

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

**ELOKSAL KAPLAMA ATIKSULARININ MEMBRAN DİSTİLASYON
İLE ARITILABİLİRLİĞİ**

ORUÇ KAAN TÜRK

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

**DANIŞMAN
PROF. DR. MEHMET ÇAKMAKCI**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELOKSAL KAPLAMA ATIKSULARININ MEMBRAN DİSTİLASYON
İLE ARITILABİLİRLİĞİ

Oruç Kaan TÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 24.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Doğan KARADAĞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa

ÖNSÖZ

Dünya nüfusunun 7,5 milyara ulaştığı ve artmaya devam ettiği, artan nüfusa bağlı olarak doğal kaynak sıkıntısının ve çevre kirliliği sorunlarının yaşandığı günümüzde atıksuların arıtılması ve mümkünse yeniden kullanılması öncelik haline gelmiştir.

Dünya genelindeki ülkelerin 80'inde yaklaşık 2 milyar insan günde 2-3 litre temiz su bile bulamamaktadır. Kirli suların yol açtığı hastalıklarda her yıl yaklaşık 2,2 milyon insan ölmektedir.

Atıksular genellikle suda çözünmüş oksijen miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Özellikle endüstriyel atıksular sadece sudaki çözünmüş oksijeni düşürmekle kalmayıp, toksik özellikli maddelerde suya verebilmektedir. Bu durum sucul ortamda yaşayan canlıların ölmelerine, ölen canlılardan bu maddelerin suya geçmesine ve içme/kullanma sularının kirlenmesine yol açmaktadır. Sınırlı miktarda bulunan içme ve kullanma suyun korunması için atıksuların arıtılması gerekmektedir. Atıksular doğaya verilmeden önce ekosisteme vereceği zararlarını indirgemek için belirlenen deşarj standartları sağlanmalıdır.

Bu çalışmada eloksal kaplama atıksularının fiziksel ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtılabilirliği araştırılmıştır. Elokmal kaplamada alüminyum kullanılmaktadır. Alüminyum dünyada en yaygın kullanılan metallere dendir. Arıtılmış atıksularda giderimi gerçekleştirilen kirleticilerin konsantrasyonları Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ndeki deşarj standartları sağlamıştır. Bu kirleticilerin çevreye olan zararları minimize edilmiştir.

Çalışmamın yürütülmesi esnasında gösterdiği sabır ve özveri sebebiyle Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI'ya,

Çalışmamın yönlendirilmesinde verdiği fikir ve görüşler ile birlikte çalışmama destek ve yakın alaka gösteren arkadaşlarım, doktora öğrencisi Ali ZOUNGRANA ve İsmail Hakkı ZENGİN'e,

Çalışmam süresince her anımda desteğini esirgemeyen aileme, ilgisini ve bilgisini esirgemeyen arkadaşlarım Tuğçe TARHAN ve Ercan ALTUNBOZAR'a şükranlarımı sunarım.

Mayıs, 2019

Oruç Kaan TÜRK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
ALÜMİNYUM ELOKSAL KAPLAMA VE ATIKSULARININ ARITILMASI	3
2.1 Alüminyum.....	3
2.2 Eloksal Kaplama	4
2.2.1 Eloksal Kaplama Öncesi Yapılan İşlemler.....	7
2.2.1.1 Mekanik Ön İşlemler	7
2.2.1.2 Kimyasal Ön İşlemler.....	7
2.2.2 Eloksal Kaplama Prosesi	9
2.2.3 Eloksal Kaplama Kalitesine Etki Eden Faktörler.....	11
2.2.3.1 Akım Yoğunluğu	11
2.2.3.2 Elektrolit Banyosunun Karıştırılması	11
2.2.3.3 Elektrolit Konsantrasyonu.....	11
2.2.3.4 Sıcaklık.....	12
2.2.3.5 Kaplama veya dağılma gücü.....	12
2.2.3.6 Kolloidal Bileşen	12
2.3 Eloksal Kaplama Atıksularının Arıtılabilirliği Çalışmaları.....	12

2.4	Deşarj Standartları	24
2.5	Membran Prosesleri.....	24
2.5.1	Membranların Sınıflandırılması	26
2.5.2	Membran Proseslerin Verimliliğini Etkileyen Faktörler.....	28
2.5.2.1	Ön Arıtım	28
2.5.2.2	Membran Tıkanması	28
2.5.2.3	Basınç	29
2.5.2.4	pH	29
2.5.2.5	Akı.....	29
2.5.2.6	Sıcaklık.....	30
2.5.3	Membran Distilasyon (MD)	30
2.5.3.1	Membran Distilasyonu Etkileyen Parametreler.....	36

BÖLÜM 3

DENEYSSEL YAKLAŞIM.....	39	
3.1	Alüminyum Eloksal Kaplama Atıksu Özellikleri	39
3.2	DeneySEL Çalışma Düzenegi	40
3.2.1	Jar Test Düzenegi.....	40
3.2.2	İmhof Hunisi ile Çamur Çöktürme Düzenegi	40
3.2.3	Membran Distilasyon Deney Düzenegi	41
3.3	Deneyde Kullanılan Kimyasallar ve Membranlar	42
3.4	Analiz Yöntemleri	42
3.4.1	Membran Karakterizasyonu İçin Yapılan Analizler	43
3.4.1.1	Temas Açısı Analizi	43
3.4.1.2	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM).....	43
3.4.1.3	ATR FTIR Spektroskopisi	44
3.4.2	Su Parametrelerinin Karakterizasyonu İçin Yapılan Analizler.....	44
3.4.2.1	TOK ve KOİ Analizi	44
3.4.2.2	pH, İletkenlik ve Sıcaklık Analizleri	44
3.4.2.3	Sülfat Analizi.....	45
3.4.2.4	Alüminyum ve Demir Analizleri.....	45
3.5	DeneySEL Çalışma Metodolojisi.....	45

BÖLÜM 4

DENEYSSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI.....	47	
4.1	Kimyasal Çöktürme	48
4.1.1	Ca(OH) ₂ ile Çöktürme	48
4.1.2	CaCO ₃ ile Çöktürme	50
4.1.3	NaOH ile Çöktürme.....	52
4.1.4	İmhof hunileri ile çamur çöktürme çalışması	53
4.1.5	Çöktürme Sonuçlarının Değerlendirilmesi:	56
4.2	Membran Distilasyon Prosesi ile Eloksal Kaplama Atıksularının Arıtımı ..	57
4.2.1	Membran Karakterizasyonu	69
4.2.1.1	Temas Açısı Analizi	69
4.2.1.2	ATR-FTIR Analizi	71
4.2.1.3	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	72

4.2.2 MD Arıtımı İçin Gerekli Güç Hesabı	75
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER	76
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	85



SİMGE LİSTESİ

ΔP	Basınç Farkı
ΔC	Konsantrasyon Farkı
ΔT	Sıcaklık Farkı
ΔE	Elektriksel Potansiyel Fark
Al	Alüminyum
SiO ₂	Silisyum Dioksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
Ca	Kalsiyum
H ₂ O	Su
BaCl ₂	Baryum Klorür
NaHCO ₃	Sodyum Bikarbonat
CaCO ₃	Kalsiyum Karbonat
Ca(OH) ₂	Kalsiyum Hidroksit
NaOH	Sodyum Hidroksit
CaO	Kalsiyum Oksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
Si	Silisyum
Fe	Demir
Cu	Bakır
Mn	Mangan
Mg	Magnezyum
Cr	Krom
Zn	Çinko

KISALTMA LİSTESİ

AAW	Aluminium Anodizing Waste
AGMD	Air Gap Membrane Distillation
AY	Akım Yoğunluğu
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CBPCs	Chemically Bonded Phosphate Ceramics
DCMD	Direct Contact Membrane Distillation
ED	Elektrodiyaliz
EIPPCB	European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau
EPA	Environmental Protection Agency
EPR	Environmental Permitting Regulations
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FO	Forward Osmosis
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
IR	Infrared Spectroscopy
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LEP	Liquid Entry Pressure
MAP	Mono Ammonium Phosphate
MBR	Membrane Bioreactor
MDBR	Membrane Distillation Bioreactor
MD-C	Membrane Distillation Crystallizer
MD	Membran Distilasyon
MEMD	Multi-Stage and Multi-Effect Membrane Distillation
MF	Mikrofiltrasyon
MGMD	Material Gap Membrane Distillation
NF	Nanofiltrasyon
PE	Polietilen
PGMD	Permeate Gap Membrane Distillation
PP	Polipropilen
PVC	Polyvinyl Chloride
PVDF	Polivinilidin Florür
PTFE	Politetrafloroetilen
RO	Ters Osmoz
SEM	Scanning Electron Microscopy
SGMD	Sweep Gas Membrane Distillation
SVI	Sludge Volume Index
TOK	Toplam Organik Karbon

TSGMD Thermostatic Sweeping Gas Membrane Distillation
UF Ultrafiltrasyon
VMD Vacuum Membrane Distillation
VMEMD Vacuum Multi-Effect Membrane Distillation
WHO World Health Organization



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Eloksal kaplama prosesi işlem adımları	10
Şekil 2.2 Alüminyum eloksal kaplama tesisi.....	10
Şekil 2.3 Membranların sınıflandırması	27
Şekil 2.4 Membran Distilasyon Prosesi	31
Şekil 2.5 Membran distilasyon konfigürasyonları A) DCMD B) AGMD C) SGMD D) VMD	33
Şekil 3.1 Laboratuvar ölçekli jar testi düzeneği.....	40
Şekil 3.2 İmhoff hunileri ile çamur çöktürme düzeneği	40
Şekil 3.3 Laboratuvar ölçekli modifiye edilmiş DCMD düzeneğinin a) Görünümü b) Şematik diyagramı.....	41
Şekil 3.4 Attension Theta Lite Temas Açısı Ölçüm cihazı	43
Şekil 3.5 Deneysel Çalışma Metodolojisi.....	45
Şekil 4.1 Ca(OH) ₂ kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki sülfat konsantrasyonu ve sülfat giderim verimi	48
Şekil 4.2 Ca(OH) ₂ kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki iletkenlik değerleri ve iletkenlik giderim verimi	48
Şekil 4.3 CaCO ₃ kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki sülfat konsantrasyonu ve sülfat giderim verimi	50
Şekil 4.4 CaCO ₃ kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki iletkenlik değerleri ve iletkenlik giderim verimi	50
Şekil 4.5 NaOH kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki sülfat konsantrasyonu ve sülfat giderim verimi	52
Şekil 4.6 NaOH kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki iletkenlik değerleri ve iletkenlik giderim verimi	53
Şekil 4.7 NaOH (sol), Ca(OH) ₂ (orta) ve CaCO ₃ (sağ) çamur hacmi testi A) 30 dakika B) 60 dakika C) 90 dakika D) 120 dakika E) 240 dakika F) 24 saat.....	54
Şekil 4.8 Karışık atıksuyun MD ile arıtımındaki akı değerleri a) PTFE 0,22 b) PVDF 0,22 c) PTFE 0,45 d) PVDF 0,45.....	60
Şekil 4.8 Karışık atıksuyun MD ile arıtımındaki akı değerleri a) PTFE 0,22 b) PVDF 0,22 c) PTFE 0,45 d) PVDF 0,45 (Devamı)	61
Şekil 4.9 Asidik atıksuyun MD ile arıtımındaki akı değerleri a) PTFE 0,22 b) PTFE 0,45	64
Şekil 4.10 Asidik ve karışık atıksuyun 60 °C'de 24 saatlik MD ile arıtımına ilişkin zamana bağlı ortalama akı grafiği a) Asidik atıksu b) Karışık atıksu.....	68

- Şekil 4.11 Temiz membran ve karışık atıksuyun MD ile arıtımında kullanılan kirli membranlara ilişkin temas açısı örnekleri A) PTFE 0,45 µm Temiz B) Karışık atıksu 60°C PTFE 0,45 µm Kısa Çalışma C) PVDF 0,45 µm Temiz D) Karışık atıksu 60°C PVDF 0,45 µm Kısa Çalışma 69
- Şekil 4.12 MD prosesinde kullanılan PTFE ve PVDF membranların arıtımdan önceki ve sonraki FTIR analizleri A) PTFE 0,45µm Asidik Atıksu 24 Saatlik Çalışma B) PTFE 0,45µm Karışık Atıksu 60°C C) PTFE 0,45 µm Karışık Atıksu 24 Saatlik Çalışma D) PTFE 0,45µm Temiz Membran E) PVDF 0,45µm Karışık Atıksu 60°C F) PVDF 0,45µm Temiz Membran 71
- Şekil 4.13 MD prosesinde kullanılan PTFE ve PVDF membranların arıtımdan önceki ve sonraki 10000x(solda) ve 1000x(sağda) büyütme ile SEM mikrografları A) PVDF 0,45µm Temiz Membran B) PVDF 0,45µm Karışık Atıksu 60°C C) PTFE 0,45µm Temiz Membran D) PTFE 0,45µm Karışık Atıksu 60°C E) PTFE 0,45 µm Karışık Atıksu 24 Saatlik Çalışma F) PTFE 0,45µm Asidik Atıksu 24 Saatlik Çalışma G) PTFE 0,45µm Asidik Atıksu 60°C..... 73
- Şekil 4.13 MD prosesinde kullanılan PTFE ve PVDF membranların arıtımdan önceki ve sonraki 10000x(solda) ve 1000x(sağda) büyütme ile SEM mikrografları A) PVDF 0,45µm Temiz Membran B) PVDF 0,45µm Karışık Atıksu 60°C C) PTFE 0,45µm Temiz Membran D) PTFE 0,45µm Karışık Atıksu 60°C E) PTFE 0,45 µm Karışık Atıksu 24 Saatlik Çalışma F) PTFE 0,45µm Asidik Atıksu 24 Saatlik Çalışma G) PTFE 0,45µm Asidik Atıksu 60°C (Devamı) 74

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Atıksuların altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları ... 25
Çizelge 2.2	Atıksuların altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları ... 26
Çizelge 3.1	Deneysel çalışmada kullanılan atıksu karakterizasyonu 39
Çizelge 3.2	Membran Distilasyon deneyinde kullanılan membranlar ve özellikleri 42
Çizelge 3.3	Analiz edilen parametreler, analiz yöntemleri ve kullanılan enstrümanlar 42
Çizelge 4.1	Ca(OH) ₂ kullanılarak yapılan çöktürme işlemine bağlı pH verileri 49
Çizelge 4.2	CaCO ₃ kullanılarak yapılan çöktürme işlemine bağlı pH verileri..... 51
Çizelge 4.3	NaOH kullanılarak yapılan çöktürme işlemine bağlı pH verileri 53
Çizelge 4.4	Kullanılan koagülantlar, miktarları, fiyatları ve oluşturdukları çamur hacimleri 55
Çizelge 4.5	Karışık atıksuyun MD ile arıtımından sonraki besleme suyu sıcaklığına bağlı kirletici değerleri..... 58
Çizelge 4.6	Karışık atıksuyun MD ile arıtımından sonraki besleme suyu sıcaklığına bağlı giderim verimleri 59
Çizelge 4.7	Karışık atıksuyun MD ile arıtımındaki besleme suyu sıcaklığına bağlı ortalama akı değerleri 62
Çizelge 4.8	Asidik atıksuyun MD ile arıtımından sonraki besleme suyu sıcaklığına bağlı kirletici değerleri..... 63
Çizelge 4.9	Asidik atıksuyun MD ile arıtımından sonraki besleme suyu sıcaklığına bağlı giderim verimleri 63
Çizelge 4.10	Asidik atıksuyun MD ile arıtımındaki besleme suyu sıcaklığına bağlı ortalama akı değerleri 64
Çizelge 4.11	Asidik ve karışık atıksuyun 60 °C'de 24 saatlik MD ile arıtımına ilişkin zamana bağlı kirletici değerleri..... 66
Çizelge 4.12	Asidik ve karışık atıksuyun 60 °C'de 24 saatlik MD ile arıtımına ilişkin zamana bağlı giderim verimleri 66
Çizelge 4.12	Asidik ve karışık atıksuyun 60 °C'de 24 saatlik MD ile arıtımına ilişkin zamana bağlı giderim verimleri (Devamı)..... 67
Çizelge 4.13	Asidik ve karışık atıksuyun 60 °C'de 24 saatlik MD ile arıtımına ilişkin zamana bağlı ortalama akı değerleri 67
Çizelge 4.14	Temiz membranların ortalama temas açısına ilişkin değerler 69
Çizelge 4.15	Karışık ve asidik atıksuyun MD ile arıtımında membran türü, gözenek çapı ve sıcaklığa bağlı ortalama temas açısı değerleri 70

**ELOKSAL KAPLAMA ATIKSULARININ MEMBRAN DİSTİLASYON
İLE ARITILABİLİRLİĞİ**

Oruç Kaan TÜRK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

Bu çalışmada eloksallı kaplama atıksularının kimyasal çöktürme ve membran distilasyonu (MD) yöntemi ile arıtılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. İstanbul Avrupa yakasında bulunan bir eloksallı kaplama firmasından atıksu temin edilmiştir. Tesiste asidik ve bazik karakterde atıksular oluşmaktadır. Bu atıksular karıştırılarak tesiste arıtılmaktadır. Bu çalışmada da asidik, bazik ve karışımı yapılmış atıksular temin edilmiştir. Sülfat, KOİ, iletkenlik ve alüminyum gibi parametrelerin konsantrasyonları deşarj standartlarından oldukça yüksektir. Çalışmada yüksek asidik özelliğe sahip atıksudan CaCO₃, NaOH ve Ca(OH)₂ kimyasalları ile sülfat çöktürme performansı araştırılmıştır. Kimyasal çöktürmede kimyasal sarfiyatı, çamur hacmi, çamur bertarafı ve maliyet gibi koşullar göz önünde bulundurularak en uygun kimyasal NaOH olarak belirlenmiştir. Hem karışık atıksu hem de çöktürme işleminden geçen asidik atıksu MD prosesi ile arıtılmıştır. Membran distilasyon ile gerçekleşen arıtmada PTFE ve PVDF membranları kullanılmıştır.

Membran distilasyon sonrası karışık ve asidik atıksu için PTFE membranları ile KOİ, demir ve TOK giderim verimi sırasıyla %83,3, %90,3 ve %86,1 üzerinde gözlenirken, atıksudaki sülfat, iletkenlik ve alüminyum giderim verimleri ise %100'e yaklaşmıştır. Jar testleriyle yapılan çöktürme deneyleri kullanılan kimyasalların hiçbirinin atıksudaki sülfat değerlerini deşarj limit değerinin altına düşürmediği görülmüştür. Sonuçlar, eloksallı

kaplama atıksularının arıtımı için MD prosesinin umut verici olduğunu göstermektedir. Fakat, yüksek asidite özelliğine sahip atıksuyu MD ile arıtabilmek için atıksuyun pH değerinin çöktürme gibi bir ön arıtma ile yükseltilmesi gerekmektedir. MD sonrası sonuçlar Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ndeki ön görülen deşarj standartlarını sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Eloksal kaplama, sülfat, membran distilasyon, atıksu, kimyasal çöktürme



**THE TREATABILITY OF ANODIZED COATING WASTEWATERS BY
MEMBRANE DISTILLATION PROCESS**

Oruç Kaan TÜRK

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

The aim of this study was to investigate the treatability of anodized plating wastewater by chemical precipitation and membrane distillation (MD) technique. The wastewater was collected from an anodic plating company located on the European side of Istanbul. Acidic and basic characteristic wastewaters are formed in the plant, and these wastewaters are mixed and treated in the plant. In this study, acidic, basic and mixed wastewaters were collected and used as feed solutions. These wastewaters are rich in parameters such as sulphate, COD, conductivity and aluminium which were considerably higher than discharge standards. In the study, the sulphate precipitation performance of CaCO_3 , NaOH and Ca(OH)_2 chemicals from the wastewater with high acidic properties was investigated. In chemical precipitation, chemical consumption, sludge volume, sludge disposal and cost were considered and NaOH was determined to be the most suitable chemical. Both mixed wastewater and the acidic wastewater after chemical precipitation have been treated by MD. PTFE and PVDF membranes were used in the membrane distillation process.

The treatment of mixed and acidic waste water with membrane distillation using PTFE membranes resulted to the removal efficiencies of COD, iron and TOC above 83.3%, 90.3% and 86.1%, respectively, while the removal efficiencies of sulphate, conductivity and aluminium approached 100% in both wastewaters. The precipitation experiments

with Jar tests showed that none of the chemicals used reduced the sulfate values in the wastewater to below the discharge limit value. The results show that the treatment of aluminum anodized coating wastewater by MD process is promising. However, in order to treat the high acidity wastewater with MD, the pH of the wastewater should be increased with a pre-treatment such as precipitation. Post-MD treatment results provided the prescribed discharge standards in the Water Pollution Control Regulation.

Keywords: Anodized coating, sulphate, membrane distillation, wastewater, chemical precipitation



1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda azalan hammadde kaynağı ve kirlilik yüklerinin ekosisteme geri dönüşü olmayan olumsuzluklara uğratması sebebiyle tüm dünya hammadde gereksinimlerini karşılayabilmek için yeni arayışlar söz konusudur. Bu nedenle sanayilerde atıkların azaltımı amacıyla oluşan atıkların yeniden kullanımı ve yeni hammadde kaynağı oluşturmak amacıyla arıtma teknikleri ve teknolojileri geliştirilmektedir. Metallerin maddi değerinin yüksekliği ve çevrede oluşturduğu toksik etkiler sebebiyle özellikle bu alanda yeni arıtma teknolojileri ile arıtılmak ve hammadde geri kazanılmaya çalışılmaktadır. Metal kaplama endüstrisi atıksularında bulunan metaller ve kaplama metotlarıyla ortaya çıkan atık kimyasal maddeler tüm canlı ekosistemi üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra üretim esnasında kullanılan kimyasalların veya metallerin geri kazanımının sağlanmaması, üretimin daha maliyetli olmasına ve hammadde sıkıntısına yol açmaktadır.

Metal parçalar, metal kaplama endüstrilerinde kaplama banyolarında metalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin artırılması için kaplanmaktadır. Burada metallerin yüzeyleri kaplandıktan sonra durulama banyolarına alınarak yüzey temizleme işlemine tabi tutulmaktadır. Kaplama sırasında kullanılan banyo çözeltilerinin bir kısmı yüzey temizleme işlemi esnasında kaplanan yüzeyden durulama havuzundaki suya geçmektedir. Bu nedenle durulama banyosundaki çözeltilerin sürekli değiştirilerek sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Metal kaplama endüstrilerinde atıksuyun karakteristiği kaplamanın çeşidine, uygulanan kaplama yöntemine, kullanılan

kimyasalların ve kaplamanın yapıldığı metalin türüne göre değişim göstermektedir. Metal kaplama endüstrilerinde atıksular hem bazik hem asidik özelliklere sahip olabilir.

Metal kaplama tekniklerinden birisi olan eloksal kaplama, alüminyuma özel bir kaplama çeşididir. Elokсал kelimesi Türkçe'ye Almanca'dan girmiş bir kelime olup; anodik oksidasyon ya da anodizasyon olarak bilinmektedir. Alüminyum dayanıklı bir metal olmasına rağmen çeşitli korozif ortamlarda direnci yeterli değildir. Bu nedenle, alüminyuma üstün özellikler kazandırmak için yapılan eloksal kaplama alüminyum profillerinin üzerinde 10-25 mikrona kadar çıkan bir tabaka oluşturarak hem korozyona karşı direnç oluşturmakta hem de dekoratif görünüm sağlamaktadır. Elokсал tabakası çok sert bir tabakadır ve bu yüzden aşınmaya dayanıklıdır. Bu proses elektrolitik bir proses olup, elektrolit olarak genellikle asidik çözelti kullanılmaktadır. H_2SO_4 en yaygın elokсал kaplama elektroliti olarak kullanılmaktadır. Burada kullanılan H_2SO_4 'ün konsantrasyonu 150-250 g/L arasında değişirken elokсал tabakasının kalınlığı ise akım yoğunluğuna bağlı olarak 1 ile 100 mikron arasında değişmektedir. Bu süreçte kullanılan elektrolitten kaynaklı atıksuyun sülfat konsantrasyonu ve iletkenlik değerleri deşarj standartlarının çok üzerindedir. Bunların yanısıra atıksuyun KO_2 'si, alüminyum konsantrasyonu ve nitrat azotu değeri de deşarj standartlarını aşmaktadır. Atıksuyun içerdiği kirleticiler doğada sülfür döngüsü gibi dengelerin ve sucul ekosistemdeki canlılığın bozulmasına yol açmaktadır. Bu yüzden elokсал kaplama atıksularının arıtılması gerekmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Elokсал kaplama atıksularından sülfat ve diğer kirleticilerin kimyasal çöktürme, membran distilasyonu prosesi ve bunların kombinasyonlarıyla arıtılabilirliğinin araştırılması tezin amacını oluşturmaktadır.

1.3 Hipotez

Elokсал kaplama atıksularından karışık atıksudaki iletkenlik ve sülfatın doğrudan MD ile, asidik atıksuda ise $CaCO_3$, NaOH ve $Ca(OH)_2$ kullanılarak kimyasal çöktürme ve NaOH + MD kombinasyonları ile arıtılabilirliğinin ortaya konması çalışmanın hipotezini oluşturmaktadır.

ALÜMİNYUM ELOKSAL KAPLAMA VE ATIKSULARININ ARITILMASI

2.1 Alüminyum

Adını Yunanca kökenli “alumen” kelimesinden alan alüminyum ilk olarak 1825 yılında Danimarkalı Hans Christian Oersted tarafından saf olmayan bir şekilde elde edilmiştir. Daha sonraları 1827 yılında Wöhler tarafından saf bir element olarak elde edilmiştir ve 1886 yılında Fransa’da Heroult ve ABD’de Hall tarafında birbirlerinden habersiz olarak yaptıkları elektroliz yöntemi ile alüminyumun endüstriyel üretimi başlamıştır. 1886 yılında dinamoyu keşfeden Siemens ve 1892 yılında günümüzde Bayer metodu olarak bildiğimiz alüminanın boksitten elde edilmesini sağlayan bu metotla birlikte alüminyum dünya çapında yaygınlaşmış en yaygın olarak kullanılan metaller arasına girmiştir [1].

Ticari olarak alüminyumun ilk kullanım alanları kapı numaraları, ayna çerçeveleri ve servis tepsileridir. 1886 yılında ilk içten yanmalı motora sahip araçta alüminyum oksitin indirgenmesi ile kullanılmış ve o günden itibaren özellikle otomobil ve havacılık sektörü için vazgeçilmez bir metal halini almıştır. Daha sonrasında pişirme endüstrisi, iletişim endüstrisi ve savunma endüstrisi gibi birçok dalda sıklıkla kullanılan bir materyal olmuştur ve modern hayatın gelişmesi ile birlikte bu endüstrilerin de gelişerek devam edeceği göz önünde bulundurulduğunda alüminyum endüstrisinde bunlarla beraber gelişeceği düşünülmektedir [2].

Günümüzde dünyada demirden sonra kullanılan en yaygın metaldir. Alüminyumu özel yapan ve bu kadar çok kullanılmasına sebep olan özellikler sahip olduğu mukavemet, ağırlık ve bunların oranıdır. Bunların yanı sıra alüminyum ısı ve elektriksel açıdan iyi bir

iletken, korozyona karşı dayanıklı ve esnek bir madde olduğu içinde sıklıkla tercih edilmektedir. Alüminyum düşük ısılarda dahi bu esnekliğini korumaktadır.

2018 yılında yapılan bir çalışmada elde edilen istatistiki verilere göre toplam alüminyum üretimi dünyada 58 milyon tona ulaşmıştır. Bu üretimin yarısından fazlası Çin tarafından karşılanırken ülkemizde ise 151.000 ton alüminyum üretimi gerçekleşmiştir [3].

Alüminyum endüstriyel alanlarda saf halde kullanılabildiği gibi bakır, manganez, magnezyum, silisyum ve çinko gibi elementlerle alaşım oluşturmuş haliyle de kullanılabilmektedir. Burada alaşım oluşturmak için eklenen maddelerin seçilimi alüminyumun esneklik, yüksek mukavemeti, korozyona karşı direnci, akışkanlık ve iletkenliğini artırmak için istenilen özelliğe ve kullanım alanına göre değişmektedir.

2.2 Eloksal Kaplama

Metal yüzeylerinin kaplanması M.Ö. 4000'li yıllarda dekoratif amaçlı altın kaplama vb. uygulamalarla başlamıştır (European IPPC Bureau, 2006). Metallerin yüzeyinin kaplanması kaplanma metotuna göre elektrokaplama, elektriksiz kaplama ve püskürtme-buhar kaplama olmak üzere 3 ana başlık altında incelenebilir.

Elektrokaplama, elektrik akımı uygulanarak (elektroliz) yapılan kaplama çeşididir. Bu banyolar, kaplanan metallerden dolayı metal iyonları içermektedir. Bu yöntemde genellikle katot kaplanacak olan metal iken banyonun içinde bulunan çözelti ise anot olarak kullanılmaktadır. Elektrokaplama banyoları elektrolitik çözeltilerin yanısıra metal tuzları, bileşik oluşturucu kimyasallar, asit-baz tamponları, organik ve organometalik katkı maddeleri içermektedir.

Diğer bir kaplama metodu olan elektrik akımı kullanılmadan yapılan kaplama işlemine elektriksiz kaplama denmektedir. Otokatalitik ve daldırma kaplama yapılabilmektedir. İndirgen kimyasal maddelerin çözeltide bulunan metal iyonlarını kaplanacak madde üzerinde katı metal duruma geçirerek yapılan kaplama yöntemine otokatalitik kaplama denmektedir. Elektriksiz kaplama metal veya metal olmaksızın tüm yüzeylere uygulanabilmektedir. Proseste bileşik oluşturucu kimyasal maddeler, kararlılığı sağlayan indirgeyici maddeler, spesifik kimyasalların eklenmesini ve pH ile sıcaklık gibi

bazı şartların sağlanması gerekmektedir. Elektriksiz kaplama çeşitlerinden bir diğeri daldırma kaplamadır. Fakat burada indirgenme işlemi için kimyasal kullanılmaz bunun yerine, çözeltideki metal elektrotu potansiyel farkı ile metallere dolay kendiliğinden ince bir film şeklinde kaplama gerçekleşir. Daldırma kaplama banyoları da bileşik yapıcı ve genellikle alkali kimyasal maddeleri içermektedir. Alüminyum ve çeliğin üzerine bakır kaplama yapılması gibi durumlarda alkali olmayan sıcak banyolar da kullanılabilir. Bu süreçte kaplama işlemi gerçekleşmeden önce yüzey temizleme işlemi yapılmaktadır.

Püskürtme-buhar yöntemiyle yapılan kaplamada ise düşük basınçlı vakumlu tüp içerisinde metal, iyon bombardımanı ile kaplanmaktadır. Burada metal buharı düşük basınç altında kaplanacak yüzeyde yoğunlaşmaktadır. Bu mekanik kaplama yöntemi vakum kaplama olarak da bilinmektedir. [4]

Metal yüzeyi kaplama yöntemlerinden elektrokaplama metoduna ait uygulamalardan biri olan eloksal kaplama ya da başka bir deyişle anodik oksidasyon ya da anodizasyon dilimize Almanca'dan geçmiştir ve "elektrolytische Oxidation von Aluminium" kelimelerinin kısaltmasıdır.

Alüminyum oksijenle reaksiyona girme durumu yüksek bir metal olduğundan dışarıdan hiçbir işlem uygulanmasa bile yüzeyinde bir alüminyum oksit tabakası oluşur. Bu ince düzensiz film, yüzeyi sertleştirir ve ince olmasından dolayı belirli bir seviyeye kadar korozyon dayanımı sağlamakta ve endüstriyel açıdan bir yararı yoktur. Alüminyum atmosferik koşullara dayanıklı bir metal olmasına rağmen kükürt, kir ve toz gibi maddelerin bulunduğu koroziv ortamlarda direnci yeterli değildir. Bu nedenle endüstriyel uygulamalar için alüminyum, alüminyum profilleri ve alüminyum alaşımları yüzeylerinde anodik oksidasyon yani eloksal kaplama yöntemiyle, kontrollü bir biçimde korozyona dayanıklı ve düzenli bir oksit tabakası oluşturulmaktadır. Eloksal kaplama alüminyuma özel bir kaplama türü olup, dekorasyon, mimari uygulamalar ve endüstriyel uygulamalar gibi alanlar için alüminyum profillerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin artırılmasını sağlayan elektrolitik bir süreçtir. Alüminyuma üstün özellikler kazandırmak için yapılan eloksal kaplama, korozyona karşı oluşturduğu direncin yanı sıra dekoratif görünüm de sağlamaktadır [5].

Anodizasyon işleminde elektrolit içerisinde konulan anot ile akım buradan geçerken anyonlar anota gider. Burada anyon bir veya birkaç elektron kaybederek deşarj olur. Alüminyumun yüzeyine tutunan anyon oksijenden oluşmaktadır ve tutunmanın sürekli hale gelmesiyle alüminyum oksit tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu elektrolit içerisinde kısmen çözünür ve bu yüzden tabaka yüzeyinde gözenekler oluşmaktadır. Akım metalde oluşan bu gözenekler sayesinde ulaşmaya devam etmektedir. Tabaka kalınlığının artmasıyla birlikte elektrik direncide artmaktadır. Bu durum tabakanın uzamasının yavaşlatmaktadır. Tabaka kalınlığının sabitlenmesi tabaka çözünme hızının tabaka büyüme hızına eşitlendiği durumda gerçekleşmektedir [5].

Normalde alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakasının kalınlığı 1-2 mikron arasında iken 10-25 mikrona kadar çıkan eloksal tabakası çok sert bir tabakadır ve bu yüzden aşınmaya dayanıklıdır. Bu proseste, elektrolit olarak genellikle asidik çözelti kullanılmaktadır ve eloksal kaplamada kullanılan elektrolitlerden en yaygın kullanılanı H_2SO_4 'tür. Burada kullanılan H_2SO_4 'ün konsantrasyonu 150-250 g/L aralığında değişirken eloksal tabakasının kalınlığı ise akım yoğunluğuna bağlı olarak 1 ile 100 mikron arasında değişmektedir [6]. Alüminyuma uygulanan eloksal kaplamaların %90'nın elektrolit olarak sülfürik asit kullanılması karşın bazı özel uygulamalarda fosforik asit, sülfürik/oksalik asit, sülfürik/salisilik asit ve kromik asit de kullanılmaktadır [7]. Çoğu alüminyum profillerinin eloksal kaplanması renksiz ve transparan (saydam) bir yapı içerisinde gerçekleşirken isteğe ve uygulamaya bağlı olarak griden kahverengi tonlarına kadar renkler verilebilmektedir. Burada renk aralığı elektroliz işleminin süresine ve akımına bağlı olarak değişmektedir.

Eloksal kaplamalarda elektrolitin cinsi, metodu yapılacak kaplamanın amacına ve kullanım alanına göre değişim gösterebilmektedir. Elektrolit olarak sülfürik asit kullanıldığı durumlarda korozyona karşı direnç ve yüzey görüntüsünün korunması amaçlanmaktadır. Ayrıca, fosforik asit ile yapılan kaplama yapıştırma uygulamalarından önce ön işlem olarak da kullanılmaktadır. Kromik asit ile yapılan kaplamalar çoğunlukla uzay ve havacılık endüstrisinde kullanılırken, renkli kaplama ise mimaride kullanılmaktadır. Bariyer tabaka kaplaması elektrik uygulamalarından kullanılırken, sert eloksal ise yüzey sertliğinin artırılması istenilen uygulamalarda kullanılmaktadır [8].

2.2.1 Eloksal Kaplama Öncesi Yapılan İşlemler

Alüminyum malzemeler, yapılacak kaplamanın kaliteli olması ve tercihe göre yapılacak boyama işleminin muntazam bir görüntü vermesi için kaplama öncesi mekanik ve kimyasal ön işlemlere tabi tutulması gerekmektedir.

2.2.1.1 Mekanik Ön İşlemler

Kaplama öncesinden yapılacak mekanik işlemler polisaj, santinaj ve zımpara olmak üzere üç ana gruba ayrılır.

Polisaj: Bu aşamada alüminyum profil yüzeyleri özel üretilmiş bezlerden oluşan fırçalarla ve özel üretilmiş bir cila türü ile parlatılmaktadır. Burada metalik sabunlar, mineral yağlar, disperse maddeler ve balmumları kullanılabilir.

Santinaj: Mat yüzeye sahip ve yüzey kalitesi bozuk olan alüminyum profillere uygulanan satinaj işlemi dekoratif olarak mat bir görünüm elde etmek için gerekli yüzey işlemidir. Burada matlaştırma işlemi paslanmaz çelik telli fırçalar ile gerçekleştirilirken, alaşımdaki demir miktarı mat yüzey eldesi için önemli bir kriterdir.

Zımpara: Pütürlü, çizik, yırtık v.b. yüzey kalitesi çok bozuk ya da isteğe bağlı olarak zımpara desenli yüzey kalitesi istenildiğinde uygulanan bir işlemdir.

2.2.1.2 Kimyasal Ön İşlemler

Kaplama öncesinden yapılacak kimyasal işlemler yağ alma, mat banyosu, nötralizasyon, eloksal sökme, parlatma ve askılama olmak üzere 6 ana başlıkta incelenebilir.

Yağ Alma: Alüminyum profillerinin yüzeyinde amorf yapıda oksit tabakalarının iyi bir şekilde giderilmesi gerekmektedir. Bunların yanı sıra alüminyum yüzeyinde alüminyum profillerinin imalatı esnasında oluşan bir yağ tabakası bulunmaktadır. Bu yüzden kaplama öncesinde bu yağ ve oksit tabakasının iyi temizlenmesi ve giderilmesi gereklidir. Soğuk, iki fazlı ve buhar fazlı olarak üçe ayrılır. Soğuk temizlikte halojensiz bir çözelti kullanılır ve temizlik işleminde ısı kullanılmamaktadır. İki fazlı temizlemenin ilk fazında su kullanılır ve ilk fazdaki su banyosundan sonra ikinci fazda çözücü sprey ile yağ giderim işlemi uygulanır. Halojenli bir çözeltinin kaynama noktasına kadar bir tank içerisinde ısıtılması ile gerçekleşen temizleme türüne ise buhar fazlı temizleme

denmektedir. Genellikle yağ alma işleminde kullanılan solüsyonlar su bazlı olmasına karşın, bazen karbonat, fosfat, ya da kompleks yapıcı maddelerde kullanılabilir. Su esaslı yağ alma işlemlerinde banyolar 70°C ile 90°C arasında çalışırlar. Yağ alma solüsyonlarından alternatif olarak, fosforik asit ya da sülfürik asit ve bunlara ek olarak bazı kimyasalları içeren asidik özelliklere sahip solüsyonlar da kullanılabilir [9].

Mat Banyosu: Alüminyum yüzeyinin matlaştırılması işlemine denmektedir. Kostikleme, dağlama ya da aşındırma olarakta bilinmektedir. Bu banyoda genellikle %4-10 arasında NaOH bulunmaktadır ancak bazen NaOH konsantrasyonu %10'u geçebilmektedir. 40 °C -90 °C derece arasında çalışan bu banyoda yaygın kullanılan sıcaklık değeri 60 °C'dir.

Bu aşama ürünün anodizasyon sonrası görünüşünü etkilemektedir. Matlaştırma işleminin yeteri kadar yapılmadığı durumlar eloksal kaplama ya da renklendirme işlemlerinin kalitesiz olmasına yol açacaktır [10]. Matlaştırma işlemine ait reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



Parlatma Banyosu: Kaplanacak alüminyumun kullanım alanı doğrultusunda parlak bir yüzeye sahip olması isteniyorsa profiller matlaştırma havuzu yerine bu havuza alınır. Kimyasal ve elektrolitik olmak üzere ikiye ayrılan bu aşamada, parlatma öncesinde polisaj yapılması durumunda daha parlak görüntüler elde edilir. Kimyasal parlatmada fosforik, sülfürik ve nitrik asit kullanılır. Genellikle 80 °C -100 °C derece arasında çalışan bu banyoda elde edilmek istenen parlaklığın seviyesi sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişmektedir. Burada alüminyumun saflığı ile doğru orantılı olarak parlatma kalitesi değişmektedir. Elektrolitik parlatma prosesinde ise alkali karbanotlar, alkali fosfatlar kullanılabilir gibi sülfürik asit, hidroflorik asit gibi kimyasallar kullanılabilir. Bu yöntem alüminyum saf değil ise uygulanamamaktadır [9].

Nötralizasyon: Matlaştırma ya da parlatma işleminden sonra çözünmeden kalan yüzeyde bulunan tortuları çözmek için kullanılan asidik banyonun adıdır. Nötralizasyon işleminde reaksiyon ürünlerinin giderilmesinin yanı sıra alüminyumun içerisinde

bulunan silisyum, mangan ve bakır gibi metalik bileşenlerin de eloksal banyosunda reaksiyona girerek siyah lekeler oluşturur. Genellikle hacimce %20'lik nitrik asit içeren banyo içerisinde giderilir [10].

Askılama: Bu işlem eloksal kaplama öncesi yapılan son işlemdir ve burada parçalar askılara düzgün asılmalı ki eloksal kaplama tabakası homojenik bir şekilde yayılsın. Parçaları arasındaki bağlantı noktaları, elektrik akımını akımını etkilemektedir. Bu akımın parçaların yüzeyden düzgün dağılabilmesi için bağlantı noktalarının yeterli sayı ve büyüklükte olması gerekmektedir. Askılama işleminde parçalar düzgünce ve eşit bağlanmalıdır aksi durumda eloksal kaplama kalınlığı bazı bölgelerde yoğun iken bazı bölgelerde seyrek olacaktır [9].

Eloksal Sökme: Bu işlem askı malzemelerinde bulunan organik kaplamayı ya da hatalı yapılan bir eloksal işlemini sökmek için kullanılmaktadır. Genellikle %6-12 arası NaOH içeriğine sahip kostik soda kullanılmaktadır. Kostik sodanın yanı sıra deterjanlar, emülsiferler, köpük sabunları, alkol aminleri, metil etil keton, benzen ve toluen gibi polar çözeltiler ya da aseton gibi klorlanmış çözeltiler de yaygın olarak kullanılmaktadır [9].

2.2.2 Eloksal Kaplama Prosesi

Alüminyum oksiti özel kılan özellik diğer metal oksitlere göre asidik çözeltilere karşı alkali çözeltilerden daha dayanıklı olmasıdır. Genellikle anodizasyon işlemi mekanik ön işlemler ile başlar, daha sonra kimyasal ön adımlarından yağ alma, matlaştırma ve nötralizasyon işlemlerinin ardından eloksal kaplama banyosuna alınır. Burada kaplanan alüminyum tabakaları renklendirme işlemi yapılacak renklendirme havuzuna alınır yapılmayacaksa sıcak ya da soğuk tespit yöntemiyle kullanıma hazır hale getirilerek ambalajlanır. Renklendirme yapılacaksa renklendirme sonrası aynı işlem adımları devam etmektedir. Eloksal kaplama işlem adımları Şekil 2.1'de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.1 Eloksal kaplama prosesi işlem adımları

Eloksal kaplama banyosunda iki aşama mevcuttur. İlk olarak alüminyumun yüzeyinde yalıtkan oksit bir tabaka oluşturulur, daha sonrasında uygulanan akım ile yüzeyde bozunmalar oluşur ve kullanılan elektrolitin bu deliklere nüfuz etmesi sonucu ilk aşamada oluşan oksit tabakası büyür [11]. İsteğe bağlı renklendirme işleminin ardından ya da renklendirme yapmadan sıcak ya da soğuk tespite alınan alüminyum profillerinde bulunan gözeneklerin kapatılarak eloksal tabakasının korozyona, kimyasallara dayanıklı olması ve boyanın yüzeye tutunması amaçlanmaktadır. Sıcak tespit 90 °C -100 °C sıcaklıkta saf su içerisine 20-30 dakika bekletilme işleminin gerçekleştiği en çok tercih edilen tespit türüdür. Soğuk tespit ise saf suyun yanında nikel sülfat ya da nikel florür bazlı kimyasalların kullanıldığı 20 °C -30 °C sıcaklıkta işletilen bu aşamanın süresi kaplanan tabakadaki her bir mikron başına bir dakikadır. Tespit işlemi sırasında gözeneklerin kapanması alüminyum oksit tabakasının bohemit alümina yapısına dönmesinden kaynaklı hacim büyümesiyle gerçekleşir [1], [10].

Bu çalışma kapsamında atıksuların temin edildiği İstanbul Avrupa Yakası'nda bulunan eloksal kaplama firmasına ait görüntü Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2 Alüminyum eloksal kaplama tesisi

2.2.3 Eloksoal Kaplama Kalitesine Etki Eden Faktörler

Elektrik kullanılarak yapılan kaplamalarda kaplama kalitesini akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit banyosunun karıştırılması, sıcaklık, kolloidal bileşenlerin etkisi ve kaplama veya dağılma gücü etkiler.

2.2.3.1 Akım Yoğunluğu

Elektrokaplamalarda kaplama kalitesine etki eden en önemli parametre akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğunun çok yüksek olması metal iyonlarının katot civarında yoğunlaşmasına ve yoğunlaşan metal iyonlarının katotta alüminyum yüzeyinde düzgün kaplanmamasına sebep olur. Bu durum katotta fakirleşme meydana getirir ve katotta hidrojen çıkışı gözlemleniyor ise akım yoğunluğunu arttığı varsayılır. Kaplama işlemi esnasında ampermetre yardımı ile akım yoğunluğu sürekli olarak kontrol edilir [12].

2.2.3.2 Elektrolit Banyosunun Karıştırılması

Elektrolit çözeltisinin karıştırılması havuzun içeriğini daha homojenize olmasına katkı sağlar ve kaplamanın daha yüksek akım yoğunluklarında çalışmasına yardımcı olur. Banyonun karıştırılması aynı zamanda katotta kısmi olarak gerçekleşen fakirleşmeyi de azaltmaktadır. Ancak burada dikkat edilmesi gereken husus karıştırma hızının çok yüksek olduğu durumlarda sınır tabaka kalınlığı azalmaktadır ve azalan tabaka kalınlığına bağlı olarak ürün iri taneli olarak toplanmaktadır. Çamur oluşumunun gözlemlendiği durumlar karıştırmanın yetersiz olduğu anlamına gelmektedir ve elektrolitin belirli aralıklarla filtre edilmesi gerekmektedir [13].

2.2.3.3 Elektrolit Konsantrasyonu

Düşük konsantrasyonlardaki elektrolit çözeltisi difüzyon hızını düşürmektedir ve bu durum kaplama kalitesini ve yapışkanlığını artırmaktadır ancak difüzyon hızının düşmesi ile kaplama süresi artacağı için çok fazla tercih edilmemektedir. Yüksek konsantrasyonlarda ise difüzyon hızı artar, işlem daha çabuk gerçekleşir ancak kaplamanın kalitesi ve yapışkanlığı ise düşmektedir [13].

2.2.3.4 Sıcaklık

Elektrolizde sıcaklık parametresi, kristal büyüme hızını ve difüzyon hızını doğru orantılı bir şekilde etkilemektedir. Sıcaklığın artması ile beraber bu iki faktörde artarak iri taneli oluşumlar ve yüksek sıcaklık ile kaba taneli ürünlerin oluşmasına yol açmaktadır. Sıcaklık düştüğünde ise bu iki faktörde azalarak küçük taneli ürünleri oluşturacaktır. Eloksal kaplama aşamalarından eloksal banyosunun olduğu aşama oda sıcaklığında çalışmaktadır [14].

2.2.3.5 Kaplama veya dağılma gücü

Kaplama yapılırken görünüş ve istenilen özelliklerin haricinde dikkat edilen hususlardan birisi de kaplamanın kalınlığı ve bu kalınlığın homojen bir şekilde dağılımıdır. Kaplamanın hem ekonomik hem de kaliteli olması için kaplamanın minimum kalınlıkta ve tüm yüzeyde aynı kalınlıkta olması gerekmektedir. Kalınlıklar mikrometre boyutlarında ölçülür ve de kaplamanın homojen bir şekilde dağılmadığı kaplamalarda kaplamaların tabaka şeklinde kalkması gerçekleşebilmektedir. İsteğe bağlı olarak eşit dağılımlı bir kaplama istenmediğinde anoda yakın taraftaki profiller uzakta bulunan profile göre daha kalın tabaka ile kaplanır [15], [16].

2.2.3.6 Kolloidal Bileşen

Kaplama kalitesinin artması için ince taneli kristaller gerekmektedir. Kristal taneciklerin absorplanıp büyümesinin önlenmesi için elektrolit malzeme içine az miktarda jelatin, şeker, zamburak, kazein gibi maddeler eklenmektedir. Kullanılacak olan elektrolitin içine eklenen bu maddelerin 0,05 g/L'den büyük olması durumunda kristal malzemeler gevşek bir şekilde toplanır. Bu maddelerin fazla miktarda kullanımı kaplama atıksularının karakterizasyonunu etkileyebilmektedir [16], [17].

2.3 Eloksal Kaplama Atıksularının Arıtılabilirliği Çalışmaları

Literatürde yapılan çalışmalarda eloksal kaplama atıksularının karakterizasyonu kullanılan elektrolitin türü ve diğer kimyasallar ile sıklıkla değişmektedir. Eloksal kaplama sanayisi anodizasyon, matlaştırma, parlatma üniteleri gibi ünitelerden çıkan yüksek asidiklik ve yüksek alkalilik gösteren atıksular üretmektedir. Oluşan atıksuyun

hacmi ve atıksudaki kirletici konsantrasyonları kullanılan durulama banyosu sistemine göre değişmektedir. Su tüketiminin azaltılması, yüzeyin temizlenme oranının artırılması, ekonomik ve ekolojik nedenlerden dolayı birçok durulama banyosu tekniği geliştirilmiştir. Geliştirilen tekniklerden yüksek verime sahip kademeli durulama sistemi en yaygın olarak kullanılan sistemdir. Asidik atıksular yüksek sülfat ve alüminyum içeriğine sahip iken alkali atıksular ise yüksek sodyum hidroksit ve alüminyum içeriğine sahiptir. Bunların yanı sıra atıksularda kaplanan alüminyum profile içeriğine göre değişmekte olan çok küçük konsantrasyonlarda Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Zn veya Ti bulunabilmektedir.

Genellikle klasik ve popüler yöntem olan bu iki atıksuyun karıştırılarak nötralize edilmesi ve ilave olarak NaOH veya Ca(OH)_2 eklenerek deşarj standartlarının sağlandıktan sonra kanalizasyona deşarj edilmesidir. Ancak burada oluşan çamurun içerdiği alüminyum hidroksit ve kalsiyum sülfat ve de oluşan çamurun hacmi çok yüksektir. Avrupa'da eloksal kaplama endüstrisinden kaynaklı yıllık 1×10^5 ton çamur üretimi ortaya çıkmakta ve bertaraf ile depolama standartlarında ekolojik koşulların göz önünde bulundurularak yapılan geliştirmeler ile bu çamurlar ciddi maliyetlere sebep olmaktadır [18], [19].

Konvansiyonel olarak yapılan nötralizasyon, koagülasyon ve filtrasyon işlemlerinin yanı sıra literatürde çamur hacminin düşürülmesi, atıksudaki yararlı minerallerin tekrar kullanılabilmesi ve de daha iyi deşarj limitlerinin elde edilmesi amacıyla farklı arıtma teknikleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Konvansiyonel tekniklerle beraber kullanılan iyon değiştirici reçineler sodyum ve kalsiyum gibi katyonlarla beraber sülfat gibi anyonları da atıksudan uzaklaştırarak atıksuyun tekrar kullanılabilmesini artırmaktadır. Ancak iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyon işlemi bu durumu sınırlamaktadır. Bunların yanı sıra elektrodializ ve ters osmoz gibi membran teknolojileri de kaplama endüstrisinde uygulanabilir. Ters osmoz arıtım tekniği alüminyumun hidroksit formunda çöktürülmesinden sonra sodyum sülfat içeren atıksulara uygulanarak suyun saflaştırılmasında önemli rol oynar. Saflaştırılan su tekrardan eloksal kaplama endüstrisinde kullanılabilir hale gelir. Konsantre sodyum sülfat çözeltilerinden bir diğer arıtma tekniği olan elektrodializin mono ya da bipolar uygulamaları ile sodyum hidroksit ve sülfürik asit elde edilebilir. Konvansiyonel

sistemlere alternatif ya da onlarla birlikte uygulanan bu tekniklerin temel sorunu ise işletme maliyetleri ve işletme zorluklarıdır [7], [20].

Alvarez-Ayuso ve Nugteren tarafından [21] yapılan çalışmada alüminyum eloksal kaplama endüstrisi asidik atıksularının çevreye olan olumsuz etkilerini azaltmak, geri kazanılabilir maddeler elde etmek amacıyla etrinjit üretimi konusunu araştırmışlardır. Atıksuyun içerdiği sülfat konsantrasyonu 91,6 g/L iken alüminyum konsantrasyonu ise 10,1 g/L olarak ölçülmüştür. Yapılan çalışmada etrinjitin üretimi için eloksal kaplama atıksuyunda kalsiyum oksit ve kalsiyum alüminat maddelerini kullanmışlar ve etrinjitin oluşması ve formunun korunmasının pH'nın 10 ve üzeri olması gerektiğini belirtmişlerdir. pH'ı 10 ve üzerine çıkarmak amacıyla suda farklı seyreltmeler ve buna bağlı olarak değişik konsantrasyonlarda NaOH dozlamaları gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada karışımdaki molar oranlar $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=6$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3=3$ iken en konsantre sudaki $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=160$ en seyreltik suda ise $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=8800$ 'dür. 60 °C'de 4, 8, 24, 48 saat boyunca sürekli karışım halinde bulunan çözeltilerin çöken maddeleri 0,45 µm çaplı filtrelerden geçirilmiştir ve kalan katı içerikler saf su ile yıkanarak 40 °C'de bir gece kuruması için bekletilmiştir. Eklenen kalsiyumlu bileşiklerin önce sülfat ile girdiği tepkime sonucu oluşturduğu jips sebebiyle etrinjit oluşumunun sülfat konsantrasyonuna bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Sülfat konsantrasyonu ne kadar düşükse etrinjit üretiminin o kadar yüksek olduğunu gözlemlenmiştir. pH'nın 12 olduğu koşulların etrinjit üretimi ve formunun korunması için en uygun koşul olduğunu belirtilmiştir. Etrinjit sentezinin 4 saat içerisinde gerçekleştiği ancak daha uzun reaksiyon süresinin kristalizasyon özelliğini artırdığını belirtmişlerdir. Başlangıçta bulunan alüminyum konsantrasyonunun %90'ını etrinjit formunda geri kazanmayı başarmışlardır.

Alvarez-Ayuso ve Nugteren tarafından [22] yapılan çalışmada çalışmada alüminyum eloksal kaplama endüstrisi dağlama ve dağlama ünitesi sonrası durulama banyosu atıksularından çevreye olan zararı indirmek, geri kazanılabilir maddeler elde etmek amacıyla davsonit üretimi konusunu araştırmışlardır. Kullanılan atıksu dağlama ünitesinden ve dağlama ünitesinden sonraki ilk durulama banyosundan alınmıştır. Dağlama ünitesindeki alüminyum konsantrasyonu 132 g/L ve sodyum konsantrasyonu 151 g/L iken ilk durulama banyosundaki alüminyum ve sodyum konsantrasyonları

sırasıyla 67 g/L ve 71 g/L'dir. Yapılan çalışmada davsonit üretimi için hidrotermal yöntem kullanılmış ve karbon kaynağı olarak aşırı doygun NaHCO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Davsonit oluşması ve formunun korunmasının pH'nın 10 ve üzeri olması gerektiğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada karışımdaki molar oranlar $\text{NaHCO}_3/\text{Al}=1-10$ arasında denenir iken kristalizasyon sıcaklığı $30\text{ }^\circ\text{C} -150\text{ }^\circ\text{C}$ arasında, reaksiyon süresi ise 3-48 saat arasında denenmiştir. Davsonit üretimi için optimum NaHCO_3/Al molar oranı 3 olarak bulunmuştur. Artan sıcaklık ve reaksiyon süresinin kristalizasyon işlemini hızlandırdığı görülmüştür. 24 saat boyunca sabit bir düzende $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kristalizasyonun başarıyla geliştiği gözlemlenmiştir. Başlangıçta bulunan alüminyumun neredeyse %100'ü davsonit formunda geri kazanılmıştır. Araştırmacılar elde edilen bu bileşenin değerlendirilebileceği alanlar olduğundan bahsetmiş ve örnek olarak yangın geciktirici madde ya da seramik endüstrisinde ham madde olarak kullanılabilirliği belirtmişlerdir ve bu kullanımın çevreye verilen zararı azaltarak sürdürülebilirlik kapsamında bir öncü olduğunu belirtmişlerdir.

Chimenos vd. [23] tarafından yapılan çalışmada parlak yüzeye sahip alüminyum eloksal kaplama atıksularından fosfat gideriminin optimizasyonu üzerinde çalışma yapmışlardır. Parlatma ve eloksal kaplama atıksularının yüksek oranda fosfat ve sülfat konsantrasyonu içerdiğinden bahsedilen çalışmada fiziko kimyasal bir arıtma yöntemi kullanılmış ve düşük saflıkta MgO 'nun atıksuda bulunan fosfatı, magnezyum fosfat olarak geri kazanımına olan etkisini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan atıksu kozmetik ve ilaç sanayisinde kullanılan alüminyum sprey pompalarını yapan bir kaplama tesisinden alınmıştır. Mevcut durumda saatte 4 m^3 atıksu üreten tesisin Ca(OH)_2 ile yaptığı çöktürme sonucu günlük 7-8 ton civarı çamur üretimine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Atıksu karakterizasyonu sonucu elde edilen verilerde pH'nın 1,34, fosfat ve sülfat konsantrasyonlarının sırasıyla 3240 mg/L, 2360 mg/L olduğu görülmüştür. Ayrıca suda 597 mg/L Al, 15,7 mg/L Mg, 90,2 mg/L Ca içeriği olduğu belirlenmiştir. Yapılan laboratuvar deneylerinde iki aşamalı reaktör kullanılmış ve ilk reaktörde saflık derecesi düşük MgO kullanarak atıksuda bulunan fosfatı magnezyum fosfat olarak ikinci reaktörde ise Ca(OH)_2 kullanarak sudaki sülfatı kalsiyum sülfat olarak çöktürmüşlerdir. Minimum fosfat konsantrasyonu eldesi için 24 g/L düşük saflıkta MgO kullanılması ve minimum 6 saat reaksiyon gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca

yapılan analizler sonucu saf MgO'ya kıyasla düşük saflıktaki MgO'dan 2-3 kat daha fazla kullanılması gerektiği ve düşük saflıkta MgO kullanıldığında pH'nın 7,5'in altında kaldığı ve nevberit formunda çöktüğü belirlenmiştir. İlk aşamadan sonra atıksudaki fosfat konsantrasyonu 3240 mg/L'den 300 mg/L'ye düşerken sülfat giderimi için $SO_4/Ca(OH)_2$ 1/4 oranında kireç eklenmiş ve pH 12'ye çıkarılıp jips olarak çöktürülmüştür. Yapılan çalışma ile atıksuyun alındığı fabrikadaki teknik karşılaştırılması yapıldığında çöken madde hacminde %70'den fazla azalma gözlenirken bertaraf edilmesi gereken çamur ağırlığında ise %50'nin üzerinde bir azalma görülmüştür.

Alvarez-Ayuso ve Nugteren tarafından [24] yapılan çalışmada alüminyum eloksal kaplama endüstrisi eloksal kaplama sonrası durulama banyosu atıksularından çevreye olan olumsuzlukları azaltmak, geri kazanılabilir maddeler elde etmek amacıyla Mg^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} maddelerinden hidrotalsit üretimi konusunu araştırmışlardır. Atıksudaki alüminyum, sülfat ve magnezyum konsantrasyonları sırasıyla 90 g/L, 5,8 g/L ve 70 mg/L'dir. Yapılan çalışmada orta pH'da gösterdiği düşük çözünürlük, pH'yı yükselterek kullanılan NaOH miktarını azaltması ve hidrotalsit oluşumunda denge bozucu tuzlardan kaçınmaya yardımcı olması nedeniyle MgO kullanıldığı belirtilmiştir. Çalışma pH 8-10 aralığında ve karışım debisi dakikada 5-30 mL olacak şekilde denenmiştir. Sonuç olarak yüksek pH'nın ve dakikada 5-15 mL debinin sentezlenen ürünün kristalizasyonunu için optimum koşul olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen ürün sonucu atıksudaki Al konsantrasyonunun neredeyse tamamı giderilmiş ve Al konsantrasyonu 1 mg/L'nin altına düşmüştür. Sentezlenen maddenin analizleri yapıldığında elde edilen maddenin polimer stabilizasyonda kullanılabileceği belirtilmiştir.

Taneses vd. [25] tarafından yapılan çalışmada alüminyum endüstrisinde kullanılan ekstruderlerin temizlenmesi esnasında ortaya çıkan atıksudan alüminyum ve kostik sodanın geri kazanımı üzerine çalışma yapmışlardır. Atıksu karakterizasyonuna bakıldığında 808 g/L sodyum içerirken 199 g/L alüminyum içermektedir. Bu maddelerin yanı sıra atıksuda 310 mg/L demir, 0,295 mg/L krom, 7,05 mg/L bakır ve 1,37 mg/L manganez bulunmaktadır. Atıksuyun pH'sının çok yüksek olması dolayısıyla bu çalışma 4 temel aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada viskoziteyi düşürmek ve ikinci aşamayı uygulayabilmek için atıksu 2,5 kat seyreltilmiştir. Ardından ikinci aşamada seyreltilmiş atıksu 0,45 μm gözenek çapına sahip filtrelerden geçirilerek içerisinde bulunan

çözünmemiş demir metallereinden arındırılmıştır. Üçüncü aşamada alüminyumun alüminyum hidroksit formunda çöktürülebilmesi için yaygın ve ekonomik olan sülfürik asit ile atıksuyun pH'sı 12'ye düşürülmüştür. Son aşama olarak bayerit formunda çöken alüminyum hidroksit saf su ile yıkanmıştır. Yapılan analizler sonucu başlangıçta suda bulunan alüminyumun %82'si %99,5 saflıkta geri kazanıldığı görülmüştür. Ayrıca atıksudan konsantre kostik sodanın da geri kazanıldığı görülmüştür. Araştırmacılar geri kazanılan konsantre kostik sodanın tekrardan alüminyum endüstrisinde kullanabileceğini belirtmiştir.

Patrick ve McCune tarafından [26] eloksal kaplama konferansında yapılan sunumda, Amerika'nın Georgia eyaletinde bulunan alüminyum çıkaran ve kaplayan bir fabrikanın sıfır atık deşarjı programı kapsamında 2000 yılından bu yana yaptıkları çalışmadan bahsetmişlerdir. Fabrikanın bu çalışmayı yapmak istemesindeki amaç proseste oluşan değerli elementleri geri kazanma, çevreye olan olumsuz etkileri minimuma indirmeye ve su tüketimini azaltmak olduğunu belirtmişlerdir. Tesiste uygulanan ilk adım olan kimyasal çöktürme de asidik atıksuları tesiste bulunan yüksek alkali özelliğe sahip atıksu ile nötrale edilmektedir. Ancak oluşan sodyum sülfatın çözünebilirliğinin yüksek olması sebebiyle daha sonra kireç ile atıksuda bulunan sülfatı jips ya da kalsiyum sülfat olarak çöktürülmektedir. Bu işlemde atıksudaki sülfat konsantrasyonu her koşulda 2500 mg/L'nin üzerinde kaldığını belirtmişlerdir. Bu yüzden atıksuları asidik olan ve asidik olmayan olarak iki ayrı şekilde toplamışlardır. Asidik olmayan olarak ayırdıkları atıksularda seyreltilmiş bir biçimde bulunan asidik ve alkali sular bulunurken asidik olarak ayırdıkları atıksuda ise sülfürik asit bulunmaktadır ve de sülfürik asit oranı %1,5-2 arasındadır. Daha sonra asidik olan atıksuyu pH 5'e kadar kireç ile kalsiyum sülfat olarak çöktürme işlemi gerçekleştirdikten sonra asidik olmayan olarak ayırdıkları atıksu ile birleştirmişlerdir. Bunu yapmalarındaki amaç ise RO prosesinden önce atıksudaki çözünmüş katı madde konsantrasyonunu düşürmektedir. Asidik olmayan atıksuların içerisindeki metallere ve sertliğin giderilmesi için soda yöntemiyle yumuşatılmış ve iki aşamalı çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Bu iki aşamalı çöktürme işleminde pH 10'da kalsiyum, magnezyum, nikel ve diğer metallere çöktürülürken pH 7'de ise alüminyum çöktürülerek uzaklaştırılmıştır. RO prosesine girmeden önce son işlem olarak atıksu karbon adsorpsiyonu, filtrasyon ve iyon

değişiminden geçerek atıksudaki metaller, kalsiyum ve magnezyum giderilmiştir. RO sistemi üç aşamadan oluşmaktadır ve her aşamada 2 adet membranın bulunmaktadır. Burada işletme basıncı 600 psi'ya kadar, kapasite 28,39 m³/sa (125 gpm), konsantrenin iletkenliği 1,59-1,82 m³/sa (7-8 gpm)'de 35000 µS/cm iken, süzütünün iletkenliği ise 450 µS/cm küçüktür. Burada geri kazanım oranı %85 iken, konsantrenin ise evaporasyona yollandığından bahsetmektedirler. Kullanılan evaporasyon sonrası geri kazanım oranlarının %80 olduklarından bahsetmişlerdir. Burada bu işlemin ekonomik olmadığından tamamen çevreyi düşünerek gerçekleştirdikleri bu işlemin şebekeden aldıkları suyu %85 oranında azaltarak yıllık 230000\$ tasarruf ettiklerinden ve atıksuyu tekrar kullanmanın kaplama kalitesini etkilemediklerinden bahsetmişlerdir.

Kanggen vd. [27] tarafından yapılan çalışmada alüminyum fabrikası düşük ve yüksek tuzluluk içeren atıksuları üzerinde yaptıkları çalışmada elektrodializ ve ters osmoz sistemlerini kullanmışlardır. Yüksek tuzluluğa sahip atıksuyun pH'sının 13 civarında olması sebebiyle doğrudan ters osmoz sistemine veremedikleri için önce ön arıtmadan ardından elektrodializ sisteminden ve son olarak da ters osmoz sisteminden geçirerek son desalinasyon (tuzsuzlaştırma) işlemi için iyon değişim sistemine vermişlerdir. Düşük tuzluluğa sahip atıksuyun ise pH'sının 9 civarında olması sebebiyle ön arıtım daha sonra ters osmoz ve son desalinasyon işlemi için iyon değişim sisteminde arıtmışlardır. Elektrodializ prosesinde her iki tarafı 20 çift membran içeren ve elektrot olarak paslanmaz çelik sistem kullanmışlardır. Sistemdeki her bir membranın efektif alanı 350 mm x 1460 mm iken spacerların (membranlar arası boşluk oluşturucu) ortalama kalınlığı ise 0,954 mm'dir. Sistemde süzüntü akışı 1,6 m³/sa'dır. Konsantre atık sistemde sürekli sirküle edilmektedir ve konsantrenin akışı 0,53 m³/sa'dır. Elektrodializ prosesi sonuçlarına bakıldığında ürünün geri kazanım oranı %75 iken üç aşamalı elektrodializ işleminde sonra atıksudan tuz uzaklaştırma oranı ise %83'tür. Daha sonrasında yüksek bir verimle RO ile desalinasyon işlemi tamamlanmış ve son aşama olarak iyon değişim sisteminde arıtılmıştır.

Lin ve Lo tarafından [28] yapılan çalışmada alüminyum kaplama atıksularından anyonik iyon değişim membranlarıyla difüzyon diyalizi yöntemiyle sülfürik asit geri kazanımını araştırmışlardır. Sentetik olarak hazırladıkları atıksuda 10 g alüminyum tozunu 1 L saf suda çözmüşlerdir ve bu çözelti ayrıca 200 g sülfürik asit içermektedir. Yaptıkları

deneysel çalışmalarda membranların sayısı, besleme akısı, sülfürik asit konsantrasyonu ve sıcaklık gibi birçok değişken parametrenin etkisini incelemişlerdir. Sistemdeki membranların toplam efektif alanı 0,326 m² iken kullanılan membran sayısı 19 ve sistemin toplam akı kapasitesi ise 10 L/sa'dır. Araştırmacılar sistemin başlangıçtan yaklaşık 4 saat sonra stabil hale geldiğinden ve optimum performansın elde edilebilmesi için hem besleme suyu hem de saf suyun akılarının 2 ve 2,4 L/sa.m² değerleri arasında olması gerektiğinden bahsetmişlerdir. Ayrıca çözeltinin sülfürik asit konsantrasyonunun sistem performansını çok az etkilediğinden ve sistemin çalışması için besleme suyu ile saf suyun sıcaklık aralığının 10 °C -40 °C arasında olması gerektiğinden bahsetmişlerdir. Membranların daha uzun süre dayanması için optimum sıcaklık değeri ise 25 °C'dir. İkili ayrıca sistemin ekonomik açıdan getirdiği yük ve kazançları da araştırmışlardır. Yapılan hesaplamalara göre aylık 1000 ton civarı bir üretim yapan bir firmanın toplam yatırımını kazanmasının 1,05 yıl civarı süreceğini belirtmişler.

Fresner vd. [29] tarafından yapılan çalışmada Avusturya'da bulunan 5 galvaniz şirketini incelenmiş ve sıfır atık kapsamında bu şirketler değerlendirilmiştir. İnceledikleri 5 şirketten bir tanesinde alüminyum kaplama yapan bir firmadır. Çalışmanın amacı 9 adımda tesisteki donanımların ve yöntemlerin optimize edilmesiyle sıfır atık oluşturmaktır. Burada tesisi analiz etme, tesisin geleceğini tahmin etme, durulama banyolarını optimize etme, potansiyel geri dönüştürülebilir maddeleri belirleme, finansal ve sürdürülebilir sistem planlama ve son olarak atıksu arıtma tesisini optimize etme gibi adımlar mevcuttur. İncelenen alüminyum kaplama tesisi yılda 96.000 m² alüminyum kaplama yapmakta ve yağ alma işleminde 1 g/m² yağ üretmektedir. Tesis incelendiğinde durulama banyolarındaki yüksek viskozite sebebiyle hatalı üretimlerin olduğu ve viskozitenin düşürülmesi durumdan hatalı üretim oranının %4'ten %2'ye düşürüldüğü belirlenmiştir. Ayrıca durulama banyolarının 2 yerine 3'lü kaskat sistemine geçirilmesinin su tüketimi ve üretim kalitesini artıracaklarını belirtmişlerdir ancak tesiste bunun uygulanabileceği yeterli alan yoktur. Anodising banyosu incelendiğinde sülfürik asit deşarjının olması gerekenden fazla olduğunu belirlemişler. Banyodaki sıcaklığı 18 °C'ye düşürerek sülfürik asit deşarjının ve tüketiminin %30 oranında azaldığını belirtmişlerdir. Tesiste bulunan eskimiş iyon değişim reçinesini değiştirerek alüminyum

ve sülfürik asitin geri kazanılmasına yardımcı olunmuş ve tesisi atıklarının en son evaporasyon ünitesine gönderilmesiyle değerli ürünler geri kazanılmıştır. Bu çalışma boyunca su tüketiminde %4'lük bir azalma görülmüştür. Araştırmacılar yapılan çalışmaların ekonomik açıdan çok uygun olmadığı ama sıfır atık programı kapsamında çevrenin düşünülmesi hususunda gerekli olduğunu vurgulamışlardır.

Melidis tarafından [30] yapılan çalışmada alüminyum eloksal kaplamada +6 değerlikli kromun oluşturduğu toksisiteyi engellemek amacıyla pasivasyon işleminde kullanılan florür içeren kimyasallardan oluşan atıksuyun arıtılabilirliğini araştırmıştır. Araştırmacı kimyasalın içerisinde bulunan florür konsantrasyonunun yeraltı ve yüzey suları için büyük bir sağlık tehdidi oluşturduğundan bahsetmiş ve kanalizasyona verilmeden önce arıtılması gerektiği belirtilmiştir. Atıksuyun başlangıç florür konsantrasyonu $74,5 \pm 4,6$ mg/L'dir. Yapılan çalışmada ön arıtma olarak farklı pH değerliklerinde kireç ile çöktürme işlemi yapılmış ve daha sonra adsorpsiyon tekniği kullanılarak kolay işletilebilen ve yüksek verimliliğe sahip hidroksiapatit ile atıksudan florür uzaklaştırılmıştır. Çöktürme işlemi için optimum pH değeri 12,5 olarak belirlenmiş ve bu pH değerinde giderim verimi %88,3 olarak hesaplanmıştır. Daha sonra hidroksiapatit ile yapılan adsorpsiyon işlemi 4 saatte başarıya ulaşmış ve atıksudaki florür konsantrasyonu $4,09 \pm 0,16$ düşmüştür. Yapılan adsorpsiyon işlemi Freundlich ve Langmuir izotermine uymakla beraber adsorpsiyon işleminin maksimum kapasitesi 12,4 mg/g olarak ölçülmüştür. Araştırmacı kullanılan yöntemin %94,5 verimle iyi bir arıtma tekniği olduğundan bahsetmiştir ve sağlığa zararlı olan bu içeriğin deşarj edilebilir standartlara geldiğini belirtmiştir.

Sancey vd. [31] tarafından yapılan çalışmada alüminyum eloksal kaplama yapan bir tesisin, tesis bünyesinde yapılan fiziko-kimyasal arıtma sonrası çıkış atıksularından adsorpsiyon tekniği ile kirleticilerin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Sancey ve ekibi bu araştırmayı yapmalarındaki amaç olarak yaptıkları fitotoksisite deneyi sonuçlarını gösteriyorlar. Yapılan fitotoksisite deneyinde tesisin arıtma sonrası kanalizasyona deşarj yaptığı atıksuyun marul bitkisinin büyümesi üzerinde olan etkilerinden sonra Sancey ve arkadaşları deşarj limitlerinin yeterli olmadığı düşüncesiyle atıksudaki kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla çapraz bağlantılı nişastayı adsorban olarak kullanmıştır. Tesiste hali hazırda bulunan arıtma sisteminin öncelikle asidik atıksulardan

+6 değerlikli kromun uzaklaştırılmasıyla başlıyor daha sonra tesiste bulunan bazik atıksular ile nötralizasyon işleminin ve burada eklenen kireç ile çöktürme işleminin gerçekleştiriliyor. Daha sonra anyonik polimer kullanılarak partiküller floküle ediliyor ve durultucu evresinde çamur ile su ayrıştırılıyor. Ayrışan çamur belt preslerden geçerek depolamaya giderken, atıksu ise kanalizasyona deşarj edilmektedir. Deşarj edilen atıksuyun pH'sı 7-8,5 arasında değişirken KOİ 80-200 mg/L, alüminyum 0,5-6 mg/L, toplam krom 0,01-0,5 mg/L, demir 0,1-0,4 mg/L, çinko 0,05-0,3 mg/L, bakır 0,05-0,3 mg/L, nikel 0,05-0,3 mg/L, nitrat 1-4 mg/L, florür 8-60 mg/L, bor ise 15-30 mg/L arasında değişmektedir. Sonuç olarak yapılan çalışma gösteriyor ki çapraz bağlı nişasta ile yapılan sorpsiyon sonucu deşarj edilen atıksudaki alüminyum konsantrasyonu %40-50, florür konsantrasyonu %50-60, KOİ ve bor konsantrasyonu ise %45-55 arasında azalmıştır. Araştırmacılar ek arıtmadan sonra yaptıkları fitotoksisite deneyi ile marul bitkisindeki inhibisyon etkisinin azaldığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar özellikle bor için bir limit olmadığını ve bitkiler üzerinde ciddi inhibisyon etkisi yarattığının üzerinde durmuşlardır. Araştırmacılar bitkiler üzerinde negatif etki yaratan kirleticilerin ve konsantrasyonlarının daha fazla araştırılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Lodeiro vd. [32] tarafından yapılan çalışmada alüminyum kaplama sanayisi atıksularından deniz yosunu ile alüminyum giderimini araştırmışlardır. Çalışmada hem gerçek su hem de sentetik su kullanan araştırmacılar, sentetik su ile yaptıkları çalışmada optimum giderim için pH ve metal konsantrasyonunu belirlemişler ve alüminyumun giderim süresini ölçmüşlerdir. Sentetik su deneylerine göre optimum giderimin gerçekleştiği pH 4, bu pH'da adsorpsiyon kapasitesi 22,5 mg/g ve 30 dakikadan daha az bir sürede alüminyumun %80'ninin adsorbe edildiğini belirlemişlerdir. Gerçek su ile yapılan deneylerde iki adet sabit yataklı kolon kullanılmış ve ilk kolon 27,5 g kuru deniz yosunu ile doldurulurken, ikinci kolon ise 1100 g deniz yosunu ile doldurulmuştur. İkinci kolondaki deniz yosunlarının aktif karbon ile kıyaslaması yapılması için üçüncü bir kolon ise aktif karbon ile doldurulmuştur. İlk kolon sonuçlarına bakıldığında akının 15 mL/dk ulaşması maksimum adsorpsiyon kapasitesi olan 12 mg/g için yeterlidir. İkinci kolon sonuçlarına bakıldığında 250 mL/dk akı ile deniz yosunu 14 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşırken aktif karbon ise 1,6 mg/g adsorpsiyon kapasitesinde kalmıştır. Araştırmacılar sonuçların gerçek sulardan

alüminyum gideriminde ticari aktif karbonun deniz yosunu kadar başarılı olmadığını gösterdiğini belirtmişlerdir.

Barakat vd. [33] tarafından yapılan çalışmada alüminyum eloksal kaplama matlaştırma ünitesi atıksuyundan alüminyum giderimi ve kostik sodanın yeniden kazanımı konusunu araştırmışlardır. Çalışmada kalsiyum hidroksit, hidrojen peroksit, kalsiyum hidroksit ve hidrojen peroksit karışımı ile kalsiyum oksit olmak üzere dört farklı sistem incelenmiştir. Atıksuyun toplam NaOH konsantrasyonu 38,6 g/L iken bu NaOH'ın 22 g/L'si serbest halde bulunmaktadır. Ayrıca atıksu 34 g/L NaAlO₂ içerirken 11,2 g/L Al içermektedir. Yapılan çalışmada 60 °C'de 100 g/L CaO kullanımında 30 dakikada alüminyumun %96,1'inin uzaklaştırıldığı, Ca(OH)₂ ve H₂O₂'de ise 2 saat sonrasında alüminyum gideriminin sırasıyla %83,2 ve %90,1 olduğu görülmüştür. Ayrıca Ca(OH)₂ ve H₂O₂'nin karışımının alüminyum gideriminde pozitif bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Çöken kalsiyum alüminatların ayrılmasından sonra çözelti 1 saat boyunca 95 °C'de ısıtılmıştır. Isıtılma sonrasında 102 g/L kostik soda konsantrasyonuna elde edilmiş ve araştırmacılar tarafından elde edilen bu kostik sodanın tekrardan matlaştırma banyosunda kullanılabileceği belirtiliyor.

Dufour vd. [34] tarafından yapılan çalışmada alüminyum eloksal kaplama bazik atıksularından zeolit sentezini araştırmışlardır. 13X zeolitini sentezlemedeki amaçlarını konvansiyonel yöntemlerle arıtılan alüminyum eloksal kaplama atıksularındaki değerli kostik soda ve alüminyum metalleri olarak açıklamışlar. Çalışmalardan elde ettikleri sonuçlarda 13X zeoliti sentezlemek için alkali banyoları kullanmanın saf kimyasallarla aynı etkiyi yaptığı görülmüştür. Yapılan modellemede zeolitin üretilmesi için optimum molar oranlar SiO₂/Al₂O₃ = 3,48, Na₂O/SiO₂ = 1,21 ya da 1,07 ve H₂O/Na₂O = 40,0 ya da 43,13 olarak belirlenmiştir. Kristalizasyon işleminin gerçekleşmesi için gerekli sıcaklık 80 °C iken reaksiyon süresi ise 5 saat olarak bulunmuştur. Araştırmacılar atıksuda bulunan alüminyumun zeolit oluşturarak deterjan üretiminde kullanılabileceğinden, kostik soda ve silikatların ise alkali işlemlerde ya da yeni sentez işlemlerinde kullanılabileceğini belirtmişler.

Memon vd. [35] tarafından yapılan çalışmada alüminyum eloksal kaplama tesisinde konvansiyonel olarak arıtılan atıksudan oluşan çamuru deri sanayisi atıksularında

koagülant olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Yapılan laboratuvar çalışmalarında eloksalsal çamuru, çamur ve toz formunda olmak üzere iki formda kullanılmış elde edilen sonuçlarda çamur formunun koagülant olarak daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Eloksalsal amurunun toplam katı maddeyi %59,8, toplam çözünmüş katı maddeyi %53,6, toplam askıda katı maddeyi %87,4, yağ ve gresi %100, sülfatı %32,9, sülfiti %100, kromu %99,1, KOİ'yi %70 ve BOİ'yi %66,5 oranında giderdiği görülmüştür. Araştırmacılar pH 7,8-8,22 arasında alüminyum tuzlarına bağlı olarak eloksalsal çamurunun koagülant olarak iyi bir alternatif olduğundan ancak atıksu için tek başına deşarj standartlarını sağlayamadığından ve bu yüzden biyolojik ya da ileri arıtım teknikleriyle beraber deşarj standartlarının sağlanabileceğinden bahsetmişlerdir.

Colonetti vd. [36] tarafından yapılan çalışmada kimyasal bağlı fosfat seramikleri (CBPCs) üretiminde alüminyum kaynağı olarak alüminyum eloksalsal kaplama amurlarının(AAW) kullanılmasını araştırmışlardır. Çalışmada alüminyum eloksalsal çamurları yıkanarak elde edilen alüminyum hidroksit mono alüminyum fosfat(MAP) ya da alümina hazırlanması için kullanılmıştır. 1500 °C'de fırınlamış alüminanın gösterdiği direnç ve yüzey alanının ticari alümina ile benzediği görülmüştür. Araştırmacılar sonuçların alüminyum eloksalsal çamurunun kimyasal bağlı fosfat seramiklerinin üretilmesinde hammadde olarak kullanımının endüstriyel atıkların değerlendirilmesinde alternatif ve önemli bir kaynak olduğunu belirtmişlerdir.

Correia vd. [37] tarafından yapılan çalışmada alüminyum eloksalsal kaplama çamurunun evsel atıksuların arıtılmasında konvansiyonel inorganik maddeler yerine koagülant olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Araştırmacılar koagülant olarak 3 farklı eloksalsal kaplama tesisinden alınan taze çamurları, çamur ve toz formunda kullanmışlardır. Toz formunu elde etmek için stabilizasyon, homojenizasyon ve öğütme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Yapılan koagülasyon ve flokülasyon testleri farklı pH'larda, farklı koagülant dozlarında, farklı karıştırma hızları ile sürelerinde ve farklı çöktürme sürelerinde denenmiştir. Elde edilen sonuçlar alüminyum eloksalsal çamurunun pH 7,8-8,5 arasında 1 g/L koagülant dozunda 15 dakika karıştırma süresinde ve kuru çamur formunda evsel atıksulardan askıda bulunan maddelerin ve mikroorganizmaların giderilmesinde %80-90 civarında, KOİ ve bulanıklık giderilmesinde ise %90 oranında başarı sağladığı görülmüştür. Ayrıca konvansiyonel olarak kullanılan alüminyum sülfat

ile karşılaştırıldığında arıtmadan sonra nötralizasyon işlemine gerek duyulmadığı belirtilmiştir. Araştırmacılar alüminyum eloksal çamurunun etkili koagülant kapasitesi nedeniyle başarılı bir koagülant olduğunu ve yapılan çalışmaların yüksek bir giderim verimi vadettiğinden bahsetmişlerdir.

2.4 Deşarj Standartları

Alüminyum kaplama atıksularının kanalizasyon sistemine verilmeden önce deşarj standartlarını sağlaması gerekmektedir. Ülkemizde atıksuların deşarj standartları Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nce belirlenmektedir. Bu deşarj standartlarına ait değerler Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2'de görülmektedir.

2.5 Membran Prosesleri

Membran prosesleri ilk olarak 20. yüzyılın ortalarında elektrodializ sistemi ile ortaya çıkmış, daha sonraları ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon sistemleri ile gelişmiş ve hala da gelişmeye devam eden özellikle endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan bir sistemdir. Membran prosesinin çalışma mantığı böbreklerin çalışma yöntemine çok benzemektedir. Bu proseste iki fazın birbirinden ayırma görevi gören bir tabaka ve sürücü kuvveti olmak zorundadır. Sürücü kuvveti olarak tabakanın bir tarafı ile diğer tarafı arasındaki basınç farkı, sıcaklık farkı, konsantrasyon farkı, ya da elektrik potansiyeli farkı kullanılabilir. 20. yüzyılın ortalarında ilk kez hastaların tedavileri için sağlık alanında kullanılmaya başlanan bu sistem verim olarak çok etkili bir sistem olmasına karşın sistemin ihtiyacı olan yüksek basınç dolayısıyla beraberinde yüksek maliyetleri de getirmekte idi. Bu yüzden daha sonraki yıllarda yüksek basınç ihtiyacının düşürüldüğü, etki alanının farklılaştığı membran çeşitleri üretilmeye başlanmış ve hala üretilmeye devam etmektedir [38].

Membran teknolojisinin temel mantığı kullanılan kaynağın tüketimini sınırlanması ve bu işlem gerçekleşirken atığın minimize edilmesidir. Membranlar, atıksu ve içme suyu arıtımı, proses suyu geri kazanımı, yan ürün kazanımı gibi uygulama alanlarına sahiptir. Membran sisteminin modüler bir yapıya sahip olması, sürekli, kesikli ya da otomatik işletilebilmesi, kapladığı alanın az olması ve taşınabilir olması sebebiyle kovansiyonel sistemlere göre daha avantajlıdır.

Çizelge 2.1 Atıksuların altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları

Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6,5-10,0	6,0-10,0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ5) (mg/L)	-	400
Sülfat (SO4=)(mg/L)	1700	1700
Toplam sülfür (S) (mg/L)	2	
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)		40
Toplam fosfor (P) (mg/L)		10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (Toplam CN-) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0,2	0,2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Cl- (Klorür) (mg/L)	10000	-

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

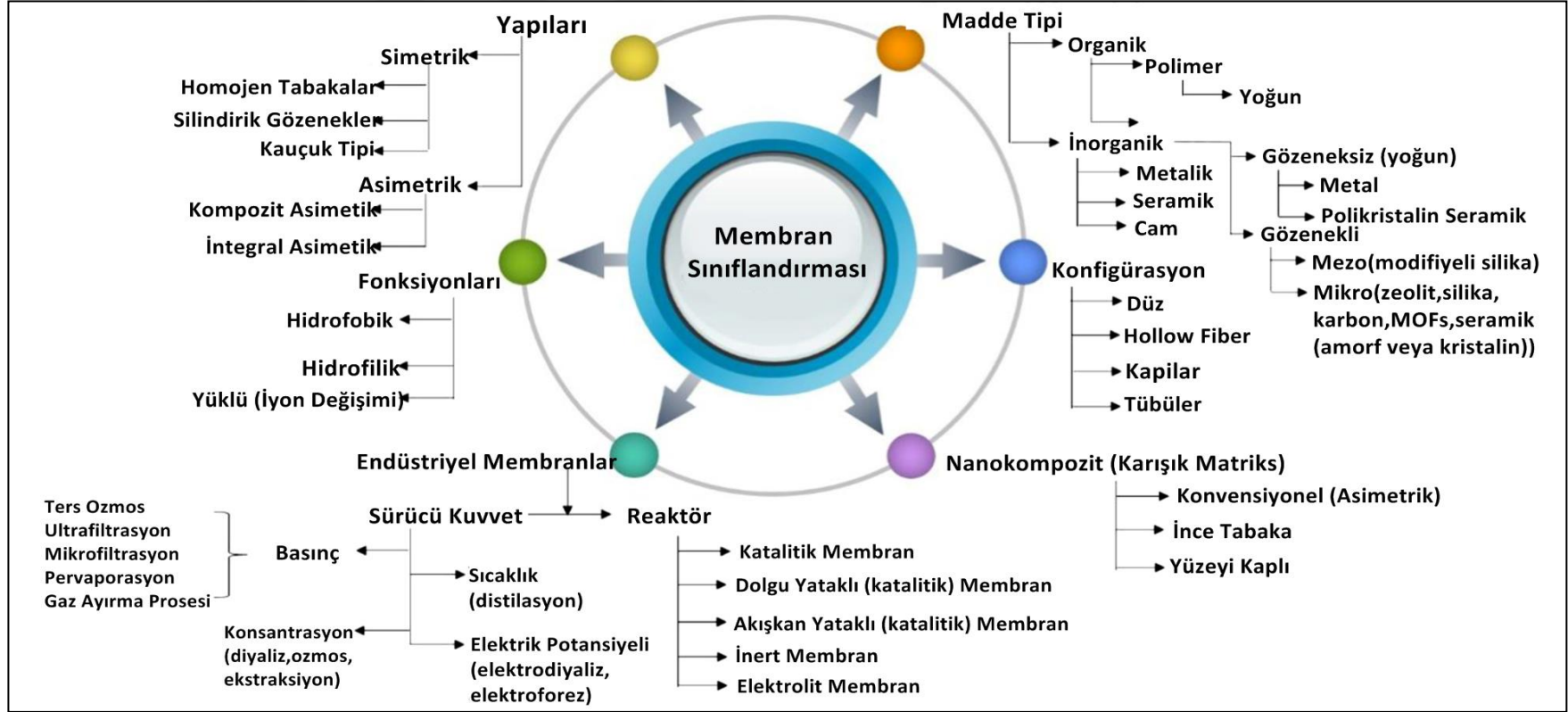
Çizelge 2.2 Atıksuların altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/l)	100	-
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	125	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	20	-
Nitrit Azotu (NO ₂ -N)	(mg/L)	5	-
Aktif Klor	(mg/L)	0,5	-
Toplam Krom	(mg/L)	1	-
Krom (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0,5	-
Alüminyum (Al)	(mg/L)	3	-
Florür (F ⁻)	(mg/L)	50	-
Çinko (Zn)	(mg/L)	3	-
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	-	0,2
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	2	-
pH	-	6-9	6-9

*Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği -Tablo 15.5:Sektör: Metal Sanayii (Elektrolitik Kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama)

2.5.1 Membranların Sınıflandırılması

Membranlar, gözenek çapları, yapıldıkların maddenin türü, yapısı, şekilleri, simetrileri, ayırdıkları maddeler ve sürücü kuvvetleri gibi birçok kategori altında sınıflandırmaya tabi tutulmuştur. Şekil 2.3'de membranların sınıflandırılmasına ait şema görülmektedir [39]. En yaygın olarak kullanılan sınıflandırma biçimi membranın gözenek çapına bağlı olan kirletici giderme özelliğine göredir. Bu sınıflandırmaya göre en yaygın olarak kullanılan membranlar ultrafiltrasyon (UF), ters osmoz (RO), mikrofiltrasyon (MF), elektrodializ (ED), nanofiltrasyon (NF) ve membran distilasyon (MD)'dir.



Şekil 2.3 Membranların sınıflandırması

2.5.2 Membran Proseslerin Verimliliğini Etkileyen Faktörler

Membranın verimliliğini ve dolayısıyla arıtma kalitesini etkileyen belli başlı parametreler mevcuttur. Bu parametreler membranın tipine göre değişebilmektedir. Genel olarak membran prosesi verimliliğine etki eden faktörler ön arıtım, membranın tıkanması, basınç, pH, akı ve sıcaklıktır.

2.5.2.1 Ön Arıtım

Genellikle sudaki partiküler maddenin fazla olduğu ve bunun sonucunda membranın çabuk tıkanacağı ya da sudaki bir maddenin geri kazanımı ya da kullanımı için membran proseslerinden önce koagülasyon, flokülasyon, sedimentasyon, adsorpsiyon ve biyolojik arıtım yöntemleri ön arıtım olarak kullanılabilir. Özellikle katı madde içeriği yüksek olan sıvıların direkt membran prosesine verilmesi membranın ömrünü kısaltacağından ve dolayısıyla maliyeti artıracığından bu tarz durumlarda koagülasyon ve flokülasyon ya da sedimentasyon yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.5.2.2 Membran Tıkanması

Membranın görevi olan ayırma işlemini gerçekleştirmesi, membran yüzeyinin bloke olmasına sebep olabilir. Membran proseslerinin en önemli sorunlarından birisi olan membran tıkanması, sıvıda bulunan kirleticilerin ya da iyonların membran yüzeyinde birikme yapması sonucu meydana gelir. Bu tıkanma membranın akısını düşürmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu denilen bu birikme durumu kek tabakası oluşumu, gözeneklerin tıkanması ve gözenek içinin kirlenmesi olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Membran yüzeyinde biriken maddeler basıncın etkisiyle kek tabakası oluşturur, kek tabakasının oluşumu sırasında tortuların membran yüzeyinde veya gözeneklerinde birikmesine gözenek tıkanması denir. Moleküller gözenek içinde birikirse gözenek çapının azalması sorunu gözlenebilir [40].

Membrandaki kek tabakasını ve kirlenmeyi önlemek için membranların düzenli olarak temizlenmesi gerekmektedir. Membranlar, sünger vb. madde ile silme, su ile yıkama, gaz püskürtme gibi fiziksel yöntemlerle temizlenebilirken, alkol, seyreltik asit ya da NaOH gibi maddelerle de kimyasal olarak temizlenebilirler [41].

Membranların ömrünün uzatılması ve kirlenmenin önlenmesi için ise yüksek çapraz akış hızı ile çalıştırma, düşük işletme basıncı ile çalıştırma ve antiskalant vb. kimyasallar kullanma gibi çeşitli yollar mevcuttur. Antiskalantlar, nanofiltrasyon ve ters osmoz öncesinde çökelek oluşumunu engellemek için kullanılmaktadır. Bu madde metaller ile kompleks oluşturur ve bu sayede anyonların çökmesini engeller ve membranların tıkanmasına engel olurlar [42].

2.5.2.3 Basınç

Membranlarda basınç, sürücü kuvveti olarak kullanılmaktadır. Çeşitli membranlar düşük basınç aralıklarında çalışabilirken, bazı membranlar ise yüksek işletme basıncına ihtiyaç duymaktadır. Sürücü kuvveti basınç olan membranlardan ters osmoz ve nanofiltrasyon yüksek basınç ihtiyacı duyarken, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon düşük basınçlarda çalışabilmektedir. Membran proseslerinde basıncı artırılıp azaltılması süzüntünün konsantrasyonunu ve geri kazanımı etkilemektedir. Basıncın artırılması membranın kirlenmesini artıracığından membran ömrünün kısılmasına yol açacaktır [41].

2.5.2.4 pH

Membranların çalışma aralıkları kullanılan maddenin türüne ve işletme koşullarına göre değişse de genellikle membranların büyük bir kısmı yüksek asidlik ve yüksek baziklik içeren ortamlarda çalışamazlar. Organik membranlar 4,5-8,0 pH aralığında çalışırken, inorganik membranlar 3,0-13,0 pH aralığında çalışır [41].

2.5.2.5 Akı

Birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarına akı denir. Ya da diğer bir ifadeyle birim membran yüzey alanından geçen sıvı debisidir. Birimi $m^3/m^2/sn$ ya da $L/m^2/sa$ 'dır. Denklem 2.4'deki Darcy Kanunu'na göre membrandaki akı, membrandaki basınç, akışkanın viskozitesi ve membranın hidrolik direncine bağlıdır. Basıncın artması, akıyı artırırken viskozitenin artması ve membran hidrolik direncinin artması akıyı azaltır. Membran temiz iken akıyı tek etkileyen faktör membranın yapısından kaynaklı hidrolik direnci iken, membranın kirli olması durumunda akıyı membran hidrolik

direncinin yanı sıra konsatrasyon polarizasyonu, gözeneklerde adsorpsiyon, kek tabakası oluşumu, gözeneklerin tıkanması ya da küçülmesi de olumsuz bir şekilde etkili olmaktadır [41].

$$J = \frac{\Delta P}{\mu * R_m} \quad (2.4)$$

Burada; J süzüntü akısını ($m^3/m^2/sn$ veya $l/m^2/sa$), ΔP membranın basıncını (Pa, kPa veya atm), R_m membranın hidrolik direncini (m^{-1}), μ akışkanın vizkositesini ($kg/m.s^2$ veya $N.s/m^2$ veya $Pa.s$) göstermektedir.

2.5.2.6 Sıcaklık

Su sıcaklığının artmasıyla beraber akışkanın viskozitesi azalır, azalan viskozite ile beraber membranın akısı artar. Sıcaklık basınç ilişkisi sebebiyle farklı mevsimlerde aynı sıcaklığı elde etmek için farklı basınçlar uygulanması gerekmektedir. Organik yapıya sahip membranlar için ideal sıcaklık $20\text{ }^\circ\text{C}$ - $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Organik membranlarda yüksek sıcaklık çeşitli yapısal bozunumlara yol açar. İnorganik membranlar ise yüksek sıcaklıklara karşı toleranslı bir yapıya sahiptir. Denklem 2.5'de de görüldüğü gibi sıcaklıktaki sıcaklık değerinde her $1\text{ }^\circ\text{C}$ artış membranın akısında %3'lük bir artışa neden olmaktadır [41].

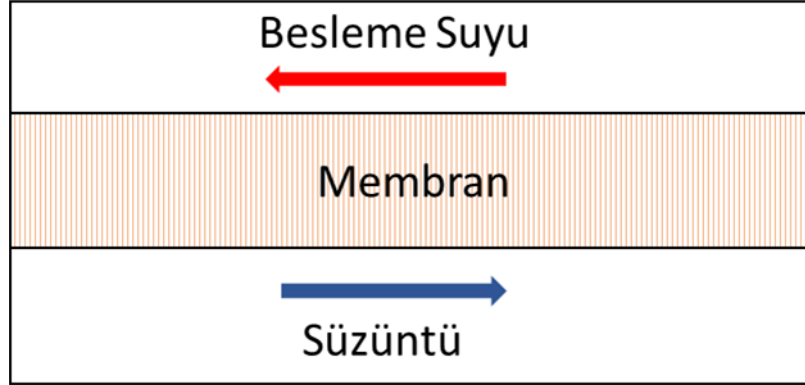
$$J_T = J_{20} * 1,025^{(T-20)} \quad (2.5)$$

Burada; J_T sıcaklığındaki akıyı ($m^3/m^2/sn$ veya $l/m^2/sa$), J_{20} $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki akıyı ($m^3/m^2/sn$ veya $l/m^2/sa$), T ise sıcaklığı ($^\circ\text{C}$) göstermektedir.

2.5.3 Membran Distilasyon (MD)

Diğer membran proseslere göre nispeten daha yeni olan bu sistem sıcaklık farkı sürücü kuvvetine sahip mikro gözenekli hidrofobik membranların kullanıldığı bir sistemdir. Membran distilasyonu suyun kaynama noktasından daha düşük sıcaklıklarda çalışır ve herhangi bir basınca ya da vakuma ihtiyaç duymadan suyun kendi buhar basıncıyla işletilmektedir. Bu farklar klasik distilasyon ile membran distilasyonu arasındaki temel farkları oluşturmaktadır. Besleme suyunun sıcak olduğu ve membranın hidrofobik özelliği sayesinde kütle transferi ile gözeneklerden geçen su buharı, soğuk tabaka ile

yoğunlaşarak damıtılmaktadır. Şekil 2.4'de membran distilasyon prosesinin temel şeması görülmektedir [43].



Şekil 2.4 Membran Distilasyon Prosesi

İlk olarak 3 Haziran 1963 yılında Bodell tarafından patenti alınmış ve o tarihten 4 sene sonra Findley tarafından ilk makale yayınlanmıştır. Findley yayınladığı makalede DCMD konfigürasyonunda membran materyali olarak sakız ağacı, alüminyum folyo ve naylon gibi birçok madde kullanmış ve hidrofobikliği sağlamak için ise teflon ve silikon kullanmıştır. 1967 yılında ise günümüz sistemine yakın olan ilk sistemin patenti Weyl tarafından alınmış ve kalınlığı 3175 μm , ortalama gözenek çapı 9 μm ve porozitesi %42 olan politetrafloroetilen (PTFE) membranı kullanılmıştır. Desalinasyon işleminin yapıldığı bu sistemde Weyl tarafından hidrofobik özelliğe sahip polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polivinil klorür (PVC) membranlarının kullanılması önerilmiştir [44]. Ters osmoz, nanofiltrasyon gibi proseslere karşı düşük maliyet ve enerji tasarrufu oluşturabilen membran distilasyonunun klasik arıtım yöntemlerine göre avantajları vardır. Bunlar;

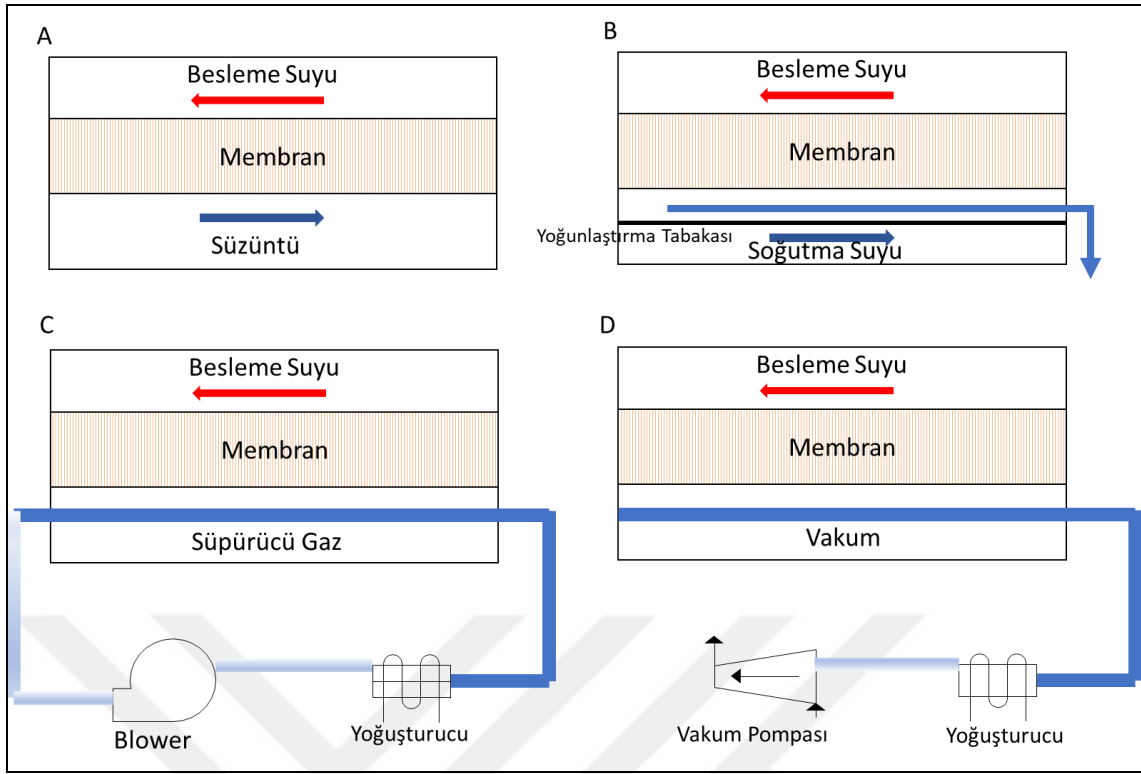
- Klasik distilasyon sistemine nazaran daha düşük sıcaklıkta çalışması
- Basınç sürücülü proseslere kıyasla daha düşük basınçlarda işletilebilmesi
- Yüksek arıtma verimi
- Makro moleküller, iyon, partikül ve uçucu olmayan maddeleri arıtabilmesi
- Membran ve proses çözültisi arasındaki indirgenmiş kimyasal bir etkileşim [41]
- Kirlenme ve tıkanma probleminin daha az görülmesi

- Diğer proseslerle birlikte kullanılabilmesi
- Az yer kaplaması
- Mobilitesi
- Atık ısı ve güneş enerjisi gibi ısı kaynaklarını kullanarak maliyetin düşürülmesi

Literatürde ve pratikte membran distilasyonu, desalinasyon, evsel atıksu arıtımı, ilaç, kimya, tekstil, süt ürünleri, metal ve benzeri endüstriyel atıksuların arıtılması gibi birçok kullanım alanı mevcuttur. Diğer proseslere karşı avantajlarının olmasının yanı sıra çeşitli dezavantajlara da sahiptir. Bunlar;

- Isı enerjisi ihtiyacı dolayısıyla enerji ihtiyacı yüksektir
- Akış oranı diğer membran proseslere kıyasla daha düşüktür
- Membran ıslanması problemi
- Membrandan su geçmesi ve membran kirlenmesi sonucu membran yapısı bozulabilir
- Buharlaştırma sıcaklığı düşük moleküllerin (alkol vb.) süzüntüye geçebilmesi
- Henüz gelişimini tamamlamaması ve araştırmaların devam etmesi

Literatürde temel olarak uygulanan Şekil 2.5'den de görülebileceği üzere 4 membran distilasyon konfigürasyonu vardır. Bu temel konfigürasyonlardan en yaygın olarak kullanılanı doğrudan temaslı membran distilasyonu(DCMD), hava boşluklu membran distilasyonu(AGMD), süpürücü gaz membran distilasyonu (SGMD) ve vakumlu membran distilasyon (VMD)'dur [43].



Şekil 2.5 Membran distilasyon konfigürasyonları A) DCMD B) AGMD C) SGMD D) VMD

Doğrudan Temaslı Membran Distilasyonu (DCMD): 4 temel membran distilasyon konfigürasyonundan birisi olan DCMD en yaygın olarak kullanılan membran distilasyon çeşididir. Sistemin yaygın olarak kullanılmasının ve diğer konfigürasyonlara göre avantajının sebebi, hollow fiber, kapiler, ve tabaka membranlar gibi çeşitli membranların bu konfigürasyonla beraber kullanılabilmesidir. Basit tasarımı ve yüksek akıya sahip olması bu sistemin avantajlarından iken, yüksek iletim kaybı bu sistemin temel sorunudur [45].

Hava Boşluklu Membran Distilasyonu (AGMD): Yapısı itibariyle DCMD'ye göre daha maliyetli olan bu sistemde kullanılan boşluk ve yoğunlaştırıcı yüzey sayesinde soğutucu sıvı doğrudan membran yüzeyine temas etmemektedir. Bu sayede DCMD'ye kıyasla iletimdeki ısı kaybı ve membran yüzeyindeki deforme daha az iken geçirimsizlik daha yüksektir. İç ısının geri kazanılması bu sistem için avantaj iken, kullanılan hava boşluğunun kütle transferinin sınırlaması bu sistemin temel dezavantajıdır. [45].

Süpürücü Gaz Membran Distilasyonu (SGMD): Modülün dış kısmında yoğunlaşan su buharının akış yönüne doğru uzaklaştırmak için süpürücü bir gazın kullanıldığı

sistemdir. AGMD'ye kıyasla ısı kaybı daha düşük, kütle transferi ise daha fazladır. Sistemin temel dezavantajı ise eklenen süpürücü gazın ekstra maliyet getirmesi ve yüksek hacimli çalışmalarda sistem dışı yoğunlaştırıcıya ihtiyaç duyulmasıdır [45].

Vakumlu Membran Distilasyonu (VMD): Vakumlu ya da vakum basınçlı membran distilasyonu olarak adlandırılan bu sistemde akıntı yönüne uygulanan düşük basınç ile yapılan vakum sayesinde yoğun bir şekilde buharlaşan moleküller membran modülünden uzaklaştırılır. Diğer sistemlere kıyasla yüksek akıya, yüksek kütle transferine ve ihmal edilebilir bir ısı kaybı avantajlarına sahip olan bu sistemin dezavantajları ise membran ıslanması riskinin daha yüksek olması, vakum basıncının soğutucu sıcaklığı tarafından sınırlandırılması, sınırlı ısı geri kazanımı ve vakum pompasından kaynaklı elektrik tüketimi gibi özelliklere sahip olmasıdır [45].

Bu 4 temel konfigürasyonun haricinde membran distilasyon konfigürasyonları ilgili çalışmalar devam etmektedir. Son zamanlarda geliştirilen çeşitli konfigürasyonlar mevcuttur. Bunlar süzüntü boşluklu membran distilasyonu (PGMD), termostatik süpürücü gaz membran distilasyonu (TSGMD), çok aşamalı ve çok efektif membran distilasyonu (MEMD), çok efektif vakumlu membran distilasyonu (V-MEMD), materyal boşluklu membran distilasyonu (MGMD), ve çok aşamalı hollow fiber membran distilasyonudur.

Süzüntü Boşluklu Membran Distilasyonu (PGMD): Hibrit bir sistem olan PGMD, AGMD ve DCMD'nin birleştirilmiş halidir. AGMD'de bulunan membran ve soğutucu tabaka arasındaki hava ile dolu olan boşluğun hava yerine süzüntü ile doldurulduğu bu sistemin avantajları AGMD'ye kıyasla daha iyi kütle transferi ve iç ısı geri kazanımına sahip olması iken dezavantajları boşluk içindeki sürücü kuvvetin azalması ve iletim esnasında oluşan yüksek ısı kaybıdır [45].

Çok Aşamalı ve Çok Efektif Membran Distilasyonu (MEMD): Bir diğer membran distilasyon konfigürasyonu olan çok aşamalı ve çok efektif membran distilasyonu (MEMD) 1990'ların sonlarında geliştirilmiş ve AGMD modülünün modifikasyonu olan desalinasyon için uygun bir sistemdir. Sistemde iç ısının geri kazanılması ve buharlaşan maddelerin yoğunlaşması için AGMD modülünde bulunan yoğunlaştırma tabakasının altına soğuk besleme suyu yerleştirilmiştir. Genellikle mikro gözenekli PTFE

membranlar kullanıldığı sistemde ön ısıtma yapılan besleme suyunun besleme kanalına girmeden önce daha da ısıtılır. Diğer sistemlere kıyasla daha düşük enerji tüketimine sahiptir. [43], [46].

Çok Etkatif Vakumlu Membran Distilasyonu (V-MEMD): Temel olarak MEMD sistemine benzeyen bu sistem, MEMD'nin vakumla geliştirilmiş halidir. Sistem bir ısıtıcı, çoklu yoğunlaşma ve buharlaşma aşamaları ve harici bir yoğunlaştırıcıdan oluşur. Hava boşluğundan bulunan fazla buharın ve havanın vakum ile giderildiği bu sistemde distilat oluşumu hem yoğunlaşma aşamalarında hem de yoğunlaştırıcının içerisinde gerçekleşir. İç ısı geri kazanımı sayesinde enerji tüketimi düşüktür [43], [46].

Termostatik Süpürücü Gazlı Membran Distilasyonu (TSGMD): AGMD ve SGMD modüllerinin birleştirilmiş hali olan bu sistem, AGMD'de bulunan membran ile yoğunlaştırma tabakası arasındaki boşluktan inert bir gazın su buharını süpürerek harici bir yoğunlaştırıcı da yoğunlaştığı bir sistemdir. Yoğunlaştırıcı tabakanın süpürücü gazın sıcaklığını düşürmesi sebebiyle süpürücü kuvvet ve atıksu giderim verimi artar. Araştırmalar süpürücü gazın ve harici yoğunlaştırma ünitesinin var olduğu bu sistemin aynı enerji tüketimiyle yoğunlaşma miktarını artırdığını gösteriyor [46].

Materyal Boşluklu Membran Distilasyonu (MGMD): AGMD'nin göstermiş olduğu düşük akı problemi sebebiyle geliştirilen bu sistemde, AGMD modülünde bulunan hava boşluğu hava yerine yalıtkan ya da iletken maddeler ile doldurulmuştur. Burada poliüretan, kum ve gözenek destek maddeleri gibi yalıtkan maddeler kullanılabilirken, metal ızgaralar gibi iletken maddelerde kullanılabilir. Çalışmalar kullanılan maddeler sayesinde akının %200-800 arasında arttığını gösteriyor [43], [46].

Çok Etkatif Hollow Fiber Membran Distilasyonu: Çok aşamalı AGMD hollow fiber modülünü içeren bu sistemde, PGMD'nin aksine besleme suyu modüle girmeden önce 90 °C'ye kadar ısıtılır. Daha sonra modül çıkışında harici bir soğutucu tarafından soğutulan besleme suyu tekrardan modüle verilerek buharların süzüntüye dönüşmesini sağlamak için yoğunlaştırıcı olarak kullanılır. Çok aşamalı tasarımı sayesinde çıkış suyu bir sonraki membranda besleme suyu olarak kullanılabilir bu da ısı geri kazanımını ve giderim verimini artırır [43].

Bu konfigürasyonların yanı sıra konsantre besleme suyunun harici bir kristalizatörde kristalize edilerek tuzlarının çöktürüldüğü membran distilasyon kristalizatörü (MD-C) ya da normal membran biyoreaktör sistemlerinde kullanılan düşük organik madde giderimine sahip olan UF-MF membranlarının yerine organik madde giderimi yüksek membran distilasyonun kullanıldığı membran distilasyon biyoreaktörü (MDBR) ya da FO'nun besleme suyundan temiz çıkış suyu eldesinde, MD'nin ise seyreltilmiş çıkış suyunu yeniden konsantre hale getirilmesinde kullanıldığı ileri osmoz membran distilasyonu (FO-MD) gibi MD bazlı hibrit geliştirmeler de mevcuttur [43].

2.5.3.1 Membran Distilasyonu Etkileyen Parametreler

Membran distilasyon proseslerindeki temel amaç gaz fazının karşıya geçmesi olduğu için kullanılan membranlar gözenekli ve hidrofobik olmak zorundadır. Bu durum besleme ile distilat üretimi arasında buhar boşluğu oluşmasına neden olur.

Membran Malzemeleri: Membran Distilasyon proseslerinde polimerik ve inorganik membranlar kullanılabilir. Polimerik membranlar sahip olduğu değişke özelliği ile inorganik membranlara göre daha çok tercih edilirler. Çeşitli tekniklerle oluşturulan hidrofobik gözenekli membranlarda kullanılacak malzeme fabrikasyon kolaylığı, paha durumu, ısıl iletkenliği, montaj kolaylığı vb. özellikler göz önünde bulundurularak seçilir. Membran distilasyon prosesinde kullanılan gözenekli ve hidrofobik membranların bu özelliklerinin yanı sıra termal stabilitesi ve besleme suyuna karşı gösterdiği dirençte önemlidir. Bu sebeple MD proseslerinde politetrafloroetilen (PTFE), polipropilen (PP) ve polivinilidin florür (PVDF) gibi düşük yüzey enerjisine sahip membranlar sıklıkla tercih edilir [47].

Membran Gözenek Boyutu ve Membran Porozitesi: Membran distilasyon prosesinde kullanılan membranların gözenek boyutları 10 nm ile 1 µm arasında değişmektedir. Gözenek boyutunun artması ile beraber akı artmaktadır ancak membranın islanabilirliği de artmaktadır. Bu yüzden membran distilasyon prosesinde kullanılacak membranın gözenek boyutu besleme suyuna göre seçilmelidir. Proseste kullanılan membranların gözeneklerinin hacminin, toplam hacme bölünmesiyle bulunan membran porozitesi transmembran akıları ile doğru orantılıdır. Membran porozitesi aynı zamanda iletimde oluşan ısı kaybını da etkilemektedir [48]–[50].

Membran Gözenek Kıvrımlılığı : Ortalama membran gözenek boyunun membran kalınlığına oranı ile bulunan ve akı ile ters orantılı olan bu faktör difüze moleküllerin izlediği yolu ifade eder [51].

Membran Kalınlığı ve Isıl İletim: Membran distilasyonda kullanılan membranın kalınlığı ile akı birbiriyle ters orantılı değişmektedir. Bu yüzden yüksek akı isteniyorsa membran kalınlığı olabildiğince az olmalıdır. Membran kalınlığının etkilediği bir diğer parametre ise iletim esnasında oluşan ısı kaybıdır. Membranın ısı iletkenliği ne kadar az ise beslemeden süzüntüye geçişteki ısı kaybı o kadar az gerçekleşir. Ayrıca membran ne kadar ince ise ısı kaybı o kadar yüksektir ve bu durum yüksek akıyla çelişen bir durumdur. Bu şartlar göz önünde bulundurulduğunda optimum akı ve ısı verimi için membran kalınlığı 30-60 µm arasında belirlenmiştir [52].

Homojenlik: Gözenek büyüklüğünün dengeli dağılımını anlatan bu özellik buhar geçiş mekanizması için önemlidir. Genellikle, gözenekleri homojen bir şekilde dağılmış membranlar homojen olmayanlara göre daha sık tercih edilmektedir [53].

Membran Modülü Tasarımı: Membran distilasyon prosesinde ekonomik ve mühendislik parametreleri göz önünde bulundurularak tasarlanır. MD ile yapılan çalışmalarda tabaka, spiral, tübüler, kapiler ve hollow fiber modüller sık sık kullanılmaktadır. Modül tasarımlarının birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları mevcuttur. İşletim koşulları ve ekonomik durumlar göz önünde bulundurularak seçilmelidir.

Sıvı Giriş Basıncı (LEP) ve Membran İslanması: Membran distilasyon prosesinde kullanılan hidrofobik membranlar yapısı gereği sıvı çözeltilerin membrandan geçmesini engellemek amaçlı direnç gösterirler. Sıvının membrandan geçebilmesi için uygulanmasın gereken minimum hidrostatik basınç LEP olarak adlandırılmaktadır. Membran distilasyon prosesi gerçekleşirken membranın ıslanma ihtimali bulunmaktadır. Membran gözeneginin ıslanması sonucunda gaz duvarların içindeki gaz boşluklarının kalınlığı azalır ve membranın gözenek yapısı ve materyal özellikleri bozulur. LEP diğer parametrelere göre değişebilmekte ve membranın ıslanmasını önlemektedir.

Besleme Suyu Konsantrasyonu, Sıcaklığı, Debisi ve Karıştırma Hızı: Besleme suyu konsantrasyonunun artması, besleme suyunun buhar basıncının azalmasına ve viskozitenin artmasına neden olur. Bu durum sürücü kuvvetinin azalmasına neden olduğu için süzöntü akısı azalır. Besleme suyu sıcaklığı, debisi ve karıştırma hızı akı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Ancak yüksek sıcaklık ve debi membranın yapısının bozulmasına yol açabilir ve membranın ıslanmasına neden olabilir [48], [49].

Süzöntü Sıcaklığı ve Debisi: Besleme suyu sıcaklığının sabit duruma geldiği andaki süzöntü sıcaklığının artması sonucu transmembran buhar basıncı farkındaki azalışa bağlı olarak MD akısı azalır. Süzöntü debisinin artması sıcaklık polarizasyonu etkisini azaltır [51], [54].



DENEYSEL YAKLAŞIM**3.1 Alüminyum Eloksal Kaplama Atıksu Özellikleri**

İstanbul Avrupa Yakası'nda bulunan alüminyum kaplama tesisinden ham atıksular temin edilmiştir.

Kaplama işlemleri sonucunda eloksal durulum banyosu (asidik) ve matlaştırma banyosu (bazik) atıksuları fabrikada dengeleme havuzuna alınmakta (karışık) ve daha sonra koagülant ve kimyasalların ilavesi ile artılmaktadır. Asidik atıksu, bazik atıksu ve karışık atıksu olmak üzere 3 adet farklı özellikte atıksu temin edilmiş ve bunlara ait özellikler Çizelge 3.1'de görülmektedir. Atıksuların karışımı sonrasında alüminyumun çökeldiği ve alüminyum konsantrasyonunun asidik ve bazik atıksu konsantrasyonunda daha düşük konsantrasyonda olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.1 Deneysel çalışmada kullanılan atıksu karakterizasyonu

ATIKSU	pH	KOİ mg/L	TOK mg/L	Sülfat mg/L	İletkenlik µS/cm	Alüminyum mg/L	Demir mg/L
Asidik	<1	120	28	38974	66300	1216	32,2
Bazik	13,2	1380	407,6	900	7800	1440	4,01
Karışık	6,91	322	81,3	17238	17110	625,5	10,35

3.2 Deneysel Çalışma Düzenegi

3.2.1 Jar Test Düzenegi

Laboratuvar ölçekli Jar Test düzeneginin kullanildiğı çalışmada 600 ve 800 mL'lik beherlere alınmış homojen karışmış numuneler ile çalışmalar yapılmıştır. Çöktürme işleminde pH ayarlaması için 6 N'lik NaOH ve 1 N'lik H₂SO₄ kullanılmış daha sonra CaCO₃, Ca(OH)₂ ve NaOH kullanılarak sülfat (SO₄) çöktürme için uygun pH aralıkları belirlenmiştir. Laboratuvar ölçekli Jar Test düzenegine ait görüntüler Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1 Laboratuvar ölçekli jar testi düzenegi

3.2.2 İmhoff Hunisi ile Çamur Çöktürme Düzenegi

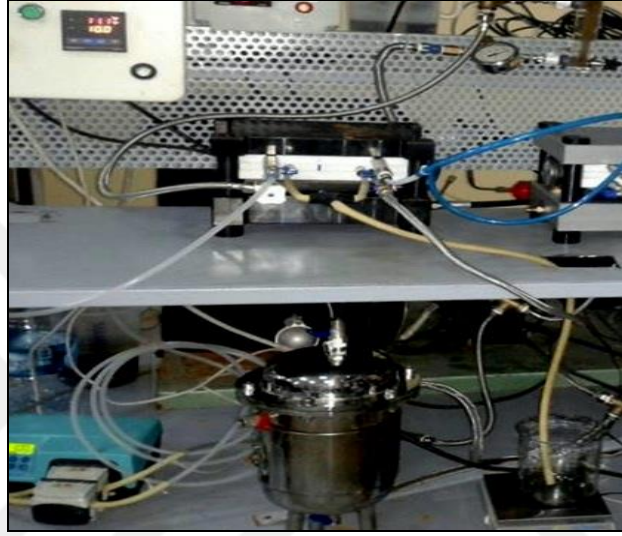
Çalışmada 1'er litrelik 2 adet imhoff hunisi kullanılmıştır. İmhoff hunileri Ca(OH)₂ ve NaOH eklenmiş atıksudaki çöken çamur hacmi miktarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. İmhoff hunilerine ait görüntüler Şekil 3.2'de görülmektedir.



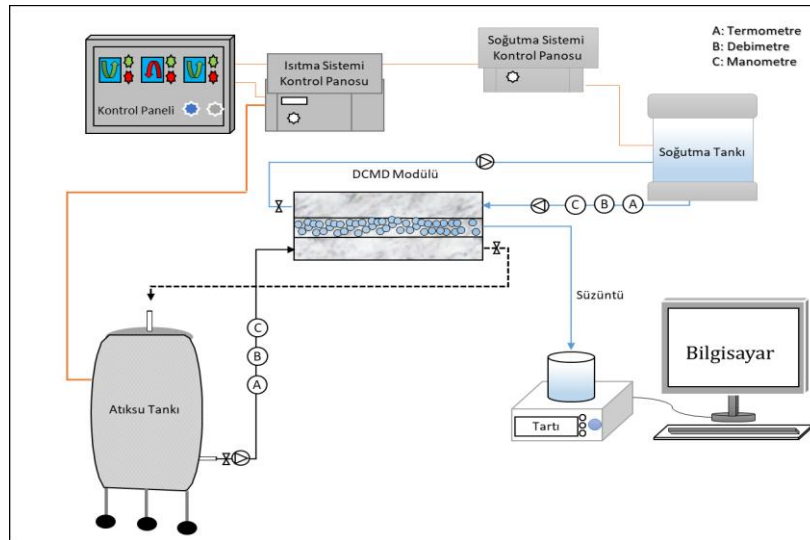
Şekil 3.2 İmhoff hunileri ile çamur çöktürme düzenegi

3.2.3 Membran Distilasyon Deney Düzenegi

Çalışmada laboratuvar ölçekli modifiye edilmiş doğrudan temaslı membran distilasyon düzeneği kullanılmıştır. Membran distilasyon düzeneğinde soğuk su sıcaklığı 10°C'de sabit tutulmuş, atıksu ise 50-60-70-80 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Çalışmada ΔT sırasıyla 40, 50, 60 ve 70 °C olmuştur. Laboratuvar ölçekli modifiye edilmiş doğrudan temaslı membran distilasyonu düzeneğine ait şematik diyagram ve görünüm Şekil 3.3'de görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 3.3 Laboratuvar ölçekli modifiye edilmiş DCMD düzeneğinin a) Görünümü b) Şematik diyagramı

3.3 Denejde Kullanılan Kimyasallar ve Membranlar

MD sisteminde Membrane Solutions firmasından temin edilen 0,45 ve 0,22 µm gözenek çapına sahip PVDF ve PTFE hidrofobik membranları kullanılmıştır. Denejde kullanılan membranlar ve bunlara ait özellikler Çizelge 3.2’de görölmektedir.

Çizelge 3.2 Membran Distilasyon deneyinde kullanılan membranlar ve özellikleri

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

Çalışmada, pH düzenlemesi için 6 N NaOH ve 1 N H₂SO₄ kullanılmıştır. Sülfatın kimyasal olarak çöktürülmesi işlemi için Merck Chemical firmasından temin edilen CaCO₃, Ca(OH)₂ ve NaOH kimyasalları kullanılmıştır.

3.4 Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışmada ham ve süzöntü suyu numunelerde pH, sıcaklık, KOİ, sülfat, TOK, alüminyum ve demir analizleri yapılmıştır. Çalışmada analiz edilen parametreler, analiz yöntemleri ve enstrümanlar Çizelge 3.3’de görölmektedir.

Çizelge 3.3 Analiz edilen parametreler, analiz yöntemleri ve kullanılan enstrümanlar

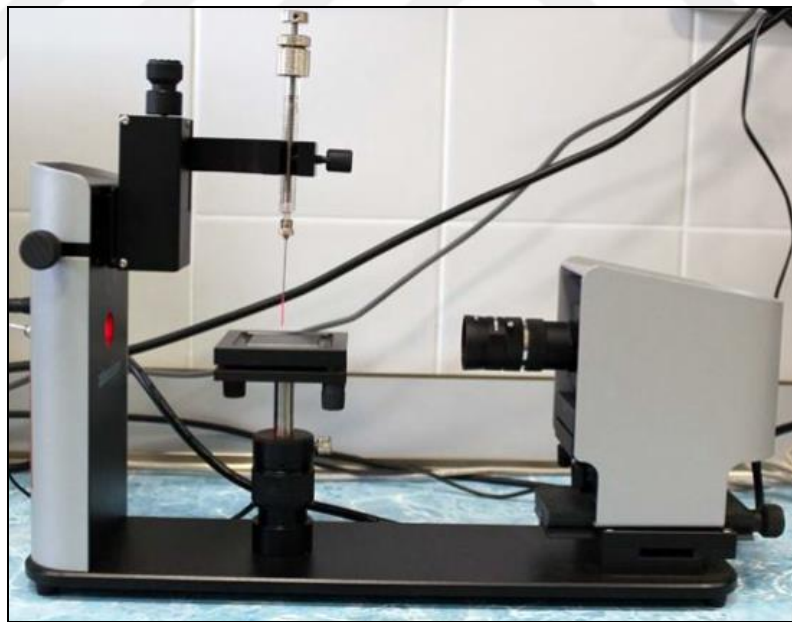
Parametre	Yöntem	Ekipman/Cihaz/Enstrüman
İletkenlik	Standart Metodlar, 2005	İletkenlik elektrodu
pH	Standart Metodlar, 2005	pH elektrodu
Sıcaklık	Standart Metodlar, 2005	Sıcaklık elektrodu
KOİ	Standart Metodlar, 2005	Kapalı reflux seti+ UV Spektrofotometresi
Sülfat	Standart Metodlar, 2005	UV Spektrofotometresi
TOK	Standart Metodlar, 2005	TOK ölçüm cihazı
Alüminyum	Standart Metodlar, 2017	ICP-OES
Demir	Standart Metodlar, 2017	ICP-OES

Deneysel çalışmada temiz ve kirli membranların yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi; mikroyapı ve yapı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi; hidrofobik ve hidrofilik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

3.4.1 Membran Karakterizasyonu İçin Yapılan Analizler

3.4.1.1 Temas Açısı Analizi

Bir katı yüzeyin temas eden sıvı ile arasında oluşan açı olarak tanımlanan temas açısı, bir sıvının katıyı istabilirliğinin ölçüsü olarak da tanımlanabilmektedir. Membranda temas açısı arıtım sonrasındaki kirli membranların ve arıtım öncesindeki temiz membranların hidrofobik ve hidrofilik özelliğini belirlemek için kullanılmaktadır. Temas açısı ölçümlerinde Attension Theta Lite Temas Açısı Ölçüm cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.4). Temas açısı analizinde membran yüzeyine çift distile saf su damlatılmıştır. Ölçüm yüzeyinin düz olması için tablaya yapıştırılan parçalar her bir membranın 5 farklı noktasından 1 cm² şeklinde kesilmiştir. Cihazın her açılışında kullanılmadan önce kalibrasyonu yapılmıştır. Her ölçümde 5 µg/L damla hacmi sarf edilmiştir ve damlatılma işleminin başlaması ile 10 saniye boyunca damlacığın açısı kayda alınmıştır. Sonuçlar kayıt altına alınan 10 saniyelik süreçteki tüm temas açılarının ortalaması alınarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4 Attension Theta Lite Temas Açısı Ölçüm cihazı

3.4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

Bir yüzeydeki seçilen bir alanın elektronlar ile taranması prensibiyle çalışan SEM membran çalışmalarında temiz ve kirli membranların arasındaki mikroyapıları, gözenek

boyutları ve partiküllerin morfolojisi hakkındaki ilişkilerin tespitinde yardımcı olmaktadır. SEM analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss EVO® LS 10 ile gerçekleştirilmiştir. Her bir analiz için 1 cm² alana sahip numuneler kullanılmış olup, her bir alan 1000 ve 10000 kat büyütülerek membranların yüzeyleri incelenmiştir.

3.4.1.3 ATR FTIR Spektroskopisi

ATR FTIR yani Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Transform Infrared spektroskopisi ile arıtmadan önceki temiz ve arıtmadan sonraki kirli membranların özel kimyasal fonksiyonel grupları tespit edilmiştir. Bu analiz sayesinde temiz ve kirli membranların yapılarındaki mikro değişimler belirlenmiştir.

ATR-FTIR analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spektrofotometresi ile yapılmıştır. ATR hücreesindeki elmas üzerine konularak 2 cm⁻¹ çözünürlükte ve 4000-650 cm⁻¹ bölgesinden alınan spektrumlar ile analiz edilen membranlar üzerindeki pik değerlerine karşılık gelen spesifik bağlar tespit edilerek temiz ve kirli membranların spektrumları arasındaki değişimleri gözlenmiştir.

3.4.2 Su Parametrelerinin Karakterizasyonu İçin Yapılan Analizler

3.4.2.1 TOK ve KOİ Analizi

Toplam organik karbon (TOK) analizleri Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 5310 B yöntemine göre yapılmıştır. Analizler İSKİ Ambarlı Atıksu Arıtma Tesis'i'nin Atıksu Laboratuvarı'nda bulunan Sievers marka 5310C TOK analiz cihazı ile yapılmıştır. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizleri Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 5220 D yöntemine göre yapılmıştır. Numuneler 100 mL'lik kahverengi şişelere konularak +4°C'de buzdolabında saklanmıştır.

3.4.2.2 pH, İletkenlik ve Sıcaklık Analizleri

pH, iletkenlik, sıcaklık analizleri sırasıyla Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 4500 H, SM 2519 ve SM 2550 yöntemine göre yapılmıştır. pH, iletkenlik ve sıcaklık

analizleri Thermo Scientific marka Orion 5-Star Plus multiparametre cihazıyla yapılmıştır.

3.4.2.3 Sülfat Analizi

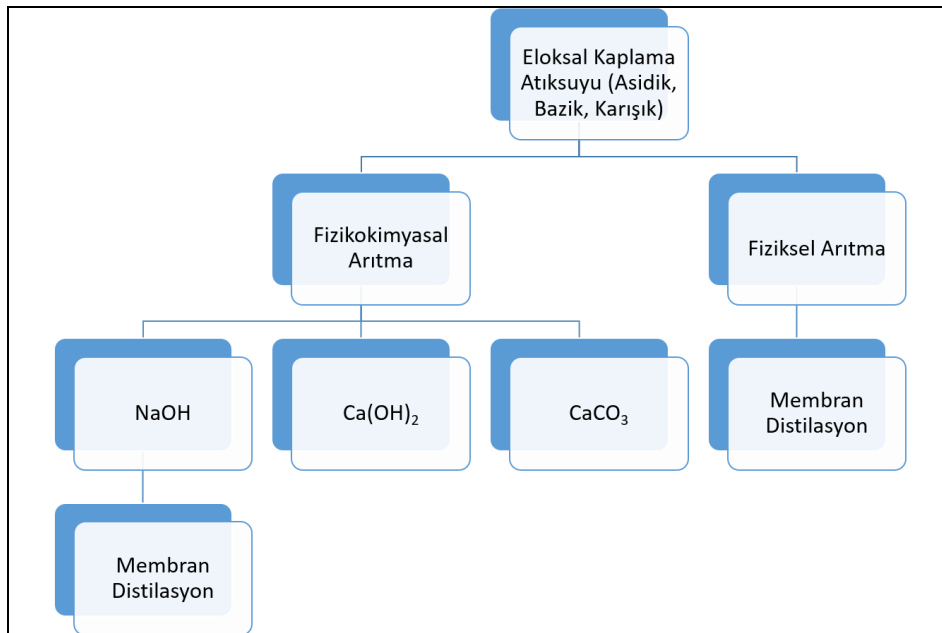
Sülfat analizleri Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 4500 E yöntemine göre yapılmıştır. Sülfat analizleri Shimadzu marka UV-VIS 1800 spektrofotometre cihazıyla yapılmıştır.

3.4.2.4 Alüminyum ve Demir Analizleri

Alüminyum ve demir analizleri Standart Metotlarda (2017) tanımlanan SM 3120 B yöntemine göre yapılmıştır. Analizler İSKİ Ambarlı Atıksu Arıtma Tesisi'nin Atıksu Laboratuvarı'nda bulunan ICP-OES analiz cihazı ile yapılmıştır.

3.5 Deneysel Çalışma Metodolojisi

Çalışmada CaCO_3 , Ca(OH)_2 ve NaOH ve NaOH + membran distilasyonu ve membran distilasyon düzeneğinde $0,22 \mu\text{m}$ ile $0,45 \mu\text{m}$ gözenek çapına sahip PVDF ve PTFE hidrofobik membranlar kullanılmıştır. Deneysel çalışma sistematığı Şekil 3.5'de görülmektedir.



Şekil 3.5 Deneysel Çalışma Metodolojisi

Eloksal kaplama atıksuları yüksek konsantrasyonlarda sülfat ve alüminyum içermektedir. Hem sülfat ve hemde alüminyumun membran öncesinde kısmi olarak sudan uzaklaştırılması ile membrana ulaşacak kirletici yükünün azaltılması amacıyla öncelikli olarak pH ayarlaması yapılmıştır. pH ayarlaması sonrasında kalan özellikle sülfat konsantrasyonu çok yüksektir. Basınç sürücülü nanofiltrasyon veya ters osmoz membranı ile bu kirleticinin giderimi için aşırı miktarda antiskalanat kullanılması gerekmektedir. Bu sebeple, basınç sürücülü membranlar yerine antiskalanat kullanılması gerekmeyen ve sıcaklık farkı ile işletilen membran distilasyonu prosesi tercih edilmiştir. Bu proseste membranın iki tarafı arasındaki sıcaklık farkı ile buharlaşma olmaktadır. Özellikle sıcak su akımının olduğu kısımda su sıcaklığı kaynama sıcaklığından daha düşüktür. Böylece, membran distilasyonu prosesi klasik buharlaştırma yöntemlerine göre de daha avantajlı bir proses olarak görülebilir.

DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Bu çalışma kapsamında eloksal kaplama atıksularında yüksek konsantrasyondaki sülfatın giderimi amacıyla kimyasal çöktürme ve MD prosesleri kullanılmıştır. Sülfürik asit ile hazırlanan eloksal duruluma banyosundan temin edilen numuneler asidik özelliğe ve yüksek sülfat konsantrasyonuna sahip iken matlaştırma durulama banyosundan gelen atıksuların sülfat konsantrasyonu düşük ve pH değeri 13 civarındadır. Bu sular karıştırılarak hem nötralizasyon işlemi sağlanmakta ve hemde çöktürme işlemine katkı sunulmaktadır.

Eloksal banyosunda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Matlaştırma banyosunda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

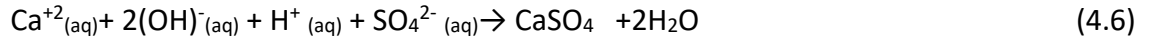


Bu çalışma eloksal durulama banyosundan temin edilen sular NaOH, CaCO₃ ve Ca(OH)₂ kimyasalları kullanılarak hem nötralize edilmiş ve hemde sülfat çökelmesi gerçekleştirilmiştir. Duru su fazı toplanarak MD prosesi ile ayrıca arıtılmıştır. Eloksal baynosu ile matlaştırma banyosu atıksularının karışımı olan atıksuyun pH değeri 7 civarında olması sebebiyle ilave kimyasal çöktürme işlemi yapılmaksızın doğrudan MD ile arıtımı gerçekleştirilmiştir.

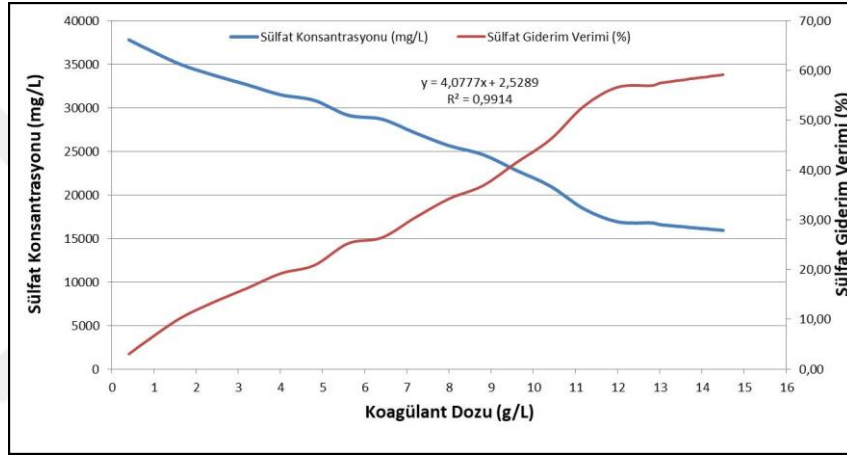
4.1 Kimyasal Çöktürme

4.1.1 Ca(OH)₂ ile Çöktürme

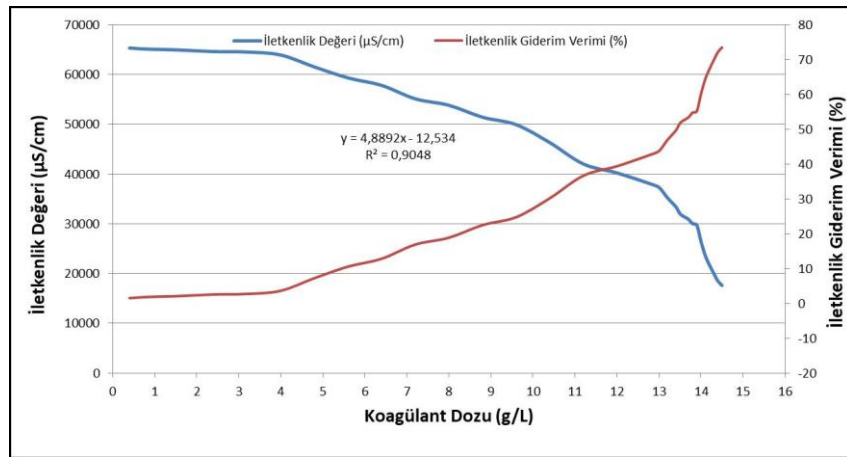
Eloksal durulama banyosu atıksuyuna (asidik atıksu) Ca(OH)₂ kimyasalı eklenmesi sonucu gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Ca(OH)₂ ile yapılan çöktürme işlemine ait veriler Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Ca(OH)₂ kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki sülfat konsantrasyonu ve sülfat giderim verimi



Şekil 4.2 Ca(OH)₂ kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki iletkenlik değerleri ve iletkenlik giderim verimi

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere koagülant ilavesinin artması ile sülfat giderme verimi de artmıştır. Şekil 4.2’de de koagülant ilavesi iletkenliğinde azaldığı belirlenmiştir.

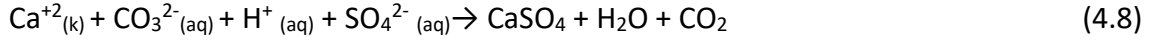
Çizelge 4.1 Ca(OH)₂ kullanılarak yapılan çöktürme işlemine bağlı pH verileri

Kimyasal Miktarı (g/L)	Zaman / pH						
	0 dk	30 dk	60 dk	90 dk	120 dk	240 dk	24 sa
0,4	0,96	0,97	1,01	1,08	1,13	1,19	1,22
0,8	1,03	1,05	1,05	1,11	1,18	1,26	1,32
1,6	1,03	1,06	1,08	1,13	1,18	1,29	1,40
2,4	1,04	1,08	1,09	1,17	1,24	1,31	1,50
3,2	1,05	1,11	1,11	1,18	1,27	1,38	1,52
4	1,09	1,12	1,13	1,21	1,29	1,41	1,61
4,8	1,14	1,18	1,19	1,26	1,34	1,41	1,63
5,6	1,20	1,22	1,25	1,32	1,35	1,44	1,65
6,4	1,22	1,24	1,26	1,38	1,39	1,49	1,71
7,2	1,26	1,28	1,29	1,41	1,44	1,49	1,77
8	1,34	1,39	1,49	1,60	1,62	1,63	1,81
8,8	1,38	1,44	1,50	1,66	1,72	1,76	1,88
9,6	1,40	1,49	1,52	1,67	1,72	1,77	1,96
10,4	1,46	1,61	1,66	1,81	1,84	1,86	2,04
11,2	1,52	1,62	1,67	1,84	1,88	1,92	2,06
12	1,62	1,66	1,72	1,88	1,91	1,97	2,11
12,8	1,93	1,97	2,03	2,15	2,22	2,27	2,31
13	3,46	3,48	3,54	3,62	3,64	3,68	3,75
13,2	3,52	3,59	3,61	3,68	3,71	3,76	3,81
13,4	3,54	3,61	3,66	3,74	3,78	3,82	3,88
13,5	3,57	3,62	3,67	3,76	3,79	3,82	3,91
13,6	3,61	3,64	3,67	3,79	3,80	3,86	3,94
13,7	3,68	3,72	3,75	3,84	3,88	3,89	3,96
13,8	3,69	3,74	3,81	3,88	3,89	3,95	4,06
13,9	3,71	3,78	3,82	3,91	3,92	3,96	4,10
14	3,71	3,79	3,84	3,93	3,94	4	4,16
14,1	3,74	3,83	3,84	3,97	4,02	4,08	4,18
14,2	3,82	3,86	3,86	3,97	4,04	4,09	4,22
14,3	3,84	3,91	3,92	4,01	4,05	4,11	4,24
14,4	3,84	3,99	4,08	4,20	4,26	4,34	6,97
14,5	4,17	4,31	4,41	4,58	4,31	4,36	7,12

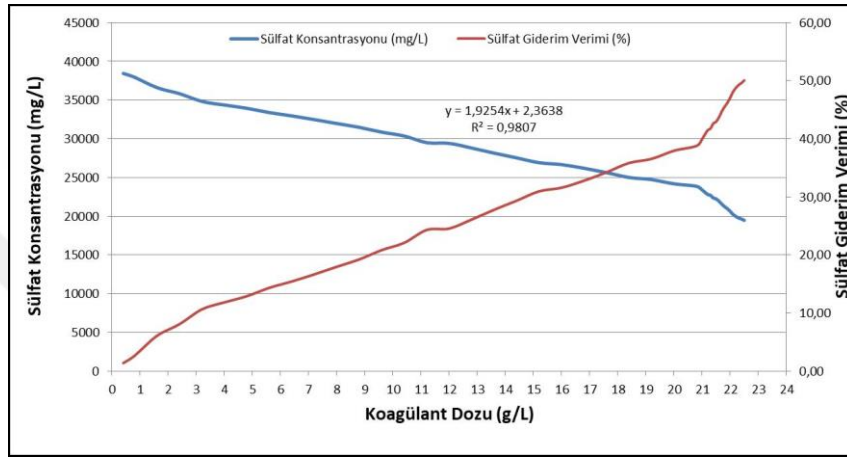
Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere artan koagülant dozu ile pH değerinde de artış görülmektedir. Temas süresinde pH üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

4.1.2 CaCO₃ ile Çöktürme

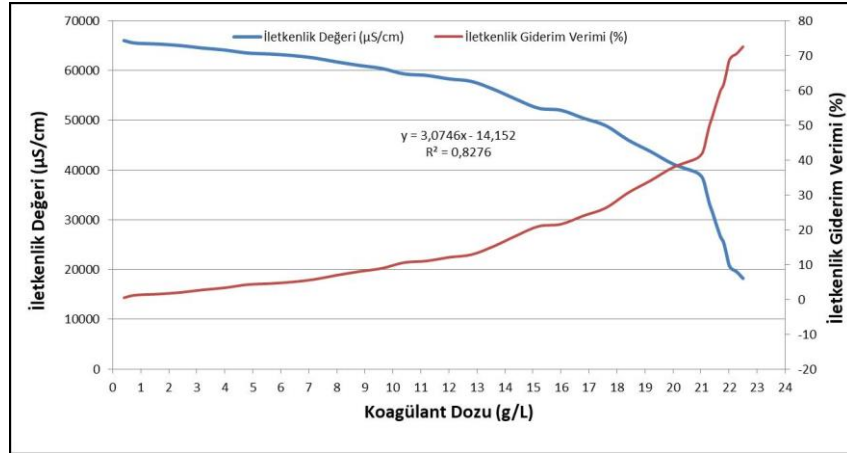
Eloksal durulama banyosu atıksuyuna (asidik atıksu) CaCO₃ kimyasalı eklenmesi sonucu gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



CaCO₃ ile yapılan çöktürme işlemine ait veriler Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.3 CaCO₃ kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki sülfat konsantrasyonu ve sülfat giderim verimi



Şekil 4.4 CaCO₃ kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki iletkenlik değerleri ve iletkenlik giderim verimi

Şekil 4.3’de görüldüğü üzere koagülant ilavesinin artması ile sülfat giderme verimi de artmıştır. Şekil 4.4’de de koagülant ilavesi iletkenliğinde azaldığı belirlenmiştir.

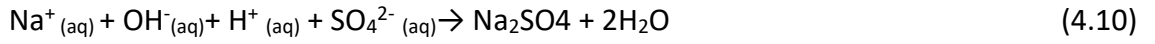
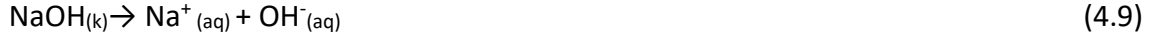
Çizelge 4.2 CaCO₃ kullanılarak yapılan çöktürme işlemine bağlı pH verileri

Kimyasal Miktarı (g/L)	Zaman / pH						
	0 dk	30 dk	60 dk	90 dk	120 dk	240 dk	24 sa
0,8	1,25	1,24	1,24	1,22	1,22	1,19	1,14
1,6	1,33	1,33	1,32	1,33	1,31	1,22	1,17
2,4	1,37	1,35	1,34	1,34	1,32	1,30	1,24
3,2	1,42	1,41	1,41	1,38	1,37	1,36	1,28
4,0	1,49	1,47	1,45	1,44	1,44	1,43	1,38
4,8	1,54	1,54	1,54	1,55	1,54	1,53	1,41
5,6	1,56	1,54	1,55	1,54	1,54	1,54	1,41
6,4	1,62	1,62	1,61	1,61	1,60	1,61	1,53
7,2	1,66	1,64	1,64	1,65	1,64	1,63	1,54
8,0	1,74	1,72	1,73	1,73	1,72	1,64	1,60
8,8	1,78	1,78	1,78	1,76	1,76	1,70	1,67
9,6	1,80	1,79	1,79	1,77	1,77	1,74	1,72
10,4	1,86	1,86	1,86	1,84	1,84	1,75	1,72
11,2	1,94	1,92	1,92	1,92	1,92	1,79	1,77
12,0	2,12	2,11	2,12	2,11	2,11	2,09	2,02
12,8	2,23	2,23	2,23	2,22	2,22	2,18	2,09
13,6	2,42	2,42	2,41	2,41	2,41	2,41	2,39
14,4	2,64	2,63	2,63	2,64	2,63	2,62	2,58
15,2	2,72	2,72	2,72	2,71	2,72	2,72	2,64
16,0	2,82	2,80	2,81	2,80	2,80	2,79	2,78
16,8	2,89	2,89	2,89	2,89	2,89	2,89	2,81
17,6	2,94	2,94	2,93	2,93	2,92	2,90	2,81
18,4	3,01	3,01	2,99	2,99	3	2,98	2,91
19,2	3,11	3,09	3,10	3,10	3,09	3,09	3,05
20,0	3,18	3,18	3,17	3,17	3,16	3,12	3,06
20,8	3,27	3,26	3,27	3,26	3,26	3,21	3,19
21,0	3,32	3,32	3,32	3,31	3,32	3,22	3,19
21,1	3,36	3,36	3,35	3,34	3,34	3,28	3,27
21,2	3,41	3,41	3,40	3,40	3,40	3,37	3,31
21,3	3,44	3,44	3,44	3,44	3,42	3,38	3,34
21,4	3,50	3,49	3,50	3,49	3,48	3,38	3,36
21,5	3,56	3,56	3,56	3,56	3,55	3,54	3,40
21,6	3,64	3,63	3,63	3,62	3,62	3,54	3,42
21,7	3,71	3,71	3,71	3,71	3,71	3,69	3,45
21,8	3,75	3,74	3,74	3,74	3,73	3,71	3,66
21,9	3,80	3,79	3,79	3,78	3,78	3,75	3,68
22,0	6,96	6,97	6,97	6,98	6,97	6,92	6,74
22,1	7,04	7,04	7,04	7,04	7,04	7	6,90
22,2	7,12	7,10	7,10	7,11	7,11	7,03	6,92
22,3	7,15	7,15	7,15	7,14	7,14	7,08	6,95
22,4	7,22	7,20	7,20	7,20	7,21	7,17	7,01
22,5	7,25	7,25	7,24	7,24	7,23	7,18	7,04

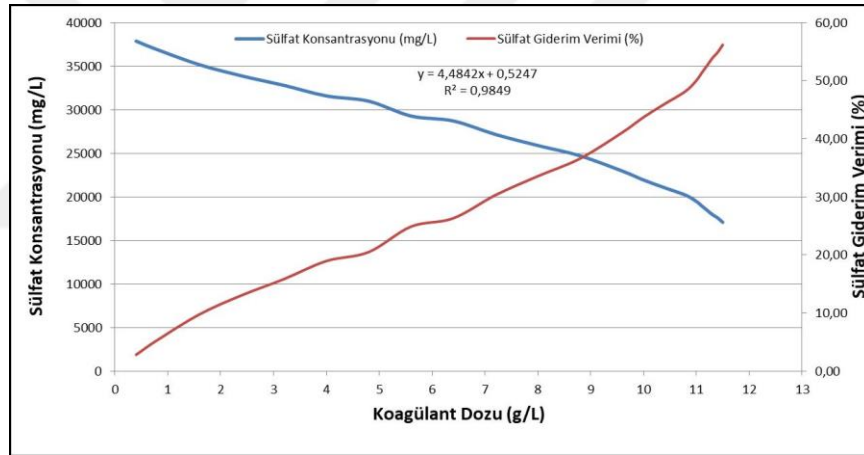
Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere artan koagülant dozu ile pH değerinde de artış görülmektedir. Temas süresinde pH üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

4.1.3 NaOH ile Çöktürme

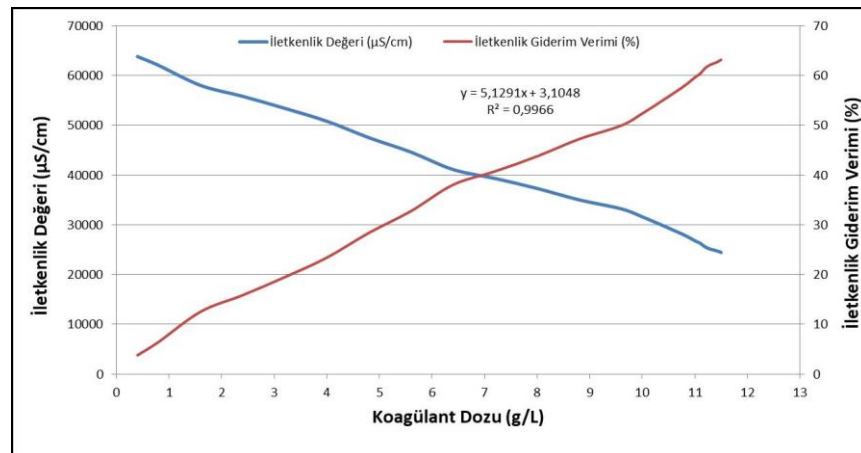
Eloksal durulama banyosu atıksuyuna (asidik atıksu) NaOH kimyasalı eklenmesi sonucu gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



NaOH ile yapılan çöktürme işlemine ait veriler Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Çizelge 4.3’de verilmiştir. Şekil 4.5’de görüleceği üzere koagülant ilavesinin artması ile sülfat giderme verimi de artmıştır. Şekil 4.6’da da koagülant ilavesi iletkenliğinde azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.5 NaOH kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki sülfat konsantrasyonu ve sülfat giderim verimi



Şekil 4.6 NaOH kullanılarak yapılan çöktürme işleminden sonraki iletkenlik değerleri ve iletkenlik giderim verimi

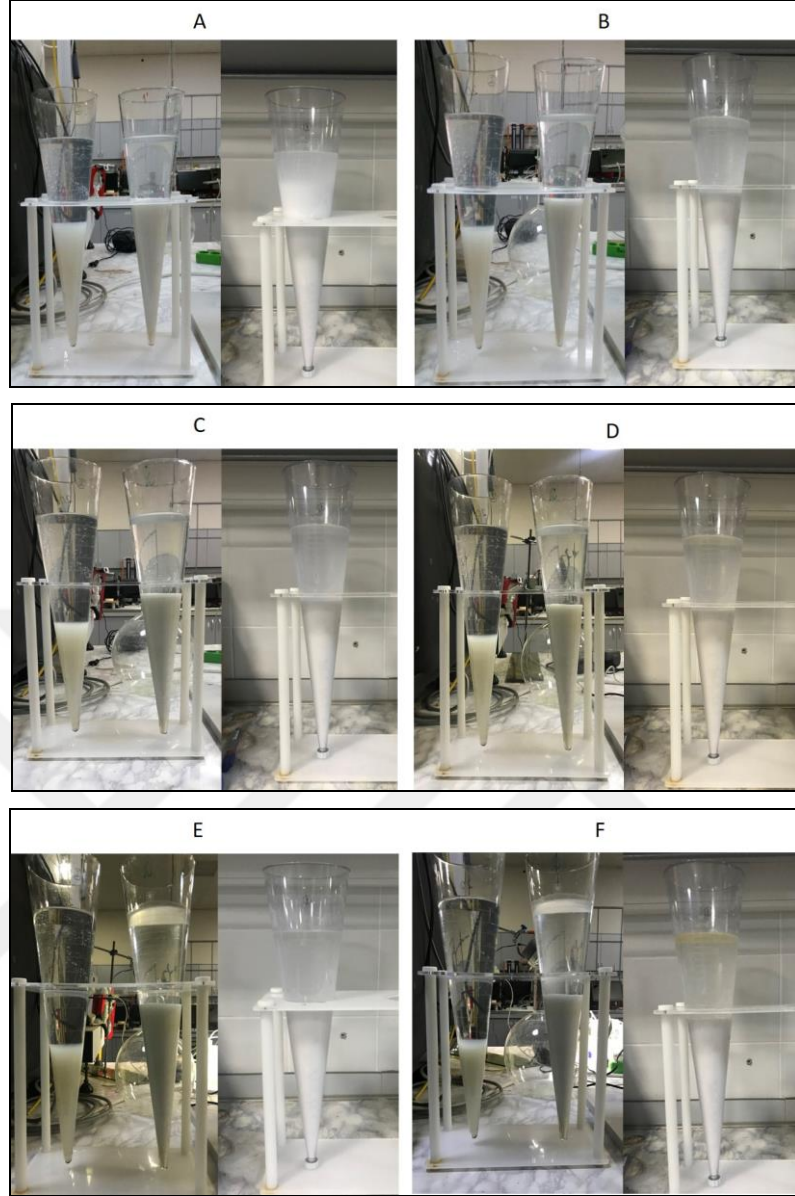
Çizelge 4.3 NaOH kullanılarak yapılan çöktürme işlemine bağlı pH verileri

Kimyasal Miktarı (g/L)	Zaman / pH						
	0 dk	30 dk	60 dk	90 dk	120 dk	240 dk	24 sa
0,4	1,11	1,14	1,15	1,18	1,18	1,19	1,22
0,8	1,18	1,25	1,25	1,26	1,28	1,31	1,36
1,6	1,24	1,26	1,26	1,26	1,28	1,32	1,38
2,4	1,32	1,32	1,33	1,33	1,34	1,36	1,40
3,2	1,41	1,41	1,41	1,43	1,45	1,48	1,50
4	1,52	1,52	1,53	1,54	1,53	1,54	1,58
4,8	1,64	1,68	1,69	1,69	1,69	1,71	1,73
5,6	1,73	1,76	1,75	1,76	1,76	1,79	1,83
6,4	1,82	1,84	1,86	1,88	1,89	1,89	1,94
7,2	1,96	1,98	1,99	1,99	2,01	2,04	2,10
8	2,11	2,18	2,19	2,19	2,20	2,22	2,30
8,8	2,88	2,98	3,02	3,02	3,04	3,11	3,18
9,6	3,99	4,14	4,15	4,16	4,17	4,17	4,21
10	4,19	4,20	4,21	4,21	4,23	4,27	4,33
10,4	4,29	4,34	4,34	4,36	4,36	4,38	4,42
10,8	4,50	4,56	4,61	4,63	4,64	4,69	4,81
11	5,63	5,81	5,81	5,83	5,86	5,92	5,99
11,1	6,06	6,32	6,35	6,35	6,35	6,35	6,45
11,2	6,86	7,02	7,08	7,07	7,08	7,09	7,17
11,3	6,93	7,14	7,18	7,18	7,18	7,17	7,27
11,4	7,13	7,42	7,52	7,52	7,56	7,72	7,84
11,5	7,42	7,92	7,96	7,99	7,99	8,03	8,05

Çizelge 4.3’de görüldüğü üzere artan koagülant dozu ile pH değerinde de artış görülmektedir. Temas süresinde pH üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

4.1.4 İmhof hunileri ile çamur çöktürme çalışması

Kimyasallar kullanılarak çöktürme işlemi gerçekleştirildiğinde en önemli noktalardan biri de düşük çamur hacminin elde edilebilmesidir. Bu amaçla imhof hunileri kullanılarak çamur hacimleri incelenmiştir. pH’ın 7 civarında olduğu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH ve CaCO_3 miktarı sırasıyla 14,4 g, 11,2 g ve 22,4 g olarak jar testi sonuçlarında tespit edilmiştir. Çamur hacmi deneylerine ait görüntüler Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 NaOH (sol), Ca(OH)_2 (orta) ve CaCO_3 (sağ) çamur hacmi testi A) 30 dakika B) 60 dakika C) 90 dakika D) 120 dakika E) 240 dakika F) 24 saat

Eklenen koagülant miktarı, asidik atıksuyu nötrale etmek için gerekli olan miktara göre belirlenmiştir. Asidik atıksuyu nötrale etmek için gerekli Ca(OH)_2 ve NaOH miktarı sırasıyla 14,4 g ve 11,2 g olarak jar test sonuçlarıyla belirlenmiştir. 1 L hacme sahip Imhoff hunilerinde 30 dakika, 60 dakika, 90 dakika, 120 dakika, 240 dakika ve 24 saat sonraki çamur hacimleri karşılaştırılmıştır. 24 saat sonrasında NaOH eklenmiş asidik atıksudaki çamur hacmi 110 mL iken Ca(OH)_2 eklenmiş asidik atıksudaki çamur hacmi ise 290 mL olarak belirlenmiştir. NaOH ve Ca(OH)_2 ile yapılan nötralizasyon işleminde NaOH'a ait süpernatant çözeltisi Ca(OH)_2 'ye ait süpernatant çözeltisine göre daha berraktır. Çamur hacmi deneylerine ait görüntüler Şekil 4.7'de görülmektedir.

Çizelge 4.4'de nötralizasyon için kullanılan koagülantlar, birim fiyatları, nötralizasyon için gerekli koagülant miktarı ve oluşturdukları çamur hacmine ait veriler görülmektedir. Kullanılan saf koagülantların birim fiyatları temin edildiği Merck firmasından elde edilmiştir.

Çizelge 4.4 Kullanılan koagülantlar, miktarları, fiyatları ve oluşturdukları çamur hacimleri

Kullanılan Koagülant	Fiyat (€/g)	Nötralizasyon için Gerekli Koagülant Miktarı (g/L)	Çamur Hacmi (ml/L)
NaOH	0,116	11,2	110
Ca(OH) ₂	0,0724	14,4	290
CaCO ₃	0,1608	22,4	310

Çamur Hacmi ve Maliyet Hesapları:

Atıksu hacmi: $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

Çamur hacmi deneyinde kullanılan atıksu miktarı: 1 L

Nötralizasyon için gerekli NaOH miktarı = 11,2 g/L

Nötralizasyon için gerekli Ca(OH)₂ miktarı = 14,4 g/L

Nötralizasyon için gerekli CaCO₃ miktarı = 14,4 g/L

Yapılan çamur hacmi deneyinde 1 L atıksu numunesi için NaOH, Ca(OH)₂ ve CaCO₃ çamur hacimleri sırasıyla 110 mL, 290 mL ve 310 mL olarak tespit edilmiştir.

1 m³ atıksuyu NaOH ile nötralize etmek için gerekli maliyet: $11,2 \text{ g/L} \times 0,116 \text{ €/g} \times 1000 \text{ L} / 1 \text{ m}^3 = 1299,2 \text{ €}$

1 m³ atıksuyu Ca(OH)₂ ile nötralize etmek için gerekli maliyet: $14,4 \text{ g/L} \times 0,0724 \text{ €/g} \times 1000 \text{ L} / 1 \text{ m}^3 = 1042,56 \text{ €}$

1 m³ atıksuyu Ca(CO)₃ ile nötralize etmek için gerekli maliyet: $22,4 \text{ g/L} \times 0,1608 \text{ €/g} \times 1000 \text{ L} / 1 \text{ m}^3 = 3601,92 \text{ €}$

Oluşan çamur hacminin ve maliyetin fazlalığı nedeniyle Ca(CO)₃ eloksal durulama banyosu atıksuyunun nötralizasyonu için uygun bir kimyasal değildir. İşlem adımlarının devamı NaOH ve Ca(OH)₂ kimyasallarından uygun kimyasal hangisinin olduğunun belirlenmesi için yapılacaktır.

1 m³ atıksuyu nötrale etmek için gerekli NaOH ve Ca(OH)₂ arasındaki fiyat farkı 256,64 €'dur.

1 m³ atıksuyu nötrale etmek için gereken NaOH ve Ca(OH)₂ arasındaki çamur fazlalığı:
1000L X (290-110) ml / 1L =180 L

1 m³ atıksuyu Ca(OH)₂ ile nötrale ettiğimizde oluşan çamur hacmini NaOH ile nötrale ettiğimizdeki çamur hacmine düşürmek için sarf edeceğimiz NaOH miktarının ve fiyatının hesaplanması: 1,2992 € / L X 180 = 233,856 €

1 m³ atıksu için aynı çamur hacminde Ca(OH)₂ ve NaOH ile nötralizasyon için gerekli maliyet :

NaOH → 1299,2 € / 1 m³

Ca(OH)₂ + NaOH → 1042,56 € + 233,856 € = 1276,416 € / 1 m³

4.1.5 Çöktürme Sonuçlarının Değerlendirilmesi:

Eloksal kaplama atıksularından özellikle sülfatın çöktürülebilmesi amacıyla NaOH, CaCO₃ ve Ca(OH)₂ kimyasalları kullanılmıştır. MD sisteminde eloksal kaplama atıksularının arıtılabilirliği için de pH değerinin 4-8 aralığında olması istenmektedir. Bu sebeple, çöktürme amacıyla kullanılan kimyasallar ile pH 7 civarına ulaşana kadar kimyasal ilavesi yapılmış ve sülfat giderme verimleri belirlenmiştir.

11,2 g/L NaOH, 22,4 g/L CaCO₃ ve 14,4 g/L Ca(OH)₂ kullanıldığında 24 saat çöktürme sonrasında pH değerinin 7 civarında olduğu görülmüş %50 civarında sülfat giderme verimleri elde edilmiştir.

Masindi vd. [55] tarafından asit madeni drenajı sularının farklı kimyasallar ile nötralizasyonunu incelemesinde elde edilmiş ve nötralizasyon verimlerinin kıyaslaması yapıldığında NaOH'ın, CaCO₃ ve Ca(OH)₂'e göre daha iyi bir nötralizasyon verimi sağlanmıştır. Çalışmadaki pH verileri Masindi vd. tarafından yapılan çalışma ile kıyaslandığından paralellik göstermektedir. Çalışmada ayrıca NaOH, CaCO₃ ve Ca(OH)₂ kimyasallarının iletkenlik ve sülfatı düşürdüğü ve artan koagülant dozu ile bu düşüşün devam ettiği görülmüştür. Dera vd. [55] tarafından yeraltı sularından baryum ile sülfat giderimi incelenmiştir. Artan baryum konsantrasyonunun kristalizasyonu artırdığı ve

buna bağlı olarak iletkenlikteki düşüşün arttığı gözlemlenmiştir. Kumar Vadapalli vd. [56] asit madeni drenaj sularının uçucu kül ile nötralizasyonunu incelemişler ve artan uçucu kül konsantrasyonunun iletkenliği düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Fang vd. [57] tarafından baca gazındaki kükürtün giderilmesi için kullanılan sudan sülfat giderimini araştırmışlar ve artan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonunun sülfat giderimini artırdığını belirtmişlerdir. Perez-Lopez vd. [58] asit madeni drenaj sularının nötralizasyonu için yaptıkları araştırmada pH artışı ile birlikte iletkenlik ve sülfat konsantrasyonunda düşüş gözlemlemişlerdir. Çalışmadaki artan koagülant dozuna bağlı iletkenlikteki düşmenin ve sülfat gideriminin devam etmesi, literatürdeki bu çalışmalar ile kıyaslandığından paralellik göstermektedir.

İki koagülant arasında oluşan çamur hacmi dikkate alındığında 1 m^3 atıksuda 22,784€ maliyet farkı oluşmuştur. NaOH süpernatantının daha berrak olması, kalsiyum kaynaklı çamur hacminin fazla olması ve aradaki maliyet farkının düşüklüğü göz önünde bulundurulduğunda asidik atıksuyun nötralizasyon işlemi için NaOH kimyasalının $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kimyasalına kıyasla daha uygun seçenek olduğu belirlenmiştir. Asidik atıksu NaOH ile nötralizasyon sonrası MD prosesinde geçirilecektir. NaOH ile nötralizasyon işleminden sonra asidik atıksuyun pH'sı 7,17, sülfat konsantrasyonu 18.480 mg/L, iletkenliği 25,53 mS/cm, alüminyum konsantrasyonu 743,9 mg/L, demir konsantrasyonu 13,52 mg/L olurken TOK ve KOI'sinde herhangi bir değişiklik olmamıştır.

4.2 Membran Distilasyon Prosesi ile Eloksal Kaplama Atıksularının Arıtımı

Konvansiyonel membran proseslerine alternatif olan membran distilasyon (MD) prosesinin geliştirilmesi için çalışmalar devam etmektedir. Hamsu kalitesine ve buharlaşabilecek kirletici maddelere bağlı olarak MD prosesleri ile diğer membran proseslere göre daha iyi verimler elde edilebilmektedir. MD prosesinin düşük işletme basıncında çalışabilmesi, membranın kirlenme ve tıkanma potansiyelinin diğer membran proseslerine kıyasla düşük olması ve işletilebilirliğinin diğer membran proseslerine göre daha kolay olması gibi çeşitli avantajları bulunmaktadır. MD prosesinin temel dezavantajı olan ısıtma ve soğutma maliyetleri güneş enerjisi ve atık ısıya entegrasyonu gibi çalışmalar sayesinde minimuma düşürülebilmektedir. Karışık

atıksu MD prosesinin çalışma koşullarına uygun pH'ya sahip iken asidik atıksu ise sahip olduğu düşük pH'nın MD arıtması için uygun olmadığı sebebiyle nötralize edilmiştir. Çalışmada modifiye edilmiş DCMD kullanılmış ve karışık atıksu 0,22 ve 0,45 µm gözenek çapına sahip PTFE ve PVDF membranları ile arıtılmıştır. Asidik atıksu ise NaOH ile nötralize edilmiş ve daha sonra 0,22 ve 0,45 µm gözenek çapına sahip PTFE membranları ile arıtılmıştır. Çalışmada besleme suyu 50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta tutulmuş, soğutma suyu ise 10 °C sabit tutulmuştur. 40 °C, 50 °C, 60 °C ve 70 °C sıcaklık farkı ile çalıştırılan sistemde işletme basıncı 0,5 barda tutularak işletilmiştir. Flat-sheet (tabaka) membran modülünün kullanıldığı çalışmada, modülün efektif membran yüzey alanı 0,015 m²'dir

Karışık Atıksu Arıtımı:

Karışık atıksuyun MD ile arıtımına ilişkin deneysel çalışma sonuçları Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.5 Karışık atıksuyun MD ile arıtımından sonraki besleme suyu sıcaklığına bağlı kirlenici değerleri

Atıksu Türü	Membran Türü ve Gözenek Çapı	Sıcaklık °C	İletkenlik Değeri (µS/cm)	Sülfat Konsantrasyonu (mg/L)	KOI Değeri (mg/L)	TOK Değeri (mg/L)	Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Demir Konsantrasyonu (mg/L)
Karışık Atıksu	PVDF 0,22 µm	50	1740	1980	<20	4,8	0,89	0,31
		60	2430	2440	39	11,4	0,83	0,41
		70	4860	3812	46	12,6	1,17	0,67
		80	7890	4566	158	42,5	71,73	1,17
	PTFE 0,22 µm	50	36,8	40,2	<20	0,4	0,28	0,23
		60	78,4	48,7	<20	2,7	0,31	0,23
		70	98,3	86,3	<20	6,5	0,32	0,25
		80	124,2	97,6	<20	7,3	0,48	0,41
	PVDF 0,45 µm	50	1960	2110	42	12	1,57	0,69
		60	2520	2651	54	13,5	19,62	0,91
		70	5110	3910	216	57,6	26,07	0,93
		80	9230	4690	233	58,6	68,24	1,42
	PTFE 0,45 µm	50	41,2	40,6	<20	5,4	0,35	0,33
		60	101,6	51,5	<20	8,9	0,48	0,45
		70	150,3	92,4	22	8,6	0,58	0,48
		80	178	110,2	36	11,3	0,63	1,00

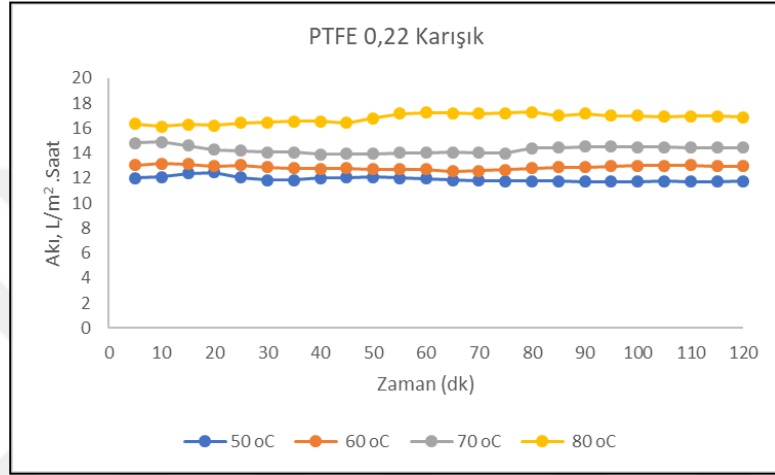
Çizelge 4.6 Karışık atıksuyun MD ile arıtımından sonraki besleme suyu sıcaklığına bağlı giderim verimleri

Atıksu Türü	Membranın Türü ve Gözenek Çapı	Sıcaklık °C	İletkenlik Giderim Verimi %	Sülfat Giderim Verimi %	KOİ Giderim Verimi %	TOK Giderim Verimi %	Alüminyum Giderim Verimi %	Demir Giderim Verimi %
Karışık Atıksu	PVDF 0,22 µm	50	89,9	88,6	>94	94,1	99,9	97
		60	85,8	85,9	87,9	86	99,9	96
		70	71,6	77,9	85,7	84,5	99,8	93,5
		80	53,9	73,6	50,9	47,7	88,5	88,7
	PTFE 0,22 µm	50	99,8	99,8	>94	99,5	>99,9	97,8
		60	99,6	99,8	>94	96,7	>99,9	97,8
		70	99,5	99,5	>94	92	99,9	97,6
		80	99,3	99,5	>94	91	99,9	96
	PVDF 0,45 µm	50	88,6	87,8	87	85,2	99,7	93,3
		60	85,3	84,7	83,2	83,4	96,9	91,2
		70	70,2	77,4	32,9	29,2	95,8	91
		80	46,1	72,8	27,6	27,9	89,1	86,3
	PTFE 0,45 µm	50	99,8	99,8	>94	93,4	99,9	96,8
		60	99,4	99,7	>94	89,1	99,9	95,7
		70	99,2	99,5	93,2	89,4	99,9	95,4
		80	99	99,4	85,7	86,1	99,9	90,3

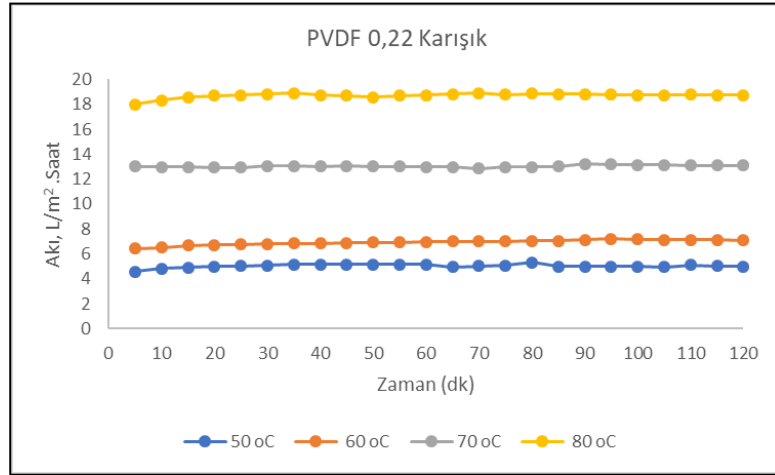
Çizelge 4.5 ve 4.6'ya göre 0,22 gözenek çaplı PTFE membranı diğer membranlara göre daha iyi bir iletkenlik, sülfat, KOİ, TOK, alüminyum ve demir giderimine sahip olduğu görülmüştür. Özellikle besleme suyu sıcaklığının artmasıyla PVDF membranlar olumsuz yönde etkilemiştir. 0,22 µm ve 0,45 µm gözenek çaplı PTFE membranlarla farklı sıcaklıklarda iletkenlik, sülfat, KOİ, TOK, alüminyum ve demir sırasıyla %99,3, %99,5, %94, %91, %99,9, %96 ve %99, %99,4, %85,7, %86,1, %99,9, %90,3 giderme verimi sağlanmıştır. Bu değerler uygulamadaki yönetmelikte belirtilen deşarj standartlarının analiz edilen parametreler için sağlandığını göstermektedir. 0,22 µm ve 0,45 µm gözenek çaplı PVDF membranlarıyla farklı sıcaklıklarda iletkenlik, sülfat, KOİ, TOK, alüminyum ve demiri sırasıyla %53,9, %73,6, %50,9, %47,7, %88,5, %88,7 ve %46,1, %72,8, %27,6, %27,9, %89,1, %86,3 giderme verimi sağlanmıştır. 70°C ve 80°C'de KOİ ve alüminyum ile tüm sıcaklıklarda sülfat parametreleri deşarj standartlarını sağlamamaktadır.

Karışık Atıksu Arıtımına Ait Akı Değerleri:

Başlangıçta besleme suyu 60°C’de, soğutma suyu 10°C’de sabit tutularak 0,45 µm gözenek çapına sahip PTFE membranı ile 90 dakikalık bir çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk çalışma sonucunda elde edilen akı ve diğer parametre değerleri dikkate alınarak farklı membranlar ile sıcaklıklarda çalışmalara devam edilmiştir. Karışık atıksularla yapılan çalışmalara ait akı değerleri Şekil 4.8’de görülmektedir. Karışık atıksuyun MD ile arıtılmasındaki ortalama akı değerleri de Çizelge 4.7’de görülmektedir.

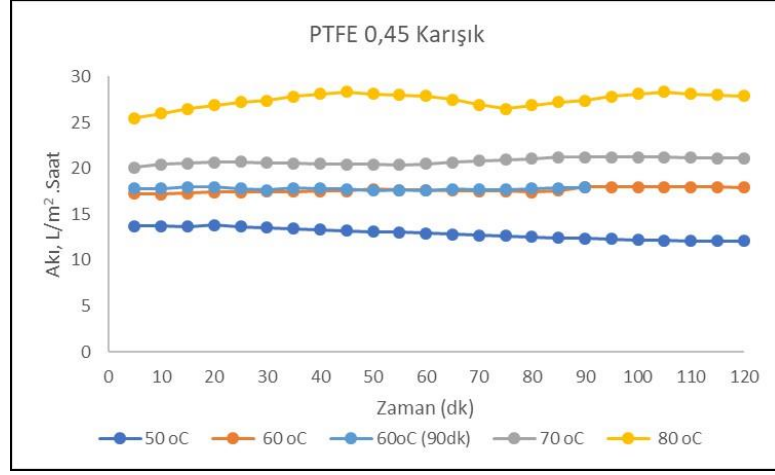


(a)

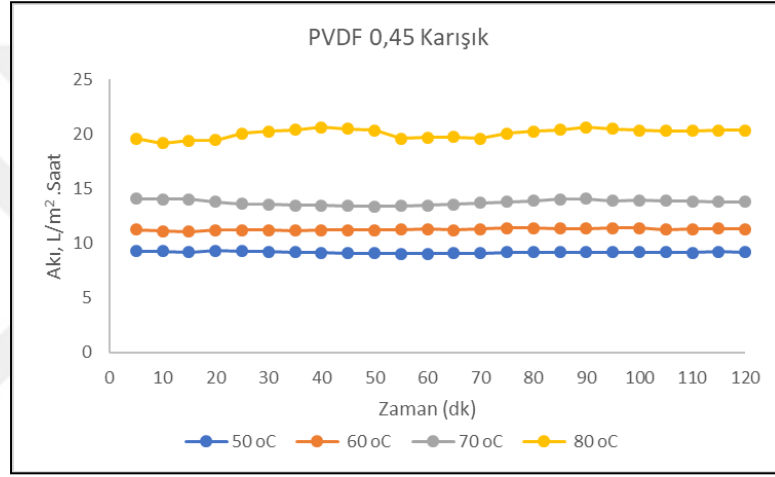


(b)

Şekil 4.8 Karışık atıksuyun MD ile arıtımındaki akı değerleri a) PTFE 0,22 b) PVDF 0,22 c) PTFE 0,45 d) PVDF 0,45



(c)



(d)

Şekil 4.9 Karışık atıksuyun MD ile arıtımındaki akı değerleri a) PTFE 0,22 b) PVDF 0,22 c) PTFE 0,45 d) PVDF 0,45 (Devamı)

Şekil 4.8 ve Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere en iyi akı PTFE 0,45 membranı ile elde edilmiştir. 0,45 μ m gözenek çapına sahip PTFE membranı ile 60 $^{\circ}$ C'de 90 dakikalık ve 120 dakikalık iki çalışma gerçekleştirilmiş olup saatlik ortalama akı değerleri birbirine yakın ama farklı çıkmıştır aradaki fark ihmal edilebilecek bir değerdedir.

Çizelge 4.7 Karışık atıksuyun MD ile arıtımındaki besleme suyu sıcaklığına bağlı ortalama akı değerleri

Atıksu Türü	Membranın Türü ve Gözenek Çapı	Sıcaklık °C	Ortalama Akı Değeri (L/m ² .sa)
Karışık Atıksu	PVDF 0,22 µm	50	5,03
		60	6,93
		70	13,04
		80	18,72
	PTFE 0,22 µm	50	11,9
		60	12,86
		70	14,29
		80	16,79
	PVDF 0,45 µm	50	9,17
		60	11,27
		70	13,75
		80	20,08
	PTFE 0,45µm	50	12,90
		60	17,63
		70	20,79
		80	27,44
	PTFE 0,45µm (90 dakikalık çalışma)	60	17,78

Asidik Atıksu Arıtımı:

Asidik atıksuyun nötralizasyon işleminden sonra MD ile arıtımına ilişkin deneysel çalışma sonuçları Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da görülmektedir. Asidik atıksuyun pH değeri de nötralizasyon ile 7 civarına getirilmiştir. Karışık atıksu ile yapılan çalışmalarda PVDF membranlar ile sülfat parametresinin deşarj standartlarını sağlamadığı görülmüştür. Bu sebeple, yaklaşık aynı pH değerine nötralizasyon ile getirilen asidik atıksuyun arıtımında sadece sadece PTFE membranları kullanılmıştır.

Çizelge 4.8’e göre iletkenlik, sülfat, KOİ, TOK, alüminyum ve demir parametreleri için 0,22 µm gözenek çaplı PTFE membranı 0,45 µm gözenek çaplı PTFE membranından daha iyi performans göstermiştir. 0,22 µm ve 0,45 µm gözenek çaplı PTFE membranlarıyla farklı sıcaklıklarda iletkenlik, sülfat, KOİ, TOK, alüminyum ve demiri sırasıyla %99,4, %99,4, %83,3, %92,5 %99,9, %96,4 ve %99,3, %99,1, %83,3, %88,6, %99,9, %93,7 giderme verimleri sağlanmıştır. Bu değerler uygulamadaki yönetmelikte belirtilen deşarj standartlarının analiz edilen parametreler için sağlandığını göstermektedir.

Çizelge 4.8 Asidik atıksuyun MD ile arıtımından sonraki besleme suyu sıcaklığına bağlı kirlenici değerleri

Atıksu Türü	Membranın Türü ve Gözenek Çapı	Sıcaklık °C	İletkenlik Değeri (µS/cm)	Sülfat Konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Değeri (mg/L)	TOK Değeri (mg/L)	Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Demir Konsantrasyonu (mg/L)
Asidik Atıksu	PTFE 0,22 µm	50	50,2	44,8	<20	0,8	0,1	0,07
		60	81,3	52,5	<20	1,0	0,36	0,27
		70	102,6	92,7	<20	2,9	0,36	0,29
		80	147,1	99,8	<20	2,1	0,42	0,48
	PTFE 0,45 µm	50	56,8	50,2	<20	0,9	0,27	0,34
		60	107,9	61,3	<20	1,4	0,36	0,44
		70	162,3	110,8	<20	3,6	0,44	0,79
		80	184,2	147,9	<20	3,2	0,57	0,85

Çizelge 4.9 Asidik atıksuyun MD ile arıtımından sonraki besleme suyu sıcaklığına bağlı giderim verimleri

Atıksu Türü	Membranın Türü ve Gözenek Çapı	Sıcaklık °C	İletkenlik Giderim Verimi %	Sülfat Giderim Verimi %	KOİ Giderim Verimi %	TOK Giderim Verimi %	Alüminyum Giderim Verimi %	Demir Giderim Verimi %
Asidik Atıksu	PTFE 0,22 µm	50	99,8	99,7	>83,3	97,1	>99,9	99,5
		60	99,7	99,7	>83,3	96,4	>99,9	98,0
		70	99,6	99,5	>83,3	89,6	>99,9	97,9
		80	99,4	99,4	>83,3	92,5	99,9	96,4
	PTFE 0,45 µm	50	99,8	99,7	>83,3	96,8	>99,9	97,5
		60	99,6	99,6	>83,3	95,0	>99,9	96,7
		70	99,4	99,4	>83,3	87,1	99,9	94,2
		80	99,3	99,1	>83,3	88,6	99,9	93,7

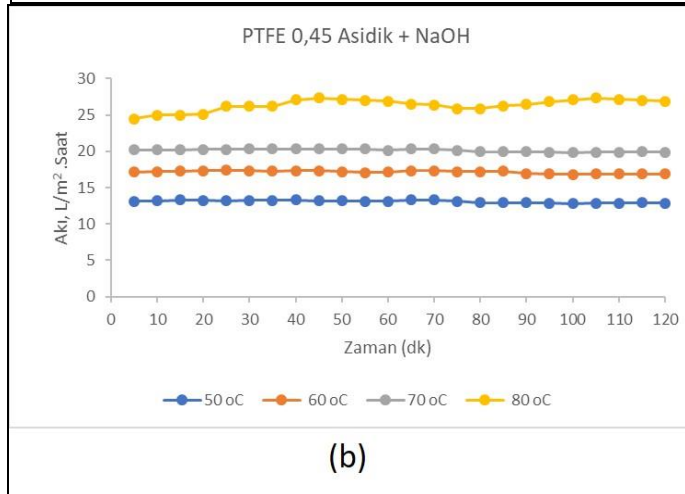
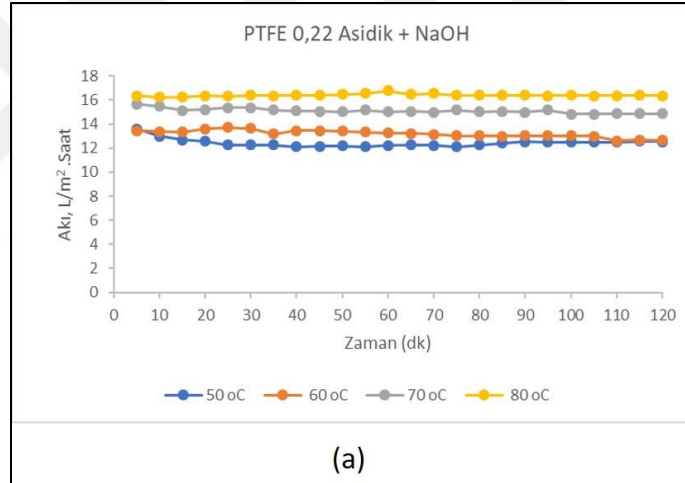
Asidik Atıksu Arıtımına Ait Akı Değerleri:

Asidik atıksu NaOH ile nötrale edilmeden sonra MD sistemi ile arıtılmıştır. Besleme suyunun 60°C'de, soğutma suyunun 10°C'de sabit tutularak 0,22 µm ve 0,45 µm gözenek çapına sahip PTFE membranı ile 120 dakikalık çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Asidik atıksuya uygulanan tüm çalışmalara ait akı grafikleri Şekil 4.9'da görülmektedir.

Asidik atıksuyun MD ile arıtılmasındaki ortalama akı değerleri Çizelge 4.10'da görülmektedir.

Çizelge 4.10 Asidik atıksuyun MD ile arıtımındaki besleme suyu sıcaklığına bağlı ortalama akı değerleri

Atıksu Türü	Membranın Türü ve Gözenek Çapı	Sıcaklık °C	Ortalama Akı Değeri (L/m ² .s)
Asidik Atıksu	PTFE 0,22 µm	50	12,43
		60	13,20
		70	15,11
		80	16,41
	PTFE 0,45 µm	50	13,09
		60	17,14
		70	20,12
		80	26,38



Şekil 4.10 Asidik atıksuyun MD ile arıtımındaki akı değerleri a) PTFE 0,22 b) PTFE 0,45

Şekil 4.9 ve Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere en iyi akı PTFE 0,45 membranı ile elde edilmiştir. Zoungrana vd. [59] MD prosesi ile metal kaplama atıksularından iletkenlik, KOİ, sülfat, nikel ve bakır giderimini araştırmışlardır. Kirleticilerin giderilmesinde PTFE membranları PVDF membranlara göre daha iyi sonuçlar vermiş ve besleme suyu sıcaklığının artması ile akıda ve kirletici konsantrasyonlarında artışlar görmüşlerdir. Araştırmacılar akıyı etkileyen en önemli parametrenin besleme suyu sıcaklığı olduğunu belirtmiş besleme suyu sıcaklığının yanısıra por çapı ve KOİ konsantrasyonunun akıyı etkilediğini belirtmişlerdir. Sivakumar vd. [60] yaptıkları araştırmada kömür madeni atısının VMD prosesi ile arıtılmasını araştırmışlardır. Hollow fiber membran kullanılan çalışmada %100'e yakın demir ve alüminyum giderimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada besleme suyu sıcaklığının artması ile akıda ciddi değişimler gözlemlenmiştir. Elde edilen giderim verimleri ve akı sonuçları literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile paralellik göstermektedir.

Asidik ve Karışık Atıksu Arıtımında 24 Saatlik Çalışma:

Her iki atıksu ile yapılan çalışmalarda en iyi giderimler 0,22 µm gözenek çapına sahip PTFE membranı ile elde edilmiştir ancak ortalama akı dikkate alındığında 0,45 µm gözenek çapına sahip PTFE membranının arıtımdaki optimum membran olduğu belirlenmiştir. Besleme suyu sıcaklığının artması ile arıtımdaki verimlerin düşmesine rağmen ısıtma maliyetleri ve ortalama akı göz önünde bulundurulduğunda çalışma için optimum sıcaklık 60°C olarak belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre her iki atıksu için de 0,45 µm gözenek çapına sahip PTFE membranı ile 60 °C'de 24'er saatlik çalışmalar gerçekleştirilerek bu süre boyunca akı ve arıtım kalitesindeki değişimler incelenmiştir. 24 saatlik çalışma süresince her 3 saatte numune alınmıştır. Hem karışık hem asidik atıksuyun MD ile arıtımına ilişkin değerler, giderim verimleri ve akı değerleri bu değerlerin zamana ait değişimleri Çizelge 4.11, Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'de görülmektedir.

Çizelge 4.11 Asidik ve karışık atıksuyun 60 °C'de 24 saatlik MD ile arıtımına ilişkin zamana bağlı kirletici değerleri

Atıksu Türü	Membran Türü, Gözenek Çapı ve Besleme Suyu Sıcaklığı	Zaman (sa)	İletkenlik Değeri (µS/cm)	Sülfat Konsantrasyonu (mg/L)	KOİ Değeri (mg/L)	TOK Değeri (mg/L)	Alüminyum Konsantrasyonu (mg/L)	Demir Konsantrasyonu (mg/L)
Asidik Atıksu	PTFE 0,45 µm - 60°C	0-3	107,9	61,3	<20	1	0,36	0,45
		3-6	108	61,3	<20	1,2	0,36	0,45
		6-9	108	61,3	<20	1,2	0,36	0,46
		9-12	107,9	61,3	<20	1,4	0,37	0,45
		12-15	107,9	61,3	<20	1,4	0,38	0,45
		15-18	108	61,4	<20	1,2	0,37	0,45
		18-21	108	61,4	<20	1,4	0,39	0,46
		21-24	108	61,4	<20	1,4	0,39	0,46
Karışık Atıksu	PTFE 0,45 µm - 60°C	0-3	101,6	51,5	<20	8,9	0,48	0,45
		3-6	101,6	51,5	<20	8,9	0,48	0,45
		6-9	101,6	51,5	<20	8,9	0,49	0,45
		9-12	101,6	51,5	<20	8,6	0,47	0,45
		12-15	101,7	51,5	<20	8,9	0,48	0,46
		15-18	101,7	51,5	<20	8,9	0,49	0,46
		18-21	101,6	51,5	<20	8,9	0,49	0,46
		21-24	101,6	51,6	<20	9,1	0,48	0,46

Çizelge 4.12 Asidik ve karışık atıksuyun 60 °C'de 24 saatlik MD ile arıtımına ilişkin zamana bağlı giderim verimleri

Atıksu Türü	Membran Türü, Gözenek Çapı ve Besleme Suyu Sıcaklığı	Zaman (sa)	İletkenlik Giderim Verimi %	Sülfat Giderim Verimi %	KOİ Giderim Verimi %	TOK Giderim Verimi %	Alüminyum Giderim Verimi %	Demir Giderim Verimi %
ASİDİK ATIKSU	PTFE 0,45 µm - 60°C	0-3	99,6	99,7	>83,3	97,1	>99,9	99,5
		3-6	>99,6	>99,7	>83,3	>96,4	>99,9	>98,0
		6-9	>99,6	>99,7	>83,3	>89,6	>99,9	>97,9
		9-12	>99,6	>99,7	>83,3	>92,5	>99,9	>96,4
		12-15	>99,6	>99,7	>83,3	>96,8	>99,9	>97,5
		15-18	>99,6	>99,7	>83,3	>95,0	>99,9	>96,7
		18-21	>99,6	>99,7	>83,3	>87,1	>99,9	>94,2
		21-24	>99,6	>99,7	>83,3	>88,6	>99,9	>93,7

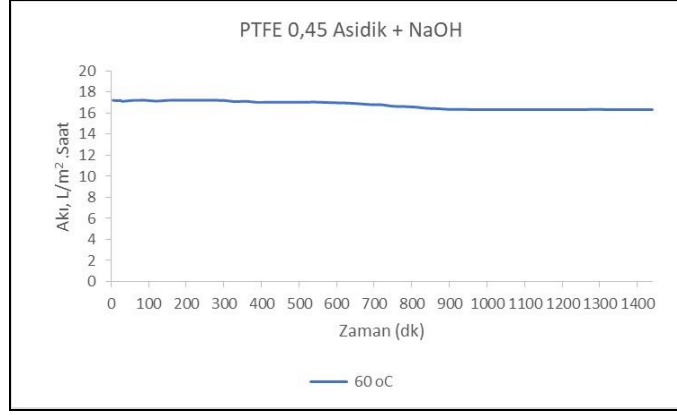
Çizelge 4.13 Asidik ve karışık atıksuyun 60 °C'de 24 saatlik MD ile arıtımına ilişkin zamana bağlı giderim verimleri (Devamı)

Atıksu Türü	Membran Türü, Gözenek Çapı ve Besleme Suyu Sıcaklığı	Zaman (sa)	İletkenlik Giderim Verimi %	Sülfat Giderim Verimi %	KOI Giderim Verimi %	TOK Giderim Verimi %	Alüminyum Giderim Verimi %	Demir Giderim Verimi %
KARIŞIK ATIKSU	PTFE 0,45 µm - 60°C	0-3	99,4	99,7	>94	89,1	99,9	95,7
		3-6	>99,4	>99,7	>94	>89,1	>99,9	>95,7
		6-9	>99,4	>99,7	>94	>89,1	>99,9	>95,7
		9-12	>99,4	>99,7	>94	>89,1	>99,9	>95,7
		12-15	>99,4	>99,7	>94	>89,1	>99,9	>95,7
		15-18	>99,4	>99,7	>94	>89,1	>99,9	>95,7
		18-21	>99,4	>99,7	>94	>89,1	>99,9	>95,7
		21-24	>99,4	>99,7	>94	>89,1	>99,9	>95,7

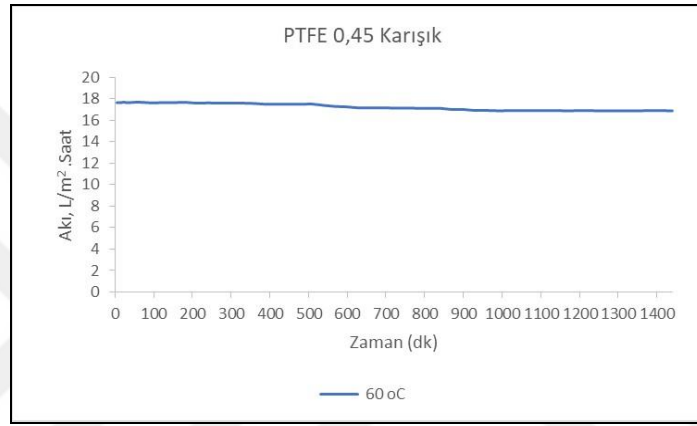
Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'den görüldüğü üzere hem karışık hem asidik atıksuyun MD ile arıtımında 24 saatlik çalışması sonucunda süzüntü suyu kalitesinde herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür. Çizelge 4.13'de ortalama akı değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.14 Asidik ve karışık atıksuyun 60 °C'de 24 saatlik MD ile arıtımına ilişkin zamana bağlı ortalama akı değerleri

Atıksu Türü	Membranın Türü, Gözenek Çapı ve Besleme Suyu Sıcaklığı	Zaman (sa)	Ortalama Akı Değeri (L/m ² .s)
Asidik Atıksu	PTFE 0,45 µm - 60°C	0-3	17,19
		3-6	17,18
		6-9	17,03
		9-12	16,91
		12-15	16,51
		15-18	16,34
		18-21	16,33
		21-24	16,33
Karışık Atıksu	PTFE 0,45 µm - 60°C	0-3	17,65
		3-6	17,60
		6-9	17,49
		9-12	17,20
		12-15	17,09
		15-18	16,91
		18-21	16,90
		21-24	16,89



(a)



(b)

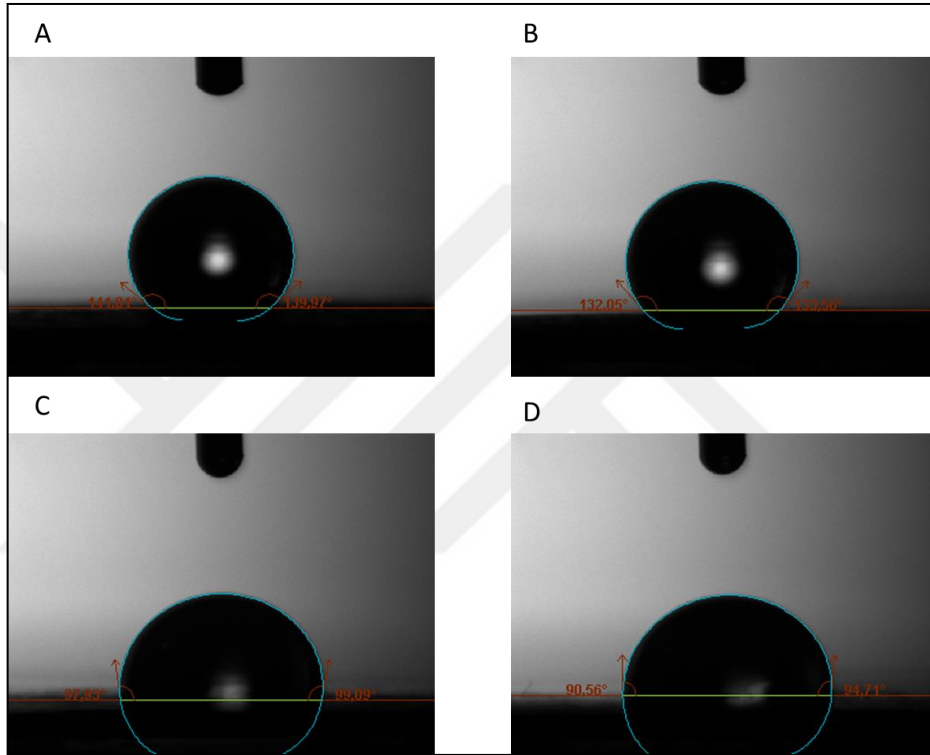
Şekil 4.11 Asidik ve karışık atıksuyun 60 °C'de 24 saatlik MD ile arıtımına ilişkin zamana bağlı ortalama akı grafiği a) Asidik atıksu b) Karışık atıksu

24 saatlik çalışmada 15. saate kadar ortalama akıda düşmeler görülmüş ve daha sonrasında akı değerindeki azalmalar azalmıştır. Konsantre akımı sıcak su tankındaki hamsuya geri devrettirilmektedir ve zamanla tanktaki kiletici konsantrasyonu artış göstermektedir. Zamanla kirletici konsantrasyonundaki artışın akı değeri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Zoungrana vd. [59] MD prosesi ile metal kaplama atıksularından iletkenlik, KOİ, sülfat, nikel ve bakır giderimini araştırmışlardır. Araştırmacıların gerçekleştirdiği 10 saatlik çalışmada ıslanma ya da tıkanma gözlenmemiştir. 24 saatlik çalışma süresince membranda önemli bir tıkanma ve ıslanma görülmemesi Zoungrana vd. [59] yaptığı çalışma ile paralellik göstermektedir.

4.2.1 Membran Karakterizasyonu

4.2.1.1 Temas Açısı Analizi

Hem temiz membranların hem de asidik ve karışık atıksuyun MD ile arıtımındaki kirli membranların temas açısı değerleri ve bu değerlerin membran türü, gözenek çapı ve besleme suyu sıcaklığına ait değişimleri Şekil 4.11 ve Çizelge 4.14, Çizelge 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.12 Temiz membran ve karışık atıksuyun MD ile arıtımında kullanılan kirli membranlara ilişkin temas açısı örnekleri A) PTFE 0,45 µm Temiz B) Karışık atıksu 60°C PTFE 0,45 µm Kısa Çalışma C) PVDF 0,45 µm Temiz D) Karışık atıksu 60°C PVDF 0,45 µm Kısa Çalışma

Çizelge 4.15 Temiz membranların ortalama temas açısına ilişkin değerler

Membranın Türü ve Gözenek Çapı	Ortalama Temas Açısı °
PVDF 0,22 µm	100,32
PTFE 0,22 µm	140,88
PVDF 0,45 µm	98,51
PTFE 0,45 µm	140,49

Çizelge 4.16 Karışık ve asidik atıksuyun MD ile arıtımında membran türü, gözenek çapı ve sıcaklığa bağlı ortalama temas açısı değerleri

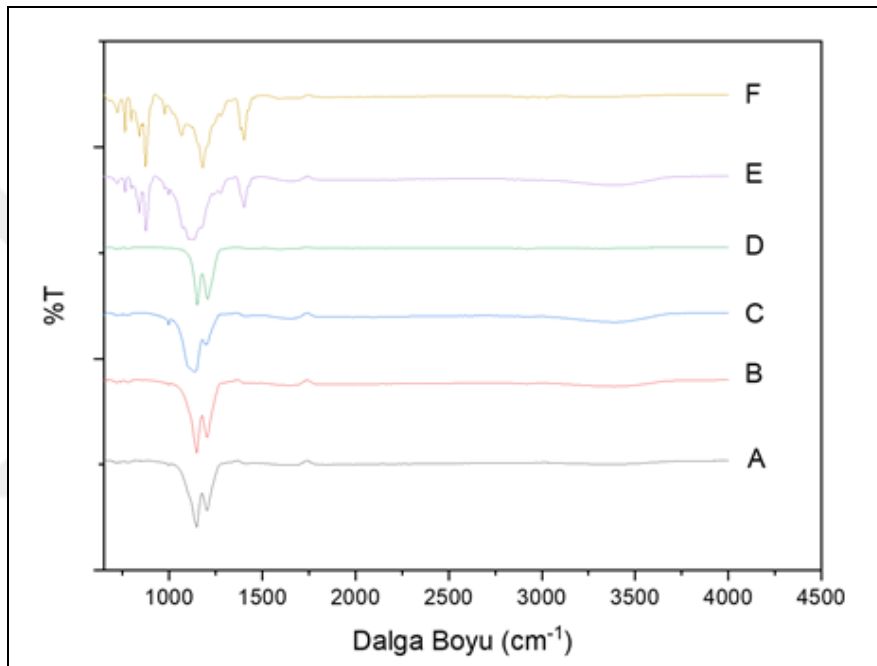
Atıksu Türü	Membranın Türü ve Gözenek Çapı	Sıcaklık °C	Ortalama Temas Açısı °
KARIŞIK ATIKSU	PVDF 0,22 µm	50	98,4
		60	96,62
		70	93,48
		80	90,1
	PTFE 0,22 µm	50	135,92
		60	134,36
		70	133,24
		80	131,2
KARIŞIK ATIKSU	PVDF 0,45 µm	50	94,08
		60	92,64
		70	88,12
		80	86,64
	PTFE 0,45 µm	50	135,7
		60	132,81
		70	131,42
		80	128,26
		60 (24 saatlik çalışma)	131,53
		60 (24 saatlik çalışma)	131,53
ASİDİK ATIKSU	PTFE 0,22 µm	50	135,16
		60	134,3
		70	132,68
		80	130,8
	PTFE 0,45 µm	50	134,88
		60	132,16
		70	131,2
		80	129,54
		60 (24 saatlik çalışma)	130,99
		60 (24 saatlik çalışma)	130,99

Membran yüzeylerinin hidrofilitésinin belirlenmesi açısından temas açısı analizi önemlidir. Membrandaki tıkanmalar ve membran akısı hakkında temas açısı analizi ile bilgi edinilebilmektedir. Temiz membranlarda gözenek çapının artması ile temas açısı azalmaktadır bu durum gözenek çapı ile temas açıları ters orantı olduğunu göstermektedir. Gözenek çapının ve sıcaklığın artmasıyla suyun membran gözeneklerine teması kolaylaşmakta bu sebeple akı artmakta ve temas açısı azalmaktadır. Besleme suyu sıcaklığının artması ile temas açılarının azaldığı yani membran yüzeylerinin hidrofilitésinin arttığı görülmektedir. Karışık atıksu çalışmasında PVDF membranların temas açıları 70 ve 80 °C'de 90°'nin altına düşmüştür. Belirtilen

sıcaklıklarda PVDF membranı ile kirletici giderme veriminin de düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre kirletici giderme verimindeki azalmanın en önemli sebeplerinden birinin temas açısının azalması olarak değerlendirilebilmektedir.

4.2.1.2 ATR-FTIR Analizi

Hem temiz membranların hem de asidik ve karışık atıksuyun MD ile arıtımındaki kirli membranların yapılarında meydana gelen değişim ve partiküllerin membran yüzeyinde ve gözeneklerinde birikmesi FTIR ile incelenmiş ve Şekil 4.12'de görülmektedir.



Şekil 4.13 MD prosesinde kullanılan PTFE ve PVDF membranların arıtmadan önceki ve sonraki FTIR analizleri A) PTFE 0,45µm Asidik Atıksu 24 Saatlik Çalışma B) PTFE 0,45µm Karışık Atıksu 60°C C) PTFE 0,45 µm Karışık Atıksu 24 Saatlik Çalışma D) PTFE 0,45µm Temiz Membran E) PVDF 0,45µm Karışık Atıksu 60°C F) PVDF 0,45µm Temiz Membran

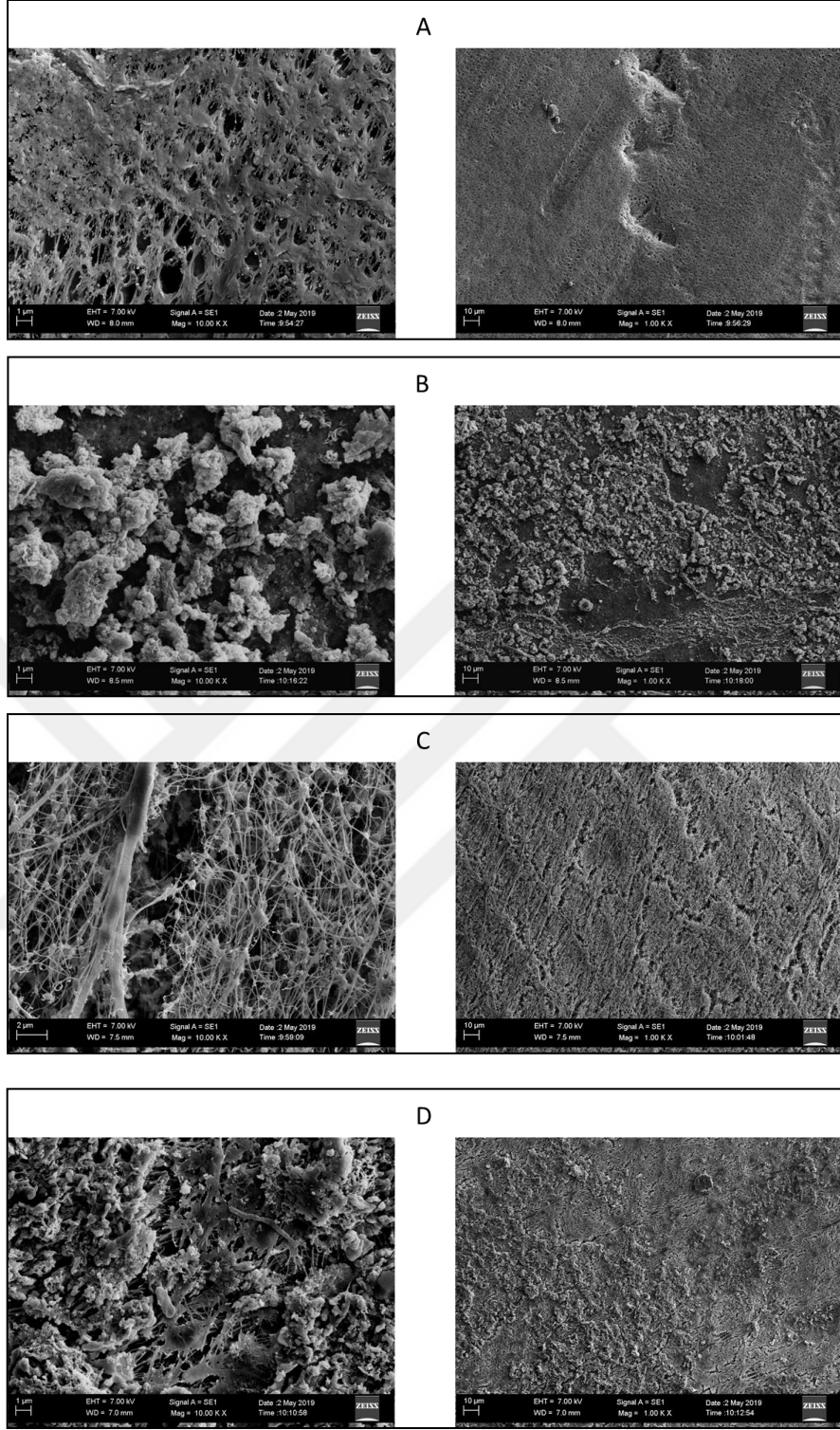
Şekil 4.12'de görüldüğü üzere temiz 0,45 µm gözenek çapına sahip PTFE membranı 1205 cm⁻¹'de ve 1150 cm⁻¹'de olmak üzere 2 karakteristik pik göstermektedir. Bu pikler sırasıyla -CF₂ ve -CF₃ gruplarının gerilme titreşimleri ile alakalıdır [61], [62]. 60 °C'de 2 saatlik ile 24 saatlik karışık atıksu arıtımı ve 24 saatlik nötrale edilmiş asidik atıksu arıtımı sonrası 0,45 µm gözenek çapına sahip PTFE membranları birbirleri ile mukayese edildiğinde benzer pikleri verdikleri görülmüştür. 24 saatlik çalışmalarda elde edilen piklerin gerilme titreşimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu kirli membranlar temiz

PTFE membranı ile mukayese edildiğinde 3390 cm^{-1} 'de yeni bir pik oluşumu gözlemlenmiş olup bu pik değeri karboksil, hidroksil ve fenol gruplarının intermoleküler O-H gerilmelerinin bir sonucu olabilirken bunun yanısıra $2920\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler ise -CH_2 grubunun -OH grubu tarafında gerilmesi sonucu olabilir [63] [64]. Kirli membranlarda görülen $750\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler -CH_2 grubunun sallanma titreşimleri iken 1643 cm^{-1} 'de görülen pik ise C=C gerilme titreşiminden kaynaklı olabilir. Diğer kirli membranlara kıyasla karışık atıksu ile yapılan 24 saatlik çalışmada beliren 1130 cm^{-1} piki -CF_3 grubunun gerilme titreşiminin azalmasından ya da sülfat iyonlarından kaynaklı olabilir [65].

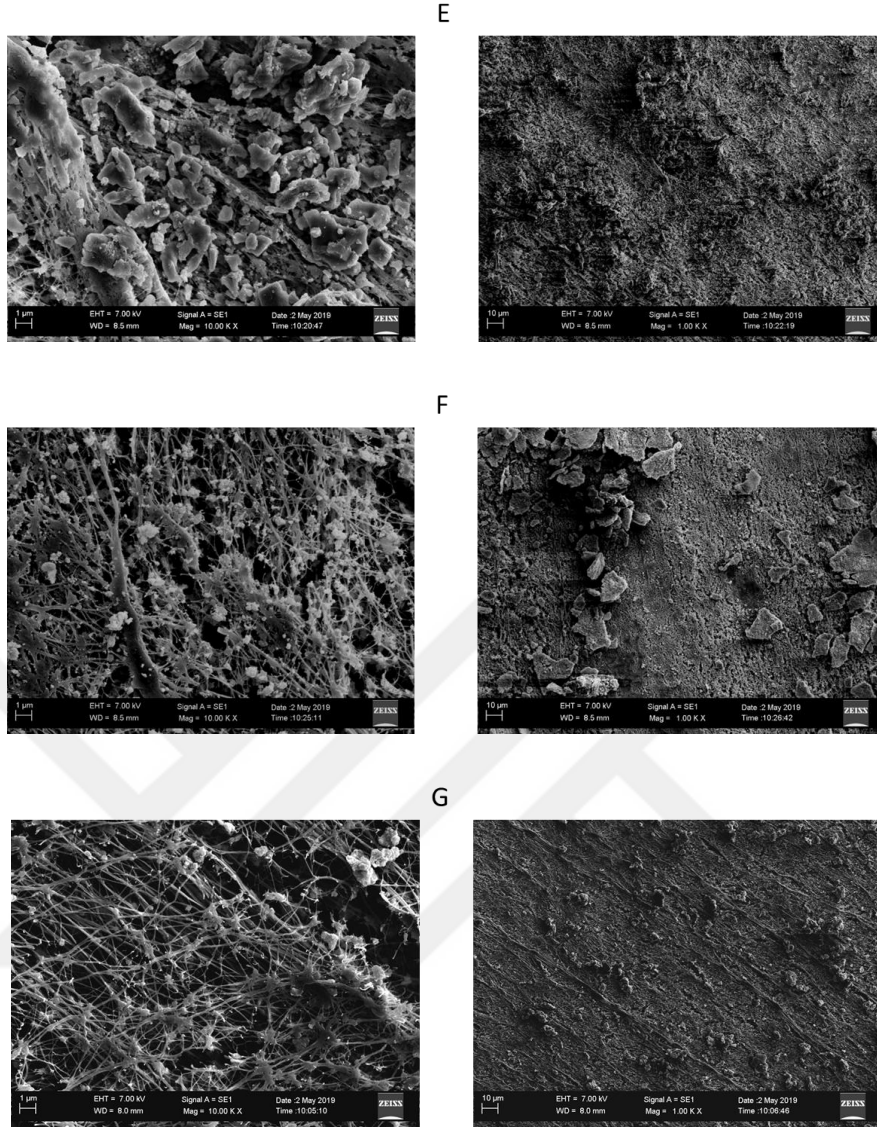
Temiz $0,45\text{ }\mu\text{m}$ gözenek çapına sahip PVDF membranının 3025 ve 2978 cm^{-1} 'de gösterdiği pikler asimetrik ve simetrik CH_2 grubunun gösterdiği titreşimler ile alakalıdır. PVDF membranının 1401 cm^{-1} 'de gösterdiği pik CH_2 grubunun dalgalanma titreşimi ile alakalı iken 1180 cm^{-1} 'de gösterdiği pik ise C-C bağları ile alakalıdır [66]. Bunların yanısıra $981\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ aralıkta gözlemlenen pikler PVDF membranlarındaki α ve β fazları ile alakalı olup $878\text{-}839\text{ cm}^{-1}$ aralıkta gözlemlenen pikler ise asimetrik C-C-C ve C-F gerilme titreşimleri ile alakalıdır [61], [67]. $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karışık atıksu arıtımı sonrası $0,45\text{ }\mu\text{m}$ gözenek çapına sahip PVDF membranı temiz PVDF membranı ile mukayese edildiğinde 3390 cm^{-1} 'de yeni bir pik oluşumu gözlemlenmiş olup bu pik değeri karboksil, hidroksil ve fenol gruplarının intermoleküler O-H gerilmelerinin bir sonucu olabilirken bunun yanısıra $2920\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler ise -CH_2 grubunun -OH grubu tarafında gerilmesi sonucu olabilir [63] [64]. Kirli membranda beliren bir diğer pik olan 1130 cm^{-1} piki -CF_3 grubunun gerilme titreşiminin azalmasından ya da sülfat iyonlarından kaynaklı olabilir [65].

4.2.1.3 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

Hem temiz membranların hem de asidik ve karışık atıksuyun MD ile arıtımındaki kirli membranların yapılarında meydana gelen değişim ve dış partiküllerin membran yüzeyinde ve gözeneklerinde birikmesi $10000\times$ (solda) ve $1000\times$ (sağda) büyütme ile SEM mikrografları incelenmiş ve Şekil 4.13'de tasvir edilmiştir.



Şekil 4.14 MD prosesinde kullanılan PTFE ve PVDF membranların artımdan önceki ve sonraki 10000x(solda) ve 1000x(sağda) büyütme ile SEM mikrografları A) PVDF 0,45µm Temiz Membran B) PVDF 0,45µm Karışık Atıksu 60°C C) PTFE 0,45µm Temiz Membran D) PTFE 0,45µm Karışık Atıksu 60°C E) PTFE 0,45 µm Karışık Atıksu 24 Saatlik Çalışma F) PTFE 0,45µm Asidik Atıksu 24 Saatlik Çalışma G) PTFE 0,45µm Asidik Atıksu 60°C



Şekil 4.15 MD prosesinde kullanılan PTFE ve PVDF membranların arıttımdan önceki ve sonraki 10000x(solda) ve 1000x(sağda) büyütme ile SEM mikrografları A) PVDF 0,45µm Temiz Membran B) PVDF 0,45µm Karışık Atıksu 60°C C) PTFE 0,45µm Temiz Membran D) PTFE 0,45µm Karışık Atıksu 60°C E) PTFE 0,45 µm Karışık Atıksu 24 Saatlik Çalışma F) PTFE 0,45µm Asidik Atıksu 24 Saatlik Çalışma G) PTFE 0,45µm Asidik Atıksu 60°C (Devamı)

Temiz membranların mikrografları incelendiğinde PTFE membranın PVDF membranına kıyasla daha homojen bir dağılıma sahip olduğu gözlemlenmiştir. Mikrograflarda membran yüzeylerinde süzülen suyun türüne bağlı olarak farklı yapılarda organik madde birikimi gözlenmiştir. Karışık atıksuyun içerdiği organik madde miktarının daha yüksek olması sebebiyle karışık atıksu arıtımının yapıldığı membranlarda yüzeyde organik madde birikiminin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. PTFE ve PVDF membranları mukayese edildiğinde PVDF membranlarında birikimin daha fazla

olduğu görülmüş bu birikmenin sonucu PVDF membranlarındaki düşük akının ve arıtım kalitesinin açıklaması olabilir. Asidik atıksu ile yapılan 24 saatlik arıtımda kullanılan membranın mikrografı incelendiğinde yüzeyde sülfat kristillerinin daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Bu birikmenin sebebi Na_2SO_4 olabilir. PTFE membranlarının mikrograf görüntüleri incelendiğinde gözeneklerin hala aktif olması birikmenin sadece yüzeyde olduğunun bir ifadesi olabilir. Çalışma süresinin artması ile yüzeydeki birikmenin artması akı değerinin zamanla düşmesinin sebebi olabilir. Membran mikrograflarındaki gözlemlenen birikmeler FTIR sonuçlarındaki 3390 pikindeki O-H gerilmelerinin ve 1130 pikindeki muhtemel sülfat iyonlarının bir açıklaması olabilir.

4.2.2 MD Arıtımı İçin Gerekli Güç Hesabı

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

Burada; Q güç miktarını, ΔT sıcaklık farkını (K), C_p ısı kapasitesini (kJ/kg.K), m kütleyi (kg) göstermektedir.

Besleme suyunun ısıtılması için harcanan enerji;

Burada; suyun ısı kapasitesi (C_p) değeri 4,2 kJ/kgK, atıksuyun ortalama sıcaklığı 21,7 °C (294,15 K), arıtılacak atıksu miktarı ise 1 m³/gün'dür.

- Su sıcaklığını 21,7 °C' den 60 °C'ye (333) çıkarmak için gerekli güç;

$$Q= 1 \text{ m}^3/\text{gün} \cdot 1000 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{gün}/86400 \text{ sn} \cdot 4,2 \text{ kJ}/\text{kgK} \cdot 38,3 = 1,862 \text{ kJ}/\text{sn} = \text{kW}$$

- MD sisteminde iletim esnasında 10 °C sıcaklık kaybı olduğu düşünülerek atıksuyu 50 °C'den, 60 °C'ye ısıtılmak için gerekli güç;

$$Q= 1 \text{ m}^3/\text{gün} \cdot 1000 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{gün}/86400 \text{ sn} \cdot 4,2 \text{ kJ}/\text{kgK} \cdot 10 = 0,486 \text{ kJ}/\text{sn} = \text{kW}$$

$$Q_{\text{toplam}}=1,862 + 0,486 =2,35 \text{ kJ}/\text{s}=\text{kW}'\text{dir.}$$

Soğutma suyu için harcanan enerji;

Burada; soğutma suyunun ortalama sıcaklığı 21,7 °C (294,15 K), soğutma suyu miktarı ise 0,25 m³/gün'dür.

- Soğutma suyunu 21,7 °C' den 10 °C'ye soğutmak için gerekli güç;

$$Q= 0,25 \text{ m}^3/\text{gün} \cdot 1000 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{gün}/86400 \text{ sn} \cdot 4,2 \text{ kJ}/\text{kgK} \cdot 11,7 = 0,142 \text{ kJ}/\text{sn} = \text{kW}^3$$

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında İstanbul Avrupa Yakası'nda bulunan alüminyum profillerinin kaplandığı eloksal kaplama tesisine ait atıksularının fiziksel ve fizikokimyasal prosesler ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada asidik olan atıksuyun pH değeri çok düşük olduğu için önce nötralizasyon işlemi yapılmış ve sonrasında ise membran distilasyon prosesi ile arıtılmıştır. Karışık atıksuyun pH değerinin 7 civarında olması sebebiyle doğrudan membran distilasyon prosesinde arıtılmıştır. Asidik atıksuyun nötralizasyonu için NaOH, Ca(OH)₂ ve CaCO₃ kullanılmıştır. Çalışmada modifiye edilmiş DCMD kullanılmış ve karışık atıksu 0,22 ve 0,45 µm gözenek çapına sahip PTFE ve PVDF membranları ile arıtılmıştır. Çalışmada besleme suyu 50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta tutulmuş, soğutma suyu ise 10 °C sabit tutulmuştur. Proseslerin performanslarının belirlenmesi amacıyla KOİ, TOK, sülfat, alüminyum, demir ve iletkenlik parametreleri analiz edilmiş ve akı değeri ölçülmüştür. Çalışma sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- Alüminyum profillerinin kaplandığı eloksal kaplama tesisinde asidik, bazik ve karışık olmak üzere 3 farklı tip atıksu temin edilmiştir. Kullanılan proseslerin durulama havuzlarından temin edilen bu atıksuların kirletici karakterizasyonu prosese ve kaplama kalınlığına bağlı olarak farklılık göstermektedir.
- Asidik atıksu için nötralizasyon amacıyla kullanılan kimyasallar ile çöktürme sonrasında sülfat değerinin deşarj standartlarını sağlamağı görülmüştür. Çalışmada kimyasal sarfiyatı, çamur hacmi, çamur bertarafı ve maliyet gibi koşullar göz önünde

bulundurularak asidik atıksuyun nötralizasyon işlemi için en uygun kimyasalın NaOH olduğu belirlenmiştir.

- Karışık atıksu doğrudan MD prosesi ile arıtılmıştır. Burada PVDF membranlarında artan besleme suyu sıcaklığı ile sülfat, KOİ, TOK, alüminyum, demir ve iletkenlik arıtma verimlerinde önemli düşüşler görülürken, PTFE membranları ile yapılan arıtmada sülfat, KOİ, TOK, alüminyum, demir ve iletkenlik arıtma verimlerinde önemli düşüşler görülmemiştir. PVDF membranı ile yapılan arıtma çalışmalarında tüm sıcaklıklarda sülfat çıkış değerlerinin deşarj standartlarını sağlamadığı ve PTFE membranı ile yapılan arıtma çalışmalarında tüm sıcaklıklarda sülfat çıkış değerlerinin deşarj standartlarını sağladığı tespit edilmiştir.
- Asidik atıksuyun NaOH nötrale edilmesinden sonra PTFE membranı kullanılarak membran distilasyon ile arıtılmış ve sülfat, KOİ, TOK, alüminyum, demir ve iletkenlik verimlerinin çok iyi olduğu gözlemlenmiştir. PTFE membranı ile yapılan arıtma çalışmalarında tüm sıcaklıklarda sülfat çıkış değerlerinin deşarj limitlerini sağladığı görülmüştür.
- Hem karışık atıksu hem asidik atıksu için PTFE membranları ile yapılan arıtmada sülfat, KOİ, TOK, alüminyum, demir ve iletkenlik verimleri sırasıyla %99,1, %83,3, %86,1, %99,9, %90,3 %99 ve üzerinde gerçekleşmiştir.
- Her iki atıksuyun artımı için de en yüksek giderim verimleri tüm parametreler için 50 °C'de 0,22 µm gözenek çapına sahip PTFE membranı ile gerçekleşmiştir. Karışık atıksu için sülfat, iletkenlik, KOİ, TOK, alüminyum ve demir giderimi sırasıyla %99,8, %99,8, %>94, %99,5, %>99,9 ve %97,8 olarak gerçekleşirken, asidik atıksu içinse bu giderim verimleri sırasıyla %99,7, %99,8, %>83,3, %97,1, %>99,9 ve %99,5'tir.
- En iyi ortalama akı değeri asidik ve karışık atıksu için 80 °C'de 0,45 gözenek çapına sahip PTFE membranı ile sırasıyla 26,38 ve 27,44 L/m².sa'tir.
- Çalışmada ısıtma maliyetleri, giderim verimleri ve ortalama akı göz önünde bulundurularak optimum membran ve besleme suyu sıcaklığı sırasıyla 0,45 µm PTFE, 60°C seçilmiş ve her iki atıksu içinde 24 saatlik performansı incelenmiştir. Zamanla

süzüntü suyu kalitesinde pek farklılık görülmezken akıda ise çok az bir düşüş olduğu görülmüştür.

- Saf su ile yapılan temas açısı analizlerinde arıtım sonrası membranların yüzeyindeki birikime bağlı olarak temas açıları düşmüş ve membranların hidrofiliğinin arttığı belirlenmiştir.
- Temiz ve arıtım sonrası kirli membranların ATR-FTIR spektrumları incelendiğinde tüm membranlarda 3390 cm^{-1} 'de yeni bir pik oluşumu gözlemlenmiş olup bu pik değeri karboksil, hidroksil ve fenol gruplarının intermoleküler O-H gerilmelerinin bir sonucu olabilirken $2920\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler ise $-\text{CH}_2$ grubunun $-\text{OH}$ grubu tarafında gerilmesi sonucu olabileceği düşünülmektedir. Karışık atıksuyun PTFE membranı ile 24 saatlik ve PVDF membranı ile 60°C 'de 2 saatlik arıtımı sonrası beliren 1130 cm^{-1} piki $-\text{CF}_3$ grubunun gerilme titreşiminin azalmasından ya da sülfat iyonlarından kaynaklı olabilir. Suların arıtımı sonucu piklerde azalmaların olduğu gözlemlenmiştir. Piklerdeki azalmaların arıtım sonrası membran yüzeylerinde birikmeler neticesinde oluştuğu düşünülmektedir.
- Temiz arıtım sonrası kirli membranların SEM mikrografları incelendiğinde membran yüzeylerinde süzülen suyun türüne bağlı olarak farklı yapılarda organik madde birikimi gözlemlenmiştir. Organik madde miktarının daha yüksek olduğu karışık atıksuyun arıtımının yapıldığı membranlarda yüzeydeki organik madde birikiminin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. PTFE ve PVDF membranları mukayese edildiğinde PVDF membranlarında birikimin daha fazla olduğu görülmüş, bu membranlardaki düşük akının ve kötü arıtım kalitesinin sebebinin bu birikimin bir sonucu olabileceği düşünülmüştür. Bu sonuç TOK ve KOİ parametreleri ile de örtüşmektedir. Membranlardaki birikmelerin sülfat kristallerine benzemesi FTIR sonuçlarında görülen 1130 cm^{-1} piki ile alakalı olabilir.
- Bu çalışma sonuçları membran distilasyon prosesinin yüksek kirletici konsantrasyonlarına sahip atıksuları başarı ile arıtılabildiğini göstermektedir. Fakat, sağlıklı bir değerlendirme yapabilmek için membran distilasyonu prosesi ile pilot ölçekli çalışmaların yapılmasına ihtiyaç bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Sheasby, P. G., Pinner, R., ve Wernick, S., (2001). The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, Birinci Cilt, ASM International, Novelty.
- [2] Davis, J. R., (1997). Corrosion Of Aluminum and Aluminum Alloys, Birinci Cilt, ASM International, Novelty.
- [3] Brown T. J., Idoine, N. E., Raycraft, E. R., Shaw, R. A., Hobbs, S. F., Everett, P., Deady E. A., ve Bide,T., (2018). World Mineral Production: 2012–2016, British Geological Survey, Nottingham.
- [4] Wang, L. K., Yung-Tse, H., ve Nazih, K. S., (2009). Handbook of Advanced Industrial and Hazardous Wastes Treatment, CRC Press, Florida.
- [5] Runge, J., & Pomis, A. (2000). Anodic oxide film formation: Relating mechanism to composition and structure. Proceedings of the AESF SUR/FIN International Technical Conference, Nashville.
- [6] Djokić, S. S. (2014). Electrodeposition and Surface Finishing, NY: Springer, New York.
- [7] European IPPC Bureau, (2006). “Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics”, August:582.
- [8] Vargel C., (2004). Corrosion of aluminium, Birinci Cilt, Elsevier, Oxford.
- [9] NPCS Board of Consultants & Engineers, (2003). Electroplating, Anodizing & Metal Treatment Hand Book, Asia Pacific Business Press, Delhi.
- [10] Gantois, G., De Buyser, X., ve Furneaux, R. C., (2006). “Coil-Anodized Aluminium-the Natural Finish for Designers and Architects”, Helvetica Chimica Acta 30(5):1204 - 1218.
- [11] Kawai, S., (2002). Anodizing and Coloring of Aluminum Alloys, Finishing Publications, Stevenage.
- [12] Gazapo, J.L. and Gea, J. (1994) Anodizing of Aluminium. TALAT Lecture 5203, EAA (European Aluminium Association).
- [13] Sönmez, S., (2006). Metal Kaplama Sanayi Atık Sularından Perlit Minerali İle Toplam Krom Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- [14] Theohari, S., & Kontogeorgou, C. (2013). "Effect of temperature on the anodizing process of aluminum alloy AA 5052" *Applied Surface Science*, 284:611-618.
- [15] Yiğit, S., (2008). *Nikel-Siyanür Metal Kaplama İşlemi Durulama Banyo Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [16] Uzun Parlak N., (2008). *Metal Kaplama Prosesi Durulama Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtımı*, Yüksek Lisans Tez Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [17] Camcı S., (2008). *Metal Kaplama Atıksuyunun Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Arıtılması* Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [18] European Council, (2002). Council decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC, 2003/33/EC, OJ L11:27.
- [19] Ribeiro, M. J. ve Labrincha J. A., (2008). "Ceramic Properties of Alumina and Alumina-Mullite Pressed Bodies Based on Al-Rich Anodising Sludge," *Mater. Sci. Forum*, 587–588:743–747.
- [20] McLay Dediétrich W. J. ve Reinhard, F. P., (2007). "Waste minimization and recovery technologies," *Metal Finishing.*, 105(10):715–742.
- [21] Álvarez-Ayuso, E. ve Nugteren, H. W., (2005) "Synthesis of ettringite: A way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry," *Water Research*, 39(1):65–72.
- [22] Álvarez-Ayuso, E. ve Nugteren, H. W., (2005) "Synthesis of dawsonite: A method to treat the etching waste streams of the aluminium anodising industry," *Water Research*, 39(10):2096-2104.
- [23] Chimenos, J. M., Fernández, A. I., Hernández, A., Haurie, L., Espiell, F., ve Ayora, C., (2006) "Optimization of phosphate removal in anodizing aluminium wastewater," *Water Research*, 40(1):137-143.
- [24] E. Álvarez-Ayuso and H. W. Nugteren, (2006). "Emission reduction of aluminium anodising industry by production of $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$ -hydrotalcite-type compound," *Chemosphere*, 62(1):155–162.
- [25] Tansens, P., Rodal, A. T., Machado, C. M. M., ve Soares, H. M. V. M., (2011). "Recycling of aluminum and caustic soda solution from waste effluents generated during the cleaning of the extruder matrixes of the aluminum industry," *Journal of Hazardous Materials*, 187(1–3):459–465.
- [26] Patrick G. ve McCune L., (2015) "Success of Water Minimization Reuse at Bonnell Aluminum," *Anodizing Conference*, 15-17 September 2015, San Diego.
- [27] Kanggen, Z., Qixiou, Z., Chunsheng, Jihong, F., X., ve Ming, L., (1999). "Treatment of Industrial Wastewater from an Alumina Plant by Membrane Technology (2)*

Study on Technological Process”, 6(2): 1–4.

- [28] Lin, S. H. ve Lo, M. C., (1998). “Recovery of sulfuric acid from waste aluminum surface processing solution by diffusion dialysis”, *Journal of Hazardous Materials*, 60(3): 247–257.
- [29] Fresner, J., Schnitzer, Gwehenberger, H.G., Planasch, M., Brunner, C., Taferner, K., ve Mair, J., (2007) “Practical experiences with the implementation of the concept of zero emissions in the surface treatment industry in Austria”, *Journal of Cleaner Production*, 15(13–14):1228–1239.
- [30] Melidis, P., (2015). “Fluoride Removal from Aluminium Finishing Wastewater by Hydroxyapatite”, *Environmental Processes*, 2(1): 205–213.
- [31] Sancey, B., Charles, J., Trunfio, G., Badot, P. M., Jacquot, M., Hutinet, X., Gavaille, S., ve Crini, G., (2011) “Effect of additional sorption treatment by cross-linked starch of wastewater from a surface finishing plant”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(3):1749–1756.
- [32] Lodeiro, P., Gudiña, Á., Herrero, L., Herrero, R., ve de Vicente, M. E. S. (2010). "Aluminium removal from wastewater by refused beach cast seaweed. Equilibrium and dynamic studies", *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3): 861-866.
- [33] Barakat, M. A., El-Sheikh, S. M., ve Farghly, F. E. (2005). "Removing Al and regenerating caustic soda from the spent washing liquor of Al etching", *Journal of The Minerals*, 57(8): 34-38.
- [34] Dufour, J., González, V., & La Iglesia, A. (2001). "Synthesis of 13X zeolite from alkaline waste streams in the aluminum anodizing industry", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(4):1140-1145.
- [35] Memon, N. A., Ahmed, N., Haq T., Ismail, S., Rashid, U., ve Begum, R., (2018). “An Effective Use of Anodizing Mud for Treatment of Tannery Wastewater as a Coagulation Agent”, *International Journal of Scientific and Research Publications*, 8(4):418–429.
- [36] Colonetti, E., Kammer, E. H., ve Junior, A. D. N. (2014). "Chemically-bonded phosphate ceramics obtained from aluminum anodizing waste for use as coatings", *Ceramics International*, 40(9):14431-14438.
- [37] Correia, A., Chambino, T., Goncalves, L., Franco, A., Goncalves, R., Goncalves, A., ve Bartolomeu, F. (2005). "Municipal wastewater treatment with anodizing solid waste", *Desalination*, 185(1-3):341-350.
- [38] Huang, X. F., Ling, J., Xu, J. C., Feng, Y., ve Li, G. M. (2011). "Advanced treatment of wastewater from an iron and steel enterprise by a constructed wetland/ultrafiltration/reverse osmosis process", *Desalination*, 269(1-3):41-49.
- [39] Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Alqaheem, Y., Alomair, A. A., Pérez, A., ve Rana, M. S. (2017). "Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review", *Separation and Purification Technology*, 188:431-450.
- [40] Judd, S. (2010). *The MBR book: principles and applications of membrane*

bioreactors for water and wastewater treatment, Elsevier, Oxford.

- [41] M. Aslan, (2016). Membran Teknolojileri, Birinci Cilt, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Ankara.
- [42] Singh, R. (2006). Hybrid membrane systems for water purification: technology, systems design and operations. Elsevier, Oxford.
- [43] Wang, P., ve Chung, T. S. (2015). "Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring", Journal of Membrane Science, 474:39-56.
- [44] Khayet, M., ve Matsuura, T. (2011). "Introduction to Membrane Distillation", Membrane Distillation: Principles and Applications, Elsevier, Oxford.
- [45] Eykens, L., Reyns, T., De Sitter, K., Dotremont, C., Pinoy, L., ve Van der Bruggen, B. (2016). "How to select a membrane distillation configuration? Process conditions and membrane influence unraveled", Desalination, 399:105-115.
- [46] Biniiaz, P., Torabi Ardekani, N., Makarem, M. A., ve Rahimpour, M. R. (2019). "Water and Wastewater Treatment Systems by Novel Integrated Membrane Distillation (MD)", ChemEngineering, 3(1), 8.
- [47] Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. W., ve Matsuura, T., (2011). Advanced membrane technology and applications, John Wiley & Sons, New Jersey
- [48] Pabby, A. K., Rizvi, S. S., ve Requena, A. M. S. (2008). Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications, Birinci Cilt, CRC press, Florida.
- [49] Khayet, M., ve Matsuura, T. (2011). Membrane distillation: principles and applications, Birinci Cilt, Elsevier, Oxford.
- [50] Huo, R. T., Gu, Z. Y., Zuo, K. J., ve Zhao, G. M. (2011). "Fouling resistance of PVDF-fabric composite membrane in membrane distillation desalination", Advanced Materials Research 150-151:334-339.
- [51] El-Bourawi, M. S., Ding, Z., Ma, R., ve Khayet, M. (2006). "A framework for better understanding membrane distillation separation process", Journal of Membrane Science, 285(1-2):4-29.
- [52] Laganà, F., Barbieri, G., ve Drioli, E. (2000). "Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments", Journal of Membrane Science, 166(1):1-11.
- [53] Susanto, H. (2011). "Towards practical implementations of membrane distillation", Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 50(2):139-150.
- [54] Hongvaleerat, C., Cabral, L. M., Dornier, M., Reynes, M., e Ningsanond, S. (2008). "Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation", Journal of Food Engineering, 88(4):548-552.
- [55] Dera, N. S., Fatra, F., Ivanto, G., Muryanto, S., ve Bayuseno, A. P. (2017). "Phase Analysis and Crystal Morphology of Barium Sulphate Precipitated from The

- Laminar Flowing Water", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 202(1):012029.
- [56] Vadapalli, V. R., Klink, M. J., Etchebers, O., Petrik, L. F., Gitari, W., White, R. A., ve Iwuoha, E. (2008). "Neutralization of acid mine drainage using fly ash, and strength development of the resulting solid residues", *South African Journal of Science*, 104(7-8):317-322.
- [57] Fang, P., Tang, Z. J., Chen, X. B., Huang, J. H., Tang, Z. X., ve Cen, C. P. (2018). "Removal of High-Concentration Sulfate Ions from the Sodium Alkali FGD Wastewater Using Ettringite Precipitation Method: Factor Assessment, Feasibility, and Prospect", *Journal of Chemistry*, 2018:1-8.
- [58] Pérez-López, R., Castillo, J., Quispe, D., ve Nieto, J. M. (2010). "Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO₂ emissions capture with alkaline paper mill waste", *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3):762-772.
- [59] Zoungrana, A., Çakmakci, M., Zengin, İ. H., İnoğlu, Ö., ve Elcik, H. (2016). "Treatment of metal-plating waste water by modified direct contact membrane distillation", *Chemical Papers*, 70(9):1185-1195.
- [60] Sivakumar, M., Ramezani-pour, M., ve O'Halloran, G. (2013). "Mine water treatment using a vacuum membrane distillation system", *APCBEE procedia*, 5: 157-162.
- [61] Wang, B. Y., Tseng, C. K., Shih, C. M., Pai, Y. L., Kuo, H. P., ve Lue, S. J. (2014). "Polytetrafluoroethylene (PTFE)/silane cross-linked sulfonated poly (styrene-ethylene/butylene-styrene)(sSEBS) composite membrane for direct alcohol and formic acid fuel cells.", *Journal of Membrane Science*, 464:43-54.
- [62] Wang, F., Zhu, H., Zhang, H., Tang, H., Chen, J., ve Guo, Y. (2015). "Effect of surface hydrophilic modification on the wettability, surface charge property and separation performance of PTFE membrane.", *Journal of Water Process Engineering*, 8:11-18.
- [63] Xue, Y., Zhao, H., Ge, L., Chen, Z., Dang, Y., ve Sun, D. (2015). "Comparison of the performance of waste leachate treatment in submerged and recirculated membrane bioreactors", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102:73-80.
- [64] Hu, L., Zeng, G., Chen, G., Dong, H., Liu, Y., Wan, J., Chen, A., Guo, Z., Yan, M., Wu, H., ve Yu, Z. (2016). "Treatment of landfill leachate using immobilized *Phanerochaete chrysosporium* loaded with nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of hazardous materials*", 301:106-118.
- [65] Coates, J. (2006). *Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*, JohnWiley & Sons Chichester, Chichester West Sussex.
- [66] Bai, H., Wang, X., Zhou, Y., & Zhang, L. (2012). "Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose", *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(3):250-257.

- [67] Alpatova, A., Meshref, M., McPhedran, K. N., & El-Din, M. G. (2015). "Composite polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane impregnated with Fe₂O₃ nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes for catalytic degradation of organic contaminants", *Journal of membrane science*, 490:227-235.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Oruç Kaan TÜRK
Doğum Tarihi ve Yeri : 31.05.1992- Şuhut/Afyonkarahisar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : oruckaanturk@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Sayısal	Afyon Anadolu Öğretmen Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2017-Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2017-2017	Sinop Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Turk, O.K., Cakmakci, M. (2018). " Alüminyum Sanayisi Eloksal Kaplama Atıksularından Membran Distilasyon İle Sülfat Giderimi ", 1. Uluslararası İçmesuyu ve Atıksu Sempozyumu, 6-7 Aralık 2018, Afyonkarahisar.
2. Zougrana, A., Zengin, İ.H., Türk, O.K., Çakmakci, M., (2018). "Ammonium Recovery Performance of Membrane Distillation from Synthetic Solution", EurAsia Waste Management Symposium 2018, 2-4 Mayıs 2018, İstanbul.
3. Zougrana, A., Zengin, İ.H. , Türk, O.K., Çakmakci, M., (2017). "Evaluation of the Importance of pretreatment in Membrane Distillation Performance during Landfill Leachate Treatment", MEMTEK 2017 5.Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, 21-23 Eylül 2017, İstanbul.
4. Zengin, İ.H., Zougrana, A., Türk, O.K., Çakmakci, M., (2017). "Reduction of Membrane Distillation concentrate Volume by Evaporation", MEMTEK 2017 5.Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, 21-23 Eylül 2017, İstanbul.