



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

**DERİ SANAYİ ATIKSULARINDAN MEMBRAN TEKNOLOJİSİ İLE Cr (III)
GERİ KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Berna KIRIL MERT

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BURSA-2009



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

**DERİ SANAYİ ATIKSULARINDAN MEMBRAN TEKNOLOJİSİ İLE Cr (III)
GERİ KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Berna KIRIL MERT

**Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU
(Danışman)**

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BURSA-2009



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DERİ SANAYİ ATIKSULARINDAN MEMBRAN TEKNOLOJİSİ İLE Cr (III)
GERİ KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

Berna KIRIL MERT

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 05/06/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Kadir KESTİOĞLU
(Danışman)

Prof.Dr.Bülent ŞENGÖRÜR

Prof.Dr.Hüseyin S. BAŞKAYA

Doç.Dr.Seval Kutlu AKAL SOLMAZ

Yrd.Doç.Dr. Sevgi TOKGÖZ GÜNEŞ

Bu alışma Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'nin M2006/31 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖZET

Bu çalışmada, deri üretimi esnasında krom tabaklama işleminden oluşan atıksulardan membran prosesleri ile Cr(III) ve proses suyunun geri kazanılması amaçlanmıştır. Çalışmanın amacına yönelik olarak hem Cr(III) içerikli sentetik atıksular hem de krom tabaklama deri atıksuları ile çalışmalar yürütülmüştür.

Krom tabaklama deri karakterizasyonuna benzer sentetik atıksular hazırlanılmış ve bu sulara nanofiltrasyon NF(XN45) ve ters osmoz TO(ACM2) membranları için farklı basınç, farklı debi (hız) ve farklı sıcaklık denemeleri yapılmıştır. Nanofiltrasyon membranı için en uygun çalışma koşulları, 20 bar basınç, 7L/dk debi ve 18⁰C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda Cr(III), SO₄⁻², Na⁺ parametrelerinde sırasıyla, %98, %83, %19 oranlarında giderim verimi sağlanmış, Cr(III) konsantrasyonunda ise, 2 kat artış elde edilmiştir. Ters osmoz membranı için ise en uygun koşullar, 20 bar basınç, 7L/dk debi ve 20⁰C sıcaklık değerleri tespit edilmiştir. Cr(III), SO₄⁻², Na⁺ parametrelerinde %99 verim sağlanırken, Cl⁻ parametresinde ise, %97 oranında giderme verimi elde edilmiştir. Cr(III) ve tuz giderimi için en iyi giderim veriminin ters osmoz (ACM2) membranında sağlandığı, ancak geri kazanım açısından nanofiltrasyon (XN45) membranının daha uygun olduğu gözlenmiştir.

Krom tabaklama deri atıksuları çalışmasında ise, iki farklı atıksu arıtma alternatifi belirlenmiştir. I. arıtma alternatifi, kartuş filtre, ultrafiltrasyon(UF1(20kDa), UF2(50kDa), UF3(150kDa)), nanofiltrasyon NF(XN45) ve ters osmoz TO(ACM2) membran ünitelerinden oluşmaktadır. Krom tabaklama deri atıksuları, membran ömrünü uzatmak için kartuş filtreden geçirildikten sonra diğer membranlara verilmiştir. Kartuş filtreden geçirilmiş atıksular, I. arıtma alternatifinde ilk olarak üç farklı gözenek çapına (20kDa, 50kDa, 150kDa) sahip UF membranlarına ve üç farklı basınçta (6 bar, 8 bar, 10 bar) verilmiştir. II. arıtma alternatifi, kartuş filtre, nanofiltrasyon (NF(NP10)), nanofiltrasyon NF(XN45) ve ters osmoz TO(ACM2) membran ünitelerinden oluşmaktadır. Kartuş filtreden geçirilmiş ham kromlu atıksu, 3 farklı basınç değerinde (12bar,16bar,18bar) NF(NP10) membranından geçirilmiştir. En uygun arıtma alternatifi II. arıtma alternatifi olarak belirlenmiştir. II. arıtma alternatifinde, en uygun basınç değerinin 20 bar olduğu bulunmuş ve 20 bar basınçta KOİ, Cr(III) ve AKM parametrelerinde sırasıyla, %65, %49, %87 oranlarında giderim verimleri elde edilmiştir. NF(NP10) membranından sonra gelen NF (XN45) membranında, Cr(III) konsantrasyonunda 2,7 kat artış elde edilmiştir. KOİ, AKM, SO₄⁻², Na⁺ ve iletkenlik parametrelerinde sırasıyla, %75, %89, %95 %38 ve %16 civarında giderim verimleri elde edilmiştir. TO(ACM2) membranından elde edilen süzüntü suyu, deşarj kriteri değerlerine (Cr(III):2 mg/L, KOİ: 200 mg/L) kadar indirilebilmiştir.

II. arıtma alternatifi için, 200 m³/G debi için, 12 adet (463 m²) (NF(NP10)),7 adet (138 m²) NF(XN45) ve 5 adet (144 m²) TO(ACM2) membranı boyutlandırılmıştır. II. arıtma alternatifinin toplam yatırım maliyeti 177237 € ve işletme maliyeti ise, 1,86 €/m³olarak hesaplanmıştır. Klasik arıtma tesisi için, toplam yatırım maliyeti, 345400 € ve işletme maliyeti ise, 0,8 €/m³olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, membran teknolojisinin, krom tabaklama deri atıksularının arıtımında kullanılan klasik arıtma sistemlerine göre, ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin daha uygun olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ultrafiltrasyon, Nanofiltrasyon, Ters osmoz, Cr(III), Giderme verimi, Geri kazanım, Maliyet, Akı.

ABSTRACT

The aim to achieve in this study is to recover the Cr(III) and process waters used in the wastewaters of chrome tanning operation by membrane process during leather production. Both synthetic wastewaters containing Cr(III) and chrome tanning leather wastewaters are used for the investigation accordingly to the aim.

Synthetic wastewaters were prepared as similar to chrome tanning leather characterisation and in those wastewaters for reverse osmosis RO(ACM2) and for nanofiltration membranes NF(XN45) trials were done for different pressure, different flow and different temperatures. The most appropriate condition for nanofiltration membrane was detected as; 20 bar pressure, 7L/sec flow and 180C temperature. Under these conditions, for the parameters Cr(III), SO_4^{2-} , Na^+ , with an order of 98%, 83%, 19% removal efficiency achieved and concentration of Cr(III) increased 2 times. And for the Reverse osmosis the best conditions were achieved as; 20 bar pressure, 7L/sec flow and 200C temperature. For the parameters Cr(III), SO_4^{2-} , Na^+ the efficiency achieved with 99%, but Cl^- parameter was, 97%. It was accepted that, the best removal efficiency for the removal of salt and chrome (III) is achieved by reverse osmosis (ACM2) but for the recovery, nanofiltration membranes (XN45) are more efficient. Also it was observed that, the synthetic wastewater at high concentrations creates serious pollutions in nanofiltration and in reverse osmosis membranes.

In the chrome tanning leather wastewater study, two different wastewater treatment alternatives were decided. The first alternative contains, cartridge filter, ultrafiltration (UF1(20kDa) UF2(50kDa), UF3(150kDa)), nanofiltration NF(XN45) and reverse osmosis RO(ACM2). Chrome tanning leather wastewaters were given to the other membranes in order to increase the life time of the membranes after cartridge filter application. The wastewaters from Cartridge filter were given to 3 different UF membranes which have different pore diameters (20kDa, 50kDa, 150kDa) with 3 different pressures (6 bar, 8 bar, 10 bar) in the first alternative. In the second alternative contains, cartridge filter, nanofiltration (NF(NP10)), nanofiltration NF(XN45) and reverse osmosis RO(ACM2) membranes. The raw chromed wastewater from the cartridge filter was given to NF(NP10) membranes with 3 different pressures (12bar, 16bar, 18bar). Final conclusion is that the best appropriate alternative is the second one. In the second alternative, the most appropriate pressure is determined as 20 bar and the COD, Cr(III) and SS values detected as, in order, 65%, 49%, 87% for the removal efficiency. 2,7 times more concentration for Cr(III) achieved in the NF (XN45) membrane, which was used after NF(NP10) membrane. COD, SS, SO_4^{2-} , Na^+ and conductivity parameters showed removal efficiencies as, 75%, 89%, 95%, 38% and 16%. The permeate from RO(ACM2) membrane was decreased to the discharge criterias; (Cr(III):2 mg/L, KOI: 200 mg/L).

For the second treatment alternative, for 200 m³/G flow, 12 pieces of (463 m²) (NF(NP10), 7 pieces of (138 m²) NF(XN45) and 5 pieces of (144 m²) RO(ACM2) membranes were dimensioned. The total investment for the second alternative calculated as, 177237 €, and process cost, 1,86 €/m³, but for the classical treatment facility investment as; 345400 € and process cost as, 0,8 €/m³. As a result, the membrane technology comparing to the classical treatment systems, the investment and the process costs are more feasible.

Key words: Ultrafiltration, Nanofiltration, Reverse osmosis, Cr(III), Removal efficiency, Recovery, Cost, Flux.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	IV
KISALTMALAR DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
SİMGELER DİZİNİ	XVI
GİRİŞ	1
1. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
1.1. Deri Sanayisinin Tanıtımı	4
1.1.1. Türkiye’de Deri Sektörü ve Ticareti	4
1.1.2. Dünya’da Deri Sektörü ve Yeri	6
1.1.3. Deri Üretiminde Yer Alan Proses ve İşlemler	6
1.1.4. Deri Endüstrisinde Su Tüketimi	11
1.1.5. Deri Atıksularının Karakterizasyonu ve Kirleticilerin Sudaki Etkisi	12
1.1.6. Deri Endüstrisinde Krom İçerikli Atıksularla İlgili Değerlendirme.....	15
1.1.7. Bursa Deri Organize Sanayisine Genel Bir Bakış.....	16
1.2. Membran Teknolojileri	19
1.2.1. Membran Teknolojilerine Giriş.....	19
1.2.2. Membran Proseslerinin Esasları	23
1.2.3. Membranların Yapısı ve Morfolojisi.....	25
1.2.3.1. Membran Materyalleri	25
1.2.4. Membran Konfigürasyonları	28
1.2.4.1. Levha Çerçeve (Flat Sheet) Modülü	28
1.2.4.2. Boru Tipi (Tubular) Modülü	28
1.2.4.3. Spiral Sargılı (Spiral Wound) Modülü.....	29
1.2.4.4. Boşluklu Elyaf Modülü	30
1.2.5. Membran Performansına Etki Eden Faktörler	31
1.2.5.1. Basınç	31
1.2.5.3. Sıcaklık	32
1.2.5.4. Debi (Yatay Hız) ve Türbülans	32
1.2.6. Kirliliklerin Giderim Amacına Göre Membran Çeşitleri	32
1.2.6.1. Mikrofiltrasyon Membranları	33
1.2.6.2. Ultrafiltrasyon Membranları	34
1.2.6.3. Nanofiltrasyon Membranları	35
1.2.6.4. Ters Osmoz Membranları	37
1.2.7. Konsantrasyon Polarizasyonu ve Membran Kirlenmesi	40
1.2.7.1. Konsantrasyon Polarizasyonu	40
1.2.7.2. Membran Kirlenmesi.....	44
1.2.8. Membran Temizlenmesi	46
1.3. Membran Teknolojilerinin Farklı Atıksulardaki Uygulamaları.....	48

1.4. Membran Teknolojilerinin Deri Atıksularındaki Uygulamaları.....	52
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	58
2.1. Materyaller	58
2.1.1. Deney Düzeneginin Kurulması	58
2.1.2. Deney Düzeneginde Kullanılan Membranlar (UF, NF, TO) ve Özellikleri.....	60
2.1.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	61
2.1.4. Çalışmada Kullanılan Krom Tabaklama Sentetik Atıksuları	62
2.1.5. Çalışmada Kullanılan Krom Tabaklama Deri Atıksuları.....	62
2.1.6. Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Araçlar	63
2.1.7. Analiz Yöntemleri	63
2.1.7.1. pH	63
2.1.7.2. İletkenlik	63
2.1.7.3. Cr(III) Tayini	64
2.1.7.4. SO ₄ ⁻² Tayini.....	64
2.1.7.5. Askıda Katı Madde	64
2.1.7.6. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ).....	64
2.1.7.7. Klorür Tayini.....	64
2.1.7.8. Sodyum Analizi	64
2.1.8. Akı, Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve Giderim Veriminin Hesaplanması.....	64
2.2. Metot.....	66
2.2.1.NF(XN45) ve TO (ACM2) Membranları ile Yapılan Saf Su Çalışmaları	66
2.2.2.Nanofiltrasyon (XN45) Membranı ile Farklı Basınç, Sıcaklık ve Debide Krom Tabaklama Sentetik Atıksuları ile Yapılan Çalışmalar	67
2.2.3. Ters Osmoz (ACM2) Membranı ile Farklı Basınç, Sıcaklık ve Debide Krom Tabaklama Sentetik Atıksuları ile Yapılan Çalışmalar	67
2.2.4. Ham Krom Tabaklama Deri Atıksuları ile Yapılan Çalışmalar	68
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	70
3.1. Krom Tabaklama Sentetik Atıksuları ile NF (XN45) Membranında Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi için Yapılan Çalışmalar	70
3.1.1. Basınç Değişiminin Etkisi (Debi, Sıcaklık, Konsantrasyon, pH Sabit) ..	70
3.1.2. Debi Değişiminin Etkisi (Basınç, Sıcaklık, Konsantrasyon, pH Sabit) ..	79
3.1.3. Sıcaklık Değişiminin Etkisi (Basınç, Debi, Konsantrasyon, pH Sabit) ..	87
3.2. Krom Tabaklama Sentetik Atıksuları ile TO(ACM2) Membranında Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi İçin Yapılan Çalışmalar	95
3.2.1. Basınç Değişiminin Etkisi (Debi, Sıcaklık, Konsantrasyon, pH Sabit) ..	95
3.2.2. Debi Değişiminin Etkisi (Basınç, Sıcaklık, Konsantrasyon, pH Sabit) ..	105
3.2.3.Sıcaklık Değişiminin Etkisi (Basınç, Debi, Konsantrasyon, pH Sabit) ..	114
3.3. Krom Tabaklama Deri Atıksuları ile Yapılan Çalışmalar.....	123
3.3.1. Krom Tabaklama Deri Atıksuları ile 50 µm, 10 µm, 5 µm Gözenek Çapına Sahip Kartuş Filtre Çalışmaları	123
3.3.2. Krom Tabaklama Deri Atıksularında I. Arıtma Alternatifi Kapsamında Yürütülen Çalışmalar	124
3.3.2.1. Kartuş Filtrelerden Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında UF Membranı ile Yapılan Çalışmalar	124
3.3.2.2. UF Membranından Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında NF(XN45) Membranı ile Yapılan Çalışmalar	130

3.3.2.3. NF(XN45) Membranından Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında TO(ACM2) Membranı ile Yapılan Çalışmalar	133
3.3.3. Krom Tabaklama Deri Atıksularında II. Arıtma Alternatifi Kapsamında Yürütülen Çalışmalar	136
3.3.3.1. Kartuş Filtrelerden Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında NF(NP10) Membranı ile Yapılan Çalışmalar	136
3.3.3.2. NF(NP10) Membranından Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında NF(XN45) Membranı ile Yapılan Çalışmalar	139
3.3.3.3. NF(XN45) Membranından Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında TO(ACM2) Membranı ile Yapılan Çalışmalar	143
3.4. Membranların Boyutlandırılması ve Maliyeti.....	145
3.4.1. Membran Sisteminde Maliyeti Oluşturan Etmenler	145
3.4.2. Membran Sistemi Maliyetinin Tespit Edilmesi	146
3.4.3. İşletme Maliyetlerinin Tespiti	147
3.4.4. Arıtma Alternatiflerinin Maliyet Analizi.....	147
3.4.4.1. I. Arıtma Alternatifi Maliyet Analizi	147
3.4.4.2. II. Arıtma Alternatifi Maliyet Analizi.....	151
3.4.5. Bursa Deri OSB Arıtma Tesisi Maliyet Analizi	156
SONUÇ.....	159
KAYNAKLAR	167
TEŞEKKÜR	175
ÖZGEÇMİŞ.....	176

KISALTMALAR DİZİNİ

UF	- Ultrafiltrasyon
MF	- Mikrofiltrasyon
NF	- Nanofiltrasyon
TO	- Ters Osmoz
AB	- Avrupa Birliği
pH	- Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eski logaritması
KOİ	- Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ ₅	- Biyolojik Oksijen İhtiyacı
TOC	- Toplam Organik Karbon
L	- Sıvı Fazı
G	- Gaz Fazı
CA	- Selüloz asetat
PVDF	- Polivinilidenflorür
PAN	- Poliakrilonitril
PP	- Propilen
PS	- Polisülfon
PES	- Polietersülfon
PTFE	- Politetrafloroetilen
PVC	- Polivinilklorür
PVA	- Polivinil alkol
CTA	- Selüloztriasetat
PA	- Poliamid
THM	- Trihalometan
SDS	- Sodyum dodesil sülfat
EDTA	- Etilendiamin tetraasetikasit
ED	- Elektrodializ
EDI	- Elektrodeiyonizasyon

GS	- Gas Separation
PV	- Pervaporasyon
AKM	- Askıda katı madde
VRF	- Hacim azalma faktörü

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Deri sanayisinde su kullanımı (Kayha 1997).....	11
Çizelge 1.2. Deri atıksularının karakterizasyonu (Raghava Rao ve ark. 2003).....	15
Çizelge 1.3. Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi (Anonim 2000).....	17
Çizelge 1.4. Membran proseslerinin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması	24
(Mulder 1996)	24
Çizelge 1.5. Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri (Cheryan 1998)	27
Çizelge 1.6. Membran modüllerinin karşılaştırılması (Anonim 2006).....	31
Çizelge 1.7. Ultrafiltrasyon membranının bazı atıksu arıtma prosesleri ile kıyaslanması (Arnal ve ark. 2001, AWWA 1996).....	34
Çizelge 1.8. Ters osmoz sistemlerinde sıklıkla karşılaşılan kirlenmeler için ön işlem metodları (Winston Ho ve Sirkar 2001).....	38
Çizelge 1.9. Membran proseslerin özellikleri (Scott 1995).....	40
Çizelge 1.10. Farklı maddelerin membran yüzeyi temizleme verimliliği (Öztürk 2007)	47
Çizelge 1.11. Membran prosesinin çeşitli endüstrilere uygulanması (Mulder 1996).....	48
Çizelge 2.1. Membranların teknik özellikleri	61
Çizelge 2.2. Deneylerde kullanılan Cr(OH)SO ₄ ' in teknik özellikleri	62
Çizelge 2.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan kromlama atıksularının karakterizasyonu	62
Çizelge 2.4. Akı azalmasının değerlendirilmesi	66
Çizelge 3.1. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranın da sentetik atıksular için hacim azalma faktörleri (VRF)	71
Çizelge 3.2. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksular için akı kaybı değerleri.....	72
Çizelge 3.3. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranın da sentetik atıksular için hacim azalma faktörleri (VRF)	80
Çizelge 3.4. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksular için akı kaybı değerleri	80
Çizelge 3.5. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranın da sentetik atıksular için hacim azalma faktörleri (VRF).....	88
Çizelge 3.6. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksular için akı kaybı değerleri	88
Çizelge 3.7. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranın da sentetik atıksular için Hacim Azalma Faktörleri (VRF).....	96
Çizelge 3.8. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksular için akı kaybı değerleri	97
Çizelge 3.9. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranın da sentetik atıksular için hacim azalma faktörleri (VRF).....	106
Çizelge 3.10. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksular için akı kaybı değerleri	106

Çizelge 3.11. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranın da sentetik atıksular için hacim azalma faktörleri (VRF).....	115
Çizelge 3.12. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksular için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri	115
Çizelge 3.13. Krom tabaklama deri atıksularının sırasıyla 50µm, 10 µm, 5 µm gözenek çapına sahip kartuş filtrelerden geçirilmesi neticesinde elde edilen analiz değerleri ve giderim verimleri	123
Çizelge 3.14. Krom tabaklama deri atıksularında UF membranları (UF1 (20 kDa), UF2 (50 kDa), UF3 (150 kDa)) ile elde edilen süzüntü suyunun analiz değerleri ve giderim verimleri.....	127
Çizelge 3.15. Krom tabaklama deri atıksularında UF 1 (20 kDa) ile elde edilen süzüntünün NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda elde edilen analiz değerleri ve giderim verimleri.....	132
Çizelge 3.16. Krom tabaklama deri atıksularında NF(XN45) ile elde edilen süzüntünün TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda elde edilen analiz değerleri ve giderim verimleri.....	135
Çizelge 3.17. Krom tabaklama deri atıksularında NF(NP10) membranı ile elde edilen süzüntünün analiz değerleri ve giderim verimleri.....	139
Çizelge 3.18. Krom tabaklama atıksularında NF(NP10) membranı ile elde edilen süzüntünün NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda elde edilen analiz değerleri ve giderim verimleri.....	142
Çizelge 3.19. Krom tabaklama deri atıksularında NF(XN45) ile elde edilen süzüntünün TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda elde edilen analiz değerleri ve giderim verimleri.....	145
Çizelge 3.20. Krom tabaklama deri atıksularında I. arıtma alternatifinin uygulanması sonucunda analiz değerleri ve deşarj kriteri değerleri ile kıyaslanması	148
Çizelge 3.22. Krom tabaklama deri atıksularında I. arıtma alternatifinin uygulanması sonucunda analiz değerleri ve deşarj kriteri değerleri ile kıyaslanması	151
Çizelge 3.23. II.Arıtma alternatifinin ekonomik fizibilitesi	153
Çizelge 3.24. BDOSB Arıtma Tesisinde Kullanılan Ekipmanlar ve Maliyetleri	157
Çizelge 3.25. BDOSB 269 iş günü çalışan deri endüstrisinin kromlu atıksularının arıtılabilirlik maliyetleri	158

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Büyük baş hayvan üretim kademeleri (Tünay ve ark. 1995).....	9
Şekil 1.2. Genelleştirilmiş deri işleme akım şeması üzerinde hammadde proses ilişkileri (Anonim 2004).....	13
Şekil 1.3. Bursa Deri OSB atıksu arıtma tesisi akım şeması (Deri Projesi 2000).....	19
Şekil 1.4. Klasik ve çapraz akış filtrasyonda akı azalması ve kek kalınlığı.....	21
değişimi ((a) klasik filtrasyon, (b) çapraz akış filtrasyon).....	21
Şekil 1.5. Membran akımlarının şematik gösterimi (Mulder 1996).....	22
Şekil 1.6. Fazların şematik gösterimi (Mulder 1996).....	23
Şekil 1.7. Membran malzeme kesitlerinin şematik gösterimi (Mulder 1996).....	28
Şekil 1.8. Modül dizaynlarının şematik gösterimleri (Baker 1991).....	30
Şekil 1.9. Kirletici boyutuna bağlı olarak filtrasyon (Anonim 1997).....	33
Şekil 1.10. Osmoz ve ters osmoz oluşumu.....	37
Şekil 1.11. Membran yüzeyinde sınır tabakası oluşumu (Scott 1995).....	42
Şekil 1.12. Membran yüzeyinde konsantrasyon profili (Mulder 1996, Sablani ve akr. 2001).....	42
Şekil 1.13. Akı azalmasının şematik gösterimi (Aydiner 2006).....	46
Şekil 1.14. Önerilen UF/NF sistemi için proses akım şeması (Shaalan ve ark. 2001).....	55
Şekil 2.1. Laboratuvar ölçekli membran sistemi.....	59
Şekil 2.2. Laboratuvar ölçekli membran sisteminin şekilsel gösterimi.....	60
Şekil 2.3. I. Alternatif arıtma tesisinin şematik gösterimi.....	69
Şekil 2.4. II. Alternatif arıtma tesisinin şematik gösterimi.....	69
Şekil 3.1. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranından sentetik atıksuların geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi.....	71
Şekil 3.2. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi.....	73
Şekil 3.3. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı giderim verimleri.....	74
Şekil 3.4. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na ⁺ un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi.....	75
Şekil 3.5. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na ⁺ un zamana bağlı giderim verimleri.....	76
Şekil 3.6. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda SO ₄ ⁻² ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi.....	76
Şekil 3.7. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda SO ₄ ⁻² ın zamana bağlı giderim verimleri.....	77
Şekil 3.8. Sentetik atıksuların farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (Sıcaklık 18 °C, pH 4, debi 2 L/dak, çapraz akış hızı 0,2 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre).....	78
Şekil 3.9. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranından sentetik atıksuların geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi.....	79

Şekil 3.10. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr(III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi.....	81
Şekil 3.11. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda.....	82
Cr (III)'ün zamana bağlı giderim verimleri	82
Şekil 3.12. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na ⁺ 'un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	83
Şekil 3.13. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na ⁺ 'un zamana bağlı giderim verimleri	83
Şekil 3.14. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda.....	84
SO ₄ ⁻² 'ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	84
Şekil 3.15. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda SO ₄ ⁻² 'ın zamana bağlı giderim verimleri.....	85
Şekil 3.16. Sentetik atıksuların farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (Sıcaklık 18 °C, pH 4, basınç 20 bar, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre)	86
Şekil 3.17. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranından sentetik atıksuların geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi	87
Şekil 3.18. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	89
Şekil 3.19. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı giderim verimleri	90
Şekil 3.20. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na ⁺ 'un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	91
Şekil 3.21. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na ⁺ 'un zamana bağlı giderim verimleri.....	91
Şekil 3.22. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda ..	92
SO ₄ ⁻² 'ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	92
Şekil 3.23. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda ..	93
SO ₄ ⁻² 'ın zamana bağlı giderim verimleri.....	93
Şekil 3.24. Sentetik atıksuların farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (pH 4, basınç 20 bar, çapraz akış hızı 0,7 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre)	94
(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı).....	96
Şekil 3.25. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranından sentetik çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi	96
Şekil 3.26. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	98
Şekil 3.27. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı giderim verimleri	98
Şekil 3.28. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na ⁺ 'un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	99
Şekil 3.29. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na ⁺ 'un zamana bağlı giderim verimleri	100

Şekil 3.30. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi ...	101
Şekil 3.31. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'ın zamana bağlı giderim verimleri.....	101
Şekil 3.32. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl^- 'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	102
Şekil 3.33. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl^- 'ün zamana bağlı giderim verimleri	103
Şekil 3.34. Sentetik atıksuların farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (Sıcaklık $25^{\circ}C$, pH 4,5, çapraz akış hızı 0,3 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre).....	104
(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı).....	105
Şekil 3.35. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranından sentetik atıksuların geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi	105
Şekil 3.36. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda $Cr(III)$ 'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi.....	107
Şekil 3.37. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda $Cr(III)$ 'ün zamana bağlı giderim verimleri	108
Şekil 3.38. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na^+ 'un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	109
Şekil 3.39. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na^+ 'un zamana bağlı giderim verimleri	110
Şekil 3.40. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişiminin gösterimi	110
Şekil 3.41. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'ın zamana bağlı giderim verimleri.....	111
Şekil 3.42. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl^- 'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişiminin gösterimi...	111
Şekil 3.43. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl^- 'ün zamana bağlı giderim verimi	112
Şekil 3.44. Sentetik atıksuların farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (Sıcaklık $25^{\circ}C$, pH 4,5, basınç 21 bar, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre)	113
Şekil 3.45. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranından sentetik atıksuların geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişiminin gösterimi.....	114
Şekil 3.46. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda $Cr(III)$ 'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi.....	116
Şekil 3.47. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda $Cr(III)$ 'ün zamana bağlı giderim verimleri	117
($C_{Na,B}$: Besleme suyundaki Na^+ konsantrasyonu, $C_{Na,S}$: Süzüntü suyundaki Na^+ konsantrasyonu)	118
Şekil 3.48. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na^+ 'un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	118

Şekil 3.49. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na^+ 'ın zamana bağlı giderim verimleri	118
Şekil 3.50. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi ...	119
Şekil 3.51. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'ın zamana bağlı giderim verimleri.....	120
Şekil 3.52. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl^- 'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi	121
Şekil 3.53. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl^- 'ün zamana bağlı giderim verimleri	121
Şekil 3.54. Sentetik atıksuların farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (pH 4,5, basınç 21 bar, çapraz akış hızı 0,7 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre)	122
Şekil 3.55. UF 1(20 kDa) membranından geçen süzüntü suyunun zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi.....	125
Şekil 3.56. UF 2(50 kDa) membranından geçen süzüntü suyunun zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi.....	125
Şekil 3.57. UF 3(150 kDa) membranından geçen süzüntü suyunun zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi.....	126
Şekil 3.59. UF membranlarında 8 bar basınçta KOİ , AKM ve Cr(III) giderim verimleri	128
Şekil 3.60. UF membranlarında 10 bar basınçta KOİ , AKM ve Cr(III) giderim verimleri	129
Şekil 3.61. NF(XN45) membranından UF 1(20 kDa) süzüntü suyunun geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişiminin gösterimi.....	130
Şekil 3.62. UF 1(20kDa) membranı süzüntü suyunun NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda Cr(III) 'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi.....	131
Şekil 3.63. TO(ACM2) membranından NF(XN45) süzüntü suyunun geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişiminin gösterimi.....	133
Şekil 3.64. NF(XN45) membranı süzüntü suyunun TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda Cr(III) 'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimlerinin gösterimi	134
Şekil 3.65. NF(NP10) membranından geçen süzüntü suyunun zamana bağlı akı değişimlerinin gösterilmesi	136
Şekil 3.66. NF(NP10) membranında farklı basınçlarda elde edilen AKM ve Cr(III) , KOİ giderim verimleri.....	137
Şekil 3.67. NF(XN45) membranından NF(NP10) süzüntü suyunun geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişiminin gösterimi.....	140
Şekil 3.68. NF(NP10) membranı süzüntü suyunun NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda Cr(III) 'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi.....	141
Şekil 3.69. TO(ACM2) membranından NF(XN45) süzüntü suyunun geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişiminin gösterimi.....	143

Şekil 3.70. NF(XN45) membranı süzüntü suyunun TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda Cr(III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi.....	144
Şekil 3.71. Su arıtma sisteminde maliyeti oluşturan unsurlar (Akgül 2006, Shaalan ve ark. 2001)	146
Şekil 3.72. I. alternatif arıtma tesisinin şematik gösterimi.....	155
Şekil 3.73. II. alternatif arıtma tesisinin şematik gösterimi	155

SİMGELER DİZİNİ

Cr	- Krom
Mg	- Magnezyum
Ca	- Kalsiyum
Ca(OH) ₂	- Kireç
Na ₂ S	- Sodyum sülfür
Na ⁺	- Sodyum
Cl	- Klor
S ⁻²	- Sülfür
Ca ⁺²	- Kalsiyum
CO ₂	- Karbondioksit
NaCl	- Sodyum klorür
Ca(HCO ₃) ₂	- Kalsiyum bikarbonat
MgSO ₄	- Magnezyum sülfat
HCl	- Hidrojen klorür
HNO ₃	- Nitrik Asit
H ₃ PO ₄	- Fosforik asit
NH ₄ OH	- Amonyum hidroksit
NH ₄ Cl	- Amonyum klorür
KOH	- Potasyum hidroksit
NaOH	- Sodyum hidroksit
FeCl ₃	- Demir (III) klorür
Cr ⁺⁶	- Krom(+6)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	- Krom sülfat
Cr(OH)SO ₄	- Kromhidroksitsülfat
Na ₂ PO ₄	- Sodyum fosfat
Na ₂ SO ₄	- Sodyum sülfat

R	- Tutulma
α	- Ayırma faktörü
C_f	- Besleme suyu konsantrasyonu
C_p	- Süzüntü suyu konsantrasyonu
J	- Akı (Flux)
(dX/dx)	- Hareket ettiren güç
X	- Sıcaklık, konsantrasyon, basınç
x	- Membrana dik doğrultu
J_m	- Kütle akısı
J_v	- Hacim akısı
J_h	- Isı akısı
J_n	- Momentum akısı
J_i	- Elektrik akısı
E	- Aktivasyon enerjisi
T	- Cam-Kauçuk geçiş sıcaklığı
V_f	- Başlangıçtaki besleme hacmi
V_r	- Deney sonundaki besleme hacmi
J_{0t}	- Temiz membranın saf su akısı
J_f	- Atıksu geçirilmiş (kirlenmiş) membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen akı
kDa	- Kilodalton
L_p	- Membran geçirgenliği
Δp	- Basınç farkı
$\Delta \pi$	- Osmotik basınç farkı
σ	- Refleksiyon katsayısı
C_b	- Besleme suyu konsantrasyonu
C_m	- Membran yüzeyindeki konsantrasyonu
δ	- Sınır tabakası
D	- Difüzyon katsayısı

GİRİŞ

1950'li yılların sonlarına doğru geliştirilmeye başlayan membran prosesler, günümüzde çok önemli bir konuma gelmiştir. Membranlar, ilk olarak, deniz suyundan içme suyu elde etmek amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Son 25 yılda farklı ayırma prensiplerine ve mekanizmalara sahip çok sayıda membran prosesi geliştirilmiştir (Bilstad 1997). Tüm ülkelerde ve üretim alanlarında membran filtrasyon teknolojisi de temiz üretim teknolojileri arasında yer bulmuş ve bu konuda bir çok bilimsel ve teknik uygulamalara başlanılmıştır (Drioli ve Romano 2001).

Endüstriyel alanda, özellikle yüksek organik kirlilik, ağır metal ve tehlikeli atık içeren atıksu çıktısına sahip yerlerde kullanılmaya başlayan membran teknolojisi, atıksulardan su ve yağ emülsiyonlarının ayrılması, ağır metallerin geri kazanılması ve bertarafı, arıtma çamurlarının su içeriklerinin azaltılması ve endüstriyel atıksulardan değişik kimyasal maddelerin ve proses suyunun geri kazanılması (hem arıtım hem de geri kazanım) amacıyla son dönemlerde çok yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle çevresel etkinin azaltılması, atıksu temizleme proseslerinin basitleştirilmesi, çamurların geri kullanımının basitleştirilmesi, maliyetin azaltılması, kimyasalların ve suyun kazancı, enerji tüketiminin düşük olması, ilave atık oluşmaması, alan ihtiyaçlarının minimum olması, diğer temel işlemlerle kolayca birleştirilebilmesi, ortaya koyduğu arıtma performansı ve kullanım ömrü gibi avantajlarından dolayı membran teknolojisinin bir çok alanda kullanımı kabul görmüştür (Keskinler 1997, Cassano ve ark. 2001).

1960'lı yıllardan itibaren Türkiye, giderek hızlanan bir endüstrileşme sürecinin içerisinde. Bu süreç içerisinde endüstrileşmeye paralel olarak kirlenme sorunları ortaya çıkmıştır. Değişik kirleticilere sahip olan deri endüstrisi Türkiye'de en önemli sektörler arasında yer almaktadır. Deri endüstrisi atıksularının temel kirletici parametreleri, kıl giderme proseslerinden sülfür, tabaklamadan kaynaklanan krom

metali ve tuzlar, hammaddeden kaynaklanan organik maddeler, yağlar ve azotlu maddelerdir. Özellikle deri üretiminde, deri kalitesini arttırmak amacıyla yapılan krom tabaklama işlemi sonucunda oluşan, çok yüksek oranlarda Cr(III) metalleri (2-5 g/L) ve klorür bileşiklerine (15-25 g/L) sahip atıksular büyük tehlike yaratmaktadır. Ayrıca, tabaklama işleminde kullanılan Cr(III)'ün %30-%40'ı proseste kullanılmaksızın atıksuya verilmektedir (Fabiani ve ark. 1996, Guo ve ark. 2005, Erdem 2006). Cr(III)'ün toksik etkisi ve kullanılan tuzunda arıtma verimini olumsuz etkilemesi nedeniyle, bu maddelerin geri kazanımları ön plana çıkmaktadır (Çengelöglü ve ark. 2003, Taleb-Ahmed ve ark. 2005).

Deri atıksularının arıtımında membran prosesleri, derilerin işlenmesinde kullanılan krom gibi kimyasal maddelerin ve tuzlu suların geri kazanımında ve oluşan atıksuların arıtımında uygulanmaya başlanmıştır. Bu konuyla ilgili olarak literatürde bir çok çalışma mevcuttur. Kromun su ortamından uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan metotlar arasında, kimyasal çöktürme (Song ve ark. 2004), adsorpsiyon (Tahir ve ark. 2007), iyon değiştirme (Tiravanti 1997) gibi diğer metotlarla yapılan çalışmalarda dezavantajlar membran teknolojisi (Hafez ve ark. 2002, Cassano ve ark. 1997) ile ortadan kaldırılmış olacaktır. Membranların kullanıldığı teknikler daha verimli olup, nano mertebelerinde ağır metal giderimi yapılabilmektedir. Böylece, membran sistemlerin deri atıksuları üzerinde kullanımı ile, ekonomik açıdan elde edilecek fayda yanında, halk sağlığı açısından meydana gelebilecek olumsuz etkiler de ortadan kalkacaktır.

Kimyasal çöktürme gibi klasik metotlar, verimlerinin düşük olması nedeniyle pratik ve ekonomik olmamaktadır. Ayrıca, kimyasal yöntemler ile çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp, çöktürme sonucu oluşan çamurun uzaklaştırılması da ayrı bir problem oluşturmaktadır (Guo ve ark. 2005). Membran prosesin kullanımı ile, klasik arıtma sistemlerindeki bir çok problem giderilmiş olmaktadır. Kimyasal arıtmada ki kimyasal madde kullanımından kaynaklanan çamur ve biyolojik arıtmada mikroorganizma inhibisyonu problemi (Fababuj- Roger ve ark. 2007) ortadan kaldırılmaktadır. Çok sayıda temel işlem ve prosesi gerektiren klasik arıtma sisteminin yerine membran prosesleri kullanımının fiyat ve performans açısından da daha uygun olduğu yapılan çalışmalardan görülmektedir.

Bugüne kadar kromlu tabaklama atıksularında membran prosesler ile yapılan literatür çalışmalarında, firma bazında çıkan kromlu atıksular değerlendirilmemiş belirli ön arıtım işlemlerinden geçmiş veya diğer üretim işlemlerden oluşan atıksularla seyreltilmiş kromlu atıksular incelenmiştir. Geri kazanımdan ziyade ağırlıklı olarak giderim verimi üzerinde durulmuştur (Viero ve ark. 2002, Scholz ve ark. 2003, Fabiani ve ark. 1996). Kromlu atıksu içeriğindeki her bir parametre değerlendirilmemiş ve membran kirlenmesi açısından detaylı incelemeler yapılmamıştır. Bunun yanında, geri kazanımı da kapsayan membran sisteminin maliyet hesabı ve klasik arıtma sistemleri ile maliyet açısından kıyaslaması da yapılmamıştır. Kısaca; membran proseslerinin deri atıksularının arıtımında etkin bir şekilde kullanılıp kullanılmayacağı ve arıtma maliyetinin hangi mertebelerde olacağı ortaya konmamıştır. Bu belirtilen eksikleri gidermek için bu araştırma yapılmıştır.

Bu çalışmanın amacı; bir deri endüstrisinden oluşan kromla tabaklama atıksularında ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) membranlarından oluşan farklı membran kombinasyonlarını deneyerek, kromun ve arıtılmış suyun geri kazanımını sağlamaktır. Bu amaç doğrultusunda, öncelikle kromlu tabaklama atıksuyunda bulunan maddelerin gerçek konsantrasyon değerlerinde hazırlanan Cr(III) içerikli sentetik atıksularla yapılan denemeler ile NF ve TO membranları için uygun işletme koşulları (basınç, debi, sıcaklık) tespit edilmiş, ardından alınan krom tabaklama deri atıksu numuneleri üzerinde UF, NF, TO membran kombinasyonları denenmiş ve iki farklı alternatif akım şeması oluşturulmuştur. Bu esnada membrandaki akı kayıplarında dikkate alınmış ve membranın kirlenme oranları da ortaya konmuştur. En uygun arıtma alternatifi ve çalışma koşulları belirlenmiş, bu proseslerin arıtma verimi ve maliyet açısından uygulanabilirliği araştırılarak klasik arıtma sistemleri ile maliyet açısından mukayesesi yapılmıştır. Gerçek uygulamada, bu sistemlerin uygulanabilirliği de ortaya konmuştur.

1. KAYNAK ARAŞTIRMASI

1.1. Deri Sanayisinin Tanıtımı

Deri üretimi, mezbahalardan ve diğer et kesimi kaynaklarından elde edilen ham derilerin, kullanım amaçlarına göre uygun bir şekilde yüzülmesi, yağ ve diğer yabancı maddelerden temizlenmesi, sınıflandırılması işlemlerinden oluşur.

Deri endüstrisi, her çeşit ham veya yarı işlenmiş hayvan derilerinden vidala, yarma, yarma süet, kürk, napa, küçükbaş vidala, güderi, kösele ve şirvet gibi işlenmiş deri çeşitlerine veya bunların üretimindeki ara ürünlere tekabül eden yarı işlenmiş deriye dönüştüren kuruluşları kapsar. Bu kuruluşlar üretimlerinde kireçleme/kıl sökme, sepilme ve sepilenmiş derilerin işlenmiş deriye dönüştürüldüğü son işlemlerden bir kısmına veya tamamına yer verirler. İşlenmiş derinin elbise, çanta, ayakkabı gibi deri eşyalara veya deriden yapılmış diğer ürünlere çevrilmesi deri işleme endüstrisinin kapsamı dışında kalır. Krom talaşı, kösele kırıntısı, tutkal ve diğer hammaddelerden, genellikle ayakkabı taban astarı olarak kullanılan "aglomera deri" yapımı da kapsam dışındadır (EPA 1979).

1.1.1. Türkiye’de Deri Sektörü ve Ticareti

Türkiye’de deri sanayi, gerek üretim değeri, gerekse ihracat potansiyeli açısından ülkemizin sürükleyici sektörlerinden biridir. Sahip olduğu deneyim, rekabet gücü ve yüksek üretim kapasitesi ile sektör dünya devleri ile yarışmaktadır. Diğer taraftan Türk deri sektörü teknolojik açıdan da gelişmiş, teknik bilgi ve donanımda ihraç edebilecek düzeye erişmiştir.

Türkiye’de deri ve deri mamulleri sanayi son 15 yılda hızla gelişmesini sürdürmüş ve yurtiçi geniş ham deri kaynaklarının yanı sıra önemli ölçüde ithal hammadde kaynaklarını da kullanarak önemli tutarda deri ürünleri ihracatı gerçekleştirmek suretiyle uluslararası pazarlarla bütünleşmeyi büyük oranda başarmıştır.

1990’lı yıllarda ihracatın gelişmesindeki en büyük etken, Rusya Federasyonu ve Doğu Avrupa ülkelerine gerçekleştirilen ihracattaki artış ve bu ülkelere gelen turistlere yönelik satışlardır. Talepteki yüksek oranlı artışlar sebebiyle de deri sektöründe büyük yatırımlar gerçekleştirilmiş ve üretim kapasitesi önemli oranda artmıştır.

Avrupa’da yayılan çevre baskısı nedeniyle Fransa, İtalya ve İspanya gibi ülkeler tabakhane işletmesinden kaçarken, Türkiye bir yandan bu boşluğu doldurmuş, bir yandan da yoğun bir çevre baskısı ile karşılaşmıştır. Bu nedenle hem çevreye uygun arıtma sistemine sahip dünyada örnek olarak gösterilen deri sanayi bölgeleri oluşturulmuş (Tuzla, Menemen, Çorlu Deri Organize Sanayi Bölgeleri) hem de teknoloji yenilenerek talebe cevap verilmeye çalışılmıştır.

Türk Deri Sanayi, dünya deri işleme kapasitesindeki %22’lik payı ile bu alanda dünyanın 2. ülkesi konumundadır. Deri ve deri mamulleri sektörü imalat sanayindeki %3,3 ve toplam sanayi istihdamındaki %1,52’lik payları ile Türkiye’nin 10. büyük sanayi koludur.

Türkiye, Avrupa’nın yanı sıra Rusya Federasyonu, BDT ülkeleri ve Eski Doğu Bloğu ülkelerinden gelen deri ürünleri talebini de karşılamaktadır. Deri ve deri mamulleri üretimi ile ilgili veriler incelendiğinde, küçükbaş mamul deri üretiminin 1998 yılı itibarıyla 3.81 milyar dm² olduğu görülmektedir. Büyükbaş mamul deride ise, yıllık deri üretimi 1.66 milyar dm² ve kösele üretimi 7,8 bin ton olarak gerçekleşmiştir (www.derisanayi.net).

1.1.2. Dünya’da Deri Sektörü ve Yeri

1970’li yıllarda deri sektöründe gelişmiş ülkeler ön sıralarda yer almaktadır. Daha sonra çevre kirliliği ve emek maliyetlerinin yükselmesi gibi nedenlerle bu ülkeler, kaynaklarını getirisi daha yüksek alanlara tahsis etmek üzere sektörü yavaş yavaş terk etmeye başlamışlardır. Kuzey Amerika’da ve AB’de Almanya, İngiltere, Fransa, Avusturya vb. gibi ülkelerde (İtalya’da daha düşük hızda olmak üzere), özellikle küçükbaş deri işlemede gerileme gözlenmektedir. Gelişmiş ülkeler üretim süreçlerinin özellikle yoğun emek gerektiren kısımlarını ve daha düşük katma değerli ürünleri geliştirmekte olan ülkelere bırakmışlardır.

1990’lı yılların başlarına kadar, Türkiye de dâhil olmak üzere geliştirmekte olan ülkeler sektörde önemli başarılar elde etmiştir. Gelişmiş ülkelere geliştirmekte olanlara doğru sektörde bu coğrafi kayıpta rol oynayan faktörler; ülkedeki ham deri miktarı, geleneksel olarak bu sanayiye yatkınlık, alıcı ülke pazarlarına yatkınlık, dış ticaret ve yatırım politikaları, işgücü ve diğer girdilerin maliyet seviyesi, nüfusu ve iç pazarların büyüklük düzeyidir.

1990’ların başlarından itibaren, Endonezya ve Vietnam’da sektör dikkate değer bir büyüklüğe erişmiştir. Bu süreç, sektörün geliştirmekte olan ülkeler arasında bir göçe başladığını düşündürmektedir. Polonya, Macaristan, Bulgaristan, Romanya gibi ülkelere doğru üretim kayması yaşanmaktadır (Bektaş ve Sarı 2007).

1.1.3. Deri Üretiminde Yer Alan Proses ve İşlemler

Deri işleme proses ve işlemleri dört ana grupta toplanılabilir. Kireçlik proses ve işlemleri, sepileme, ikinci sepi- boyama yağlama ve son işlemlerdir.

Büyükbaş hayvan derilerinin işlenmesindeki tipik proses ve işlemler aşağıda ele alınmıştır:

➤ Kanatlara ayırma ve budama: Tesise genellikle tuzlu kuru olarak gelen büyükbaş hayvan derilerinin önce baş derileri ve kenarlardaki işe yaramaz kısımları

budarak ayrılır. Bu ayrılan kısımlar, yapışkan, gübre ve besicilik gibi alanlarda imalatçılarda değerlendirilir. Daha sonra kolay işlenmesi için deri belkemiği boyunca kesilerek iki kanada ayrılır.

➤ Islatma ve yıkama: Derilerin kurutma sırasında kaybettikleri nemi yeniden kazanmaları sağlanır. Bu nedenle ıslatılmış tuzlu deriler için 8-20 saat, kuru deriler için ise, 24-48 saat arasında beklemek gerekmektedir. Deriler su absorblayarak yumuşar ve temizlenirler. Daha sonra yapılan yıkama ile toprak, tuz, kan, pislik ve lifli yapıda olmayan proteinler giderilir. Üretilen derinin cinsine göre, kıl giderme, sama, sepi ve boya adımlarından sonra da yıkama (durulama) yapılabilir. Bu prodesten kaynaklanan atıksular yüksek konsantrasyonlarda tuz içerir (Sivakumar ve ark. 2001).

➤ Kavaletto: Derilerin iç yüzeyindeki fazlalık yağın, elde kavaletto bıçakları ile ya da döner spiral bıçakların bulunduğu kavaletto makinelerinde giderilmesi işlemine verilen addır. Deriden ayrılan parçalar sürekli akan suyla uzaklaştırılır. Bu işlem çoğunlukla kireçleme ve kıl giderme prosesinden sonra kullanılmaktadır.

➤ Kireçleme- kıl giderme: Tamamen kıl giderme işlemi; "hair burn" veya "hair pulp" olarak tanımlanabilir. Bu method yaklaşık 4 ile 6 saat süren bir yöntemdir. İkinci bir metod ise; "hair save" metodudur. Burada giderme, deriden kıl giderme makinesi ile yapılır. Elde edilen kıl aynı zamanda satılabilir. İşletmeler genellikle pazarın ihtiyacını da göz önünde bulundurarak bu iki metoddan birini tercih etmektedir (EPA 1982). Yaygın olarak kullanılan, "hair save" metodunda; deriden, derinin üzerindeki kılların giderilmesi için, kılı ve kıl köklerini tahrip eden, üst deriyi gevşeten ve çözünür deri proteinlerini gideren, kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, kireç), sodyum sülfür (Na_2S , zırnık), sodyum sülfhidrat ve prosesi hızlandırmak amacıyla dimetilamin gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Kireçleme işlemi pervane veya dolaplarda yapılır. Islatılmış deri ağırlığına göre %3-5 zırnık, %5 veya daha fazla sönmüş kireç kullanılarak 12-36 saat kireçlik işlemi uygulanır. Emülgatör ve antiseptiklerin de kullanıldığı bu prodeste derideki yağlar büyük ölçüde giderilir. Dolap veya pervane 5-15 dakika 1 saat çalıştırılarak homojenlik sağlanır. Prosesin hızı; kimyasal maddelerin konsantrasyonlarına, sıcaklığa ve karıştırmaya bağlıdır. Söz konusu faktörlerin ayarlanması ile kılın sadece deriden sökülmesi ve geri kazanılarak kullanılması da

mümkün olabilir. Yaygın uygulama kireçlikte gevşetilen kılların üst deriden daha sonra makineli bıçaklarla sökülerek giderilmesi ve sürekli akan suyla uzaklaştırılmasıdır (Kasal 2000).

➤ Kireç giderme: Kireç giderme, kıl giderme prosesi esnasında kullanılan tüm kalıntı alkalilerin giderilmesini sağlar. Yıkama, kolajen protein liflerini deriden ayırır ve kalan kıl köklerini ve istenmeyen pigmentleri tahrip eder. Kireç giderme, amonyum sülfat veya amonyum klorür uygulanarak yapılır. Bu kimyasallar, çöküntü halindeki kireci geri verdiği için deriden yıkanarak arındırılabilir. Bu proses esnasında, oluşan şişmeler azalır ve deriler normal kalınlıklarını yeniden kazanır. Söz konusu kimyasallar aynı zamanda çözelti pH'ını da ayarlar ve bu prosese yardımcı olur. Bu proses, sonunda, deriye daha yumuşak bir yüzey ve temiz bir görünüm kazandırır. Yıkama tamamlandığında deri üstünden tüm istenmeyen maddeler giderilmiş olur (EPA 1982).

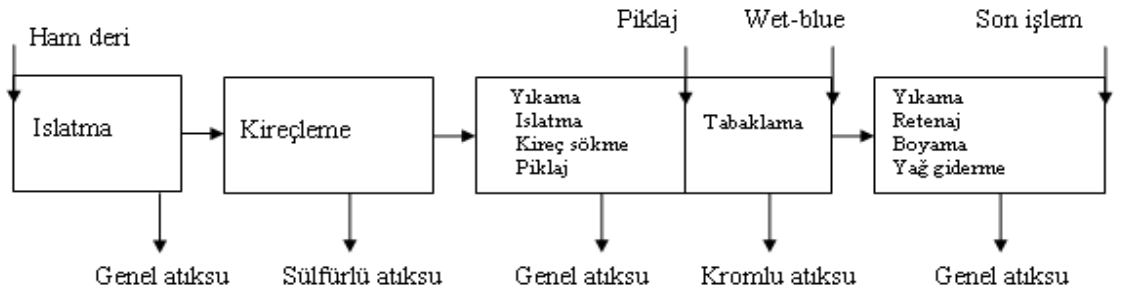
➤ Sama: Sama prosesinde tripsin gibi proteolitik enzimler kullanılır. Bu doğal katalizörler amino asit zincirlerini birbirine bağlayan peptid bağlarını hidrolize uğratarak kolajen protein elyafının ayrılmasını kolaylaştırır. Sama prosesi ile ayrıca kıl kökleri ve pigmentler gibi istenmeyen kalıntıların birçoğu da giderilir. Modern deri işletmeciliğinde kireç giderme ve sama çoğu zaman tek bir adımda gerçekleştirilmektedir. Sama prosesi işlenen deri ve diğer etkenlere bağlı olarak birkaç saatten bir güne kadar sürebilir. Süre tamamlandığında gevşemiş veya çözünmüş maddelerin giderilmesi için deriler iyice yıkanır. Bu adımda derinin kayganlığı, pürüzsüzlüğü ve gözenekliliği artırılmış ve kırıxıklıkları giderilmiş olur.

➤ Piklaj: Piklaj prosesi, sülfürik asit, tuz ve salamura karışımı ile krom tabaklamayı gerçekleştirir. Krom, alkali şartlara kıyasla, asidik şartlar altında çok daha kolay çözülebilir. Eğer deriler alkali ise, krom tuzları çökebilir. Pikle işlemi, uzun süreler boyunca derinin korunmasını ve saklanabilmesini sağlamak amacı ile gerçekleştirilir. Salamura ile karıştırılan asit, derinin aşırı kabarmasını engellemektedir. Piklaj çoğu zaman birkaç saat içinde tamamlanır (EPA 1982, Nakiboğlu 2005).

➤ Tabaklama (Sepileme): Tabaklama prosesi, ürün haline dönüşen derinin bozulma veya çürümesini ortadan kaldırmak amacı ile yapılır. Aynı zamanda derinin esneklik, aşınma, ısı ve kimyasallara dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerini de geliştirmek

amacı ile de uygulanır. Kullanılan başlıca tabaklama maddeleri, Cr(III) tuzları, bitkisel tanenler ve sentetik sepileyicilerdir. Krom ile tabaklama, oldukça yaygın bir metoddur. Bunun nedeni, uygulama süresinin kısa oluşu ve derinin kalitesini arttırmasıdır. Tabaklama; tabaklama tekneleri, yönlendirici dolaplar veya deri işlemcileri ile yapılır. Bazı dolaplar ve deri işlemcileri, birden fazla proses basamağı olarak da kullanılabilirler. Derileri tabaklamak için, trivalent krom içeren bir çözelti, dolaba ilave edilir ve deri ile karıştırılır. Bu karıştırma süreci, derilerin durumlarına, dolabın içine ve çözeltinin kimyasal durumuna göre belirlenir. Trivalent krom, bir krom bileşiği olarak satın alınır (krom sülfat ya da sodyum dikromat). Bazı durumlarda ise, hexavalent krom tabaklamacıdan alınır ve tabaklama esnasında asit, dekstroz veya melas vasıtası ile yapılan kimyasal indirgenme ile trivalent kroma dönüştürülür. Bu yöntem, genellikle oldukça büyük tabakhanelerde veya trivalent kromun satışının izin verilmediği yerlerde uygulanır. Bitkisel tanen olarak genellikle mimoza veya meşe palamutundan elde edilen valeks gibi tannik asit glukozidleri kullanılmaktadır (EPA 1982, Anonim 1997).

Kromla tabaklamaya vidala vb. üretimde yer verilir. Dolaplarda yürütülen ve 4-12 saat süren prosteşte ayrılmış kolajen elyafın kromla reaksiyonunu kolaylaştırmak için piklaj aşamasında formik asit ve sülfürik asit ilave edilir. Bitkisel sepilene esas olarak ağır derilerden kösele yapımında uygulanır ve 3-6 ay gibi uzun süreler devam edebildiği için genellikle havuzlarda yürütülür (Nakiboğlu 2005). Şekil 1.1'de büyük baş hayvan üretim kademeleri gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Büyük baş hayvan üretim kademeleri (Tünay ve ark. 1995)

➤ Sıkma, Yarma ve Tıraşlama: Krom sepilemeden çıkan deri önce merdaneler arasından geçirilerek sıkılır ve fazla nemi alınır. Deri daha sonra üniform bir kalınlığa getirilmek üzere yarma makinesine verilir. Deri yeterince kalınsa bu işlem sonucunda

ayrılan ve yarma deri olarak adlandırılan iç kısmı süet vb. türde işlenmiş deri yapımında kullanılır. Yarma sonrasında asıl deride kalan, yarma bıçağının almadığı etli kısımlar tıraşlama işlemiyle giderilir. Tıraşlama ile deriyi istenen kalınlığa getirmek mümkündür. Tıraşlama artıkları “krom talaşı” olarak adlandırılır.

➤ Ağartma: Kösele yapımında, tanen sepisinden çıkan deriler sodyum bikarbonat ve sülfürik asitle bir ağartma prosesinden geçirilebilir.

➤ Nötralizasyon: Kromla sepilene derilerdeki asiditeyi kontrol etmek amacıyla deriler sodyum bikarbonat, sodyum formiat, tiyosülfat ve polifosfatlar gibi maddelerle işlem görürler.

➤ İkinci sepi (Retanaj): İşlenmiş deri özelliklerine bağlı olarak, derilere ikinci bir sepilme işlemi uygulanır. Dolaplarda birkaç saat süre ile yürütülen bu proseste deriler ilkinden farklı sepilme maddeleri ile de muamele edilebilirler.

➤ Boyama: Bu işlemde dolaba çeşitli boya çözeltileri doldurularak deriler boyanır. Kullanılan boyalar genellikle asidik ve direkt boyalardır.

➤ Yağlama: Yağlama işlemi sülfatlanmış, sülfitlemiş veya oksitlenmiş bitkisel veya hayvansal yağ çözelti veya emülsiyonları ve diğer maddelerle gerçekleştirilir. Sözü edilen maddeler derinin kaybettiği doğal yağların yerine geçerek deriye yumuşaklık, esneklik ve yırtılmaya karşı dayanıklılık verir.

➤ Son İşlemler: Yağlama ve yıkama sonrasında deri normal olarak atıksu oluşumuna yol açmayan bir dizi işleme sokularak ürün işlenmiş deri durumuna getirilir. Bu aşamada, işlenen derinin cinsine ve bitmiş ürün istenen kalite özelliklerine göre değişmekle birlikte genellikle kurutma-tavlama, iskefe, gergef, budama, finisaj işlemlerine yer verilir (Şengül 1989).

1.1.4. Deri Endüstrisinde Su Tüketimi

Ham derinin mamul haline getirilmesi esnasında büyük hacimlerde su (30-80 m³/1 ton ham deri) kullanılmaktadır. Su tüketimi bir deri işletmesindeki verimliliğin değerlendirilmesinde ana kriterlerden birisi olarak gösterilmektedir. Toplam su tüketiminin proseslere göre dağılımı dikkate alındığında, özellikle tabaklama öncesi işlemler ile yıkamaların önemli bir paya sahip olduğu bilinmektedir. Çizelge 1.1'de deri sanayinde kullanılan su miktarları verilmektedir.

Çizelge 1.1. Deri sanayisinde su kullanımı (Kayha 1997)

PROSES	SU KULLANIMI			
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /ton ham deri	m ³ /ton ham deri
Islatma	13.5-22.5	18	3-4	3.5
Kireçlik	18-31.5	22.5	4-7	5
Kireç Giderme	9-18	13.5	2-4	3
Salamura	3.6-6.75	4.5	0.8-1.5	1
Sepileme	5.5-6.9	6.2	1-2.5	1.75
Yıkama Ağartma Nötralizasyon İkinci Sepi Boyama Yağlama Yağ Çıkarma	7.5-15	13	1.6-3.3	2.45
TOPLAM	57.1 - 100.65	77.7	12.4 - 22.3	16.7

Deri üretimi suyun yoğun olarak kullanıldığı bir endüstridir, bundan dolayı su tüketiminin ölçülmesi ve kontrol edilmesi su yönetiminin önemli ve zorunlu unsurlarıdır. Çoğu ülkede su kıt kaynak haline gelmiştir ve su tüketiminin ve deşarjının maliyeti sürekli olarak artmaktadır. Su kurallara uygun olarak yönetilmelidir ve toplam su tüketimini en aza indirebilecek birkaç seçenek vardır.

Azaltma: Birinci aşama; su tüketiminin dikkatli ölçümü ve kontrolü ile tüketimi azaltmaktır. Düşük flottede işleme, durulama yerine derilerin parti halinde yıkanması ve işlemlerin kombine edilmesi su tüketiminin %30 veya daha fazla oranda azaltılmasını sağlayan teknolojilere örnek olarak verilebilir.

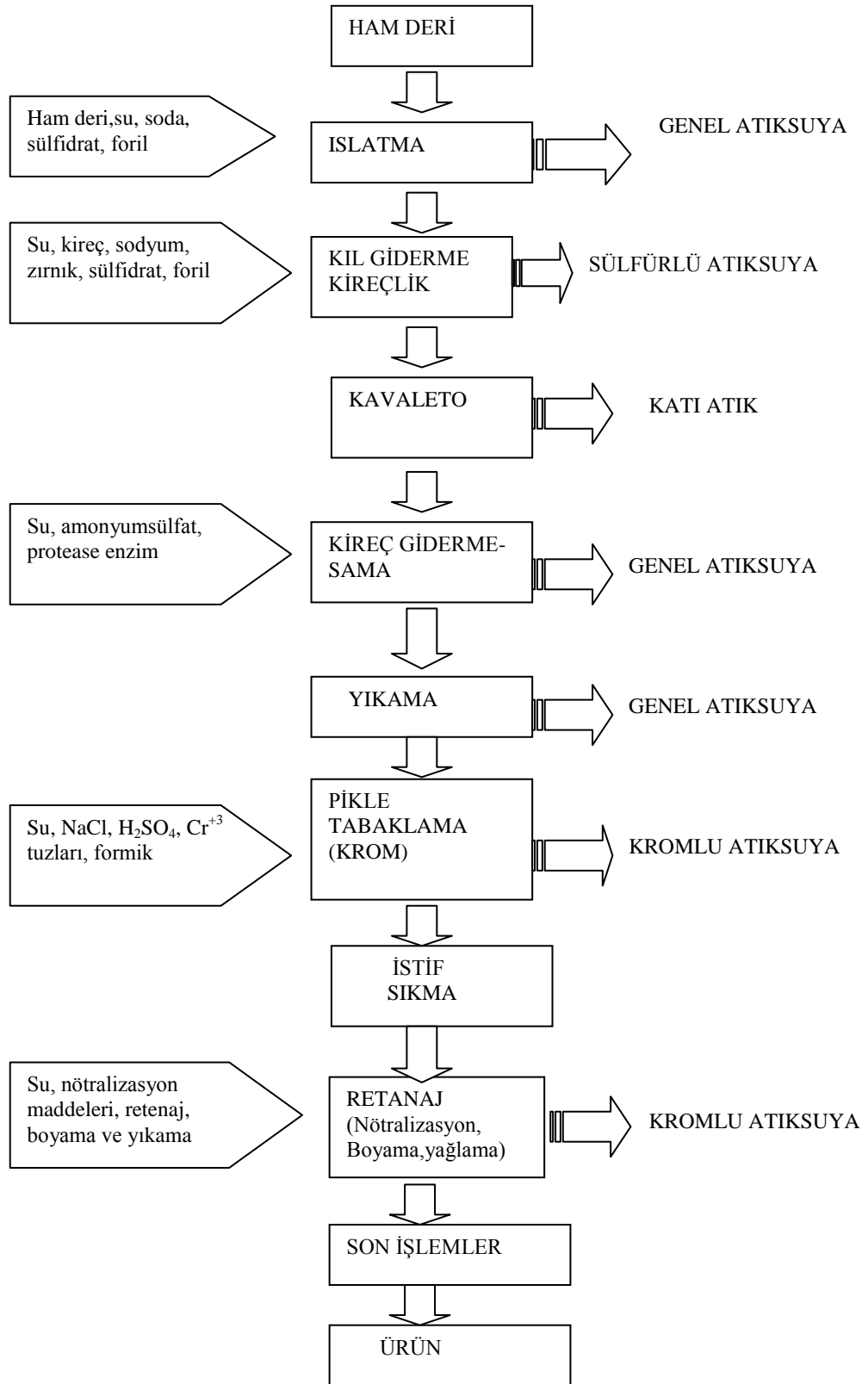
Geri Dönüşüm: Çoğu durumda su arıtma tesisi gerekli olsa da, flottelerin geri dönüşümü için belirli özel işlemlerin yapılması uygundur. Örneğin; ıslatma, kireçlik, kıl giderme, pikle ve krom tabaklama flottelerinin geri dönüştürülmesi ile su tüketimi %20-40 oranında azaltılabilir.

Yeniden Kullanma: Biyolojik olarak arıtılmış atıksular, yaş işlem aşamaları gibi bazı işlem basamaklarında flottelerin belirli bir miktarının yerine kullanılabilirler. Gerekli su kalite standartlarına uygun olması için arıtma işleminin türüne ve etkinliğine bağlı olarak filtrasyon ve dezenfeksiyon gibi ek işlemlerin yapılması gerekebilir. Membran sistemler, atık organik maddelerin uzaklaştırılması ve özütün ortadan kaldırılabilir olması koşuluyla arıtılmış atıksuların yeniden kullanılmasını mümkün kılar (Anonim 2004 a).

1.1.5. Deri Atıksularının Karakterizasyonu ve Kirleticilerin Çevresel Etkisi

Deri işleme faaliyetleri, olumsuz çevresel etkileri nedeniyle toplumsal ve hukuksal baskı altında bulunmaktadır. İşletmeler atık sudaki kirletici parametre sınır değerinin altında kalabilmek için çeşitli tedbirler almakta, fakat bu çoğu kez arzu edilen düzeyde gerçekleşmemektedir. Derinin endüstriyel üretimi, çevresel endişeye neden olmaktadır. Deri proses aktiviteleri oldukça farklı pH değerlerini içermektedir. Bu proseslerde, ciddi miktarlarda su ve kimyasal kullanımı söz konusudur.

Kullanılan kimyasalların miktarları, oluşan atıklar ve deşarjlarından dolayı, çevresel değerlendirmelerde bu hususlar tartışma konusu olmuştur. Deri üretiminde kullanılan hammadde olan deri, hali hazırda bünyesinde bulundurduğu tuz daha sonra çevreye karıştığında kirliliğe neden olmaktadır (Sreeram ve ark. 2003). Aynı zamanda deri endüstrisi atıksuları çok yüksek miktarda kirletici içermektedir. Başlıca kirleticiler; yüksek miktarlarda tuzluluk, organik madde (KOİ, BOİ₅), organik nitrojen ve amonyak, özel kirleticilerden (sülfür, krom) oluşmaktadır (Ros 1998). Genelleştirilmiş deri işleme akım şeması üzerinde hammadde ve proses ilişkileri, Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Genelleştirilmiş deri işleme akım şeması üzerinde hammadde proses ilişkileri (Anonim 2004)

Deri endüstrisi atıksuları, genellikle yaş işlemlerden ileri gelmektedir. Deri işleme tesislerinde daha öncede bahsedildiği gibi; ıslatma-yumuşatma, kireçlik-kireç alma, sama, piklaj, tabaklama işlemi, nötralizasyon, yağlama, boyama ve dolgu işlemleri uygulanmaktadır (Şekil 1.2).

Deri sanayinde su tüketimi bir prosesten diğerine değişmektedir. Genellikle bitkisel tabaklayıcı maddelerin kullanılması halinde daha az, krom tabaklayıcıların kullanılması halinde ise, daha fazla su sarf edilmektedir. Atıksuların özellikleri ise, uygulanan işlemin türüne, işlem süresine ve işleme giren kimyasal maddelerin özelliklerine göre değişmektedir. Tabaklama endüstrisinde kirliliğe neden olan diğer kimyasallar ise; kireç, sodyum sülfür, amonyum tuzları, sülfürik asit, krom tuzları ve bitkisel tabaklama malzemeleridir.

Islatma-yumuşatma işlemlerinden çıkan sular; bazı protein atıklarını, kan ve benzeri organik kirlilikleri, kıl, yün ve toprak gibi bazı maddeleri içerir. Atıksuyun en önemli özelliği, yüksek tuzluluk içermesi ve hafif alkali özellikte olmasıdır.

Kıl giderme işlemlerinde; zırnık ve sönmüş kireç birlikte kullanılmaktadır. Sülfür, deri endüstrisinin en önemli kirleticilerindendir. Bu işlemlerden oluşan atıklar, sönmüş kireç ve sülfür, koloidal yapıları proteinler ve yağları içermektedir. Bu sular, sülfür bileşiklerini içerdiklerinden alıcı ortamda oksijen tüketimine bağlı olarak da H₂S gazının çıkmasına neden olabilirler.

Kireç alma ve sama işlemlerinden boşaltılan banyo ve çalkalama sularında, kimyasal madde atıkları ve enzimler atılmaktadır. Bu atıksularda amonyum tuzları ve proteinler de bulunmaktadır. Genellikle yıkama atıksularında kalsiyum bileşiklerini, sodyum sülfür, albüminler ve amonyum bileşiklerini bulunmaktadır.

Pikle işleminden gelen atıksularda ise, çözülmüş halde tuz ve asitler bulunmaktadır. Bu işlem atıksularının pH'ı 3-4 civarındadır. Sepileme işleminde yaygın olarak kullanılan, krom tuzlarıdır. Krom banyosu atıksularında, krom bileşiklerini bulunmaktadır ve asidik özelliktedir. Tabaklama işleminden sonra nötralizasyon işlemi uygulanır. Oluşan atıksuların pH'ı 5 civarındadır. Derinin üretimindeki son işlemler, boyama, yağlama ve dolgu şeklinde sıralanırlar. Bu işlemlerden oluşan atıklar, yağ

bileşiklerini ve boya atıklarını içerirler (Anonim 2000). Bu proseslerden oluşan atıksuların karakterizasyonu ise, Çizelge 1.2’ de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Deri atıksularının karakterizasyonu (Raghava Rao ve ark. 2003)

Parametre	Islatma	Kireçleme	Kireç Sökme	Pikle	Krom Tabaklama	Boyama Yağlama	Karışık (Yıkama)
pH	7,5-8,0	10,0-12,8	7,0-9,0	2,0-3,0	2,5-3,0	3,5-4,5	7,0-9,0
BOI ₅ (g/L)	1,1-2,5	5-10	1-3	0,4-0,7	0,35-0,8	1-2	1-3
KOI (g/L)	3-6	10-25	2,5-7	1-3	1-2,5	2,5-7	2,5-8
Toplam katı maddeler (g/L)	25-40	25-35	3-8	30-70	25-60	3-8	15-25
Çözünmüş katılar (g/L)	22-33	20-25	1,5-4	29-67	24-57	2,4-7	13-21
Askıda katılar (g/L)	3-7	5-10	1,5-4	1-3	1-2,5	0,6-1	2-4
Cl ⁻ (g/L)	15-30	4-8	1-2	20-30	15-25	0,5-1	6-9,5
Toplam Cr (g/L)	-	-	-	-	2-5	0,04-0,1	0,1-0,25

1.1.6. Deri Endüstrisinde Krom İçerikli Atıksular

Cr(III) deri endüstrisinde çok geniş bir kullanım alanı olan tabaklama maddesidir. Cr(VI) kanserojendir ve tabaklama işleminde kullanılmaz. Krom yüksek hacimde tüketilmemiş tabaklama işlemi atığı ve katı atık oluşturması nedeniyle temel kirlilik kaynağı olarak düşünülmektedir.

Kromun direk veya dolaylı olarak geri dönüşümü gibi atıksudaki kromu azaltmak için kullanılan temiz teknolojiler, retenaj işleminde önemli miktarda krom deşarj edildiği için atık sudaki kromu tamamıyla ortadan kaldıramazlar. Ayrıca, tabaklama işleminden elde edilen çamurda da bir miktar krom kalmaktadır.

Tabaklamada kromun yerini alması için, titanyum (IV), alüminyum (III) ve zirkonyum gibi metal katyonlarının karışımları kullanılarak çalışmalar yapılmıştır ancak, derilerde fiziksel özellikler, karakter ve özellikle de hidrotermal stabilite açısından kromun verdiği sonuçlar elde edilememiştir. Bitkisel tabaklama maddeleri ise, görünüşte ekolojik olarak daha uygunmuş gibi görünse de, yüksek kirlilik yüküne sahip olması ve geleneksel sistemlerle artırılmasının zor olması nedeniyle krom tabaklama maddelerinden daha çevreci olduğu düşünülmemektedir. Bitkisel tabaklanmış deriler, kromla tabaklanmış derilerden biyolojik olarak daha zor parçalanmaktadır.

Muhtemelen kromun üç değerli türünün pH >4'de düşük çözünürlüğe sahip olması nedeniyle Cr(III), memeliler ve suda yaşayan canlılar için Hg, Cd, Pb, Ni ve Zn gibi diğer elementlerden daha az toksiktir. Benzer şekilde, Cr(III) bileşiklerinin topraktaki hareketliliği de çok düşüktür ve bu nedenle bitkilerde bulunmazlar.

Ayrıca, tabaklama işleminden elde edilen çamurda da krom kalmaktadır. Geleneksel bir yöntem olan (deri atığı içeren veya içermeyen) çamurun yakılması işlemi teknik olarak uygulanabilir olsa da doğuracağı çevre sorunları (hava kirliliği ve krom oksidasyonu) nedeniyle uygulaması sınırlanmıştır. Çamurun aşırı oksijen varlığında, yüksek pH (9-10)'da yakılması Cr(III)'ün Cr(VI)'ya dönüşmesine yol açabilir. Çamurda bulunan kuru maddelerin kilogramı başına 1000 mg/kg'dan daha az Cr(III) konsantrasyonu elde etmek için, tabaklama ve retenaj işlemlerinden oluşan krom içeren atıksular ayrı ayrı işlenmelidir. Kromun uzaklaştırılması esnasında oluşan çamur önemli bir problem olmaktadır. Bu problemin ortadan kaldırılması için uygulanacak en uygun arıtma yöntemi membran filtrasyon sistemidir. Hem atık çamur problemi çözülürken kromun geri kazanımı sağlanacak hem de atıksu arıtılarak tekrar üretimde kullanılacaktır (Anonim 2004 a).

1.1.7. Bursa Deri Organize Sanayisine Genel Bir Bakış

Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesinde; planlı büyüme, sağlıklı çevre, ileri teknoloji kullanımı ve modern işyerleriyle deri sanayicileri, 150 ton/gün kapasite ile 1.000 kişiye istihdam imkanı ile ekonomiye katkı sağlamaktadır. Bursa Deri OSB Çizelge 1.3'de de görüldüğü üzere 1.732.916 m²'lik toplam alana sahiptir.

Çizelge 1.3. Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi (Anonim 2000)

Fabrika Parselleri	639.285 m ²
Gölet Sahası	424.382 m ²
İmar Yolları, Yeşil Alan ve Otopark	389.309 m ²
Koruma Bandı Sahası	154.792 m ²
Arıtma Tesisi Sahası	50.712 m ²
Sosyal ve İdari Tesisler	39.261 m ²
Yan Sanayi (Torna, Tesfiye vb.)	35.175 m ²
Toplam Alan	1.732.916 m ²

143 adet fabrika parsellerini ihtiva eden Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi sadece Bursa için değil bölgesel olarak da önem taşımaktadır. Yeni yapılan çevre yollarıyla Ankara, İstanbul ve İzmir üçgeninin ortasında kalan Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi merkezi konumuyla;

- Bursa Serbest Bölgesine 53 km mesafede,
- Uluslar arası Limanlara 51 km mesafede,
- Yenişehir Hava Limanına olan 75 km.'lik uzaklığı ile de kesişim noktasında bulunmaktadır.

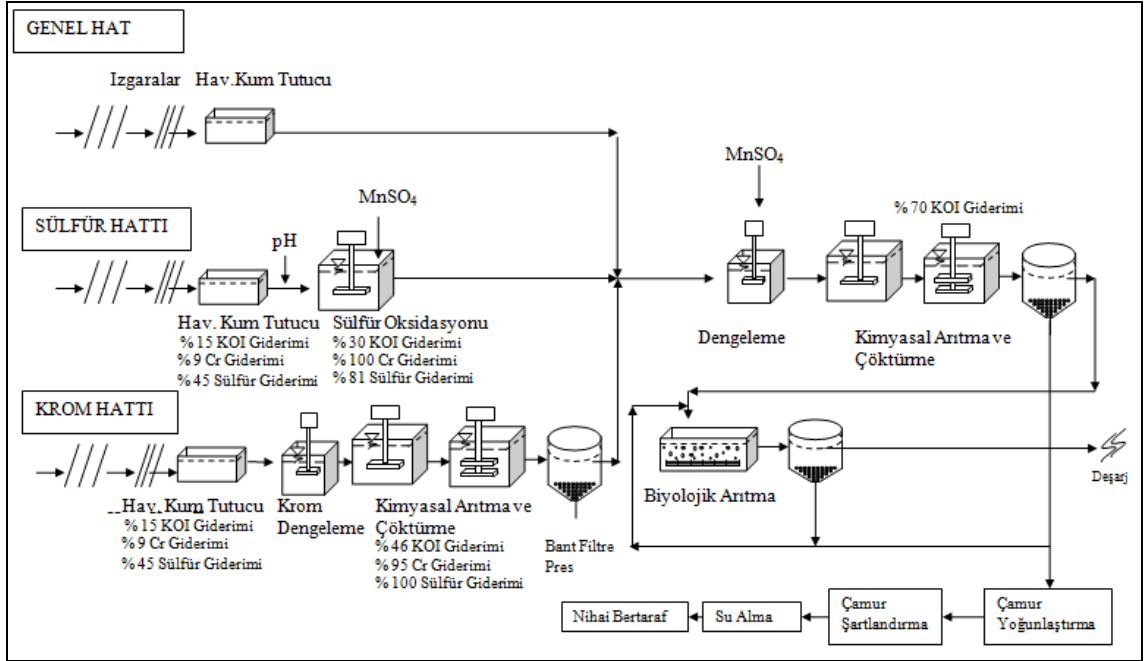
Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi; fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma ünitelerinden oluşmaktadır. Arıtma tesisi üç kademeli olarak inşa edilmiştir. Bursa Deri OSB'ne gelebilecek en büyük debi, 12.000 m³/gün olarak kabul edilmiştir. Bölgede bulunan bütün fabrikalar aynı anda üretime geçmeyeceğinden Bursa Deri OSB kademeli olarak devreye alınacak şekilde planlanmıştır. İlk etapta bu debiyi üçe bölüp, 4000 m³/gün debide bir arıtma tesisi inşa edilmesi ve daha sonra deri organize sanayi bölgesinin gelişimine bağlı olarak 4000 m³/gün'lük diğer iki kademeyi devreye almanın doğru olacağı düşünülmüştür. Bölgedeki çeşitli parsellerde yer alan fabrikalardan 3 ayrı kanalla (krom, sülfür ve genel atıksu) toplanan atıksular, arıtma tesisinin yapılacağı parsele kadar getirilmektedir. 4000 m³/gün'lük toplam debinin;

%20'si 800 m³/gün debi sülfür hattından, %5'i 200 m³/gün debi krom hattından ve %75'i ise 3000 m³/gün debi genel hattan gelmektedir (Deri Projesi 2000).

Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi için yapılan atıksu arıtma tesisi akım şeması Şekil 1.3' te verilmiştir. Sülfür hattında, kaba ızgara ve mekanik temizlemeli ince ızgaradan geçen sular terfi pompaları ile 6 m. yükseltilerek havalandırılmalı kum/yağ tutucu ünitelerine iletilmektedir. Atıksular havalandırılmalı kum/yağ tutucu ve sülfür oksidasyon tankından çıkarak cazibeli akışla ortak dengeleme havuzuna verilmektedir.

Genel hat atıksuları, arıtma tesisi girişinde kaba ve mekanik temizlemeli ince ızgaralardan geçirilip, terfi pompaları ile havalandırılmalı kum/yağ tutucuya iletilmekte havalandırılmalı kum tutucuda üstten yağlı maddeler alttan kumlu maddeler ayrıldıktan sonra diğer hat atıksuları ile karıştırılmak üzere ortak dengeleme tankına verilmektedir. Atıksular ortak dengeleme tankından ortak kimyasal ünitelerine iletilmektedir.

Krom hattı atıksuları da hem fiziksel hem de kimyasal arıtmadan geçirildikten sonra ortak dengeleme tankına iletilmektedir. Kromun geri kazanımı için herhangi bir projelendirme yapılmamıştır. Ancak gelecekte geri kazanımı söz konusu olabilecek şekilde arıtma tesisi tasarlanmıştır. Bu nedenle, dengelenen atıksular, önce pH ayar tankına alınıp ve burada kireç ilave edilip, krom çöktürme tankında, krom çöktürülecektir. Çöktürülen krom çamuru, geri kazanma tesisine gönderilecek veya çamur kurutma yatağına verilecektir. Kromu ayrılan atıksular, diğer bütün atıksularla birlikte ortak dengeleme tankına cazibe ile verilecektir



Şekil 1.3. Bursa Deri OSB atıksu arıtma tesisi akım şeması (Deri Projesi 2000)

1.2. Membran Teknolojileri

1.2.1. Membran Teknolojilerine Giriş

Membran prosesinin kullanımının son yıllarda artmış olmasına karşın, su arıtımı için membranların kullanılması çok daha önceye dayanmaktadır. Ters osmoz membranları 1960'lı yılların sonlarına kadar deniz suyunun demineralizasyonu için kullanılmıştır. 1980'lerin sonlarına kadar ise, TOC (Toplam organik karbon) gideriminde nanofiltrasyon (NF) uygulaması kullanılmıştır. Bunun yanı sıra 1900'li yılların başlarında partiküler maddenin (bulanıklık ve mikroorganizmalar) giderimi için geri yıkanabilir hollow-fiber mikrofiltrasyonun ve ultrafiltrasyon membranının ticarileşmesi ve içilebilir su arıtımında kabul görmüştür (EPA 2005).

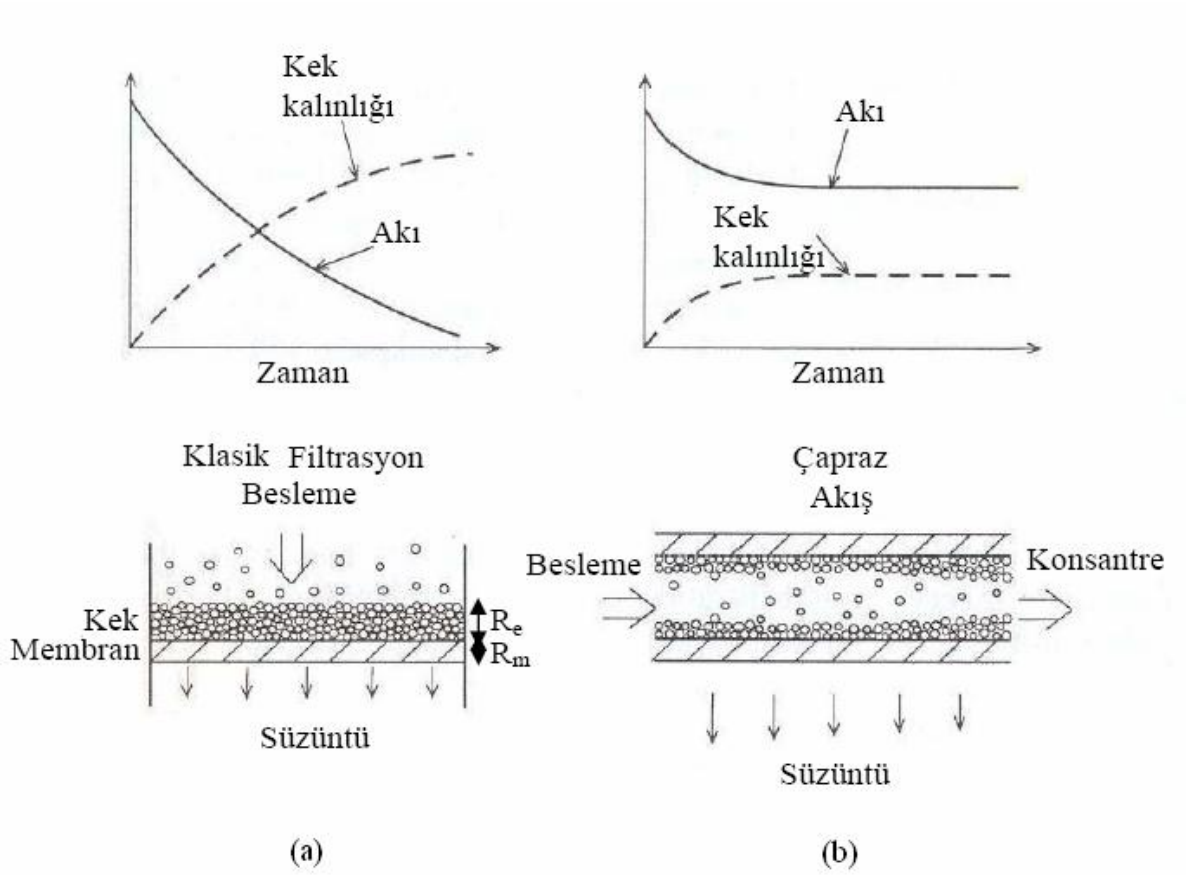
Membran, belirli türlerin hareketini kısıtlayan, metal, anorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yarı geçirgen bir malzemedir ve gaz ayırımı, katı/sıvı ve sıvı/sıvı ayırımı gibi amaçlar için kullanılır. Membran filtrasyonunda, doğada yarı geçirgen bir membrandan basınç farkı nedeniyle molekül taşınımının gerçekleşmesi gibi fiziksel prensipten yararlanır.

Burada moleküller veya partiküller; büyüklükleri, ağırlıkları ya da yapıları nedeniyle membranda tutulurlar. Membran; por büyüklüğü, porların yüzeyde dağılımı, membran yüzeyinde m^2 başına porların sayısı, membran yükü ve kimyasal yapısı ile tanımlanır. Bu faktörler ve filtrasyonda oluşan örtü tabakası (kek), membran filtrasyon sırasındaki madde taşınımı, verim, kapasite ve geri kazanım oranını etkileyerek, aynı zamanda membran filtrasyonunun ekonomik boyutunu da belirler (Koyuncu 2001).

Membranlar, karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacı ile kullanılır. Membranların performanslarının artırılmasıyla kullanım alanları yaygınlaşmaktadır. Membran proseslerin temel kullanım alanları:

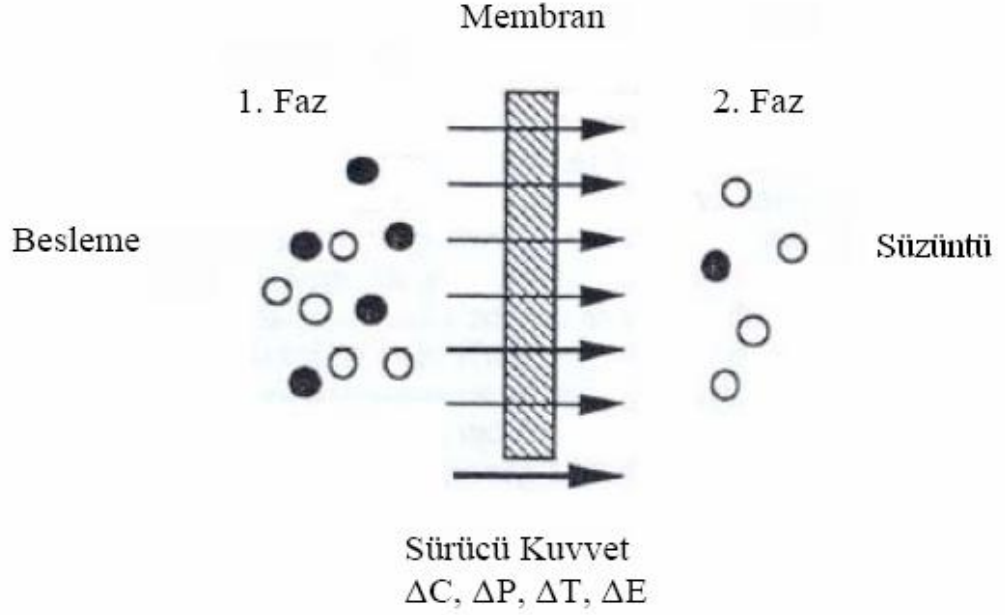
- Katı partiküllerin ayrılması,
- Atıksu akımından bazı maddelerin geri kazanılması,
- Çözeltinin konsantre edilmesi,
- Kirlilik yüküne sahip atıksuların arıtılması olarak sıralanabilmektedir (Bilsad 1997).

Basınç sürücülü membran prosesleri Şekil 1.4'te de görüldüğü üzere dead-end filtrasyonu ve çapraz akış filtrasyonu olmak üzere iki farklı şekilde işletilirler. Dead-end filtrasyon modunun ana avantajı; basit olmasıdır. Besleme suyu, membrandan geri çevrilmez. Bununla birlikte, yoğun konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme bu koşullar altında meydana gelebilir. Dead-end filtrasyonu genellikle konsantre sular için uygundur ve çok saf ve seyrelmiş sular yada çok saf süzüntülerin elde edilmesi için ise uygun değildir. Dead-end filtrasyonunun uygun olmadığı durumlarda, özellikle yüksek saflıkta süzüntü gereksinimi gerektiği durumlarda cross flow filtrasyonu alternatif bir tekniktir. Cross flow filtrasyonunda besleme suyu basınç altında geri çevrilir ve böylece membran yüzeyinde tutulan kirlilikler sürekli olarak sürüklenerek uzaklaşırlar. Bu nedenle, membran yüzeyinde kirliliklerin birikimi ve membran kirliliği azalır. Membranları temizlemeden ve değiştirmeden önce, filtre ortamı için uzun ömür ve kullanım sağlarlar. Buna rağmen, periyodik olarak membran temizleme hala gerekmektedir. Membran filtrasyonu çoğunlukla cross flow olarak yapılmakta ve ticari büyük ölçekli basınç sürücülü membran tesislerinde geniş kullanım alanına sahiptir (Oktav 2007, Çapar 2005).



Şekil 1.4. Klasik ve çapraz akış filtrasyonda akı azalması ve kek kalınlığı değişimi ((a) klasik filtrasyon, (b) çapraz akış filtrasyon)

Şekil 1.5'de görüldüğü üzere, Faz 1 genellikle besleme (Feed) veya üst akış kısmı, Faz 2 de süzüntü (permeate) ya da alt akış kısmı olarak düşünülür.



Şekil 1.5. Membran akımlarının şematik gösterimi (Mulder 1996)

Membran, besleme karışımındaki bir bileşeni diğer bileşen veya bileşenlerden çok daha kolay taşıma yeteneğine sahip olduğundan ayırma kolaylıkla gerçekleştirilir. Bir membranın performansı veya verimi seçicilik ve membrandan akış olmak üzere iki parametre ile tayin edilir. Akış ya da geçirgenlik oranı olarak da belirtilen ikinci parametre, birim alan ve zamanda membrandan akan hacim şeklinde tarif edilir. Birimi (hacim) / (alan x zaman)'dir. Akış; $1\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $1\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{gün}^{-1}$, $1\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ olarak ifade edilmektedir. İdeal membran için, yüksek seçicilik veya alıkonma ile yüksek akı veya geçirimsizlik istenmektedir (Mulder 1996).

Bir karışıma karşı membranın seçiciliği ise, genellikle tutunma (R) veya ayırma faktörü (α) parametrelerinden birisi ile gösterilir. Bir çözücü (çoğunlukla su) ve bir çözünenen oluşan seyreltik sulu karışımlarda seçicilik terimi yerine daha uygun olan çözüneneye karşı tutunma olarak ifade edilir. Çözünen, çözücü (su) molekülleri membrandan serbestçe geçerken kısmen veya tamamen tutulur. Bu tutunma Denklem 1.1'de ifade edilmektedir.

$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (1.1)$$

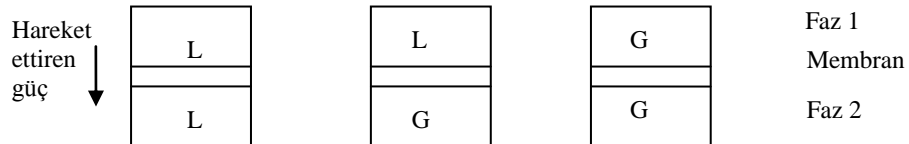
Burada; C_f , besleme suyu konsantrasyonu, C_p , süzüntü suyu konsantrasyonu olarak ifade edilir. R değeri %100 ise, çözünmüş maddelerin tamamının tutunduğunu; %0 ise, çözünen ve çözücünün membrandan serbestçe geçtiğini gösterir (Mulder 1996).

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 1996, Winston ve Sirkar 1992, Aydın 2006, Drioli ve Romano 2001):

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.

1.2.2. Membran Proseslerinin Esasları

Her bir membran prosesi, partiküler madde ayırımı yapan bir proses olarak açıklanır (Şekil 1.6) Burada L, sıvı fazı ve G gaz fazını göstermektedir. Akı (Flux) (J), aşağıdaki şekilde tanımlanır (Mulder 1996).



Şekil 1.6. Fazların şematik gösterimi (Mulder 1996)

$$J = -A (dX/dx) \quad (1.2)$$

$J = Ak_1$ (Flux)

$A = \text{Katsayı}$

$(dX/dx) = \text{Hareket ettiren güç}$

$X = \text{Sıcaklık, konsantrasyon, basınç}$

$x = \text{Membrana dik doğrultu}$

Filtrasyon Denklemleri :

$$\text{Kütle akısı} : J_m = -D \cdot d_c / d_x \quad (\text{Fick}) \quad (1.3)$$

$$\text{Hacim akısı} : J_v = -L_p \cdot d_{cp} / d_x \quad (\text{Darcy}) \quad (1.4)$$

$$\text{Isı akısı} : J_h = -a \cdot dT / d_x \quad (\text{Fourier}) \quad (1.5)$$

$$\text{Momentum akısı} : J_n = -\nu \cdot dv / d_x \quad (\text{Newton}) \quad (1.6)$$

$$\text{Elektrik akısı} : J_i = -1/R \cdot dE / d_x \quad (\text{Ohm}) \quad (1.7)$$

$E = \text{Aktivasyon enerjisi (J/mol)}$

$E = \text{Elektrokimyasal enerji (V)}$

$R = \text{Direnç (cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar/cm}^2)$

$T = \text{Cam- Kauçuk geçiş sıcaklığı (K)}$

Çizelge 1.4. Membran proseslerinin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması

(Mulder 1996)

Membran prosesler	Faz 1	Faz 2	Hareket gücü
Mikrofiltrasyon	L	L	ΔP
Ultrafiltrasyon	L	L	ΔP
Hiperfiltrasyon (HF), (TO)	L	L	ΔP
Gaz seperasyonu	G	G	ΔP
Dializ	L	L	ΔC
Osmoz	L	L	ΔC
Pervaporasyon	L	G	ΔP
Elektrodializ	L	L	ΔE
Termo-osmoz	L	L	$\Delta T / \Delta P$
Membran distilasyonu	L	L	$\Delta T / \Delta P$

1.2.3. Membranların Yapısı ve Morfolojisi

1.2.3.1. Membran Materyalleri

Normalde, membranın malzemesi sentetik polimerden yapılır. Aynı zamanda, seramik veya metalik membranlar gibi diğer formlarda da mevcuttur. Membranlar ayrıca yüksek miktarlardaki ya organik (polimerler) ya da inorganik malzeme (seramikler, metaller, camlar) esaslı farklı malzemelerden hazırlanabilmektedir (Mulder 1996).

Günümüzde içme suyu üretiminde kullanılan tüm membranlar, diğer membranlara göre daha ekonomik olduğundan polimerik malzemelerden üretilirler. Malzeme özellikleri membranın karakteristiklerine de önemli derece etki eder. Elektrostatik etkiden ötürü belirli yüzey yüküne sahip bir membran ile, partikül veya mikrobiyal kirletici giderimi artırılabilir. İlave olarak, bir membran hidrofilik veya hidrofobik olarak karakterize edilebilir. Bu terminoloji, belli bir dereceye kadar kirlenmeye karşı olan direnci arttırmak adına malzemenin özelliklerine destek verir. MF ve UF membranları çok çeşit malzemedan yapılabilir (Çizelge 1.5). Bunlar arasında, selüloz asetat (CA), polivinilidenflorür (PVDF), poliakrilonitril (PAN), propilen (PP), polisülfon (PS), polietersülfon (PES) ve diğer polimerler vardır. Bu malzemelerin her birinin yüzey yükü, hidrofobisite derecesi, pH ve oksidant toleransı, dayanıklılık ve esneklik gibi farklı özellikleri söz konusudur. NF ve TO membranları genellikle selüloz asetat (CA) veya poliamid (PA) malzemelerden veya benzeri malzemelerden yapılır.

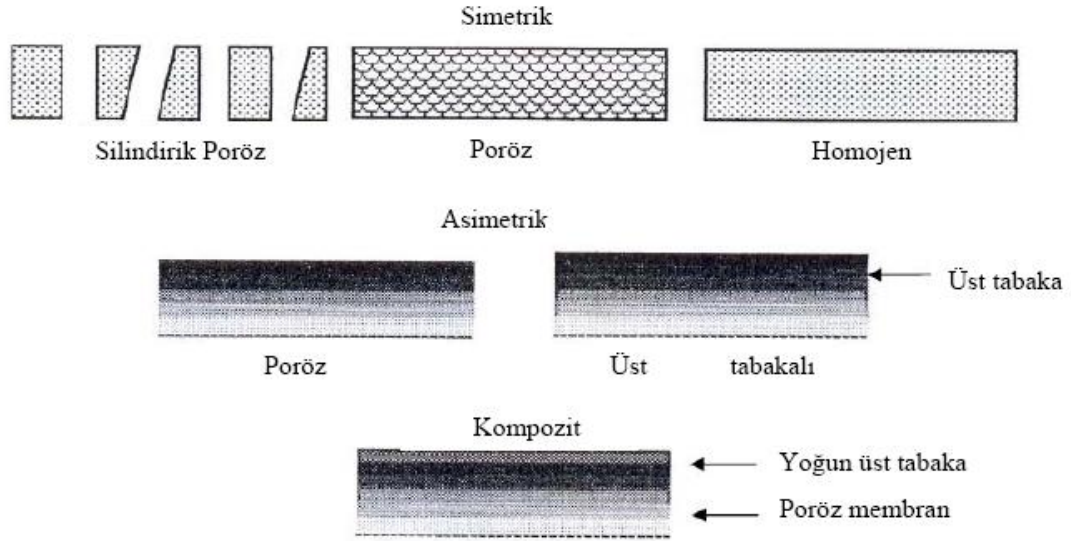
Her birinin çeşitli avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Selüloz membranları, biyodegradasyona karşı hassastır ve 4 ile 8 arasında dar bir pH aralığında çalışılması gerektiğinden dolayı sürekli düşük seviye oksidana maruz kalması durumunda direnç gösterebilirler. Poliamid membranlar, geniş pH şartları altında kullanılabilir ve biyodegradasyona tabi tutulamazlar. PA membranların güçlü oksidanlara karşı limitli toleransları vardır. Klorominler gibi oksidanlar karşısında zayıftırlar. PA membranları

işletmede çok az basınca gerek duyarlar ve NF ve TO membranları için baskın malzeme olarak tercih edilirler. Tüm membranların performansını etkileyen bir karakteristik, trans-wall simetri olarak adlandırılır. Bu, membranın kesitinin benzerlik seviyesini tanımlar. Membran üretiminde; simetrik, asimetrik ve kompozit olmak üzere ana 3 tip üretim mevcuttur.

Şekil 1.7’de görüldüğü üzere; simetrik membranlar, tek bir malzemedan imal edilir (Ör: Homojen). Kompozit malzemeler ise, farklı malzemelerden imal edilir (Ör: Heterojen). Asimetrik membranlar hem homojen hem heterojen olabilir. Simetrik bir membranda, ya yoğunluğu ya da gözenek yapısı tek düzedir. Bir asimetrik membranda ise, bölgesel alanda membran malzemesinin yoğunluğunda değişiklik gözlenir. Bazı asimetrik membranlar, membranın süzüntü kısmından besleme kısmına doğru gözenek yapısının giderek azalmasından dolayı dereceli bir yapıya sahiptirler. Özellikle asimetrik membranların geliştirilmesiyle, su ve atıksu arıtımında membranların kullanımı yaygınlaşmıştır. Bir asimetrik membranın kalınlığı yaklaşık olarak 100-200 μm arasında değişmekte olup, bu membranlar 50-150 μm arasında poroz bir alt tabaka ile desteklenen 0,5 μm kalınlığında oldukça yoğun bir üst katmandan oluşur. Asıl ayırma işlemini gerçekleştiren bu üst tabakadır (Mulder 1996). Diğer asimetrik membranlarda ise, filtrasyon tabakası ile destek yapısı arasında farklı geçiş söz konusu olabilir. Yoğun yüzeyli tabaka, besleme suyuna maruz kalır ve ilk filtrasyon bariyeri gibi görev yapar. Bu esnada, daha kalın olan ve daha gözenekli alt yapı tamamen mekanik bir destek görevi yapar. Asimetrik tabakalı membranlarda olduğu gibi kompozit membranlar, hem ince hem de yoğun bir yapı ile filtrasyon bariyerine destek verir. Kompozit membranlarda, tabaka farklı bir malzemedan yapılmıştır. Bu yüzey tabakası suyun akışına direnç gösterebilecek kadar ince olarak tasarlanmıştır. Bu da, pürüzlü yüzeyde daha da rahat hareketi sağlamak açısından yapılmıştır. NF ve TO membranların yapılması asimetrik veya kompozit olarak düşünülür. Bunun yanı sıra diğer çoğu membran (MF, UF) ya simetrik veya asimetrik olarak tasarlanır (EPA 2005, Osada ve Nakagava 1992).

Çizelge 1.5. Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri (Cheryan 1998)

Malzeme	Uygulama Alanı		
	Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon	Nanofiltrasyon ve Ters Osmoz
Alumina	X		
Selüloz esterler	X		
Selüloz nitrat	X		
Poliamid, alifatik (naylon)	X		
Polikarbonat	X		
Polyester	X		
Polipropilen	X		
Politetrafloroetilen (PTFE)	X		
Polivinilklorür (PVC)	X		
Sinterlenmiş paslanmaz çelik	X		
Selüloz	X	X	
Seramik bileşikler	X	X	
Poliakrilonitril (PAN)	X	X	
Polivinil alkol (PVA)	X	X	
Polisülfon (PS)	X	X	X
Polietersülfon (PES)	X	X	X
Selüloz asetat (CA)	X	X	X
Selüloztriasetat (CTA)	X	X	X
Poliamid (PA)	X	X	X
CA ve CTA karışımı	X	X	X



Şekil 1.7. Membran malzeme kesitlerinin şematik gösterimi (Mulder 1996)

1.2.4. Membran Konfigürasyonları

1.2.4.1. Levha Çerçeve (Flat Sheet) Modülü

Dairesel veya kare plakalar arasında sandviç membranlardır. Plakalı membran modüllerde, ara levhalar ile destekleyiciler arasında düz tabaka membranlar yerleştirilir. Yapısı basittir. Destekleyiciler, besleme suyu için akış kanalı oluşturur. Besleme suyu düz tabakadan akarak bir tabakadan diğerine geçer. Son yıllarda yeni modellerde paketleme yoğunluğu artırılmıştır (Şekil 1.8). Daha fazla besleme suyu verildiğinden dolayı daha fazla suyu geri kazanmak mümkündür. Dolayısıyla daha sık aralıklarla tıkanmaya neden olur. Yoğunluğu $100-400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ arasında değişir. Son yıllarda geliştirilen yeni modellerde %25 çözünmüş katı madde içeren suları arıtan modeller geliştirilmiştir (Öztürk 2005, Oktav 2007).

1.2.4.2. Boru Tipi (Tubular) Modülü

1965'li yıllarda ortaya çıkmıştır. 0,7-2,5 cm çaplarında ve 0,6-6,4 m uzunluklarında, küçük boruların büyük sağlam borular içine yerleştirilmesi ile

oluşturulur. Gözenekli tüpün iç tarafı membranla kaplanmıştır. Akışkana basınç uygulanır ve uygulanan bu basınç sonucunda, basınçlı besleme suyu, membranın veya membran film iç tarafından girip gözenekli tüp arasından çıkarak arıtılmış su elde edilir. Konsantre kısım, ortadaki borudan toplanır. Delikli yapı membrandan geçen suyun toplanmasını sağlar. Membran genelde 1,3 cm çapındadır.

Boru tipi membranların üretimlerinin pahalı olmasından dolayı büyük hacimli içme suyu tesislerinde kullanımları sınırlıdır. Büyük alana ihtiyaç göstermeleri ve maliyetlerinin çok olmasından dolayı kullanımları, genellikle atıksu arıtımında olmuştur. Askıda katı madde konsantrasyonu ve viskozitesi yüksek sıvılarda, membran tıkanmadan uzun süre kullanılabilir. Bu membranlar hem mekanik olarak temizlenebilmekte hem de türbülanslı akım oluşturularak, tıkanma minimuma indirilebilmektedir. Bu maksatla, burada 2-6 m/s arasında değişen hızlar uygulanmaktadır (Anonim 2003).

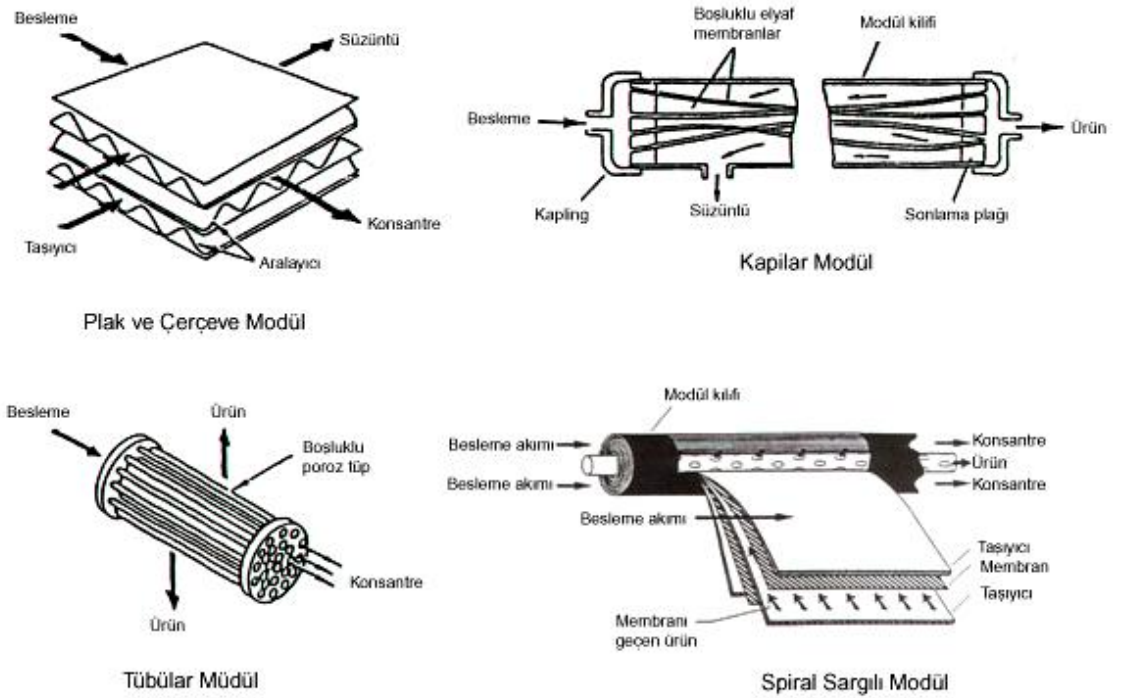
1.2.4.3. Spiral Sargılı (Spiral Wound) Modülü

Spiral sargı modülün başlıca uygulaması TO'dur ve plaka membranlarının daha geliştirilmiş bir halidir. Spiral sargı modüller, içinde gözenekli permeat toplama tüpü etrafına düz tabaka membranlar, ara plakalar (spacer) ve gözenekli tabakaların sandviçlenmesiyle oluşturulur. Süzüntü, toplama tüpüne radyal olarak akarken, besleme ara plakalar tarafından oluşturulan kanallarda (sandviç boyunca) aksinel olarak akar (Salt ve Dinçer 2006).

Rulo halindeki membran ve delikli yapı, 5, 10, 20, 40 cm'lik standart çap ve 15-150 cm uzunluğunda imal edilir. Membran alanı çapa bağlı olarak 15 m²'ye kadar çıkabilir. Spiral sargılı modellerin yoğunluğu 300-1000 m²/m³ arasında değişir. Membranlar, membran kabı içine tek bir modül oluşturabilmek için, sayıları 2 ile 6 arasında değişen miktarda yerleştirilir. Membran kabı; fiberglas, PVC veya paslanmaz çelik olabilir. Bir membran kullanıldığında geri kazanım %30 civarında iken, modül tasarımı ile bu oran % 90 mertebesine arttırılabilir (Anonim 2003).

1.2.4.4. Boşluklu Elyaf Modülü

Boşluklu elyaf modülü küçük bir hacimde paketleme işleminin, membran alanının büyüklüğünden dolayı çok farklı bir yaklaşıma dayanır. Şekil 1.8, boşluklu elyaf modül membran modülünün konfigürasyonunu göstermektedir. Boşluklu elyaf membran modülü doğası gereği spiral sargılı modüllerde asimetrik membranlardan ya da ince film kompozit membranlardan daha az geçirgendir. Ancak, boşluklu elyaf membran modülleri daha yüksek oranda tuz reddetme, daha yüksek basınçta çalıştırılabilme ve daha yüksek paketleme yoğunluğu gibi bir takım avantajları da vardır. Boşluklu elyaf modül konfigürasyonunda lifler dışarıdan baskılanır ve ürün olan su bu liflerin içerisinden geçmektedir. Ürün olan su bir tüp tabaka boyunca lümeninden aşağı akmaktadır. Dışarıdan baskılanan lifler içerden baskılanan liflere göre daha az mekanik kuvvetle kullanılabilir (Winston Ho ve Sirkar 1992, Anonim 2006). Çizelge 1.6’da membran modüllerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 1.8. Modül dizaynlarının şematik gösterimleri (Baker 1991)

Çizelge 1.6. Membran modüllerinin karşılaştırılması (Anonim 2006)

Karakteristik	Geleneksel Sprial Sargılı	Sprial Sargılı	Boşluklu Elyaf	Boru Tipi	Plaka Çerçeve
Maliyet	Düşük	Düşük – Orta	Düşük	Yüksek	Yüksek
Paketleme Yoğunluğu	Yüksek	Yumuşak	Çok Yüksek	Düşük	Yumuşak
Basınç Kapasitesi	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Orta	Yüksek
Membran Polimer Seçenekleri	Çok	Çok	Az	Az	Çok
Kirlenme Direnci	Orta	İyi	Zayıf	Çok İyi	Orta
Temizlenebilirlik	Orta	İyi	Zayıf	İyi	Orta

1.2.5. Membran Performansına Etki Eden Faktörler

Membran üreticileri, standart şartlar altında sodyum klorür çözeltisi ile yaptıkları performans ölçümleri ile membranların giderme verimi kapasitelerini belirlemektedirler. Membran performansı, standart şartlarda membran tertip tarzına ve besleme suyu kalitesine göre değişmektedir. Ayrıca basınç, konsantrasyon farklılığı, sıcaklık ve yatay hızın da membran performansı üzerinde etkisi küçümsenmeyecek mertebededir.

1.2.5.1. Basınç

Membranda işletme basıncının artması, akıyı arttırmaktadır. Basınç ile akı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Aynı zamanda, artan basınç ile süzüntü suyunun konsantrasyonu azalmaktadır.

1.2.5.2. Konsantrasyon

Membrana giriş suyu konsantrasyon değerinin de membran performansı üzerinde büyük etkisi olmaktadır. Giriş konsantrasyonu arttıkça, osmotik basıçta meydana gelen

artıŖa bağlı olarak membrana uygulanan net basınç azalmakta, bunun sonucu olarak da giderim verimi düşmektedir.

1.2.5.3.Sıcaklık

Darcy Kanunu'na göre, artan sıcaklığın etkisiyle süzüntü akımı da artmaktadır. Çünkü, viskozite azalmakta ve artan sıcaklıkla difüzyon artmaktadır. Ayrıca, osmotik basıncı da etkilemektedir. Geçirgenlik katsayısı, sıcaklık ile artmaktadır. Sıcaklıktaki her 1 °C lik artış ile, membranın akı değeri % 3 civarında artmaktadır (Mohammadi ve Esmaelifar 2005, Benitez ve ark. 2006). Aynı zamanda, permeat akışındaki sıcaklığın etkisi Arenius tipi tanımlama ile ifade edilebilir.

$$J_v = A_p \exp\left(\frac{-s}{T}\right) \quad (1.8)$$

Herhangi bir T sıcaklığında permeat akısı J_v olduğu yerde, her bir membran için A_p katsayısı ve s ampirik sabiti değerlendirilmelidir (Benitez ve ark. 2006).

1.7.5.4. Debi (Yatay Hız) ve Türbülans

Türbülans, özellikle kütle transfer kontrollü bölgede, membran performansı açısından önemli olmaktadır. Membran yüzeyinde oluşturulan karışım, yüzeyde oluşan kek tabakasının hidrolik direncini ve konsantrasyon polarizasyonu tabakasının kalınlığını azaltmaktadır. Membran yüzeyindeki kanal üzerindeki türbülans, yatay hız veya Reynold Sayısı ile ifade edilmektedir (Koyuncu 2001).

1.2.6. Kirliliklerin Giderim Amacına Göre Membran Çeşitleri

Membran prosesleri su arıtımının ilerletilmesinde kullanılan sürücü kuvveti ile sınıflandırılabilir. Bunlar; basınç, elektrik voltajı, sıcaklık, konsantrasyon eğimi ve birden fazla olan sürücü kuvvetlerinin kombinasyonlarıdır. Sadece basınç sürücü ve elektrik sürücü membran prosesler kamusal olarak uygundur ve genellikle su arıtımı için kullanılan membran prosesleridir (AWWA 1997).

Basınç sürücü membran prosesler ise;

- Mikrofiltrasyon membranları (MF),
- Ultrafiltrasyon membranları (UF),
- Nanofiltrasyon membranları (NF),
- Ters Osmoz membranları (TO).

Bu membranların sudan ayırabildikleri çeşitli parça büyüklükleri Şekil 1.9'da verilmiştir.

Görebilme Olanakları	ST Mikroskop		Elektron Mikroskop		Optik Mikroskop		Çıplak Göz ile	
	İyonik Aralık	Moleküler Aralık	Makro Moleküler Aralık	Mikro Partiküler Aralık	Makro Partiküler			
Mikrometre (µm)	0,001	0,01	0,1	1	10	100	1000	
Angstrom (Å)	10	100	1000	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	
Partikül Boyutları	Aqueous		Albumin Protein	Boya Pigmenti	Maya Hücreleri	İğne Ucu		
	Atomik Yarıçap	Endotoxin/Pyrogen	Siyah Karbon	Bakteri			Plaj Kumu	
Ayrılma Prosesi	Metal İyonu	Şeker	Virüs	A.C. Saf Deney Tozu			Granül Aktif Karbon	
	Sentetik Boya	Sigara Dumanı	Lateks / Emülsiyon	Değirmen Unu			İyon Değ. Reçine	
	Pestisit	Kolloidal Silika	Mavi Çiğir Boya	Kırmızı Kan Hücreleri	Polen			
	Herbisit	Jelatin	Asbest	İnsan Saçı				
				Kömür Tozu				
				Crystalloidum	Glycine Cyst	Buhar		
	TERS OZMOS		ULTRAFİLTASYON		PARTİKÜL FİLTASYONU			
	NANOFİLTASYON		MİKROFİLTASYON					

Şekil 1.9. Kirlenici boyutuna bağlı olarak filtrasyon (Anonim 1997)

1.2.6.1. Mikrofiltrasyon Membranları

Mikrofiltrasyon membranında, filtre genelde yaklaşık %80 gözenek yoğunluğu ve üniform gözenek büyüklüğü ile ince polimer filminden yapılmıştır. MF yaygın olarak dead-end işletim tarzında işletilir. MF gözenek çapı 0,1-10 µm arasındadır. Dead-end işletim tarzında giriş akışı, membran yüzeyine diktir (Selçuk 2000).

Mikrofiltrasyon (MF), askıda katı maddeleri ve bazı kolloid malzemeleri besleme suyundan ayıran bir prosestir. MF membranlarının diğer bir uygulama alanı ise, NF ve TO membranları öncesinde ön arıtma olarak kullanılmasıdır (Kaleli 2006). Membran

direnci düşük olduğu için, düşük basınç altında işletilmekte ve ortalama olarak 2 bara kadar olan basınçlarda çalıştırılmaktadırlar.

Mikrofiltrasyonun öncelikli amacı, belirli oranda askıda katı maddelerin ayrımını sağlamak ve kimyasal çökeltme prosesi kullanan standart sistemlerin yerine kullanılabilir. Bir MF membranı genellikle gerçek çözeltilerin moleküllerinin geçmesi için yeterli gözeneğe sahiptir. Ancak, yüzey sularından organik maddelerin tutunması için yeteri kadar etkili değildir. Mikrofiltrasyon membranları 0,3 mikrondan küçük gözeneklerle hazırlandıkları için aynı zamanda çözeltileri steril etmek maksatlı da kullanılabilir (Anonim 2006).

1.2.6.2. Ultrafiltrasyon Membranları

Ultrafiltrasyon, yarı geçirgen membranın kullanılması ile çözelti içindeki makro moleküllerin ayrıştırılması esasına dayanır. UF membranları iki tabakalıdır. Üst tabakada gerçek filtrasyon olayı meydana gelir. Alt tabaka üst tabakaya mesnet oluşturur (Scott 1995). UF membranları, moleküler kütle değeri olarak 300'den 300,000 g/mol'e kadar tutunma sağlar. Genel proses basıncı, 1 ile 10 bar arasındadır ve 10 - 50 l/mh/bar akış gösterir (Dvarionienė ve ark. 2003). Tipik tutulan türler; şekerler, biomoleküller, polimerler ve kolloidal parçalar içermektedir (Winston Ho ve Sirkar 1992).

Ultrafiltrasyon membranları daha çok yatay akışlı olarak işletilmektedir. Yatay akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesiyle kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. UF, konvensiyonel arıtma sistemlerine göre çok daha fazla avantajlara sahiptir. Çizelge 1.7'de bazı atıksu arıtma prosesleri ile kıyaslanması verilmiştir.

Çizelge 1.7. Ultrafiltrasyon membranının bazı atıksu arıtma prosesleri ile kıyaslanması (Arnal ve ark. 2001, AWWA 1996)

Kirlilik Kategorisi	Koagülasyon, Sedimentasyon, Filtrasyon	Kireçle Yumuşatma	Ters Osmoz	Ultrafiltrasyon	Kimyasal Oksidasyon, Dezenfeksiyon
Toplam Koliformlar	İ-M	İ-M	M	M	M
Giradia Lambli	İ	İ	M	M	İ
Virüsler	İ-M	İ-M	M	M	M
Legionella	İ-M	İ-M	M	M	M
Bulanıklık	M	İ	M	M	Z
Organikler:					
UOK	Z	Z-O	O-İ	Z	Z-İ
AOK	Z-İ	Z-O	O-M	Z	Z-İ
Pestisidler	Z-İ	Z-O	O-M	Z	Z-İ
THM	Z	Z	O-İ	Z	Z
THM Belirleyicisi	O-İ	O-İ	İ-M	Z-O	Z
Renk	O-İ	O-İ	İ-M	O	O-M
Demir	O-M	M	İ-M	İ	İ-M
Mangan	O-M	M	İ-M	İ	O-M
Tat ve koku	Z-O	Z-O	-	-	O-M

(Z: Zayıf (0-20% Giderim); O: Orta (20-60% Giderim), İ: İyi (60-90% Giderim); M: Mükemmel (90-100% Giderim); - Yetersiz veri)

1.2.6.3. Nanofiltrasyon Membranları

Nanofiltrasyon membranları, ters osmoz membranları ile kıyaslandığında, nanofiltrasyon membranlarının gözenek boyutları daha büyüktür, bu Na^+ ve Cl^- gibi tek yüklü iyonları membranda daha az tutulurken fakat Ca^{+2} ve SO_4^{-2} gibi çift yüklü iyonların daha çok tutulacağını işaret eder. NF membranları, iki değerlikli tuzlar için %95 oranında, tek değerlikli tuzlar için %40 oranında tutma özelliğine sahiptirler (Anonim 2006). Nanofiltrasyon ve ters osmozun uygulama alanları farklıdır, şöyle ki besleme çözeltilisinde NaCl ' nin konsantrasyonu fazla olduğunda ters osmoz tercih edilirken daha düşük NaCl konsantrasyonlarında, çift yüklü iyonlar ve molekül ağırlığı 500 ile birkaç bin dalton arasında olan mikro çözünen maddeler için ise, nanofiltrasyon tercih edilir. Nanofiltrasyonda su geçirgenliği daha fazla olduğundan ters osmoza göre sermaye maliyeti de daha az olacaktır (Mulder 1996).

Ayrıca NF membranları, çeşitli büyüklüklerdeki organik molekülleri reddederler, bunlar arasında, boyalar, şekerler ve aynı zamanda yüzey sularında doğal oluşan organikler mevcuttur (Anonim 2006). Nanofiltrasyon membranlarında tipik tutunma oranları, NaCl için %60, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ için %98 ve MgSO_4 , glikoz ve sakaroz için ise, %98 oranındadır. NF membranı, su yumuşatma THM giderimi ve doğal organik madde, metallerin ve boyaların tutunması, atıksu arıtımı ve geri kazanımı amacı ile geniş bir

şekilde kullanılırlar. Son zamanlarda, NF prosesleri değerli maddelerin geri kazanımını uygun kılması açısından çevre mühendisliği alanlarında konvensiyonel arıtma metotlarına karşı etkili bir alternatif olarak görülmektedir (Scott 1996).

Nanofiltrasyon membranlarında genellikle ters osmoz dizaynlarında olduğu gibi spiral sargılı membranlar kullanılır. NF için kullanılan membranlar, selüloz asetat ve aromatik poliamid tiptedir. NF'nin düşük basınçlarda çalışması ve bazı inorganik tuzları geçirmesinden dolayı yüksek veya orta organik madde giderimi istenen yerlerde kullanılması arzu edilir. TO membranına göre NF membranının bir avantajı yüksek geri kazanımlarda çalışmasıdır, bundan dolayı, düşük konsantrat akışından dolayı toplam su kullanımını azaltmasıdır. NF, methanol gibi düşük moleküler ağırlığı olan organiklere karşı etkili değildir. NF membranının bazı uygulamaları, besleme suyunda kısmi yumuşama, asit akımlarından veya sudan kirliliklerin giderimi ve ters osmoz veya diğer yüksek saflaştırma sistemleri için ön arıttır (Anonim 2006).

Genel olarak NF'nin ana iki farklı özelliği vardır:

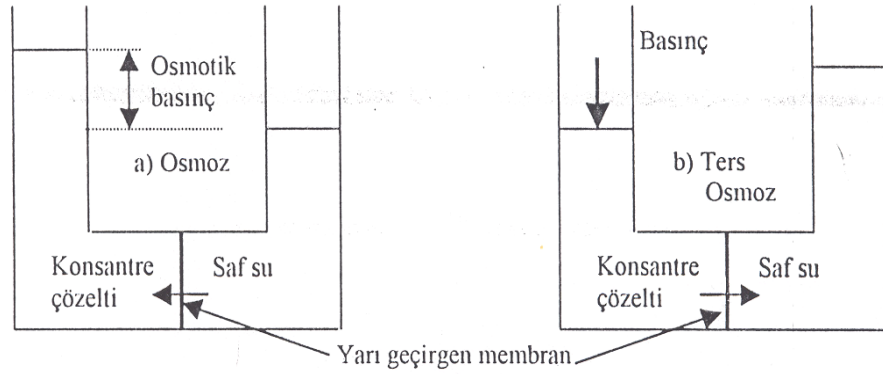
- Membranın gözenek boyutu, yaklaşık 300-500 g/mol moleküler ağırlığına tekabül eder. Bundan dolayı, yüksek moleküler ağırlığa sahip bileşiklerden, bu moleküler ağırlığa sahip bileşiklerin ayrışmasını sağlarlar (Koen Timmer 2001).
- NF membranları, yüklü yüzeye sahiptir. Yük etkileşimi dominant bir rol oynar. Bu etki farklı değerlerdeki iyonların ayrışması için kullanılabilir.

Bu özellikleri ile en önemli uygulama alanları şu şekilde tanımlanabilir;

- Tek değerlikli iyonların atıksudan giderimi,
- Farklı değerlere sahip iyonların arasındaki ayırma,
- Düşük ve yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerin ayrımı (Koen Timmer 2001).

1.2.6.4. Ters Osmoz Membranları

Şekil 1.10' da gösterilen osmoz olayı; suyun yarı geçirgen bir membran ile ayrılması sonucu meydana gelir. Farklı konsantrasyonlardaki (veya saf çözücü ve çözelti) iki çözelti yarı geçirgen membran ile ayrıldığı zaman, osmotik basınç yükselir. Örneğin; biri çözücü için geçirgen olmasına rağmen çözeltiye karşı geçirgen olmayabilir. Su osmotik basınç ile osmotik denge sağlanana kadar, saf su tarafından konsantre çözelti kısmına doğru akar. Konsantre çözelti kısmına basınç uygulanması durumunda ise su, konsantre çözelti tarafından saf su tarafına doğru geçmektedir. Bu olay yani suyun daha fazla konsantre olan çözeltden, yüksek basınç ile seyreltilmiş az konsantre çözeltiliye doğru akması "Ters Osmoz" olarak adlandırılır (Mulder 1996).



Şekil 1.10. Osmoz ve ters osmoz oluşumu

Ters osmoz tipik olarak çözünmemiş tuzların ve çözeltilerden diğer iyonik çözünenlerin ayrışması için kullanılır. Ters osmoz 0,0001-0,001 μm (1-10 A^0) arasındaki partiküllerin tutulmasında ekonomik olmaktadır (Scott 1995). Ters osmoz düşük molekül ağırlıklı çözünmüş maddelerin, çözelti içinden alınması prosesidir. Ters osmoz sistemi, ilk ticarileşen ilk çapraz akış membran ayrışma sistemidir. Yüksek basınçlı ve düşük basınçlı ters osmoz prosesleri ile inorganik bileşiklerin yüksek oranda reddedilmesi (%99 - %99,9) ve düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Organik bileşiklerin uzaklaştırılması daha çok polimer yapısındaki membranın yapısı ve türü ile membran ile çözünen madde arasındaki etkileşime bağlıdır (Winston Ho ve Sirkar 1992, Anonim 1997).

Ters osmoz, organik bileşiklerin çoğunu ve iyonların da %99'unu giderir. TO membranlarının seçimi, su şartlarına ve gereksinimlerine bağlıdır. Bu proses; virüslere ve bakterilere karşı %99,9 giderim sağlamaktadır.

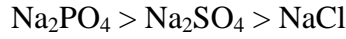
TO'da, ayrışmanın mekanizması prosese bağlı olup, boyutuna, şekline, iyonik yüküne ve membranın kendisi ile etkileşimlerine odaklıdır. Bu ayrışma prensibi, çözelti difüzyon modeli olarak adlandırılır ve çözeltinin ve çözücünün yok edilmesi ve difüzyonu ile bağdaştırılır. Süzüntüler ile membran polimerler arasındaki moleküler sürtünmeyi yenmek adına, difüzyon esnasında yüksek basınçlar uygulanır (Scott 1996). Normal TO prosesi 15'den 75 bar'a kadardır. Yüksek tuz konsantrasyonunun bazı uygulamalarında ve bundan dolayı 150 bara kadar yüksek basınç uygulanır. Beklenen akışlar ise, 0,05 – 1,4 l/m². saat. bar arasındadır (Dvarionienė 2003). Ters osmoz membranında kirliliği minimum düzeyde tutmak amacı ile ön arıtma işlemi gerekmektedir. Çizelge 1.8' de ters osmoz sistemlerinde sıklıkla karşılaşılan kirlleticiler için ön arıtma metodları verilmiştir.

Çizelge 1.8. Ters osmoz sistemlerinde sıklıkla karşılaşılan kirlleticiler için ön işlem metodları (Winston Ho ve Sirkar 2001)

KİRLLETİCİ TÜRÜ	ÖN ARITMA YÖNTEMLERİ
Askıda kalan maddeler	Hidrosiklon kullanımı
Kolloidler	Filtrasyonu takiben koagülasyon/pıhtılaştırma işleminin kullanımı, Ultrafiltrasyon
Kabuk bağlayıcı tuzlar	Asitlendirme, kireç ve kireç soda kullanımı ile su yumuşatılması
Metal oksitler	Asit ile temizleme
Biyolojik kirleticiler	Klorlama, ozonlama, konsantre sodyumbisülfid kullanımı
Organik kirleticiler	Filtrasyonu takiben koagülasyon, aktif karbon, kimyasal oksidasyon, UF ve MF

Ters osmoz membranlarından, çözünen madde ve su geçişinde termodinamik sürücü kuvvetler söz konusudur. Bunlar membran boyunca kimyasal potansiyel derecesidir. $-\Delta\mu_s$ (çözünen maddenin kimyasal potansiyel derecesi) ve $-\Delta\mu_w$ (suyun kimyasal potansiyel derecesi). Bu kuvvetler genellikle ölçülebilir nicelikler olmadığından ters osmoz için yürütücü kuvvetler genellikle konsantrasyon farkı (kimyasal aktivite) ve membran üzerine uygulanan basınçtır. Membran polimeri karışık

yüklü gruplar içerdiğinde (sülfonik asit, karboksilik asit gibi...) membranlar gözenekli bile olsa, yüksek miktarda tuz ayrımı elde edilir. Örneğin; membranlar negatif yüklü olsa bile giderme verimine göre şu şekilde sıralanırlar (Winston Ho ve Sirkar 2001)



TO proseslerinde geri dönüş oranı ve akı değeri; konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve pH değişkenlerine bağlıdır. Membrandan geçen suyun (çözücünün) akısı,

$$J = L_p * (\Delta p - \Delta \pi) \quad (1.9)$$

J : Membrandan geçen su akısı

L_p : Membran geçirgenliği

Δp : Basınç farkı

$\Delta \pi$: Osmotik basınç farkı

olarak ifade edilebilir.

Tuz reddetme kapasitesi yüksek olan membranlar için çöken maddelerin üzerine basıncın etkisi çok küçüktür ve genellikle ihmal edilir. Tutma oranı $R < 1$ olan membranlarda bir refleksiyon katsayısı transfer eşitliklerine dâhil edilmektedir. Bu katsayı $\sigma = -L_{\pi p}/L_p$ şeklinde ifade edilir. L_p membranların hidrolik geçirgenliği, $L_{\pi p}$ ise coupling katsayısıdır. Membranın su veya çözücü geçirimsizlik katsayısı olan L_p , membranın yapısına ve diğer bazı parametrelere bağlıdır. RO için bu değer 3×10^{-3} - 6×10^{-5} $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{saat} \cdot \text{bar}$ arasında değişmektedir (Scott 1995, Winston Ho ve Sirkar 2001).

Geri dönüşüm katsayısı (refleksiyon katsayısı) verilen bir osmotik basınç farkı için hacimsel akının sıfır olduğu andaki basınç farkının ölçümü ile hesaplanır.

$$\sigma = \frac{\Delta p}{\Delta \pi} \quad (1.10)$$

σ nın büyüklüğü ≤ 1 ve genellikle pozitifdir. $\sigma = 1$ olduğunda membran çöken maddeleri tamamen karşı tarafa geçirmez. Böylece verilen bir membran materyalinin

tuz geri çevirim sınırı σ ya eşittir (Winston Ho ve Sirkar 2001). Basınç sürücülü ayırma prosesleri ve membran karakteristikleri Çizelge 1.9' da verilmiştir.

Çizelge 1.9. Membran proseslerin özellikleri (Scott 1995)

Membran Proses	Membran Tipi	Uygulanan Basınç Türü	Uygulamalar	Membran Kalınlığı
Mikrofiltrasyon	Simetrik ve asimetrik, mikroporoz	Hidrostatik basınç (< 2 bar)	Partikül ayırımı, steril filtrasyonu	10-150 μm
Ultrafiltrasyon	Asimetrik mikroporoz	Hidrostatik basınç (1-8 bar)	Makro moleküllerin ayırımı	0,1-1 μm
Nanofiltrasyon	Asimetrik	Hidrostatik basınç (10-30 bar)	Küçük organik bileşiklerin ve seçilmiş tuzların ayırımı	0,1-1 μm
Ters Osmoz	Asimetrik, kompozit	Hidrostatik Basınç (10-100 bar)	Küçük moleküler ağırlıklı çözülmüş maddelerin ayırımı	0,1-1 μm

1.2.7. Konsantrasyon Polarizasyonu ve Membran Kirlenmesi

1.2.7.1. Konsantrasyon Polarizasyonu

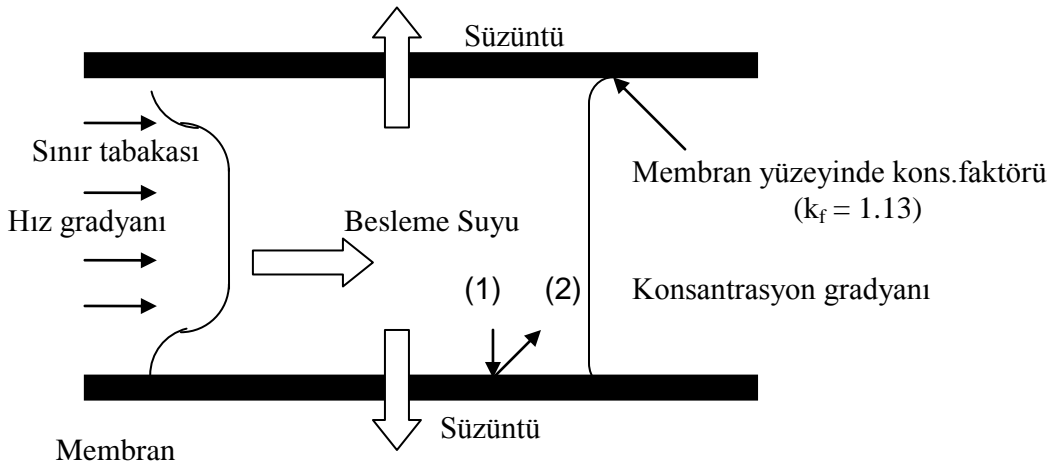
Konsantrasyon polarizasyonu, çöken maddenin konsantrasyonunun besleme çözeltisindeki konsantrasyondan daha büyük olduğu membran yüzeyinde çözünen maddelerin birikmesini açıklamak için kullanılan bir ifadedir. Böyle bir durumda, su membrandan geçerken membran yüzeyindeki çözünen maddelerin akışı besleme çözeltisine geri dönen çözünen maddelerin akışından çok daha büyük olur ve böylece membran yüzeyindeki çözünen maddelerin konsantrasyonunda bir artış meydana gelmektedir (Winston Ho ve Sirkar 2001, Mulder 1996, Baker 2002). Konsantrasyon polarizasyonunun membran üzerine mümkün olabilecek negatif etkileri;

1. Membran yüzeyindeki osmotik basıncın artması nedeniyle su kısmında azalma meydana gelir,
2. Çözünen maddelerin akışında bir artış meydana gelir,

3. Çözünen maddelerin çökmesi, eğer yüzeydeki konsantrasyon onun çözünürlük sınırını aşarsa membran gözeneklerinde tıkanmalara neden olabilir ve bunun da sonucu olarak suyun akışı azalır,
4. Membranın ayırma özelliklerinde bir değişiklik meydana gelir,
5. Kirlenme meydana gelir.

Konsantrasyon polarizasyonunun negatif etkileri membran yüzeyindeki çözelti ile besleme çözeltisinin iyi bir şekilde karıştırılması ile azaltılabilir. Karıştırma işlemini arttırmak için membran modüllerinin modifiye edilmesi, besleme kanalındaki türbülans akış yükselticilerin dahil edilmesi, aksiyal yöndeki hızı arttırmak için besleme akışının artırılması ve türbülans akışın yükseltilmesi ile yapılabilmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu, membran duvarlarındaki konsantrasyonunun belirlenmesinin zor olması nedeniyle membran sistemlerinin örnek alınmasını zorlaştırmaktadır. Çok yüksek akış hızında yeterince karışma meydana gelir ve böyle bir durumda membran duvarlarındaki konsantrasyonunun besleme çözeltisinin konsantrasyonuna eşit olduğu düşünülmektedir. Düşük akış hızında ise, bu varsayım hatalı olmaktadır. Membran duvarlarındaki konsantrasyonu net olarak hesaplamak için Navier-Stokes difüzyon aktarım (convection) eşitliği çözümlenmelidir (Winston Ho ve Sirkar 2001, Mulder 1996, Baker 2002).

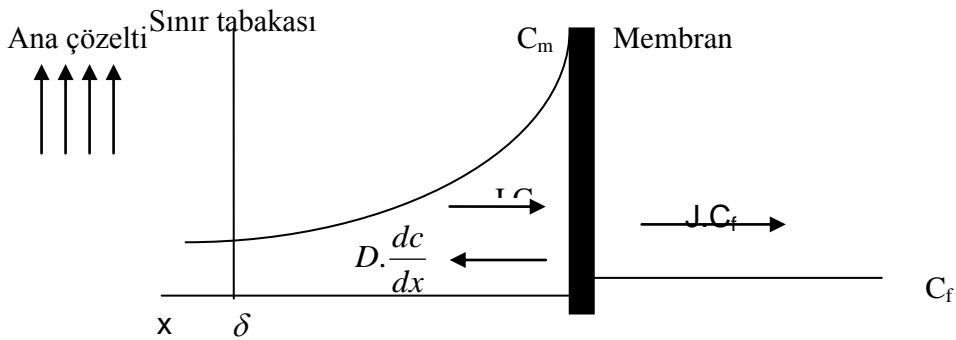
Membran proseslerinin verimi, sadece membran özelliklerine değil membran yüzeyindeki akım şartlarına da bağlıdır. Membranda tutulan maddeler, membran yüzeyindeki konsantrasyonu artırır ve bir süre sonra geri difüze olmaya başlarlar (Şekil 1.11).



- 1) Tuzlar konveksiyon ile membrana doğru taşınır.
- 2) Tuzlar difüzyon ile membrandan uzaklaştırılır.

Şekil 1.11. Membran yüzeyinde sınır tabakası oluşumu (Scott 1995)

Şekil 1.12' de görüldüğü gibi; membrandan δ kadar mesafede; konsantrasyonu C_b olan, tam karışımli akım mevcuttur. Bununla beraber membrana doğru yaklaştıkça, sınır tabakası oluşmaya başlar. Bu sınır tabakası içinde konsantrasyon tam karışımli aktığı C_b konsantrasyon değerinden, maksimum C_m konsantrasyon değerine çıkar. Bu tabaka içindeki akışkanın yükü $J.C$ ile belirtilir. Çözelti içindeki maddelerin hepsi yüzeyde tutulamaz ve bu durumda membrandan geçen akışkanın yükü $J.C_p$ ile belirtilir.



Şekil 1.12. Membran yüzeyinde konsantrasyon profili (Mulder 1996, Sablani ve akr. 2001)

Membran yüzeyinde meydana gelen birikme, geriye doğru difüzyon akımının oluşmasını sağlar. Kararlı durumda, membrandaki kütle denklemi,

$$J.C + D \frac{dC}{dX} = J.C_p \quad (1.11)$$

ile belirtilir (Koyuncu 2001).

$$\begin{aligned} x = 0 \dots \dots \dots C &= C_m \\ x = \delta \dots \dots \dots C &= C_b \end{aligned} \quad (1.12)$$

Sınır şartlarında aşağıdaki gibi integre edilirse;

$$J(C_p - C) = D \frac{dC}{dx} \quad (1.13)$$

$$\int_0^\delta J \cdot dx = D \int_{C_b}^{C_m} \frac{dC}{C_p - C} \quad (1.14)$$

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = e^{\frac{J\delta}{D}} \quad (1.15)$$

bağıntısı elde edilir. Burada difüzyon katsayısı (D) ile sınır tabakası kalınlığı δ arasındaki oran kütle transfer katsayısı (k) olarak belirlenir.

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (1.16)$$

Geri dönüş oranı (R);

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (1.17)$$

şeklinde ifade edilir $\frac{C_m}{C_b}$ eşitliği olarak tekrar düzenlenirse,

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R + (1-R)\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (1.18)$$

Bağıntısı elde edilir. C_m ve C_b sırasıyla; membran yüzeyinin ve besleme çözeltisinin konsantrasyonlarıdır. $\frac{C_m}{C_b}$ konsantrasyon polarizasyon modülü olarak tanımlanmaktadır. Bu oran, artan akı ile artar. Bu sırada; geri dönüş oranı artar ve kütle transfer katsayısı azalır. Konsantrasyon polarizasyonunun en çok yaşandığı membran ultrafiltrasyon membranlarıdır. Bunun nedeni de, makromoleküllerin düşük difüzyon hızı ve yüksek akı oranlarından kaynaklanmaktadır. Membran yüzeyinde jel tabakası oluşur.

Konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak için en iyi yol membran yatay hızının artırılmasıdır (Koyuncu 2001, AWWA 1996).

1.2.7.2. Membran Kirlenmesi

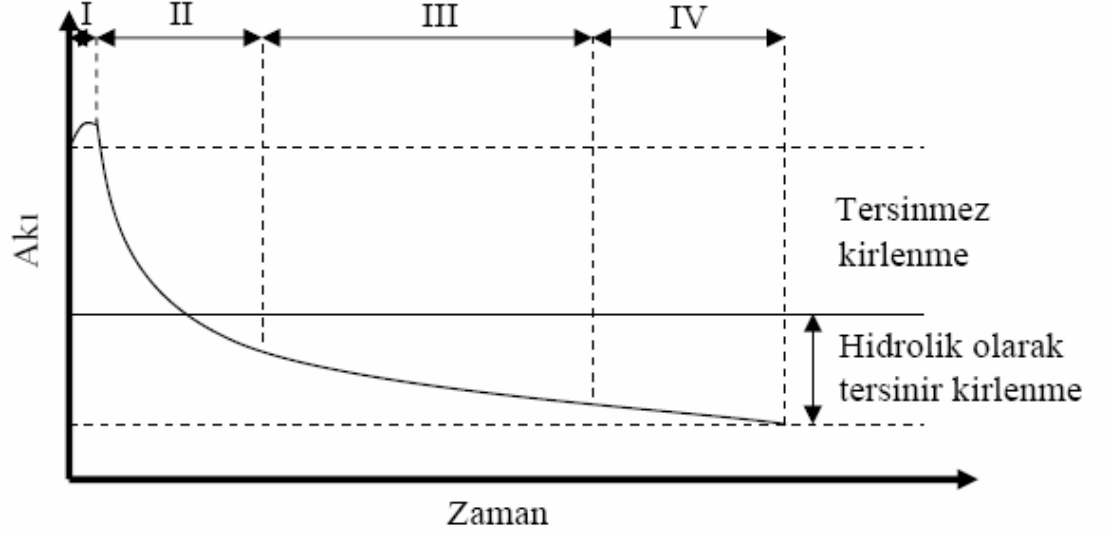
Membran proseslerin kullanılması klasik katı sıvı ayırma sistemlerindeki ayırma verimlerinin ötesinde sonuçlar vermektedir. Ancak tüm proseslerde olduğu gibi membran proseslerde de istenmeyen bazı durumlar vardır. Özellikle membran kirlenmesi ve beraberinde getirdiği akı azalması önemli bir sorundur. 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 (Aydiner 2006).

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 (Aydiner 2006).

Membran proseslerde kalıcı kirlenme, maliyet ve işletme zorlukları açısından, proseslerin teknolojik uygulanabilirlikleri noktasında tercih sebebinin 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.

Şekil 1.13’den görüleceği üzere, akı azalması dört kademe meydana gelmektedir. 1. kademe, 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 kademe hızlı bir akı azalması gözlenir. 2. kademe ortaya çıkan akı azalması, membranın geri yıkanması veya kimyasal temizleyiciler yardımıyla giderilebilir. Bu duruma “*tersinir kirlenme (kolmataj)*” adı verilmektedir. 3. kademe 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 (Aydiner 2006).



Şekil 1.13. Akı azalmasının şematik gösterimi (Aydiner 2006)

1.2.8. Membran Temizlenmesi

Membranların temizlenmesi işlemi, fiziksel temizleme yöntemleri ve kimyasal temizleme maddeleri kullanılarak yapılmaktadır. Fiziksel temizleme işleminde, kirliliklerin giderilmesi için şu metotlar kullanılmaktadır: Ters yıkama ve düz yıkama yapmak, titreşim ve ses dalgası oluşturmaktır. Ayrıca süzüntü akımı kullanılarak yapılan ters yıkama ile de fiziksel temizleme işlemi yapılabilmektedir (Chen ve ark 2003).

Membranların kimyasal maddeler ile temizlenmesi, temizleyici maddelerin membran kirleticilerine ve membran uygunluğuna bağlılık gösterir. Bu nedenle kirliliğin bileşiminin bilinmesi büyük önem taşır. Anorganik kirliliklerin giderilmesi için asidik ürünlerle yıkanması tavsiye edilmektedir. Organik kirlilik tabakaları için, ise bazik yıkayıcılar daha uygundur. Mikroorganizmalar ile kirlenme durumunda, dezenfektanlar kullanılmalıdır.

Endüstride genellikle membranların temizlenmesi, akıda belirli bir oranda azalma meydana geldiğinde yapılmaktadır. Membranlarda en fazla izin verilebilen akı kaybı

miktarı %10-30'dur. Prosesin kirlenme durumuna bağlı olarak örneğin haftada bir kez uygun bir temizleme işleminde yapılabilir. Çizelge 1.10'da farklı maddelerin membran yüzeyi temizleme verimliliği verilmiştir.

Çizelge 1.10. Farklı maddelerin membran yüzeyi temizleme verimliliği (Öztürk 2007)

Kimyasal madde	Çözücü Maddeyi Geri Kazanma (%)	Direnç Bertarafı (%)
HCl	18	21
HNO ₃	25	27
H ₃ PO ₄	44	46
Sülfamik asit	45	49
Sitrik Asit	62	65
NH ₄ OH	51	55
NH ₄ Cl	60	63
KOH	71	67
NaOH	72	76
Yekta	74	79
Goli	79	81
SDS+NaOH	65	69
EDTA+NaOH	82	86
EDTA+SDS+NaOH	100	100
EDTA+SDS+KOH	100	100

1.3. Membran Teknolojilerinin Farklı Atıksulardaki Uygulamaları

Literatürde, membran sistemleri ile elektro kaplama endüstrisi atıksuları, sızıntı suyu, tekstil endüstrisi atıksuları, süt endüstrisi ve peynir altı atıksuları, deri endüstrisi atıksuları, ilaç endüstrisi atıksuları ve içme suları üzerinde yapılmış bir çok çalışma mevcuttur. Çizelge 1.11’de; genel olarak membran sistemlerinin çeşitli endüstrilerdeki uygulamaları verilmiştir.

Çizelge 1.11. Membran prosesinin çeşitli endüstrilere uygulanması (Mulder 1996)

Endüstri	Membran proses
İçme Suyu	NF, UF, TO
Saf su	TO, ED, EDI
Atıksu Arıtımı	
Direk(fiziksel)	MF, NF, TO, ED
MBR	MF, UF
Gıda Endüstrisi	
Süt	UF, TO, ED
Et	UF, TO
Meyve ve sebzeler	TO
Tahıl fabrikaları	UF
Şeker	UF, TO, ED, MF, NF
İçecekler	
Meyve suları	MF, UF, TO
Şarap ve bira	MF, UF, TO, PV
Çay Fabrikaları	MF, UF, NF
Biyoteknoloji	
Enzim temizliği	UF
Et suyu fermantasyonunun konsantrasyonu	MF
Hasatlama	MF, UF
Membran teknolojisi	UF
Deniz biyoteknolojisi	MF, UF
Tıp	
Hemodiyaliz	TO, UF
Kimya Endüstrisi	
Gaz ayrışması	
Hidrojen geri dönüşüm	GS
CO ₂ ayrışması	GS
<u>Buhar-sıvı ayrışması</u>	
Ethanol dehidratasyonu	PV
Klor-alkali proses	Membran elektroliz
Enerji	
Yakıt	Proton değişim membran

(MF: Mikrofiltrasyon, UF: Ultrafiltrasyon, NF: Nanofiltrasyon, TO: Ters Osmoz, ED: Elektrodializ, EDI: Elektrodeiyonizasyon, GS: Gas Separation, PV: Pervaporasyon)

Kaya (2007) tarafından yapılan çalışmada, sıvı bulaşık deterjan üretiminde kullanılan maddelerin CIP işlemi sonrasında farklı oranlarda da (5 ve 20 kat) seyreltilmesi durumunda, atıksuda bulunan maddelerin nanofiltrasyon membranında gösterdiği değişiklikler araştırılmıştır. Çalışmanın sonunda; 5, 10 ve 20 kat seyrelme oranları ile yapılan deneylerde en fazla geri kazanımın sağlandığı basınçta elde edilen süzüntüler farklı bir nanofiltrasyon membranından geçirilmiş ve daha iyi kalitede süzüntüler elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda, yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde içeren CIP atıksuyunun nanofiltrasyon membranında ciddi kirlenmelere neden olmadığı görülmüş ve iki adımlı nanofiltrasyon prosesi ile yüzey aktif madde geri kazanımının mümkün olduğu ortaya konulmuştur.

Qin ve arkadaşları (2002)'de yaptıkları çalışmada, ters osmoz yöntemiyle metal kaplama durulama suyunun, alkali durulama suyu olarak yeniden kullanılabilirliğini ortaya koymuşlardır. Alkali, asit ve nikel kaplama sularının kombinasyonları için iletkenlik, nikel, nitrat ve TOC değerinin %90 oranlarında giderimi sağlanabilmiştir. Ters osmozdan önce ön arıtım amacı ile UF uygulandığında ise, TO membranlarına gelen kirlilik yükünün azaldığı ve su akışının %30-50 oranında arttığı belirtilmiştir.

Fersi ve arkadaşları (2005)'de tekstil atıksularının içindeki KOİ, renk, toplam çözünmüş tuzlar, iletkenlik ve bulanıklık parametrelerini baz alarak MF, UF, NF membranları ile farklı arıtma uygulamaları denemişlerdir. MF'nun tekstil atıksularının ön arıtımı için uygun bir metot olduğu görülmüştür. Sadece UF ve MF+UF uygulamaları yapıldığında ise, MF+UF uygulaması ile tuzluluk, renk, bulanıklık gibi parametrelerde daha iyi verimler elde edildiği ortaya konmuştur. Biyolojik arıtma yapılmış tekstil atıksularına direk NF uygulanmasında özellikle tuz gideriminde çok iyi sonuçlar verdiği açıklanmıştır. KOİ'nin azalmasına bağlı olarak renk, bulanıklık ve toplam çözünmüş tuzların %90'dan fazla giderimi sağlanmıştır. Çalışma sonunda, NF membranları tekstil atıksularının, tekrar kullanımı için uygun görülmüştür.

Rodriquez-Pastör ve arkadaşlarının (2001) yaptıkları çalışmada ise, ters osmozla borun uzaklaştırılması üzerine yalnızca pH'nin etkisini incelemek amacıyla, suların içme suyu olarak kullanılabilmesi için borun yeterince uzaklaştırılabildiği pH aralığını belirlemek istemişler ve sonuç olarak pH aralığını 8-10 olarak bulmuşlardır. Bu pH

bölgesinde (özellikle 9,5-10 arası) reddedilen bor oranının %100'e yaklaştığını görmüşlerdir. Bu durumun nedenini ise, pH 9,5-10 arasında borik asitin, daha büyük tanecik boyutuna sahip borat yapısına dönüşerek membranda daha kolay tutunmasına hem de meydana gelen negatif yüklü borat anyonunun membranın negatif yüklü fonksiyonel grupları tarafından elektrostatik olarak itilmesine bağlamışlardır.

Quin ve arkadaşları (2005) balık üreten tesisin atıksuyunun geri kazanımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Balık üretme havuzlarında deniz suyu ve tatlı su karışımı kullanılmaktadır. Balık havuzlarından kaynaklanan atıksu, Hawaii'deki deşarj standartlarına uymadığından ters osmoz kullanılarak arıtılmış su havuzlarına verildiği belirtilmiştir. Ters osmoz sistemi, rüzgar enerjisi ile çalıştırılmıştır. Sistem rüzgar enerjisi ile çalıştırıldığından, düşük basınçta çalışan yeraltı suyu membranı kullanılmıştır. Havuzdan oluşan atıksuyun rüzgar hızına bağlı olarak %70-84'ü geri kazanılmıştır. Membran geri kazanım oranının ortalama %39,2- 57,5 olarak sistemin çalıştırıldığı ve azot giderim veriminin ise, %90-97 olduğu bildirilmiştir.

Van Voorthuizen ve arkadaşları (2005) yılındaki çalışmasında ters osmoz teknolojisini kullanarak evsel kaynaklı ve yıkama işlemlerinden oluşan atıksudan nütrient giderimi incelemişlerdir. Çalışmada, ters osmoz ünitesi öncesinde anaerobik arıtım ünitesi kullanılmıştır. Anaerobik arıtma çıkış suyunda amonyum ve fosfat gibi bazı temel nütrientlerin kaldığı görülmüştür. Ters osmoz ile amonyum giderim verimi %80-90, fosfat giderim verimi %90 ve üzeri olarak belirlenmiştir. Kullanma suyu yönetmeliği ile sonuçlar karşılaştırıldığında fosfat giderim veriminin yeterli olduğu görülmüştür. Ancak amonyum giderimi suyun bu amaçla kullanımı için yeterli olmamaktadır.

Trebouet ve ark. (2001), sızıntı suyu atıksularının arıtımında, kolloidal ve askıda madde, çözünmüş organik ve inorganik maddelerin giderimi amacı ile bazı ön arıtım metotları (farklı pH değerlerinde (4-10) $FeCl_3$ ile koagülasyon ve ön filtreleme (10 μ m) denemişler ancak ardından da 2 farklı organik yapıda nanofiltrasyon membranı kullanmışlardır. Ancak, kullanılan ön arıtım metotlarının, membran giderim verimi ve membran akısı açısından performansı arttırmadığı görülmüş ve sızıntı atıksuları direk

olarak nanofiltrasyon membranından geçirilmiştir. Burada da, %70-80 oranında KOİ giderimi elde edilmiş ve bu değerlerin deşarj kriterleri aralığında olduğu saptanmıştır.

Kimya endüstrisi atık suyundan organik maddelerin arıtımı üzerine yapılan çalışmada; sülfat, amonyum ve siyanür arıtımı yapılarak, tekrar proseste kullanımı amaçlanmıştır (Bodalo-Santoyo ve ark. 2002). Çalışmada, sentetik atıksu numunesi kullanılmıştır. Dört farklı membran ile yapılan çalışmada sülfat giderim verimi %96-99,4, amonyum giderim verimi %72,3-83,9 ve siyanür giderim verimi %16,5 olarak belirlenmiştir. Amonyum ve siyanür giderim verimi besleme suyu pH'ına bağılı olarak değışim göstermiştir. Ancak, çıkış suyunda istenen sülfat konsantrasyonu elde edilirken, siyanür ve amonyum konsantrasyonları hedeflenen değerden yüksek çıkmış ve ilâve arıtma sistemlerinin gerektiğı sonucuna varılmıştır.

Yoon ve arkadaşları (2007), endokrin sistemini bozan kimyasallar, ilaçlar ve kişisel bakım ürünlerinden (EDC/PPCPs) oluşan 27 bileşimin içme suyu kaynaklarından dead-end stirred-hücre filtrasyon sisteminde nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları ile uzaklaştırılmasını amaçlamışlardır. Nanofiltrasyon membranındaki EDC/PPCPs gideriminin ultrafiltrasyon mebranına göre daha büyük olduğu görülmüştür. 27 bileşikten 5 tanesinin %100, 2 tanesinin %40 ve diğerlerinin ise %75'den daha fazla oranda geri kazanılabildiğı bildirilmiştir.

Paraskeva ve arkadaşları (2007) zeytinyağı endüstrisi atıksularında UF/NF ve UF/TO membranlarından oluşan arıtma kombinasyonlarını denemişlerdir. Başlangıç hacminin %75-80 oranında geri kazanıldığı ve elde edilen bu suyun sulama suyu olarak ya da ulusal veya Avrupa standartlarında aquatik sistemlere deşarj edilerek değerlendirilebileceğini ortaya koymuşlardır. UF membranı ile yağların ve katıların, NF membranı ile de fenolün büyük oranda giderileceğini belirtmişlerdir. UF/TO kombinasyonunun, UF/NF kombinasyonuna göre daha etkili olduğu görülmüştür.

Chai ve arkadaşları ise (1999)'da, KOİ değeri yaklaşık 10.000 mg/L olan soya çökeleği atıksuları üzerinde önce MF ve UF membranını daha sonra da NF membranını denemişlerdir. 0.22 µm gözenek çapına sahip MF ve 1 kDa MWCO değerine sahip UF membranlarında KOİ giderime veriminin (%13-%35,6) yetersiz olduğunu ve bu nedenle

de daha iyi KOİ giderim verimi (%85,5) sağlayan NF membranının kullanıldığını belirtmişlerdir. Atıksuyun deşarj kriterine kadar arıtıldığı ve elde edilen besleme konsantrasyonunun da 1,5 kat arttığı bildirilmiştir.

Wang ve arkadaşları (2007), NTR 7450, DK ve DL olmak üzere 3 farklı nanofiltrasyon membranı ile Cu ve Cr içeren elektro kaplama atıksularının arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Çalışmada, basınç, sıcaklık ve besleme suyu pH değerinin membran performansı üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Aynı şartlar altında, DK ve DL membranının akı değerinin, NTR 7450 membranına göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, DK ve DL membranları için, Cr giderim verimi %96,6 ve %94,7 iken Cu giderim verimi %90 ve %82,8 olarak elde edilmiştir. NTR 745 membranında ise, Cr ve Cu giderim verim değerlerinin %70'in altında olduğu tespit edilmiştir. Cr ve Cu giderim verimlerinin, besleme suyunda pH >7 olduğu durumda pH<7'ye göre daha yüksek olduğu sonucu elde edilmiştir.

1.4. Membran Teknolojilerinin Deri Atıksularındaki Uygulamaları

Tabaklama işlemlerinde kromun zayıf bağlanması nedeniyle yaklaşık yılda 160.000 ton krom tuzu atıksuya karışmakta ve deşarj edilmektedir. Dünya çapında yıllık tabaklamada kullanılan krom miktarı 400.000 tondur. Kromun büyük miktarda deşarjı ekolojik problemlere neden olmaktadır. Kromun ekonomik açıdan kaybı da yıllık 100 milyon doları bulmaktadır (Sundar ve ark. 2002).

Hafez ve El-Manharawy (2004), deri endüstrisi atıksuyundan krom gideriminde iki basamaklı ters osmoz sistemi kullanmışlardır. Kimyasal arıtmadan çıkan kromlu suda, krom geri kazanımı için direkt ters osmoz sistemine verildiği belirtilmiştir. Birinci safhadan çıkan konsantre su, ikinci safhaya besleme suyu olarak verilerek, sistemde krom geri kazanım oranı %55 olarak elde edilmiştir. Her iki safhadan geri kazanılan üretim suyu, ters osmoz membranları ile arıtılmış ve ters osmoz sisteminde krom giderme veriminin %99,5 olduğu saptanmıştır.

Taleb Ahmed ve ark. (2004), deri endüstrisi atıksularının organik nanofiltrasyon membranı ile arıtımını araştırmışlardır. Deri üretim tesislerinden oluşan atıkların tekrar

kullanımı için çalışmışlardır. Krom iyonları ile birlikte kireçleme ve tabaklama banyolarından boşaltılan atıksular incelenmiştir. Sentetik çözeltilerle yapılan denemelerde; başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak yaklaşık olarak %94-99 oranında giderim verimi sağlanmıştır. Sentetik çözeltiler göstermiştir ki; krom III'ün tutunmasına, uygulanan basınç ve konsantrasyon etkili değildir, pH, ise etkilidir. Tabaklama banyolarından oluşan atıksularda, kromdaki giderim asit ortamında %60 oranında olurken, bazik ortamda %30 oranında olduğunu belirtmişlerdir. Membran gözeneklerinin yarıçap hesaplamaları ve deneysel çalışmalar sonucunda krom iyonlarının teorik olarak tutunması Nakao et al. modeli temelinde geliştirilmiş Nernst Planck denklemi ile karşılaştırılmıştır ve bu modele uygun olduğu tespit edilmiştir

Drioli ve Romano (2001), tabaklama havuzundan gelen krom atıksularının, bir konsantrasyon tekniği olarak ön-iyileştirme amaçlı mikrofiltrasyon (MF)/ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyondan (NF) oluşan iki fazlı bir prosesten geçirilerek geri kazanılabileceğini veya konsantre edilebileceğini ortaya koymuşlardır. Kimyasal çökeltme ile yapılan konvensiyonel geri kazanımdan oluşan ürünlere göre, organik içerik oranının az olmasından dolayı NF ile konsantre edilmiş krom çözeltilerinin daha yüksek kalitede olduğu ve eğer gerekirse konsantre krom çözeltilisinin geleneksel tekniklerle daha da geri kazanılabileceğini belirtmişlerdir. İçerdiği yoğun klorür konsantrasyonu ile nanofiltrasyon ünitesinden çıkan permeatın, bir kapalı döngü ile pikle safhasında kullanılabileceği de ifade edilmiştir.

Hafez ve ark. (2002) yaptığı çalışmada; 2 adet küçük ölçekli tabakhaneden gelen krom atıksularını toplamışlardır. Bu atıksuyun içeriğinde NaCl konsantrasyonu 40.000-50.000 mg/L civarında iken krom konsantrasyonu ise 1300-2500 mg Cr⁺⁶/L aralığında bulunmuştur. Kromun giderilebilmesi için yapılan bu çalışmada, 7-16 bar basınçta çalışan pilot ölçekli ters osmoz membranı denemişlerdir. Ayrıca, hazırlanan sentetik numunelerde ise, farklı tuz konsantrasyonlarının kromun giderilmesinde ve geri dönüşümünde nasıl bir etkisi olduğunu araştırmışlar ve iki farklı sentetik numune hazırlanmıştır. İlk numunede, Cr miktarı arttıkça membranın giderme kapasitesinin, ikinci numunede ise, kromlu sudaki tuz miktarının artması ile suyun geri kazanım oranının düştüğünü ortaya koymuşlardır.

C. Fabiani ve ark. (1996), yine kimyasalların kullanımı ve maliyetin azaltılmasını sağlamak amacı ile kromlu atıksu çözeltilerinin kireç ya da NaOH ile çöktürülmesi ve filtrepresden geçirilerek kromhidroksit keki oluşmasını sağlamışlardır. Mikrofiltrasyon (seramik membran) ve ultrafiltrasyon ilavesi ile %28'lik bir krom geri kazanımı sağlamışlardır.

Cassano ve ark. (1996) tarafından; membran prosesi, çökelme ve bozulmaya dayanan konvansiyonel geri kazanım prosesi ile birleştirilmiştir. Çökelme ile elde edilen krom lipotik bileşikler, metaller ve diğer kirliliklerin etkisi ile zayıf kalitededir. Kromun kalitesini arttırmak için UF ve NF işlemleri sisteme ilave edilmiştir. Elde edilen krom, deri üretiminde test edilerek kullanılabilirliği belirlenmiştir. Bu sistem ile çevresel etkilerin azaltılması ve uygulanabilirliğinin kolaylaştırılması sağlanmıştır. Çamurun kolay geri kazanımı ve uzaklaştırma maliyetinin azaltılabilmesi de çalışma neticesinde elde edilmiştir.

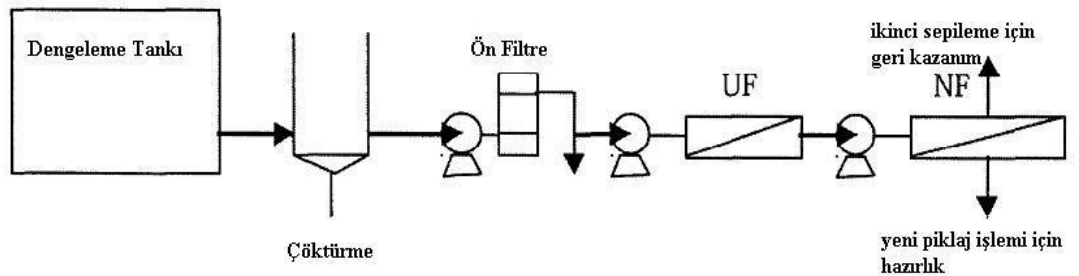
Scholz ve ark. (2003), deri endüstrisi atıksularından krom ve diğer kimyasalların geri kazanımı amacıyla dört farklı membran tipi test etmişlerdir. Uygulanan membran tipleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur. Kıl sökme sıvılarından, ultrafiltrasyon ile sodyum hidrosülfidin %30'u, kireç ve enzimlerin %15'i giderilirken ve proses sularının %90'ının geri kazanımını sağlamışlardır. Kimyasal çöktürme ile elde edilen kromun, filtre presten geçirildikten sonra elde edilen atıksuyun arıtımı için UF ve TO uygulamasının başarılı olduğu belirtilmiştir.

Deri endüstrisi, iyi bilinen su kirliliği kaynaklarından biridir. Genelde, tabaklama işleminden yüksek miktarda toksik atıksu deşarjı yapılır. Petruzzeli ve ark. (1995), kimyasalların yaklaşık %50' sinin bu prosesten kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Ortega ve ark. (2005), dört farklı nanofiltrasyon membranının (DS_5, CA, DS_5* ve BQ_01) davranışlarını ve bunların Cr(III) giderim verimlerini laboratuvar ölçümleriyle araştırmışlardır. Öncelikle, tabaklama işleminde Cr(OH)SO₄ (CBS) (%33 bazlıkta) kullanıldığı, sulu çözeltilerde mevcut Cr(III)'u konsantre etmek ve geri kazanmak amacıyla membranlar test edilmiştir. Çalışmada, farklı transmembran basınçları, akıları ve konsantrasyonları değerlendirilmiştir. Ve ayrıca, NaCl ve

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının dağılımları incelenmiştir. İncelenen membranlarda, membran tipine bağlı olarak NaCl gibi tek değerlikli iyonlardan ziyade, çözeltide bulunan $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ve $\text{Cr}_2(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gibi çok değerlikli iyonların tutulduğu da gözlenmiştir. Krom gibi üç değerlikli iyonların büyük bir giderimi, kullanılan konsantrasyona bağlı olarak membranın %99 yüksek ayırma faktörü gösteren DS_5 membranı için elde edilmiştir. Ayrıca çözeltinin pH'ının, her bir membranın kullanımı ve izoelektrik noktasına göre Cr(III)'ün tutulmasında önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. En verimli DS_5 olduğu test edilmiştir. Özellikle Cr(III)'ün CA membranı ile en düşük tutulma gösterdiği gözlenmiştir. Çalışma ile deri atıksularında mevcut kromun giderimi için nanofiltrasyon membranlarının uygulanabileceği ortaya konmuştur.

Shaalan ve ark. (2001) yılında, krom banyosu atıksularından kromun geri kazanımı için inorganik ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon ikili membran sistemlerinin optimizasyon ve simulasyon çalışmalarını araştırmışlardır. Ultrafiltrasyon-nanofiltrasyon tasarımı için; basınç, akı, membran bölgesi ve enerji gereksinimleri gibi işletim ve dizayn parametreleri arasındaki ilişkileri incelemişler ve bir simulasyon modeli geliştirmişlerdir. Değişen dizayn parametrelerince, işletim fiyatları ve kazançları analizlenmiştir. Maksimum verim minimum maliyetle uygun şartları tanımlamak için optimizasyon yürütülmüştür. Uygun şartlar, %95 ve %60 geri kazanımda basınçlar; UF için 2 bar ve NF için 19,4 bar olarak bulunmuştur. Bu şartlarda, NF aşamasından geri kazanılan kromun konsantrasyonu yaklaşık $5,4 \text{ kg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Böylece tanımlanan şartlarda, tabaklama atıksularından krom geri kazanımı için önerilen UF/NF sisteminde maliyetin etkili olabileceği sonucuna da varılmıştır. Shaalan ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmanın akım şeması Şekil 1.14'de verilmiştir.



Şekil 1.14. Önerilen UF/NF sistemi için proses akım şeması (Shaalan ve ark. 2001)

Galiana-Aleixandre ve ark. (2005), İspanya’da deri endüstrisinden oluşan yüksek konsantrasyonda sülfat içeren pikle ve tabaklama atıksularının nanofiltrasyon membranı ile arıtımını araştırmışlardır. 12 bar basınç, 300 L/s akış hızı ve 25⁰C sıcaklık koşullarında poliamid yapıdaki DK-2540 membranı ile %90 üzerinde sülfat giderimi elde etmişlerdir. Elde edilen nanofiltrasyon süzöntü suyunun ise, iyi kalitede olduğu ve tekrar pikle işleminde kullanılabilceği belirtilmiştir.

Cuartes-Urbe ve ark. (2006) tarafından pikle işleminde kaynaklanan atıksulara benzer özellikte sentetik çözeltiler hazırlayarak nanofiltrasyon membranının davranışı tespit edilmiştir. Süzöntü akısında, klorür ve sülfat tutunmasında iletkenliğin etkisi araştırılmıştır. 85 ms/cm iletkenliğe sahip besleme çözeltisinin nanofiltrasyon membranından geçirilmesi ile 18 L/m².saat akı elde edildiğinde klorür tutunması ise, %20’nin altında bulunmuştur. Farklı klorür konsantrasyonlarında hazırlanan sentetik çözeltilerinde düşük klorür tutunması nedeniyle akı değerlerindeki yakın olduğu görülmüştür. Hem basınç hem de tuz konsantrasyonunun artması ile, sülfat tutunma oranının arttığı, klorür tutunma oranının ise azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, düşük pH oranında membranın izoelektrik noktasına yakın olması nedeniyle, iyonlar arasında ve membran yüzeyinde etkileşimin de çok az olduğu belirtilmiştir.

Fababuj- Roger ark. (2007) krom tabaklama ve ilk işlemlerden gelen atıksular üzerinde ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranlarını denemişlerdir. Ters osmoz membranının ön arıtımı için, 3 kDa, 10 kDa, 30 kDa ve 100 kDa MWCO değerlerine sahip polietersülfon yapıda ultrafiltrasyon membranlar kullanmışlardır. Bu membranları farklı basınç (1bar, 2 bar, 3 bar) değerlerinde çalışmışlar ve en uygun ultrafiltrasyon membranı olarak 30 kDa MWCO değerine sahip membranı seçmişlerdir. Ters osmoz membranının 30 bar basınçta, süzöntü akı değeri 40 L/m².saat olarak elde edilmiştir. Elde edilen süzöntü suyunda ise, %98 oranından daha fazla KOİ ve iletkenlik giderim verimi elde edildiği belirtilmiş ve bu süzöntünün kalitesinin çok iyi olması nedeniyle tekrar tabaklama işleminde kullanılabilceği ifade edilmiştir.

Viero ve ark. (2002)’nin yaptığı başka bir çalışmada ise, konvensiyonel deri atıksu arıtma tesisi ile membran sistemleri birleştirilmiştir. Tekrar tabaklama ve son işlemlerden kaynaklanan atıksular dengeleme tankı, koagülasyon, çöktürme, biyolojik

arıtma ve çamur arıtım ünitelerinden oluşan konvansiyonel bir arıtma sisteminde arıtılmaktadır. Bu tesisten elde edilen arıtılmış sular ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranlarından geçirilmiştir. Amaç, bu sulardaki sertliği gidermektir. Çünkü deri üretiminde tekrar tabaklama işlemi için, yumuşak sular tavsiye edilmektedir. Nanofiltrasyon membranının (BQ01 ve MX07) ultrafiltrasyon membranına (XT) göre daha iyi kalsiyum giderim verimi (%54) sağladığı görülmüştür. Ayrıca %50 oranında da KOI giderimi elde edildiği ve tekrar tabaklama işlemi için uygun olduğu belirtilmiştir. Arıtılmış süzöntü suyunun deride kullanılması sonucunda, deri üzerinde yapılan fiziksel ve kimyasal değerlendirmelerin sonuçları da çok iyi bulunmuştur.

Bes-Pia ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, 75 ms/cm civarında iletkenliğe sahip pikle prosesi atıksularının nanofiltrasyon membranı ile arıtımını araştırmışlardır. Bu amaç doğrultusunda, 15 bar basınç, 400 L/sa akış oranı ve 25 °C sıcaklık şartlarında çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca membran performansı (akı ve tuz tutma) üzerinde besleme pH değerinin etkisi de incelenmiştir. pH değerinin hem akı hem de iyon tutma açısından etkili olmadığı belirtilmiştir. Elde edilen süzöntü akısının, ilk yıkama işleminde ve konsantratin ise, yüksek oranda sülfat içeriği ile tekrar pikle işleminde kullanılabileceği de belirtilmiştir. Geri kazanım sonucunda elde edilen süzöntü ve konsantratin deri üretiminde kullanımı sonucunda deri kalitesinde de bir problem olmadığı tespit edilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyaller

2.1.1. Deney Düzeneginin Kurulması

Çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli membran sistemi, Osmonics firmasının membran sistemi örnek alınarak tasarlanmıştır. Bu membran tesisi ile mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz prosesleri ayrı ayrı uygulanabilmektedir.

Çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli membran sistemi; besleme tankı, yüksek basınç pompası, 2 adet manometre, küresel vana, debimetre, membran hücresi, membran hücre muhafazası, hidrolik el pompası ünitelerinden meydana gelmiştir (Şekil 2.1-Şekil 2.2).

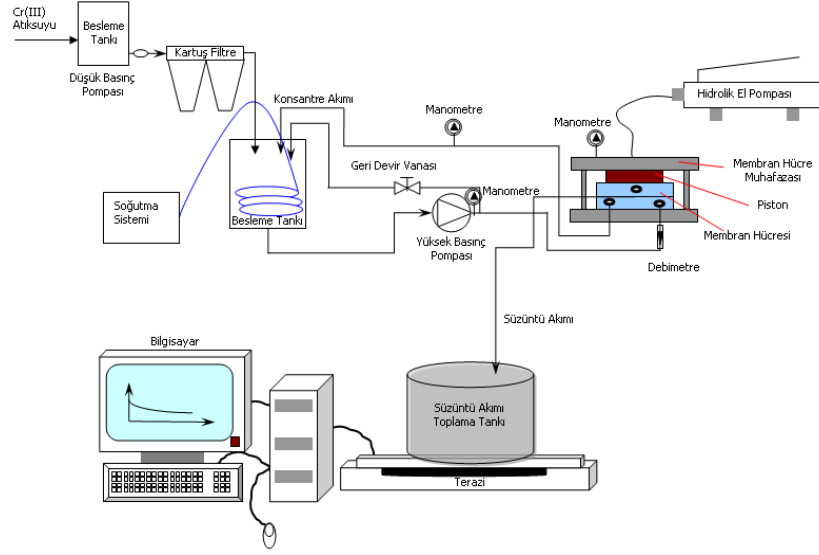
Membran hücresinin genişliği 16,5 cm, uzunluğu 21,3 cm, yüksekliği 10 cm'dir. Membran hücre muhafazasının genişliği 20 cm, uzunluğu 40 cm ve yüksekliği 27 cm'dir. Kullanılan membranlar membran hücresinin, membran hücresi de membran hücre muhafazasının içine yerleştirilmektedir. Membran hücre muhafazası üzerine yerleştirilen 284,5 kg/cm² kapasiteli piston, Hidtek marka hidrolik el pompasına bağlanmıştır. Böylece membran hücresinin sıkıştırılması sağlanarak sistemde oluşabilecek sızmalar önlenmiştir.



Şekil 2.1. Laboratuvar ölçekli membran sistemi

Besleme suyu tankı, etkin kullanım hacmi 60 litre olup plastik yapıdadır. Besleme suyu tankındaki krom çözeltisini membran hücreğine ileten pistonlu pompadır. Pompanın markası Kamat olup, debisi 15 L/dak, çalışma basıncı maksimum 150 bar'dır. Pompanın yüksek basma kapasitesini düşürmek ve istenilen çalışma debisini ayarlayabilmek için pompa çıkışına küresel vana ilave edilmiş olup çalışma esnasında fazla su besleme tankına geri devir ettirilmiştir.

Besleme tankından gelen krom çözeltisinin debisi, membran hücreğine girmeden önce debimetre ile Litre/dakika olarak ölçülebilmektedir. İşletme basıncı regülâtör ile manuel ayarlanacak şekilde tasarlanmıştır. Basınç ayar vanası açık konuma getirilerek sistem çalıştırılmış, daha sonra istenilen basınç ve debi, küresel vana ve regülâtör kısılarak sağlanmıştır. Deneye başlamadan önce basıncın ve debinin kararlı duruma gelmesi için bir süre beklenmiştir.



Şekil 2.2. Laboratuvar ölçekli membran sisteminin şekilsel gösterimi

Besleme tankındaki krom çözeltisi pompayla membran hücreye verilmiştir. Membran hücreye gelen akım, membrandan geçen süzüntü akımı ve membrandan geçemeyen konsantre akımı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Konsantre akımı besleme tankına geri devrtilirilmiş, süzüntü akımı ise, akı hesabı için ayrı bir beherde toplanarak hassas terazi vasıtasıyla veriler dakikada bir bilgisayara aktarılmıştır. Konsantratin besleme tankına geri devirtilmesinin nedenleri tanktaki krom konsantrasyonunun artırılması ve karışımın sağlanmasıdır. Ayrıca besleme tankında mevcut olan, soğutma sistemi vasıtası ile atıksu sıcaklığı $\pm 0,5$ sabit tutulmuştur.

2.1.2. Deney Düzeneginde Kullanılan Membranlar (UF, NF, TO) ve Özellikleri

Deneyisel çalışmada kullanılacak flat-sheet membranlar, Microdyn Nadir ve Trisep membranlarının satış temsilciliğini yapan Ökoteck firmasından temin edilmiştir. Ultrafiltrasyon (UF) (20 kDa, 50 kDa, 150 kDa) ve nanofiltrasyon (NF(NP10), NF(XN45)) ve ters osmoz TO(ACM2) olmak üzere 3 farklı membran çeşidi seçilmiştir. Sistemde membranların ebatları 19 cm* 14 cm (7.5 inç * 5,5 inç)'dir. Seçilen bu membranların teknik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan membranlar mikroorganizma büyümesini önlemek amacıyla % 0,5'lik sodyumbisülfid çözeltisi içinde saklanmıştır.

Çizelge 2.1. Membranların teknik özellikleri

Membran Adı	Ultrafiltrasyon (1)	Ultrafiltrasyon (2)	Ultrafiltrasyon (3)	Nanofiltrasyon	Nanofiltrasyon	Ters Osmoz
Membran Kodu	P150F	P050F	P020F	NP10	XN 45	ACM
Membran Yapısı	Hidrofilik Polyetersülfon	Hidrofilik Polyetersülfon	Hidrofilik Polyetersülfon	Hidrofilik Polyetersülfon	Tam Aromatik Polyamid İleri Kompozit	Tam Aromatik Polyamid İleri Kompozit
Na ₂ SO ₄ (0.5%) Geri Dönüş Oranı (%)	-	-	-	25-40	-	-
pH Aralığı (20°C)	0-14	0-14	0-14	0-14	2-11	2-11
Max. Sıcaklık (°C)	95	95	95	95	45	45
Akış/Basmaç (L/m ² .st /bar)	200/0.7	250/3	200/3	200/40	83/41 (L/st/bar)	83 /41 (L/st/bar)
Moleküler Kesme Çapı (MWCO) (Da)	150.000	50.000	20.000	1.000	200	-
Max. Tuz Tutma	-	-	-	-	95	99
Min. Tuz Tutma	-	-	-	-	92,5	98

2.1.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Deneysel çalışmalarda Cr(III) içerikli sentetik çözeltiyi hazırlamada kullandığımız Cr(OH)SO₄ (CBS) (Çizelge 2.2), ticari adıyla Tankrom AB, inorganik yöntem ile indirgenerek elde edilen bazik krom sülfat kompleksidir. Tankrom AB'nin kuvvetli sülfat maskeleyişi özelliği, ürünün kalitesi açısından önemli olan anyonik yapıyı verir. Böylece;

- Kromun deriye penetrasyonu arttırılır,
- Bazifikasyonun hızlı ve düzensiz yapılması nedeni ile derinin kesitinde ve yüzeyinde oluşabilecek homojen olmayan krom dağılımını önlenir ve mamul deri kalitesi arttırılır.

Tankrom AB, toz olarak kullanıldığından, anyonik yapıda bulunan krom kompleksleri kollagenin negatif yüklü karboksil grupları ile etkileşime girmeden derinin kesitine penetre olur. Daha sonra, anyonik yapı katyonik yapıya dönüşmeye başlar ve bu dönüşüm bazifikasyonla da hızlandırılarak, krom komplekslerinin kollagenin karboksil gruplarına bağlanmasını sağlar (<http://www.sodakrom.com.tr>. 2009).

Çizelge 2.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ' in teknik özellikleri

$\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ TEKNİK ÖZELLİKLERİ	
Cr ₂ O ₃ miktarı (%)	25,5
Schorlemmer bazisitesi (%)	33,0
pH (%10'luk çözeltisi)	3,0

2.1.4. Çalışmada Kullanılan Krom Tabaklama Sentetik Atıksuları

Nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarında uygun çalışma koşullarının belirlenebilmesi için öncelikle krom tabaklama işleminden oluşan atıksu özelliklerine yakın sentetik atıksular hazırlanmıştır. Bu çözeltiler deri endüstrisinde tabaklama işleminde kullanılan $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Tankrom AB) ve NaCl (Merck) ile hazırlanmıştır. Nanofiltrasyon membranı için, bu çözelti 5000 mg/L Cr(III) ve 15000 mg/L NaCl içermekte, ters osmoz membranı için ise, 3000 mg/L Cr(III) ve 7500 mg/L NaCl içermektedir.

2.1.5. Çalışmada Kullanılan Krom Tabaklama Deri Atıksuları

Bu çalışmada kullanılan krom tabaklama atıksuyu Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan büyükbaş deri üretimi yapan bir firmadan krom hattına verilmeden önce alınmıştır. Atıksuyun karakterizasyonu Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan kromlama atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Birim	Konsantrasyon
pH	-	4,13
Cr(III)	mg/L	6358
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/L	980
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	5970
Sülfat (SO_4^{-2})	mg/L	30625
Na ⁺	mg/L	27728
İletkenlik	ms/cm	79,3

2.1.6. Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Araçlar

Laboratuvar ölçekli membran sistemi
Masaüstü bilgisayar
Alev fotometresi (Jenway)
ATI UNICAM 929 AA Spektrofotometre
UV – Spektrofotometre (Hachlange Dr 5000)
Terazi (Precisa320 XB-2200 C)
Terazi (GEC AVERY)
KOİ seti
Manyetik karıştırıcı
pH metre (pT-10 Sartorius)
İletkenlik ölçer
10 mm. kuvars küvet
Etüv
Desikatör

2.1.7. Analiz Yöntemleri

Çalışmada, numuneler üzerinde pH, iletkenlik, Cr(III), sülfat (SO_4^{-2}), askıda katı madde (AKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), klorür (Cl^-) ve sodyum (Na^+) parametreleri aşağıda verilen yöntemlerle tayin edilmiştir.

2.1.7.1. pH

Çözeltilerin pH ölçümleri, PT-10 Sartorius marka pH metre cihazı ile yapılmıştır.

2.1.7.2. İletkenlik

Çözeltilerin iletkenlik ölçümleri için, Cond 315i/ SET iletkenlik ölçer cihazı kullanılmıştır.

2.1.7.3. Cr(III) Tayini

ATI UNICAM 929 AA Spectrofotometre ile analiz edilmiştir.

2.1.7.4. SO₄⁻² Tayini

Sülfat tayini, Standart Method 4500 E'ye göre Titrimetrik Yöntemle analiz edilmiştir (APHA, AWWA, WEF, 1998).

2.1.7.5. Askıda Katı Madde

Askıda Katı Madde, Standart Method 2540'a göre test edilmiştir (APHA, AWWA, WEF, 1998).

2.1.7.6. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

KOİ ölçümlerinde Standart Metotlar'da tanımlanan Kapalı Geri Akışlı, Titrimetrik Metot kullanılmıştır (APHA, AWWA, WEF, 1998)..

2.1.7.7. Klorür Tayini

Klorür ölçümleri 4500 B (APHA, AWWA, WEF, 1998)' de belirtilen standart Argentometrik Yöntem'e göre yapılmıştır.

2.1.7.8. Sodyum Analizi

Jenway marka alev fotometre cihazı ile ölçülmüştür.

2.1.8. Akı, Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve Giderim Veriminin Hesaplanması

Süzüntü akısının belirlenmesi için bilgisayara bağlı Precisa 320 XB-2200 C model 0.01 gr hassasiyetli terazi kullanılmıştır. Terazi bilgisayara bağlanmış ve üzerine konulan kapta süzüntü toplanarak, dakikada bir alınan tartım sonucu bir yazılım

programı ile otomatik olarak bilgisayara gönderilmiştir. Bilgisayarda toplanan veriler gr/dakika cinsinden olup, deney sonunda elde edilen tüm değerler Excel programında düzenlenmiştir. Böylece akı, $L/m^2.saat$ birimine dönüştürülmüştür. Akı, suyun yoğunluğu 1000 kg/m^3 ve membran alanı $0,0116 \text{ m}^2$ alınarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$Akı (J) (L/m^2.saat) = \frac{g / dak \times 0,001 L / g \times 60 dak / saat}{0,0116 m^2} \quad (2.1)$$

Deneylerde süzütünün sürekli olarak besleme çözeltisinden ayrılmasından dolayı, besleme hacmi giderek azalmış ve besleme çözeltisi konsantre hale gelmiştir. Konsantrasyon modunda çalışıldığından dolayı yapılan deneylerin sonunda VRF değeri (Hacim Azalma Faktörü) hesaplanmıştır:

$$VRF = V_f / V_r \quad (2.2)$$

V_f : Başlangıçtaki besleme hacmi

V_r : Deney sonundaki besleme hacmi

Deneylerde kullanılan kirli membranlardan tekrar saf su geçirilerek, membranlarda meydana gelen akı kaybının kirlenmeden ve konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan kısımları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar aşağıdaki gibi yapılmıştır:

J_{0t} : Temiz membranın saf su akısı

J : Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı

J_f : Atıksu geçirilmiş (kirlenmiş) membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen akı

Çizelge 2.4. Akı azalmasının değerlendirilmesi

Hesaplama (%)	Değerlendirme
$J_{0t} - J / J_{0t}$	Toplam akı kaybı
$J_{0t} - J_f / J_{0t}$	Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı
$J_f - J / J_{0t}$	Konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı

Deneysel çalışmalar kapsamında Cr(III), sodyum ve klorür giderim verimleri aşağıda verilen bağıntılar ile hesaplanmıştır:

$$R_{Cr} (\%) = 1 - \frac{C_{Cr,S}}{C_{Cr,B}} \quad (2.3)$$

$$R_{Na} (\%) = 1 - \frac{C_{Na,S}}{C_{Na,B}} \quad (2.4)$$

$$R_{Cl} (\%) = 1 - \frac{C_{Cl,S}}{C_{Cl,B}} \quad (2.5)$$

$$R_{SO_4} (\%) = 1 - \frac{C_{SO_4,S}}{C_{SO_4,B}} \quad (2.6)$$

Bu denklemlerde;

$C_{Cr,S}, C_{Cr,B}; C_{Na,S}, C_{Na,B}, C_{Cl,S}, C_{Cl,B}$ ve $C_{SO_4,S}, C_{SO_4,B}$ sırasıyla süzüntü ve besleme akımlarındaki Cr (III), sodyum, klorür ve sülfat konsantrasyonunu ifade etmektedir (Kaya 2007).

2.2. Metot

2.2.1. NF(XN45) ve TO (ACM2) Membranları ile Yapılan Saf Su Çalışmaları

Deneylerde kullanılan nanofiltrasyon (XN45) ve ters osmoz (ACM2) membranlarının farklı basınç ve sıcaklıklardaki saf su akıları belirlenmiştir. Membran ile çalışmaya başlamadan önce, membranın gözeneklerini açmak, membranı daha kararlı hale getirmek ve normal işletme şartlarına hazırlamak için ürün bilgilerinde

verilen maksimum basınç değeri 21 barda membrandan 1 saat süre ile saf su geçirilmiştir. Bu süre sonunda permeat akışı sabit hale gelmiştir. Bu işlemden sonra membrandan sentetik krom çözeltisi ve gerçek atıksu geçirmeden önce membranların, farklı çalışma koşullarında saf su akıları (J_{0t}) belirlenmiştir.

2.2.2. Nanofiltrasyon (XN45) Membranı ile Farklı Basınç, Sıcaklık ve Debide Krom Tabaklama Sentetik Atıksuları ile Yapılan Çalışmalar

Nanofiltrasyon membranında uygun çalışma koşullarının belirlenebilmesi için öncelikle krom tabaklama işleminden oluşan atıksu özelliklerine yakın sentetik atıksuları hazırlanmıştır. Bu çözelti 5000 mg/L Cr(III) ve 15000 mg/L NaCl içermektedir. Benitez ve ark. (2006) yılında yaptığı çalışmada, kesikli çalışan spesifik filtrasyon proseslerinin sadece membranın performansına ve kirliliklerin giderilme derecesine bağlı olmadığını belirtmişler ve bu nedenle de, ideal membran seçilirken, membranın yapısı yanında, besleme akış oranı, membrana uygulanan basınç, sıcaklık yanı sıra permeat akışı ve kirlilik parametreleri için tutunma katsayılarına dikkat edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Bu tez çalışması kapsamında da, nanofiltrasyon membranı için uygun koşulların belirlenmesi için yapılan deneylerde, basınç 8, 12, 16, 20 bar, debi 1, 3, 5, 7 L/dk ve sıcaklık 18, 22, 26, 30⁰C değerlerinde denemeler yapılmıştır. Bu çalışma koşullarının aralıkları, literatür çalışmaları ve kullanılan membranların uygun çalışma şartları da dikkate alınarak seçilmiştir. Deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak alınmıştır. Çalışmada pH değeri 4 civarında tutulmuştur.

2.2.3. Ters Osmoz (ACM2) Membranı ile Farklı Basınç, Sıcaklık ve Debide Krom Tabaklama Sentetik Atıksuları ile Yapılan Çalışmalar

Ters osmoz membranı için, 3000 mg/L Cr(III) ve 7500 mg/L NaCl değerine sahip sentetik atıksular hazırlanmıştır. Deneylerde sentetik atıksular pH'ı 4,5 değerine ayarlanmıştır. Deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. Ters osmoz membranı için, uygun koşulların belirlenmesinde 15, 17, 19, 21 bar, 1,3,5,7 L/dk debi, 20⁰C, 25⁰C, 30⁰C ve 35⁰C sıcaklık değerlerinde denemeler yapılmıştır. Basınç, debi ve sıcaklık çalışma aralıkları kullanılan membranların özellikleri de dikkate alınarak belirlenmiştir.

2.2.4. Ham Krom Tabaklama Deri Atıksuları ile Yapılan Çalışmalar

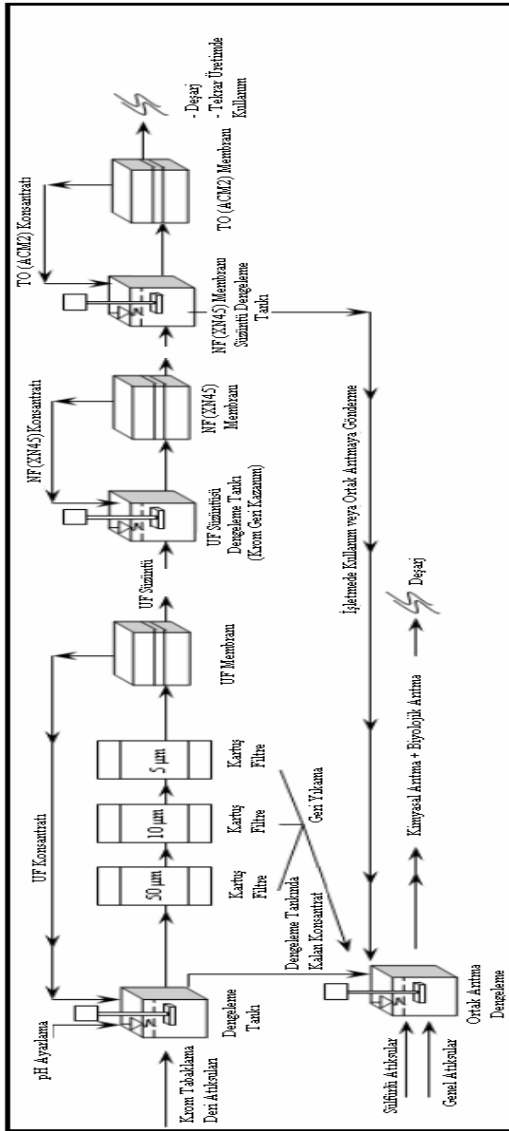
Deri endüstrisinden krom tabaklama işleminden alınan ham atıksu üzerinde, iki farklı arıtma alternatifi uygulanmıştır. Arıtma alternatifleri, sentetik atıksular ile deneysel çalışmalar gerçekleştirildikten sonra NF(XN45) membranı ve TO(ACM2) membranı için uygun çalışma koşullarının elde edilmesi sonucunda oluşturulmuştur.

Her iki arıtma alternatifi öncesinde, membrana gelen katı made yükünün azaltılması amacı ile membran sisteminin önüne sırasıyla 50 µm, 10 µm ve 5 µm gözenek çapına sahip olan üç farklı kartuş filtre konulmuştur. Kartuş filtreden geçirilen atıksu, I. ve II. arıtma alternatifine verilmiştir.

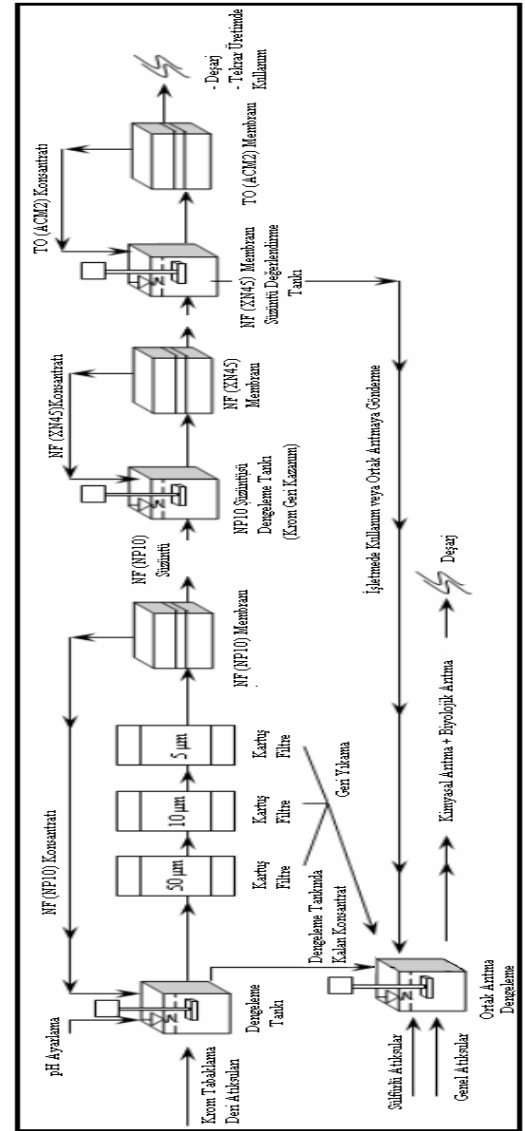
I. arıtma alternatifi, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon NF(XN45) ve ters osmoz TO(ACM2) membran ünitelerinden (Şekil 2.3) oluşmaktadır. Ultrafiltrasyon ünitesi için 20 kDa, 50 kDa, 150 kDa MWCO'ya sahip 3 farklı polietersülfon yapıda ultrafiltrasyon membranı denenmiştir. Her bir ultrafiltrasyon membranıyla sabit sıcaklık, sabit debi ve sabit pH değerlerinde çalışılmış ancak basınç değerleri değiştirilerek uygun basınç değeri bulunmuştur. Bu işlemin amacı, atıksu içerisinde bulunan AKM ve KOİ yükünü azaltmak ve nanofiltrasyon membranının verim ve ömrünü arttırmaktır. Ultrafiltrasyon membranlarının çözeltilerden, katı maddeleri, yağları ve proteinlerin kalıntılarını, sülfatları ayırdığı ve böylece daha sonra kullanılacak membranın ömrünü de arttırdığı da bilinmektedir (Turano ve ark. 2002, Panov ve ark. 2003). En iyi kalitede süzüntü suyu elde edilen ultrafiltrasyon membranı seçilmiş ve bu membrandan elde edilen süzüntü suyu NF(XN45) membranına verilmiştir. Burada, Cr(III) geri kazanımı öncelikli olarak amaçlanmıştır. Ayrıca KOİ giderimi de dikkate alınmıştır. NF(XN45) membranından elde edilen süzüntü suyu ise, TO(ACM2) membranından geçirilmiş ve atıksuyun deşarj kriterine ulaşılması hedeflenmiştir. TO(ACM2) membranının maliyeti de dikkate alınarak uygulamada konulması planlanmıştır (Şekil2.3).

II. arıtma alternatifinde ise, ön arıtım amaçlı olarak polietersülfon yapıda NF(NP10) nanofiltrasyon membranı kullanılmıştır. Bu membran ile, I. arıtma alternatifinde kullanılan UF membranlarına göre daha küçük MWCO değeri (1 kDa) olması dolayısı

ile NF(XN45) membranı öncesinde daha kaliteli bir süzüntü suyu edilmesi amaçlanmıştır. NF(NP10) membranında, pH, debi ve sıcaklık değerleri sabit tutulmuş, basınç değerleri ise değiştirilmiştir. NF(NP10) membranından sonra daha önce uygun çalışma koşulları belirlenmiş olan NF(XN45) ve TO(ACM2) membranı kullanılmıştır. Bu arıtma alternatifide Şekil 2.4 'de gösterilmiştir. Bu iki arıtma alternatifini de, yapılan denemeler sonucunda hem verim hem geri kazanım hemde maliyet açısından değerlendirilmiştir.



Şekil 2.3. I. alternatif arıtma tesisinin şematik gösterimi



Şekil 2.4. II. alternatif arıtma tesisinin şematik gösterimi

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Krom Tabaklama Sentetik Atıksuları ile NF (XN45) Membranında Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi için Yapılan Çalışmalar

Nanofiltrasyon membranı için uygun çalışma koşullarının belirlenebilmesi amacıyla öncelikle krom tabaklama işleminden oluşan atıksu özelliklerine yakın olan sentetik çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti 5000 mg/L Cr(III) ve 15000 mg/L NaCl içermektedir.

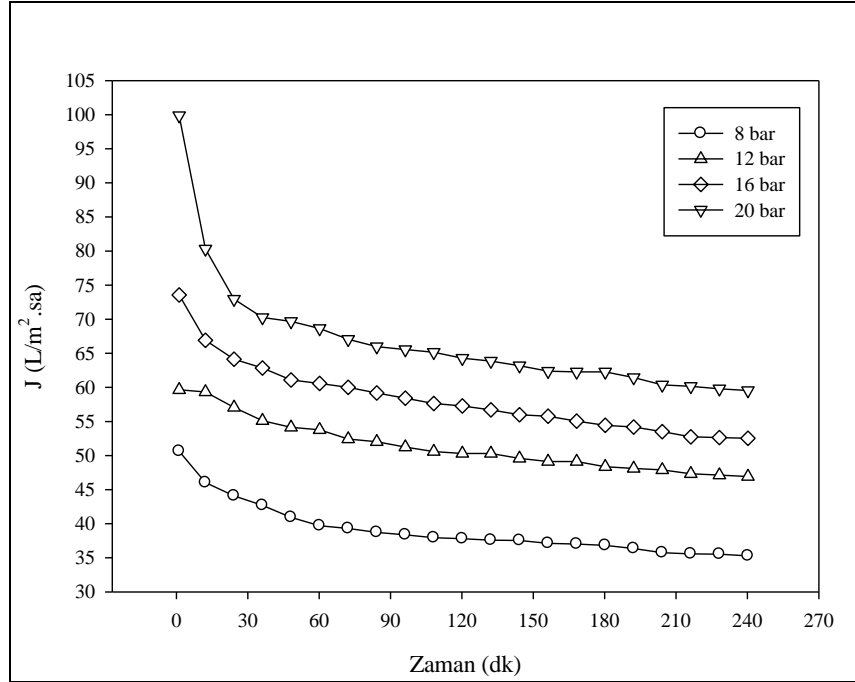
Deneyler, 8, 12, 16, 20 bar basınç, 1, 3, 5, 7 L/dk debi ve 18, 22, 26, 30⁰C sıcaklık değerlerinde yapılmıştır. Deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak alınmıştır. Çalışmada pH değeri 4 civarında tutulmuştur. Trisep Corporation'dan alınan bilgiler doğrultusunda NF(XN45) membranının pH 4'ün üzerindeki tüm değerlerde düşük yoğunlukta negatif yüke sahip olduğu, bu pH değerinin altında ise pozitif yüklü olduğu öğrenilmiştir (Kaya 2007).

Tüm deneylerde belli zaman aralıklarında süzüntüden ve besleme tankından alınan numunelerde Cr(III), sodyum ve sülfat parametrelerine bakılmıştır. Membranlarda meydana gelen akı kaybı, membranların saf su akı değerlerine (J_{0t}) göre hesaplanmıştır. Sentetik çözelti geçirilen membranlardan ayrıca tekrar saf su geçirilmiş, kirlenmeden ve konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kayıpları belirlenmiştir.

3.1.1. Basınç Değişiminin Etkisi (Debi, Sıcaklık, Konsantrasyon, pH Sabit)

Bu bölümde, sentetik atıksular, dört farklı basınç değerinde (8, 12, 16 ve 20 bar) NF(XN45) membranından geçirilmiştir. Sentetik atıksularda bulunan maddelerin konsantrasyon edilmesi ve iyi kalitede bir kompozit numune elde edilmesinin yanı sıra membranda meydana gelen akı kayıplarının nedenleri de araştırılmıştır.

Deneylerde sıcaklık 18 °C, pH 4, debi 2 L/dak, çapraz akış hızı 0,2 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. Sentetik atıksuların 8, 12,16 ve 20 barda NF(XN45) membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri Şekil 3.1’de verilmiştir.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.1.Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranından sentetik atıksuların geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi

Farklı basınç değerlerinde 8 bar, 12 bar, 16 bar ve 20 barda sentetik atıksuların NF(XN45) membranından geçirilmesi ile deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) 35, 46, 52 ve 59 L/m².saat olarak bulunmuştur. Membranların deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranının da sentetik atıksular için hacim azalma faktörleri (VRF)

Basınç (bar)	Başlangıç Besleme Hacmi (ml)	Deney Sonunda Besleme Hacmi (ml)	VRF (V _f / V _r)
8	8000	6229	1,28
12	8000	5794	1,38
16	8000	5516	1,45
20	8000	5213	1,53

Dört farklı basınçta sentetik su geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. NF(XN45) membranının 8, 12, 16 ve 20 barda J_f akı değerleri sırasıyla 78, 115, 178 ve 220 L/m².saat'dir. J_{0t} , J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksular için akı kaybı değerleri

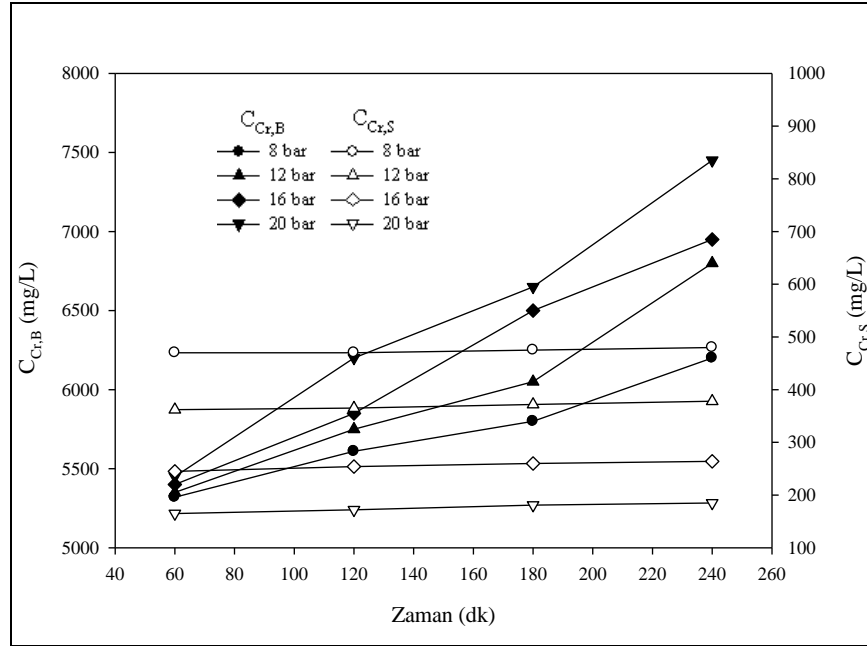
Basınç (bar)	Akı Kaybı (%)		
	Toplam ($J_{0t} - J / J_{0t}$)	Konsantrasyon Polarizasyonu ($J_f - J / J_{0t}$)	Kirlenme ($J_{0t} - J_f / J_{0t}$)
8 bar (J_{0t} : 120 L/m ² .saat)	70,8	35,8	35
12 bar (J_{0t} :165 L/m ² .saat)	72,1	41,8	30,3
16 bar (J_{0t} : 230 L/m ² .saat)	77,3	54,7	22,6
20 bar (J_{0t} : 280 L/m ² .saat)	78,9	57,5	21,4

(J_{0t} : Temiz membranın saf su akısı, J : Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı, J_f : Atıksu geçirilmiş (kirlenmiş) membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen akı)

Darcy kanununa göre, artan basıncın etkisi ile süzüntü akımı artma göstermektedir. Ayrıca, yüksek basınç negatif bir etkide yaratabilmektedir. Membran yüzeyinde kek tabakası oluşabilir ve buda çok büyük akı azalması yaratabilmektedir (Ahmad ve ark. 2005). Bu çalışmada da, literatürde verildiği gibi, basınç artışı ile akı kaybının etkilendiği görülmüştür. 16 ve 20 barda sentetik atıksuların NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda membranda %77,3- 78,9'lık akı kaybı meydana gelmiştir. 8 ve 12 barda yapılan deneylerde de membranda meydana gelen toplam akı kaybı %70,8-72,1 olarak bulunmuştur.

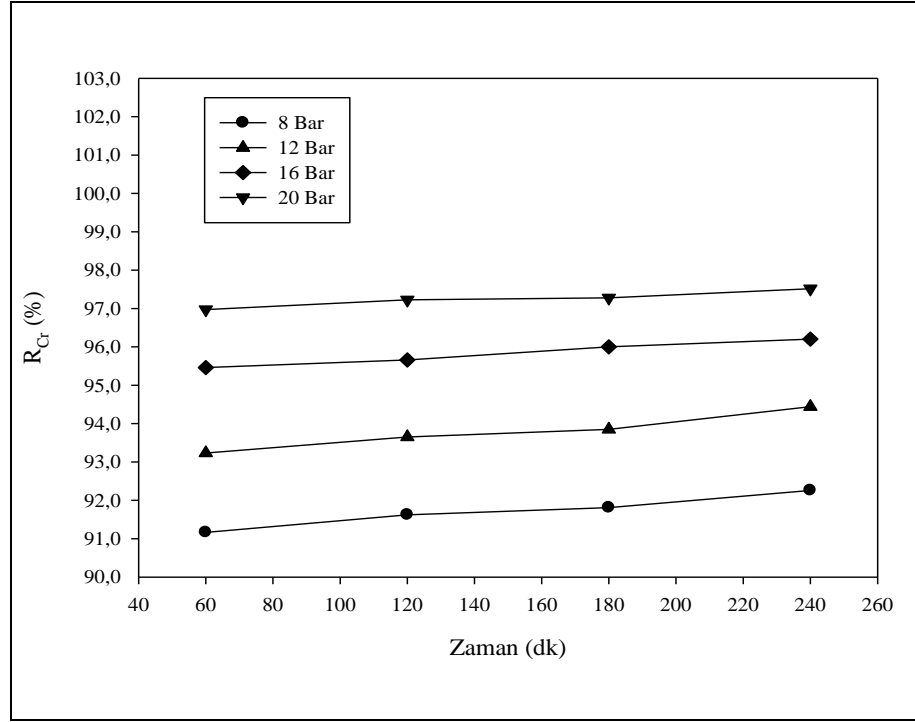
16 ve 20 barda yapılan deneylerde konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı, toplam akı kaybına hemen hemen aynı oranlarda etki etmiştir. 8 ve 12 barda ise, membranda meydana gelen kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybına oldukça yakındır.

NF(XN45) membranından farklı basınç değerlerinde sentetik atıksuların geçirilmesi ile, deney süresince belli zaman aralıklarında süzütüden ve besleme tankından alınan numunelerde Cr(III), sodyum ve sülfat ölçümleri yapılmıştır. Besleme tankında ve süzütüde ve Cr(III), sodyum ve sülfat konsantrasyonlarında meydana gelen zamana bağlı değişimi aşağıda verilmektedir.



(C_{Cr,B}: Besleme suyundaki Cr(III) konsantrasyonu, C_{Cr,S}: Süzütü suyundaki Cr(III) konsantrasyonu)

Şekil 3.2. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı süzütü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



Şekil 3.3. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı giderim verimleri

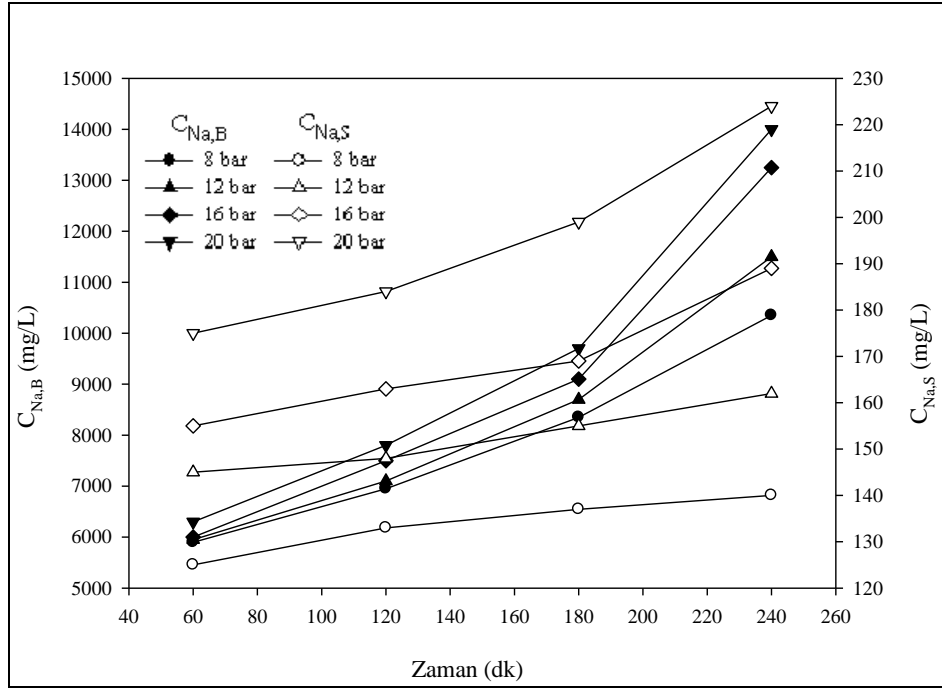
Sentetik atıksulardada bulunan Cr(III) besleme konsantrasyonu 4 saat süren deney sonunda 20 barda 7450 mg/L, 16 barda 6950 mg/L ve 12 barda 6800 mg/L olarak bulunmuştur. En düşük basınç değeri 8 barda ise, besleme tankında 6200 mg/L Cr(III) konsantrasyonu çıkmıştır (Şekil 3.2).

8, 12, 16 ve 20 barda yapılan deney süresince besleme konsantrasyonlarında meydana gelen Cr (III) konsantrasyon artışı basınç arttıkça artış göstermiştir. Farklı basınç değerlerinde ise Cr(III)'ün süzüntü konsantrasyonu Şekil 3.2'de görüldüğü gibi değişmiştir. 20 barda deney süresince Cr(III)'ün besleme konsantrasyonu diğer basınç değerlerine göre daha fazla artmasına rağmen süzüntü konsantrasyonunun çok fazla değişmediği görülmüştür.

20 barda, deney sonunda Cr(III)'ün deney sonunda besleme konsantrasyonu 7450 mg/L'ye ulaşırken ve süzüntü konsantrasyonu 185 mg/L'ye kadar çıkmıştır. 8 barda ise, Cr(III)'ün deney sonunda süzüntü konsantrasyonu, diğer basınç değerlerinde

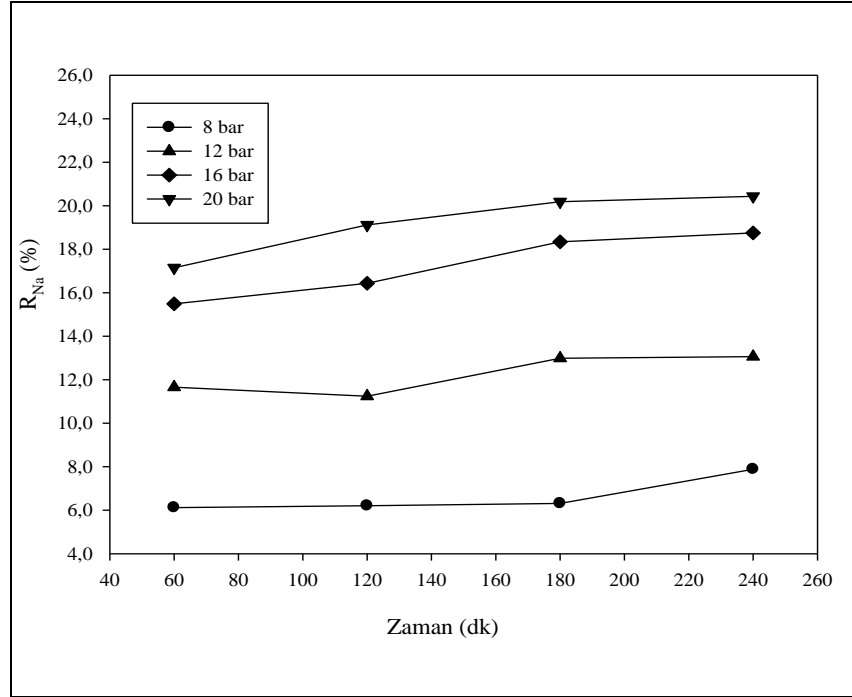
bulunan süzüntü konsantrasyon değerlerinden daha büyüktür (480 mg/L).

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi 20 barda yapılan deneyde Cr(III)’ün giderme verimi %97,5 civarında iken 8 barda ise, % 94,4’tür. Süzüntü konsantrasyonu ve giderme verimi sonuçları neticesinde basınç arttıkça daha iyi kalitede su elde edildiği ve besleme tankındaki konsantrasyon artışının da daha fazla olduğu görülmüştür.

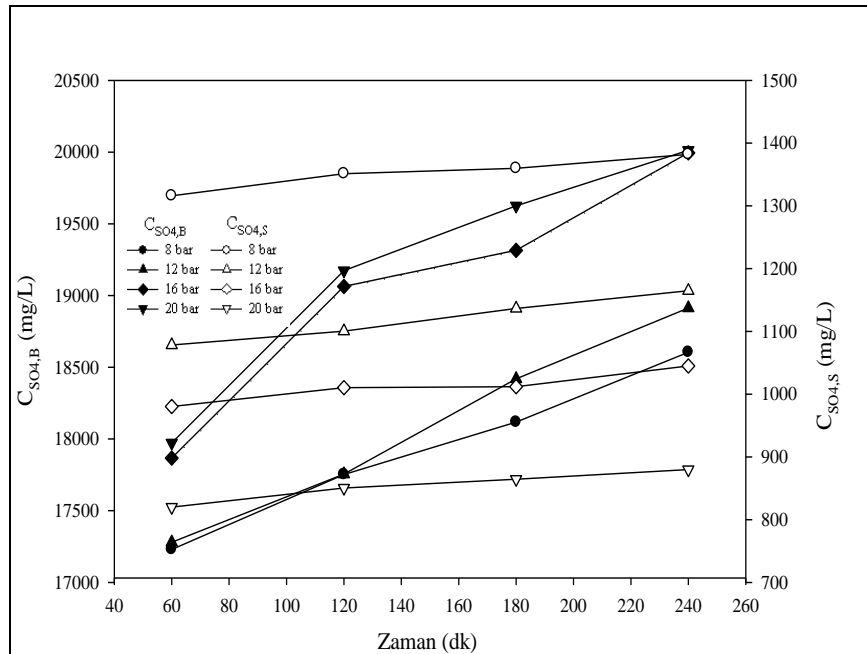


(C_{Na,B}: Besleme suyundaki Na⁺ konsantrasyonu, C_{Na,S}: Süzüntü suyundaki Na⁺ konsantrasyonu)

Şekil 3.4. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na⁺’un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi

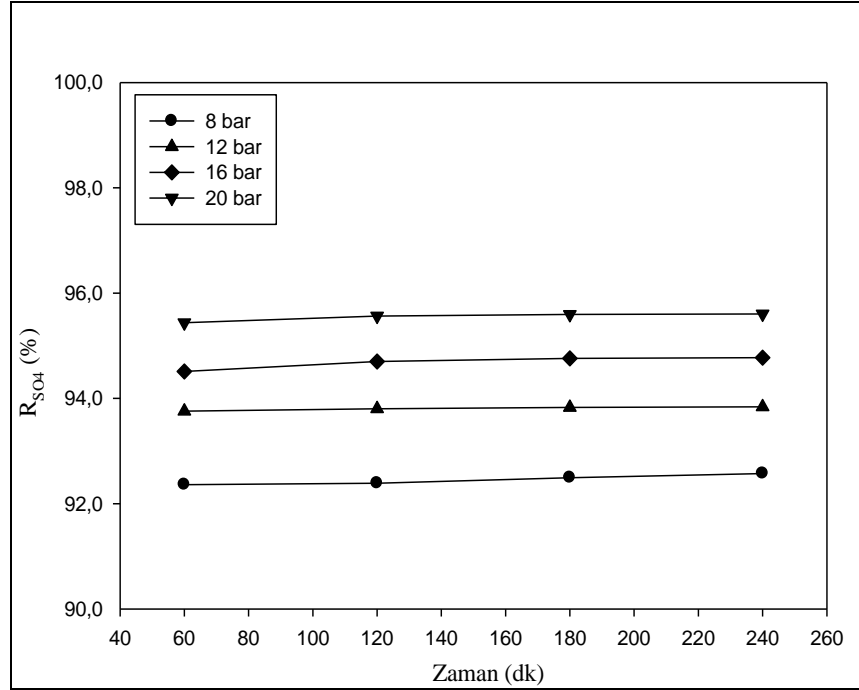


Şekil 3.5. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na^+ 'un zamana bağlı giderim verimleri



($C_{\text{SO}_4,\text{B}}$: Besleme suyundaki SO_4^{2-} konsantrasyonu, $C_{\text{SO}_4,\text{S}}$: Süzüntü suyundaki SO_4^{2-} konsantrasyonu)

Şekil 3.6. Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda SO_4^{2-} 'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



Şekil 3.7.Farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'in zamana bağlı giderim verimleri

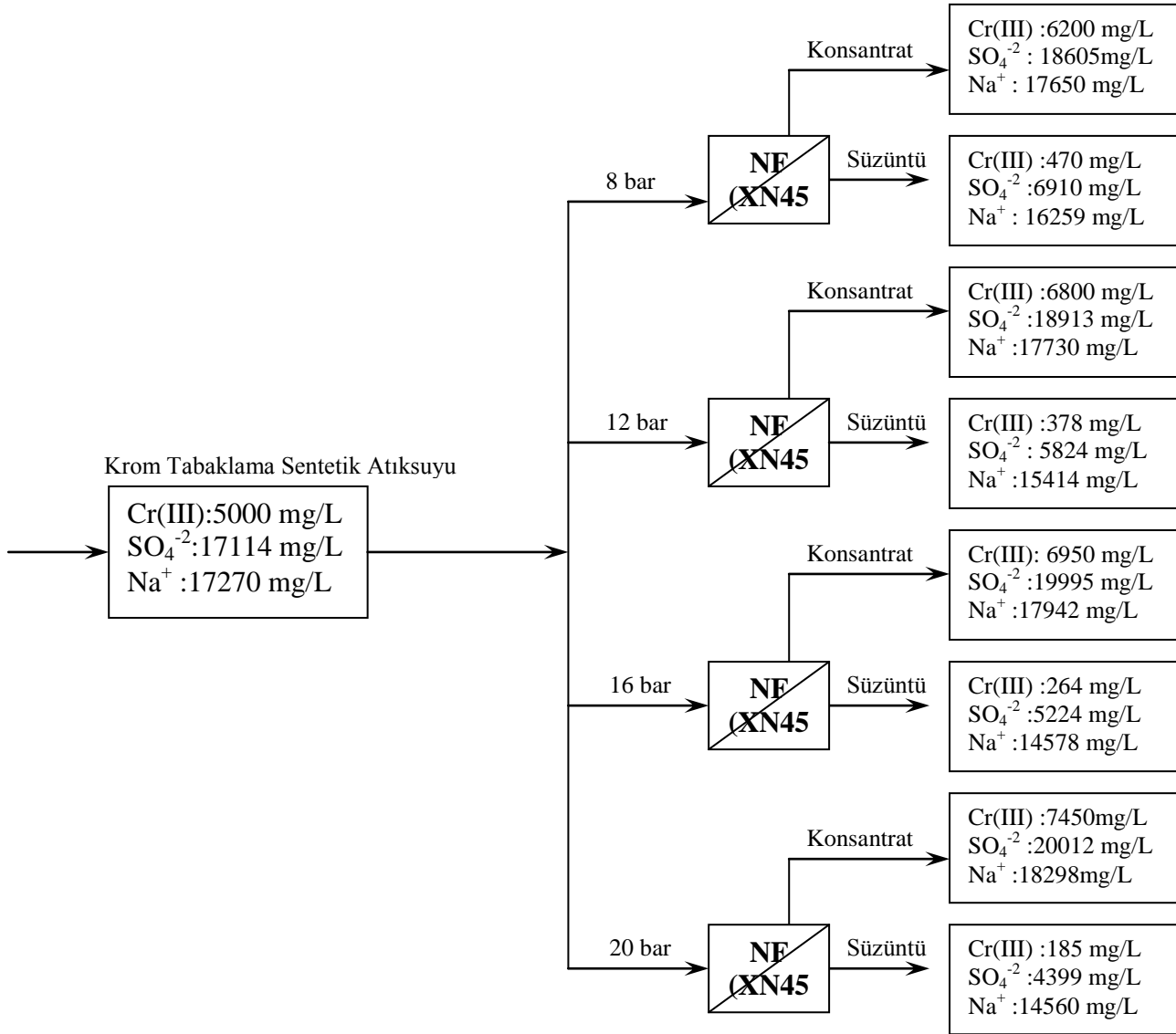
8, 12, 16 ve 20 barda yapılan deneylerin sonunda sodyumun besleme konsantrasyonundaki artış ile sülfatın artış oranları aynı olmamıştır. Basınç arttıkça besleme tankındaki konsantrasyon artışı da yükselmiştir.

8 barda, sodyumun besleme konsantrasyonu deney sonunda oldukça düşük kalmıştır (17650 mg/L). 4 saat süren deney sonunda sodyumun süzüntü konsantrasyonu 8, 12, 16 ve 20 barda sırasıyla 16259, 15414, 14578 ve 14560 mg/L olarak bulunmuştur (Şekil 3.4). Şekil 3.5'de görüldüğü üzere, giderme verimi basınç arttıkça yükselmiştir. 8 barda en düşük verim sağlanırken %7,88, 16 ve 20 barda elde edilen sodyum giderim verimleri %18,7 ve %20,4 olarak birbirine yakın değerlerdir.

Cuartes- Uribe ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada, artan basıncın etkisiyle SO_4^{-2} tutunmasının da arttığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada da bu bilgi doğrulanmaktadır. Çünkü, sülfat konsantrasyonunda ki en yüksek artış ve giderim verimi, 20 barda elde edilmiştir. 8 barda 4. saat sonunda, besleme ve süzüntü konsantrasyonu 18605 mg/L - 1382 mg/L olarak elde edilmiştir. 20 barda ise, 20012 mg/L – 880 mg/L olarak elde

edilmiştir. Giderme verimi ise, basınç artışına göre sırasıyla, %92,57, %93,84 %94,77 ve %95,60 olarak bulunmuştur (Şekil 3.6- Şekil 3.7)

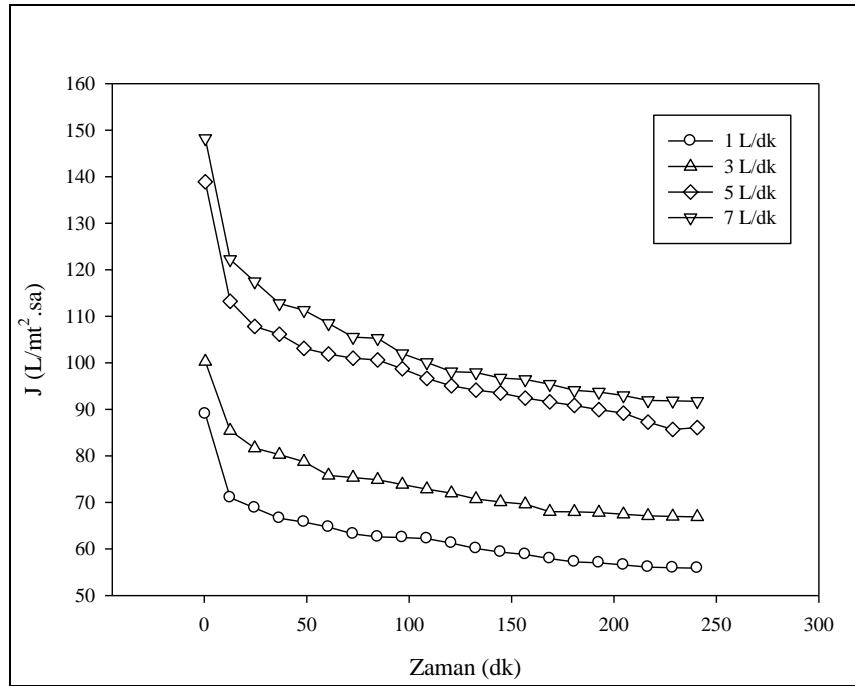
Şekil 3.8’de görüldüğü üzere, NF(XN45) membranında yapılan farklı basınç denemelerinde süzüntü kalitesi ve besleme konsantrasyonu artışı açısından en iyi basıncın, 20 bar olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.8. Sentetik atıksuların farklı basınç değerlerinde NF(XN45) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (Sıcaklık 18 °C, pH 4, debi 2 L/dak, çapraz akış hızı 0,2 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre)

3.1.2. Debi Değişiminin Etkisi (Basınç, Sıcaklık, Konsantrasyon, pH Sabit)

Deneylerde sıcaklık 18 °C, pH 4, basınç 20 bar, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. Sentetik Cr (III) çözeltinin 1, 3, 5 ve 7 L/dk debilerde NF(XN45) membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri Şekil 3.9'da verilmiştir.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.9. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranından sentetik atıksuların geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi

1 L/dk, 3 L/dk, 5 L/dk ve 7 L/dk olmak üzere farklı debi değerlerinde sentetik Cr(III) çözeltisi geçirilen NF(XN45) membranında deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) değerleri 55, 67, 86 ve 91 L/m².saat olarak bulunmuştur (Şekil 3.9). Membranların deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Çizelge 3.3'de verilmektedir.

Çizelge 3.3. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranının da sentetik atıksular için hacim azalma faktörleri (VRF)

Debi (L/dk)	Başlangıç Besleme Hacmi (ml)	Deney Sonunda Besleme Hacmi (ml)	VRF (V_f/V_r)
1	8000	5308	1,5
3	8000	4867	1,6
5	8000	3915	2,0
7	8000	3815	2,0

Dört farklı basınçta sentetik su geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. NF(XN45) membranının 1, 3, 5 ve 7 L/dk debilerde J_f akı değerleri sırasıyla 198, 210, 230 ve 244 L/m².saat'dir. J_{ot} , J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.4).

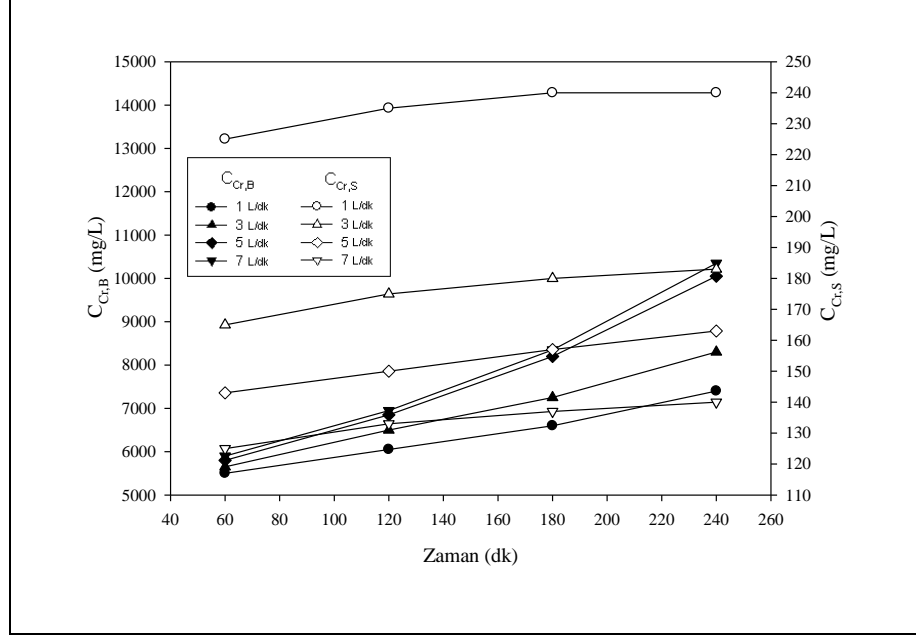
Çizelge 3.4. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksular için akı kaybı değerleri

Debi (L/dk)	Akı Kaybı (%)		
	Toplam ($J_{ot} - J/J_{ot}$)	Konsantrasyon Polarizasyonu ($J_f - J/J_{ot}$)	Kirlenme ($J_{ot} - J_f/J_{ot}$)
1 L/dk (J_{ot} : 268 L/m ² .saat)	79,4	53,3	26,1
3 L/dk (J_{ot} :285 L/m ² .saat)	76,4	50,0	26,3
5 L/dk (J_{ot} : 298 L/m ² .saat)	72,7	48,9	22,8
7 L/dk (J_{ot} : 315 L/m ² .saat)	71,0	48,5	22,5

(J_{ot} : Temiz membranın saf su akısı, J : Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı, J_f :Atıksu geçirilmiş (kirlenmiş) membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen akı)

Sentetik atıksuların NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda en yüksek akı kaybı yaklaşık %80 oranında 1L/dk debide meydana gelmiştir. Debi arttırılarak 5 ve 7 L/dk' da yapılan deneylerde de membranda meydana gelen toplam akı kaybı ise, %72,7 ve %71,0 değerlerinde bulunmuştur. Debinin artması ile membran yüzeyindeki kirlenmenin ve akı kaybının da düştüğü gözlenmiştir. Benitez ve Acero Leal (2008)'nında belirttiği gibi, besleme debisinin artmasına bağlı olarak çapraz akış

akış hızında artmaktadır. Akış hızına bağlı olarak membran yüzeyinde kalan partiküller taşınmakta ve membran kirlenmesi azalmaktadır. Böylece, süzüntü akışı da artma göstermektedir.

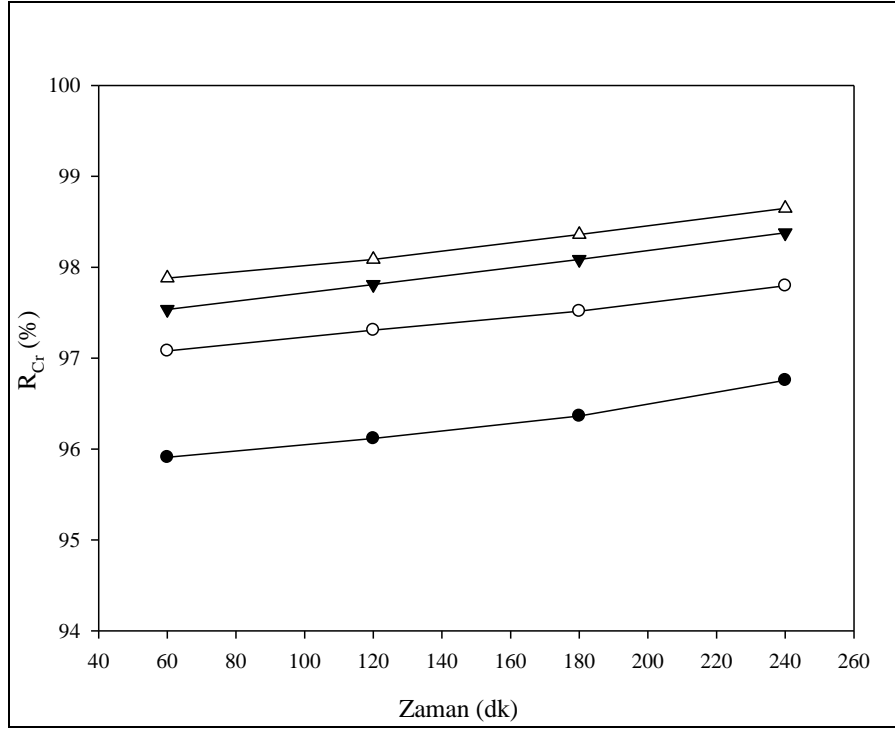


(C_{Cr,B}: Besleme suyundaki Cr(III) konsantrasyonu, C_{Cr,S}: Süzüntü suyundaki Cr(III) konsantrasyonu)

Şekil 3.10. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr(III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi

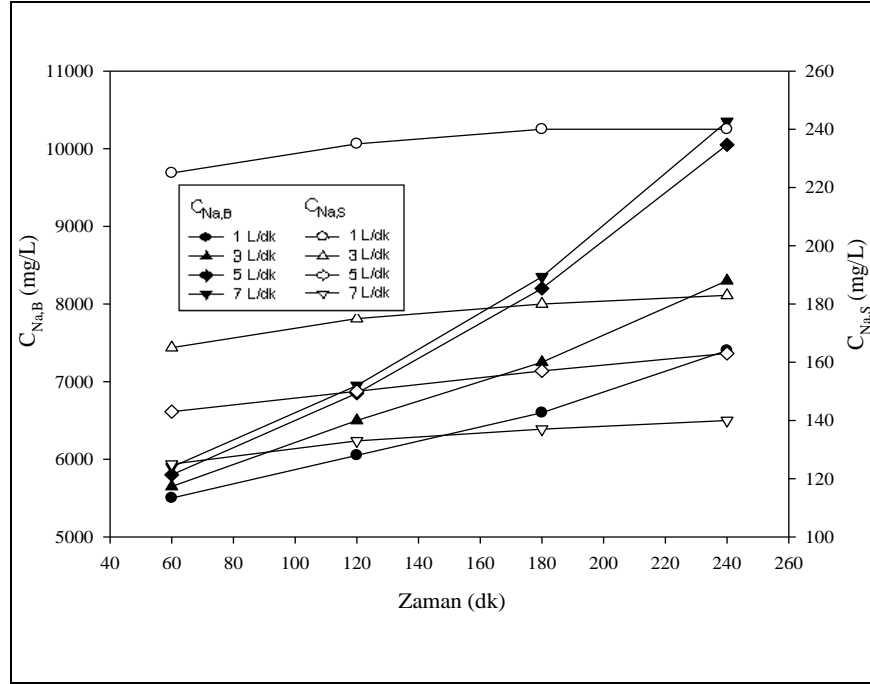
Sentetik atıksularda bulunan Cr(III) besleme konsantrasyonu 4 saat süren deney sonunda en fazla 7L/dk debide 10350 mg/l olarak bulunmuştur (Şekil 3.10). 1 L/dk, 3L/dk ve 5 L/dk debilerde de besleme konsantrasyonlarında belirli oranlarda artış söz konusu olmuştur. Sırasıyla 7400 mg/L, 8300 mg/L, 10050 mg/L olarak bulunmuştur.

Cr(III)'ün besleme konsantrasyonundaki artışına ters orantılı olarak, debi arttıkça süzüntüdeki Cr(III) konsantrasyonu azalma göstermiştir. 4 saatlik çalışma sonucunda süzüntüdeki en düşük Cr(III) konsantrasyonları 5 L/dk ve 7L/dk debide 163 mg/L ve 140 mg/L olarak bulunmuştur. Buna bağlı olarakta 5 L/dk ve 7L/dk debide giderim verimi %98,3 ve %98,6 olarak birbirine yakın değerlerde elde edilmiştir (Şekil 3.11).



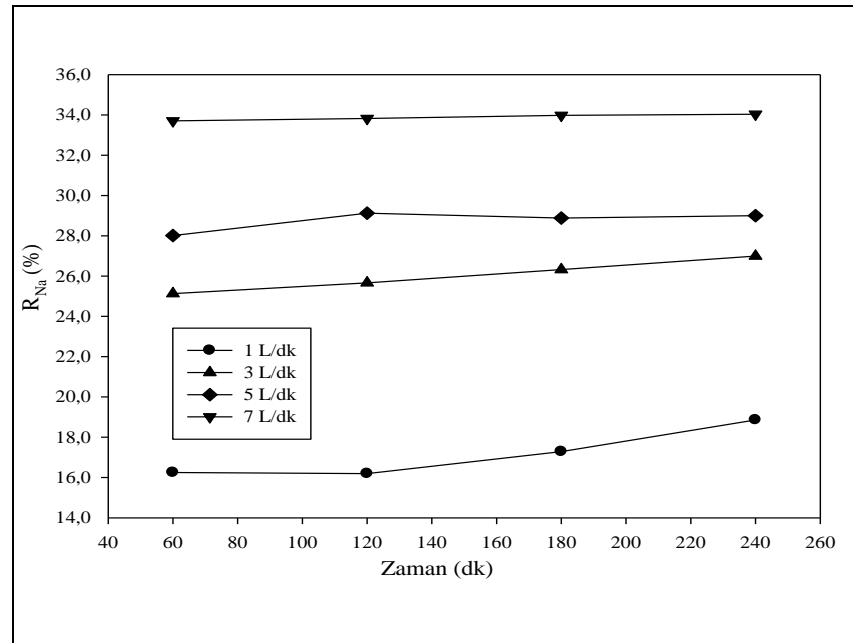
Şekil 3.11. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı giderim verimleri

1, 3, 5 ve 7 L/dk debide yapılan çalışmada, 1L/dk debideki, sodyumun besleme konsantrasyonundaki artış oranı diğer debilerdeki artış oranına göre düşük kalmıştır. 4 saat süren deney sonunda sodyumun besleme konsantrasyonları 1, 3, 5 ve 7 L/dk debide sırasıyla 18104, 18311, 18390 ve 19035 mg/L olarak bulunmuştur (Şekil 3.12). Şekil 3.13'de görüldüğü üzere, giderme verimi basınç arttıkça yükselmiştir. 1 L/dk debide en düşük verim sağlanırken %18,8, 7 L/dk debide %34,4 olarak en yüksek sodyum giderim verimi elde edilmiştir.



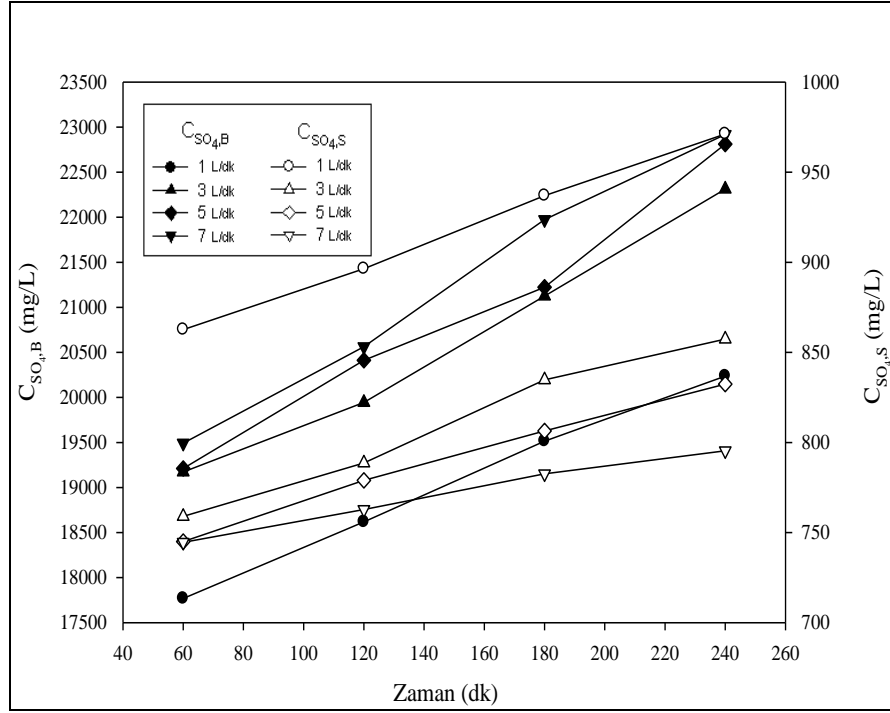
(C_{Na,B}: Besleme suyundaki Na⁺ konsantrasyonu, C_{Na,S}: Süzüntü suyundaki Na⁺ konsantrasyonu)

Şekil 3.12. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na⁺'un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



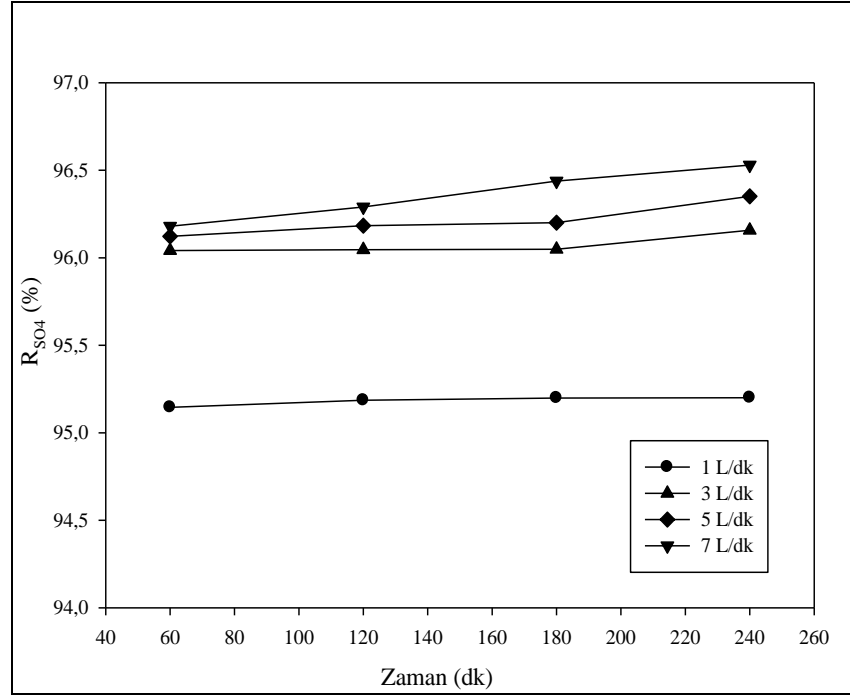
Şekil 3.13. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na⁺'un zamana bağlı giderim verimleri

Beslemedeki sülfat konsantrasyonu 3 L/dk, 5 L/dk ve 7 L/dk debide hemen hemen birbirine çok yakın değerler olarak bulunmuştur. Süzüntü konsantrasyonu ise, debinin artması ile birlikte azalma göstermektedir. Süzüntüdeki sülfat konsantrasyonu 1 L/dk debide 971 mg/L, 3 L/dk debide 857 mg/L, 5 L/dk 832 mg/L debide ve 7L/dk 795 mg/L olarak elde edilmiştir. Giderim verimleri ise, 1 L/dk debide %95,2 ve 7L/dk debide ise, %96,5 olarak bulunmuştur (Şekil 3.14- Şekil 3.15).



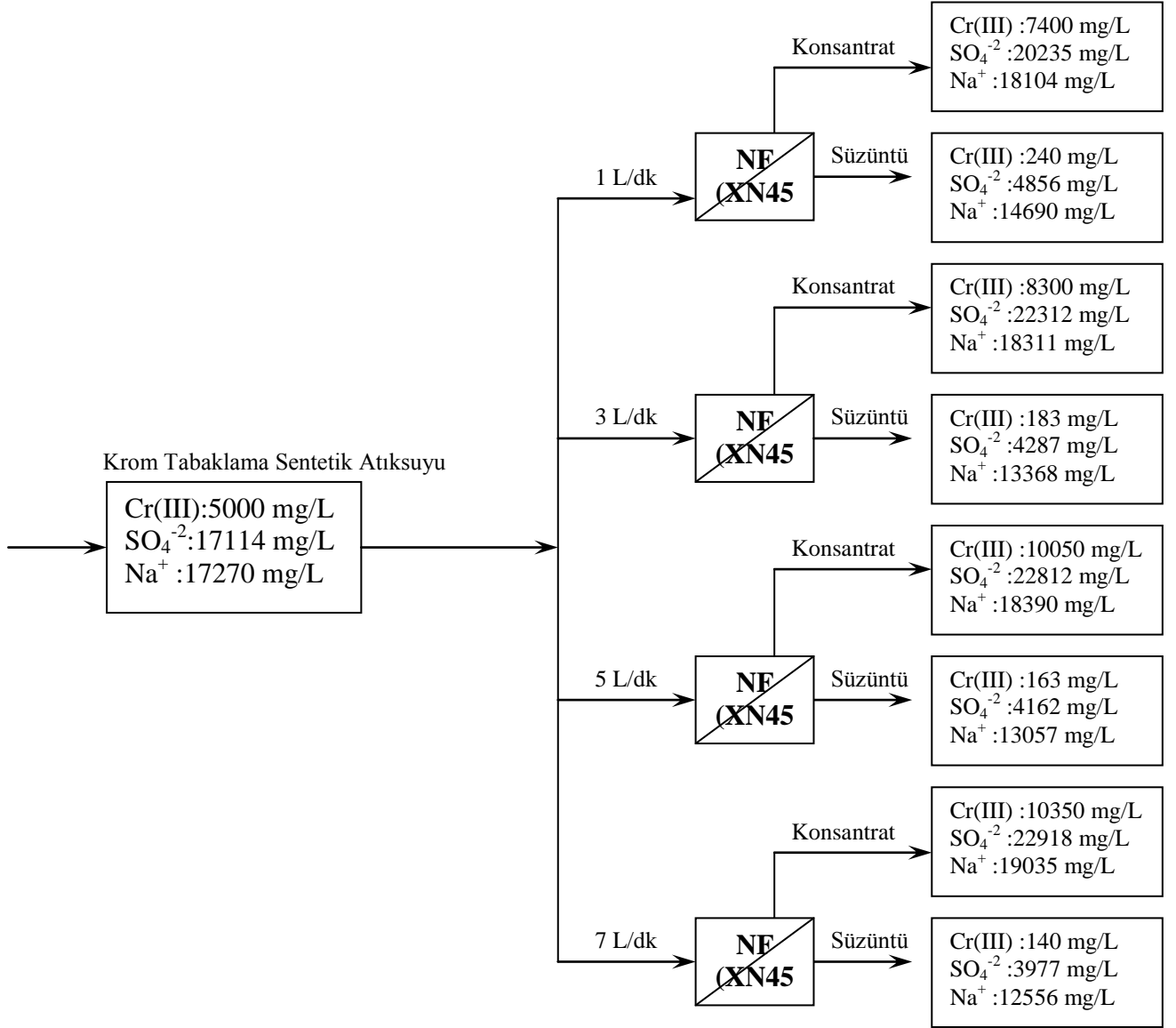
(C_{SO₄,B}: Besleme suyundaki SO₄²⁻ konsantrasyonu, C_{SO₄,S}: Süzüntü suyundaki SO₄²⁻ konsantrasyonu)

Şekil 3.14. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda SO₄²⁻'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



Şekil 3.15. Farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'in zamana bağlı giderim verimleri

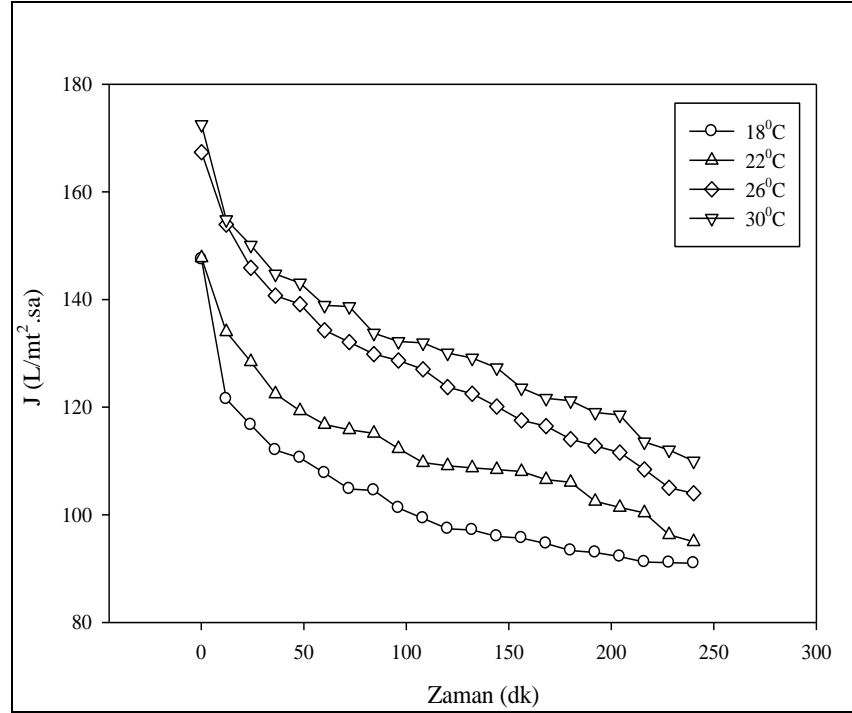
Şekil 3.16'da görüldüğü üzere, NF(XN45) membranında yapılan farklı debi denemelerinde süzöntü kalitesi ve besleme konsantrasyonu artışı açısından en iyi debinin, 7L/dk olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.16. Sentetik atıksuların farklı debi değerlerinde NF(XN45) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (Sıcaklık 18 °C, pH 4, basınç 20 bar, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre)

3.1.3. Sıcaklık Değişiminin Etkisi (Basınç, Debi, Konsantrasyon, pH Sabit)

Deneylerde pH 4, basınç 20 bar, çapraz akış hızı 0,7 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. Sentetik atıksuların ve 18°C, 22°C, 26°C ve 30°C sıcaklıklarda NF(XN45) membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri Şekil 3.17’de verilmiştir.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.17. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranından sentetik atıksuların geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi

18°C, 22°C, 26°C ve 30°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda sentetik atıksular geçirilen NF(XN45) membranında, deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) değerleri 91, 95, 104 ve 110 L/m².saat olarak bulunmuştur. Düşük sıcaklık değerlerinde nanofiltrasyon membranlarının por çapının küçüldüğü ve akının azaldığı bilinmektedir (Koyuncu 2002). 18°C’de akının düşük olmasında bu durumun rol oynadığı düşünülmektedir. Ayrıca sıcaklığın artması ile viskozite düşme, difüzyon ise artma eğilimi göstermektedir. Her iki faktörde süzüntü akısının artmasını pozitif yönde etkilemektedir (Mohammadi ve Esmaelifar 2004). Başka bir nokta da, sıcaklık artışı

ile osmotik basınç artarken, artan osmotik basınç ile de süzüntü akısı düşmektedir. Bu nedenle, sıcaklığın iki yönlü etkisi yüzünden mutlaka uygun çalışma sıcaklığı test edilmek zorundadır.

Membranların deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Çizelge 3.5’de verilmektedir.

Çizelge 3.5. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranının da sentetik atıksular için hacim azalma faktörleri (VRF)

Sıcaklık (°C)	Başlangıç Besleme Hacmi (ml)	Deney Sonunda Besleme Hacmi (ml)	VRF (V_f/V_r)
18	8000	3815	2,0
22	8000	3432	2,3
26	8000	2889	2,7
30	8000	2708	2,9

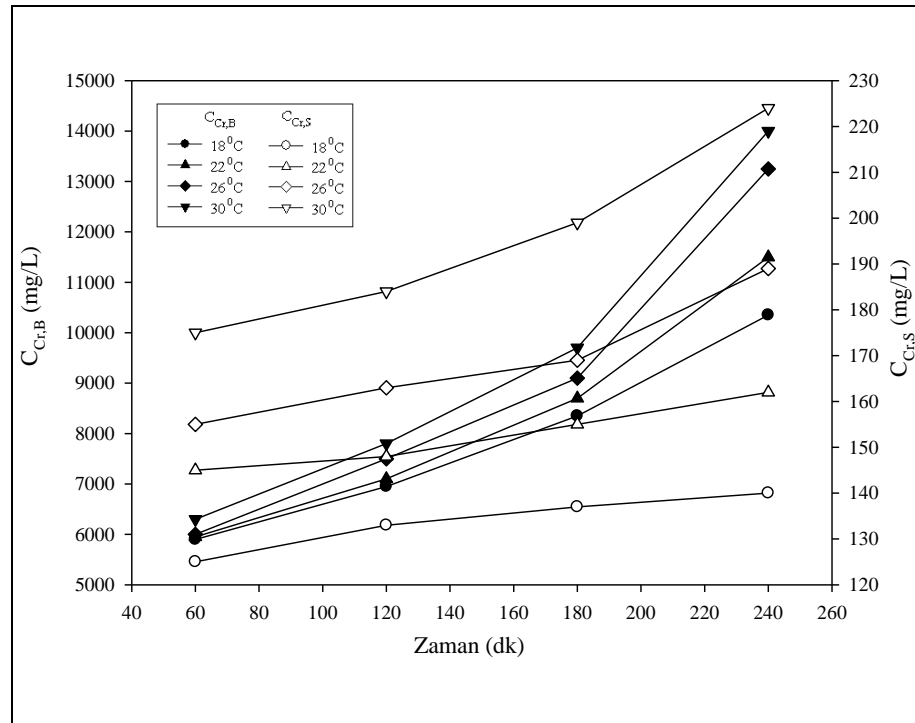
Dört farklı basınçta sentetik su geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. NF(XN45) membranının 18, 22, 26 ve 30 °C sıcaklıklarda J_f akı değerleri sırasıyla 244, 247, 272 ve 276 L/m².saat’dir. J_{0t} , J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksular için akı kaybı değerleri

Sıcaklık (°C)	Akı Kaybı (%)		
	Toplam ($J_{0t} - J/J_{0t}$)	Konsantrasyon Polarizasyonu ($J_f - J/J_{0t}$)	Kirlenme ($J_{0t} - J_f/J_{0t}$)
18°C (J_{0t} : 315 L/m ² .saat)	71,0	48,5	22,5
22°C (J_{0t} : 345 L/m ² .saat)	72,4	44,0	28,4
26°C (J_{0t} : 409 L/m ² .saat)	74,5	41,0	33,4
30°C (J_{0t} : 464 L/m ² .saat)	76,2	35,7	40,5

(J_{0t} : Temiz membranın saf su akısı, J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı, J_f : Atıksu geçirilmiş (kirlenmiş) membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen akı)

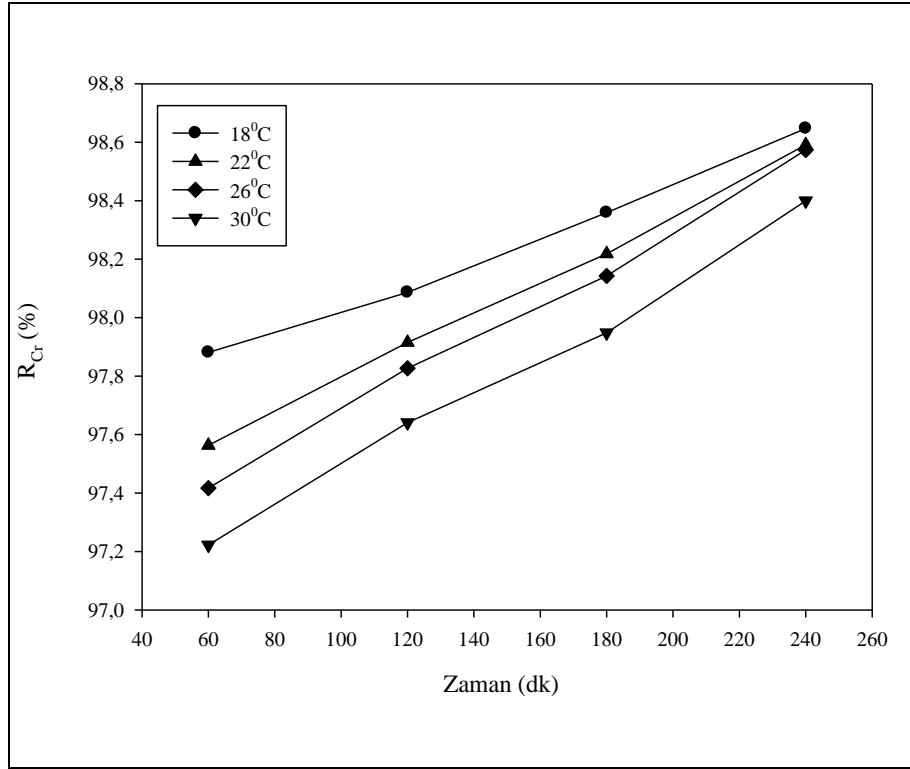
Sıcaklık artışına bağlı olarak bulunan akı kayıpları birbirine yakın olarak bulunurken ve 30⁰C'deki akı kaybı ise en yüksek akı kaybıdır (%76,2). Sıcaklık artışı ile konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan kirlenme azalmaktadır. 30⁰C'de membranda meydana gelen kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, toplam akı kaybının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. 18⁰C, 22⁰C ve 26⁰C'de konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme, toplam akı kaybına hemen hemen aynı oranlarda etki etmiştir. Şekil 3.17'de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile akı artmıştır. Sıcaklık arttığında çözeltinin viskozitesi azalmakta, membranın geçirgenliği ve akı artmaktadır. Fakat membranda en fazla akı kaybı 30⁰C'de görülmüştür.



(C_{Cr,B}: Besleme suyundaki Cr(III) konsantrasyonu, C_{Cr,S}: Süzüntü suyundaki Cr(III) konsantrasyonu)

Şekil 3.18. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi

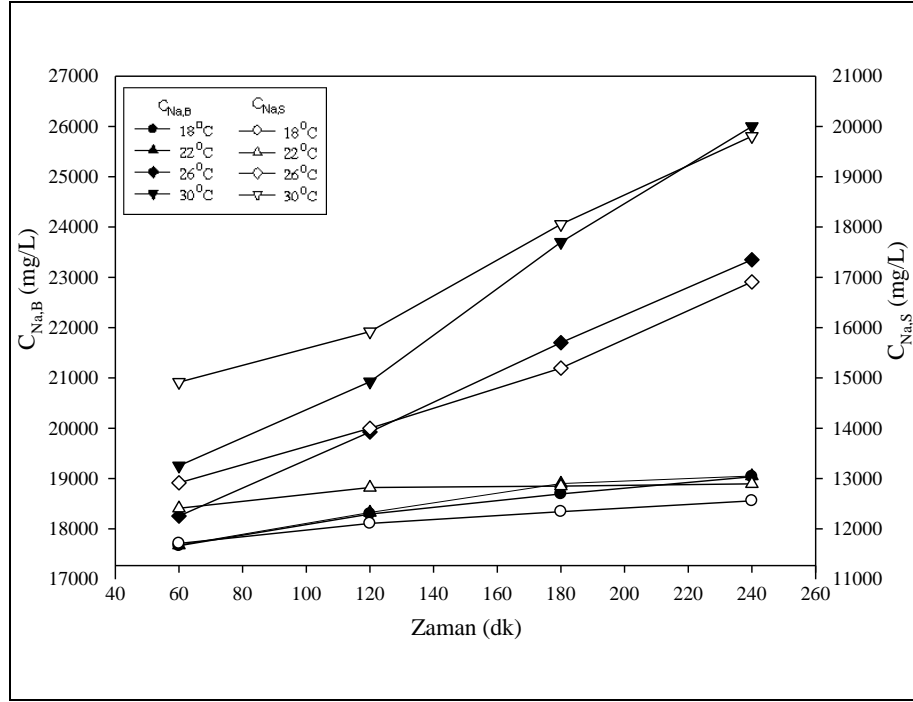
Şekil 3.18'de görüldüğü gibi, Cr (III)'ün besleme konsantrasyonu 18⁰C'de 240.dakikada 10350 mg/L iken, 30⁰C'de 240. dakikada ise 14000 mg/L'dir. Süzüntü konsantrasyonları ise 18⁰C'de 120. dakikada 133 mg/L iken, 30⁰C'de 60.dakikada 175 mg/L'dir. Cr (III)'ün 30⁰C'de yapılan deney süresince, süzüntü konsantrasyonun diğer sıcaklık değerlerine göre fazla olmasının nedeni, besleme konsantrasyonunda meydana gelen artıştan daha çok sıcaklık ile ilgili bir durumdan kaynaklanmaktadır



Şekil 3.19. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı giderim verimleri

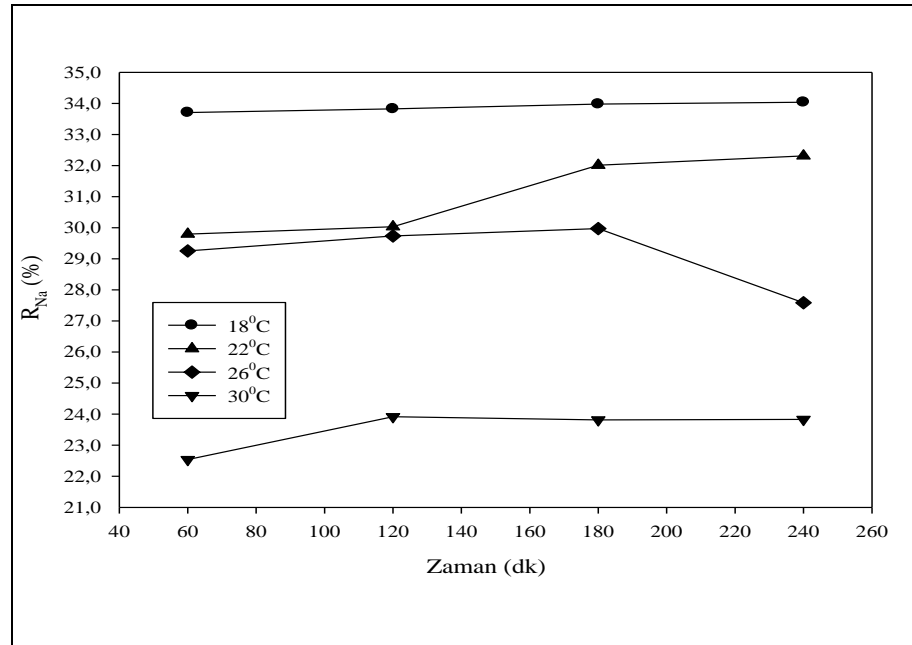
Cr(III) giderme verimi 18°C sıcaklıkta %98,6 iken 30°C sıcaklıkta ise, %98,4 olarak bulunmuştur. Besleme konsantrasyonu ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak süzüntü konsantrasyonunda artması giderme veriminde büyük farklara yol açmamıştır. (Şekil 3.19)

Şekil 3.20'de görüldüğü üzere, 18°C ve 22°C sıcaklıkta besleme konsantrasyonlarındaki sodyum artışı 60. dakikada sırasıyla 17665 mg/L ve 17675 mg/L iken, 240. dakikada 19035 mg/L ve 19050 mg/L olarak bulunmuştur. Aynı şekilde süzüntü konsantrasyonları da birbirine yakın bulunmuştur. Besleme ve süzüntüdeki en yüksek konsantrasyon artışı 30 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. 240. dakikada sodyumun besleme konsantrasyonu 26000 mg/L iken 240. dakikada sodyum süzüntü konsantrasyonu 19804 mg/L iken giderim verimi ise, %23,8 olarak bulunmuştur. En iyi giderim verimi, 18°C'de %34,4 olarak sağlanmıştır (Şekil 3.21).



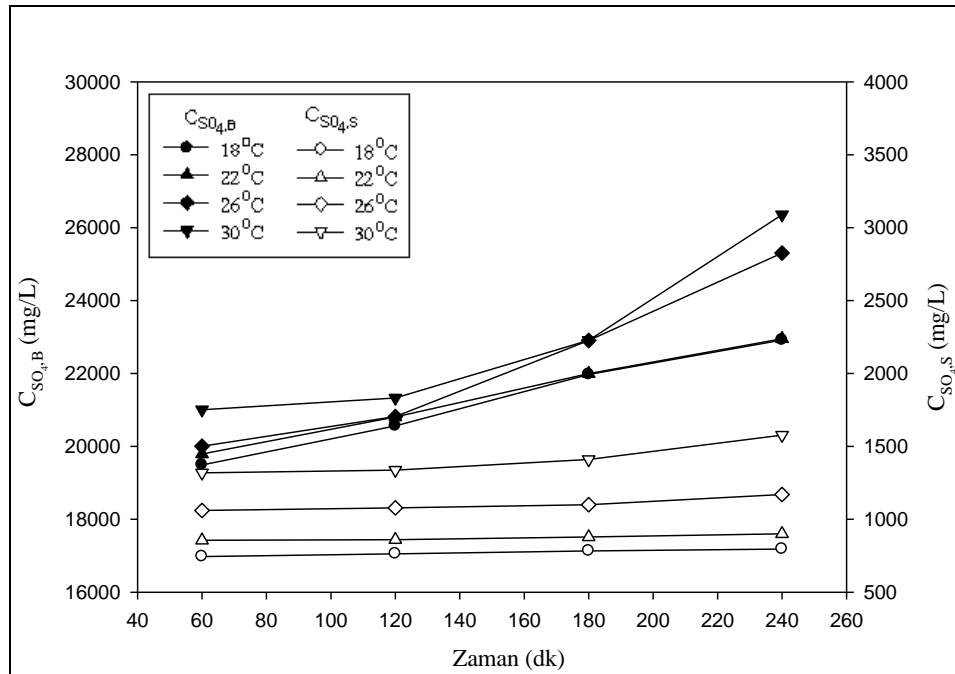
($C_{\text{Na,B}}$: Besleme suyundaki Na^+ konsantrasyonu, $C_{\text{Na,S}}$: Süzüntü suyundaki Na^+ konsantrasyonu)

Şekil 3.20. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na^+ 'un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



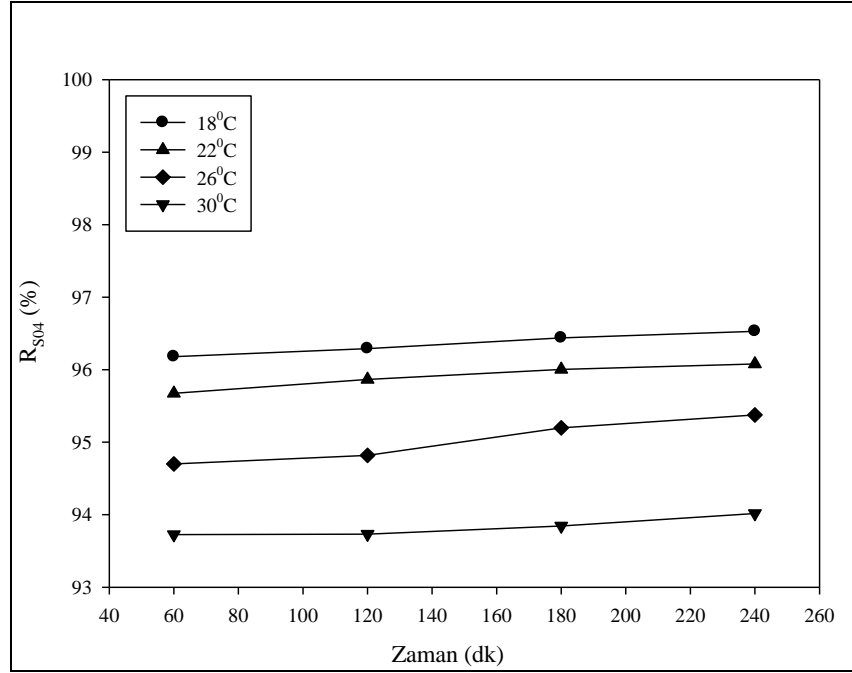
Şekil 3.21. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda Na^+ 'un zamana bağlı giderim verimleri

Ters osmoz membranı, tek değeri iyonları daha fazla tutabilirken, nanofiltrasyon membranları ise, Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2} iyonları gibi iki değeri iyonları daha fazla tutunabilmektedir. Yapılan bir çalışmada, nanofiltrasyon membranı ile %98 oranında SO_4^{-2} giderimi elde edildiği belirtilmiştir (Suthanthararajan ve ark. 2004). Deneysel çalışmada 4. saat sonunda 18°C ve 22°C sıcaklıklarda beslemedeki sülfat konsantrasyonu (22918 mg/L - 22954 mg/L) ile 26°C ve 30°C sıcaklıklardaki beslemedeki sülfat konsantrasyonu (25304 mg/L - 26354 mg/L) yakın değeri bulmuştur. En düşük süzünü konsantrasyonu 18°C ' de elde edilmiştir (795 mg/L). Buna bağı olarakta %96,53 oranında giderme verimi sağlanmıştır (Şekil 3.22-Şekil 3.23).



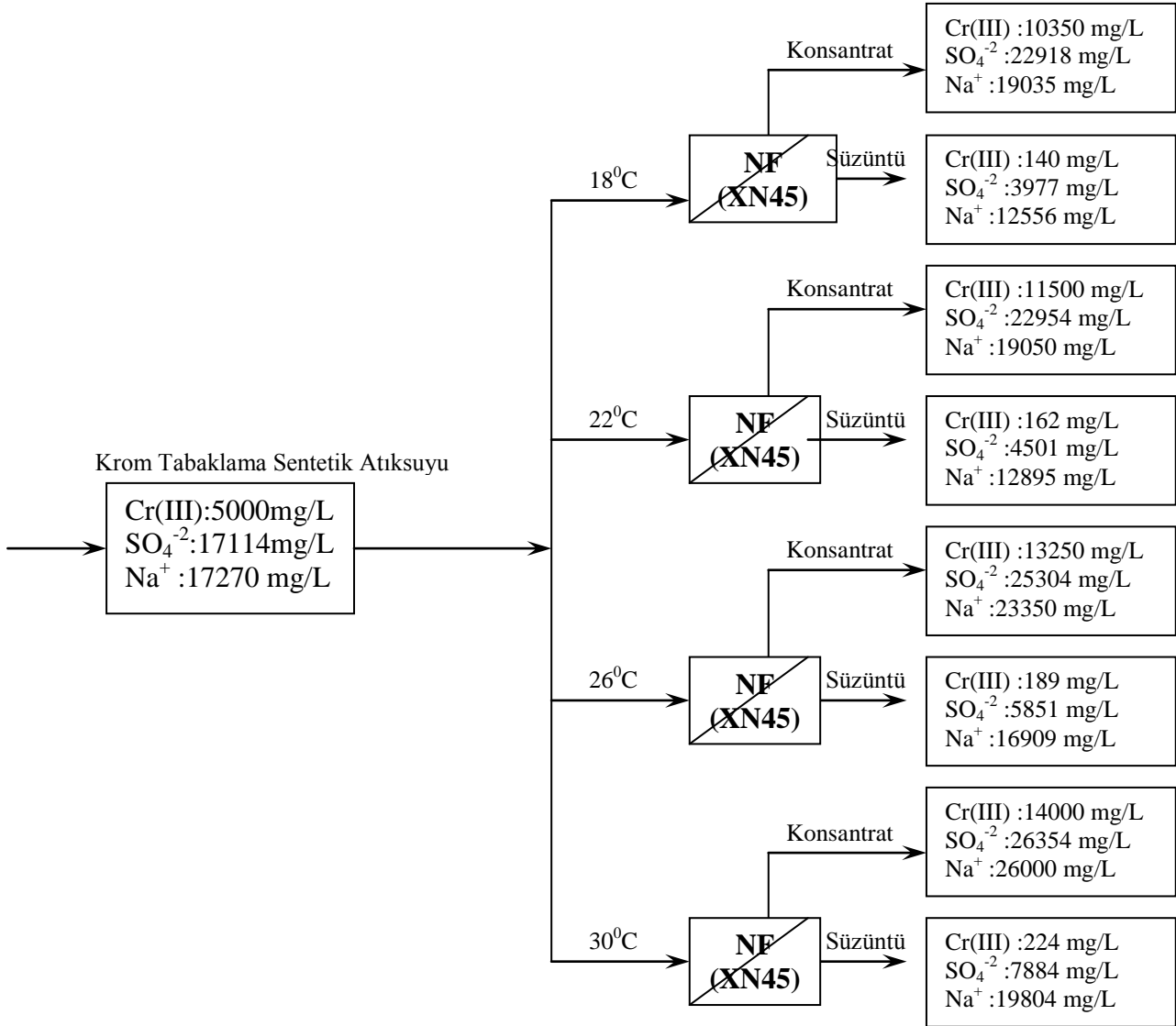
($C_{\text{SO}_4,\text{B}}$: Besleme suyundaki SO_4^{-2} konsantrasyonu, $C_{\text{SO}_4,\text{S}}$: Süzünü suyundaki SO_4^{-2} konsantrasyonu)

Şekil 3.22.Farklı sıcaklık değeri NF(XN45) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'ın zamana bağı süzünü ve besleme konsantrasyonu değeri değişimlerinin gösterimi



Şekil 3.23. Farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'ın zamana bağlı giderim verimleri

Şekil 3.24'de görüldüğü üzere, NF(XN45) membranında yapılan farklı sıcaklık denemelerinde süzüntü kalitesi açısından en iyi sıcaklık değerinin, 18°C olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.24. Sentetik atıksuların farklı sıcaklık değerlerinde NF(XN45) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (pH 4, basınç 20 bar, çapraz akış hızı 0,7 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre)

3.2. Krom Tabaklama Sentetik Atıksuları ile TO(ACM2) Membranında Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi İçin Yapılan Çalışmalar

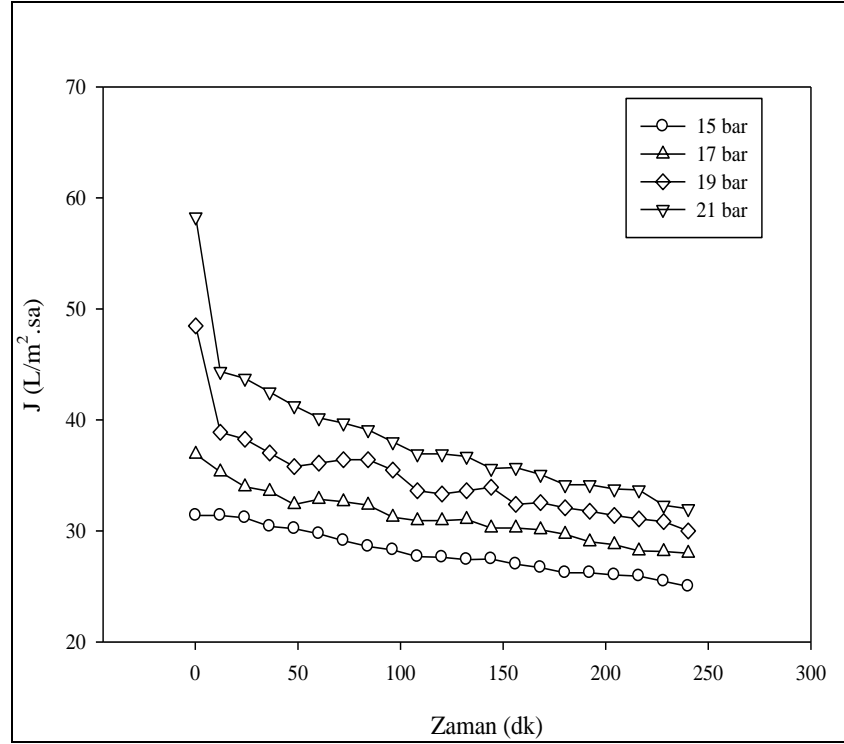
Ters osmoz membranı için, 3000 mg/L Cr(III) ve 7500 mg/L NaCl değerine sahip sentetik çözelti hazırlanmıştır. Deneylerde sentetik çözelti pH'ı 4,5 değerine ayarlanmıştır. Deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. Ters osmoz membranı için, uygun koşulların belirlenmesinde 15, 17, 19, 21 bar, 1, 3, 5, 7 L/dk debi, 20⁰C, 25⁰C, 30⁰C ve 35⁰C sıcaklık değerlerinde denemeler yapılmıştır.

TO(ACM2) membranının üretici firmasından alınan bilgiye göre, membranının tüm pH değerlerinde nötr yüke sahip olduğu öğrenilmiştir. Tüm deneylerde belli zaman aralıklarında süzüntüden ve besleme tankından alınan numunelerde Cr(III), sodyum, sülfat ve klorür parametrelerine bakılmıştır.

3.2.1. Basınç Değişiminin Etkisi (Debi, Sıcaklık, Konsantrasyon, pH Sabit)

Deneylerde sıcaklık 25⁰C, pH 4,5, çapraz akış hızı 0,3 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. Sentetik atıksular membrandan 15, 17, 19, 21 bar olmak üzere dört farklı basınçta geçirilmiştir. Basıncın artması ile çözelti akışı da lineer olarak artma gösterirken, gözenekleri az açık olan ters osmoz ve nanofiltrasyon membranların bazı durumlarda, akı değerleri basınçtan bağımsızdır. Basınç değeri arttıkça, çözelti membran boyunca karışmakta ve süzüntü kalitesi de artmaktadır (Das ve ark. 2007).

Sentetik atıksuların TO(ACM2) ters osmoz membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri Şekil 3.25'de verilmiştir.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.25. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranından sentetik çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi

15 bar, 17 bar, 19 bar ve 21 bar olmak üzere farklı basınç değerlerinde sentetik atıksular geçirilen TO(ACM2) membranında deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) değerleri 25, 28, 30, 33 L/m².saat olarak bulunmuştur.

Membranların deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Çizelge 3.7'de verilmektedir.

Çizelge 3.7. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranın da sentetik atıksular için Hacim Azalma Faktörleri (VRF)

Basınç (bar)	Başlangıç Besleme Hacmi (ml)	Deney Sonunda Besleme Hacmi (ml)	VRF (V_f/V_r)
15	8000	7018	1,1
17	8000	6756	1,2
19	8000	6587	1,2
21	8000	6400	1,3

Dört farklı basınçta sentetik su geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. TO(ACM2) membranının 15, 17, 19 ve 21 barda J_f akı değerleri sırasıyla 57, 65, 71, 78 L/m².saat'dir. J_{ot} , J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.8).

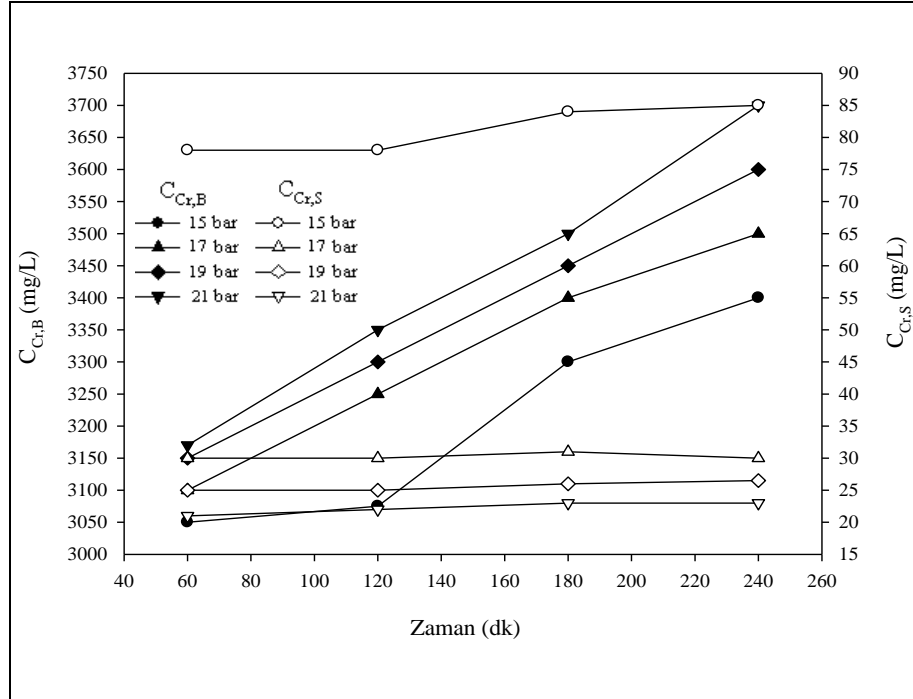
Çizelge 3.8. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksular için akı kaybı değerleri

Basınç (bar)	Akı Kaybı (%)		
	Toplam ($J_{ot} - J / J_{ot}$)	Konsantrasyon Polarizasyonu ($J_f - J / J_{ot}$)	Kirlenme ($J_{ot} - J_f / J_{ot}$)
15 bar (J_{ot} : 61 L/m ² .saat)	59,0	52,4	6,5
17 bar (J_{ot} : 70 L/m ² .saat)	60,0	52,8	6,8
19 bar (J_{ot} : 77 L/m ² .saat)	61,0	53,2	7,7
21 bar (J_{ot} : 87 L/m ² .saat)	62,0	54,1	8,2

(J_{ot} : Temiz membranın saf su akısı, J : Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı, J_f : Atıksu geçirilmiş (kirlenmiş) membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen akı)

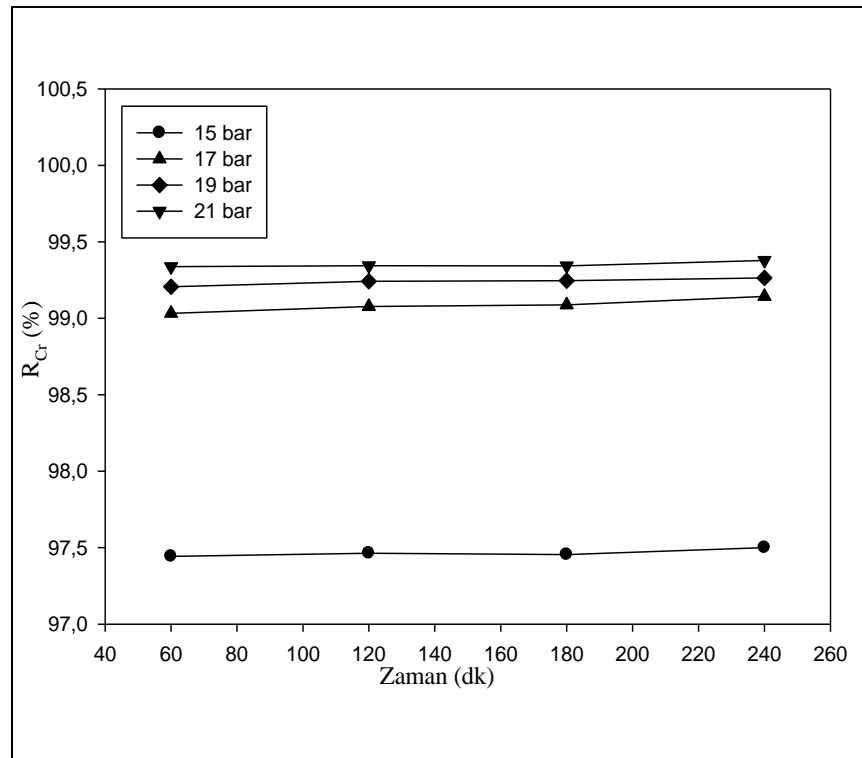
15 bar, 17 bar, 19 bar ve 21 barda TO(ACM2) membranında oluşan akı kaybı çok yakın olmakla beraber, toplam akı kaybının büyük bir oranı konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybıdır. 15 barda kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, %6,5 iken 21 barda ise, %8,2'dir.

Sentetik atıksularda bulunan Cr(III) besleme konsantrasyonu, 4 saat süren deney sonunda 21 barda 3700 mg/L, 15 barda 3400 mg/L olarak bulunmuştur (Şekil 3.26). Süzüntü konsantrasyonu ise, 15 barda 85 mg/L iken, 17 barda 30 mg/L, 19 barda 27 mg/L ve 21 barda da 23 mg/L olarak bulunmuştur. 17, 19, 21 bardaki süzüntü konsantrasyonlarının yakın olmasına bağlı olarak giderim verimlerinin de çok yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Cr(III)'ün giderim verimleri, 15 barda % 98,2, 17 barda %99,1, 19 barda %99,3 ve 21 barda %99,4 olarak elde edilmiştir (Şekil 3.26-Şekil3.27).



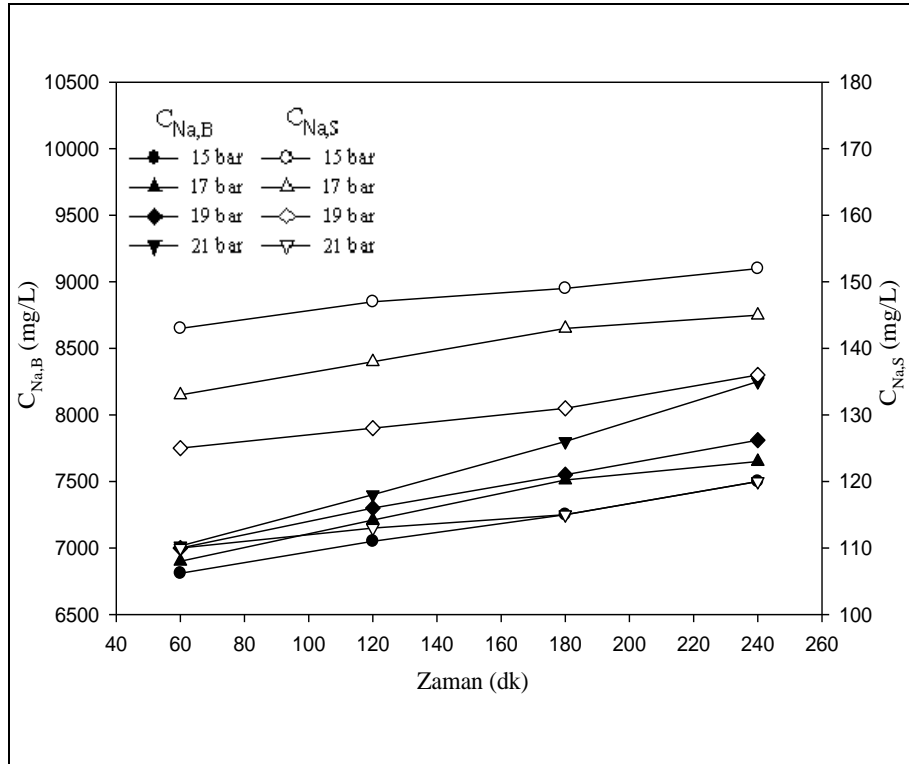
($C_{Cr,B}$: Besleme suyundaki Cr(III) konsantrasyonu, $C_{Cr,S}$: Süzüntü suyundaki Cr(III) konsantrasyonu)

Şekil 3.26. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



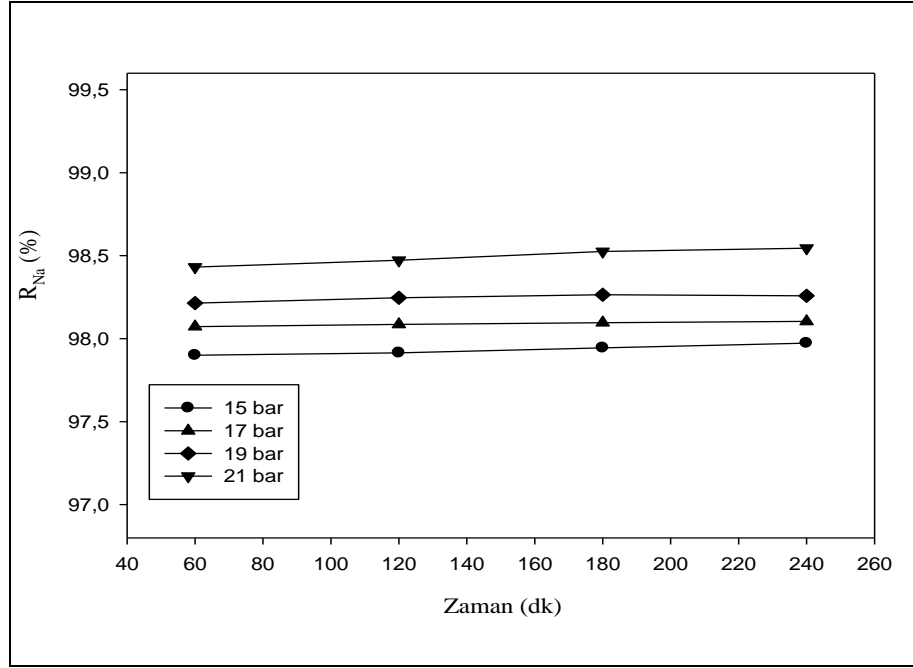
Şekil 3.27. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı giderim verimleri

15 bar ve 21 barda elde edilen sodyumun besleme konsantrasyonları 240. dakikada sırasıyla 7500 mg/L ve 8250 mg/L olarak bulunmuştur. Deney sonunda sodyumun süzüntü konsantrasyonu ise, 15 bar ve 21 barda 1244 ve 1599 mg/L olarak bulunmuştur (Şekil 3.28). Şekil 3.26'da, 15 barda elde edilen sodyum giderme verimi %97,9 iken 21 barda elde edilen sodyum giderim ve %98,5'tir. Basınç artışının sodyum giderme verimini çok büyük oranda etkilemediği görülmüştür.



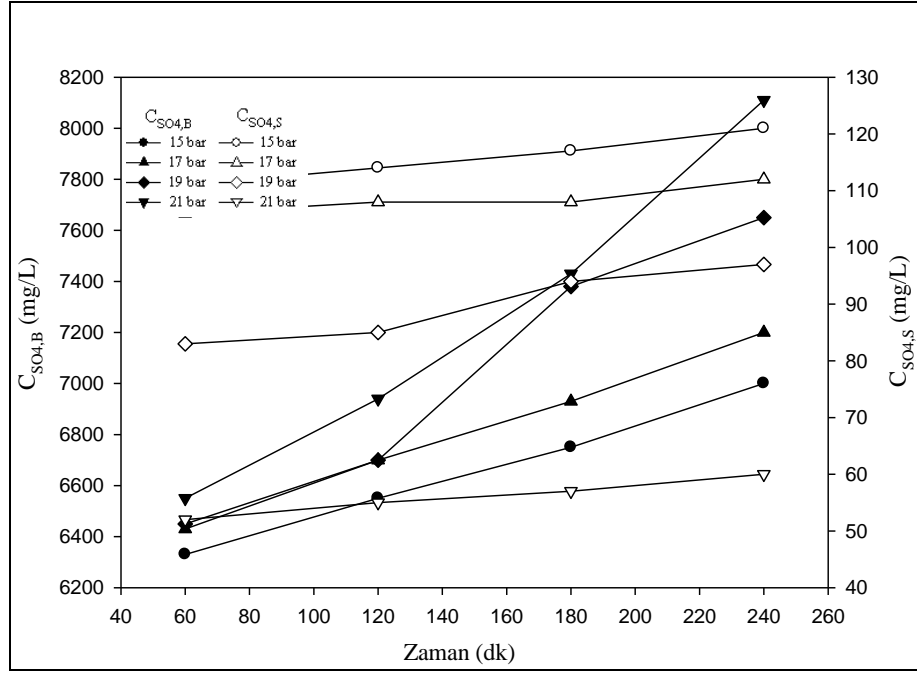
($C_{Na,B}$: Besleme suyundaki Na^+ konsantrasyonu, $C_{Na,S}$: Süzüntü suyundaki Na^+ konsantrasyonu)

Şekil 3.28. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na^+ 'un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



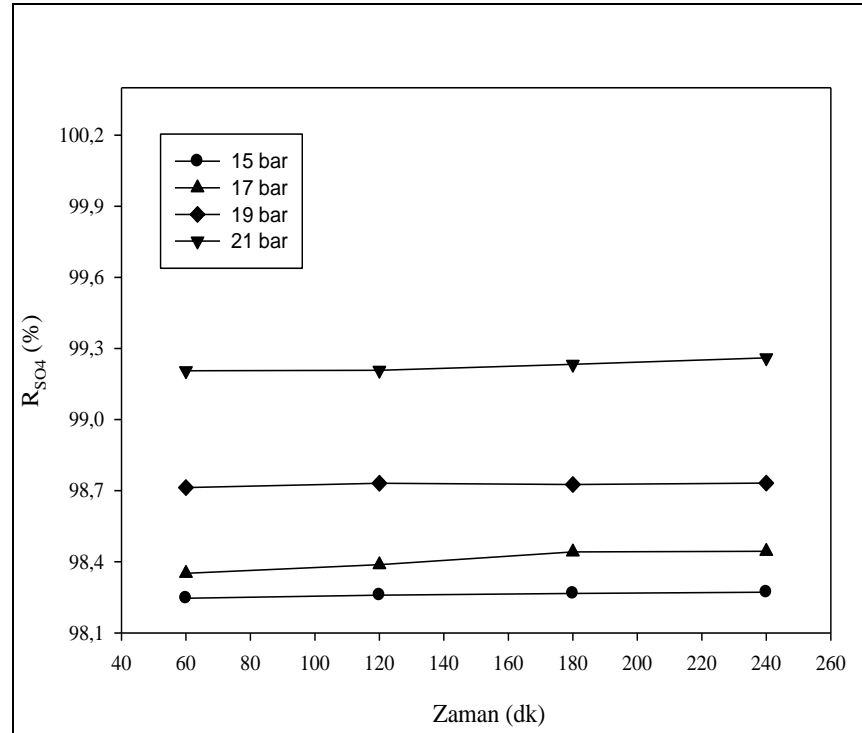
Şekil 3.29. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na^+ 'un zamana bağlı giderim verimleri

15 bar ve 17 barda beslemedeki sülfat konsantrasyonları 240. dakikada 7000 mg/L ve 7200 mg/L olarak bulunmuştur. 19 bar ve 21 barda ise, 240. dakikada 7650 mg/L ve 81190 mg/L elde edilmiştir. Süzüntü sülfat konsantrasyonları, basınç artışına bağlı olarak azda olsa azalma eğilimi göstermiştir (Şekil 3.30). En düşük sülfat değeri 21 barda, 60 mg/L süzüntü konsantrasyonu ile sağlanmıştır. Yinede elde edilen giderme verimi 4 farklı basınçta da çok yakındır. Sülfat giderme verimleri sırasıyla, 15 barda %98,2, 17 barda %98,4, 19 bar 98,7 ve 21 barda %99,2 olarak bulunmuştur (Şekil 3.31).



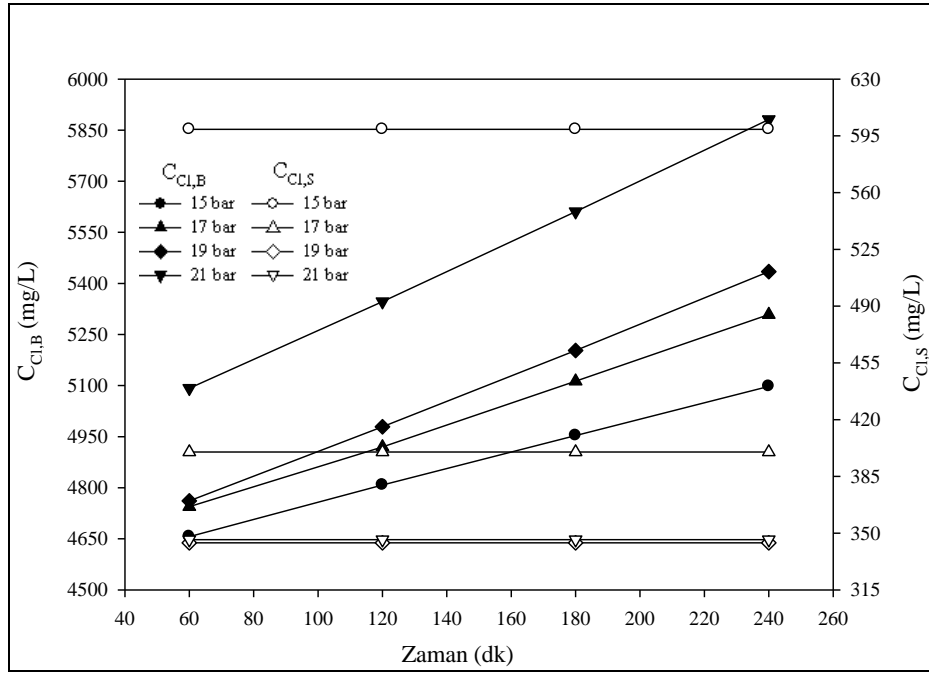
($C_{SO_4,B}$: Besleme suyundaki SO_4^{-2} konsantrasyonu, $C_{SO_4,S}$: Süzüntü suyundaki SO_4^{-2} konsantrasyonu)

Şekil 3.30. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



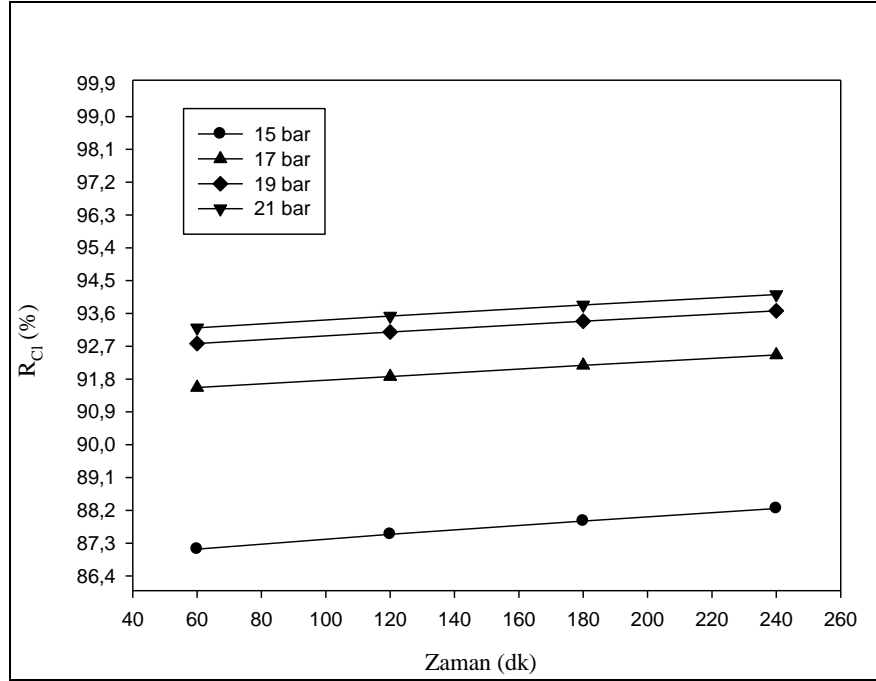
Şekil 3.31. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'in zamana bağlı giderim verimleri

Klorür besleme konsantrasyonu 15, 17, 19 ve 21 barda basınç artışına bağlı olarak zaman içerisinde artış göstermiştir. Süzüntü konsantrasyonları ise, 15 barda 4 saat boyunca 599 mg/L, 17 barda 400, 19 barda 344 ve 21 barda 346 mg/L olarak sabit değerde kalmıştır. En iyi klorür giderim verimide %94,1 oranı ile 21 barda elde edilmiştir. 21 barda 4 saat boyunca klorür giderme verimi %94 civarında bulunmuştur (Şekil 3.32- Şekil 3.33).



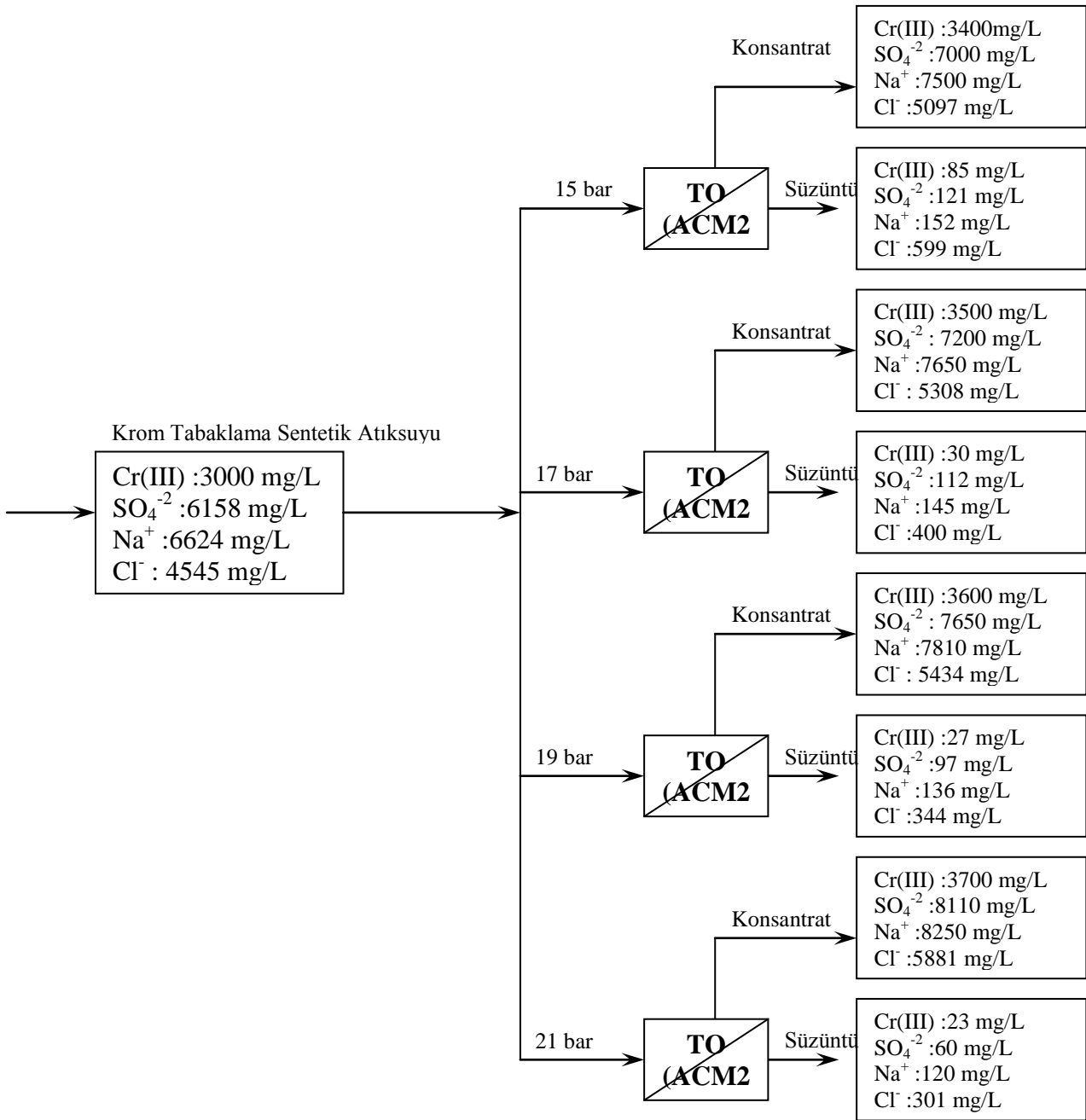
(C_{Cl,B}: Besleme suyundaki Cl konsantrasyonu, C_{Cl,S}: Süzüntü suyundaki Cl konsantrasyonu)

Şekil 3.32. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



Şekil 3.33. Farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl'ün zamana bağlı giderim verimleri

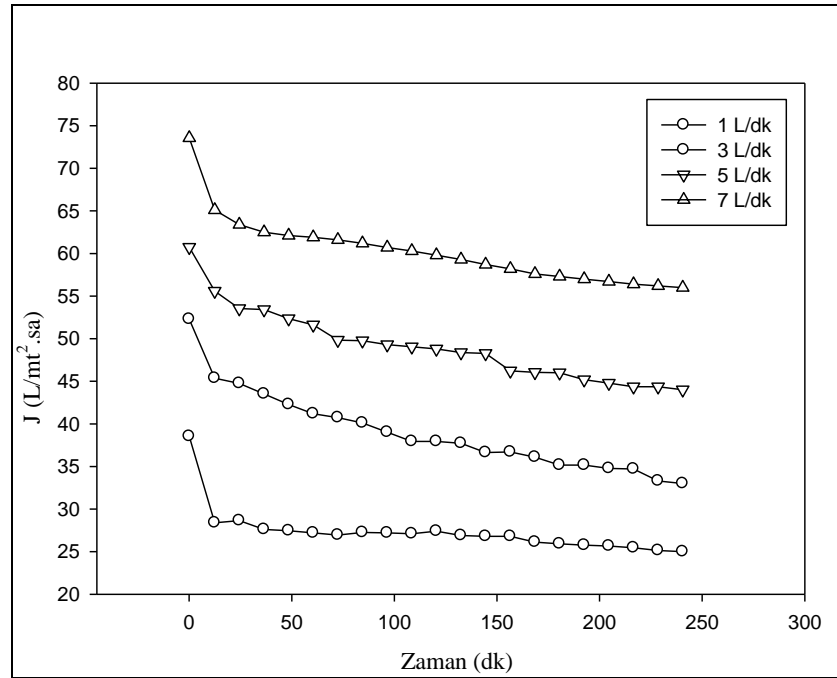
Şekil 3.34'de görüldüğü üzere, TO(ACM2) membranında yapılan farklı basınç denemelerinde süzüntü kalitesi ve besleme konsantrasyon artışı açısından en iyi basınç değerinin 21 bar olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.34. Sentetik atıksuların farklı basınç değerlerinde TO(ACM2) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (Sıcaklık 25⁰C, pH 4,5, çapraz akış hızı 0,3 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre)

3.2.2. Debi Değişiminin Etkisi (Basınç, Sıcaklık, Konsantrasyon, pH Sabit)

Deneylerde sıcaklık 25°C , pH 4,5, basınç 21 bar, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. Sentetik atıksuların 1, 3, 5 ve 7 L/dk debilerde TO(ACM2) ters osmoz membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri Şekil 3.35’de verilmiştir.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.35. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranından sentetik atıksuların geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi

1 L/dk, 3 L/dk, 5 L/dk ve 7 L/dk olmak üzere farklı debi değerlerinde sentetik atıksuların TO(ACM2) membranından geçirilmesi ile deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) değerleri 25, 33, 44 ve 56 L/m^2 .saat olarak bulunmuştur.

Membranların deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Çizelge 3.9’da verilmektedir.

Çizelge 3.9. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranın da sentetik atıksular için hacim azalma faktörleri (VRF)

Debi (L/dk)	Başlangıç Besleme Hacmi (ml)	Deney Sonunda Besleme Hacmi (ml)	VRF (V_f/V_r)
1	8000	6735	1,2
3	8000	6400	1,3
5	8000	5953	1,3
7	8000	5905	1,4

Dört farklı debide sentetik su geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. TO(ACM2) membranının 1, 3, 5 ve 7 L/dk debilerde J_f akı değerleri sırasıyla 65, 78, 89, 100 L/m².saat'dir. J_{0t} , J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.10).

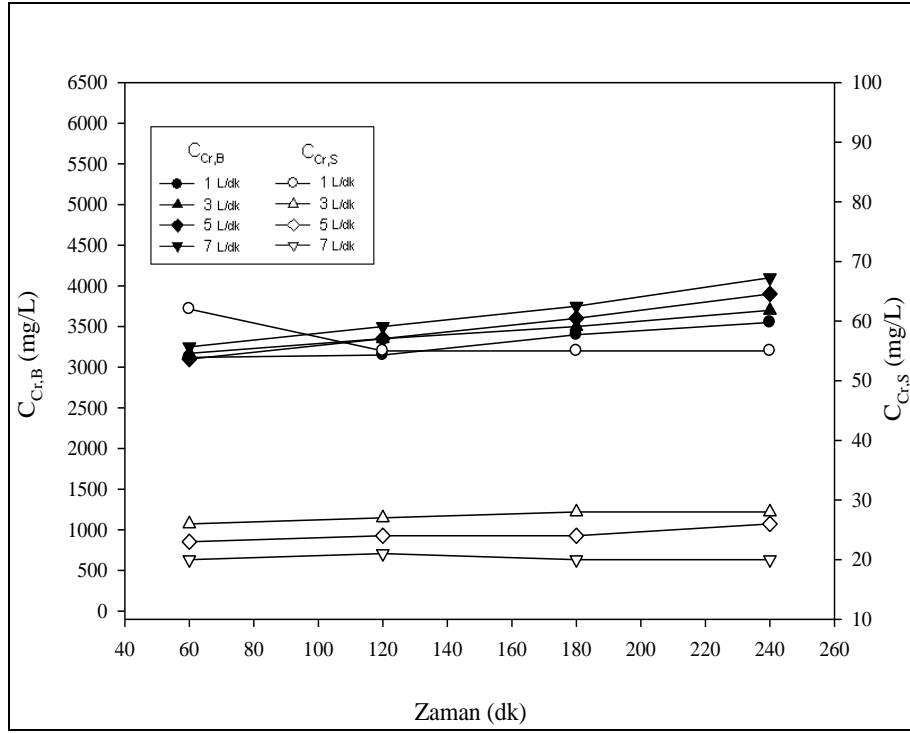
Çizelge 3.10. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksular için akı kaybı değerleri

Debi (L/dk)	Akı Kaybı (%)		
	Toplam ($J_{0t} - J/J_{0t}$)	Konsantrasyon Polarizasyonu ($J_f - J/J_{0t}$)	Kirlenme ($J_{0t} - J_f/J_{0t}$)
1 L/dk (J_{0t} : 70 L/m ² .saat)	64,2	57,1	7,1
3 L/dk (J_{0t} :85 L/m ² .saat)	62,3	54,1	8,2
5 L/dk (J_{0t} : 103 L/m ² .saat)	57,2	43,6	13,5
7 L/dk (J_{0t} : 118 L/m ² .saat)	52,5	37,2	15,2

(J_{0t} : Temiz membranın saf su akısı, J : Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı, J_f :Atıksu geçirilmiş (kirlenmiş) membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen akı)

Membran yüzeyinde yüksek akış oranları, süzüntü akısının artması açısından çok önemlidir. Yüzeyde çökelen moleküller, yüksek hız kullanılarak yüzeyden uzaklaştırılabilirler. Böylece, kirlilik tabakasının hidrolik direnci yüksek hız ile azaltılabilir (Atra ve ark. 2005). Çizelge 3.10'da görüldüğü gibi çok büyük farklar olmasada en düşük akı kaybı %52,5 ile 7L/dk debide elde edilmiştir. Konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı her dört debi denemesinde de çok yüksek

orandadır. Konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı, 7 L/dk'da (%37,2) ile en düşük iken, kirlenme ile elde edilen akı kaybı 1 L/dk debide (%7,1) en düşüktür.

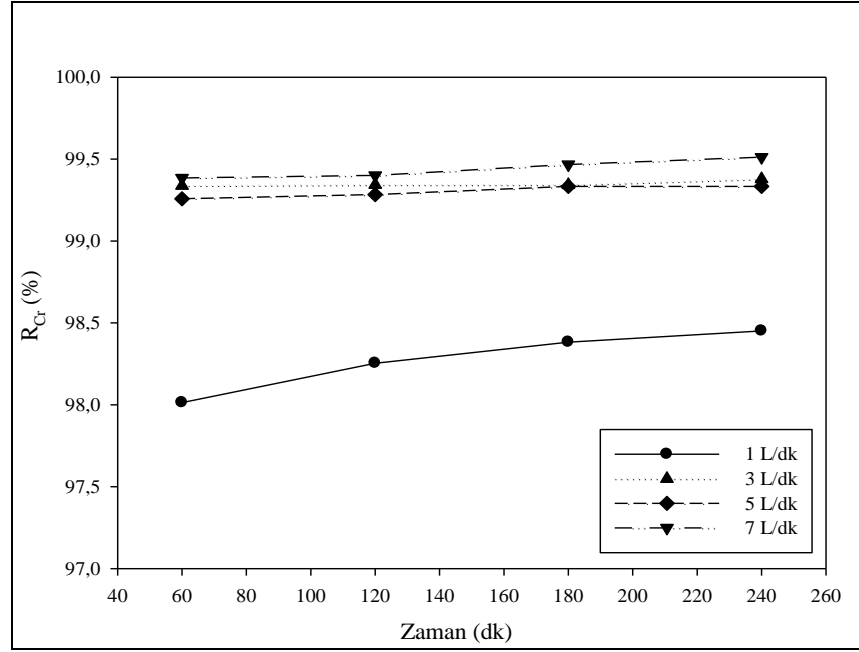


(C_{Cr,B}: Besleme suyundaki Cr(III) konsantrasyonu, C_{Cr,S}: Süzüntü suyundaki Cr(III) konsantrasyonu)

Şekil 3.36. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cr(III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi

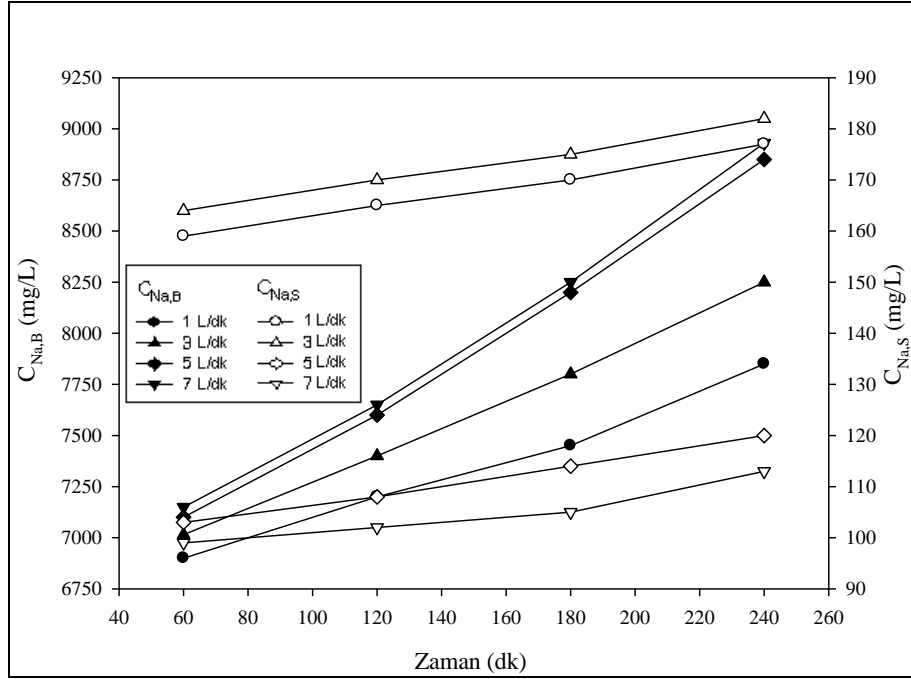
Sentetik atıksularda bulunan Cr(III) besleme konsantrasyonu 4 saat süren deney sonunda en fazla 7L/dk debide 4100 mg/l olarak bulunmuştur (Şekil 3.36). 1 L/dk, 3L/dk ve 5 L/dk debilerde de besleme konsantrasyonlarında belirli oranlarda artış söz konusu olmuştur. Sırasıyla 3550 mg/L, 3700 mg/L, 3900 mg/L olarak bulunmuştur.

Cr(III)'ün besleme konsantrasyonundaki artışına ters orantılı olarak artan debilerde 1L/dk (55 mg/L), 3 L/dk (28 mg/L), 5L/dk (26mg/L) ve 7 L/dk (20 mg/L) debilerde süzüntüdeki Cr(III) miktarı azalma göstermiştir. Buna bağlı olarakta 1L/dk debide %98,4, 3 L/dk debide %99,4, 5L/dk debide %99,3 ve 7 L/dk debide %99,5 oranında Cr(III) giderme verimi elde edilmiştir (Şekil 3.37).



Şekil 3.37. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı giderim verimleri

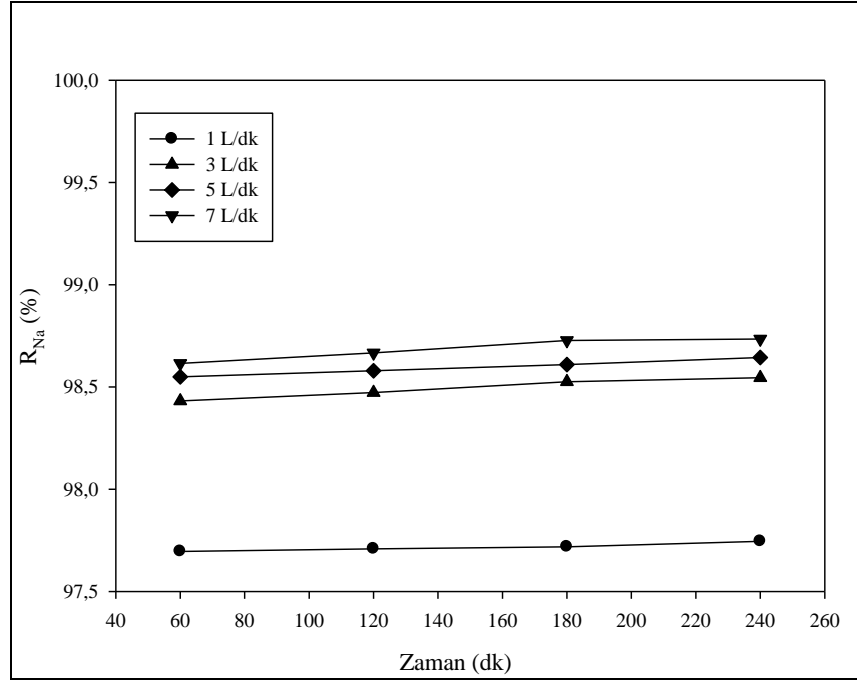
Şekil 3.38'de görüldüğü üzere, 4.saat sonunda 5L/dk ve 7L/dk debide elde edilen sodyum süzöntü konsantrasyonları birbirine çok yakındır (120 mg/L-113 mg/L). Dört farklı debide de elde edilen sodyum giderme verimi birbirine çok yakındır. Ve zaman içinde sabit kalmaktadır. 7L/dk debide 120. dakika %98,7 iken 240. dakikada da %98,7 olarak bulunmuştur.



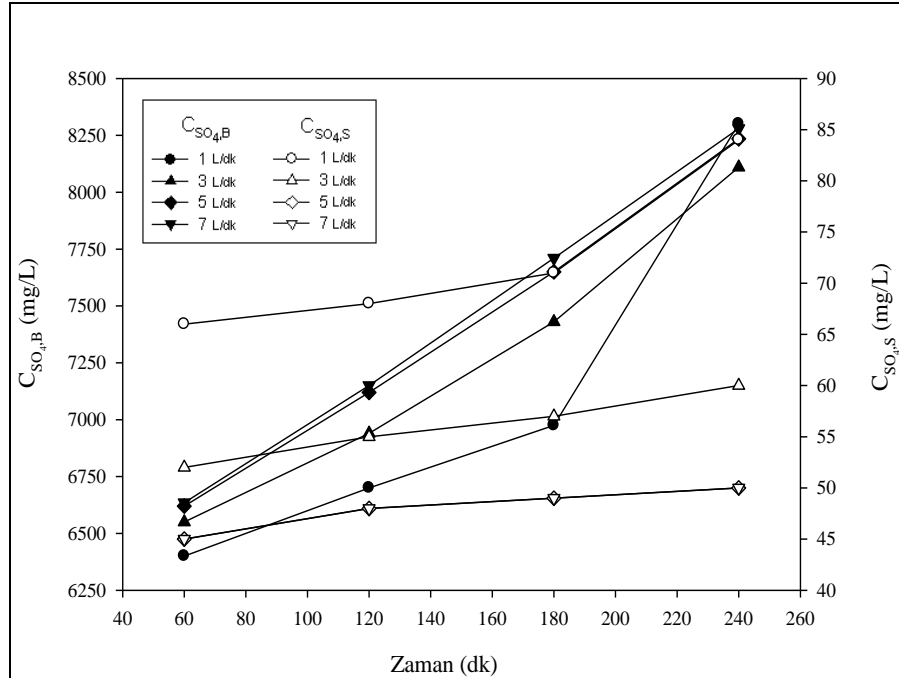
(C_{Na,B}: Besleme suyundaki Na⁺ konsantrasyonu, C_{Na,S}: Süzüntü suyundaki Na⁺ konsantrasyonu)

Şekil 3.38. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na⁺'un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi

Beslemedeki sülfat ve klorür konsantrasyonu 1, 3, 5 ve 7 L/dk debide hemen hemen birbirine çok yakın değerlerde bulunmuştur. Sülfat ve klorür için en iyi besleme konsantrasyonu artışı 7 L/dk debide elde edilmiştir. Sülfat için, 8280 mg/L iken klorür için ise, 6366 mg/L olarak bulunmuştur. Süzüntüdeki en iyi sülfat konsantrasyonları ise, 5 L/dk ve 7 L/dk debide 50 mg/L değerinde elde edilmiştir. Süzüntüdeki en düşük klorür konsantrasyonları ise 1 L/dk debide 305 mg/L olarak elde edilmiştir (Şekil 3.40- Şekil 3.42). Sülfat parametresi için, 7L/dk debide ki giderim verimleri %99,4 ve klorür parametresi için, 7L/dk debide ki giderim verimleri %95,0 olarak bulunmuştur (Şekil 3.41- Şekil 3.43).

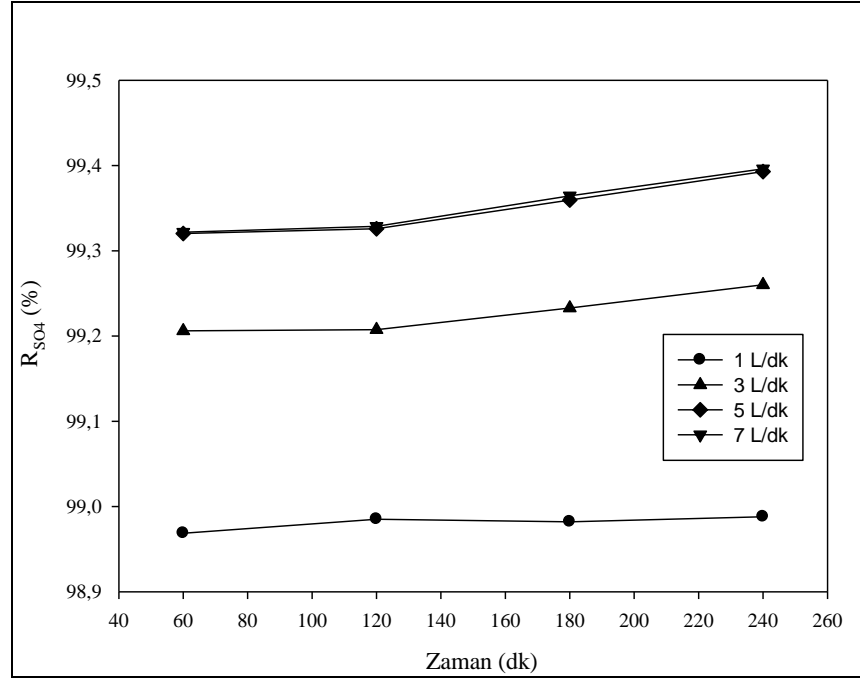


Şekil 3.39. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na^+ 'un zamana bağlı giderim verimleri

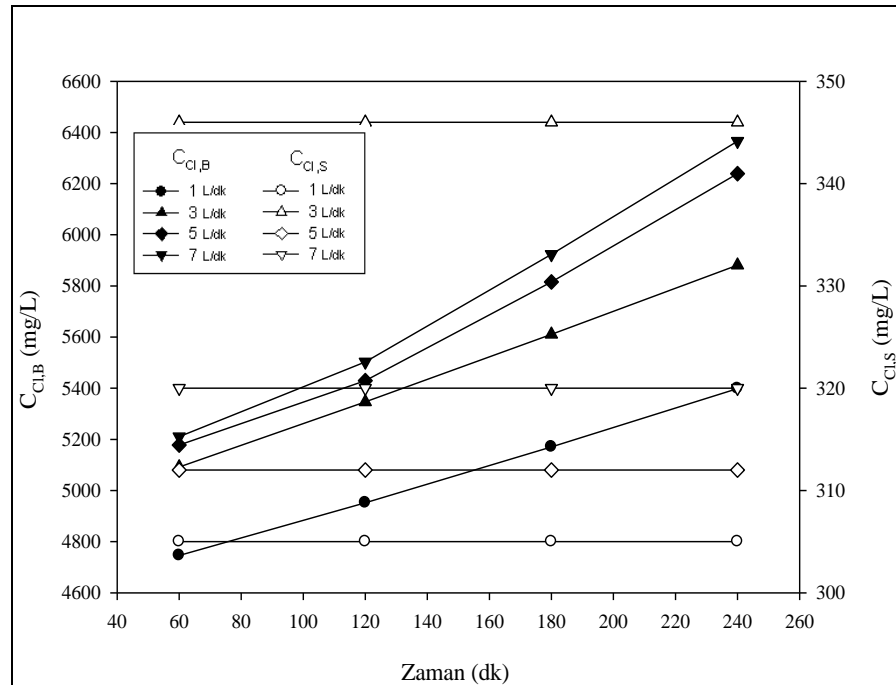


($C_{SO_4,B}$: Besleme suyundaki SO_4^{-2} konsantrasyonu, $C_{SO_4,S}$: Süzüntü suyundaki SO_4^{-2} konsantrasyonu)

Şekil 3.40. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişiminin gösterimi

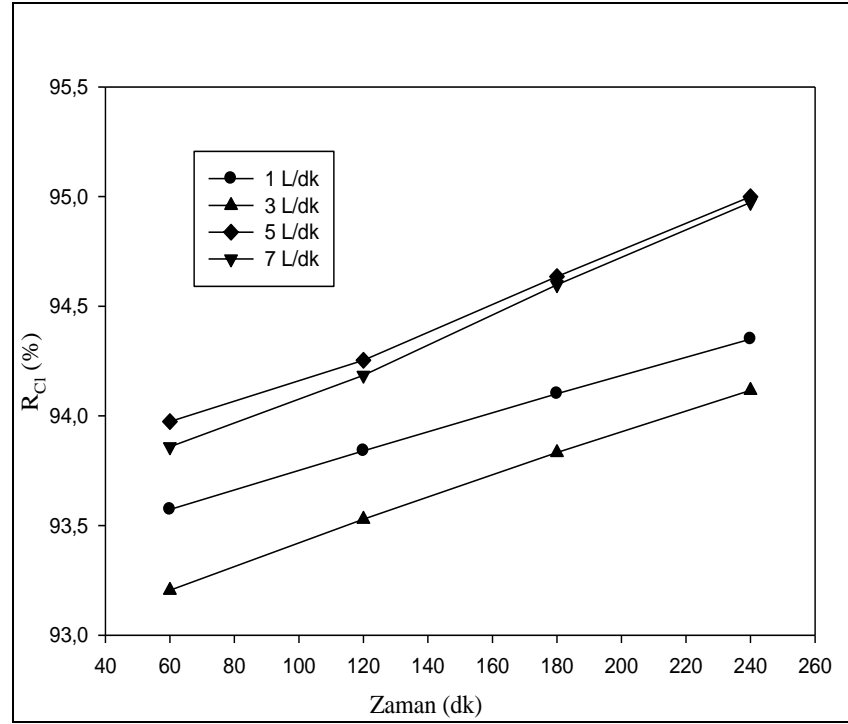


Şekil 3.41. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{2-} 'in zamana bağlı giderim verimleri



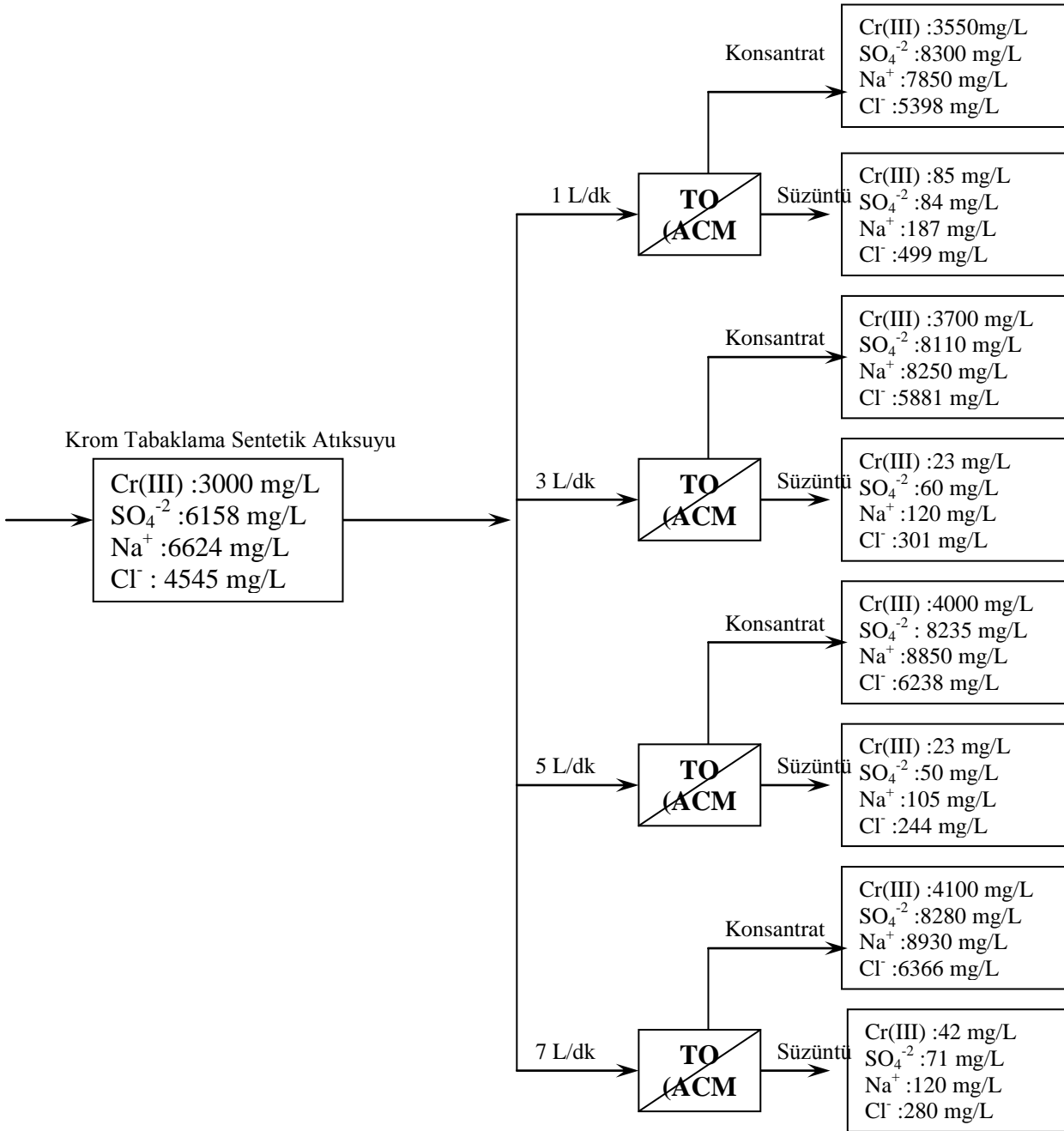
($C_{Cl,B}$: Besleme suyundaki Cl^- konsantrasyonu, $C_{Cl,S}$: Süzüntü suyundaki Cl^- konsantrasyonu)

Şekil 3.42. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl^- 'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişiminin gösterimi



Şekil 3.43. Farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl'ün zamana bağlı giderim verimi

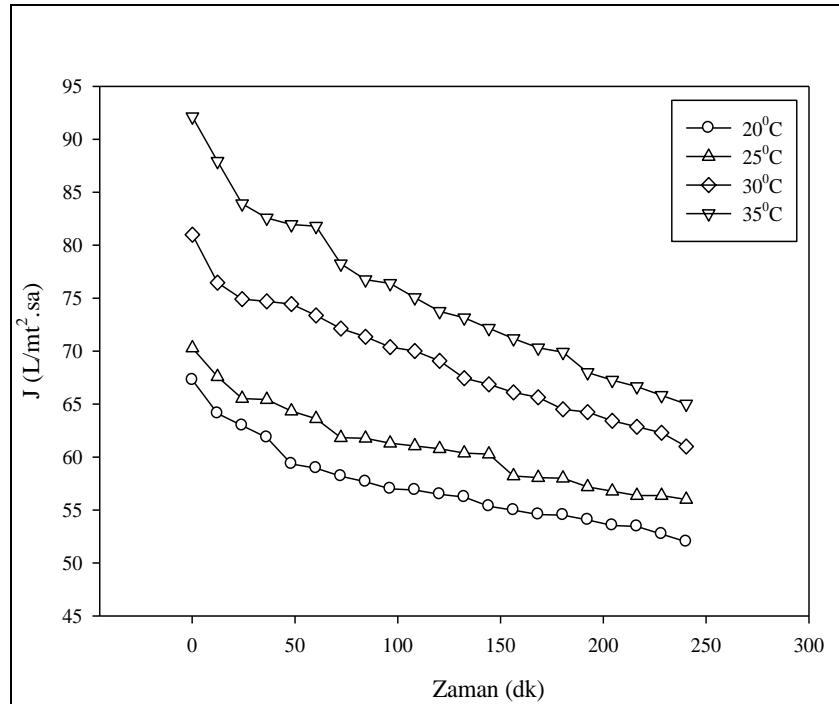
Şekil 3.44'de görüldüğü üzere, TO(ACM2) membranında yapılan farklı debi denemelerinde süzüntü kalitesi ve besleme konsantrasyon artışı açısından en iyi debi değerinin 7L/dk olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.44. Sentetik atıksuların farklı debi değerlerinde TO(ACM2) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (Sıcaklık 25⁰C, pH 4,5, basınç 21 bar, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre)

3.2.3.Sıcaklık Değişiminin Etkisi (Basınç, Debi, Konsantrasyon, pH Sabit)

Deneylerde pH 4,5, basınç 21 bar, çapraz akış hızı 0,7 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. Sentetik atıksuların 20, 25, 30 ve 35⁰C farklı sıcaklıklarda TO(ACM2) ters osmoz membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri Şekil 3.45’de verilmiştir.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.45. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranından sentetik atıksuların geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişiminin gösterimi

20 ⁰C, 25 ⁰C, 30 ⁰C ve 35 ⁰C olmak üzere farklı sıcaklık değerlerinde sentetik atıksuların TO(ACM2) membranından geçirilmesi ile deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) değerleri 52, 56, 61 ve 65 L/m².saat olarak bulunmuştur. Membranların deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Çizelge 3.11’de verilmektedir.

Çizelge 3.11. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranın da sentetik atıksular için hacim azalma faktörleri (VRF)

Sıcaklık (°C)	Başlangıç Besleme Hacmi (ml)	Deney Sonunda Besleme Hacmi (ml)	VRF (V_f / V_r)
20	8000	6304	1,3
25	8000	5905	1,4
30	8000	5720	1,4
35	8000	5690	1,4

Dört farklı basınçta sentetik su geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. TO(ACM2) membranının 20°C, 25°C, 30°C ve 35°C sıcaklıkta J_f akı değerleri sırasıyla 86, 100, 115 ve 127 L/m².saat'dir. J_{0t} , J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.12).

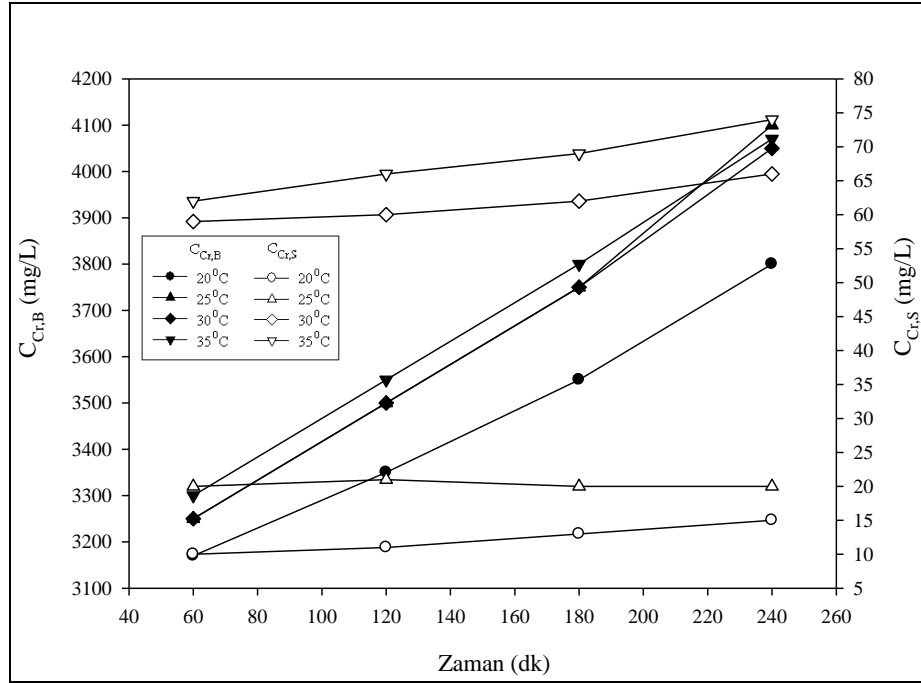
Çizelge 3.12. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksular için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri

Sıcaklık (°C)	Akı Kaybı (%)		
	Toplam ($J_{0t} - J / J_{0t}$)	Konsantrasyon Polarizasyonu ($J_f - J / J_{0t}$)	Kirlenme ($J_{0t} - J_f / J_{0t}$)
20 °C (J_{0t} : 96 L/m ² .saat)	45,8	35,2	10,6
25 °C (J_{0t} :118 L/m ² .saat)	52,5	37,2	15,2
30 °C (J_{0t} : 135 L/m ² .saat)	54,8	40,0	14,8
35 °C (J_{0t} : 154 L/m ² .saat)	57,7	40,2	17,5

(J_{0t} : Temiz membranın saf su akısı, J : Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı, J_f : Atıksu geçirilmiş (kirlenmiş) membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen akı)

Sıcaklık artışına bağlı olarak TO(ACM2) membranında meydana gelen akı kaybı da artış göstermiştir. Basınç artışı ve debi artışında olduğu gibi sıcaklık artışında da elde edilen akı kaybı büyük oranda konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanmaktadır. En yüksek akı kaybının meydana geldiği 35°C sıcaklıkta %57,7 değerindeki akı

kaybının, %40,2'lik oranı konsantrasyon polarizasyonu, %17,5'lik oranı ise kirlenmeden kaynaklanmaktadır.

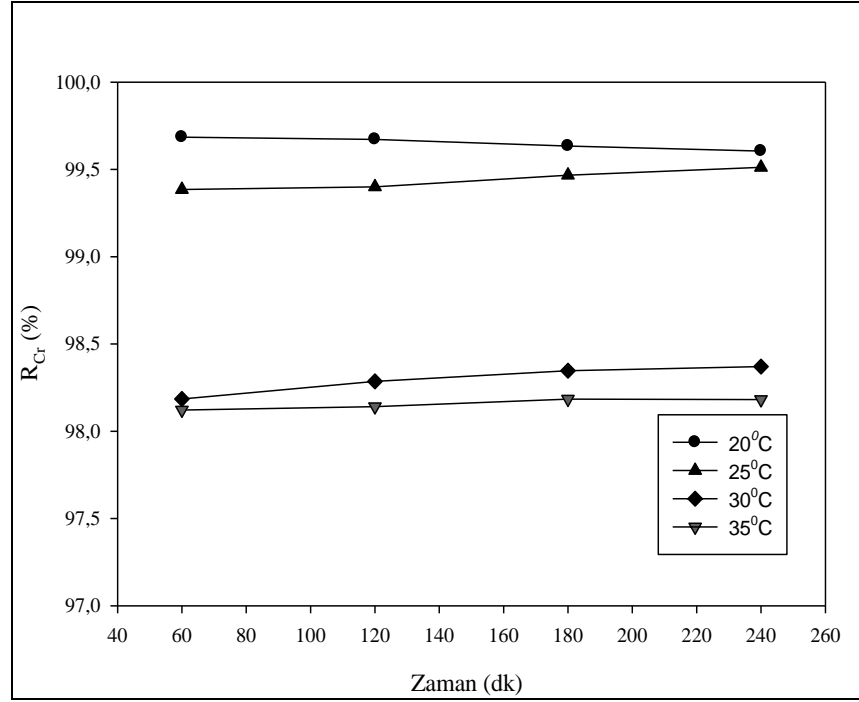


(C_{Cr,B}: Besleme suyundaki Cr(III) konsantrasyonu, C_{Cr,S}: Süzüntü suyundaki Cr(III) konsantrasyonu)

Şekil 3.46. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi

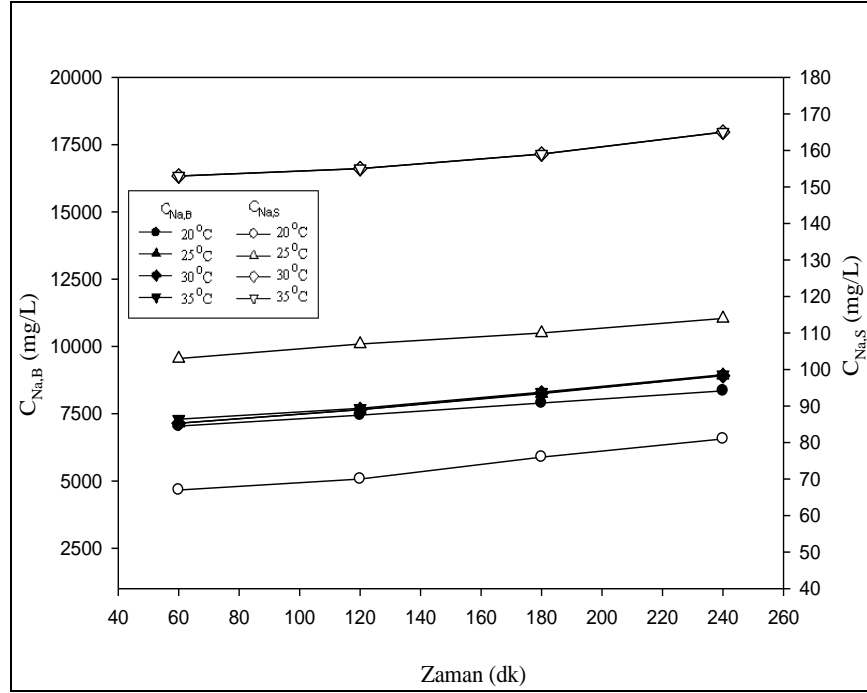
Şekil 3.46'da görüldüğü gibi sıcaklık artışına bağlı olarak Cr (III)'ün besleme konsantrasyonunda çok büyük artış oranları elde edilmemiştir. 20⁰C'de 240. dakikada 3800 mg/L iken, 35⁰C'de 180. dakikada da 3800 mg/L'dir. Süzüntü konsantrasyonları ise, 20⁰C'de 240.dakikada 15 mg/L iken, 35⁰C'de 60. dakikada 62 mg/L'dir. Cr (III)'ün 35⁰C'de yapılan deney süresince süzüntü konsantrasyonun diğer sıcaklık değerlerine göre fazla olmasının nedeni, besleme konsantrasyonunda meydana gelen artıştan daha çok sıcaklık ile ilgili bir durumdan kaynaklanmaktadır.

En iyi Cr(III) giderme verimi, %99,6 ile 20⁰C sıcaklıkta elde edilmiştir. 60. dakika ve 240. dakikada giderim verimleri hemen hemen sabit kalmıştır (Şekil 3.47).



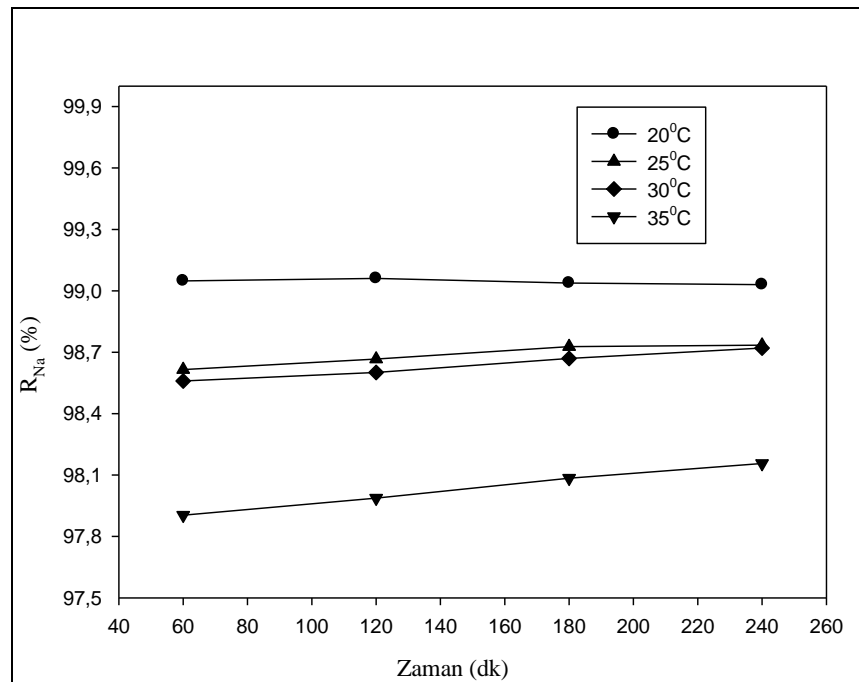
Şekil 3.47. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cr (III)'ün zamana bağlı giderim verimleri

Sodyumun besleme konsantrasyonlarındaki 30⁰C ve 35⁰C sıcaklıklarda 8910 mg/L ve 8950 mg/L olarak artış göstermiştir. Süzüntü konsantrasyonları ise, 30⁰C sıcaklıkta 120. dakikada 107 mg/l, 240. dakikada 114 mg/L değerine artış göstermiştir. 35⁰C sıcaklıkta 120. dakikada 155 mg/l, 240. dakikada 165 mg/L değerine kadar artış göstermiştir. Sodyum giderme verimleri ise, 20⁰C'de %99,1, 25⁰C'de %98,8, 30⁰C'de %98,7 ve 35⁰C sıcaklıklarda %98,1 olarak elde edilmiştir.



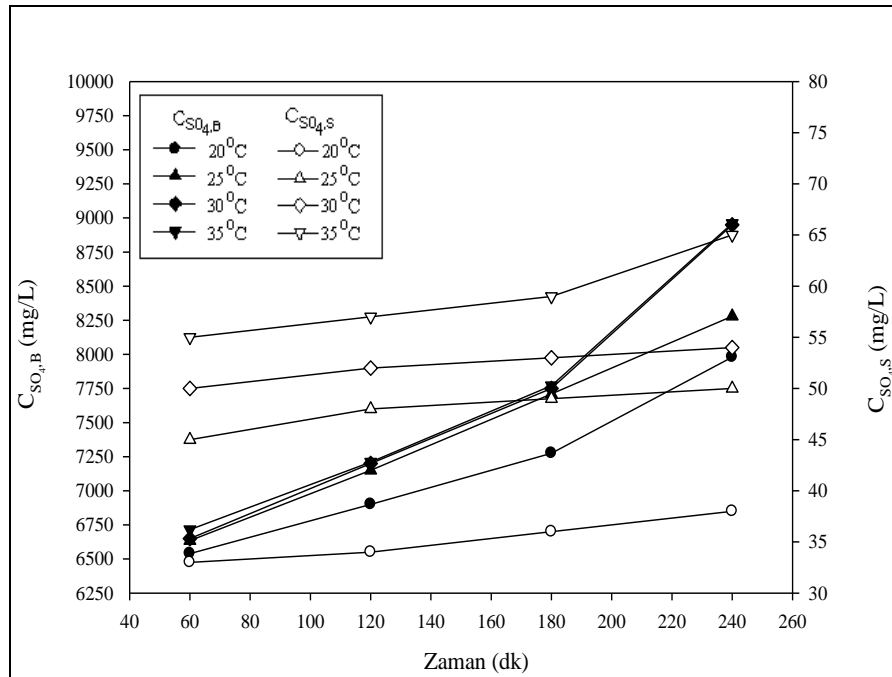
(C_{Na,B}: Besleme suyundaki Na⁺ konsantrasyonu, C_{Na,S}: Süzüntü suyundaki Na⁺ konsantrasyonu)

Şekil 3.48. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na⁺'un zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



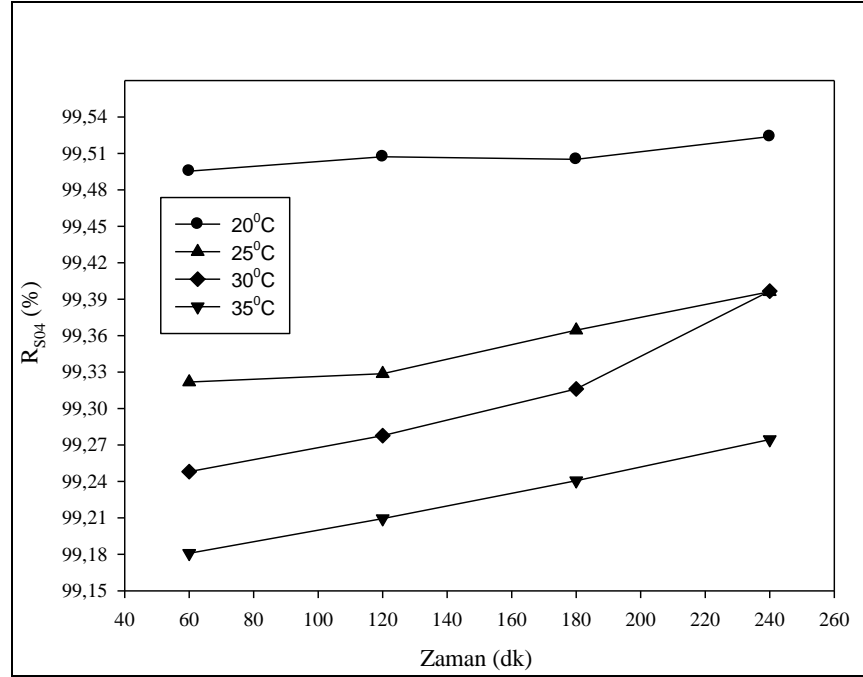
Şekil 3.49. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Na⁺'un zamana bağlı giderim verimleri

Sıcaklık artışı ile sülfatın besleme konsantrasyonunda artış göstermiştir. Süzüntü konsantrasyonu ise, 20⁰C sıcaklıkta 38 mg/L, 25⁰C sıcaklıkta 50 mg/L, 30⁰C sıcaklıkta 54 mg/L ve 35⁰C sıcaklıkta 65 mg/L olarak değişmektedir. En düşük süzüntü konsantrasyonunelde edildiği 20⁰C' de %99,5 oranında giderme verimi sağlanmıştır (Şekil 3.50- Şekil 3.51) .



(C_{SO₄,B}: Besleme suyundaki SO₄⁻² konsantrasyonu, C_{SO₄,S}: Süzüntü suyundaki SO₄⁻² konsantrasyonu)

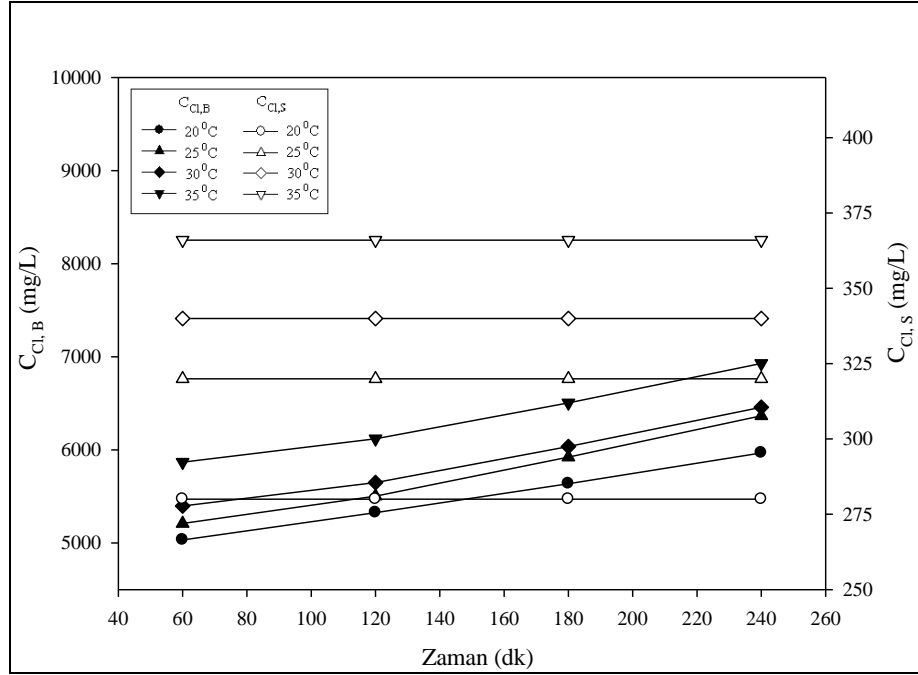
Şekil 3.50. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atkılarda SO₄⁻²'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



Şekil 3.51. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda SO_4^{-2} 'in zamana bağlı giderim verimleri

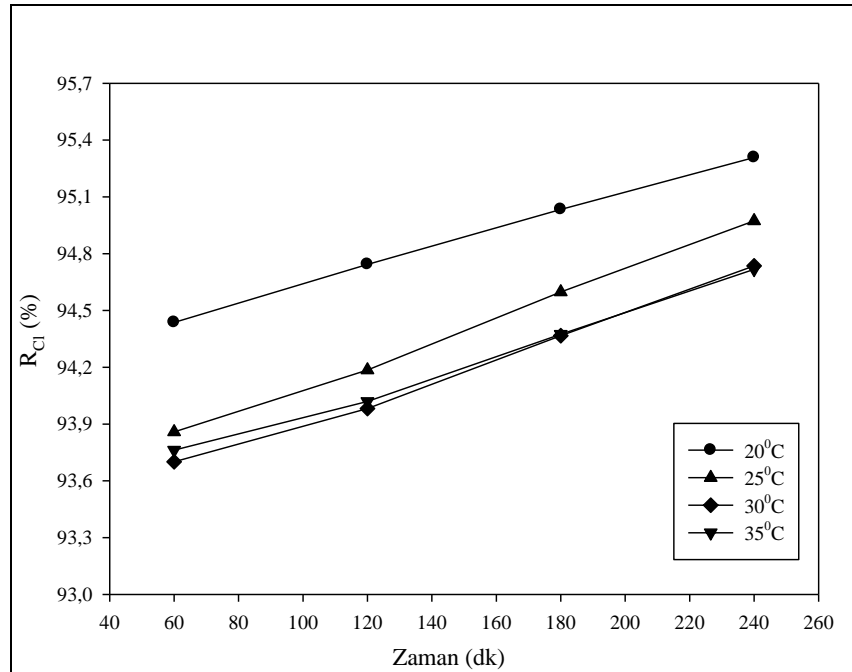
Klorür besleme konsantrasyonu $35^{\circ}C$ sıcaklıkta 240. dakikada 6928 mg/L'ye kadar artış göstermiştir. Süzüntü klorür değeri ise, 120. dakika ve 240. dakikada 366 mg/L olarak elde edilmiştir. $20^{\circ}C$ sıcaklıkta ise, süzüntü klorür konsantrasyonu 120. dakika ve 240. dakikada 280 mg/L olarak sabit kalmıştır. $20^{\circ}C$ sıcaklıkta elde edilen klorür giderme verimi ise, %95,3 olarak bulunmuştur.

Yüksek sıcaklık değerlerinde çözeltide bulunan organik ve inorganik maddelerin difüzyon hızı artmakta ve giderim verimi azalmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttığında nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarının porlarının da genişlediği literatürde verilmiştir (Koyuncu ve ark. 2004). Bu bilgi NF(XN45) membranı ile sentetik krom çözeltisi üzerinde yapılan denemelerle de doğrulanmıştır. Ve en iyi giderim verimi ve akı değerlerine de $20^{\circ}C$ 'de ulaşılmıştır.



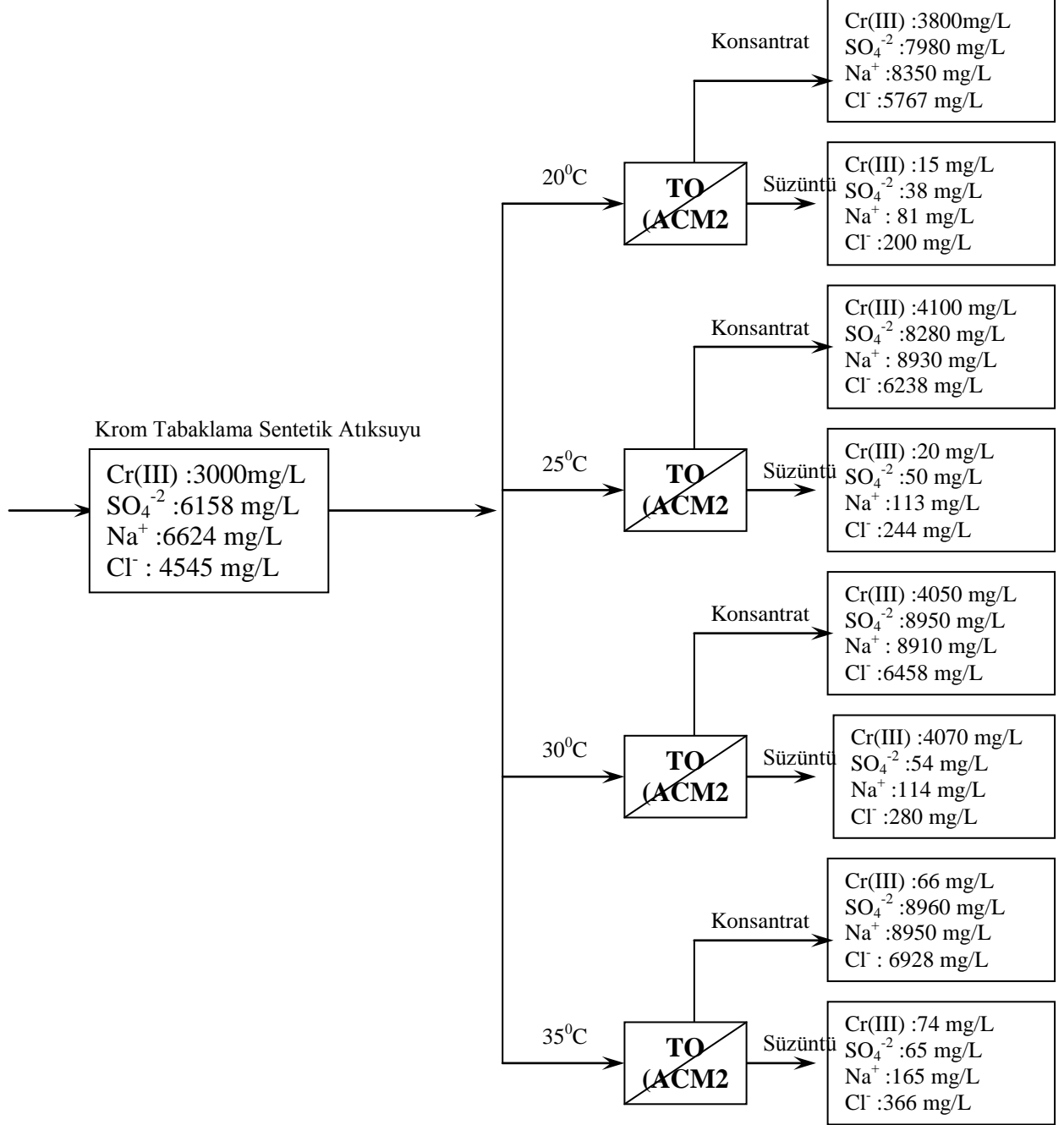
($C_{Cl,B}$: Besleme suyundaki Cl^- konsantrasyonu, $C_{Cl,S}$: Süzüntü suyundaki Cl^- konsantrasyonu)

Şekil 3.52. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl^- 'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi



Şekil 3.53. Farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranında sentetik atıksularda Cl^- 'ün zamana bağlı giderim verimleri

Şekil 3.54’de görüldüğü üzere, TO(ACM2) membranında yapılan farklı sıcaklık denemelerinde süzüntü kalitesi açısından en iyi sıcaklık değerinin 20 °C olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.54. Sentetik atıksuların farklı sıcaklık değerlerinde TO(ACM2) membranından geçirilmesi ile süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin kıyaslanması (pH 4,5, basınç 21 bar, çapraz akış hızı 0,7 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre)

3.3. Krom Tabaklama Deri Atıksuları ile Yapılan Çalışmalar

3.3.1. Krom Tabaklama Deri Atıksuları ile 50 µm, 10 µm, 5 µm Gözenek Çapına Sahip Kartuş Filtre Çalışmaları

Membrana gelen katı madde yükünün azaltılması amacı ile membran sisteminin önüne sırasıyla 50 µm, 10 µm ve 5 µm gözenek çapına sahip olan üç farklı kartuş filtre konulmuştur. Kartuş filtreden geçirilen atıksu numunesi analiz edilmiş ve sonuçları Çizelge 3.13’de verilmiştir.

Çizelge 3.13. Krom tabaklama deri atıksularının sırasıyla 50µm, 10 µm, 5 µm gözenek çapına sahip kartuş filtrelerden geçirilmesi neticesinde elde edilen analiz değerleri ve giderim verimleri

Parametre	Krom Tabaklama Deri Atıksularının Konsantrasyonu	Kartuş filtre Çıkış Konsantrasyonu	Giderme Verimi (%)
KOİ(mg/L)	5970	4657	22
Cr(III) (mg/L)	6358	5150	19
AKM (mg/L)	980	598	39
Na ⁺ (mg/L)	27728	27174	2
SO ₄ ⁻² (mg/L)	30625	24500	20
İletkenlik (ms/cm)	79,3	78,1	1,5

Kromlu atıksuyun kartuş filtreden geçirilmesi sonucunda Çizelge 3.13’de de görüldüğü üzere, atıksuyun analiz sonuçlarına göre, AKM parametresinde %39 oranında giderim verimi sağlanmıştır. Böylece, I. arıtma ve II. arıtma alternatiflerine giren kromlu atıksuyun katı madde yükü azaltılarak ön arıtım amacıyla kullanılan UF ve NF(NP10) membranının ömrünün uzatılması sağlanmıştır. Ayrıca, KOİ, Cr(III) ve SO₄⁻² parametrelerinde de sırasıyla %22, %19, %20 oranlarında giderim verimi sağlanırken, Na⁺ ve iletkenlik giderim verimleri ise çok daha düşük %2 ve %1,5 değerlerinde bulunmuştur.

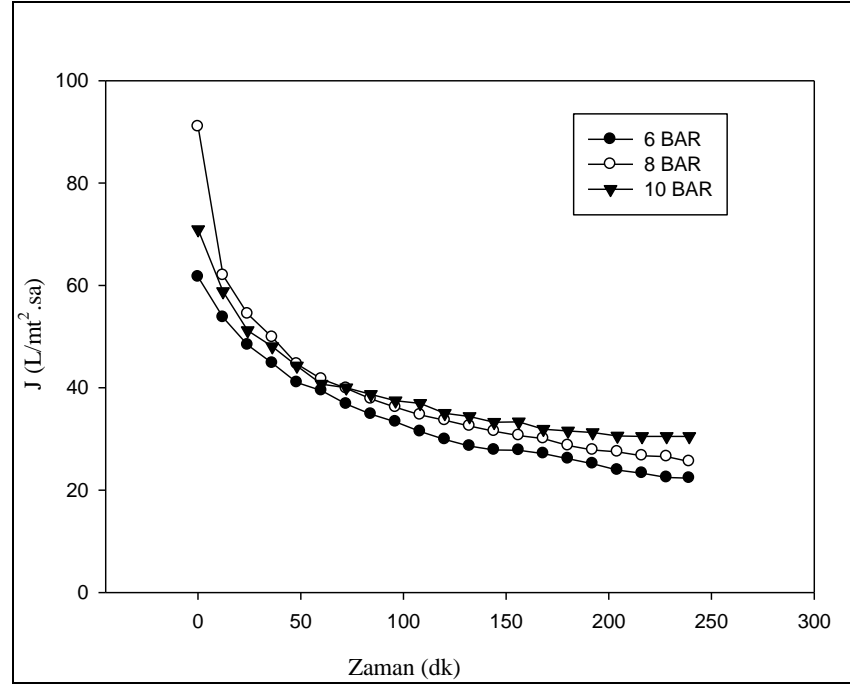
Fabiani ve ark. (1996) yılında, atıksu içinde bulunan krom miktarının tamamının bağımsız olmadığını organik madde yada katı maddelerle bağlı yada kompleks

oluşturduğunu bu nedenle de ön filtreleme işlemlerinde Cr(III) miktarında iyi giderim verimleri elde edilebildiğini belirtmişlerdir. Kartuş filtre ile elde edilen %19 oranında ki Cr(III) giderme verimi de bu çalışma ile açıklanabilir.

3.3.2. Krom Tabaklama Deri Atıksularında I. Arıtma Alternatifi Kapsamında Yürütülen Çalışmalar

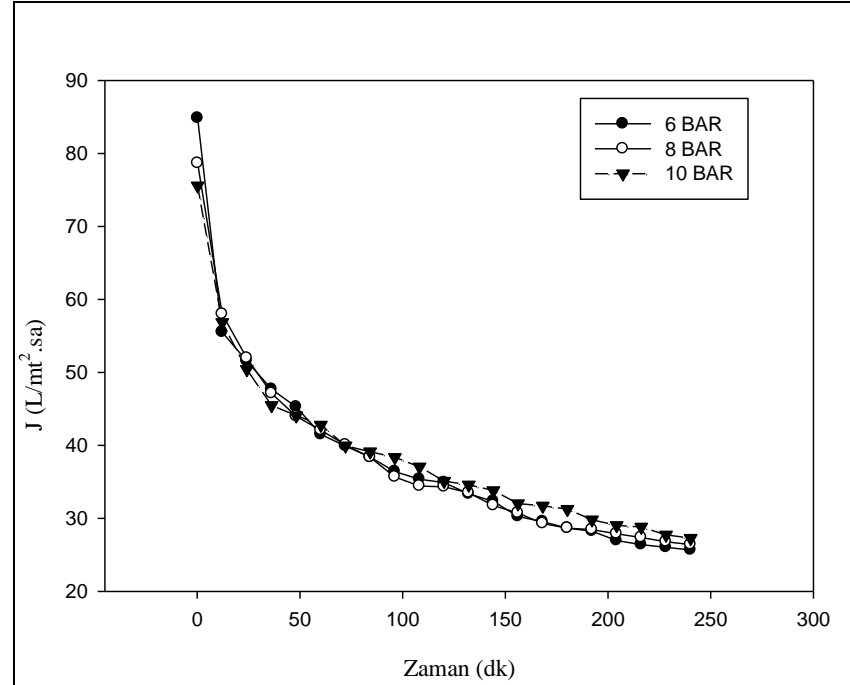
3.3.2.1. Kartuş Filtrelerden Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında UF Membranı ile Yapılan Çalışmalar

Membran performansının değerlendirilmesi açısından çok önemli bir parametre olan süzüntü akımına; membran basıncı, besleme akış oranı, sıcaklık ve membranın moleküler tutma ağırlığının etkisi büyüktür. Bu nedenle bu çalışmada, UF denemeleri, polietersülfon yapıda 20 kDa, 50 kDa ve 150 kDa MWCO değerlerine sahip 3 farklı UF membranları ile kesikli modda gerçekleştirilmiştir. Konsantrat akımı, besleme tankına geri devir yaptırılırken, süzüntü akımı da ayrı bir yerde toplanmıştır. Çalışma, debi 3 L/dk, akış hızı 0,3 m/sn, sıcaklık 20 °C, pH 4 ve 3 membran içinde 6 bar, 8 bar ve 10 bar olmak üzere 3 farklı basınç değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler 4 saat boyunca devam etmiştir. UF membranlarında yaklaşık 100 dakika sonra akı sabit bir hale gelmiştir. Sıcaklık, sabit tutulmuştur ve Benitez ve Acero Leal (2008)'nın da belirttiği üzere, sıcaklık arttıkça suyun viskozitesinin azalması neticesinde süzüntü akısı artmakta ve membranın tutma kapasitesi de düşmektedir. Bu bilgi göz önüne alınarak, 20°C sıcaklık UF membranları için uygun sıcaklık olarak alınmıştır.



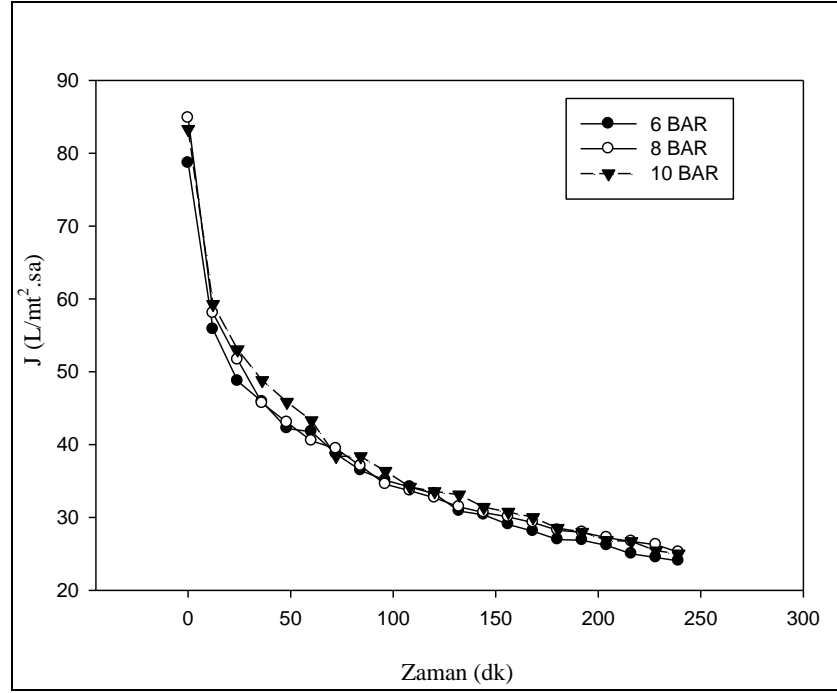
(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.55. UF 1(20 kDa) membranından geçen süzüntü suyunun zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.56. UF 2(50 kDa) membranından geçen süzüntü suyunun zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.57. UF 3(150 kDa) membranından geçen süzüntü suyunun zamana bağlı akı değişimlerinin gösterimi

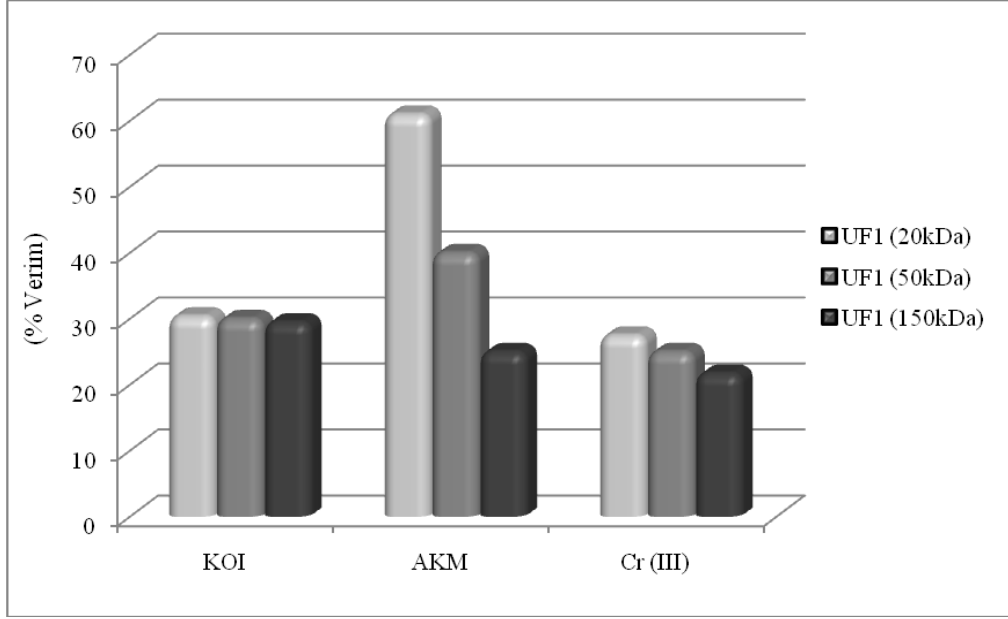
Şekil 3.55-3.56-3.57’de görüldüğü üzere, basınç artışına bağlı olarak en yüksek akı UF 1(20 kDa) membranında elde edilmiştir. 6 barda $22 \text{ L/m}^2.\text{sa}$, 8 barda $26 \text{ L/m}^2.\text{sa}$ ve 10 bar basınçta ise $30,5 \text{ L/m}^2.\text{sa}$ akı değerleri bulunmuştur. UF 2 (50 kDa) membranında ise sırasıyla, $25 \text{ L/m}^2.\text{sa}$, $26 \text{ L/m}^2.\text{sa}$, $27 \text{ L/m}^2.\text{sa}$ ve UF 3 (150 kDa) membranlarında ise sırasıyla, $25 \text{ L/m}^2.\text{sa}$, $25 \text{ L/m}^2.\text{sa}$, $24 \text{ L/m}^2.\text{sa}$ akı değerlerine ulaşılmıştır. 10 barda UF 1 membranı ile elde edilen akı değeri MWCO değerleri daha yüksek olmasına rağmen UF 2 ve UF 3 membranına göre daha büyüktür. Akı değerinin gösterdiği değişim, Fababuj-Roger ve ark. (2007)’nin yaptıkları çalışma ile benzerlik göstermektedir. Yaptıkları çalışmada, 30 kDa MWCO’ya sahip UF membranın akı değerinin 100 kDa MWCO’ya sahip UF membranına göre daha büyük olduğunu belirtmişlerdir. Bu davranışa neden olarak, membran kirliliği üzerinde çözeltilerin moleküler büyüklüğünün etkisini göstermişlerdir. 100 kDa UF membranının iri partikülleri tuttuğunu ve membran gözeneklerinin tıkanarak kirlenmenin arttırdığını ve akınında düştüğünü belirtmişlerdir.

Çizelge 3.14’de 20 kDa, 50 kDa ve 150 kDa olmak üzere 3 farklı gözenek çapına sahip ultrafiltrasyon membranları ile 6 bar, 8 bar ve 10 bar olmak üzere üç farklı basınç değerinde yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin karakterizasyonu verilmektedir. Krom tabaklama atıksuyunda bulunan kirletici maddelerin başlangıç konsantrasyonları ve kompozit süzüntü içerisindeki konsantrasyon miktarları göz önüne alınarak giderim verimleri bulunmuştur.

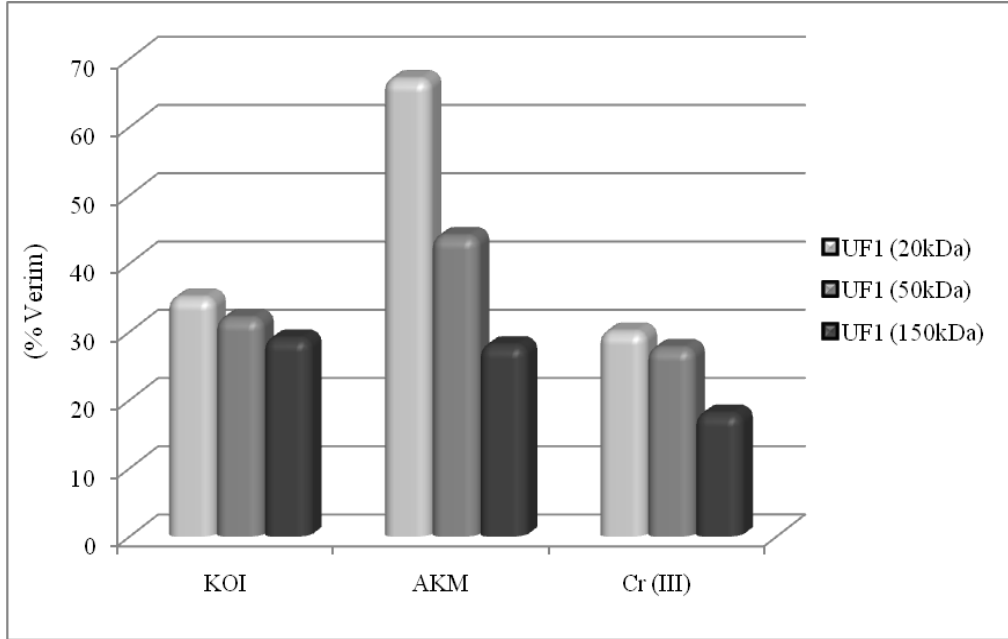
Benitez ve Acero Leal (2008)’nin belirttiği üzere, UF denemelerinde basınç artışının etkisi ile Cr(III), AKM ve KOİ giderim verimleri çok açık bir şekilde artış göstermiştir. Bu parametrelerde ki en iyi giderme verimini sağlayan UF membranı ve uygun basınç Şekil 3.58-3.59-3.60’da görülmektedir. UF 1 membranında 10 barda yapılan denemeler en iyi süzüntü kalitesini vermektedir. 10 barda KOİ ve AKM parametreleri için giderme verimleri sırasıyla, %39 ve %72 değerindedir. Deney sonunda kompozit süzüntü içeriğinde 2841 mg/L KOİ ve 167 mg/L AKM konsantrasyon değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 3.14. Krom tabaklama deri atıksularında UF membranları (UF1(20 kDa), UF2(50 kDa), UF3(150 kDa)) ile elde edilen süzüntü suyunun analiz değerleri ve giderim verimleri

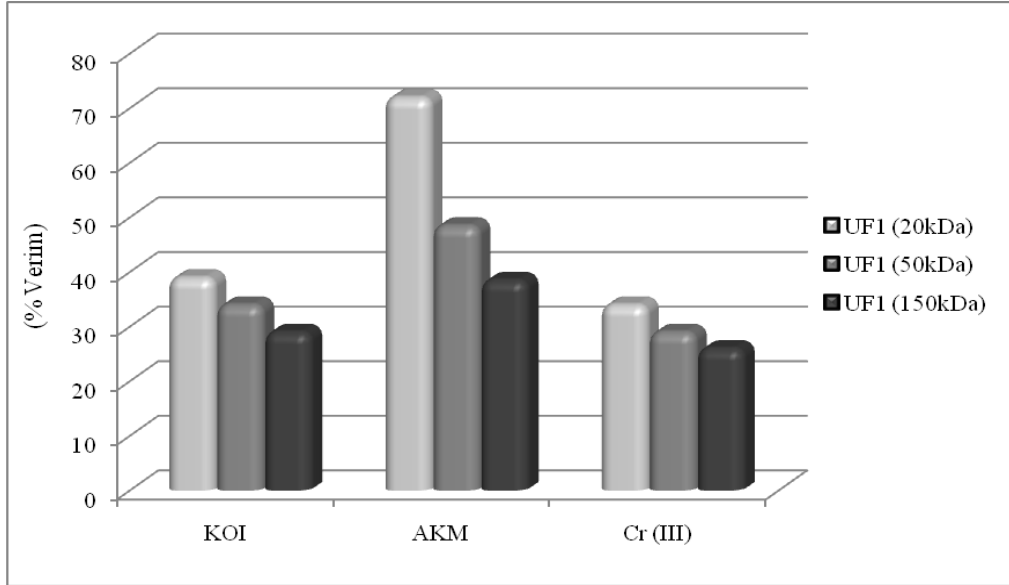
Membran Tipi	Parametre	UF Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	6 BAR		8 BAR		10 BAR	
			UF Süzüntü Konsantrasyonu (mg/L)	UF Giderim Verimi (%)	UF Süzüntü Konsantrasyonu (mg/L)	UF Giderim Verimi (%)	UF Süzüntü Konsantrasyonu (mg/L)	UF Giderim Verimi (%)
UF1 (20 kDa)	KOİ	4657	3241	30,4	3027	35	2841	39
	Cr(III)	5150	3729	27,5	3591	30	3376	34
	AKM	598	233	61	197	67	167	72
UF2 (50 kDa)	KOİ	4657	3260	30	3167	32	3074	34
	Cr(III)	5150	3850	25	3728	27,6	3646	29
	AKM	598	359	40	335	44	308	48,5
UF3 (150 kDa)	KOİ	4657	3283	29,5	3306	29	3306	29
	Cr(III)	5150	4031	21,7	4231	18	3815	26
	AKM	598	449	25	431	28	368	38,5



Şekil 3.58. UF membranlarında 6 bar basınçta KOİ, AKM ve Cr(III) giderim verimleri



Şekil 3.59. UF membranlarında 8 bar basınçta KOİ, AKM ve Cr(III) giderim verimleri



Şekil 3.60. UF membranlarında 10 bar basınçta KOİ, AKM ve Cr(III) giderim verimleri

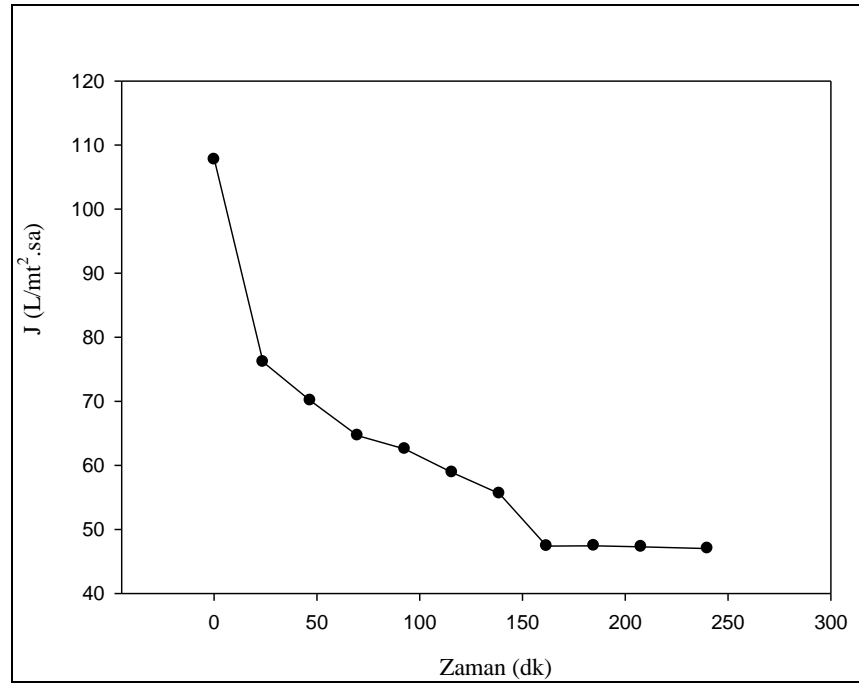
Çizelge 3.14’de görüldüğü üzere, Cr(III) başlangıç konsantrasyon değeri 5150 mg/L’den 3376 mg/L’ye kadar düşmüştür. Cr (III) giderme verimi, %34 olarak belirlenmiştir. AKM ve Cr(III) parametrelerinde elde edilen sırasıyla %72 ve %34 giderim verim değerleri Cassano ve ark. (2001)’de yaptıkları çalışma ile benzerlik göstermektedir. 20 kDa MWCO’ya sahip polisülfon yapıdaki UF membranı ile AKM ve Cr(III) giderimini sırasıyla %75 ve %37 oranında bulmuşlardır. Bu çalışmada ki KOİ parametresinin giderim veriminin ise, Fababuj-Roger ve ark. (2007) ve Cassano ve ark. (1996)’nın yaptıkları çalışmalara göre daha iyi olduğu görülmüştür. Fababuj-Roger ve ark. (2007) 30 kDa polisülfon UF membranında KOİ giderim verimini %16 civarında, Cassano ve ark. (1996) ise, 15-25 kDa PVDF yapıda ki UF membranında KOİ giderimini, % 12 oranında bulmuşlardır.

Ayrıca literatürde, iyi KOİ giderim veriminin, düşük akış oranlarında elde edildiği bilinmektedir. Çünkü, düşük akış oranlarında, kirlilik tabakası kolay bir şekilde gelişir ve ardından doğal organik madde bu tabakada birikmeye başlar. Bu kirlilik tabakası başka bir filtre tabaka gibi hareket eder ve bu organik madde için toplam direnç artar. Tamamen artan kirlilik tabakası ile organik maddenin adsorpsiyonu ve çökmesi, süzöntü içerisindeki KOİ konsantrasyonunun azalmasına neden olur (Benitez ve ark. 2006, Ahmad ve ark. 2005). Bu nedenle de bu çalışmada da UF membranları akış oranı 3 L/dk olarak kabul edilmiştir.

NF(XN45) membranına girecek olan UF1(20kDa) membran süzütüsünde SO_4^{-2} , Na^+ ve iletkenlik parametrelerinde azda olsa verim elde edilmiştir. SO_4^{-2} parametresinde %22 oranında giderim verimi sağlanırken, Na^+ parametresinde %8 ve iletkenlik parametresinde ise, giderim verimi %3 olarak belirlenmiştir.

3.3.2.2. UF Membranından Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında NF(XN45) Membranı ile Yapılan Çalışmalar

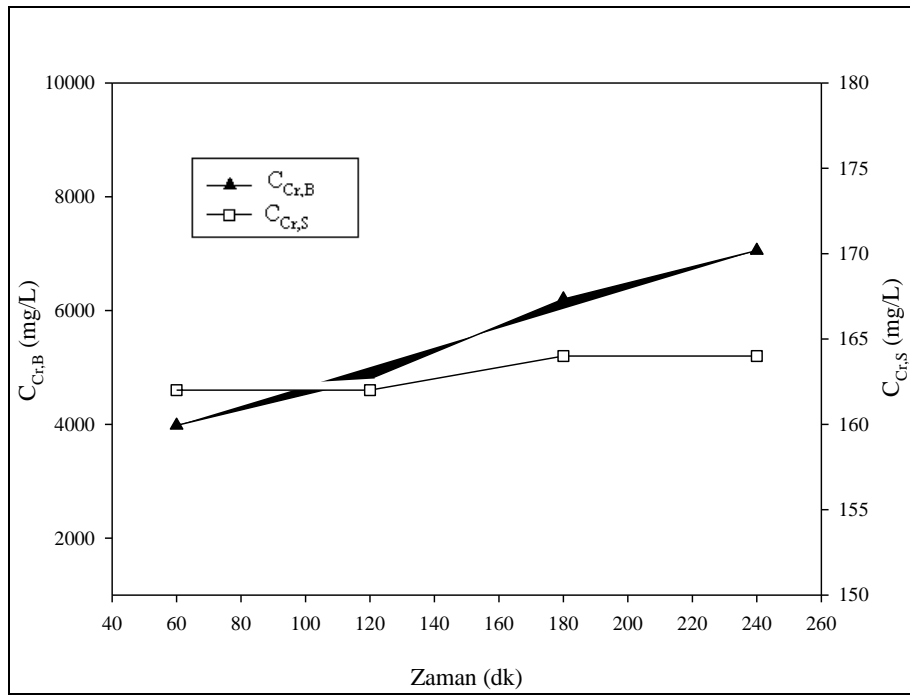
UF 1(20kDa) membranından elde edilen süzütü suyu NF(XN45) membranına verilmiştir. Deneyle sentetik çalışmalar sonucunda elde edilen uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir. Basınç 20 bar, sıcaklık 20°C , pH 4, debi 7 L/dak, çapraz akış hızı 0,7 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. UF membranından elde edilen süzütü suyunun NF(XN45) membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafiği Şekil 3.61'de verilmiştir.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.61. NF(XN45) membranından UF 1(20 kDa) süzütü suyunun geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişiminin gösterimi

NF(XN45) membranı için başlangıç besleme hacmi 8 L iken deney sonunda besleme hacmi 4,05 L'ye kadar azalmıştır. VRF değeri 1,97 olarak bulunmuştur. Akı değeri ise, kararlı hale 150.dk'dan sonra ulaşmış olup, 47 L/m².saat olarak bulunmuştur. NF(XN45) membranının oldukça pürüzlü bir yapıya sahip olduğu AFM ölçümlerinden de anlaşılmıştır (Kaya 2007). Bu durum kirleticilerin membran yüzeyinde daha kolay birikmesine ve yüksek akı kayıplarının görülmesine neden olmuştur.



(C_{Cr,B}: Besleme suyundaki Cr(III) konsantrasyonu, C_{Cr,S}: Süzüntü suyundaki Cr(III) konsantrasyonu)

Şekil 3.62. UF 1(20kDa) membranı süzüntü suyunun NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda Cr(III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi

Tabaklama atıksuları için organik nanofiltrasyonla yapılan çalışmada, krom gideriminin asit ortamda %60, bazik ortamda %30 oranında olduğunu ortaya koymuşlardır (Taleb Ahmed ve ark. 2004). Bu bilgi göz önünde bulundurularak bu denemelerde sentetik çalışmalarda da olduğu gibi pH değeri 4 olarak ayarlanmıştır. Şekil 3.62'de görüldüğü üzere besleme tankında Cr(III) başlangıç konsantrasyonu 3376 mg/L iken bu değer 7055 mg/L değerine kadar artmıştır. Cr(III) konsantrasyonu süzüntü değeri ise 164 mg/L olarak bulunmuştur. Giderme verimi zaman içerisinde %96

civarından % 98 oranlarına ulaşmıştır. Böylece başlangıç besleme konsantrasyonuna göre Cr(III) miktarında 2 kat artış olmuştur.

UF 1(20 kDa) membranından kromlu atıksuyun geçirilmesi neticesinde elde edilen süzüntü suyunun NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda analiz değerleri ve giderim verimleri Çizelge 3.15’de verilmiştir. KOİ, AKM ve SO_4^{-2} parametrelerinde oldukça iyi giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ parametresinde, %67, AKM parametresinde %91 ve SO_4^{-2} parametresinde ise %92 oranında giderim verimlerine ulaşılmıştır. Böylece, KOİ 938 mg/L, AKM 15 mg/L ve SO_4^{-2} ise, 1529 mg/L değerlerine kadar düşürülmüştür. Galiana-Aleixandre ve ark. (2005), poliamid nanofiltrasyon membranı ile pikle ve tabaklama çözeltilerinden SO_4^{-2} parametresini, çalışmamızda olduğu gibi >% 90 oranlarında giderebilmişlerdir. Ve elde edilen düşük süzüntü akısının da direk olarak kullanılabilceğini belirtmişlerdir. Kirletici giderim verim sonuçları, literatürde ki çalışmalarla benzerlik göstermektedir. NF(XN45) membranında iletkenlik ve Na^+ değerleri hariç iyi kalitede süzüntü suyu elde edilmiştir. İletkenlik değeri %13 oranında giderilirken, Na^+ değeri ise, %25 oranında giderilebilmiştir.

Çizelge 3.15. Krom tabaklama deri atıksularında UF 1(20 kDa) ile elde edilen süzüntünün NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda elde edilen analiz değerleri ve giderim verimleri

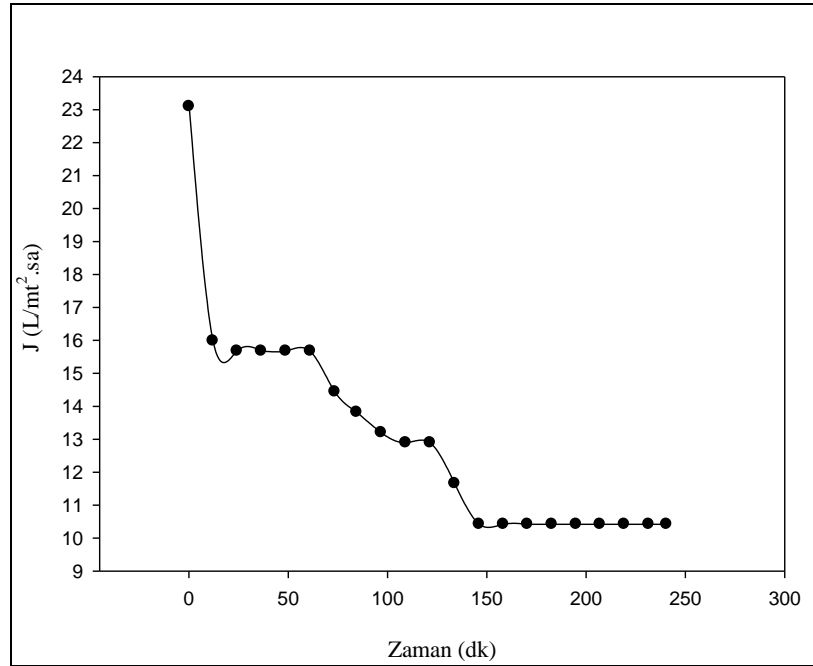
Parametre	NF (XN45) Giriş Konsantrasyonu	NF (XN45) Süzüntü Konsantrasyonu	NF (XN45) Giderme Verimi (%)
KOİ(mg/L)	2841	938	67
Cr(III) (mg/L)	3376	164	95
AKM	167	15	91
Na^+ (mg/L)	25000	18750	25
SO_4^{-2} (mg/L)	19110	1529	92
İletkenlik (ms/cm)	76,5	66,5	13
pH	4,3	4,43	-

Cr(III) için konsantrasyon faktörü, 2 olarak bulunurken KOİ için konsantrasyon faktörü ise 1,09 olarak bulunmuştur. Bu değer, Cassano ve ark. (1997) yaptıkları çalışma ile benzerlik göstermektedir. Bunun anlamı ise, elde edilen krom çözeltilisinin yüksek saflıkta olduğudur. Elde edilen kompozit süzüntünün, Cr(III) miktarının çok

düşük olması ve yüksek iletkenliğe sahip olması tekrar tabaklama işlemi ve pikle işleminde kullanılabilceğini göstermektedir. Viero ve ark. (2002) membrandan geçirdikleri tabaklama atıksuları üzerinde yaptıkları çalışmada, KOİ miktarını dikkate almışlar ve %50 üzerinde elde ettikleri verim sonucunda 62-86 mg/L civarında çıkan KOİ değeriyle bu süzütünün tekrar-tabaklama işlemi için kullanıma uygun olduğu sonucunu çıkarmışlardır. Bu işlemden sonra ise, NF(XN45) membranından alınan süzütünün TO(ACM2) membranında arıtılması ve tuz giderimini de sağlayarak deşarj kriterlerine kadar arıtılması amaçlanmıştır.

3.3.2.3. NF(XN45) Membranından Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında TO(ACM2) Membranı ile Yapılan Çalışmalar

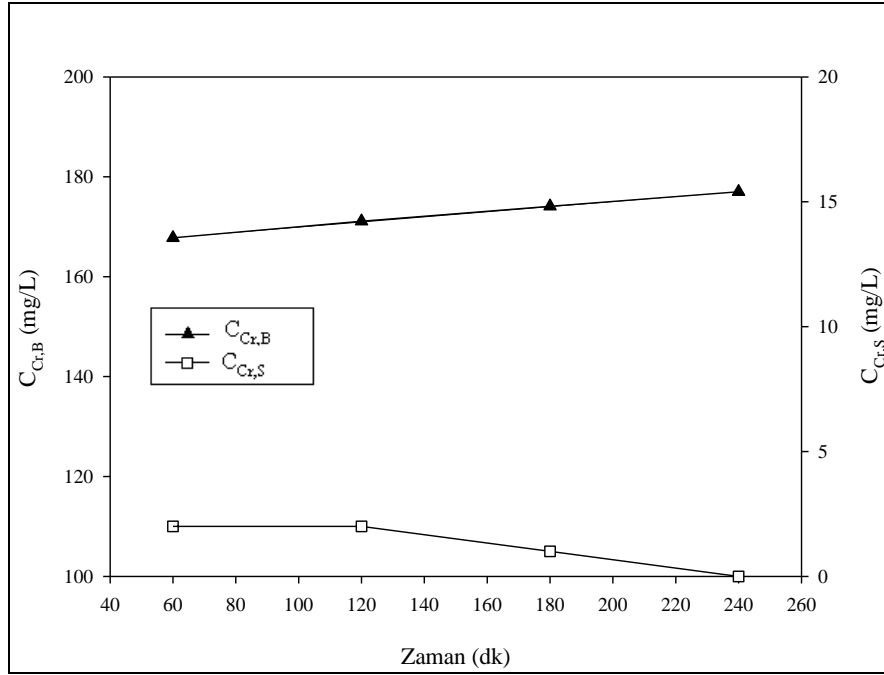
NF(XN45) membranından elde edilen süzütü suyu TO(ACM2) membranına verilmiştir. Deneyle sentetik çalışmalar sonucunda elde edilen uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir. Basınç 21 bar, sıcaklık 20⁰C, pH 4, debi 7 L/dak, çapraz akış hızı 0,7 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. NF(XN45) membranından elde edilen süzütü suyunun TO(ACM2) membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafiği Şekil 3.63'de verilmiştir.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.63. TO(ACM2) membranından NF(XN45) süzütü suyunun geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişiminin gösterimi

Yapılan denemeler sonucunda, akı $10 \text{ L/m}^2\cdot\text{sa}$ olarak bulunmuştur. Akı, TO(ACM2) membranında kalıntı tuzlarla, bunların membran yüzeyinde birikmesi ve membranın kirlenmesi yüzünden düşmeye başlamıştır. İnorganik çözünen maddeler çökeltme ve membran içinde filtrasyon esnasında hidroliz ve oksidasyon yüzünden kirlenmeye sebep olabilir (Suthanthararajan ve ark. 2004).



($C_{Cr,B}$: Besleme suyundaki Cr(III) konsantrasyonu, $C_{Cr,S}$: Süzüntü suyundaki Cr(III) konsantrasyonu)

Şekil 3.64. NF(XN45) membranı süzöntü suyunun TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda Cr(III)'ün zamana bağlı süzöntü ve besleme konsantrasyonunun değişimlerinin gösterimi

Şekil 3.64'de NF(XN45) membranı süzöntü suyunun TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda Cr(III)'ün zamana bağlı süzöntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi verilmiştir. NF(XN45) membranından gelen süzöntü suyu içerisinde 164 gr Cr(III) konsantrasyonu mevcuttur. TO(ACM2) membranından geçirilen bu süzöntü suyunda ki Cr(III) konsantrasyonu ise, %100 verimle tamamen giderilmiştir. Scholz ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada, ultrafiltrasyondan geçirdikleri krom içerikli tabaklama atıksuyu, akı değeri $21 \text{ L/m}^2\cdot\text{sa}$ olan ters osmoz membranından geçirmişler ve sudaki Cr(III) miktarını bizim çalışmamızda olduğu gibi %100 verimle tamamen gidermişlerdir.

UF 1(20 kDa) ve NF(XN45) membranından geçirilen kromlu atıksu da KOİ miktarı ancak 938 mg/L değerine kadar düşürülmüştür. Bu değer deşarj kriteri açısından uygun değildir. Bu atıksuyun TO(ACM2) membranından geçirilmesi neticesinde %95 KOİ giderim verimi sağlanmış ve KOİ deşarj kriterinin altında 47 mg/L seviyelerine kadar indirilebilmiştir. TO(ACM2) membranından elde edilen süzüntü içeriğinde Cr(III), iletkenlik, SO_4^{-2} ve AKM konsantrasyonlarının tamamen giderilmesi sağlanmıştır. Na^+ miktarı ise, %99 verim elde edilmesine rağmen ancak 188 mg/L seviyelerine kadar indirilebilmiştir (Çizelge 3.16).

Çizelge 3.16. Krom tabaklama deri atıksularında NF(XN45) ile elde edilen süzüntünün TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda elde edilen analiz değerleri ve giderim verimleri

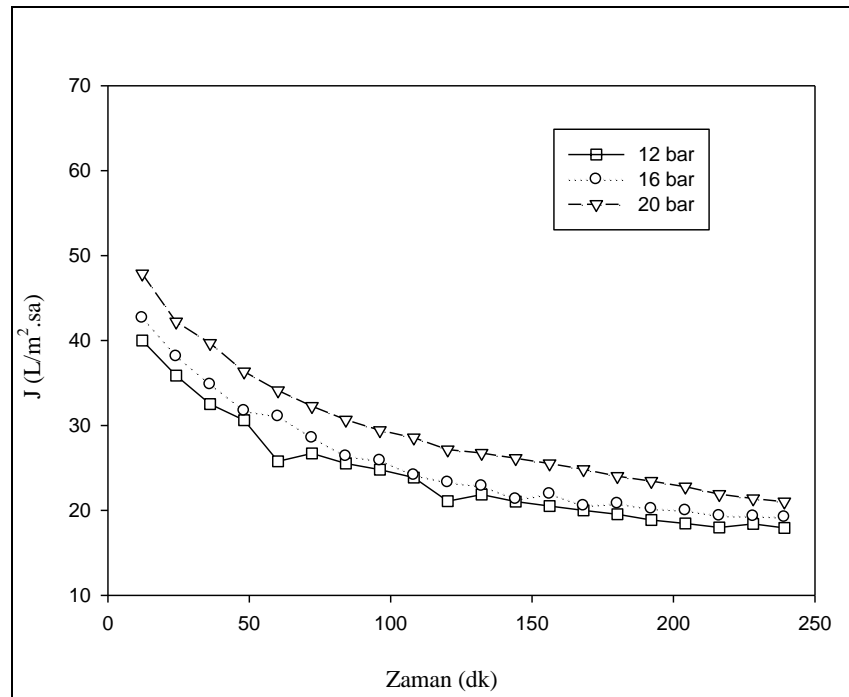
Parametre	TO(ACM2) Giriş Konsantrasyonu	TO(ACM2) Süzüntü Konsantrasyonu	TO(ACM2) Giderme Verimi (%)	Deşarj Kriterleri (Anonim 2004 b)	
				2 saat	24 saat
KOİ (mg/L)	938	47	95	200	300
Cr(III) (mg/L)	164	-	100	3	2
AKM (mg/L)	15	-	97	-	-
Na^+ (mg/L)	18750	188	99	-	-
SO_4^{-2} (mg/L)	1529	-	100	-	-
İletkenlik (ms/cm)	66,5	Belirlenemedi	100	-	-
pH	4,43	4,7	-	6-9	6-9

TO(ACM2) membranından elde edilen süzüntü suyu Çizelge 3.16'da da görüldüğü üzere, deşarj kriteri değerlerine kadar indirilebilmiştir. Ayrıca bu süzüntü suyu deşarj edilebileceği gibi, yüksek kalitede su gereksinimi duyan tabakhaneler için tekrar tabaklama, boyama prosesinde de kullanılabilir (Suthanthararajan ve ark. 2004).

3.3.3. Krom Tabaklama Deri Atıksularında II. Arıtma Alternatifi Kapsamında Yürütülen Çalışmalar

3.3.3.1. Kartuş Filtrelerden Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında NF(NP10) Membranı ile Yapılan Çalışmalar

Ön arıtım amacıyla kullanılan, polietersülfon yapıda 1000 Da MWCO değerine sahip nanofiltrasyon membranı ile kesikli modda çalışılmıştır. Denemeler, debi 7 L/dk, sıcaklık 20°C, pH 4 ve 12 bar, 16 bar ve 20 bar olmak üzere 3 farklı basınç değerinde gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler 4 saat boyunca devam etmiştir. Şekil 3.65’de NF(NP10) membranından elde edilen süzüntü suyunun zamana bağlı akı değişim grafiği verilmiştir.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

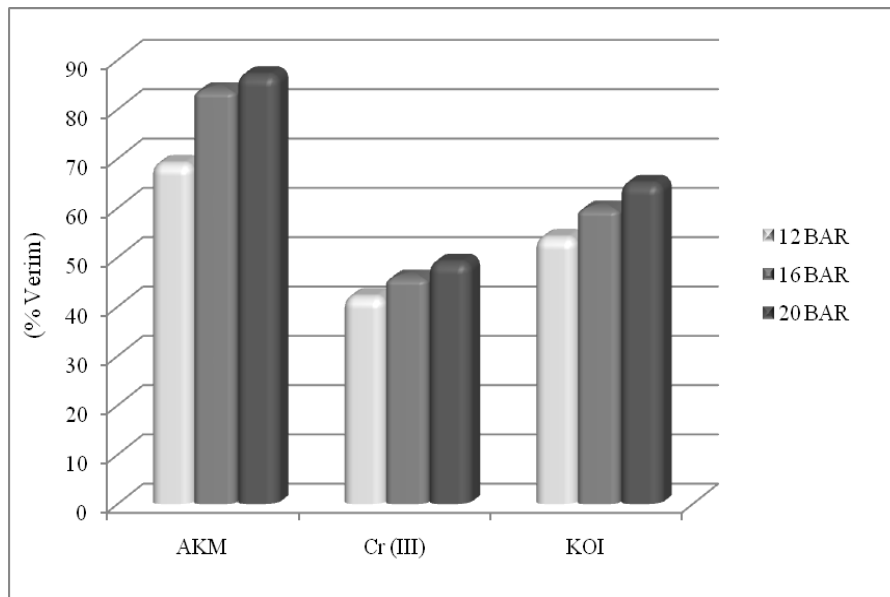
Şekil 3.65. NF(NP10) membranından geçen süzüntü suyunun zamana bağlı akı değişimlerinin gösterilmesi

Şekil 3.65’de görüldüğü üzere, Darcy kanunu temelinde, basıncın artmasına bağlı olarak akı değerlerinde de artma olduğu görülmüştür. Akı değerleri, 12 barda 18 L/m².sa, 16 barda 19 L/m².sa ve 20 bar basınçta ise 21 L/m².sa akı değerleri

bulunmuştur. En yüksek akı değeri, 20 bar basınçta elde edilmiştir. Başlangıç akı değerleri zaman içerisinde azalmıştır nedeni ise, atıksuyun yüksek oranda iyonlar, organik bileşikler ve iletkenlik değeri içermesidir.

Nanofiltrasyon membranları tarafından iyonların tutunma mekanizması bu iyonlarla ve membranın yüzey yükü arasındaki elektrostatik etkileşimlerle anlatılmaktadır (Mulder, 1996, Scott, 1996). Ortega ve ark. (2005)'nin belirttiği üzere, membrandaki kirlenmelerin giderim verimleri membranın yükü ile ilgilidir. Çözeltinin pH değeri membranın pozitif ve negatif yüklü olmasına katkıda bulunmaktadır. $pH > I_p$ olduğunda membran negatif yüklü, $pH < I_p$ olduğunda ise, membran pozitif yüklü olmaktadır.

Yapılan bir çalışmada FM NP010 membranının zeta potansiyeli pH 4.2'de "0" olarak bulunmuştur. Yapılan ölçümler sonrasında bu membranın pH 4.2'nin altında pozitif yüklü, üstünde ise negatif yüklü olduğu görülmüştür. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu ve bu noktaya yakın pH değerlerinde, membranın por boyutu ve geçirgenliği artmakta, membran yüzeyinde osmotik basınç azalmaktadır. Bütün bu etkiler ise, membranda akının artmasına neden olmaktadır (Koschuh ve diğ. 2005, Boussu ve ark. 2007). Bu nedenle, bu çalışmada, NP010 membranında krom atıksuyu ile pH 4 olarak ayarlanarak deneyler yapılmıştır.



Şekil 3.66. NF(NP10) membranında farklı basınçlarda elde edilen AKM ve Cr (III), KOİ giderim verimleri

Şekil 3.66'da görüldüğü üzere, NF(NP10) membranı ile farklı basınçlarda yapılan denemelerin sonuçlarında bütün parametreler için en iyi giderim verimleri 20 bar basınçta elde edilmiştir. Basınç artışının etkisi ile kirletici parametre giderim verimlerinin de arttığı görülürken, süzüntü membran üzerindeki kirlilik tabakasının sıkıştığı ve arttığı da literatürde belirtilmiştir (Benitez ve Acero Leal 2008). AKM ve Cr (III) parametresi için, giderim verimleri sırasıyla, %87 ve %49 civarında bulunmuştur. Süzüntüde AKM konsantrasyonun 78 mg/L ve Cr(III) konsantrasyonun ise, 2627 mg/L seviyelerine kadar düştüğü görülmüştür (Çizelge 3.17). Bu değerler, Cassano ve ark. (1997)'de yaptıkları çalışma ile benzerlik göstermektedir. 20 kDa MWCO'ya sahip polisülfon yapıdaki UF membranı ile AKM ve Cr(III) giderimini sırasıyla %84 ve %28 oranında bulmuşlardır.

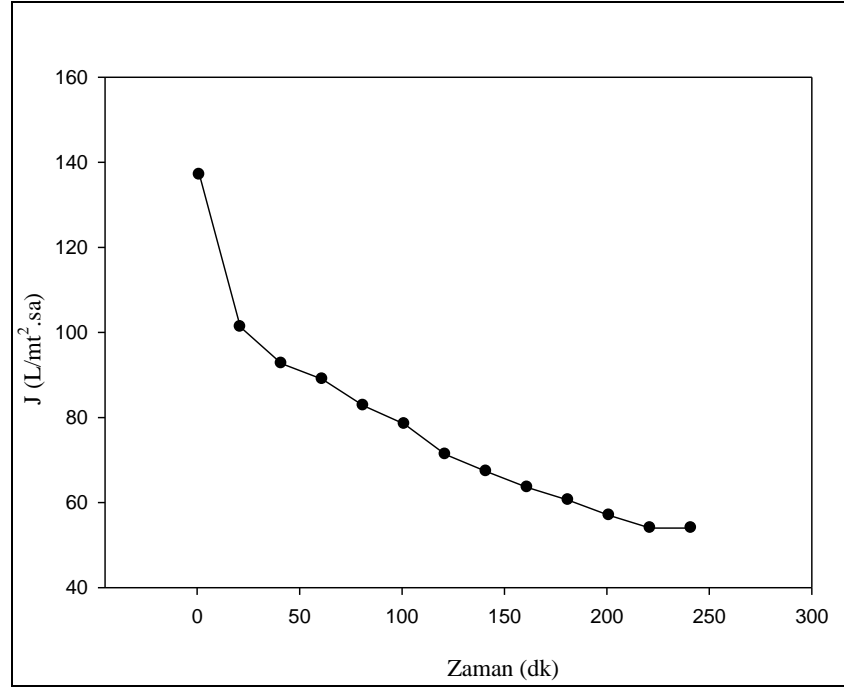
NF(NP10) membranında KOİ giderimi, nanofiltrasyon membranı için tipiktir (Boussu ve ark. 2007) ve 20 bar basınçta %65 olarak bulunmuştur. NF(NP10) membranının üst tabakası çok fazla hidrofobiktir ve bunu sonucunda da membran yüzeyi ve kirleticiler arasında etkileşim olmaktadır. NP010 membranında iletkenlik giderme verimi %6 ve Na⁺ giderim verimi %11 olarak 20 bar basınç değerinde oldukça düşük bulunmuştur (Çizelge 3.17). Nanofiltrasyon ile tuz gideriminde membranın yükü kadar MWCO değerinin de önemli olduğu bilinmektedir (Kaya 2007). NP010 membranının oldukça büyük MWCO değerine ve düşük yük yoğunluğuna sahip olması, NaCl'nin giderilmesini engellemiştir. SO₄⁻² parametresinin giderim verimi ise, %41 civarında bulunmuş, süzüntü konsantrasyonunun ise, 14455 mg/L civarına kadar indiği görülmüştür. Çizelge 3.17'de NF(NP10) membranının kartuş filtreden geçirilerek ön arıtımı yapılmış krom tabaklama atıksuyu ile 12 bar, 16 bar ve 20 bar olmak üzere üç farklı basınç değerinde yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin karakterizasyonu verilmektedir.

Çizelge 3.17. Krom tabaklama deri atıksularında NF(NP10) membranı ile elde edilen süzüntünün analiz değerleri ve giderim verimleri

	Parametre	NF(NP10) Giriş Konsantrasyonu (mg/L)	12 BAR		16 BAR		20 BAR	
			NF(NP10) Süzüntü (mg/L)	NF(NP10) Giderme Verimi (%)	NF(NP10) Süzüntü (mg/L)	NF(NP10) Giderme Verimi (%)	NF(NP10) Süzüntü (mg/L)	NF(NP10) Giderme Verimi (%)
NF(NP10) Membranı	KOİ	4657	2142	54	1862	60	1630	65
	Cr(III)	5150	2987	42	2781	46	2627	49
	AKM	598	185	69	96	84	78	87
	SO ₄ ⁻²	24500	16170	34	15680	36	14455	41

3.3.3.2. NF(NP10) Membranından Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında NF(XN45) Membranı ile Yapılan Çalışmalar

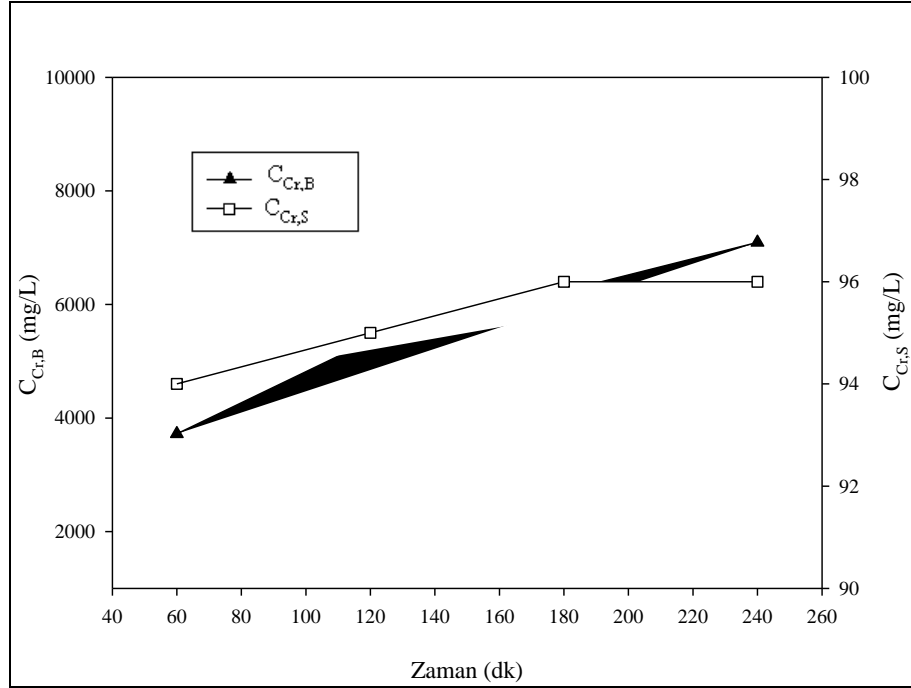
NF(NP10) membranından elde edilen süzüntü suyu NF(XN45) membranına verilmiştir. Deneyler sentetik çalışmalar sonucunda elde edilen uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir. Basınç 20 bar, sıcaklık 20⁰C, pH 4, debi 7 L/dak, çapraz akış hızı 0,7 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. Şekil 3.67'de NF(NP10) membranından elde edilen süzüntü suyunun NF(XN45) membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafiği verilmiştir.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.67. NF(XN45) membranından NF(NP10) süzüntü suyunun geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişiminin gösterimi

NF(XN45) membranı için başlangıç besleme hacmi 8 L iken deney sonunda hacim 3,2 L' ye kadar azalmıştır. VRF değeri 2,5 olarak bulunmuştur. Akı değeri ise, kararlı hale 200.dk'dan sonra ulaşmış olup, 54 L/m².sa olarak bulunmuştur (Şekil 3.67). NF(NP10) membranından elde edilen suyun kalitesinin artması ile NF(XN45) membranından elde edilen VRF değeri ve buna bağlı olarak besleme tankındaki konsantrasyon artışında fazla olmuştur.



($C_{Cr,B}$: Besleme suyundaki Cr(III) konsantrasyonu, $C_{Cr,S}$: Süzüntü suyundaki Cr(III) konsantrasyonu)

Şekil 3.68. NF(NP10) membranı süzüntü suyunun NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda Cr(III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi

Şekil 3.68'de görüldüğü üzere besleme tankında Cr(III) başlangıç konsantrasyonu 2627 mg/L iken bu değer 7092 mg/L değerine kadar artmıştır. Cr(III) konsantrasyonu süzüntü değeri ise 97 mg/L olarak bulunmuştur. Giderme verimi zaman içerisinde %96 civarından % 99 oranlarına ulaşmıştır. Böylece başlangıç besleme konsantrasyonuna göre Cr(III) miktarında 2,7 kat artış olmuştur.

Çizelge 3.18. Krom tabaklama atıksularında NF(NP10) membranı ile elde edilen süzütünün NF(XN45) membranından geçirilmesi sonucunda elde edilen analiz değerleri ve giderim verimleri

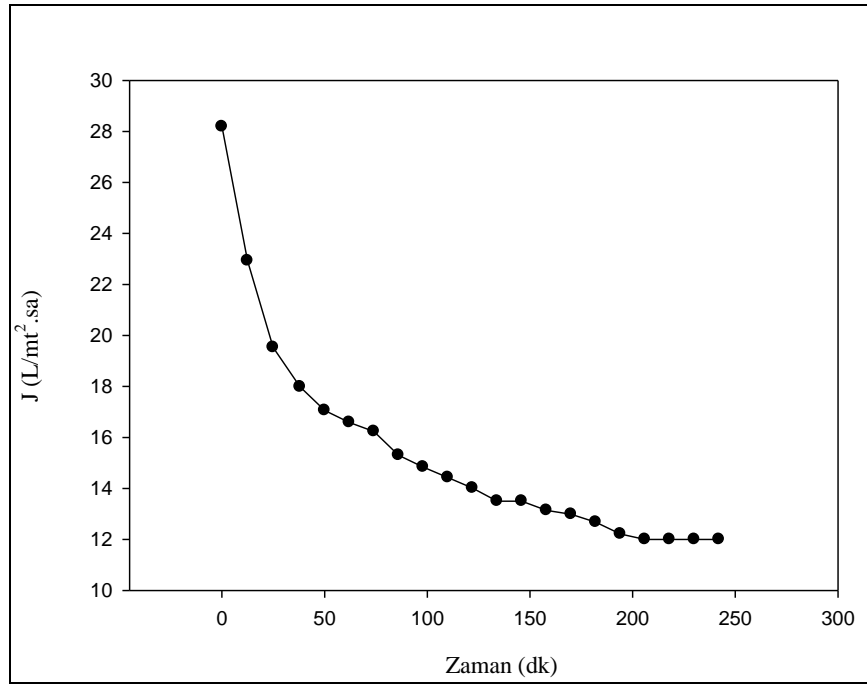
Parametre	NF(XN45) Giriş Konsantrasyonu	NF(XN45) Süzüntü Konsantrasyonu	NF(XN45) Giderme Verimi (%)
KOİ(mg/L)	1630	408	75
Cr(III) (mg/L)	2627	105	96
AKM	78	9	89
Na ⁺ (mg/L)	24844	15403	38
SO ₄ ⁻² (mg/L)	14455	723	95
İletkenlik (ms/cm)	73,4	61,6	16
pH	4,62	4,42	-

Çizelge 3.18’de görüldüğü üzere, KOİ ve AKM parametrelerinde sırasıyla %75 ve %89 civarında giderim verimleri elde edilmiştir. Böylece, NF(XN45) membranı süzüntü suyu içerisinde KOİ ve AKM değerleri yaklaşık olarak olarak 408 mg/L KOİ ve 9 mg/L AKM değerlerine kadar indirilmiştir. Ayrıca, NF(XN45) membranında bu parametrelerdeki giderim verimlerinin Cassano ve ark. (1996)’nın nanofiltrasyon membranı ile yaptığı çalışma ile çok yakın olduğu da görülmüştür (%65 KOİ, %100 Cr(III), %89 AKM). SO₄⁻² parametresinde ise, yaklaşık olarak %95 oranında verim elde edilmiştir. Cuartes-Urbe ve ark.(2006) ve Cassano ve ark. (1996) ise, SO₄⁻² parametresinde giderim verimini %99 civarında bulmuşlardır. En düşük giderim verimleri ise, Na⁺ ve iletkenlik parametresi ise, %38 ve %16 olarak elde edilmiştir.

II. arıtma alternatifinin NF(XN45) membranından elde edilen kompozit süzüntüsünde, Cr(III) miktarının çok düşük olması ve yüksek iletkenliğe sahip olması tekrar-tabaklama işleminden önce yapılan pikle işleminde kullanılabileceğini göstermektedir.

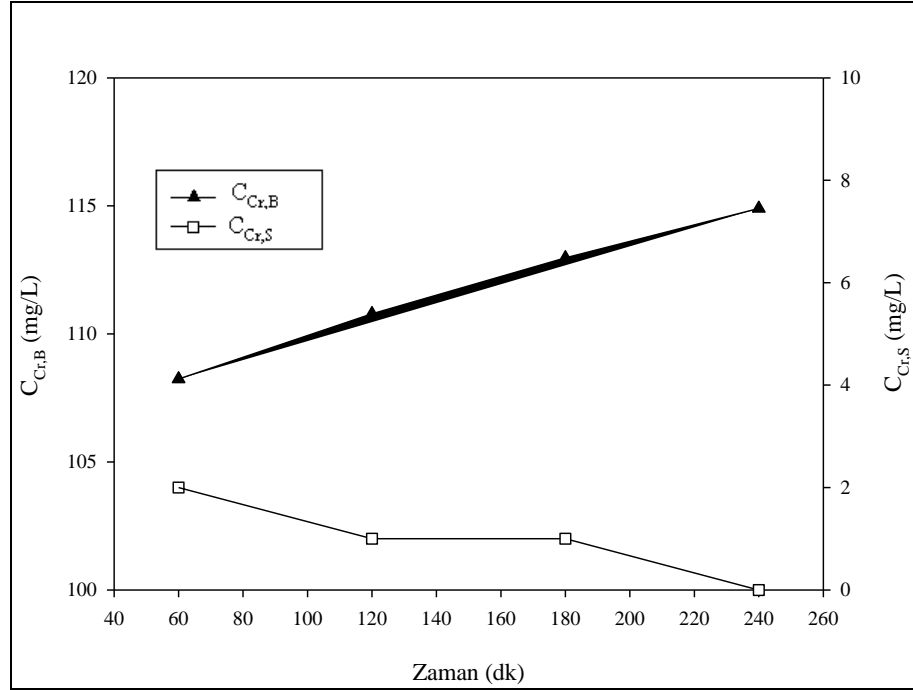
3.3.3.3. NF(XN45) Membranından Geçirilmiş Krom Tabaklama Deri Atıksularında TO(ACM2) Membranı ile Yapılan Çalışmalar

NF(XN45) membranından elde edilen süzüntü suyu TO(ACM2) membranına verilmiştir. Deneyler sentetik çalışmalar sonucunda elde edilen uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir. Basınç 21 bar, sıcaklık 20⁰C, pH 4, debi 7 L/dak, çapraz akış hızı 0,7 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. UF membranından elde edilen süzüntü suyunun TO(ACM2) membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafiği Şekil 3.69'da verilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda, akı değeri 28 L/m².sa'den 12 L/m².sa değerine kadar düşmüştür.



(J: Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı)

Şekil 3.69. TO(ACM2) membranından NF(XN45) süzüntü suyunun geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişiminin gösterimi



($C_{Cr,B}$: Besleme suyundaki Cr(III) konsantrasyonu, $C_{Cr,S}$: Süzüntü suyundaki Cr(III) konsantrasyonu)

Şekil 3.70. NF(XN45) membranı süzüntü suyunun TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda Cr(III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyon değişimlerinin gösterimi

Şekil 3.70'de NF(XN45) membranı süzüntü suyunun TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda Cr(III)'ün zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi verilmiştir. NF(XN45) membranından gelen süzüntü içerisinde 105 gr Cr(III) konsantrasyonu mevcuttur. TO(ACM2) membranından geçirilen bu süzüntü suyunda ki Cr(III) konsantrasyonu ise, % 100 verimle tamamen giderilmiştir.

NF(XN45) membranından elde edilen süzüntü suyunun TO(ACM2) membranından geçirilmesi neticesinde %96 KOİ giderim verimi sağlanmış ve böylece KOİ konsantrasyonu 408 mg/L'den 16 mg/L değerine kadar düşürülerek KOİ deşarj kriterinin altına kadar indirilebilmiştir. Na^+ giderim verimi %96 civarında bulunmuştur ve Suthanthararajan ve ark. 2004 arkadaşlarının yaptığı çalışmada da poliamid ters osmoz membranı ile benzer bir şekilde %94 Na^+ giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 3.19. Krom tabaklama deri atıksularında NF(XN45) ile elde edilen süzütünün TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda elde edilen analiz değerleri ve giderim verimleri

Parametre	TO(ACM2) Giriş Konsantrasyonu	TO(ACM2) Süzüntü Konsantrasyonu	TO(ACM2) Giderme Verimi (%)	Deşarj Kriterleri (Anonim 2004 b)	
				2 saat	24 saat
KOI(mg/L)	408	16	96	200	300
Cr(III) (mg/L)	105	-	100	3	2
AKM(mg/L)	9	-	100	-	-
Na⁺ (mg/L)	15403	616	96	-	-
SO₄²⁻ (mg/L)	723	7	99	-	-
İletkenlik (ms/cm)	61,6	Belirlenemedi	100	-	-
pH	4,42	6,27	-	6-9	6-9

TO(ACM2) membranından elde edilen süzüntü içeriğinde Cr(III), iletkenlik ve AKM konsantrasyonlarının tamamen giderilmesi sağlanmıştır. Böylece, Fababuj-Roger ve ark. (2007)'nin da belirttiği gibi, süzüntü suyunun kalitesi yeterince yüksektir. Hatta tabaklama prosesinde gereksinim duyulan düşük iletkenlik değerine sahip olması nedeni ile tekrar kullanılabilir. Konsantrat kısmı ise, sülfat ve sodyum klorür tuzlarının geri kazanımı sağlandığı için pikle işleminde tekrar kullanılmak üzere verilecektir.

3.4. Membranların Boyutlandırılması ve Maliyeti

3.4.1. Membran Sisteminde Maliyeti Oluşturan Etmenler

Membran sisteminin maliyetini oluşturan etmenler aşağıda yer alan Şekil 3.71'de verilmiştir.

Direk İlk Yatırım Maliyetleri

- Arazi Temini
- Arazi düzenlenmesi
- Su maliyeti
- Tesisat
- Ekipman
- Diğerleri

İşletme Maliyetleri

- Enerji
- Membran değişimi
- İşçilik ve genel giderler
- Yedek parçalar
- Kimyasallar
- Kartuş filtreler
- Diğer giderler

İndirekt Yatırım Maliyeti

- İnşaat masrafları
- Diğer giderler

Toplam Su Üretim**Maliyeti**

Şekil 3.71. Su arıtma sisteminde maliyeti oluşturan unsurlar (Akgül 2006, Shaalan ve ark. 2001)

Yapılan çalışmada, ilk yatırım maliyeti olarak sistemin kendisi, ilave membranlar ve dengeleme tanklarının maliyeti hesaplanmıştır. İşletme maliyeti olarak ise, enerji, membran değişimi, kimyasallar, kartuş filtreler ve temizleme kimyasal giderleri hesaplanmıştır.

3.4.2. Membran Sistemi Maliyetinin Tespit Edilmesi

Membran sisteminin maliyeti antiskalant dozajı ve kartuş filtrasyon ile başlayan şase üzerinde montajlı bütün bir sistem olarak hesaplanmıştır. Sistemde bulunan ekipmanlar aşağıda verilmiştir :

- Ana Ekipmanlar: Membranlar, membran kılıfları, yüksek basınç pompası
- Koruyucu Ekipmanlar: 5 mikron kartuş filtrasyon, membran yıkama ünitesi, antiskalant dozaj ünitesi

- Ölçüm Ekipmanları: İletkenlik ölçer, debimetreler, redoksmetre, sıcaklık ölçer, basınç anahtarları, basınç ölçerler
- Otomasyon: Otomatik kontrol panosu, yumuşak kalkış, manometre panosu
- Borulama ve Aksesuarları: Yüksek basınç hatlarında paslanmaz borulama ve aksesuarları, alçak basınç hatlarında PVC borulama ve aksesuarları
- Şase: Karbon çelik şase ve koruma boyası

3.4.3. İşletme Maliyetlerinin Tespiti

İşletme maliyetlerini, yenilemelerin işletme maliyeti ve sürekli tüketimlerin işletme maliyeti olarak ikiye ayırmak mümkündür.

- Kartuş Filtreler: Sistemde kullanılan kartuş filtrelerin iki haftada bir yenilendiği kabul edilmiştir.
- Membranlar: Membran ömürleri için yılda üç kez seçilerek maliyet hesabı yapılmıştır.
- Kimyasallar: Piyasada en çok kullanılan antiskalant için tüketim hesabı yapılmıştır. İşletme maliyetleri hesaplanmıştır: Kimyasal fiyatları olarak piyasa fiyatları kullanılmıştır.
- Enerji Maliyeti: Pompa ve dengeleme tankı karıştırıcısının enerji hesaplamaları yapılmıştır.

3.4.4. Arıtma Alternatiflerinin Maliyet Analizi

3.4.4.1. I. Arıtma Alternatifi Maliyet Analizi

I. arıtma alternatifi için optimum koşullarda UF+NF(XN45)+TO(ACM2) membranları ile yapılan arıtım ve geri kazanım çalışmaları sonucunda, elde edilen atıksu karakterizasyonu ve su kalite değerlerinin deşarj standartları ile kıyaslanması Çizelge 3.20'de verilmiştir. Çizelge 3.20'de görüldüğü üzere, krom tabaklama deri atıksuları giriş konsantrasyonu değerleri deşarj kriteri değerlerine kadar indirilmiştir.

Çizelge 3.20. Krom tabaklama deri atıksularında I. arıtma alternatifinin uygulanması sonucunda analiz değerleri ve deşarj kriteri değerleri ile kıyaslanması

Parametre	Krom Tabaklama Deri Atıksularında Giriş Konsantrasyonu	UF+NF(XN45)+TO(ACM2) Membranlarından Oluşan I. Arıtma Alternatifi Çıkış Konsantrasyonu	Deşarj Kriterleri (Anonim 2004 b)	
			2 saat	24 saat
Q (m ³ /G)	200	60	-	-
KOI(mg/L)	5970	47	200	300
Cr(III) (mg/L)	6358	-	3	2
AKM (mg/L)	980	-	-	-
Na ⁺ (mg/L)	27728	188	-	-
SO ₄ ⁻² (mg/L)	30625	-	-	-
İletkenlik (ms/cm)	79,3	Belirlenemedi	-	-
pH	4,13	4,7	6-9	6-9

Bursa Deri OSB'nden gelen krom tabaklama deri atıksularının debisi 200 m³/G'dür. Bu nedenle de deneylerde kullanılan membranların boyutlandırılmaları bu debi değerine göre yapılmıştır. Şekil 2.3' de verilen I. alternatif akım şemasında görüldüğü üzere üç farklı membran (UF, NF (XN45), TO (ACM2) için deneysel çalışmalar neticesinde uygun çalışma koşulları (basınç, sıcaklık, debi, pH) ve akı değerleri ortaya konmuştur. Bulunan bu uygun koşullar için membran adetleri ve membran maliyetleri hesaplanarak Çizelge 3.21'de verilmiştir.

Çizelge 3.21'de görüldüğü üzere, üç membran içinde gerekli membran alanları, 200 m³/G debinin her bir membran için deneysel çalışma sonucunda ulaşılan akı değerlerine oranı ile bulunmuştur (Cheryan 1998). UF(20kDa) membranı için, akı değeri 30,5 L/m².s iken, gerekli toplam membran alanı 273 m² olarak bulunmuştur ve tek bir membran alanı ise, 35 m² olarak seçilmiştir. Böylece UF(20kDa) membranı için toplam 8 adet membrana ihtiyaç olduğu hesaplanmıştır. NF(XN45) membranı için, gerekli toplam membran alanı 160 m² bulunurken, tek bir membran alanı 20 m² olan 8 adet membrana göre boyutlandırılma yapılmıştır. Aynı şekilde TO(ACM2) membranı için ise, toplam 375 m² membran alanı için, 12 adet*32 m²/adet membran boyutlandırılmıştır.

Çizelge 3.21. I. arıtma alternatifinin ekonomik fizibilitesi

MEMBRANLAR	UF (20 kDa)	NF(XN45)	TO(ACM2)
Uygun koşullar			
Basınç (bar)	10	20	21
Geri Kazanım (%)	90	50	60
Teknik koşullar			
Alan (m ²)	273	160	375
Akı (L/m ² .s)	30,5	47	10
Membran adeti	8	8	12
Membran Ekipman Maliyetleri			
Spiral wound membran sistem maliyeti, € (UF,NF(XN45), TO(ACM2))	47000	23000	13000
Spiral wound membran maliyeti, €/yıl	22200	7200	3120
Diğer yatırım maliyetleri, €	16685		
Borulama maliyeti, €	13210		
Toplam Membran Maliyeti, €/yıl (UF+NF(XN45)+TO(ACM2))	32520		
Toplam Yatırım Maliyeti, €	228415		
İşletme Maliyetleri			
Enerji maliyeti, €/yıl	18153		
Diğer yıllık işletme maliyetleri, €	98411		
Toplam İşletme Maliyeti/yıl	149084		
Toplam İşletme Maliyeti, €/m³	2,77		
Yıllık kazanç, €	296936		
Net kar, €/yıl	180372		
Net kar, €/m ³	3,35		
Geriye dönüş	10 ay		

** (Kartuş filtre değişim süresi 2 hafta, membranların değişim süresi yılda 3kez, temizleme kimyasalları haftada 1kez, tesisin 269 gün/yıl iş günü çalıştığı kabul edilmiştir.)

Her bir membran için ayrı membran sistemi maliyeti hesaplanmıştır. Bu maliyet hesaplamaları yapılırken kullanılan membranların üretici firmalarından gerekli fiyatlar alınmış ve bütün hesaplamalarda bu doğrultuda yapılmıştır. UF(20kDa), NF(XN45) ve TO(ACM2) membran sistemlerinin sistem maliyetleri sırasıyla, 47000 €, 23000 €, 13000 € olarak fiyat alınmıştır. Bu membran sistemleri içerisinde, 304 kalite paslanmaz çelik yüksek basınç pompası, 5 mikron hassasiyetinde filtrasyon sağlayan 304 kalite paslanmaz çelik gövde malzemeli kartuş filtre, vanalar, elektrik kontrol panosu, debi ölçer, manometre, iletkenlik ölçer mevcuttur. Membran ekipman maliyeti kapsamında,

membran maliyeti, diğer yatırım maliyeti ve borulama maliyeti hesaplanmıştır. Membran maliyetinde, UF(20kDa), NF(XN45) ve TO(ACM2) membranlarının gerekli adet sayısı ve birim membran fiyatları baz alınarak hesaplanmıştır. UF membranı için birim membran fiyatı 2775 €, NF(XN45) membranı için 900 € ve TO(ACM2) membranı için ise, 260 € olarak alınmıştır. Diğer yatırım maliyetleri içerisinde ise, Şekil 3.72'de görüldüğü üzere, üç adet dengeleme tankı, pH ayarlama tankı, pH pompası maliyetleri hesaplanmıştır. PVC borularla yapılan borulama maliyeti ise, toplam yatırım maliyetinin %10'u olarak kabul edilmiştir. UF(20kDa), NF(XN45) ve TO(ACM2) membran sistemleri için toplam membran maliyetleri, UF(20kDa), NF(XN45) ve TO(ACM2) membranlarının maliyeti alınarak, 32520 €/yıl civarında bulunmuştur. Toplam yatırım maliyeti ise, membran sistem maliyetleri, UF(20kDa), NF(XN45) ve TO(ACM2) membranlarının maliyetleri, diğer yatırım maliyetleri ve borulama maliyetlerinin toplamı hesaplanarak 228415 € civarında bulunmuştur.

I. arıtma alternatifinin işletme maliyeti hesaplanırken hem enerji maliyetleri hemde diğer yıllık işletme maliyetleri hesaplanmıştır. Enerji maliyet hesabında, membran sistemleri için uygun basınçlara göre seçilmiş pompa güçlerine göre değerlendirilmiştir. UF(20kDa), NF(XN45) ve TO(ACM2) membran sistemlerinde kullanılan basınç pompaları sırasıyla, 4 kW, 11 kW ve 11kW pompa gücüne sahip basınç pompaları seçilmiştir. Ayrıca membran sistemleri içerisinde mevcut besleme pompaları (1,1kW), dozaj pompaları (0,2 kW) ve dengeleme tankı karıştırıcıları (5 kW) içinde enerji maliyetleri hesaplanmıştır. Enerji maliyeti hesaplanırken birim elektrik maliyeti, 0,08 €/kW olarak kabul edilmiştir. Diğer yıllık işletme maliyetleri için ise, haftada 2 kez değiştirildiği kabul edilerek kartuş filtre değişim maliyetleri ve yılda 3 kez değiştiği kabul edilerekte membran değişim maliyetleri hesaplanmıştır. Toplam işletme maliyeti, yıllık m³ başına 2,77 € olarak bulunmuştur.

Bu çalışmanın amacı hem Cr(III) hem de su geri kazanımını sağlamaktır. Ve bu amaç doğrultusunda geri kazanıma ulaşılmıştır. Elde edilen bu kazanım maliyet hesabında da kazanç olarak gelir olarak hesaba katılmıştır. I. arıtma alternatifi sonucunda, yaklaşık 60 m³/G su geri kazanımı sağlanırken suyun birim fiyatı 1,6 €/m³ olarak kabul edilerek kazanç yılda yaklaşık 25824 € civarında bulunmuştur. Aynı

şekilde NF(XN45) membranı ile yılda yaklaşık 277 kg Cr₂O₃ geri kazanımı sağlanacağı ve bu kazanım ile yılda 271112 € kazanç elde edildiği hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda Cr₂O₃ için 1,3 \$/kg kabul edilmiştir. Yıllık net kar ise, yıllık kazanç değerinden yıllık işletme maliyet değerinin çıkarılması ile yıllık 180372 €, m³ başına 3,35 € olarak bulunmuştur. Bu değer bize, 269 iş günü çalışan deri endüstrilerinden gelen 200 m³/G krom tabaklama atıksuyu için I. atıksu arıtma alternatifinin gerçek uygulama için yapıldığında tesisin yıllık işletme maliyetini yaklaşık 10 ay içerisinde amorti edeceğini göstermiştir.

3.4.4.2. II. Arıtma Alternatifi Maliyet Analizi

II. arıtma alternatifi için optimum koşullarda NF(NP10)+ NF(XN45)+TO(ACM2) membranları ile yapılan arıtım ve geri kazanım çalışmaları sonucunda, elde edilen atıksu karakterizasyonu ve su kalite değerlerinin deşarj standartları ile kıyaslanması Çizelge 3.22'de verilmiştir. Bu arıtma alternatifinde de, deşarj kriteri değerlerine kadar arıtım sağlanabilmiştir.

Çizelge 3.22. Krom tabaklama deri atıksularında I. arıtma alternatifinin uygulanması sonucunda analiz değerleri ve deşarj kriteri değerleri ile kıyaslanması

Parametre	Krom Tabaklama Deri Atıksularında Giriş Konsantrasyonu	NF(NP 10)+ NF(XN45)+TO(ACM2) Membranlarından Oluşan I. Arıtma Alternatifi Çıkış Konsantrasyonu	Deşarj Kriterleri (Anonim 2004 b)	
			2 saat	24 saat
Q (m ³ /G)	200	42	-	-
KOİ(mg/L)	5970	16	200	300
Cr(III) (mg/L)	6358	-	3	2
AKM (mg/L)	980	-	-	-
Na ⁺ (mg/L)	27728	616	-	-
SO ₄ ⁻² (mg/L)	30625	7	-	-
İletkenlik (ms/cm)	79,3	Belirlenemedi	-	-
pH	4,13	6,27	6-9	6-9

Şekil 2.73' de verilen II. alternatif akım şemasında görüldüğü üzere NF(NP10), NF (XN45), TO (ACM2) membranları için deneysel çalışmalar neticesinde elde uygun çalışma koşulları (basınç, sıcaklık, debi, pH), akı değerleri ortaya konmuştur. Bulunan bu uygun koşullar için membran adetleri ve membran maliyetleri hesaplanarak Çizelge 3.23'de verilmiştir.

NF(NP10) membranı için, akı değeri 18 L/m².sa, NF (XN45) akı değeri, 54 L/m².sa, TO (ACM2) akı değeri 12 L/m².sa olarak bulunmuştur. Bu membranlar için 200 m³/G'lük krom tabaklama deri atıksuları için, gerekli toplam membran alanları ise sırasıyla, 463 m², 138 m², 144 m² bulunmuştur. NF(NP10)membranı için, 12 adet* 39 m² /adet membrana ihtiyaç olduğu hesaplanmıştır. NF(XN45) membranı için, 7 adet membran, TO(ACM2) membranı için ise, 5 adet membran için boyutlandırma yapılmıştır.

NF(NP10), NF(XN45) ve TO(ACM2) membran sistemlerinin sistem maliyetleri sırasıyla, 4700 €, 23000 €, 13000 € olarak fiyat alınmıştır. Membran maliyetinde, NF(NP10) membranı için birim membran fiyatı 900 €, NF(XN45) membranı için 900 € ve TO(ACM2) membranı için ise, 260 € olarak alınmıştır. NF(NP10), NF(XN45) ve TO(ACM2) membran sistemleri için toplam yatırım maliyeti membran sistem maliyetlerini hesaplanmadan NF(NP10), NF(XN45) ve TO(ACM2) membranlarının maliyeti, diğer yatırım maliyetleri ve borulama maliyetlerinin toplamı hesaplanarak 51237 € civarında bulunmuştur.

Çizelge 3.23. II. arıtma alternatifinin ekonomik fizibilitesi

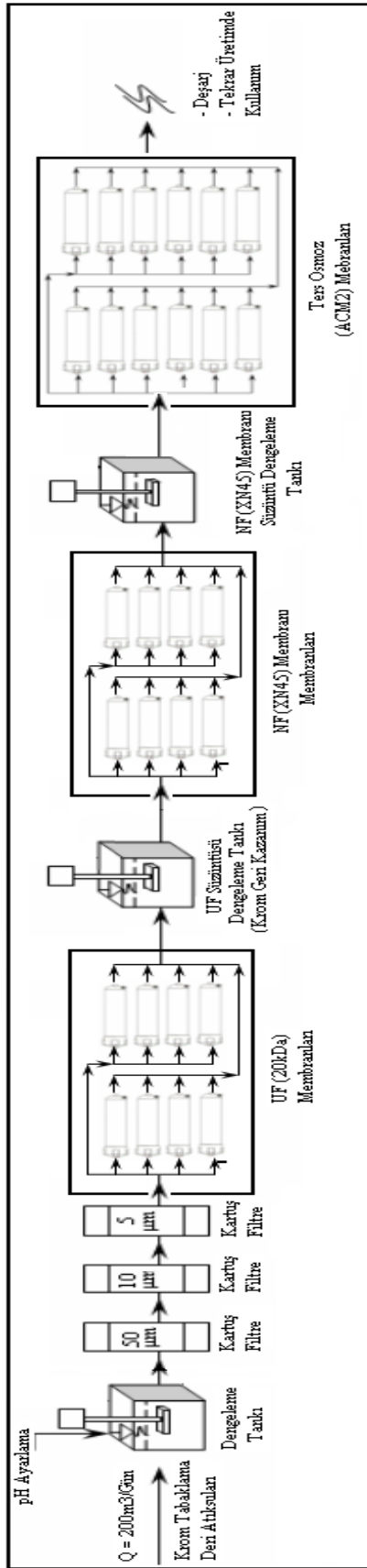
MEMBRANLAR	NF(NP10)	NF(XN45)	TO(ACM2)
Uygun koşullar			
Basınç (bar)	10	20	21
Geri Kazanım (%)	90	60	60
Teknik koşullar			
Alan (m ²)	463	138	144
Akı (L/m ² .s)	18	54	12
Membran adeti	12	7	5
Membran Ekipman Maliyetleri			
Spiral wound membran sistem maliyeti, € (UF,NF(XN45), TO(ACM2))	27000	23000	13000
Spiral wound membran maliyeti, €/yıl	10800	6300	1300
Diğer yatırım maliyetleri, €		24125	
Borulama maliyeti, €		8712	
Toplam Membran Maliyet, €/yıl (NF(NP10)+NF(XN45)+TO(ACM2))		18400	
Toplam Yatırım Maliyeti, €		177237	
İşletme Maliyetleri			
Enerji maliyeti, €/yıl		21769	
Diğer yıllık işletme maliyetleri, €		59925	
Toplam İşletme Maliyeti/yıl		100094	
Toplam İşletme Maliyeti, €/m³		1,86	
Yıllık kazanç, €		236104	
Net kar, €/yıl		154410	
Net kar, €/m ³		2,87	
Geriye dönüş		8 ay	

** (Kartuş filtre değişim süresi 2 hafta, membranların değişim süresi yılda 3kez, temizleme kimyasalları haftada 1kez, tesisin 269 gün/yıl iş günü çalıştığı kabul edilmiştir.)

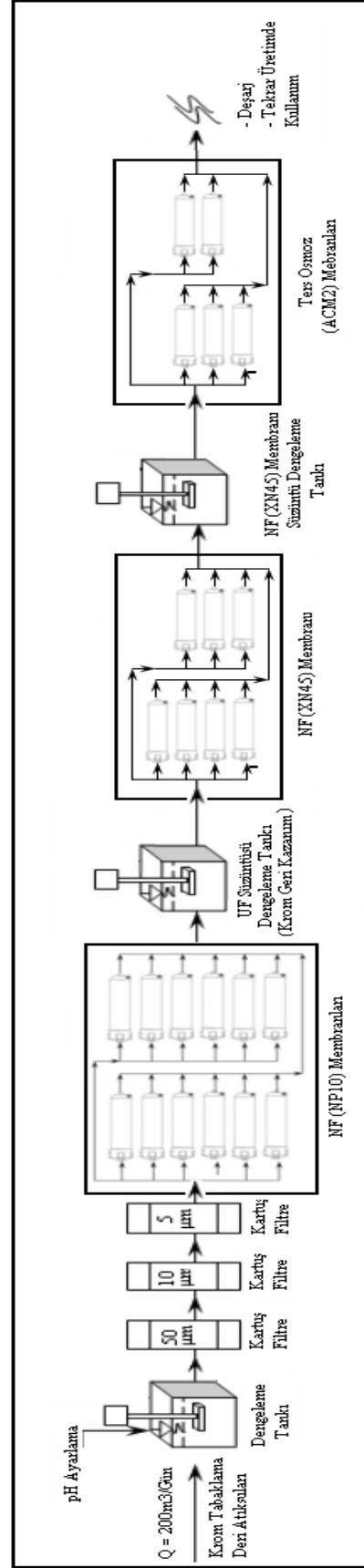
II. arıtma alternatifinin işletme maliyeti kapsamında hesaplanan enerji maliyeti, membran sistemleri için uygun basınçlara göre seçilmiş pompa güçlerine göre değerlendirilmiştir. NF(NP10), NF(XN45) ve TO(ACM2) membran sistemlerinde sırasıyla, 11 kW, 11 kW ve 11kW pompa gücüne sahip basınç pompaları seçilmiştir. Ayrıca membran sistemleri içerisinde mevcut besleme pompaları (1,1kW), dozaj pompaları (0,2 kW) ve dengeleme tankı karıştırıcıları (5 kW) içinde enerji maliyetleri hesaplanmıştır. Enerji maliyeti hesaplanırken I. arıtma alternatifinde olduğu gibi, birim elektrik maliyeti, 0,08 €/kW olarak kabul edilmiştir. Diğer yıllık işletme maliyetleri için ise, haftada 2 kez değiştirildiği kabul edilerek kartuş filtre değişim maliyetleri ve yılda 3 kez değiştiği kabul edilerekte membran değişim maliyetleri hesaplanmıştır. Toplam işletme maliyeti, 1,86 €/m³ bulunmuştur.

II. arıtma alternatifi sonucunda, yaklaşık 42 m³/G su geri kazanımı sağlanırken kazanç yılda yaklaşık 18076 € olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde NF(XN45) membranı ile yılda yaklaşık 223 kg Cr₂O₃ geri kazanımı sağlanacağı ve bu kazanım ile yılda 218028 € kazanç elde edildiği hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda Cr₂O₃ için 1,3 \$/kg kabul edilmiştir. Yıllık net kar ise, 154410 €, m³ başına 2,87 € olarak bulunmuştur. II. Atıksu arıtma alternatifinin gerçek uygulama için yapıldığında tesisin yıllık işletme maliyetini yaklaşık 8 ay içerisinde amorti edeceğini göstermiştir.

Her iki arıtma alternatifi ile, kromlu atıksuların deşarj kriterine kadar arıtılabildiği ve buradan geri kazanılan suyun ve Cr(III) kimyasalının tekrar üretimde kullanılabileceği görülmüştür. Çizelge 3.22 ve Çizelge 3.23' de görüldüğü üzere, II. alternatif atıksu arıtma alternatifi, I. alternatif atıksu arıtma alternatifine göre, maliyet açısından daha uygun gözükmektedir.



Şekil 3.72. I. alternatif arıtma tesisinin şematik gösterimi



Şekil 3.73. II. alternatif arıtma tesisinin şematik gösterimi

3.4.5. Bursa Deri OSB Arıtma Tesisi Maliyet Analizi

Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi; fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma ünitelerinden oluşmaktadır. Arıtma tesisi üç kademeli olarak inşa edilmiştir. Bölgedeki çeşitli parsellerde yer alan fabrikalardan 3 ayrı kanalla (krom, sülfür ve genel atıksu) toplanan atıksular, arıtma tesisinin yapılacağı parsele kadar getirilmektedir. Bursa Deri OSB’inde mevcut krom atıksuları kimyasal arıtma ile arıtıldıktan sonra ortak arıtmaya gönderilmektedir. Arıtım maliyet değerleri büyüme ve membran arıtımı ile kıyaslanması da mümkün olmamaktadır. Bu nedenle de 200 m³/G debiye sahip krom hattı için kimyasal arıtma ve biyolojik arıtma ünitesi boyutlandırılmış bu arıtma tesisinde kullanılan ekipmanlar ve maliyetleri çıkarılmış ve Çizelge 3.24’ de gösterilmiştir.

Çizelge 3.24. Bursa Deri OSB Arıtma Tesisinde Kullanılan Ekipmanlar ve Maliyetleri

Proses Adı	Ekipman adı	Adet
Krom Hattı	Kaba Izgara	1
	Terfi Pompası	2
	İnce Izgara	1
	Havalandırılmalı Kum Tutucu	1
	Kum ve Yağ Tutucu Sıyırıcı	2
	Difüzör	30
	Blower	3
	Krom Dengeleme Tankı Terfi Pompası	2
	Krom Dengeleme Tankı Karıştırıcısı	2
	Hızlı Karıştırma Tankı Karıştırıcısı	1
	Kireç Dozaj Pompası	2
	Kireç Hazırlama Tankı Karıştırıcı	1
	Kireç Hazırlama Tankı	1
	Yavaş Karıştırma Tankı Karıştırıcısı	1
	Çöktürme Tankı Çamur Pompası	2
	Çamur Depo Tankı	1
	Asit Dozaj Pompası	1
	Asit Depo Tankı	1
Çamur Bertarafı	Çamur Yoğunlaştırıcı Sıyırıcısı	1
	Yoğun Çamur Pompası	1
	Filtre Pres	1
	Drenaj Pompası	1
	Polielektrolit Dozaj Pompası	1
	Polielektrolit Hazırlama Tankı	1
	Polielektrolit Karıştırıcı	1
Ara Toplam		129400€
Borulama	Toplam malzeme ve işçilik	15000€
Saç İşleri	Toplam malzeme ve işçilik	7500€
Boya İşleri	Toplam malzeme ve işçilik	3000€
Elektrik	Toplam malzeme ve işçilik	8000€
Genel Toplam		162900€
İnşaat		150000€
SBR Ünitesi	Havalandırma Tankı Difüzörleri	100
	Havalandırma Tankı Blowerları	2
	Fazla Çamur Pompası	2
	Arıtılmış Su Deşarj Pompası	2
Çamur Bertarafı	Çamur Yoğunlaştırıcı Sıyırıcısı	1
	Yoğun Çamur Pompası	1
	Filtre Pres	1
	Drenaj Pompası	1
	Polielektrolit Dozaj Pompası	1
	Polielektrolit Hazırlama Tankı	1
	Polielektrolit Karıştırıcı	1
Genel Toplam		33600€
Borulama ve elektrik	Toplam borulama ve elektrik maliyeti	7500€
İnşaat		25000€

Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi için yapılan mevcut atıksu arıtma tesisi akım şeması baz alınarak kromlu atıksuların arıtımı maliyet yönünden incelenmiş ve Çizelge 3.25’de verilmiştir.

Çizelge 3.25. Bursa Deri OSB 269 iş günü çalışan deri endüstrisinin kromlu atıksularının arıtılabilirlik maliyetleri

Kromlu Atıksular	
Debi (m ³ /gün)	200
Ekipman maliyeti, €	129300
İnşaat maliyeti, €	175000
İşletme maliyeti, €	43040
İşletme maliyeti, € /m ³	0,8

** (BDOSB tesislerinin 269 iş günü çalıştığı kabul edilmiştir.)

Bursa Deri OSB’inde şu an krom geri kazanımı yapılmamaktadır. Ancak, daha sonraki zamanlarda, klasik arıtma ile krom geri kazanımı uygulamaya alındığı takdirde ve membran sistemleriyle kıyaslandığında elde edilen krom kalitesinin çok daha kötü olduğu literatürde verilmektedir. Bu çalışma sonucunda, hem yatırım maliyetleri hem de elde edilen Cr(III) kazanımı ve bu kazanımların kalitesi açısından membran sistemlerinin daha uygun olduğu görülmüştür.

SONUÇ

Deri sanayinden kaynaklanan krom tabaklama atıksuları klasik arıtma sistemleri ile arıtmaya çalışılmakta ancak kimyasal arıtmada ki kimyasal madde kullanımından kaynaklanan çamur ve biyolojik arıtmadaki mikroorganizma adaptasyonu problem yaratmaktadır. Bu durum büyük seviyelerde işletme giderleri ortaya çıkarmaktadır. Arıtma tesislerinin işletme maliyeti de deri üretim maliyetini etkilemekte dolayısıyla deri işletmelerinin rekabet gücünü azaltmaktadır.

Krom tuzları özellikle krom sülfat, derinin kullanım özelliklerini arttırmak için tabaklama maddesi olarak kullanılmakta ve kullanılan kromunda %30-40'u atıksu ile birlikte atılmaktadır (Erdem 2006). Bu boyutta atıksuya verilen kromun geri kazanımı oldukça önem kazanmaktadır. Deşarj edilen krom hem biyolojik arıtmada hem de arıtma çamurlarının depolanmasında, yakılarak bertaraf edilmesinde ve tarım amaçlı olarak kullanılmasında önemli problemler yaratmaktadır (Guo ve ark. 2005).

Bu problemleri ortadan kaldırmak amacı ile laboratuvar ölçeğinde ileri arıtma metodlarından biri olan flat-sheet membran sistemi kurulmuştur. Ve bu membran sisteminin, deri üretimi esnasında oluşan krom tabaklama atıksularının hem arıtımı hem de kromun geri kazanımı için uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Böylece deri sanayinden kaynaklanan çevresel problemlerin çözümüne ve geri kazanım çalışmaları yapılarak üretim maliyetinin düşürülmesine yönelik bir çalışma yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışma sonuçları aşağıda bölümler halinde verilmiştir:

1. Sentetik atıksular ile yapılan çalışmalar:

Bu tez çalışması kapsamında yapılan bütün deneyler, geri kazanım amacı ile konsantrasyon arıtım amacı ile yapılmıştır. Membranlarda meydana gelen akı kaybı, membranların saf su akı değerlerine (J_{0t}) göre hesaplanmıştır. Sentetik atıksularda

kullanılan nanofiltrasyon (XN45) ve ters osmoz (ACM2) membranlarından atıksu geçirilmeden önce ve sonra saf su geçirilerek, membranlarda meydana gelen akı kaybının kirlenmeden ve konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan kısımları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Ayrıca, konsantrasyon modunda çalışıldığından dolayı yapılan deneylerin sonunda VRF (Hacim Azalma Faktörü) değeri de hesaplanmıştır.

Nanofiltrasyon membranı (XN45) ile yapılan çalışmalarda; nanofiltrasyon membranında (XN 45) uygun çalışma koşullarının belirlenebilmesi için öncelikle krom tabaklama işleminden oluşan atıksu özelliklerine yakın sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler 5000 mg/L Cr(III) ve 15000 mg/L NaCl içermektedir. Yapılan deneylerde, basınç 8, 12, 16, 20 bar, debi 1, 3, 5, 7 L/dk ve sıcaklık 18, 22, 26, 30⁰C değerlerine ayarlanarak denemeler yapılmıştır. Deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak alınmıştır. Çalışmada pH değeri 4 civarında tutulmuştur. Denemelerde, belli zaman aralıklarında süzüntüden ve besleme tankından alınan numunelerde Cr(III), sodyum ve sülfat parametreleri analizlenmiştir.

Farklı basınç (8, 12, 16, 20 bar) denemelerinde, basınç arttıkça membrandan kaynaklanan akı kaybının arttığı görülmüştür (Ahmad ve ark. 2005). En yüksek akı kaybı, 20 bar basınçta; %57,5 oranında konsantrasyon polarizasyonu ve %21,4 oranında kirlenme olmak üzere toplam olarak %78,9 olarak belirlenmiştir. VRF değeri ise, 1,53 olarak en yüksek bu basınçta elde edilmiştir. VRF değerinin yüksek olması besleme tankında Cr(III) geri kazanımının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Basınç artışı ile birlikte elde edilen süzüntünün kalitesinin arttığı görülmüştür. 20 barda, deney sonunda Cr(III)'ün deney sonunda besleme konsantrasyonu 7450 mg/L'ye ulaşırken süzüntü konsantrasyonu 185 mg/L ve Cr(III)'ün giderme verimi %97,5 olarak elde edilmiştir. Sodyum ve sülfat parametrelerinde ise sırasıyla, %20, 4 ve %95,60 olarak bulunmuştur.

Farklı debi (1, 3, 5, 7 L/dk) denemelerin de, en uygun debinin hem akı kaybı açısından hem de süzüntü kalitesi açısından 7L/dk olduğu görülmüştür. 7 L/dk debide yapılan çalışmada toplam %71 oranında akı kaybı olduğu tespit edilmiştir. Ancak artan debiye bağlı olarak konsantrasyon polarizasyonunun azaldığı ve toplam akı kaybını da olumlu etkilediği görülmüştür (Benitez ve ark. 2008). VRF değeri ise, 2 olarak elde

edilmiştir. Sentetik atıksuda bulunan Cr(III) besleme konsantrasyonu 4 saat süren deney sonunda en fazla 7L/dk debide 10350 mg/L olarak bulunmuştur. 7L/dk debide süzüntü konsantrasyonu 140 mg/L ve giderme verimi ise, %98,6 olarak elde edilmiştir. Sodyum giderme verimi %34,4 ve sülfat verimi ise, %96,5 olarak elde edilmiştir.

Farklı sıcaklık (18, 22, 26, 30°C) denemelerin de, basınç artışında olduğu gibi, sıcaklık artışı ile akı kaybının arttığı görülmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak bulunan akı kayıpları birbirine yakın olarak bulunurken ve 30°C'deki akı kaybı ise en yüksek akı kaybı (%76,2) olarak belirlenmiştir. 18°C, 22°C ve 26°C'de konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme, toplam akı kaybına hemen hemen aynı oranlarda etki etmiştir. Yüksek sıcaklık değerlerinde akı değeri artma gösterirken, çözeltide bulunan organik ve inorganik maddelerin difüzyon hızı artmakta ve giderim verimi azalmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttığında nanofiltrasyon membranlarının porlarının da genişlediği literatürde verilmiştir (Benitez ve ark. 2006). 18°C sıcaklıkta Cr(III) giderme verimi %98,6, sodyum giderme verimi %34,4 ve sülfat giderme verimi %96,53 oranında sağlanmıştır.

NF(XN45) membranının oldukça pürüzlü bir yapıya sahip olduğu Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ölçümlerinden de görülmüştür (Kaya 2007). Kromlu maddelerin ve tuzun membran yüzeyinde daha kolay birikmesine ve yüksek akı kayıpları görülmesine neden olmuştur. NF(XN45) membranı ile yapılan çalışmalar neticesinde, en iyi kalitede süzüntü suyu ve en iyi Cr(III) geri kazanımı, 20 bar basınç, 7L/dk debi ve 18 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Cr(III) besleme konsantrasyonu 5900 mg/L değerinden 10350 mg/L değerine artmıştır. Yaklaşık 2 kat krom geri kazanımı söz konusu olmuştur.

Ters osmoz membranı(ACM2) ile yapılan çalışmalarda; ters osmoz membranı için, 3000 mg/L Cr(III) ve 7500 mg/L NaCl değerine sahip sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. Deneylerde sentetik çözeltilerin pH'ı 4,5 değerine ayarlanmış, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 8 litre olarak sabit alınmıştır. Ters osmoz membranı için, uygun koşulların belirlenmesinde 15, 17, 19, 21 bar, 1, 3, 5, 7 L/dk debi, 20°C, 25°C, 30°C ve 35°C sıcaklık değerlerinde denemeler yapılmıştır.

Deneyisel çalışmalarımızda kullandığımız membranların üretici firmasından alınan

bilgiler doğrultusunda, TO(ACM2) membranının tüm pH değerlerinde nötr yüke sahip olduğu öğrenilmiştir. Tüm deneylerde belli zaman aralıklarında süzütüden ve besleme tankından alınan numunelerde Cr(III), sodyum, sülfat ve klorür parametrelerine bakılmıştır.

TO(ACM2) membranlarındaki, farklı basınç (15, 17, 19, 21 bar) denemelerinde, 15 barda kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, %6,5 iken 21 barda ise, %8,2'dir. Elde edilen VRF değerleri ise, 15 barda 1,1 iken 21 barda 1,3 olarak çok yakın değerlerde elde edilmiştir. En iyi süzütü kalite değerleri ise, 21 barda elde edilmiştir. Sentetik atıksuda bulunan Cr(III) besleme konsantrasyonu, 4 saat süren deney sonunda 21 barda 3700 mg/L, süzütü konsantrasyonu ise, 23 mg/L, Cr(III)'ün giderim ise, %99,4 olarak elde edilmiştir. Sodyum, sülfat ve klorür giderme verimleri sırasıyla, %98,5, %99,2 ve %94 civarında bulunmuştur.

Farklı debi (1, 3, 5, 7 L/dk) denemelerin de, en düşük akı kaybı %52,5 ile 7L/dk debide elde edilmiştir. Konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı, 7 L/dk'da (%37,2) en düşük iken, kirlenme ile elde edilen akı kaybı ise, 1 L/dk debide (%7,1) en düşük seviyede bulunmuştur. 7L/dk debide sentetik atıksuda bulunan Cr(III) besleme konsantrasyonu ve süzütü konsantrasyonu sırasıyla, 4100 mg/L ve 20 mg/L bulunurken, Cr(III) giderme giderme verimi %99,5 oranında elde edilmiştir. Sodyum, sülfat ve klorür giderme verimleri ise sırasıyla, %98,7, %99,4 ve %95 civarında bulunmuştur.

Farklı sıcaklık (20°C, 25°C, 30°C ve 35°C) denemelerin de, 20°C sıcaklıkta, en düşük akı kaybı %45,8 olarak elde edilirken VRF değeri ise, dört farklı sıcaklık değeri için 1,4 olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışına bağlı olarak Cr (III)'ün besleme konsantrasyonunda çok büyük artış oranları elde edilmemiştir. Süzütü konsantrasyonları ise, 20°C'de 4 saatlik çalışma sonucunda 15 mg/L bulunmuştur. En iyi Cr(III) giderme verimi, %99,6 ile 20 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. 20°C'de sodyum giderme verimi, %99,1, sülfat giderme verimi %99,5 ve klorür giderme verimi ise, %95,3 olarak bulunmuştur.

TO (ACM2) membranı ile yapılan çalışmalar neticesinde, 21 bar basınç, 5L/dk debi ve 20 °C sıcaklıkta, en iyi giderim verim değerleri elde edilmiştir. Ters osmoz

membranında bu koşullardaki krom besleme konsantrasyonu 3000 mg/L'den 4000 mg/L'ye yükselmiştir. Ancak TO (ACM2) membranının hem giderme verimi hem de süzüntü kalitesi açısından oldukça iyi olduğu görülmüştür.

2. Krom tabaklama deri atıksuları ile yapılan çalışmalar:

Krom tabaklama işleminden alınan atıksular üzerinde, iki farklı arıtma alternatifi uygulanmıştır. Her iki arıtma alternatifi öncesinde, membran sisteminin önüne sırasıyla 50 µm, 10 µm ve 5 µm gözenek çapına sahip olan üç farklı kartuş filtre konulmuştur. Kartuş filtreden geçirilen atıksular, I. ve II. arıtma alternatifine verilmiştir (Şekil 2.3-Şekil 2.4). Kromlu atıksuların kartuş filtreden geçirilmesi sonucunda, AKM %39, KOİ, Cr(III) ve SO_4^{-2} parametrelerinde ise sırasıyla, %22, %19, %20 oranlarında giderim verimi sağlanmış, Na^+ ve iletkenlik giderim verimleri ise çok daha düşük (%2 ve %1,5) değerlerinde bulunmuştur.

I. arıtma alternatifi, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon NF(XN45) ve ters osmoz TO(ACM2) membranlarından (Şekil 2.3) oluşmaktadır. Ultrafiltrasyon ünitesi için, UF1(20 kDa), UF2(50 kDa), UF3(150 kDa) MWCO'a sahip üç farklı polietersülfon yapıda ultrafiltrasyon membranı 6 bar, 8 bar ve 10 bar olmak üzere üç farklı basınç değerlerinde denenmiştir. En uygun ultrafiltrasyon 10 bar basınçta UF1(20kDa) olarak belirlenmiştir. NF(XN45) membranına girecek olan UF1 (20kDa) membranının süzüntü suyunda, AKM ve Cr(III) parametrelerinde sırasıyla %72 ve %34 SO_4^{-2} parametresinde %22 oranında giderim verimi sağlanırken, Na^+ parametresinde %8 ve iletkenlik parametresinde ise, giderim verimi %3 olarak belirlenmiştir. UF1(20kDa) membranından elde edilen süzüntü suyu, sentetik atıksu ile yapılan denemelerde elde edilen uygun çalışma koşullarında NF(XN45) membranına verilmiştir. NF(XN45) membranında, VRF değeri 1,97, akı değeri ise, 47 L/m².saat olarak bulunmuştur. Besleme tankında Cr(III) başlangıç konsantrasyonu 3376 mg/L iken çalışma sonunda bu değer 7055 mg/L değerine kadar artmıştır. Cr(III) konsantrasyonu süzüntü değeri ise, 164 mg/L olarak bulunmuştur. Böylece başlangıç besleme konsantrasyonuna göre Cr(III) miktarında 2 kat artış olmuştur. KOİ parametresinde, %67, AKM parametresinde %91 ve SO_4^{-2} parametresinde ise %92 oranında giderim verimlerine ulaşılmıştır. İletkenlik değeri %13 oranında giderilirken, Na^+ değeri ise, %25 oranında giderilebilmiştir.

NF(XN45) membranının süzüntü suyu, TO(ACM2) membranına verilmiştir. Elde edilen süzüntü suyu, deşarj kriteri değerlerine (Cr(III):2 mg/L, KOİ: 200 mg/L) kadar indirilebilmiştir.

II. arıtma alternatifinde ise, ön arıtım amaçlı olarak UF1(20 kDa)membranına göre gözenek çapı daha küçük olan polietersülfon yapıda NF(NP10) (1kDa) nanofiltrasyon membranı kullanılmıştır. Arıtma alternatifi, nanofiltrasyon NF(NP10), nanofiltrasyon NF(XN45) ve ters osmoz TO(ACM2) membran ünitelerinden (Şekil 2.4) oluşmaktadır. Üç farklı basınçta (16, 18, 20 bar) yapılan debeneler sonucunda, en uygun basınç 20 bar olarak bulunmuş ve bu basınçta yapılan çalışmada AKM ve Cr (III) parametresi için, giderim verimleri sırasıyla, %87 ve %49, KOİ giderim verimi, %65,SO₄⁻²parametresinin giderim verimi ise, %41 civarında bulunmuştur. NF(XN45) membranı için, VRF değeri 2,5 olarak belirlenmiştir. Cr(III) başlangıç konsantrasyonu 2627 mg/L iken bu değer çalışma sonunda 7092 mg/L değerine kadar artmıştır. Cr(III) konsantrasyonu süzüntü değeri ise, 97 mg/L olarak bulunmuştur. Giderme verimi, % 99 civarındadır. Böylece başlangıç besleme konsantrasyonuna göre Cr(III) miktarında 2,7 kat artış olmuştur. KOİ, AKM, SO₄⁻², Na⁺ ve iletkenlik parametrelerinde sırasıyla, %75, %89, %95 %38 ve %16 civarında giderim verimleri elde edilmiştir. NF(XN45) membranı süzüntü suyunun TO(ACM2) membranından geçirilmesi sonucunda deşarj kriteri değerlerine (Cr(III):2 mg/L, KOİ: 200 mg/L) kadar indirilebilmiştir.

Krom tabaklama deri atıksuları üzerinde yapılan I. ve II. arıtma alternatifleri çalışmaları sonucunda, her iki alternatifte de NF(XN45) ile Cr(III) geri kazanımının mümkün olduğu görülmüştür. Ancak elde edilen krom çözeltilerini, sistemimizin laboratuvar ölçekli olması ve geri kazanılan krom çözeltisinin deri üretimde kullanmak için yeterli miktarda olmaması nedeni ile deri üretiminde deneme şansımız olmamıştır. Cassano ve ark. (1996) yaptıkları çalışmada, bizim çalışmamızda olduğu gibi, UF ve NF membranlarını kullanarak Cr(III) geri kazanımını araştırmışlardır. Geri kazanılan Cr(III) çözeltisini de deri tabaklama işleminde uygulamışlar, üretilen deride fiziksel testler yapmışlardır. Bu testler sonucunda, geri kazandıkları kromun deri kalitesinde farklılık yaratmadığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen veriler, bizim çalışmamız neticesinde elde ettiğimiz verilerle çok yakındır. Bu nedenle, elde ettiğimiz krom çözeltisinin deri üretiminde rahatlıkla kullanılabileceği düşünülmektedir.

I. arıtma alternatifinin boyutlandırılması 200 m³/G debide oluşan krom tabaklama atıksuları için yapılmıştır. UF(20kDa) membranı için, 8 adet (273 m²), NF(XN45) membranı için, 8 adet (160 m²) ve TO(ACM2) membranı için ise, 12 adet (375 m²) membran boyutlandırılmıştır. Toplam yatırım maliyeti 228415 €, işletme maliyeti ise, 2,77 €/m³olarak hesaplanmıştır. I. arıtma alternatifi sonucunda hem Cr(III) geri kazanımı hem de suyun geri kazanımı sağlanmıştır.

II. arıtma maliyeti oluşturulduğunda ise, I. arıtma maliyeti hesabında olduğu gibi, 200 m³/G debi krom tabaklama atıksuyu için, NF(NP10) membranı için, 12 adet (463 m²) NF(XN45) membranı için, 7 adet (138 m²) ve TO(ACM2) membranı için ise, 5 adet (144 m²) membran boyutlandırılmıştır. Toplam yatırım maliyeti 177237 €, işletme maliyeti ise, 1,86 €/m³olarak hesaplanmıştır.

Her iki arıtma alternatifinin yatırım maliyetleri ve işletme maliyetleri kıyaslandığında II. arıtma alternatifinin maliyetinin I. arıtma alternatifine göre daha az olduğu görülmüştür. Elde edilen su ve krom kalitesi karşılaştırıldığında ise, her iki alternatifte de aynı olduğu ve deşarj kriterine kadar atıksuyun arıtılabildiği tespit edilmiştir. Fababuj-Roger ve ark. (2007)'nin de çalışmalarında elde ettiği gibi, süzüntü suyunda deşarj kriterlerine kadar arıtım sağlamışlar, konsantrat kısmında ise, krom ve sodyum klorür tuzlarını geri kazanarak pikle işleminde tekrar kullanmışlardır.

Bursa Deri OSB için kimyasal çöktürme ünitesinden oluşan krom giderim tesisi için yapılan maliyet hesabında ise, debinin 200 m³/G olduğu kabul edilerek tasarım yapılmıştır. Toplam yatırım maliyeti, 345400 € olarak bulunmuştur. İşletme maliyeti ise, 0,8 €/m³olarak hesaplanmıştır. Bu maliyet değerleri membran sistemi ile kıyaslandığında, yatırım maliyeti açısından daha yüksek, işletme maliyeti açısından ise, daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, bu tesiste krom geri kazanımı mevcut değildir. Ancak yapılan çalışmalar baz alınarak, kimyasal arıtma sonucunda geri kazanılan krom çözeltisinin organik bileşikler, metaller ve diğer kirliliklerin varlığı nedeniyle düşük kalitede olduğu görülmüştür. Böylece membran teknolojisinin, krom tabaklama deri atıksularının arıtımında kullanılan klasik arıtma sistemlerine göre, işletim, maliyet ve elde edilen kromun kalitesi açısından daha uygun olduğu görülmüştür (Cassano ve ark. 1996, Kanagaraj ve ark. 2008).

Bu tez çalışması kapsamında, laboratuvar ölçekte çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen veriler ışığında gelecek yıllarda, deri endüstrisinde 5 m³/G debiye sahip bir pilot ölçek tesis kurulması, deneysel çalışmaların tekrarlanması ve daha sonra uygulamaya geçirilmesi planlanmaktadır.

Dünya üzerinde su geri kazanımı amacıyla yapılan 3300 projenin 200'den fazlası Avrupa Birliği ülkelerinde tekrar kullanımına yönelik olarak yapıldığı görülmüştür. Atıksuların geri kazanımı konusundaki çalışmalar büyük bir hız kazanmıştır (Angelakis ve Durham 2008). Bir çok ülke, çevre yönetimi konusundaki yönetmeliklerini tamamlamış olup bir kısım ülkeler ise mevcut yönetmeliklerini revize etme yoluna girmişlerdir. Avrupa Birliği uyum sürecinin de etkisi ile sanayi işletmelerimizin ve halkımızın çevreye olan duyarlılığı son yıllarda artmıştır. Üretimde oluşan atıksuların arıtımının yanında hem proses suyu hem de üretimde kullanılan kimyasalların geri kazanımı ile kar etmesi amaçlanmıştır. Böylece, atıksuların alıcı ortama verilmeden arıtılması, geri kazanılması hem su kaynaklarının daha etkili kullanımını hem de çevrenin daha az kirlenmesini sağlayacaktır. Arıtma maliyetlerinin azalması ve arıtma teknolojilerinin daha da gelişmesi ile birlikte arıtılmış atıksular, gelecekte insan yaşamında daha fazla yer teşkil edeceklerdir.

KAYNAKLAR

ARNAL ARNAL, J.M., M. SANCHO FERNINDEZ, MARTIN VERDTI, G., J. LORA GARCIA. 2001. Design of Membrane Facility for Water Potabilization and Its Application to Third World Countries. *Desalination*. 137:63-69.

ANGELAKİS, A.N. ve B. Durham. 2008. Water recycling and reuse in EUREAU countries: Trends and challenges. *Desalination*. 218:3-12.

AYDINER, C.2006. Hibrit Sistem Toz Aktif Karbon/Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Teknolojisi İle Sulu Ortamdan Ağır Metal Giderimi ve Modellenmesi. Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bil. Ens., İstanbul.

ATRA, R., G. VATAI, BEKASSY-MOLNAR, E., A. BALINT. 2005. Investigation of Ultra and Nanofiltration for Utilization of Whey Protein and Lactose. *Journal of Food Engineering*, 67:325-332.

APHA, AWWA, WPCF. 1998. Standard Methods For The Examination Of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association, Washington. DC. :1095.

AHMAD, A.L., S. ISMAIL, BHATIA, S. 2005. Ultrafiltration Behavior in the Treatment of Agro-Industry Effluent:Pilot Scale Studies. *Chem Eng Sci*.60:5385-5394.

AKGÜL, D. 2006. Türkiye’de Ters Osmoz ve Nanofiltrasyon Sistemleri ile İçme ve Kullanma Suyu Üretiminin Maliyet Analizi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ANONİM, 1997. Osmonics Pure Water Handbook, 2nd Edition, Minnetonka, USA, p 151.

ANONİM, 1997. Environmental Management Guideline for the Leather Tanning and Finishing Industry, Tailand. p 67.

ANONİM, 2000. Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi. Atıksu Arıtma Tesisi Etüt-Fizibilite Raporu, Bursa.

ANONİM, 2003. Su ve Atıksu Arıtımında Membran Teknolojileri, Çevre Teknolojisi Bilgi Hizmetleri.

ANONİM, 2004 a. Türkiye Çevre Atlası. Çevre Envanteri Daire Başkanlığı, Ankara.

ANONİM, 2004 b. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği. T.C. Çevre Bakanlığı.

ANONİM, 2006. Water Treatment for Fossil Fuel Power Generation, Report No. COAL R300 DTI/Pub URN 06/705, Power Technology Centre, U.K. p 187

AWWA. 1997. American Water Works Association, American Society of Civil Engineers, Water Treatment Plant Design. McGraw-hill Co.

AWWA. 1996. American Waterworks Association. Water Treatment Membrane Processes Research Foundation, McGraw-Hill.

BAKER, R. W. 1991. Membrane Separation Systems: Recent developments and Future Directions, Noyes Data Corp.

BAKER, R.W. 2002. Membrane Technology and Applications. Second Edition, Wiley Publishers. England.

BILSTAD, T. 1997. Membrane Operations, Water Science Technology, 36(2-3):17-24.

BES-PIA, A., B. CUARTES-URIBE, MENDOZA-ROCA, J.A., M.V. GALIANA-ALEIXANDRE, IBORRA-CLAR, M.I., M.I. ALCAINA-MIRANDA. 2008. Pickling Wastewater Reclamation by Means of Nanofiltration. Desalination. 221:225-233.

BENITEZ F. ve A.I. ACERO LEAL 2008. Treatment of Wastewaters from the Cork Process Industry by Using Ultrafiltration Membranes. Desalination. 229:156–169.

BENITEZ, F., JUAN L. ACERO, ANA I. LEAL 2006. Application of Microfiltration and Ultrafiltration Processes to Cork Processing Wastewaters and Assessment of the Membrane Fouling. Separation and Purification Technology. 50:354–364.

BODALO-SANTOYO, A., J.L. GOMEZ-CARRASCO, GOMEZ-GOMEZ E., F. MAXIMO-MARTIN, HIDALGO-MONTESINOS, A.M. 2003. Application of Reverse Osmosis to Reduce Pollutants Present in Industrial Wastewater. Desalination. 155:101-108.

BOUSSU, K., C., KINDTS, VANDECASTEELE, C., B., VAN DER BRUGGEN, 2007. Applicability of Nanofiltration in the Carwash Industry. Separation and Purification Technology. 54:139–146.

BEKTAŞ, B ve A.SARI. 2007. Deri ve Deri Mamülleri. T.C.Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi, Ankara.

CASSANO, A., E. DRIOLI, MOLINARI, R. 1997. Recovery and Reuse of Chemicals in Unhairing Degreasing and Chromium Tanning Processes by Membranes. Desalination. 113:251-261.

CUARTES-URIBE, B., A. IBORRA-CLAR, BES-PIA, A., J.A. MENDOZA-ROCA, GALIANA-ALEIXANDRE, M.V., M.I. IBORRA-CLAR. 2006. Nanofiltration of a Simulated Tannery Wastewater: Influence of Chlorides Concentration. Desalination. 191:132-136.

CHAI, X., Y. MI, YUE, P-L., G. CHEN. 1999. Bean Curd Wastewater Treatment by Membrane Separation. Separation Purification Technology. 15:175-180

CHERYAN, M., 1998. Ultrafiltrasyon and Microfiltration Handbook. USA.

CHEN, J.P., Y. S., KIM, TING, Y. P. 2003. Optimization of Membrane Physical And Chemical Cleaning By A Statistically Designed Approach, Journal of Membrane Science. 219(1-2):27-45.

CHERYAN, M. 1998. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. USA

CASSANO, A., E., DRIOLI, MOLINARI, R., C. BERTOLUTTI, 1996. Quality Improvement of Recycled Operation by Membrane Processes. Desalination. Vol. 108:193-203.

CASSANO, A., R., MOLINARI, ROMANO, R., E. DRIOLI. 2001. Treatment of Aqueous Effluents of The Leather Industry By Membrane Processes A Review. Journal of Membrane Science. 181: 111-126.

ÇENGELOĞLU, Y., E., KİR. ERSÖZ. M., 2001. Recovery and Concentration of Al(III). Fe(III). Ti(IV). and Na(I) from Red Mud. J. Colloid Interf. Sci., 244(2):342-346.

ÇAPAR, G. 2005. Development of A Membrane Based Treatment Scheme for Water Recovery from Textile Effluents. PhD Thesis, Middle East Technical University. Ankara.

DAS, C., S., DASGUPTA, DE , S. 2007. Treatment of Soaking Effluent from a Tannery Using Membrane Separation Processes. Desalination. 216:160-173.

DVARIONIENE, J., Ž. STASISKIENE, KNUDSEN, H.H. 2003. Pilot Scale Membrane Filtration Study on Water Reuse of Rinsing Water after Reactive Cotton Dyeing Environmental Research Engineering and Management. (25):3-10.

DRIOLI, E., M., ROMANO, 2001. Progress and New Perspectives on Integrated Membrane Operations for Sustainable Industrial Growth. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 40:1277-1300.

EPA. 1979. Development Document for Effluent Limitations Guidelines & Standards, Leather Tanning & Finishing Point Sources Category, United States, EPA 440/1-79/016

EPA. 1982. Industrial Resource Recovery Practices: Leather and Leather Product (SIC31), United States. p 206.

EPA. 2005. Membrane Filtration Guidance Manual. United States. p 332.

ERDEM, M. 2006. Chromium Recovery From Chrome Shaving Generated in Tanning Process. Journal of Hazardous Materials. B129:143-146.

FABIANI, C., F., RUSCIO, SPADONI, M., M., PIZZICHINI,. 1996. Chromium(III) Salts Recovery Process from Tannery Wastewaters. Desalination. 108:183-191.

FERSI, C., L. GZARA, DHAHBI, M. 2005. Treatment of Textile Effluents by Membrane Technologies. Desalination. 185:399-409.

FABABAJ-ROGER, M., J.A. MENDOZA-ROCA, GALIANA-ALEIXANDRE, M.V., A. BES-PIA, CUARTAS-URIBE, B., A. IBORRA-CLAR. 2007. Reuse of Tannery Wastewaters by Combination of Ultrafiltration and Reverse Osmosis After a Conventional Physical-Chemical Treatment. 204:219-226.

GALIANA-ALEIXANDRE, M.V., A. IBORRA CLAR, BES-PIA, A., J.A., MENDOZA ROCA, CUARTAS-URIBE, B., M.I., IBORRA-CLAR. 2005. Nanofiltration of Sulfate Remova and Water Reuse of The Pickling and Tanning Processes in Tannery. Desalination. 179:307-313.

GUO, Z.R, G. ZHANG, FANG, J., X., DUO. 2005. Enhanced Chromium Recovery from Tanning Wastewater. Journal of Cleaner Production. 14:75-79

HAFEZ, A. and S. SAMİR EL-MARİHARAWY. 2004. Design and Performance of The Two-Stage/Two-Pass RO Membrane System for Chromium Removal from Tannery Wastewater. Part3. Desalination. 165:141-151.

KAYHA, Y. 1997. Deri Endüstrisinin İncelenmesi, Kirlenme Kontrolünün Değerlendirilmesi, Atıksuların Arıtılması, Lisans Bitirme Çalışması, Trakya Üniversitesi. Çorlu Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çorlu.

KALELİ, B. 2006. Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

KOEN TIMMER, J.M. 2001. Properties of Nanofiltration Membranes; Model Development and Industrial Application. PhD. Thesis.

KOYUNCU, İ., D. TOPACIK, WIESNER M.R. 2004. Factors Influencing Flux Decline During Nanofiltration of Solutions Containing Dyes and Salts. Water Research. 38:432-440.

KOYUNCU, İ. 2001. Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi. Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bil. Ens., İstanbul.

KOYUNCU, İ., 2002, Effect of Operating Conditions on The Separation of Ammonium and Nitrate İons with Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes. Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering. 37: 1347–1359.

KANAGARAJ, J., N.K. CHANDRA BABU, MANDAL, A.B. 2008. Recovery and Reuse of Chromium from Chrome Tanning Waste Water Aiming Towards Zero Discharge of Pollution. Journal of Cleaner Production.16:1807-1813.

KAYA, Y. 2007. Nanofiltrasyon İle Proses Sularından Organik Maddelerin Geri Kazanımının Araştırılması. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Keskinler, B. 1997. Çevre Teknolojilerinde Yeni Yaklaşımlar. Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II. Kocaeli.

KOSCHUH, W., V.H. THANG, KRASTEVA, S., S. NOVALIN, KULBE, K.D. 2005. Flux and Retention Behaviour of Nanofiltration and Fine Ultrafiltration Membranes in Filtrating Juice from a Gren Biorefinery: A Membrane Screening, Journal of Membrane Science. 261(1-2):121-128.

KASAL, İ.K. 2000. Deri Endüstrisi Atıksularından Krom (III) Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bil. Ens., İstanbul.

MOHAMMADI, T. ve A. ESMAEELIFAR. 2005. Wastewater Treatment of a Vegetable Oil Factory by a Hybrid Ultrafiltration-Activated Carbon Process. Journal of Membrane Science. 254:129-137.

MOHAMMADI, T. ve A.ESMAEELIFAR. 2004. Wastewater Treatment Using Ultrafiltration at a Vegetable Oil Factory. Desalination.166:329-337.

MULDER, M. 1996. Basic Principles of Membrane Technology, Second Edition. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

NAKİBOĞLU, T. 2005. Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İSPARTA.

OSADA, Y. ve T. NAKAGAWA. 1992. Membrane Science and Technology, Marcel Dekker. New York.

OKTAV, E. Application of Membranes Processes for the Treatment of High Strength Wastewaters. PhD Thesis, University Dokuz Eylül. İzmir.

ORTEGA, L.M., R., LEBRUN, I.M.NOEL., HAUSLER, R. 2005. Application of Nanofiltration in The Recovery of Chromium (III) From Tannery Effluents. Separation and Purification Technology. Vol. 44:45-52.

ÖZTÜRK, M. 2005. Deri Sanayinde Kromun Geri Kazanılması ve Üretimde Tekrar Kullanılması. Çevre ve Orman Bakanlığı. Ankara.

ÖZTÜRK. M. 2007. Ters Osmoz Sistemleri ile Tuzlu Atıksuların Arıtımı. Çevre ve Orman Bakanlığı. Ankara.

PETRUZZELLI, D., R., PASSİNO, TIRAVANTI, G. 1995. Chromium (III) Removal in Tannery Waste Waters Using Chinese Reed (Miscanthus Sinensis). A Fast Growing Plant Ind. Eng. Chem. Res. 34:2612.

PARASKEVA, C.A., V.G. PAPADAKIS, TSAROUCI, E., D.G. KANELLOPOULOU. KOUTSOUKOS, P.G. 2007. Membrane Processing for Olive Mill Wastewater Fractionation. Desalination. 213:218-229.

PANOV, V.P., E.M. GYUL'KHANDAN'YAN, PAKSHVER, A.S. 2003. Regeneration of Exhausted Chrome Tanning Solutions from Leather Production as a Method

Preventing Environmental Pollution with Chromium. Russian Journal of Applied Chemistry. Vol. 76:1476-1478.

QIN, J.J., M.N. WAI, OO, M.H., F.S. WONG, 2002. A Feasibility Study on the Treatment and Recycling of a Wastewater from Metal Plating. Journal of Membran Science.208:213-221.

QUİN G., LIU C. C. K., RİCHMAN N. H., MONCUR J.E.T. 2005.Aquaculture Wastewater Treatment and Reuse by Wind-Driven Reverse Osmosis Membrane Technology: a Pilot Study on Coconut Island. Hawai. Aquacultural Engineering. 32:365-378.

RAGHAVA RAO, J., N.K., CHANDRABABU, MURALIDHARAN, C., B., UNNI NAIR, RAO, P.G., T., RAMASAMI, 2003. Recouping The Wastewater:A Way Forward for Cleaner Leather Processing. Journal of Cleaner Production. Vol. 11:591-599.

RODRIGUEZ-PASTOR, M., A. FERRANDİZ RUIZ, CHILLION, M.F., D. PRATS RICO. 2001. Influence of pH in the Elimination of Boron by Means of Reverse Osmosis, Desalination. 145-152.

ROS, M. 1998. Possibilities of Reduction of Recipient Loading of Tannery Wastewater in Slovenia. Wat. Sci. Tech. Vol. 37:145-152.

SELÇUK, Ö. 2000. Membran Arıtma Sistemiyle Endüstriyel Atıksuların Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bil. Ens., Isparta.

SCOTT, K. 1995. Handbook of Industrial Membranes. 1th Edition, Elsevier Advanced Technology Publication.

SEVİNDİR, H.C. 2005. Deri Endüstrisi Atık Sularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu.. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bil. Ens. Isparta.

SCHÄFER,A.I., A.G.FANE, WAITE, T.D.2005. Nanofiltration principles and applications, Elsevier LTD, UK. 1-85617-405-0.

SCHOLZ, W. ve M. LUCAS. 2003. Techno-Economic Evaluation of Membrane Filtration for the Recovery and Re-Use of Tanning Chemical. Water Research. Vol. 37:1859-1867.

SUTHANTHARARAJAN, R., E. RAVINDRANATH, CHITRA, K., B. UMAMAHESWARI, RAMESH, T., S. RAJAMANI. 2004 Membrane Application for Recovery and Reuse of Water from Treated Tannery Wastewater. Desalination. 164:151-156.

SIVAKUMAR, V. ve P. GANGADHAR RAO. 2001. Application of Power Ultrasound in Leather Processing: An Eco-friendly Approach. Journal of Cleaner Production, Vol. 9:25-33.

SHAALAN, H.F., SOROUR, M.H., TEWFIK, S.R. 2001. Simulation and Optimization of A Membrane System for Chromium Recovery from Tanning Wastes, *Desalination*, 41:315-324.

SCOTT, K. 1996. *Industrial Membrane Separation Technology*, edited by Scott, K. and Hughes, R., Blackie Academic and Professional. Chapman and Hall. Great Britain.

SREERAM, K.J. ve T. RAMASAMI. 2003. Sustaining Tanning Process Through Conservation, Recovery and Better Utilization of Chromium, *Resour. Conserv.Recycle*, 38: 185–212.

SUNDAR, V.J., J. RAGHAVA ROA, MURALIDHARAN,C. 2002. Cleaner Chrome Tanning-Eemerging Options. *Journal of Cleaner Production* 10:6974.

SALT, Y. ve S. DİNÇER. 2006. An option for Special Separation Operations: Membrane Processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences*. 1-23.

SONG, Z., C. J. WILLIAMS, EDYVEAN, R.G.J. 2004. Treatment of Tannery Wastewater by Chemical Coagulation. *Desalination*, 164:249-259.

SHAALAN, H.F., M.H., SOROUR, TEWFIK, S.R. 2001. Simulation and Optimization of A Membrane System for Chromium Recovery from Tanning Wastes, *Desalination*. Vol. 41:315-324.

SABLANI, S.S., M.F.A., GOOSENA, M., WILF, AL-BELUSHI, R. 2001. Concentration Polarization in Ultrafiltration and Reverse Osmosis: A Critical Review. *Desalination*. 141:269-289.

ŞENGÜL, F. 1989. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. *Dokuz Eylül Ü. Müh-Mim. Yayınları ÇEV-89 EY* 172:475 İzmir.

TALEB AHMED, M., S., TAHA, CHAABANE, T., J., CABON, MAACHI, G. DORANGE. 2004. Treatment of The Tannery Effluents from A Plant Near Algiers by Nanofiltration (NF): Experimental Results and Modeling. *Desalination*. Vol. 165:155-160.

TÜNAY, O., I., KABDAŞLI, ORHON, D., E. ATEŞ, 1995. Characterization and Pollution Profile of Leather Tanning Industry in Turkey. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 32:1-9.

TURANO, E., S., CURCIO, DEPAOLA, M.G., V., CALABRO, IORIO G. 2002. An Integrated Centrifugation-Ultrafiltration system in the Treatment of Olive Mill Wastewater *Journal of Membrane Science* 209:519-531.

TREBOUET, D., J.P. SCHLUMPF, JAOUEN, P., F. QUEMENEUR. 2001. Stabilized Landfill Leachate Treatment by Combined Physicochemical–Nanofiltration Processes. *Wat. Res.* S0043-1354(01)00005-7.

TIRAVANTI, G., D. PETRUZZELLI, PASSINO, R. 1997. Pretreatment of Tannery Wastewaters by an Ion Exchange Process for Cr(III) Removal and Recovery, *Water Science and Technology*, 36(2-3):197-207.

TAHİR, S.S. ve R. NASEEM, 2007. Removal of Cr(III) from Tannery Wastewater by Adsorption on to Bentonite Clay, *Separation and Purification Technology*. 53:312-321.

TALEP AHMED, M., S. TAHA, CHAABANE, T., J., CABON, MAACHI, R., DORANGE, G. 2004. Treatment of the Tannery Effluents from a Plant Near Algiers by Nanofiltration (NF): Experimental Results and Modeling. *Desalination*. 165:155-160.

TALEP AHMED, M., S. TAHA, CHAABANE, T., BEN FARES, N., BRAHİMİ, A., R., MAACHI, DORANGE, G. 2005. Treatment of Sulfides in Tannery Baths by Nanofiltration. *Desalination*. 185:269-274.

VIERO, A.F., A.C.R. MAZZAROLLO, WADA, K., I.C. TESSARO. 2002. Removal of Hardness and COD from Retanning Treated Effluent by Membrane Process. *Desalination*. 149:145-149.

VAN VOORTHUIZEN, E.M., A. ZWIJNENBURG, WESSLING, M. 2005. Nutrient Removal by NF and RO Membranes in a Decentralized Sanitation System. *Water Research* 39:3657-3667.

WANG, Z., L. GUANGCHUN, FAN, Z., X. YANG, WANG, J., S. WANG. 2007. Experimental Study on Treatment of Electroplating Wastewater by Nanofiltration. *Journal of Membrane Science*. 305:185-195.

WINSTON HO, W.S. ve SIRKAR, K.K. 1992. *Membrane Handbook*. Van Nostrand Reinold, Newyork.

WINSTON HO, W.S. ve SIRKAR, K.K. 2001. *Membrane Handbook*. Van Nostrand Reinold, Newyork.

YOON, Y., P. WESTERHOFF, SNYDER, S.A., E.C. WERT, YOON, J. 2007. Removal of Endocrine Disrupting Compounds and Pharmaceuticals by Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes. *Desalination*. 202:16-23.

www.derisanayi.net, Erişim Tarihi: 05.06. 2008. Konu: Deri üretimi.

http://www.sodakrom.com.tr/krom_urunleri/deri_kimyasallari_tankrom_ab.asp, Erişim Tarihi: 07.01.2008. Konu: Krom hidroksit sülfat içeriği.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca her türlü ilgi, destek ve yardımlarından dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Tez izleme çalışmalarında beni sabırla dinleyen ve yol gösteren saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR ve Doç. Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ'a çok teşekkür ederim. Laboratuvar konusunda bilgi ve desteğini esirgemeyen sevgili bölüm başkanımız Prof. Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA'ya teşekkürü borç bilirim.

Laboratuvarda desteğini gördüğüm sevgili Yrd. Doç. Dr. Taner YONAR ve sevgili öğrencimiz Ümran ATEŞ'e çok teşekkür ederim. U.Ü. Kimya Bölümü öğretim üyesi sevgili Yrd. Doç. Dr. Belgin İZCİ'ye çok teşekkür ederim.

Tezim boyunca membran sistemiyle karşılaştığım her türlü sıkıntıda destek veren Uludağ Üniversitesi personeline ve Atıksu numune alımlarında her türlü desteği veren Özyükselen Deri Sanayisi'nden Murat Özyükselen'e, pompayla ilgili her türlü sıkıntıda yardımlarını esirgemeyen Kimya Yük. Müh. Nurel Açıkgöz'e çok teşekkür ederim.

Tez projemi destekleyerek bana maddi olanak sağlayan Uludağ Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na teşekkürlerimi borç bilirim.

Desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. bölüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Benim bu aşamalara gelmemde büyük katkı ve özverisi olan babam Fikret KIRIL, annem Refiye KIRIL, kardeşim Gökhan KIRIL ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen sevgili eşim Tuğkan MERT'e katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Kırklareli’de doğmuştur. 1995 yılında Kadıköy Kız Lisesi’nden mezun olup aynı yıl Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’ne başlayıp 1999 yılında mühendis ünvanını almıştır. 1999 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans programına başlamıştır. 2000 yılında aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak atanarak, 2002 yılında başladığı yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır. Aynı yıl doktora yapmak amacı ile Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’ne araştırma görevlisi kadrosu ile başlamıştır. Halen aynı bölümde görevine devam etmektedir.