasitesi (ppm gün)	1000
Maksimum Sıcaklık (°C)	90

4.3 KULLANILAN KİMYASALLAR

Kullandığımız kimyasallar polimer, metal tuzları ve pH ayarlamaları için kullanılan asit ve bazlardır. Polimer olarak Sigma- Aldrich firmasının ürettiği %50 ağırlık/hacimlik suda çözünmüş polietilenimin kullanılmıştır. Bu polimerin ortalama moleküler ağırlığı 50000 Da olarak verilmiş olup formülü Şekil 4.8’de gösterilmektedir.



Şekil 4.8 Polimerin tekrarlayan en küçük birimi

Deneylerde kadmiyum ve nikel iyonlarının ayrı ayrı ve aynı çözeltide polimer varlığında tutulma özelliğini incelemek amacıyla kadmiyum ve nikel içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Deneylerde kadmiyum iyonu elde etmek için Fluka firmasının kadmiyum nitrat tetrahidrat bileşiği kullanılmıştır. Kimyasal formülü $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mol ağırlığı 308,47 gramdır. Nikel iyonu elde etmek için Carlo Erba firmasının nikel klorürü kullanılmıştır. Kimyasal formülü $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mol ağırlığı 237,70 gramdır. Deneyler esnasında pH ayarlayıcı olarak kalite HCl (hidroklorik asidi) kullanılmıştır.

4.4 DENEY ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI

Deneylerin başlangıç çözeltileri her metalin konsantrasyonu 100 ppm olacak şekilde hazırlanmıştır. Bunun için deneyde kullanılacak olan polimer oranına bağlı olarak gerekli olan polimer miktarı tartılarak karıştırma kabına konulmuştur. Bu kap içerisinde suda çözünen polimerin çözündükten sonra doğal pH'sı yaklaşık 10,5 olup, metal iyonları konmadan önce bu polimer çözeltisinin pH'sı deneyin yapılacağı pH seviyesinin yaklaşık 1 birim kadar yukarısına kadar HCl ile düşürülmüştür. Bundan sonra besleme çözeltisinde 100 ppm değerini verecek miktarda metal iyonu taşıyan metal tuzu karıştırma tankındaki polimer çözeltisine eklenmiştir. Burada 1 birim yüksek tutulan pH seviyesinin deney koşulları için düşünülen pH derecesine yaklaştığı gözlenmiş ve son ayarlamalar yapılarak pH seviyesi sabitlenmiştir. Daha sonra karıştırma hızı 250-200 rpm olarak sabitlenmiş ve çözelti 2 saat kadar karıştırılmaya bırakılmıştır. Belirlenen süre metal ile PEI arasında kompleks oluşması için gerekli optimum süre olup, bu süre seçimi literatürdeki verilere dayalı olarak seçilmiştir [6].

4.5 DENEY SETİ VE ÇALIŞMASI

Her bir deney yapılmadan önce deney setinin içerisinde arıtılmış ($TDS=10\text{ mg/l}$) su geçirilir ve böylece herhangi bir aksam içerisinde oluşabilecek tortu, empürite vs. deney başlamadan önce temizlenmiştir. Besleme tankı tamamen boşaltılmış ve içerisine karıştırma tankında kıvımlanmış çözelti konmuş sonra üzerine arıtılmış su eklenerek gerekli olan deney çözeltisi hacmine tamamlanmıştır. Basınç hücresi üzerindeki manometre kontrol edilmiş ve basıncın uygulanacak deney basıncının üstünde olması için el pompası ile basınç seviyesi ayarlanmıştır. Geri dönüş yolu üzerindeki vana sonuna kadar açılmış ayarlama sürüşü esnasında membran hücresi içerisinde herhangi bir süzülmeyi meydana getirecek iç basınç oluşumunun önüne geçilmiştir. Daha sonra sadece düşük basınçlı pompa çalıştırılarak çözelti set ile tanışdırılmıştır. Bu esnada debi ve basınç değerleri düşük ayrıca geri dönüş yolu üzerindeki vana açık bırakıldığından süzülme olayı gözlenmemiştir. Bu karıştırma olayı sabit düşük basınçlı motor debisi olan 150 l/sa ile gerçekleşirken çözeltinin deney öncesi son pH ayarları yapılmıştır ve deney seti içerisinde gerçekleşmesi artışı ile istenilen sıcaklık ayarlanmıştır. Deneye başlamadan önce sistem durdurulup, besleme tankından ilk çözelti numunesi alınmıştır.

Bu başlama hazırlığından sonra ilk önce düşük basınçlı motor çalıştırılmış, hemen ardından kontrol panelinden yüksek basınçlı motor harekete geçirilmiştir. Panel üzerindeki voltaj ayarı ile motor devri ayarlanarak istenilen debi ve besleme basıncı ayarlanmıştır. Bu çalışma boyunca besleme debisi 250 l/sa ve membran hücresi iç basıncı 6 bar olarak sabit alınmıştır. Süzünü tartısı üzerine tartma kabı yerleştirilmiş ve darası alınmıştır. Süzünü ucu kaba yönlendirilmiştir. Kronometre sıfırlanmış ve geri dönüş yolu üzerindeki vana sıkılarak hemen önündeki manometrede gözüken membran hücresi iç basınç değeri deney setinin daha önceden belirlenmiş basınç değerine ulaşana kadar sıkılmıştır. Gereken basınç değerine ulaşıldıktan sonra membran seti ayırma başlanmış demektir ve kronometreye basılır.

Daha önceden belirlenmiş çeşitli zaman aralıkları dahilinde membran setinin çalışma parametreleri not edilmiştir. Bu parametreler; sıcaklık, pH ve süzünü miktarıdır. Bu veriler toplanırken yine daha önceden belirlenmiş olan zaman aralıkları ile süzünü ucundan daha önceden darası ölçülmüş numune şişelerine çözelti alınmıştır. Deney süresi tamamlanmış olduğunda sistem durdurmuş olup son veriler kaydedilmiştir ve besleme tankındaki son durumu görmek için tanktan son bir numune alınarak veri alınmıştır. Deneyin sona ermesinin ardından besleme tankı boşaltılmış, arıtılmış su ile çalkalanmış ve temizlenmiştir. Temizlik için yine içine bir miktar arıtılmış su konmuş ve HCl ilavesi ile pH seviyesi 4-5 aralığına getirilmiştir. Düşük basınçlı pompa vasıtasıyla bir süre bu temizleme çözeltisi seti içerisinde gezdirildikten sonra boşaltılarak deney seti kapatılmıştır.

4.6 DENEYSEL VERİLERİN TOPLANMASI

Yukarıda anlatılmış olan deneyi nişleyişinde de yer aldığı gibi deney esnasında hem numune alınmış hem de çalışma parametreleri belirli zaman aralıkları ile kaydedilmiştir. Deney seti kurulduktan sonra yapılan ilk çalışma deney setinin optimum çalışma süresinin belirlenmesi için düzenlenmiş olup bu çalışma sonucunda numune alma sıklığı ve deney süresinin ne olması gerektiğine dair fikirler elde edilmiştir. Yapılan ön denemede 100 ppm kadmiyum ile polimer yükleme oranı 1, membran hücresinin iç basıncı 6 bar ve besleme debisi 250 l/sa olarak seçilmiştir. Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de görüldüğü gibi zamana bağlı olarak ölçülen pH, sıcaklık ve konsantrasyon değişimleri ve alınan numunelerde tespit edilen süzünüdeki metal konsantrasyonundaki değişimler lineerlik göstermekte olduğundan, deneyin uzun

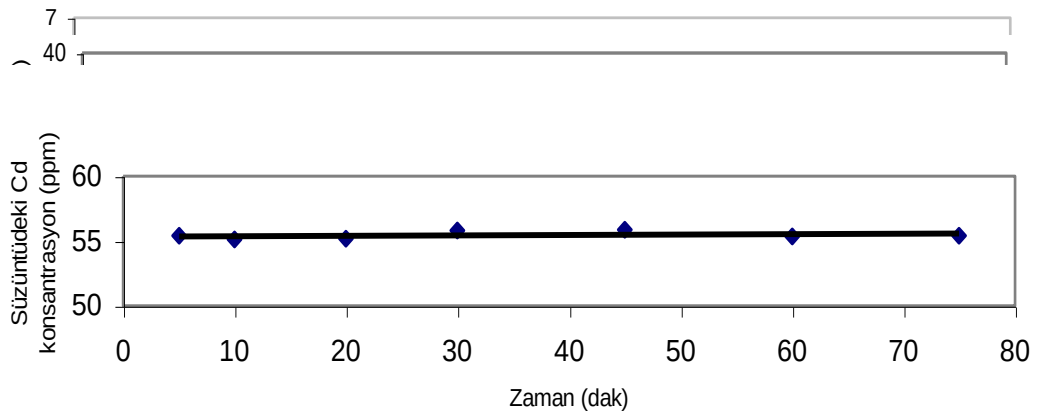
saatler sürdürülmesi yerine çok daha kısa bir süre içinde daha az numune alınmasıyla tanımlanabileceğine karar verilmiştir.

Şekil 4.9. Ön deneyde gözlenen pH değişimi

Şekil 4.10. Ön deneyde gözlenen sıcaklık değişimi

Şekil 4.11. Ön deneyde süzüntüden alınan numunelerde gözlenen metal konsantrasyonu değişimi

Elde edilen bu ilk bilgiler ışığında deney süresinin 15 dakikaya indirilmesi ve alınacak numune adedinin 5 olmasına karar verilmiş ve setten 2, 5, 8, 10 ve 15'inci dakikalarda ölçümler alınarak sistem değerlendirilmiştir. Deney sırasında alınan



numuneler belirli oranda seyreltilerek, Solara32 AA marka atomik spektrometre cihazında alev yöntemi ile analiz edilmişlerdir.

5. ALINAN DATALARIN MODELLENMESİ

Tez kapsamında ağır metallerin seçimi olarak birbirinden ayrılması hedeflendiğinden +2 değerlikli metallerden kadmiyum (Cd^{+2}) ve nikel (Ni^{+2}) iyonları seçilmiş ve bunların birbirinden ayrılması amaçlanmıştır. İlk önce ayrı ayrı bu metaller polimer ile muamele edildikten sonra yukarıda açıklandığı gibi deney gerçekleştirilmiş ve her bir metalin membran seti içerisindeki ayrılma davranışı izlenmiştir. Daha sonra da bu iki metal iyonu aynı anda polimer çözeltisine katılıp birbirine göre ayrılma oranlarına bakılmıştır. Bu arada alınan verilerin aşağıda verilen bağıntılar yardımı ile değerlendirilme yoluna gidilmiştir.

Membran yüzeyinden geçmesine izin verilen kütlenin geçene oranı (Retention Rate, R) çözelti içinde kalma oranı olarak tanımlanmış olup aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir [12]:

$$R_i = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (5.1)$$

Burada;

R_i = Çözelti içerisinde kalma oranı (R)

C_p = Süzüntüdeki iyon konsantrasyonu

C_f = Beslemeindeki iyon konsantrasyonu

Süzüntü oranı (Permeate Flux, F_p), süzüntü akış oranının (hacim/zaman), etkin membran yüzeyine (alan) bölünmesiyle elde edilmiş olup aşağıdaki bağıntıyla ifade edilmektedir:

$$F_p = \frac{P_r}{A} \quad (5.2)$$

Burada;

F_p = Süzüntü oranı

P_r = Süzüntü akış oranı (hacim/zaman)

A = Membran Etkin Alanı (alan)

Poli ner yükle ne oranı (Loading Ratio, L), ağırlıkça biri m met al iyonuna karşı n ağırlıkça kullanılan poli ner mikt arı nı belirtir ve aşağıdaki bağı ntıyla ifade edil mektedir:

$$L = \frac{M}{P} \quad (5.3)$$

Burada;

L = Poli ner yükle ne oranı

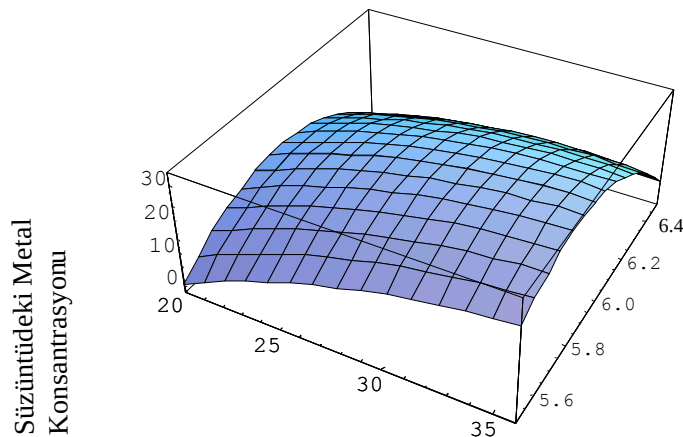
M = Ağırlıkça met al mikt arı (g)

P = Ağırlıkça poli ner mikt arı (g)

5.1. KADMİYUM İLE YAPILAN DENEYLER

Kadmiyum ile yapılan bu ilk deneylerde literatürde [6] yer alan kadmiyum ve poli ner ilişkileri göz önüne alınarak poli ner yükle ne oranı $L= 1,0$ ve başlangıç pH'sı 6,3 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerde yapılan deneyin sonucunda “Deneysel Veriler” kısmında gösterilen grafikler elde edilmiştir. Bu nedenle yapılan deneylerde yükle ne oranı sırasıyla 0,5 ve 0,25 olarak alınmış ve bu esnada zamana bağlı sıcaklık, pH ve konsantrasyon değerlerindeki değişimlerdeki benzer lineerlik karakteri sergilediği gözlenmiştir. Bu nedenle ayrı ayrı bu benzer grafikler yerine deney esnasında meydana gelen değişimleri daha iyi gösteren grafikler çizilmiştir. Sıcaklık ve pH'nın süzünüdeki konsantrasyon üzerindeki etkisinin daha belirgin görülmesi için Mathematica programı kullanılarak deneysel veriler yardımıyla sıcaklık, pH ve süzünüdeki konsantrasyon değişimini içeren üç boyutlu modeller geliştirilmiştir. Oluşturulan modelin fonksiyonunda x yerine istenilen sıcaklık ve y yerinde pH değeri konulursa deneyin yapıldığı şartlar altında z ekseninde yer alan süzünüdeki met al konsantrasyonu değeri hesap yoluyla bulunabilmektedir. Oluşturulan grafikler ve model fonksiyonları farklı yükle ne oranları (1,0, 0,5 ve

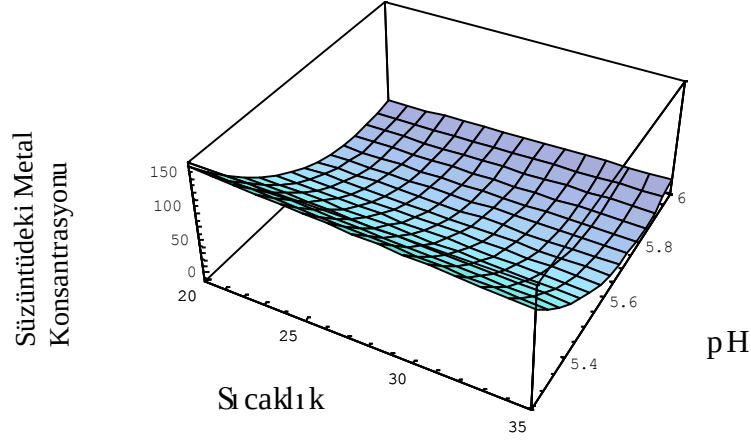
0,25) için sırasıyla Şekil 5.1, 5.2, 5.3'de gösterilmiştir.



pH

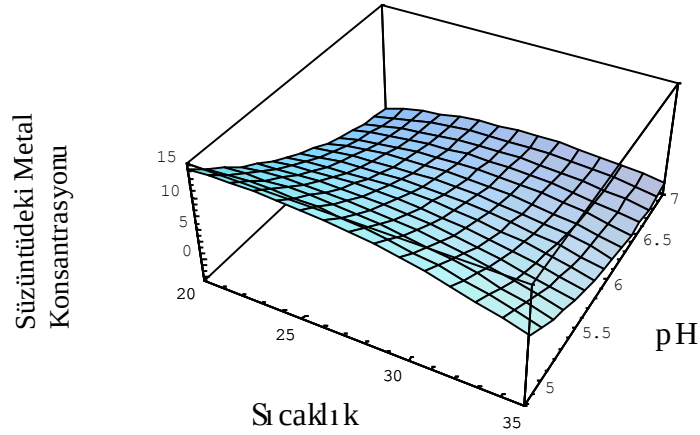
$$- 2432.48 + 12.0436 x - 0.0714055 x^2 + 77.0593 y - 0.117803 x y - 0.624099 y^2 = z$$

Şekil 5.1. Yükleme Oranı 1,0 için, sıcaklık ve pH'nın süzüntüdeki konsantrasyon değişimine etkisi



$$15189.8 - 18.2805 x + 0.000104694 x^2 - 5116.2 y + 3.1439 x y + 430.707 y^2 = z$$

Şekil 5.2 Yükleme Oranı 0,5 için, sıcaklık ve pH'nın süzüntüdeki konsantrasyon değişimine etkisi

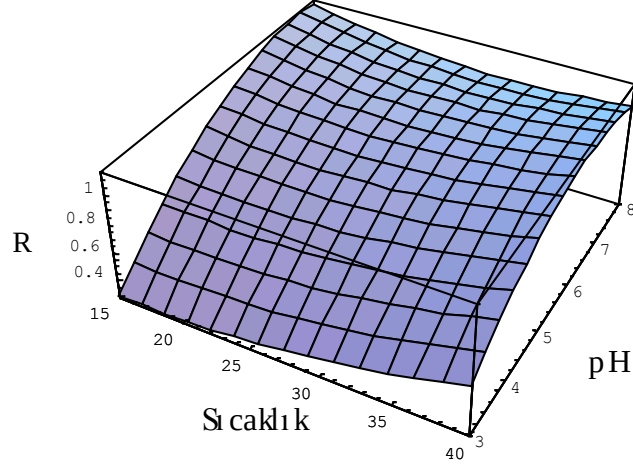


$$147.687 + 0.690794 x - 0.042559 x^2 - 45.2127 y + 0.249368 x y + 2.73463 y^2 = z$$

Şekil 5.3 Yükleme Oranı 0,25 için, sıcaklık ve pH'nın süzüntüdeki konsantrasyon değişimine etkisi

Bu çalışmalar sonunda kadmiyumun yükleme oranı 0,25 iken diğerlerine göre çözelti içinde kalma oranı (R) daha yüksek olmuştur. Bu durum literatür sonuçları ile karşılaştırıldığında paralellik göstermektedir. Literatürde belirtildiği gibi, R değerini aynı pH da yükseltmek için L değerinin daha da azaltılmasının gerekeceği, diğer bir anlamda polimer kullanımı miktarının yükseltilmesi gerektiği anlaşılmaktadır. Bu

koşullar altında pH değışi ğine bağı olarak R değeri nin değışi ğini incelemek amacıyla poli ner yükle me oranı 0,25 alınarak deneyler yapı lmış ve deney sonuçları Şekil 5.4’de grafiksel olarak gösteril miş ve model fonksiyonu da verilmiştir. Bu fonksiyonda x yeri ne sıcaklık, y yeri ne pH değeri yazılırsa, belirtilen koşullar altında R değeri hesaplanabil mektedir.



$$- 1.15958 - 0.0111568 x + 0.000644836 x^2 + 0.662886 y - 0.00364431 x y - 0.040039 y^2 = z$$

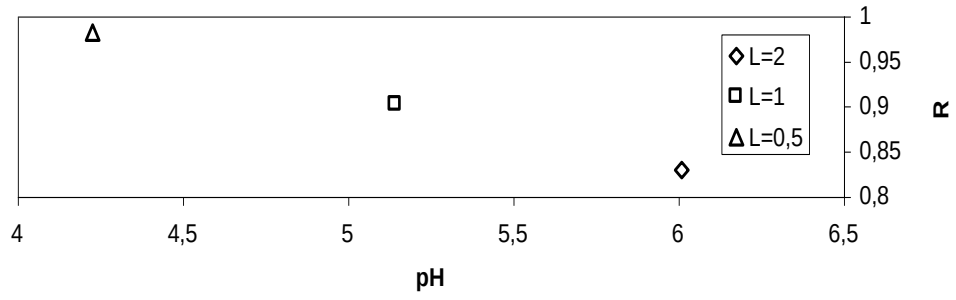
Şekil 5.4 Yükle me oranı 0.25 iken pH değışi ğinin R değeri üzerindeki etkisi

Kad m i y u m i l e yapılan deneylerde, çözelti de kad m i y u m m e t a l k a l n a oranı 1,0 olarak bulunmuştur, bu da besleme çözeltisine ilave edilen kad m i y u m i y o n l a r ı n n n e r e d e y s e t a m a m m n besleme tankına geri döndüğünü ve böylece süzüntüye hiç kad m i y u m i y o n u n u n g e ç m e d i ğ i n i yani %100’e yakın bir tut na veri mi sergilendi ği ni göster mektedir.

5.2 N İ K E L İ L E Y A P I L A N D E N E Y L E R

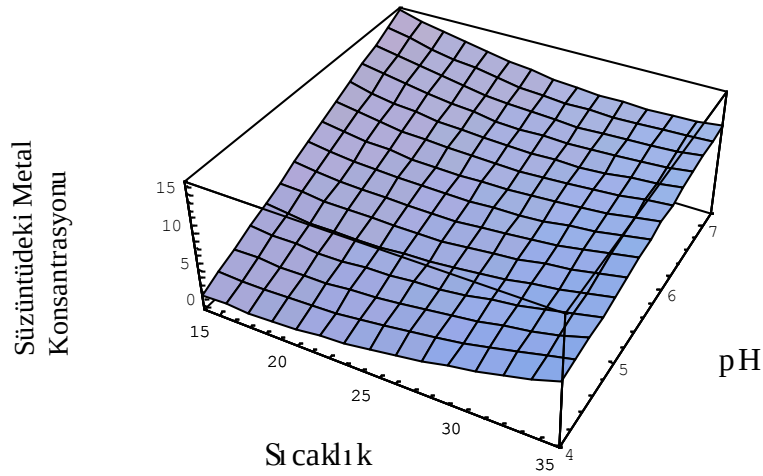
Daha önceki kad m i y u m i y o n u i l e yapılan deneylerden hareketle ni kel ile yapılan ilk deneylerde poli ner yükle me oranı 2, 1, 0,5 ve pH 6, 5, 4 olarak seçilmiştir.

Şekil 5.5’den de gör ü l d ü ğ ü ğ i b i yükle me değeri 0,5 ve pH4 ci var ı n d a y k e n e n yüksek R değeri elde edilmiştir.



Şekil 5.5 0,5, 1 ve 2 Yükleme oranlarında R değerlerinin değişimi

Daha sonra maksimum R değerini elde ettiğimiz L=0,5 değeri ve kadmiyum deneylerinde gözlenen pH artışı ile elde edilen R artış eğilimi göz önüne alınarak polimer miktarı düşürülüp deneyler L=0,75 koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ancak L değeri 0,75 iken yapılan deneylerde pH seviyesi L=0,5 deneyinde alınan pH seviyesi civarında yapılmıştır. Fakat, Şekil 5.6'da da görüleceği üzere elde edilen sonuçlarda kadmiyum deneylerinden edindiğimiz deneyimin tersi olarak pH arttığında R değeri artmamıştır. Bunun sebebi deney sonuçlarının değerlendirileceği son kısımda anlatılacaktır.

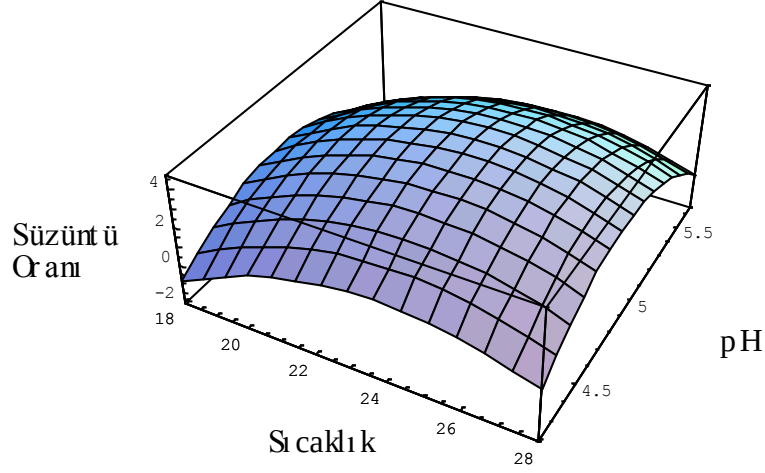


$$- 23.9658 + 0.153113 x + 0.0167699 x^2 + 7.51209 y - 0.162777 x y - 0.0572873 y^2 = z$$

Şekil 5.6 Yükleme oranı 0.75 için sıcaklık ve pH'nın süzüntüdeki konsantrasyon üzerine etkisi

Bu deneylerin yürütülmesi esnasında süzüntü tartısından alınan veriler daha önceki bölümdeki gibi Mathematica programı kullanılarak sıcaklık ve pH ya bağlı olarak modellenmiştir. Butez kapsamında hep aynı tip ve boyutta membranın kullanıldığı için süzüntü oranı süzüntü miktarının bir katsayısı olup, grafiklerin literatürdeki gösterime uyması için modellenme esnasında elektronik süzüntü tartısından alınan

g/dk birindeki değerler etkin membran yüzeyi olan 0,0155 m²'ye bölünerek süzüntü oranı haline getirilmiştir. Şekil 5.7'deki grafikte z eksenini belirten süzüntü oranının birimi $\frac{l}{dk \times m^2}$ 'dir.



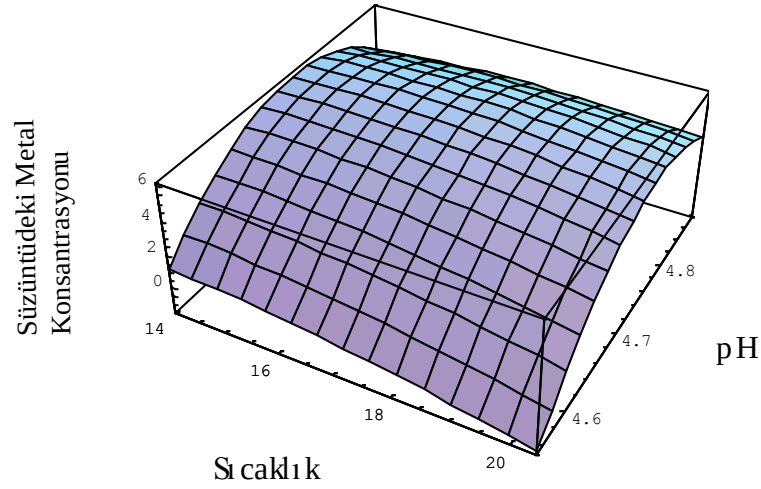
$$-174.539 + 4.00286x - 0.0846883x^2 + 53.8417y + 0.0120431xy - 5.55865y^2 = z$$

Şekil 5.7. Yükleme Oranı 0.75 için, sıcaklık ve pH'nın süzüntü oranı değişimine etkisi

5.3 NİKEL VE KADMIYUM İLE YAPILAN AYIRMA DENEYLERİNİN VERİLERİ

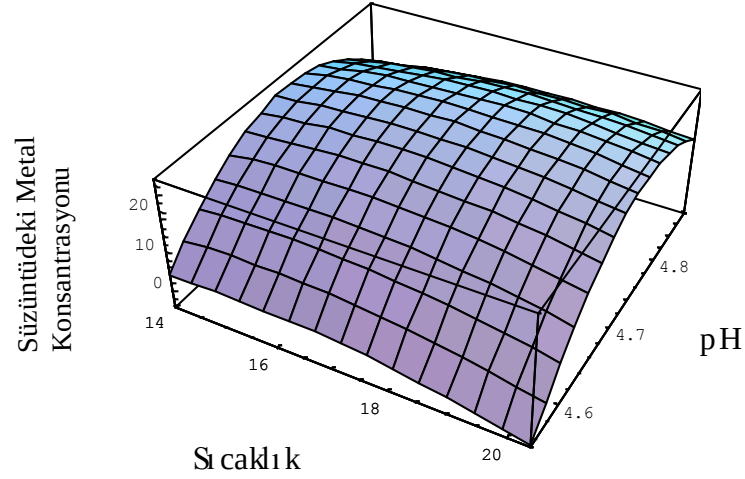
Ayrı ayrı yapılan nikel ve kadmiyum deneyleri ve literatür taraması sonucu edinilen bilgiler ışığında nikel ile kadmiyum arasında bir ayırmanın pH 4 ile 5 arasında gerçekleşebileceği bulunmuştur. Sonuç bölümündeki Şekil 6.4'te görüldüğü üzere bu aralıkta nikel kadmiyuma göre polimer ile daha iyi kompleks yapabilmektedir. Nikel için en iyi sonuç bu pH aralığında polimer yükleme oranı 0,5 iken elde edilmiştir. Bu sebepten dolayı karışımı için kullanılacak polimer miktarı aynı alınmış ve bunun içerisine 100 ppm'lik nikel ile aynı miktarda kadmiyum iyonu konulmuştur. Deneyler aynı miktardaki polimer ve metal iyonları ile farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

Süzüntü içerisindeki metallerin ayrı ayrı konsantrasyonları atomik adsorpsiyon cihazında yapılan nikel ve kadmiyum analizleri sonucunda belirlenmiştir. Başlangıç beslemesinde aynı konsantrasyona sahip metal iyonları burada aynı numuneden elde edilen analizlerde farklı konsantrasyon değerleri vermiştir. Bu değişim Şekil 5.8 ve 5.9'da belirgin bir şekilde gözlenmektedir.



$$-2842.34 - 4.61319x - 0.0432914x^2 + 1214.97y + 1.25188xy - 129.998y^2 = z$$

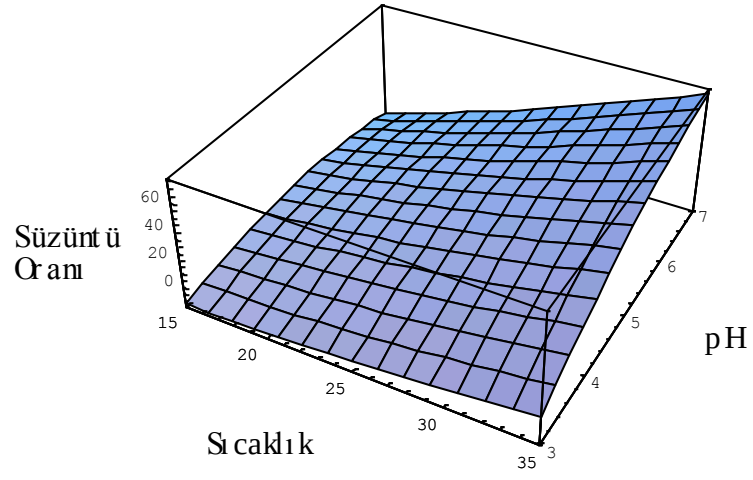
Şekil 5.8 Ayırma deneylerinde sıcaklık ve pH'nın süzüntüdeki nikel miktarı üzerine etkisi



$$-13134.5 - 14.6179x - 0.304087x^2 + 5596.92y + 5.2411xy - 598.824y^2 = z$$

Şekil 5.9 Ayırma deneylerinde sıcaklık ve pH'nın süzüntüdeki kadmiyum miktarı üzerine etkisi

Yine bu ayırma deneyinde süzüntü tartısından alınan veriler daha önce yapıldığı gibi Mathematica programı kullanılarak sıcaklık ve pH'ya bağlı olarak değişimi modellenmiştir. Şekil 5.10'da görülebileceği şekilde sıcaklık ve pH artışı süzüntü oranında artışa sebep olmuştur.

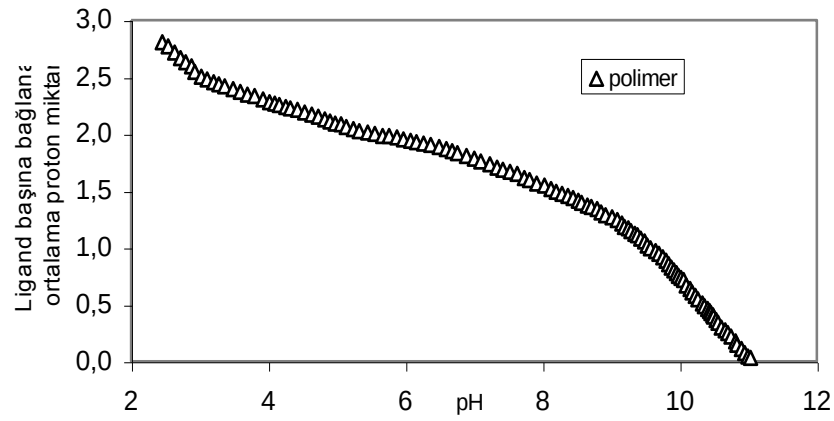


$$- 30.0098 - 3.61712 x + 0.0428812 x^2 + 17.2413 y + 0.801838 x y - 2.83004 y^2 = z$$

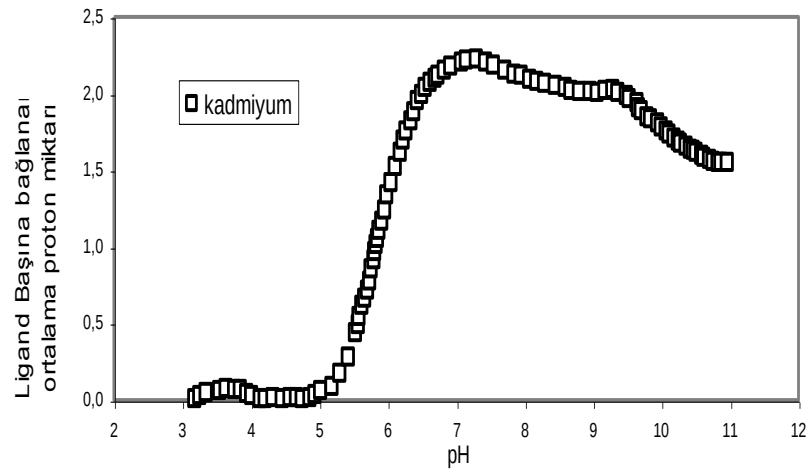
Şekil 5.10. Ayrıntı deneylerinde sıcaklık ve pH'nın süzüntü oranı üzerine etkisi

6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

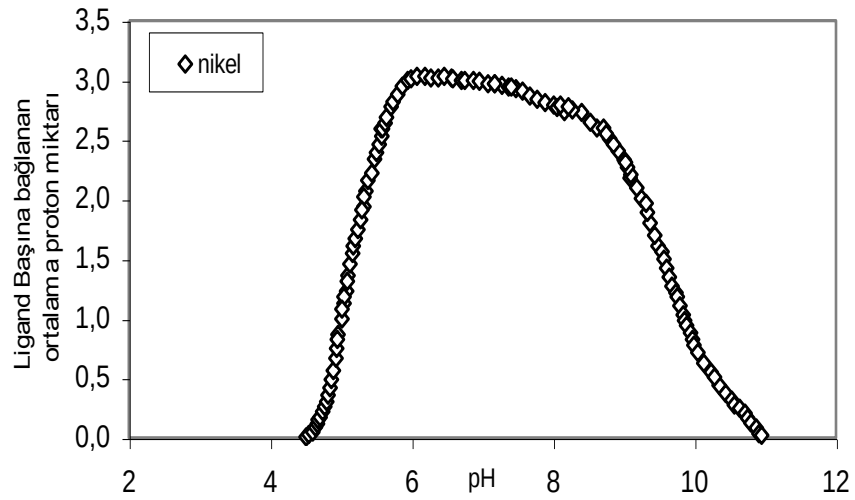
Kadmiyum ile yapılan deneylerin ardından gerçekleştirilen nikel deneylerinde yüklem değeri 0,75 iken gözlenen farklılık bizi polimer ile metal iyonları arasındaki kimyasal mekanizmayı incelemeye yönlendirmiştir. Bunun sonucunda literatürdeki araştırmalara göre suda çözünen polimerlerin (PEI) titrasyon yöntemi kullanılarak elde edilen deneysel protonasyon grafiklerine ulaşılmıştır (Şekil 6.1). Bu çalışmada ayrıca deneylerde kullandığımız metal iyonları olan nikel ve kadmiyuma ait protonasyon grafikleri de elde edilmiştir (Şekil 6.2 ve 6.3).



Şekil 6.1. Polimerin protonasyon oluşum eğrisi



Şekil 6.2. Polimer kadmiyum bileşiğinin protonasyon oluşum eğrisi



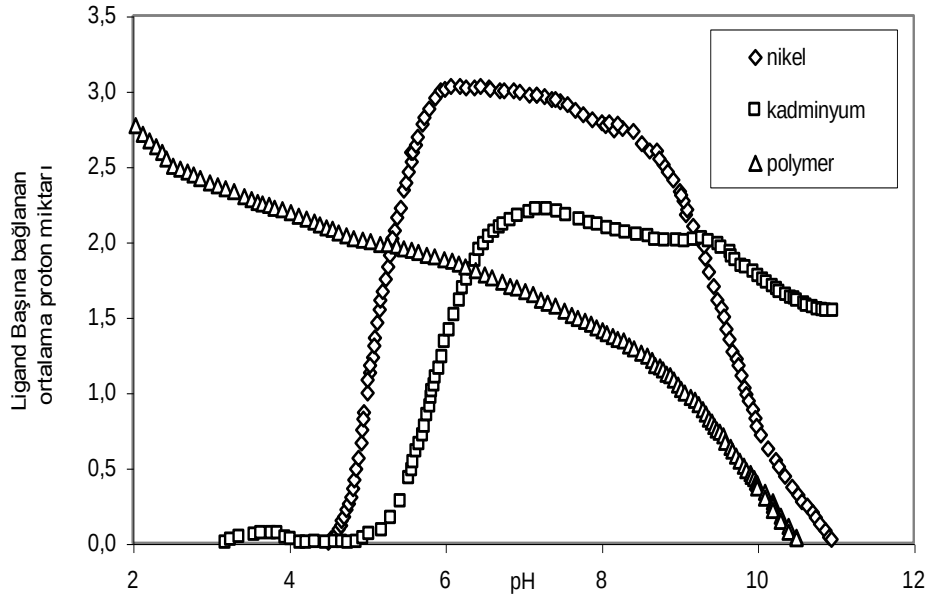
Şekil 6.3. Poli mer nikel bileşiğinin protonasyon oluşum eğrisi

Protonasyon grafiklerine bakıldığında nikel için yapılan deneydeki farklılık çok daha iyi anlaşılmaktadır. Şekil 6.3'e bakıldığında $L=0,75$ için yapılan deneylerin pH noktalarına karşılık gelen protonasyon katsayısı düşük olan pH için daha yüksektir. Buradan da süzünümdeki pH a bağlı değişim çok daha anlaşılabilir hale gelmektedir. Çünkü hazırlanan çözeltilere katılan poli mer ve metal iyonlarının oluşturdukları kompleksler bu protonasyon grafikleri üzerinde izlenebilmekte, bunun membran sistemi üzerindeki yansıması da aynı L değerinde fakat farklı pH lar da gerçekleştirilen deneylerden bu eğriye uyan süzünümdeki metal konsantrasyon değişimi şeklindedir.

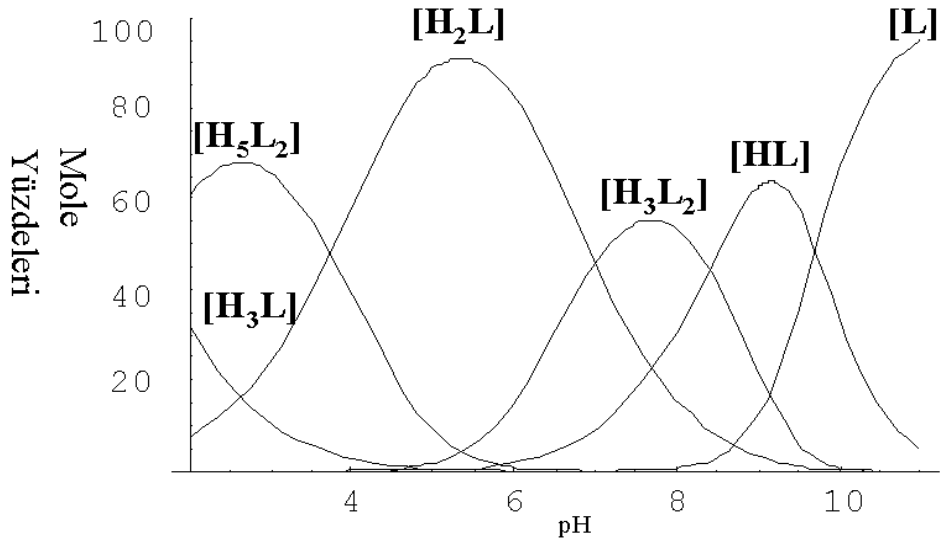
Yukarıda anlatılan membran deneyleri ile potansiyometri deneyleri arasındaki bağlantıyı anlamak için kullanılan poli merin mekanizmasının anlaşılmasını kolaylaştırmak amacıyla, poli mer protonasyon oluşum eğrisi denge sabitleri de kullanılarak matematiksel olarak modellenmiştir. Oluşturulan model Ek 2'de yer almaktadır.

Şekil 6.4'te nikel ile kadmiyum protonasyon farklılığı en fazla pH 4,5 ile 5 arasında olduğu gözlenmektedir. Bu pH aralığında poli merin protonasyon katsayısı yaklaşık 2 civarındadır. Poli merin Mat he mat ica ile oluşturulan mol yüzdeleri model grafiğinde de görüleceği üzere (Şekil 6.5) poli mer yine aynı pH aralığında büyük çoğunlukla H_2L azda olsa H_3L_2 formundadır. Buradan anlaşılağı üzere neredeyse her bir poli mer dalı başına bir iyon düşmekte ve bağlanan metal iyonu sayısı da bu

mekanizmaya bağlı olarak değişmekte ve bu değişimi gösteren süzünümdeki metal konsantrasyonu değişimini biraz da açıklayabilmektedir.



Şekil 6.4 Ayrılmış çözeltisi içindeki polimer, Cd ve Ni polimer komplekslerinin protonasyon eğrilerinin ortak gösterimi



Şekil 6.5 Her bir ligand (PEI) tipi için oluşturulan mole yüzdeleri

Ayrılmış deneyinin başında karıştırma tankına her iki iyondan aynı miktarda konulduğu için alınan süzünümün örneklerinden elde edilen her bir kadmiyum konsantrasyon değerine karşı gelen bir nikel konsantrasyonu bize kadmiyumun zenginleşme katsayısını verecektir (Şekil 6.6). Bu da aşağıdaki bağıntı ile gösterilebilir:

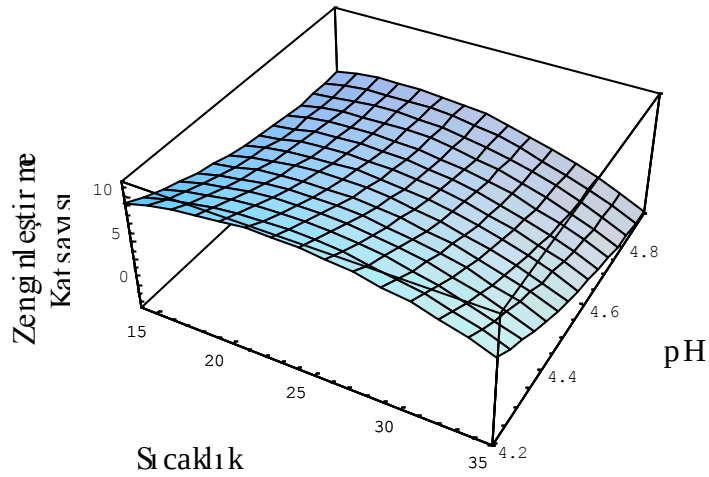
$$X_z = \frac{C_x}{C_y}$$

Burada;

X_z = Kadmiyum zenginleşme katsayısı

C_x = Süzüntüdeki kadmiyum konsantrasyonu

C_y = Süzüntüdeki nikel konsantrasyonu



$$301.974 + 2.40857 x - 0.0277342 x^2 - 131.525 y - 0.274748 x y + 14.026 y^2 = z$$

Şekil 6.6 Sıcaklık ve pH'nın zenginleşme katsayısı üzerindeki etkisi

Bütün bu bilgilerin ışığında, elde edilen elde edilen zenginleşme katsayısının bu ayırma deneyi için bir limit olduğunu daha farklı L değeri kombinasyonları uygulanarak daha iyi bir zenginleşme katsayısı elde edilebileceği izlenimini vermektedir. Mevcut en yüksek zenginleşme katsayısı olan 5 de bize kadmiyum ile nikel arasında bir ayırmanın yapılabileceğini göstermesi açısından ümit vericidir.

SONUÇLAR

- Tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan ters osmoz (RO), ultra filtrasyon (UF), nano filtrasyon (NF) ve mikro filtrasyon (MF) deneylerini gerçekleştirebilecek deney seti tanıtılmış bu tür bir çalışmada gerekli ekipmanlar ayrıntılı olarak anlatılmıştır.
- Kadmiyumu ile çeşitli polimer yükleme oranlarında deneyler yapılmış bunun neticesinde deney parametrelerinden pH ve sıcaklık incelenmiş ve süzüntü miktarına ve metal konsantrasyonlarına yaptıkları etkiler modellenmiştir. Ayrıca çözünmüş haldeki kadmiyumun çözeltiden %100'e yakın bir verimle yakalanması için gerekli olan optimum koşullar yükleme oranı 0,25 için pH 6,4'te sıcaklık 26 °C olarak bulunmuştur.
- Nikel iyonu ile çeşitli polimer yükleme oranlarında deneyler yapılmış bunun neticesinde deney parametrelerinden pH ve sıcaklık incelenmiş ve süzüntü miktarına ve metal konsantrasyonlarına yaptıkları etkiler modellenmiştir. Ayrıca çözünmüş haldeki kadmiyumun çözeltiden %100'e yakın bir verimle yakalanması için gerekli olan optimum koşullar yükleme oranı 0,75 için pH 4'te sıcaklık 15 °C olarak bulunmuştur.
- Her iki iyonun birlikte kullanıldığı karışım çözeltisi ile ayırma deneylerinin yapılacağı optimum pH 4,5 ile 5 arası olarak belirlenmiştir. Deney parametrelerinden sıcaklık ve pH'nin birikimli süzüntü oranı üzerine etkisi modellenmiştir. Karışımındaki metal iyonlarının ayrı ayrı süzüntüdeki miktarları modellenmiş ve ayırmanın başarısını belirleyen zenginleştirme katsayısı 10 olarak bulunmuştur.
- Ayırma deneyi verilerinden elde edilen maksimum zenginleştirme katsayısı 5 olarak tesbit edildikten sonra hazırlanan modelden öngörülen maksimum zenginleştirme katsayısı 10 olması nedeniyle bu konuda zenginleştirme işleminin önü açık olduğu söylenebilir, tez konusu bu yönde ilerletilebilir.

- Tez konusu içerisindeki metal iyonları dışındaki diğerk ağır metal iyonlarının çalışılması ve bunlarında kendi aralarında seçimli ayırma parametreleri belirlendikten sonra daha karışık çözeltisinde PSUF yöntemleri ile işlenebileceğive bunun sonunda gerçek solüsyonlar ile pilot tesis çapında uygulamaya geilebileceğivöngörülebilir.

KAYNAKLAR

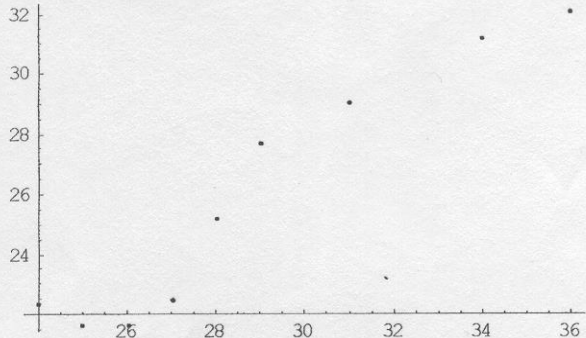
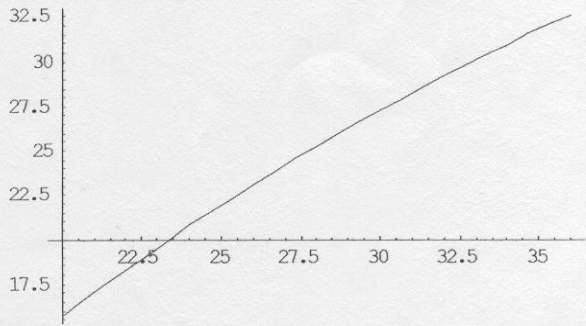
- [1] **J A Hestekin, D Bhattacharyya, S K Sikdar ve B M Kim** 1998. R A Meyers (Ed) *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, John Wiley & Sons Inc.
- [2] **P Canizares, A Perez, R Camarillo** 2002. Recovery of Heavy Metals by Means of Ultrafiltration with Water-Soluble Polymers: Calculation of Design Parameters, *Desalination*, **144**, 279-285.
- [3] **K S Scott ve R Hughes**, 1996. *Industrial Membrane Separation Technology*. Kluwer Academic Publishers.
- [4] **K E Gekeler ve K Volcek**, 1996. Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers, *Environmental Science and Technology*, **30(3)**, 725-734.
- [5] **M Ruaneau, E Persin, V Sciens, M Persin ve J Sarrazin**, 1992, Separation by coupling ultrafiltration and complexation of metallic species with industrial water soluble polymers. Application for removal or concentration of metallic cations, *Journal of Membrane Science*, **73**, 312-322
- [6] **J Mislili dđi nođlu, Y Uudađ, H Ö Öbelge ve L Yılmaz**, 1998. Effect of operating parameters on selective separation of heavy metals from binary mixtures via polymer enhanced ultrafiltration, *Journal of membrane Science*, **140**, 251-266.
- [7] **G Tchobanoglous ve E L Burton**, 1991. *Wastewater Engineering*, McGraw Hill, Singapore.
- [8] **S P Mahajan**, 1985. *Pollution control in process industries*, McGraw Hill, New Delhi.
- [9] **D Topacı k, M Turan, İ. Koyuncu, A Ateş**, Aralık 1999. Membran teknolojisinin endüstride kullanımpotansiyelinin araştırılması, Proje No: 106, Devlet Planlama Teşkilatı Sosyal Harılama genel Müdürlüğü, İstanbul, Türkiye.
- [10] **K J McNulty, D C Grant, A Z Gollan ve R L Goldsmith**, 1976, Treatment of metal finishing wastes by reverse osmosis, *AIChE Symp. Ser.*, **73**, 176-185
- [11] **C Levy**, 1977, Treatment of electroplating rinse waters by reverse osmosis, *Plating Surf. Finish.*, **11**, 47-48
- [12] **Y Uudađ, H Ö Öbelge ve L Yılmaz**, 1997. Removal of mercury from aqueous solutions via polymer-enhanced ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, **129**, 93-99
- [13]. **W K Nelsen, R E Madsen ve O J Osen**, 1979. Experience with plate-and-frame ultrafiltration and hyperfiltration systems for desalination of water and purification of waste water, *Desalination and water Re-use, Nce*, **3**, 309-326, Elsevier, Amsterdam.
- [14] **L Boyadzhiev, Z Lazarova**, 1995. R D Noble, S A Stern (Ed), *Membrane Separation Technology, Principles and applications*, Elsevier, Amsterdam
- [15] **G B Tanny**, 1980. Membrane microfiltration as a pretreatment for sea water reverse osmosis, *Proc./th Int. Symp. Fresh Water from the sea*, **2**, 307-317.
- [16] **K H Kroner ve M R Kula**, 1984, On-line measurement of extracellular enzymes during fermentation by using membrane techniques, *Anal. Chim Acta*, **163**, 3-15

- [17] **C A Brandon ve J.J. Porter ve D K Todd**, 1978. Hyperfiltration for renovation of composite wastewater at eight textile finishing plant waste waters, *US NIS-Rep.*, **PB-279451**.
- [18] **K Scot.**, 1995. Handbook of Industrial Membranes, Elsevier Advanced Technology, Oxford
- [19] **MBodzek**, 1995. J.A Howell, A Noworyta (Ed.) Towards Hybrid Membrane and Biotechnology Solutions for Polish Environmental Problems, *Wroclaw Technical University Press*, Wroclaw Polonya
- [20] **T Takagishi, S Okuda ve N Kuroki**, 1985. Binding of metal ions by polyethyleneimine and its derivatives, *Journal of Polymer Science*, **23**, 2109-2116
- [21] **A Kryvoruchko, L Yurlova, B Kornilovich**, 2002. Purification of water containing heavy metals by chelating-enhanced ultrafiltration, *Desalination*, **144**, 243-248.
- [22] **SEPA CE**, Membrane Cell Instruction Manual.
- [23] **N V Jarvis ve J MWagner**, 1995. Mechanistic studies of metal ion binding to water soluble polymers using potentiometry, *Talanta*, **42**, 219-226.

EKLER

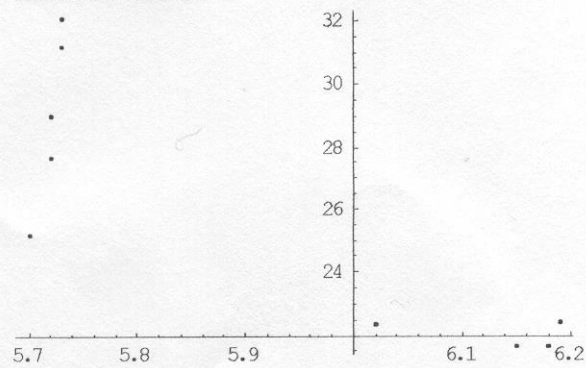
Ek I

Deney Verilerinin Modellenmesi

```
<< Statistics`NonlinearFit`  
sıcaklık-konsantraston  
  
data1 = {{24, 22.365}, {25, 21.666}, {26, 21.666},  
        {27, 22.446}, {28, 25.185}, {29, 27.661}, {31, 29.040},  
        {34, 31.183}, {36, 32.068}}  
  
{ {24, 22.365}, {25, 21.666}, {26, 21.666},  
  {27, 22.446}, {28, 25.185}, {29, 27.661},  
  {31, 29.040}, {34, 31.183}, {36, 32.068}}  
ListPlot[data1]  
  
- Graphics -  
g[x_] = NonlinearFit[data1, ax^2 + bx + c, x, {a, b, c}]  
-17.7198 + 2.0161 x - 0.0171936 x^2  
Plot[g[x], {x, 20, 36}]  
  
- Graphics -  
pH-konsantraston  
data = {{6.02, 22.365}, {6.15, 21.666}, {6.18, 21.666},  
        {6.19, 22.446}, {5.7, 25.185}, {5.72, 27.661},  
        {5.72, 29.040}, {5.73, 31.183}, {5.73, 32.068}}
```

```
{ {6.02, 22.365}, {6.15, 21.666}, {6.18, 21.666},
  {6.19, 22.446}, {5.7, 25.185}, {5.72, 27.661},
  {5.72, 29.04}, {5.73, 31.183}, {5.73, 32.068}}
```

```
ListPlot[data]
```



```
- Graphics -
```

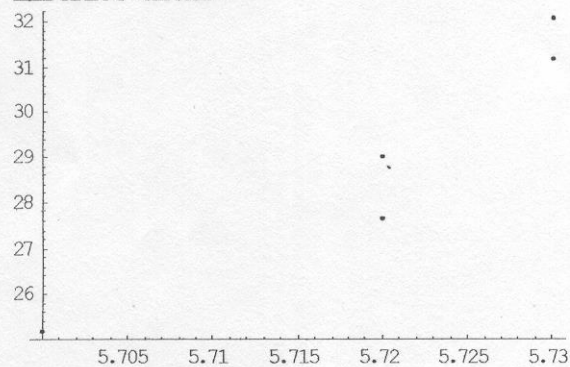
```
{ {6.02, 22.365}, {6.15, 21.666}, {6.18, 21.666},
  {6.19, 22.446}, {5.7, 25.185}, {5.72, 27.661},
  {5.72, 29.04}, {5.73, 31.183}, {5.73, 32.068}}
```

```
data2 = {{5.7, 25.185}, {5.72, 27.661}, {5.72, 29.04},
  {5.73, 31.183}, {5.73, 32.068}}
```

```
{ {5.7, 25.185}, {5.72, 27.661},
```

```
{5.72, 29.04}, {5.73, 31.183}, {5.73, 32.068}}
```

```
ListPlot[data2]
```

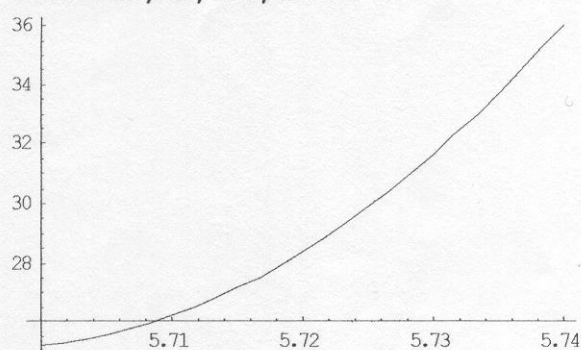


```
- Graphics -
```

```
f[x_] = NonlinearFit[data2, ax^2+bx+c, x, {a, b, c}]
```

```
183037. - 64260. x + 5640.83 x^2
```

```
Plot[f[x], {x, 5.7, 5.74}]
```

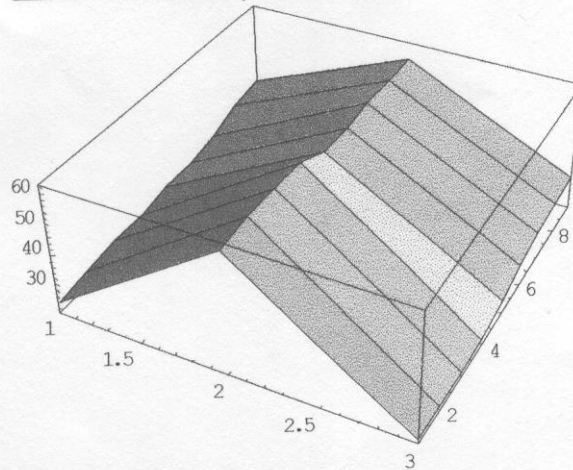


```
- Graphics -
```



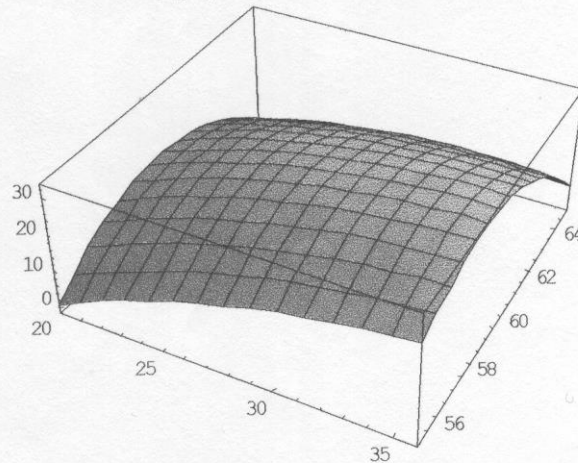
```
data3 = {{24, 60.2, 22.365}, {25, 61.5, 21.666},
        {26, 61.8, 21.666}, {27, 61.9, 22.446}, {28, 57, 25.185},
        {29, 57.2, 27.661}, {31, 57.2, 29.040},
        {34, 57.3, 31.183}, {36, 57.3, 32.068}}
```

```
{{24, 60.2, 22.365}, {25, 61.5, 21.666}, {26, 61.8, 21.666},
 {27, 61.9, 22.446}, {28, 57, 25.185}, {29, 57.2, 27.661},
 {31, 57.2, 29.04}, {34, 57.3, 31.183}, {36, 57.3, 32.068}}
ListPlot3D[data3, Axes → True]
```



- SurfaceGraphics -

```
f[x_, y_] = NonlinearFit[data3,
  ax^2+bx+c+dy^2+ey+hxy, {x, y}, {a, b, c, d, e, h}]
-2432.48 + 12.0436 x - 0.0714055 x^2 +
  77.0593 y - 0.117803 xy - 0.624099 y^2
Plot3D[f[x, y], {x, 20, 36}, {y, 55, 65}]
```



- SurfaceGraphics -

Ek II

Potensiyometri Kullanımı ile Suda Çözünen Polimerlere Bağlı Metal İyonlarının Mekaniizmasının İrdelenmesi ve Titrasyon Sonuçlarının Modellenmesi

Formül	Sembol	Log k
$H+L=HL$	Q1	9,71
$HL+H=H_2L$	Q2	7,70
$H_2L+H=H_3L$	Q3	2,64
$2L+3H=H_3L_2$	Q4	30,87
$2L+5H=H_5L_2$	Q5	41,58

$$\text{Log } K = \text{Log } [\text{ÇIKAN}]/[\text{GİREN}]$$

$H+L=HL$ için

$$\text{Log } K_1 = \text{Log } ([HL] / [H] \cdot [L])$$

$$\text{Log } K_1 = \text{Log } [HL] - \text{Log } [H] - \text{Log } [L]$$

$HL+H=H_2L$ için

$$\text{Log } K_2 = \text{Log } [H_2L] - \text{Log } [H] - \text{Log } [HL]$$

$H_2L+H=H_3L$ için

$$\text{Log } K_3 = \text{Log } [H_3L] - \text{Log } [H] - \text{Log } [H_2L]$$

$2L+3H=H_3L_2$ için

$$\text{Log } K_4 = \text{Log } [H_3L_2] - \text{Log } [H]^3 - \text{Log } [L]^2$$

$2L+5H=H_5L_2$ için

$$\text{Log } K_5 = \text{Log } [H_5L_2] - \text{Log } [H]^5 - \text{Log } [L]^2$$

$$q_1 = 9.71;$$

$$q_2 = 7.70;$$

$$q_3 = 2.64;$$

$$q_4 = 30.87;$$

$$q_5 = 41.58;$$

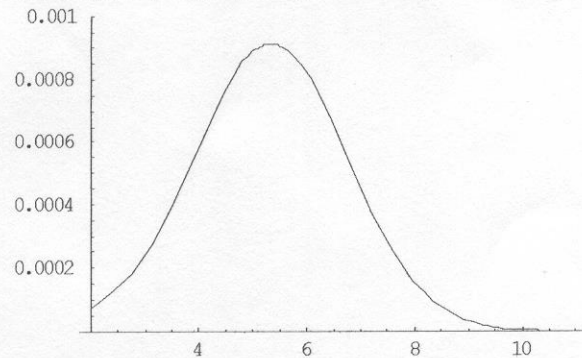
$$w_1 = .001;$$

```

p[x_] = 10^(x - q2) + 10^(2*x - q1 - q2) + 10^(q3 - x) + 1
1 + 10^(2.64 - x) + 10^(-7.7 + x) + 10^(-17.41 + 2*x)
r[x_] =
2*(10^(x - 2*q1 - 2*q2 + q4) + 10^(q5 - 2*q1 - 2*q2 - x))
2*(10^(6.76 - x) + 10^(-3.95 + x))
d[x_] = (-p[x] + Sqrt[p[x]^2 + 4*w1*r[x]]) /
2*r[x];

```

```
Plot[d[x], {x, 2, 11}, PlotRange -> {0, .001}]
```



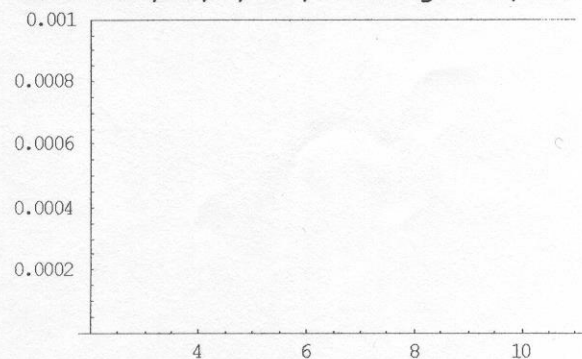
- Graphics -

```

w[x_] = r[x]*d[x]^2 + p[x]*d[x]
((1 + 10^(2.64 - x) + 10^(-7.7 + x) + 10^(-17.41 + 2*x)) (-1 - 10^(2.64 - x) -
10^(-7.7 + x) - 10^(-17.41 + 2*x) + Sqrt[(0.008 (10^(6.76 - x) + 10^(-3.95 + x)) +
(1 + 10^(2.64 - x) + 10^(-7.7 + x) + 10^(-17.41 + 2*x))^2])) /
(4 (10^(6.76 - x) + 10^(-3.95 + x)) + (-1 - 10^(2.64 - x) - 10^(-7.7 + x) -
10^(-17.41 + 2*x) + Sqrt[(0.008 (10^(6.76 - x) + 10^(-3.95 + x)) +
(1 + 10^(2.64 - x) + 10^(-7.7 + x) + 10^(-17.41 + 2*x))^2])) ^
2 / (8 (10^(6.76 - x) + 10^(-3.95 + x)))

```

```
Plot[w[x], {x, 2, 11}, PlotRange -> {0, .001}]
```

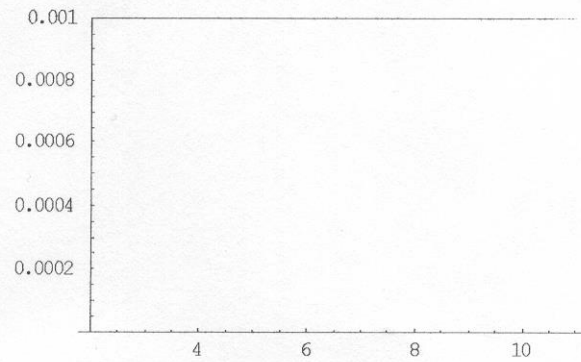


- Graphics -

```

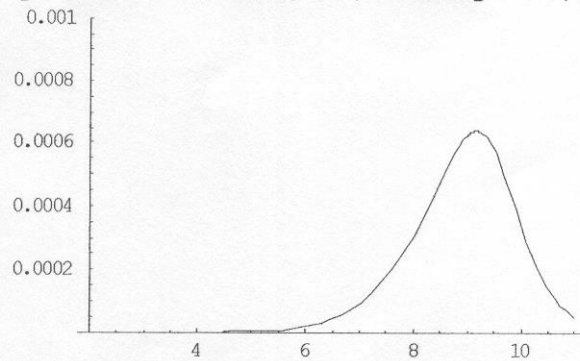
a[x_] = d[x]*10^(x - q2);
c[x_] = d[x]*10^(2*x - q1 - q2);
e[x_] = d[x]*10^(q3 - x);
f[x_] = d[x]^2*10^(x - 2*q1 - 2*q2 + q4);
h[x_] = d[x]^2*10^(q5 - 2*q1 - 2*q2 - x);
u[x_] = a[x] + c[x] + d[x] + e[x] + 2*(f[x] + h[x]);
g7 = Plot[{u[x]}, {x, 2, 11}, PlotRange -> {0, .001}]

```



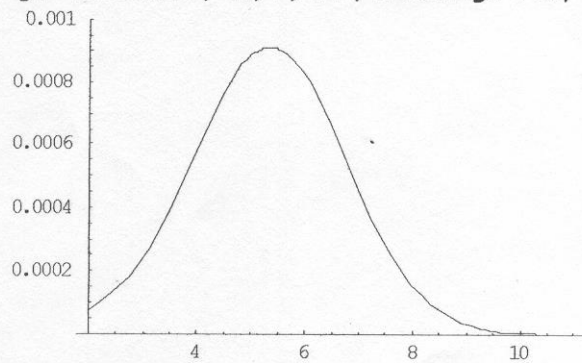
- Graphics -

g1 = Plot[a[x], {x, 2, 11}, PlotRange → {0, .001}]



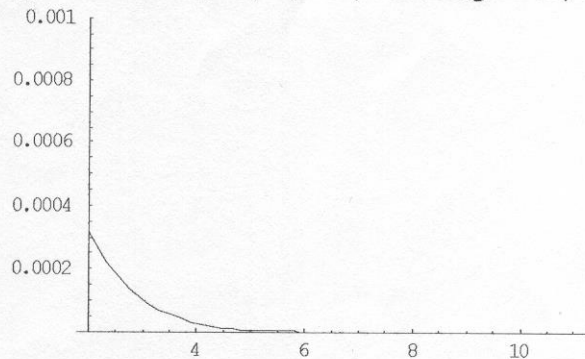
- Graphics -

g2 = Plot[d[x], {x, 2, 11}, PlotRange → {0, .001}]



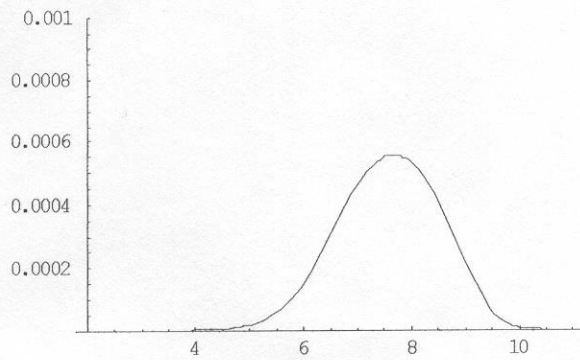
- Graphics -

g3 = Plot[e[x], {x, 2, 11}, PlotRange → {0, .001}]



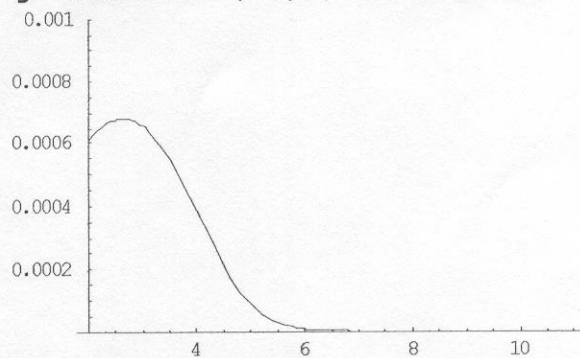
- Graphics -

g4 = Plot[2*f[x], {x, 2, 11}, PlotRange → {0, .001}]



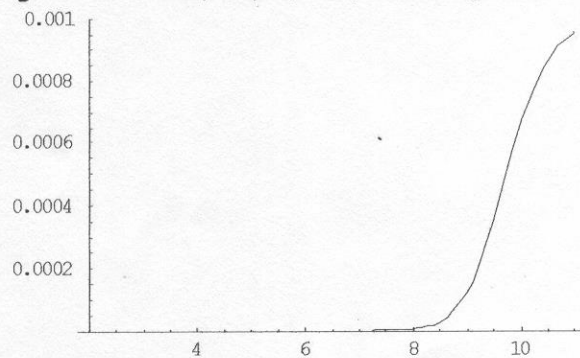
- Graphics -

```
g5 = Plot[2*h[x], {x, 2, 11}, PlotRange -> {0, .001}]
```



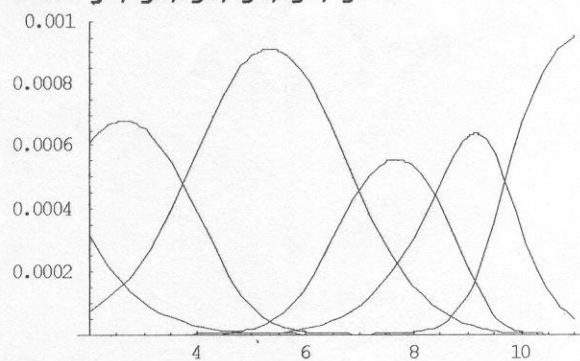
- Graphics -

```
g6 = Plot[c[x], {x, 2, 11}, PlotRange -> {0, .001}]
```



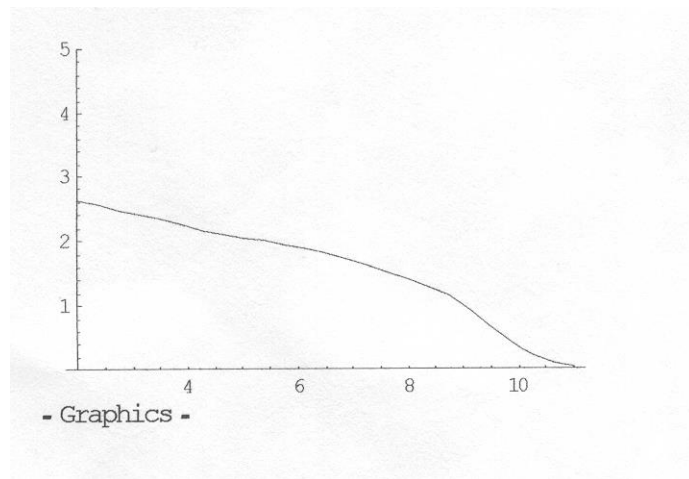
- Graphics -

```
Show[g1, g2, g3, g4, g5, g6]
```



- Graphics -

```
z[x_] = (a[x] + 2*d[x] + 3*e[x] + 3*f[x] + 5*h[x]) /  
        (a[x] + c[x] + d[x] + e[x] + 2*f[x] + 2*h[x]);  
g8 = Plot[z[x], {x, 2, 11}, PlotRange -> {0, 5}]
```



ÖZGEÇMİŞ

Muhammet Fatih CAN 1977 yılında İstanbul’da doğmuştur. Orta ve lise öğrenimini 1995’te Kadıköy Anadolu Lisesi’nde tamamladıktan sonra aynı yıl İ.T.Ü. Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü’ne girmiştir. 2001 yılında Maden Mühendisi olduktan sonra İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Yüksek Lisans Programına başlamıştır. Halen Cevher-Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalında yüksek lisans tez sona çalışmasını sona erdirmiş ve yine aynı ana bilim dalında doktora öğrenimine başlayacaktır.