

**T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ**

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**UŞAK YÖRESİNDEKİ TEKSTİL FABRİKALARI ATIK SULARININ
TASARLANAN BİR MEMBRAN PROSESİ İLE ARITILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin YAĞCI

**TEMMUZ 2019
UŞAK**

T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

UŞAK YÖRESİNDEKİ TEKSTİL FABRİKALARI ATIK SULARININ
TASARLANAN BİR MEMBRAN PROSESİ İLE ARITILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin YAĞCI

UŞAK 2019

Hüseyin YAĞCI tarafından hazırlanan “Uşak Yöresindeki Tekstil Fabrikaları Atık Sularının Tasarlanan Bir Membran Prosesi ile Arıtılması” adlı bu tezin Yüksek Lisans olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Menderes LEVENT
Tez Danışmanı, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Menderes LEVENT
(Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi)

Doç. Dr. Cemal ÇİFCİ
(Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyonkocatepe Üniversitesi)

Doç. Dr. Onur GÜNEŞER
(Gıda Bilimleri Anabilim dalı, Uşak Üniversitesi)

Tarih: 02/07/2019

Bu tez ile U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Murat Kemal KARACAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hüseyin YAĞCI



**UŞAK YÖRESİNDEKİ TEKSTİL FABRİKALARI ATIK SULARININ
TASARLANAN BİR MEMBRAN PROSESİ İLE ARITILMASI**

(Yüksek Lisans Tezi)

Hüseyin YAĞCI

**UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2019

ÖZET

Endüstriyel alanda su kaynaklarının verimli kullanımının son derece önem kazandığı günümüz koşullarında membran filtrasyonu ve biyokütle adsorpsiyonu atıksu arıtımında göz ardı edilemeyecek olanaklar sağlamaktadır.

Özellikle tekstil endüstrisi atıksularıyla su ortamlarına deşarj edilen ağır metal kirlilikleri çevreye ve insan sağlığına geri döndürülemez zararlar vermektedir.

Bu tezde atıksudan krom (VI) ağır metalinin arıtılması ve geri kazanılmasında polimerik membran filtrasyonu ve *Saccharomyces cerevisiae* mayasının ağır metal biyosorpsiyonunda sunduğu avantajlar araştırılmıştır.

Yapılan filtrasyon deneylerinde; GE Osmonics (ABD) ve Microdyn Nadir (Wiesbaden/Almanya) firmaları tarafından üretilen ticari membranlar kullanılmıştır. Bu membranlar; selüloz asetat polimerinden imal edilmiş NF (nanofiltrasyon) membranı (GE CK) ve PESH (Hidrofilik Polietersülfon) polimerinden üretilmiş UF (ultrafiltrasyon) membranıdır (UH 004).

Çapraz akış filtrasyonu düzeninde laboratuvar ölçekli olarak projelendirilmiş membran filtrasyon sisteminde, laboratuvarında hazırlanan krom (VI) çözeltilerinin arıtımı yapılmıştır. Bu deneyde; membran türünün, çözelti pH' sının (5, 7, 10), filtrasyon basıncının ve başlangıç metal konsantrasyonunun (10 ppm, 250 ppm) ağır metal giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir (20 °C çözelti sıcaklığı). Membran filtrasyonu ile yapılan arıtım deneylerinde en yüksek giderim verimi % 99,0661 olarak tespit edilmiştir.

Nanofiltrasyon membranının kullanıldığı bu deneyde maksimum giderim verimi, 250 ppm başlangıç metal konsantrasyonu olan çözelti ile yapılan deneyde 4 bar filtrasyon basıncında, pH: 10' da elde edilmiştir.

Biyosorpsiyon deneylerinde ise *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi kullanılmıştır. Maya biyosorpsiyonu ile çözülden krom (VI) giderim verimi üzerine; pH' ın (5, 7, 10), başlangıç metal konsantrasyonunun (10 ppm, 250 ppm) ve biyosorpsiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Hazırlanan çözeltilere 8 g/lit olacak şekilde maya eklenmiş, 140 rpm karıştırma hızı ile 180 dakika boyunca biyosorpsiyona tabi tutulmuştur (20 °C çözelti sıcaklığı). En yüksek giderme verimi % 97,89 olarak tespit edilmiştir. Bu giderme verimi; 10 ppm Cr⁺⁶ derişimine sahip olan çözelti ile yapılan deneyde, 180 dakika biyosorpsiyon süresi ve pH: 5' de elde edilmiştir.

Bilim Kodu: -

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, membran filtrasyonu, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, Biyosorpsiyon, *Saccharomyces cerevisiae* mayası

Sayfa Adedi: 89

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Menderes LEVENT

**TREATMENT OF WASTEWATER OF UŞAK REGION TEXTILE FACTORIES
WITH A DESIGNED MEMBRANE PROCESS**

(M.Sc. Thesis)

Hüseyin YAĞCI

**UŞAK UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

July 2019

ABSTRACT

Membrane filtration and biomass adsorption provide indispensable opportunities in wastewater treatment in today's conditions where efficient usage of water resources in industrial area has gained importance.

In particular, heavy metal impurities discharged into water environments by textile industry wastewaters cause irreversible damage to the environment and human health.

In this thesis, the advantages of polymeric membrane filtration and *Saccharomyces cerevisiae* yeast in heavy metal biosorption in the treatment and recovery of chromium (VI) heavy metal from wastewater were investigated.

In filtration experiments; commercial membranes manufactured by GE Osmonics (USA) and Microdyn Nadir (Wiesbaden / Germany) were used. These membranes; NF (nanofiltration) membrane (GE CK) made of cellulose acetate polymer and UF (ultrafiltration) membrane (UH 004) made of PESH (Hydrophilic Polyethersulfone) polymer.

The chromium (VI) solutions prepared in the laboratory were purified in the membrane filtration system which was designed as a laboratory scale in cross flow regime. In this experiment; the effect of membrane type, solution pH (5, 7, 10), filtration pressure and initial metal concentration (10 ppm, 250 ppm) on heavy metal removal efficiency (20 °C solution temperature) were investigated. The highest removal efficiency was determined as 99,0661% by membrane filtration treatment experiments. In this experiment,

where nanofiltration membrane was used, the maximum removal efficiency was obtained at 4 bar filtration pressure (with solution pH=10) in the experiment with solution having an initial metal concentration of 250 ppm.

Saccharomyces cerevisiae biomass was used in biosorption experiments. The effect of pH (5, 7,10), initial metal concentration (10 ppm, 250 ppm) and biosorption time on the removal efficiency of chromium (VI) from solution by yeast biosorption was investigated. Yeast was added to the prepared solutions at a rate of 8 g / lt, and subjected to biosorption at a stirring speed of 140 rpm for 180 minutes (20 ° C solution temperature). The highest removal efficiency was determined as 97,89%. This removal efficiency was obtained at biosorption time of 180 minutes (at pH= 5) with 10 ppm Cr⁺⁶ solution concentration.

Science Codes: -

Key Words: Heavy metal, membrane filtration, nanofiltration, ultrafiltration, biosorption, *Saccharomyces cerevisiae* yeast.

Number of Page: 89

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Menderes LEVENT

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında bana danışmanlık eden, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, her zaman yol gösterici ve destekleyici olan, her türlü olanağı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Menderes LEVENT' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında saf su temininde ve maya inhibasyonunda Gıda Mühendisliği Laboratuvarı imkânlarını sağlayan Doç. Dr. Onur GÜNEŞER' e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğretim Üyesi Zeynep CİĞEROĞLU' na ve UV-VIS Spektrofotometresi analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğretim Üyesi Tuğba Önal OKYAY' a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmamda 2017/MF009 no' lu proje ile finansal destek sağlayan Uşak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (BAP) teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımın yürütülmesinde her türlü araç-gereç, kimyasal malzeme ve laboratuvar olanaklarını bana sağladığı için Uşak Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederim.

Filtrasyon sisteminin hazırlanmasında ve çalışmam boyunca yardımlarıyla yanımda olan kardeşim Makine Mühendisi Ramazan Tamer KÖSE' ye ve her zaman yanımda olan, beni destekleyen sevgili eşim Funda YAĞCI' ya teşekkür ederim.

Hüseyin YAĞCI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	i
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK TEMELLER.....	2
2.1. Membran Teknolojisi:.....	2
2.1.1. Membranlarda Sürücü Kuvvetler	3
2.1.2. Membranlarda Akım Çeşitleri.....	3
2.1.3. Membran Yüzey Özellikleri.....	4
2.1.4. Membran prosesleri.....	6
2.1.5. Membran Proseslerde Verim ve İşletme Faktörleri	10
2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksu Artımı ve Geri Kazanımı	20
2.3. Tekstil Atıksuyu Arıtımında Membran Sistemlerinin Uygulamaları	20
2.4. Ağır Metaller ve Çevresel Etkileri.....	21
2.5. Ağır Metallerin Membran Teknolojiler ile Arıtımı	21
2.6. Ağır Metal Gideriminde Biyokütle Kullanımı.....	23
2.7. Metal Biyosorpsiyonunun Moleküler Temeli.....	24
2.8. Biyosorpsiyon üzerine etki eden faktörler	25
3.MATERYAL VE METOT	27
3.1. Materyal	27
3.1.1. Filtrasyon Deneylerinde Kullanılan Çözeltiler	27
3.1.2. Filtrasyon Deneylerinde Kullanılan Membranlar	28
3.2. Deneysel Metot	37
3.2.1. Cr ⁺⁶ Giderimi için Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması	38
3.2.2. Cr ⁺⁶ iyonunun Ultrafiltrasyon membranı kullanılarak arıtımı	38
3.2.3. Cr ⁺⁶ iyonunun Nanofiltrasyon membranı kullanılarak arıtımı	39

3.2.4. Numune Krom(VI) Çözeltisinin Absorbansının Okunması ve Derişiminin Hesaplanması	39
3.2.5. Maya Uygulanmış Çözeltinin Ultrafiltrasyon İle Arıtımı	40
3.2.6. 60 ppm Başlangıç Konsantrasyonuna sahip çözeltiden <i>Saccharomyces cerevesiae</i> Mayası Kullanarak Cr ⁺⁶ İyonunun Biyosorpsiyon Yoluyla Arıtımı	40
3.2.7. pH ayarlanmış Numune Çözeltiden Krom Ağır metalinin Nanofiltrasyon İşlemiyle Giderimi.....	41
3.2.8. pH ayarlanmış Numune Çözeltiden Krom Ağır metalinin Biyosorpsiyon işlemiyle Cr ⁺⁶ giderimi.....	41
4. DENEYSEL BULGULAR.....	43
4.1. Membran Filtrasyon Deneylerinin Bulguları.....	43
4.1.1. Cr ⁺⁶ iyonunun Ultrafiltrasyon membranı kullanılarak arıtımı	43
4.1.2. Cr ⁺⁶ iyonunun Nanofiltrasyon membranı kullanılarak arıtımı.....	44
4.1.3. Maya Uygulanmış Çözeltinin Ultrafiltrasyon İle Arıtımı	46
4.1.4. pH Ayarlanmış Çözeltilerin Nanofiltrasyon İşlemiyle Arıtımı.....	46
4.2. Biyosorpsiyon Deneylerinin Bulguları	55
4.2.1. 60 ppm Başlangıç Konsantrasyonuna sahip çözeltiden <i>Saccharomyces cerevesiae</i> Mayası Kullanarak Cr ⁺⁶ İyonunun Biyosorpsiyon Yoluyla Arıtımı Deneyinin Bulguları	55
4.2.2. pH ayarlanmış Numune Çözeltiden Krom Ağır metalinin Biyosorpsiyonu işlemiyle Cr ⁺⁶ giderimi deneyinin bulguları.....	55
5. SONUÇLAR.....	56
5.1. Membran Filtrasyonunun Krom Ağır metalini Arıtma Performansı	56
5.1.1. Filtrasyon prosesinin krom (VI) giderimine etkisi.....	56
5.1.2. Başlangıç konsantrasyonunun krom (VI) giderimine etkisi.....	57
5.1.3. Çözelti pH' sının krom (VI) giderimine etkisi	57
5.1.4. Değişen Parametrelerde Yapılan Filtrasyon Deneylerinin Toplu Verileri.....	58
5.2. <i>Saccharomyces cerevesiae</i> Biyokütlesinin Krom Ağır metalini Arıtma Performansı	59
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	64
EKLER	67
ÖZGEÇMİŞ.....	72

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1 Su ve atıksularda yaygın olarak kullanılan membran filtrasyon prosesleri [5]..	6
Çizelge 2.2 (MF) membranları için, tahmini olarak membran direnç ve basınç farklılığı değerleri [4].	12
Çizelge 2.3 Membran modüllerinin basınç aralıkları [4]	17
Çizelge 2.4 Ağır metallerin zehirlilik türleri ve maksimum kirlilik değerleri [17]	22
Çizelge 3.1 Kullanılan membranların özellikleri [47]	28
Çizelge 4.1 Ultrafiltrasyon işlemi verileri	43
Çizelge 4.2 Nanofiltrasyon işlemi verileri	45
Çizelge 4.3 Mayalı çözeltinin UF ile Arıtımı	46
Çizelge 4.4 pH 7 ve 10 ppm Cr ⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu deneyinin verileri	47
Çizelge 4.5 pH 7, 250 ppm Cr ⁺⁶ , NF işlemi verileri	49
Çizelge 4.6 pH 10, 10 ppm Cr ⁺⁶ , NF işleminin verileri	51
Çizelge 4.7 pH 10 ve 250 ppm Cr ⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu ile NF işlemi verileri	53
Çizelge 4.8 pH ayarlı çözeltinin biyosorpsiyonu sonucu derişim verileri	55
Çizelge 5.1 Filtrasyon proseslerinin arıtım performansları	56
Çizelge 5.2 Başlangıç konsantrasyonlarının krom tutulmasına etkisi	57
Çizelge 5.3 Çözelti pH' ının krom tutulmasına etkisi	57
Çizelge 5.4 Farklı koşullardaki % giderim verimleri	58
Çizelge 5.5 Biyosorpsiyon deneyleri % Giderim Verimleri	59

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1 Membrandaki fazlar [4].....	3
Şekil 2.2 Membranlardaki akım çeşitleri [4]	4
Şekil 2.3 Membran Yüzeyindeki İyon Dağılımı ve Zeta Potansiyeli [4]	5
Şekil 2.4 Sıvı içinde bulunan parçacığın şematik gösterimi [46]	6
Şekil 2.5 Nanofiltrasyon prosesinin sistematik gösterimi [9].....	8
Şekil 2.6 Osmoz ve ters osmoz prosesi [8].....	10
Şekil 2.7 Membranlarda Etkili Direnç Mekanizmaları [4].....	13
Şekil 2.8 Membran yüzeyindeki etkili konsantrasyon profili [4].....	13
Şekil 2.9 Membran proseslerde akı- basınç ilişkisi [4]	17
Şekil 3.1 CF042P membran hücresi	29
Şekil 3.2 SUTEM, MP 0410 SS-M, yüksek basınç pompası	29
Şekil 3.3 AISI 304 kalite paslanmaz çelik besleme kazanı	30
Şekil 3.4 Membran hücresine yerleştirilmiş membran	30
Şekil 3.5 Membran filtrasyon sistemi.....	31
Şekil 3.6 Çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi	32
Şekil 3.7 Membran hücresi giriş ve çıkışındaki manometreler	33
Şekil 3.8 Besleme kazanının içindeki şeffaf borudan hazırlanmış soğutma sistemi	34
Şekil 3.9 Elektronik hassas terazi	34
Şekil 3.10 KERN marka hassas terazi	35
Şekil 3.11 Santrifüj cihazı	35
Şekil 3.12 pH metre cihazı	36
Şekil 3.13 Perkin Elmer LAMBDA 365 marka UV-Vis cihazı	36
Şekil 3.14 <i>S.cerevesiae</i> ile krom biyosorpsiyonu	41
Şekil 4.1 Ultrafiltrasyon işlemi Filtrasyon Basıncı- Süzüntü derişimi Grafiği	43
Şekil 4.2 Ultrafiltrasyon işlemi Filtrasyon Basıncı-%Giderme Verimi grafiği.....	44
Şekil 4.3 Nanofiltrasyon işlemi Filtrasyon Basıncı-Akı Grafiği	45
Şekil 4.4 Nanofiltrasyon işlemi Filtrasyon Basıncı-Süzüntü Derişimi Grafiği.....	45
Şekil 4.5 Nanofiltrasyon işlemi Filtrasyon Basıncı-%Giderme Verimi Grafiği	46
Şekil 4.6 pH 7 ve 10 ppm Cr ⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu Filtrasyon Basıncı -süzüntü grafiği	47
Şekil 4.7 pH 7 ve 10 ppm Cr ⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu Filtrasyon Basıncı - % Giderme Verimi grafiği	48
Şekil 4.8 pH 7 ve 10 ppm Cr ⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu Filtrasyon Basıncı-Akı grafiği. 48	
Şekil 4.9 pH 7, 250 ppm Cr ⁺⁶ , NF işlemi Filtrasyon Basıncı-Süzüntü Derişimi grafiği	49
Şekil 4.10 pH 7, 250 ppm Cr ⁺⁶ , NF işlemi Filtrasyon Basıncı-%Giderme Verimi grafiği . 50	
Şekil 4.11 pH 7, 250 ppm Cr ⁺⁶ , NF işlemi Filtrasyon Basıncı-Akı grafiği	50
Şekil 4.12 pH 10, 10 ppm Cr ⁺⁶ , NF işlemi Filtrasyon Basıncı-Süzüntü Derişimleri grafiği	51
Şekil 4.13 pH 10, 10 ppm Cr ⁺⁶ , NF işlemi Filtrasyon Basıncı-%Giderme Verimi grafiği . 52	

Şekil 4.14 pH 10, 10 ppm Cr ⁺⁶ , NF işlemi filtrasyon basıncı-Akı grafiği.....	52
Şekil 4.15 pH 10, 250 ppm Cr ⁺⁶ , NF işlemi Filtrasyon Basıncı-Süzüntü derişimi grafiği..	53
Şekil 4.16 pH 10, 250 ppm Cr ⁺⁶ , NF işlemi Filtrasyon Basıncı-% Giderme Verimi grafiği	54
Şekil 4.17 pH 10, 250 ppm Cr ⁺⁶ , NF işlemi Filtrasyon Basıncı-Akı grafiği.....	54
Şekil 5.1 Proses Türü - % Giderim Verimi Grafiği.....	56
Şekil 5.2 Başlangıç konsantrasyonu - %Giderim Verimi Grafiği	57
Şekil 5.3 Çözelti pH'ı - % Giderim Verimi Grafiği	58
Şekil 5.4 Değişen parametrelerin Cr ⁺⁶ artımına etkisi.....	59
Şekil 5.5 Biyosorpsiyon süresi - % Giderme Verimi Grafiği.....	60



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklamalar
A	Membran yüzey alanı (cm ²)
μ	Akışkanın dinamik viskozitesi (gr/cm.sn)
μm	Mikrometre
⁰ C	Santigrat (celcius) derece
C _b	Sıvının tam karışımli aktığı konsantrasyonu (mg/Lt)
C _f	Besleme akımı konsantrasyonu (mg/Lt)
C _m	Membran yüzeyinde maksimum konsantrasyon (mg/Lt)
cm ²	Santimetrekare
cm ³	Santimetreküp
C _p	Süzüntü akımının sabit basınçtaki konsantrasyonu (ppm)
D	Moleküler Difüzyon katsayısı (cm ² /sn)
D _a	Dalton atomik kütle birimi (¹² C atom kütleinin 1/12'si)
dh	Hidrolik yarıçap (cm)
g	Ağırlık (mg)
h	Zaman (Saat)
J	Ak1 (Lt/m ² .h)
J.C	Sınır tabaka içerisindeki akışkanın kirlilik yükü
J.C _p	Süzüntü akımındaki kirlilik yükü
Jc	Kritik Ak1 (Lt/m ² .h)
k	Kütle transfer katsayısı (D/δ, m/s)
λ	Isıl iletkenlik katsayısı (W/m.K)
L	Kanal uzunluğu (cm)
Lt	Litre
L _v	Suyun geçirimlilik katsayısı (cm ³ /sn)
m	Kütle (g)
M _A	Molekül ağırlığı (g/mol)
mg	Miligram
mV	Milivolt (mV)

N	Normalite (Çözeltinin eşdeğer gram sayısı/Litre)
P_c	Konsantrasyon basıncı (bar)
P_f	Besleme çözeltisi basıncı (bar)
pH	Asitlik derecesi (-log [H ⁺])
P_p	Süzüntü Basıncı (Bar)
ppm	Milyonda bir kısım (çözünen mg/ çözelti Lt, mg/Lt)
R	Membranın giderme verimi (boyutsuz)
R_a	Gözenelerde adsorbsiyon
R_c	Kek tabakası oluşumu
R_{cp}	Konsantrasyon polarizasyonu (boyutsuz)
R_e	Reynoulds sayısı (boyutsuz)
R_{gerçek}	Gerçek giderme verimi (boyutsuz)
R_m	Membranın hidrolik direnci (m ⁻¹)
R_p	Gözenek tıkanması veya küçülmesi
rpm	Dakikadaki devir sayısı (dev/dk)
Sc	Schmidt sayısı (boyutsuz)
Sh	Sherwood sayısı (boyutsuz)
Sp	Spesifik permabilite
t	Zaman (dk)
T_d	Tesir değeri
V	Hacim (cm ³ , ml)
v	Kinematik viskozite (m ² /s)
V	Membran yüzeyindeki ortalama yatay akış hızı (cm/sn)
δ	Membrandan sınır tabaka kalınlığı (cm)
ΔC	Konsantrasyon farkı (mg/Lt)
ΔE	Elektriksel potansiyel farkı (mV)
ΔP	Basınç farkı (bar)
ΔP_c	Kritik trans membran basıncı (bar)
ΔT	Sıcaklık farkı (°C)
σ	Giderme veriminin alabileceği maksimum değer (boyutsuz)

Kısaltmalar

AISI
KMK
MEUF
MF
NF
PESH
PEUF
PTFE
PVDF
RO
SDS
SS
TMP
UF
UV-VIS

Açıklamalar

Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü (Çelik Standardı)
Kritik Misel Konsantrasyonu (mg/Lt)
Misellerle İyileştirilmiş Ultrafiltrasyon Membranı
Mikrofiltrasyon
Nanofiltrasyon
Hidrofilik Polietersülfon
Polimerlerle İyileştirilmiş Ultrafiltrasyon Membranı
Poli Tetrafloretilen
Polivinilidin Florür
Ters Osmoz
Sodyum Dodesil Sülfat
Paslanmaz Çelik (Stainless Steel)
Trans Membran Basıncı (Bar)
Ultrafiltrasyon
Görünür Bölge Spektrofotometresi

1. GİRİŞ

Uşak yöremizdeki tekstil işletmelerinin doğal ortama deşarj ettikleri atıksulardaki; boyama işlemlerinden kaynaklanan ağır metal kirliliğinin en aza indirilmesi, çevre ve insan sağlığı açısından önemlidir. İlimizin ekonomik gelişmesinde deri ve tekstil sanayilerinin lokomotif sektörler olduğu aşikârdır.

Şehrimizin endüstriyel gelişmesinin sürdürülebilir bir şekilde sağlanabilmesi, endüstriyel atıksuların konvansiyonel arıtma yöntemlerine ek olarak ileri teknoloji içeren atıksu arıtma yöntemlerinin de kullanımının sanayi kuruluşlarınca yaygınlaştırılması gereklidir.

İleri arıtma teknolojileri arasında membran filtrasyon yöntemleri son yıllarda önem kazanmaktadır. Membran filtrasyon yöntemleri arasında da polimerik membranlar üretim maliyetleri, kullanım kolaylıkları gibi yönlerden daha tercih edilebilir bir konumdadır.

Endüstriyel atıksulardaki ağır metallerin arıtımı ve geri kazanımı amacıyla son yıllarda biyokütle biyosorbsiyonu üzerine akademik çalışmalar artmaktadır.

Yaptığımız çalışmada, ağır metallerin polimerik membran prosesi yardımı ile filtrasyonu, ayrıca mikroorganizma tarafından adsorbsiyonu ve bu iki yöntemin birlikte kullanımının sağlayacağı avantajlar incelenecektir.

2. TEORİK TEMELLER

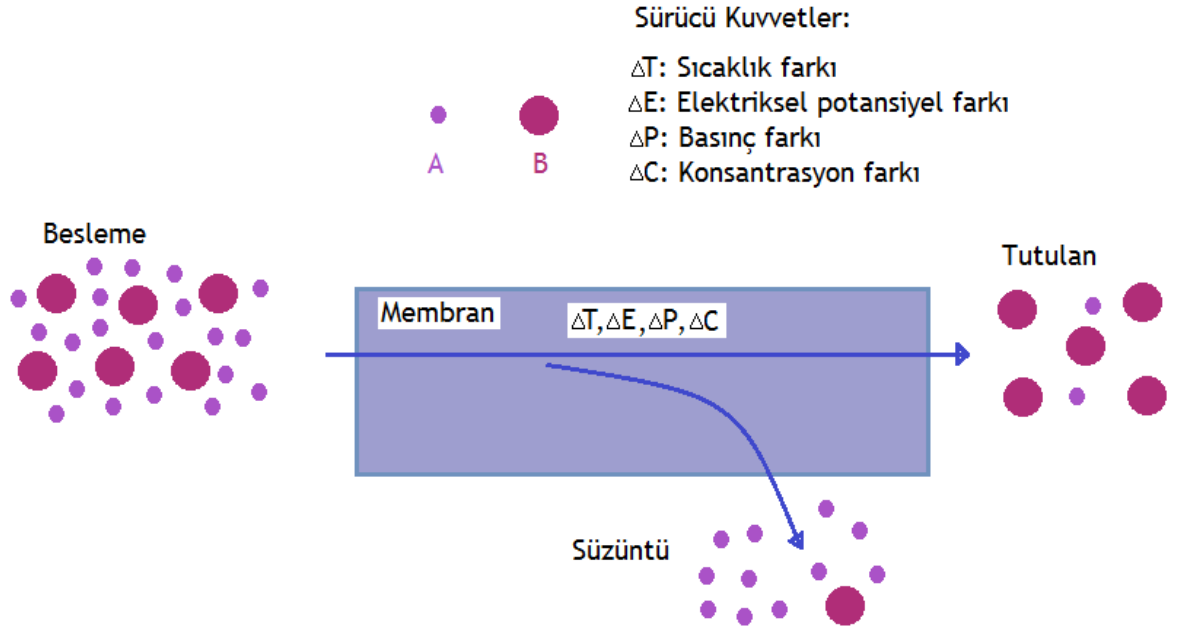
2.1. Membran Teknolojisi:

Membran; iki farklı faz arasında seçici geçirgen görev gören malzeme olarak adlandırılmaktadır. Farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin sıvı ortamlardan ayrılmasında karşılaşılan problemlere etkili çözümler getirmesi nedeniyle günümüzde bu proseslerin, su ve atık su arıtımında çok önemli bir kullanım alanı bulunduğu belirtilmektedir [1].

Winston ve diğ.(1992) ekonomik faydalarının ve verimlerinin yüksek olması, değerli metallerin geri kazanılması, toksik son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojiye önemli olan alanlarda getirdiği avantajların membran sistemlerinin kullanımını artırdığını belirtmiştir [2]. Crespo ve diğ.(1994) ise membran teknolojilerinin su ve atıksu arıtımında kullanılmasının bazı avantajları beraberinde getirmekte olduğunu, bu avantajlarından dolayı su veya atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan membranlardan etkili sonuçlar alınmasını sağladığını belirtmiştir [3].

Aslan, M.(2016) ayırma işleminin membranın hem kimyasal hem de fiziksel özellikleriyle belirlenmekte olduğunu; basınç farkı, konsantrasyon (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya birkaçının müşterek sürücü kuvvetleri ile gerçekleştiğini, ayırma işleminin gözenekli membranların boyut, şekil ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranların ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ettiklerini söylemiştir [4]. Şekil 2.1' de bir membrandaki fazların şematik gösterimi verilmiştir.

Membran filtrasyonu, besleme akımındaki bir bileşenin, membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanır. Membranda besleme akımı iki kısma ayrılır. Membrandan geçen akım süzüntü (Faz II), geçemeyen akım ise konsantrat akımı (Faz III) olarak adlandırılır [4].



Şekil 2.1 Membrandaki fazlar [4]

2.1.1. Membranlarda Sürücü Kuvvetler

Membranın diğer tarafına süzüntünün geçebilmesi için bir sürücü kuvvet gereklidir. Membran sürücü kuvvet sayesinde, özelliğine bağlı olarak sıvı içerisindeki bazı bileşenleri gözeneklerinde tutar ve bazı bileşenleri de diğer tarafına geçirerek ayırma işlemini gerçekleştirir [4].

Membranda, yapısı ve özelliklerine göre çoğunlukla kullanılan sürücü kuvvetler dörde ayrılır. Bunlar:

1. Basınç (ΔP)
2. Konsantrasyon (ΔC)
3. Elektriksel potansiyel (ΔE)
4. Sıcaklık farklılığı (ΔT)

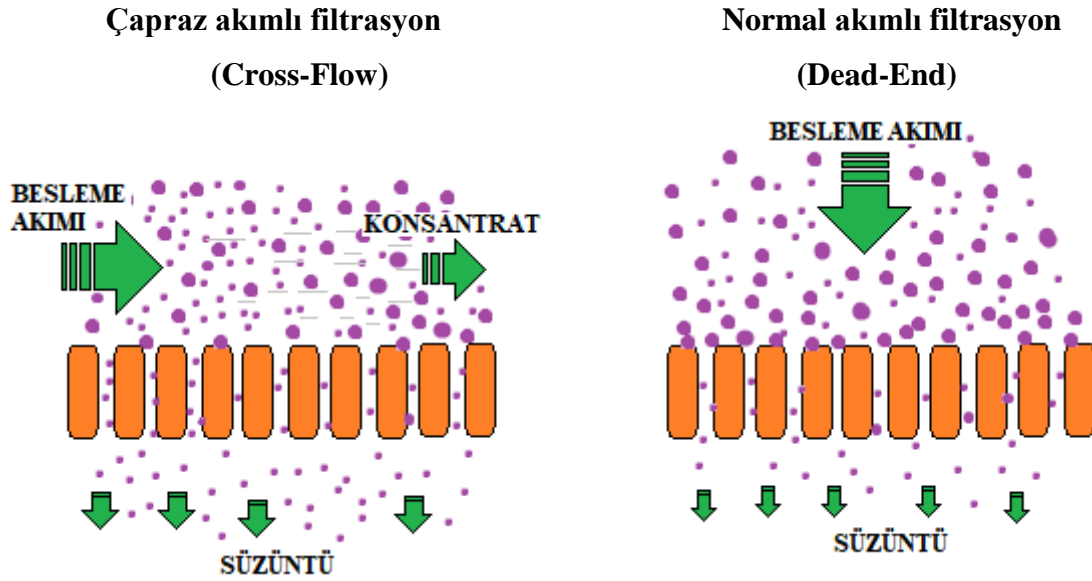
olmak üzere dört ana grupta toplanır. Membran proseslerinde en yaygın kullanılan sürücü kuvvet basınçtır [4].

2.1.2. Membranlarda Akım Çeşitleri

Membranlarla yapılan filtrasyon işlemleri sırasında kullanılacak akım şekli, arıtımı yapılacak çözeltiden alınacak bileşenin yapısı ve büyüklüğüne göre tespit edilir.

Membran filtrasyon yöntemlerinde genellikle iki çeşit akım şekli kullanılır [4]. Bunlar; normal akımlı filtrasyon (dead-end) ve çapraz akımlı (cross-flow) filtrasyondur.

Normal akımlı filtrasyonda besleme akımı membran yüzeyinde dik açıyla gönderilir. Çözeltinin hepsi membrandan geçer ve tek çıkış akımı (süzüntü) oluşur. Membrandan geçemeyen kısım ise membran yüzeyinde birikerek kek oluşturur [4].



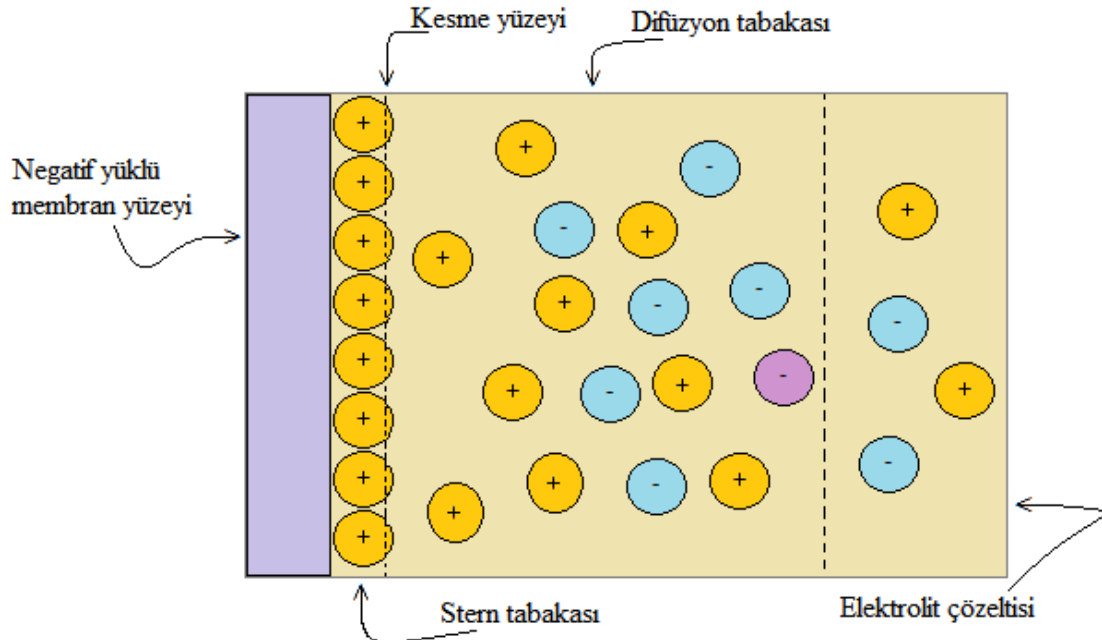
Şekil 2.2 Membranlardaki akım çeşitleri [4]

Çapraz akımlı filtrasyonda ise besleme akımı ise membran yüzeyine paralel akar. Bu sırada beslenen çözeltinin bir kısmı gözeneklerden geçerek membranın diğer tarafında süzüntü akımını oluşturur. Membrandan geçemeyen kısım ise taşıdığı safsızlıklarla birlikte daha derişik hale gelmiş durumda konsantrat akımını oluşturur. Konsantrat akımı membran yüzeyi boyunca paralel akmaya devam ederken membran yüzeyinde safsızlık birikmesini önleyerek kek oluşumunu geciktirir. Bu yöntemde membrandaki tıkanma membran gözeneklerinin içerisinde kalmış olan partiküller sebebiyle oluşur [4].

2.1.3. Membran Yüzey Özellikleri

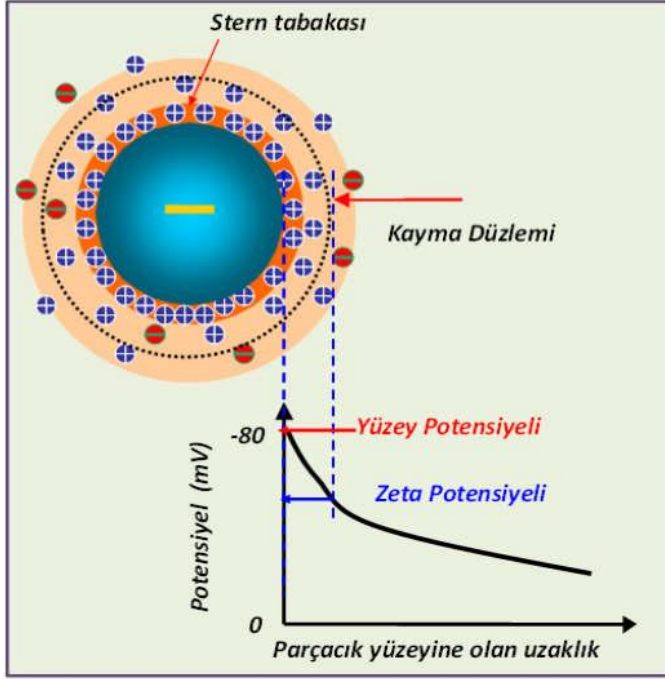
Membran yüzeyi çözeltiyle temasa geçtiğinde iyonlarla etkileşime girerek elektriksel yüklü hale gelebilir. Membran yüzeyinin elektriksel yüküne ve iyon yüklerine

ve diğer tanecikler sebebiyle çekme veya itme oluşabilir. Membran yüzeyindeki negatif yüklü iyon dağılımı şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 2.3). Çözeltideki iyonlar yüzeye çekilerek yüzeye dağılır [4].



Şekil 2.3 Membran Yüzeyindeki İyon Dağılımı ve Zeta Potansiyeli [4]

Kayma, kesme ya da ayırma yüzeyi, yüzeydeki akışkanların hareketli olduğu ve elastik tutum sergilediği bölgeyi tanımlar. Sert tabakanın dışında yerleştirilmiş olan hayali yüzeydir, fakat pratik nedenlerden dolayı sert katı yüzeye eşdeğer kabul edilir. Kesim alanının yüzeyindeki elektrik potansiyeli zeta potansiyeli olarak tanımlanır. Membran yüzeyindeki etkileşimler nedeniyle zeta potansiyeli değişebilir. Pratikte zeta potansiyelleri genellikle negatiftir. Zeta potansiyelinin azalması membran emme kapasitesini azaltır [4].



Şekil 2.4 Sıvı içinde bulunan parçacığın şematik gösterimi [46]

2.1.4. Membran prosesleri

Membran prosesleri dört gruba ayrılır. Bunlar; gözeneklerinin büyüklüğüne veya membranın yüzeyinde alıkonulan maddenin maksimum molekül ağırlığına göre; mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) prosesleridir. Su ve atıksularda sıklıkla kullanılmakta olan bu membran filtrasyonu proseslerinin başlıca özellikleri çizelge 2.1’ de belirtilmiştir [5].

Çizelge 2.1 Su ve atıksularda yaygın olarak kullanılan membran filtrasyon prosesleri [5]

Membran proses	Ayırma büyüklüğü(μm)	Ayırma mekanizması	Tipik membran geçiş basıncı, ΔP , Bar	Süzüntü akısı
MF	>0,05	Eleme	0,3-3	Yüksek
UF	0,003-0,1	Eleme	0,5-5	Yüksek
NF	0,001-0,008	Difüzyon+Ayırma	5-15	Orta
RO	<0,001	Difüzyon+Ayırma	50-80	Düşük

2.1.4.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon membranların gözenek boyutu 0,05 ila 2 mikrometre arasında değişir. Bu gözenek boyutu ile atıksulardaki koloidal parçacıklar ve bakteri gibi maddeleri tutabilir. Mikrofiltrasyon membranında ayırma işlemi gözenek boyutuna göre gerçekleşir. Gözenek boyutundan daha büyük partiküller membran tarafından tutulur [6,7].

Mikrofiltrasyon membranlarında ayırma işleminde sürücü kuvvet basınçtır ve gözenek boyutu büyük olduğundan ayırma işlemi için basınç ihtiyacı düşük olup; 0-4 bar basınç aralığı yeterli olmaktadır [6].

Mikrofiltrasyon membranları endüstride; metal işlemede kullanılan emülsiyonların arıtılmasında, gıda sanayinde fermantasyon ürünlerinden mikroorganizmaların uzaklaştırılmasında, yağ moleküllerinin uzaklaştırılmasında, sütten protein ve yağ ayırımında kullanılır [8].

2.1.4.2. Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon (UF) membranları 1 ila 100 nm gözenek çaplarına sahiptirler. Makro molekülleri, kolloidleri, askıda katı maddeleri, bakterileri, virüsleri ve moleküler ağırlıkları 1000 Da' dan büyük maddeleri ayırmak için kullanılmaktadırlar. Bu maddelerin oluşturabileceği osmotik basınç düşüktür ve bununla birlikte UF prosesinde ayırma işlemi 1 ile 10 bar arasındaki hidrostatik basınç farkı ile gerçekleşmektedir. Taşınım mekanizması moleküler ayırma ve difüzyondur. Ultrafiltrasyon membranının seçiciliği ayrılmak istenen maddenin boyut farkına, bileşenlerin yüzey yüküne, membranın özelliklerine ve bunun yanında hidrodinamik şartlara bağlıdır [6].

Kolloid boyuttaki parçacıkların varlığı ya da çözeltideki maddelerin yüksek tutunma özellikleri, MF ve UF işletiminde olağan mekanizmaları değiştirerek tıkanma ve adsorpsiyon süreci gerçekleştirebilir. Özellikle tıkanma gibi durumlarda, membranların hidrolik geçirgenlik ve seçicilik özellikleri farklılaşabilir [8].

Membran, basınç arttırıldığında akının da artış gösterdiği bir aygıt olarak da düşünülebilir. Bununla birlikte, konsantrasyon polarizasyonu akıya sınırlandırıcı etki yapmaktadır. Bunun sebebi, sınır tabakası içinde membran üst yüzeyinde çözünen maddelerin birikmesidir. Büyük moleküller, yüksek basıncın etkisiyle, membranın

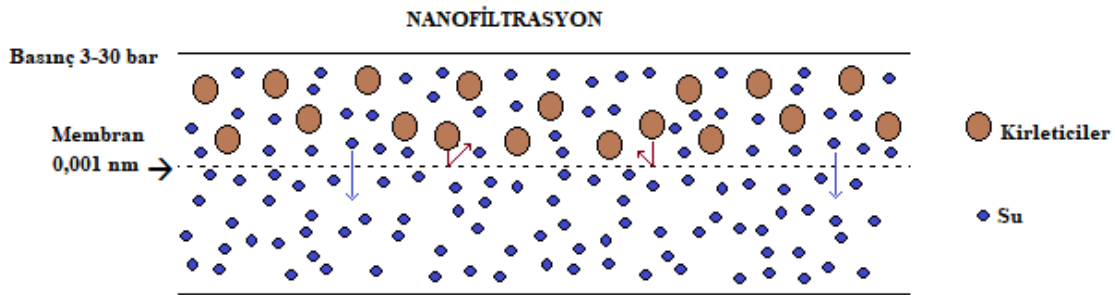
üzeyinde ince bir film gibi kaplar ve ikinci bir membran gibi davranırlar. Bu durum, zamanla membranın tıkanmasına sebep olmaktadır [8].

UF membranları, yüzey sularının arıtımında tek başına kullanılabilen ya da koagülasyon flokülasyon sistemleri ile beraber kullanılabilir. Ters osmoz sistemlerinde ön arıtma olarak kullanılabilirler. Endüstride protein saflaştırma ve madde geri kazanımı için kullanılmaktadırlar. Atıksu arıtımında hem doğrudan kullanılabilirler hem de membran biyoreaktör sistemleri içerisinde değerlendirilebilirler. MF ve UF teknolojileri yüksek bulanıklığa sahip suların arıtımında, içme suyundan virüs ve bakteri gideriminde veya ters osmoz ve nanofiltrasyon sistemlerinin ön arıtma birimi olarak kullanılmaktadır [8].

Bu sayede, TO membranlarının kullanım ömürleri daha uzun olmaktadır. UF sistemlerinin TO öncesinde ön arıtma amaçlı olarak kullanılması durumunda, sürekli ve kolay otomatik işletme imkânı, TO membranları için daha iyi kalitede su üretilmesi, daha az kimyasal madde ihtiyacı gibi önemli üstünlükler sağlanmaktadır [8].

2.1.4.3. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon (NF), ters osmoz ve ultrafiltrasyon prosesleri arasında bulunur. Yoğunluğunun daha fazla olması ve daha ince olmasıyla birlikte geçirgenliğinin daha az olması sebebiyle membran tabakası daha fazla direnç gösterir. Bundan dolayı MF ve UF'ye göre daha yüksek basınçlarda işletilirler. 3-30 bar arasında çalışan NF membranı şekil 2.5' de gösterilmektedir [9].



Şekil 2.5 Nanofiltrasyon prosesinin sistematik gösterimi [9]

Nanofiltrasyon membranlarını diğerlerinden ayıran özellikleri iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan yüksek oranda geçerken, sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar büyük oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilmesi önemli oranda anyonun değerliğine bağlıdır. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır [10].

Kasyonlar: H^+ , Ni^{+2} , Na^+ , Cr^{+3} , Cr^{+6} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

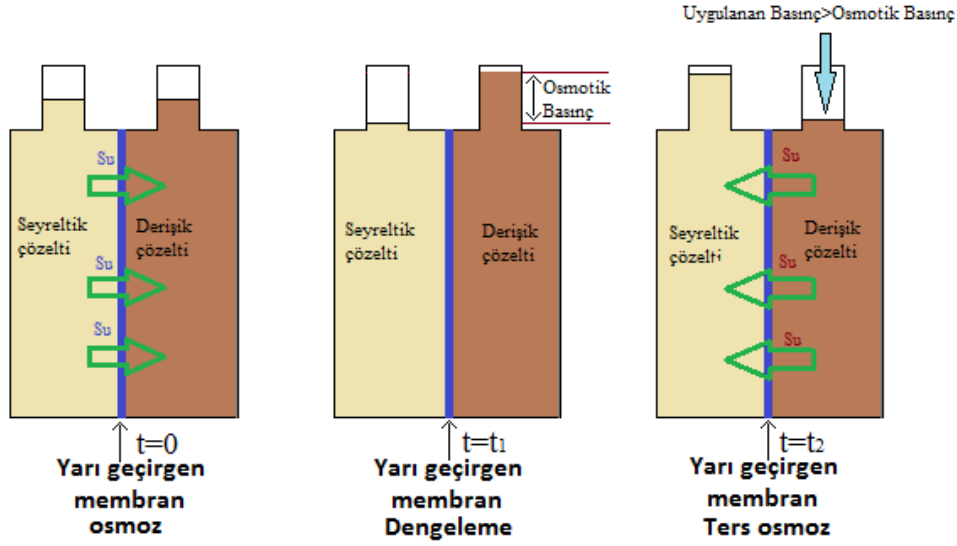
Anyonlar: NO_3^- , Cl^- , OH^- , $(SO_4)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$

NF membranları, su numunelerinden sertlik giderilmesi, organik madde giderilmesi, çözünmüş katıların ve nitrat giderilmesi, pestisit ve mikrokirletici giderilmesinde kullanılmaktadır. Nanofiltrasyon yöntemi, ters osmoza göre daha az enerji gereksinimi sebebiyle, dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna yol açan organik maddelerin yüzey sularından arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzey suyunun NF membranlarına uygulanması sırasında, doğal organik bileşikler membranın gözenek boyutuna göre daha büyük moleküllere sahip olduğundan elek mekanizmasıyla giderilirler. Bunun yanında, inorganik maddeler ise membran ve iyonların yükleri dolayısı ile elektrostatik etkileşimle çözültiden alıkonurlar. Nanofiltrasyon membranlarının elektrostatik özellikleri, anyonların tutulmasında etkilidir. Membran yüzeyindeki zeta potansiyeli, elektrolit çözeltisinin farklı pH ve konsantrasyonlarıyla değişmektedir. Nanofiltrasyonda madde taşınması olayı filtrasyon, elektrostatik ve difüzyon ile gerçekleşmektedir. Kütle transferi kanunu Fick Yasasına göre gerçekleşmektedir. Genellikle akı değerleri 20-200 lt / m².saat civarındadır [8].

2.1.4.4. Ters Osmoz (TO)

Osmoz, seçici geçirgen bir zarın bir tarafındaki seyreltik sulu bir çözültiden, zarın diğer tarafındaki derişik sulu çözültiye suyun difüzyonu olayıdır. Osmoz olayı çözültilerin derişimleri eşitlendiğinde durur. Suyun membrandan diğer tarafa geçişi bir basınç oluşturur. Buna osmotik basınç denir. Derişik çözülti tarafından osmotik basınca zıt yönde ve daha büyük bir basınç uygulanırsa membrandan su geçişi tersine çevrilebilir. Seyreltik çözültinin derişimi düşmüş olur. Bu işleme ters osmoz denir [8].

TO membranlarında ayırma sürecinin etkin olduğu membran yüzeyinin gözeneksiz olduğu bilinmektedir. Suyun geçişi çözelti difüzyon modeli ile açıklanmaktadır. Çözücü ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözündüğü ve difüze olduğu çözünme-difüzyon sırasında, membran polimeri ile süzüntü akımı arasındaki moleküler sürtünmeyi aşmak amacıyla yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir [8].



Şekil 2.6 Osmoz ve ters osmoz prosesi [8]

Arıtımı yapılan çözeltinin çözücü molekülleri membranın yüzeyini oluşturan polimer zincirleri arasına girmektedir. Yoğun polimerik film içerisindeki polimer ağları arasındaki boşluklar “gözenek” etkisi oluşturmaktadır [8].

Ters osmoz prosesi, genellikle desalinasyon işlemleri ve endüstride ultra saf su eldesi için kullanılmaktadır. Ev tipi su arıtma cihazlarında da kullanılmaktadır. Tek değerlikli tuzlar dahi yüksek oranda giderilebilmektedir. Membranın ve besleme akımının tuzluluğu oranında 15 ila 60 bar arası basınçlarda işletilebilmektedirler [8].

2.1.5. Membran Proseslerde Verim ve İşletme Faktörleri

Membranların performansını ifade etmek için çeşitli parametreler kullanılır [4].

- Besleme Konsantrasyonu
- Akı
- Basınç veya Trans Membran Basıncı

- Çapraz Akım Hızı ve Türbülans
- Sıcaklık
- pH
- Viskozite
- Membran Tabaka Yoğunluğu
- Membran diziliş yoğunluğu
- Membran yüzey gerilmesi
- Membran yüzey yükü yoğunluğu
- Geri kazanım faktörü
- Membran ömrü ve tekrar kullanılabilirliği
- Ön arıtma
- Hava/su resikülasyonu

2.1.5.1. Besleme Konsantrasyonu

Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça viskozitesinin artması ve membran kirlenmesinden dolayı erken polarizasyon tabakası oluşması nedeniyle süzüntü akısı azalır. Bunun sonucunda ise membranın giderme verimi düşmektedir [4].

2.1.5.2. Akı (J)

Akı; birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Birimi $m^3/m^2.sn$ ya da $L/m^2.saat'$ dir [4].

$$J = \frac{\Delta P}{\mu.R_m} \quad (\text{Darcy kanunu}) \quad (2.1)$$

J: Akı, ΔP : Membrandaki basınç, μ : Akışkanın viskozitesi, R_m : Membranın hidrolik direnci

$$Jv \propto Lv \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (\text{Kadem-Katchalsky denklemi}) \quad (2.2)$$

Lv : Suyun geçirimlilik katsayısı,

$(\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi)$: Net basınç farkı,

σ : Giderme veriminin alabileceği maksimum değer

$$Jv = \frac{(\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi)}{\mu \cdot Rm} \quad (2.3)$$

Çizelge 2.2 (MF) membranları için, tahmini olarak membran direnç ve basınç farklılığı değerleri [4].

Membran Türü	Membran Direnci (m^{-1})	Basınç Farklılığı (bar)
Mikrofiltrasyon	10^6	0,3-3,0
Ultrafiltrasyon	10^7	0,5-7,7
Nanofiltrasyon	10^8	3,5-10,0
Ters osmoz	10^{10}	8,0-80,0

2.1.5.3. Membran direnci

Kirlenmemiş temiz bir membranda akıya sadece membran direnç (Rm) gösterir.

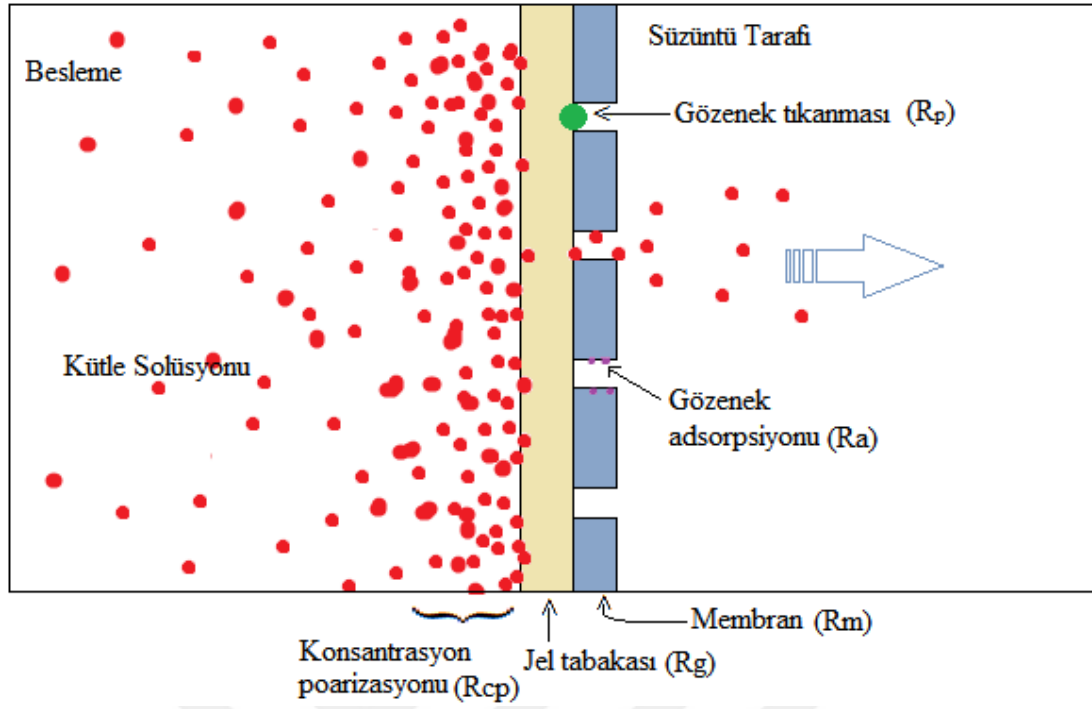
Membran işletildiğinde ise;

Konsantrasyon polarizasyonu (R_{cp}), Gözeneklerde adsorbsiyon (R_a),

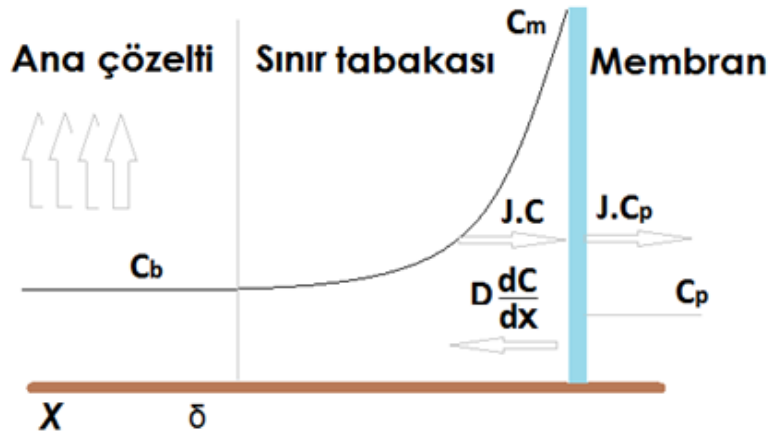
Kek tabakası oluşumu (R_c), Gözenek tıkanması veya küçülmesi (R_p),

sebebiyle akı azalması gerçekleşir. Membran yüzeyindeki direnç tüm bu dirençlerin toplamından oluşur.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (Rm + R_{cp} + R_a + R_p)} \quad (2.4)$$



Şekil 2.7 Membranlarda Etkili Direnç Mekanizmaları [4]



Şekil 2.8 Membran yüzeyindeki etkili konsantrasyon profili [4]

Membran yüzeyinde tutulan bileşenlerden dolayı membran yüzeyinde konsantrasyon artışı oluşur. Bundan dolayı membran yüzeyine yakın yerlerde süzülme hızı çok fazla düşer. Bu bir sınır tabakası oluşturur. Sınır tabakasındaki bu konsantrasyon artışına konsantrasyon polarizasyonu denir [4].

Membrandan sınır tabaka kalınlığı (δ) kadar mesafedeki konsantrasyon, tam karışımli olarak aktığı (C_b) konsantrasyon değerinden, membran yüzeyinde maksimum (C_m) konsantrasyon değerine çıkar. Sınır tabaka içerisindeki akışkanın kirlilik yükü $J.C$ ile gösterilir. Membran kirliliğın bir kısmını tutar, ancak bir kısmını da tutamaz ve gözeneklerinden permeat (süzüntü) akımına geçirir. Süzüntü akımındaki kirlilik yükü de $J.C_p$ ile gösterilir. Membran yüzeyinde meydana gelen birikme geriye doğru difüzyon akımını meydana getirir. Kararlı bir durumda membrandaki kütle denklemi şöyle belirtilir:

$$J.C + D \frac{dC}{dx} = J.C_p \quad (2.5)$$

Sınır şartlarda $X=0$ olduğunda $C = C_p$ olur ve

$X=\delta$ olursa $C=C_b$ olur.

Yukarıdaki kütle denkleminin integrali alınırsa:

$$J(C_p - C) = D \frac{dC}{dx} \quad (2.6)$$

$$\int_0^\delta J \cdot dx = D \cdot \int_{C_b}^{C_m} \frac{dC}{C_p - C} \quad (2.7)$$

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = e^{\frac{J\delta}{D}} \quad (2.8)$$

bağıntısı elde edilir.

Difüzyon katsayısı (D) ile sınır tabakası kalınlığı (δ) arasındaki oran, kütle transfer katsayısını vermektedir.

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (2.9)$$

Gerçek giderme verimi ($R_{gerçek}$);

$$R_g = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (2.10)$$

ile gösterilirse,

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left\{\frac{J}{k}\right\}}{Rg + (1-Rg) \cdot \exp\left\{\frac{J}{k}\right\}} \quad (2.11)$$

elde edilir. C_m ve C_b sırasıyla, membran yüzeyinin ve besleme çözeltisinin konsantrasyonlarıdır. C_m/C_b oranı modül konsantrasyon polarizasyonu olarak isimlendirilmektedir. Bu oran akı arttıkça artar. Bununla birlikte, giderme verimi (R) artar, kütle transfer katsayısı (k) azalır. k değerinin yüksek olması, konsantrasyon polarizasyonunun düşük olduğunu gösterir.

Çözeltideki bütün maddelerin membran tarafından alıkonulduğu durum ideal durum olarak tanımlanır; $R=1$ ve $C_p=0$ değerini alır. Bu durumda denklem:

$$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left\{\frac{J}{k}\right\} \quad (2.12)$$

şeklini alır. Burada, C_m/C_b oranı, sınır tabakası kalınlığı ve akı ile birlikte eksponansiyel olarak artar ve artan çözünmüş madde difüzyon hızı ile birlikte azalır. Konsantrasyon polarizasyonunun etkisini azaltmak için membran yatay hızı artırılabilir. Ayrıca konsantrasyon polarizasyonunu membran tipine bağlı olarak değiştir. NF ve RO membran proseslerinde polarizasyon diğer proseslere göre daha düşüktür [4].

Kütle transfer katsayısı k değeri, hidrodinamik etkilere bağlı olarak değişmektedir. k katsayısı Sherwood sayısına (Sh) bağlı olarak yazıldığı takdirde,

$$Sh = \frac{\lambda \cdot Deq}{D} = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \cdot \left\{\frac{Deq}{L}\right\}^d \quad (2.13)$$

formülasyonu ile elde edilir. Bağlıdaki Sc ; Schmidt sayısını, Re ; Reynoulds sayısını ve a , b , c ve d ise katsayıları, λ , ısıl iletkenlik katsayısını göstermektedir. Re ve Sc sayıları,

$$Re = \frac{V \cdot dh}{\nu} = \frac{\rho \cdot Deq \cdot V}{\mu} \quad (2.14)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad (2.15)$$

ile ifade edilmektedir.

Burada,

v : Kinematik viskozite, D_{eq} : Eşdeğer çap, μ : Dinamik viskozite

V : Yatay akış hızı, L : Kanal uzunluğu, D : Difüzyon katsayısı

Yukarıdaki denklemlerden anlaşılacağı üzere; k katsayısı, yatay akış hızına, difüzyon katsayısına, akışkan özelliklerine ve modül özelliklerine bağlıdır.

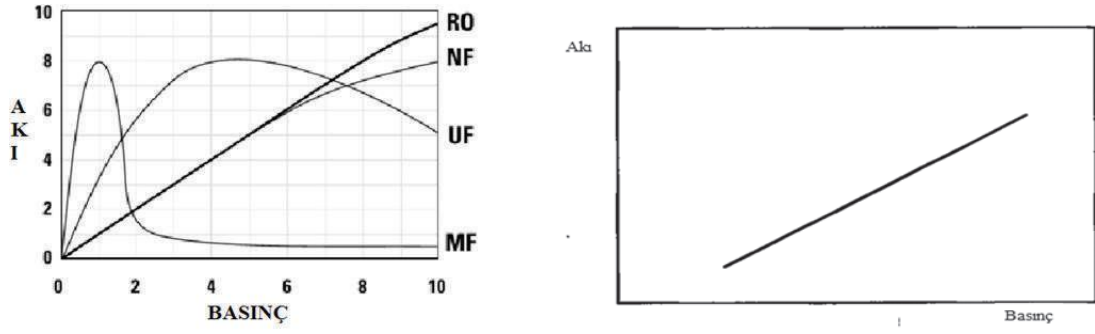
$k = f(v, D, \rho \text{ ve kanal özellikleri})$

2.1.5.4. Kritik Akı (J_c)

Kritik akı görünmez bir yığılma (kirlenme) üzerindeki süzüntü akısını ifade eder. Kritik akı değeri altındaki akı değerlerinde membran kirlenmesi olmaz. Bu değerden daha büyük akılarda membran yüzeyinde partikül birikmesi artacağından dolayı membran yüzeyinde kek tabakası oluşur ve tıkanmalara yol açar. Maksimum süzüntü akısı yüksek besleme akısı ile değil kararlı hal durumu diye tabir edilen koşullar altında sağlanabilir [4].

2.1.5.5. Trans Membran Basıncı (TMP)

Sıvının filtre edilmesi için gerekli olan basınçtır. Bir sıvının bir membrandan filtre edilebilmesi için sabit bir trans membran basıncı gereklidir. TMP ve filtrasyonu yapılan çözeltinin derişimi sabit tutulduğunda süzüntü akısı zamanla azalır. Bu işlemler sırasında membranlar basınçtan etkilenecek tersinmez olarak düzleşir. Membran üretiminde kullanılan materyalin sağlamlığının yanında kullanılan destek materyali de membranın sağlamlığını artırmada etkilidir. Genellikle basınç arttıkça akının da artması beklenir. Uygulanan membran proseslerin basınç artışı karşısında sundukları akı değerleri yukarıdaki şekilde verilmiştir. Sürücü kuvveti basınç olan membran filtrasyonu işlemlerinde akı ile basınç arasındaki ilişki Şekil 2.9' da gösterilmiştir. Membranın yapısına, modüldeki tasarımına ve şekline göre çalışılabileceği basınç aralıkları belirlenir (Çizelge 2.3) [4].



Şekil 2.9 Membran proseslerde akı- basınç ilişkisi [4]

Çizelge 2.3 Membran modüllerinin basınç aralıkları [4]

Membran Modülü	Standart Basınç (Bar)	Maksimum Basınç (Bar)
Tübüler membran (destekli)	42	70
Tübüler membran (desteksiz)	7	-
Spiral sarımlı membran	42	70-120
Plaka - çerçeve membranları	40	200
Geniş fiber sistemler	25	-
İnce fiber sistemler	70	200

Membrandaki arıtım işlemleri ya sabit trans membran basıncına karşı değişen akı, ya sabit akıya karşı değişen TMP basıncı ya da hem TMP hem de akının değişken olduğu şartlarda yapılabilir. Sabit TMP durumunda akı zamanla azalır. Sabit akı durumunda ise TMP zamanla artar. Sabit akı durumunda, TMP' nin artışı ile akıyı sabit tutan işletme koşulundan kritik akı oluşur. Filtrasyon işlemleri bu artışın belli bir oranda olmasını sağlamak için kritik akı koşullarında yapılabilir [4].

2.1.5.6. Kritik trans membran basıncı (ΔP_c)

Hidrolik membran direncinin (R_m+R_i) ve kek oluşumundan kaynaklanan direncin eşit olduğu basınç trans membran basıncı olarak tanımlanabilir [4].

$$\Delta P_c = \frac{R_m+R_i}{\Theta} \quad (2.16)$$

Kritik basınç, polarizasyon yüzeyinin muhtevası ve derişimine, yüzeye uygulanan gerilme kuvvetine ve sistemin biyokimyasal yapısına bağıdır. Buna göre membran kritik basınçta işletilerek iyi verim sağlanabilir.

$$\Delta P_c = \frac{P_f + P_c}{2} - P_p \quad (2.17)$$

P_f= Besleme Basıncı, P_c= Konsantrasyon Basıncı, P_p= Süzüntü Basıncı,
S_p = Spesifik permabilite

2.1.5.7. Çapraz Akım Hızı ve Türbülans

Yüksek hız daha yüksek kütle transfer katsayısına olanak sağlar. Böylece daha yüksek süzüntü akısı elde edilir. Hızın yükselmesi ile aynı akıda membranın yüzeyinde daha ince yığılma oluşur. Türbülans, özellikle kütle transfer kontrollü bölgede, membran performansı açısından önemlidir. Membran yüzeyinde oluşturulan karışım, yüzeyde oluşan kek tabakasının hidrolik direnci ve konsantrasyon polarizasyonu tabakasını inceltir [4].

2.1.5.8. Sıcaklık

Sıcaklığın artması; membranın geçirgenlik katsayısını ve membrandan geçen sıvı akısını artırır. Organik membranların sağlıklı çalışma sıcaklığı 20 °C - 40 °C aralığındadır. İnorganik membranlarda ise çalışma sıcaklığı 300 °C ye sınırına çıkabilmektedir. Membranda elde edilen akı sıcaklığın her 1°C' lik artmasıyla % 3 artar [4].

2.1.5.9. pH

İnorganik membranların pH toleransı, organik membranlara göre daha geniştir. Selüloz asetat membranlar düşük pH' larda hidrolize olurlar. En uygun işletme pH aralığı 4.5-5.5 tir. Organik membranlarda en uygun pH aralığı 4.5- 8 dir. Bununla birlikte inorganik membranlarda pH aralığı 3 -13 olabilir [4].

2.1.5.10. Giderme Verimi

Giderme verimi, çözültideki içeriğin membranda hangi oranda tutulduğunun ölçüsüdür. Membranın giderme verimi (R) ile gösterilir, boyutsuz bir büyüklüktür ve 0 ile 1 arasında değişmektedir. “0” bütün çözülmüş maddelerin membrandan geçtiğini, “1” ise membranın hiç bir bileşenin geçmediğini gösterir. Membran performansının belirlenmesinde temel özellikler;

- Yüksek oranda seçicilik ve yüksek akı geçişi,
- İşletme koşullarında mekanik, kimyasal ve termal stabilite,
- Düşük kirlenme ve tıkanma,
- Düşük maliyet ve hatasız üretim,
- Çalışma ortamıyla ahenkli uyum, vb.

İki çeşit giderme verimi söz konusudur. Bunlar, gözlenen giderme verimi ($R_{gözlenen}$) ve gerçek giderme verimi ($R_{gerçek}$)’dir.

Gözlenen giderme verimi, membrandan geçen süzüntü akımının derişimi ile besleme akımı derişimi arasındaki eksilme oranını ifade etmektedir.

$$R_{gözlenen} = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (2.18)$$

Gerçek giderme verimi, membrandan geçen süzüntü akımının derişimi ile çözültinin membran yüzeyindeki derişiminden hesaplanan giderme verimini ifade etmektedir.

$$R_{gerçek} (\%) = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (2.19)$$

C_p : Süzüntü akımı konsantrasyonu

C_f : Besleme akımı konsantrasyonu

C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyon [4]

2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksu Artımı ve Geri Kazanımı

İnsanların en temel ihtiyaçlarından biri olan giyinme gereksiniminin karşılanmasını sağlayan, ayrıca ev tekstili alanındaki ihtiyaçları da geliştirilen yeni teknoloji ürünlerle karşılayan tekstil endüstrisinin ülke ekonomisinde de önemli bir yeri vardır. Tekstil endüstrisinde üretim farklı farklı alt proseslere sahiptir ve genellikle su kullanımının çok yüksek olduğu bir sanayi dalıdır [11].

Tekstil atıksuyunda metaller oldukça az bulunmakla birlikte metal bulunan atık sular da ise bakır, kadmiyum, krom, nikel ve çinkoya rastlanmaktadır [8].

2.3. Tekstil Atıksuyu Arıtımında Membran Sistemlerinin Uygulamaları

Mikrofiltrasyon membranı tekstil endüstrisindeki proseslerin atıksularında bulunan koloidal boyutlardaki boyaların tutulması için uygundur ancak molekül boyutundaki kimyasal yardımcı maddelerin arıtılmasında başarısızdır. Bundan dolayı MF prosesi nanofiltrasyon ya da ters osmoz filtrasyonu öncesi ön işlem için kullanımı daha uygundur [12]. Ultrafiltrasyon (UF) membranı indigo boyalar gibi az çözünür boyaların gideriminde, partiküller ve makromoleküllerin tutulmasında başarılı olduğu bilinmektedir [13, 14]. Ultrafiltrasyon membranlarının tekstil endüstrisinde düşük molekül ağırlıklı boyaları gideremedikleri için tekstil endüstrisinde doğrudan kullanımları yaygın değildir. Bu nedenle daha önce bahsedildiği gibi tekstil atıksuları arıtımında UF sonrası NF ya da TO prosesleri ile ileri arıtma yapılmalıdır ya da UF prosesi farklı özellikler kazandırılarak geliştirilmelidir [13, 15]. Nanofiltrasyon (NF) düşük molekül ağırlıklı organik molekülleri ve iki değerlikli iyonları başarılı bir şekilde tutmaktadır. Ters osmoz (TO) prosesi, boya banyosu atıklarından tüm iyon ve türlerin uzaklaştırılması için uygundur. Üretilen süzüntü renksiz ve süzüntünün toplam tuzluluğu oldukça düşüktür. TO süzüntüleri, endüstriyel ölçekli birçok iplik boyama testinde uygulanır ve böylelikle su tüketimi ve tesis işletim maliyetleri yarıya yakın oranda düşmektedir [15, 16].

Tekstil atıksuyu arıtımında basınç sürücü kuvvetli membran proseslerin yoğun kullanımı gözlenmektedir. Fakat basınç sürücülü proseslerde genellikle tıkanma olayı ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle membran prosesler öncesi yapılması gereken ön arıtma oldukça iyi belirlenmelidir [8].

2.4. Ağır Metaller ve Çevresel Etkileri

Ağır metal; atom ağırlığı 63,5 ile 200,6 arasında ve yoğunluğu 5 g/cm^3 den büyük olan metallere verilen genel addır [17, 18]. Birçok element bu gruba giriyor olmakla birlikte çevre ile ilgili durumlarda ağır metaller dendiğinde akla arsenik, kadmiyum, krom, bakır, nikel, çinko, kurşun ve civa gelmektedir. Ağır metaller toprakta bulunan doğal bileşenler olmalarına rağmen genellikle toksik etkileri ile bilinmektedirler. Bu elementlerin iz miktarda da olsa, insan vücuduna alınması ciddi risk taşımaktadır. Örneğin su ortamında bulunan çinko, kadmiyum, nikel ve diğer ağır metallerin belli bir değere ulaşması insan psikolojisine ve diğer biyolojik sistemlerine zarar verebilmektedir. Ağır metallerin zehirlilik türleri çizelge 2.4' de verilmiştir [18, 19] .

2.5. Ağır Metallerin Membran Teknolojiler ile Arıtımı

Membran teknolojileri çevre ve insan sağlığı açısından tehlikeli sonuçlar doğuran ağır metallerin arıtılması ve atıksu içerisinde bu metallerin geri kazanılmasında başarılı bir şekilde kullanılabilir. Ağır metal gideriminde farklı tipteki membran proseslerin yüksek etkinlikleri, kolay işletimleri ve düşük alan gereksinimleri ile oldukça umut vaat edici olduğu bilinmektedir. Ağır metallerin atıksudan arıtımı için ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ prosesleri kullanılmaktadır [18].

Ultrafiltrasyon membranlarının gözenek boyutları suda çözülmüş olan metal iyonlarından çok büyük olduğu için, UF membranları ağır metal giderimi için tek başına kullanılması yeterli değildir. Misellerle (MEUF) ve polimerlerle (PEUF) iyileştirilmiş membranların ağır metal gideriminde başarılı olduğu çalışmalar vardır. MEUF' un atıksudan metal iyonlarını yüksek verimle giderdiği tespit edilmiştir. Bu ayırma tekniği yüzey aktif maddelerin atıksu içerisine eklenmesi ve kritik misel konsantrasyonuna (KMK) ulaşıldığında bu moleküllerin bir araya gelerek metal iyonlarını bağlaması şeklinde gerçekleşmektedir. Böylelikle yüzey aktiflere bağlanan metal iyonları, gözenek çapı miselden daha küçük olan UF membranları tarafından tutulabilir hale gelmektedir. Fakat misel tarafından bağlanamayan türler hızlıca membrandan süzüntü tarafına geçmektedir.

Yüksek tutunum elde edebilmek için kullanılacak yüzey aktif maddenin yükü tutulacak metal iyonunun yükünün zıttı olmalıdır. Genellikle bu işlem için anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmaktadır. Metal giderim etkinliği metal ve yüzey aktif madde konsantrasyonu, çözelti pH' sı, iyonik kuvvet ve membran işletim parametreleri ile ilgilidir. UF membranları ile kompleksleşme temeline dayanan hibrit sistemler de metal ayırımı için kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle kobalt, bakır, nikel ve civanın başarı ile arıtıldığı bilinmektedir. Atıksulardan krom, nikel, bakır gibi ağır metallerin arıtılması işlemlerinde nanofiltrasyon prosesi etkili bir yöntemdir. Deri endüstrisinin atıksularından krom ağır metalinin ayrılmasında basınç sürücülü membran yöntemleri kullanılmaktadır [46].

Çizelge 2.4 Ağır metallerin zehirlilik türleri ve maksimum kirlilik değerleri [17]

Ağır metal	Toksosite çeşidi	En yüksek kirlenici değeri (mg/l)
Civa	Romatoid artrit, böbrek bozuklukları. Dolaşım ve sinir sistemi hasarları	0,00003
Kurşun	Cenin sinir sistemi hasarı, böbrek, dolaşım ve sinir sistemi hasarları	0,006
Bakır	Karaciğer hasarı, Wilson hastalığı, uykusuzluk	0,25
Nikel	Dermatit, bulantı, kanser yapıcı, kronik astım	0,2
Çinko	Sinir sistemi etkileri, uyuşukluk, depresyon, artan susuzluk	0,8
Krom	Baş ağrısı, bulantı, kusma, kanser	0,05
Kadmiyum	Böbrek hastalıkları, kanser yapıcı	0,01
Arsenik	Deri ve damarlarda hasarlar, iç organlarda kanser	0,05

Cassano ve Drioli (1997) yaptığı çalışmalarla nanofiltrasyon prosesiyle konvansiyonel arıtım işlemlerinden çökelme yöntemini birlikte kullanarak atıksudan krom metalini başarılı şekilde arıtmışlardır [21].

Dirk Jakobs ve diğ (2002) ise nitrik asit çözeltisi içerisindeki kurşunun ayrılmasında NF prosesi kullanmışlar ve kurşun derişimini 70 mg/l'te yükseltmeyi başarmışlar ancak çökme sınırı olan 75 mg/l'te ulaşamamışlardır [22].

Çapraz akış hızının sistem performansına etkisi çok yüksek olmamakla birlikte, pH değişimi sistem performansı için oldukça etkilidir [17, 18, 20].

Ters osmoz prosesi sudaki çözünmüş durumdaki bileşikleri yüksek oranda tutarak etkili bir atıksu arıtımı yapılabilen bir yöntemdir. Ağır metal kirliliğini ve metal giderim maliyetini azaltmak için çoklu membran proseslerin kullanıldığı yöntemler de geliştirilmiştir. Organik ve askıda maddeleri ayırmak için mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) kullanılmış, daha sonra etkili bir tuz giderimi olan elektrodializ (ED) ve son olarak da ED' den gelen konsantrenin giderimi için NF ve TO ayrı ayrı kullanılmıştır. Sonuçlar burada UF membranın filtrasyon özelliklerinin MF membranına göre beklendiği kadar iyi olmadığını göstermiştir. Atıksuyun ayrıştırılmasında özellikle NF gibi sıkıştırılma ihtiyacı olmayan TO membranlarının daha iyi performans gösterdiği görülmüştür [17, 18, 19, 11]

Murthy ve Chaudhari (2008), NF membranı kullanarak çok sayıda ağır metal giderimi çalışmışlardır. Bu çalışmada atıksulardan nikel iyonunun giderilmesinde ince-film kompozit poliamid NF membranı kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda 5 ve 250 mg/L başlangıç besleme derişimleri için maksimum nikel giderimi sırasıyla, % 98 ve % 92 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda atıksu çözeltisinden kadmiyum ve nikel iyonlarının giderimi de incelenmiştir. Maksimum nikel ve kadmiyum iyonları giderimi 5 mg/lt başlangıç derişimi için sırasıyla % 98,94 ve % 82,69 olarak elde edilmiştir [43].

Wang et al. (2007) Cu ve Cr içeren elektro kaplamadaki durulama atık suyunun arıtılması için nanofiltrasyon (NF) yönteminin kullanılmasını araştırmışlardır. Yaptıkları deneylerde üç farklı NF membranı kullanmışlardır. Bunlar; DL, DK ve NTR-7450'dir. Bu çalışmada basınç, sıcaklık ve besleme pH' ının membran performansına etkileri araştırılmıştır. DL ve DK membranları için yüksek basınçta zamanla akıda düşme görülmüştür. NTR-7450 membranda akı farklı basınçlarda değişmediği gözlenmiştir. Basınç artışıyla üç NF membranının Cu ve Cr iyonlarını reddetmesi çok az artmıştır. Deney kapsamında sıcaklık artışı ile süzüntü akımı artmış ve reddedilen Cu ve Cr değerleri pek fazla değişmediği görülmüştür. Besleme pH' ının akıyı büyük oranda etkilemediği gözlenmiştir. Besleme pH' ın 7'den küçük olması durumuna göre pH' ın 7'nin üzerinde olduğunda uzaklaştırılan Cu ve Cr değerleri daha büyük olduğu görülmüştür [44].

2.6. Ağır Metal Gideriminde Biyokütle Kullanımı

Atıksulardan ağır metal uzaklaştırılması için biyotik hücre kullanılarak biyosorbsiyon yapılması alternatif yöntemler arasında önemli bir araştırma alanıdır.

Metal biyosorpsiyonu sayesinde altın, gümüş gibi ekonomik öneme sahip metallerin geri kazanılması ile çevreye salındığında toksik etki oluşturan civa, kurşun, krom, nikel gibi ağırmetallerin atıksulardan arıtılması sağlanmıştır [23].

Atık sularda bulunan ağır metaller; çözünmüş olarak serbest metal iyonları veya kompleks iyonlar halinde, ya da koloidal ve askıda katı maddeye adsorblanmış halde bulunabilirler.

Mikroorganizmalar ağır metalleri ilk olarak hücre duvarı veya hücre zarında bağlayarak tutabilir. Bu pasif şekilde tutulma *biyosorpsiyon* olarak tanımlanır. Hücre canlı ise bazı ağır metaller hücre zarından içeri alınır ve bu işleme de hücre içi yakalama veya aktif yakalama denir. Aktif ve pasif tutulmanın ikisinin de gerçekleştiği işleme ise *biyoakümüülasyon* denir [24].

2.7. Metal Biyosorbsiyonunun Moleküler Temeli

Bilimsel çalışmalar sonucunda metal iyonlarının hücre duvarına temas ettiği ilk anda yüzey adsorbsiyonunun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Yüzeydeki bu tutunma fiziko-kimyasal olarak hücre zarındaki polisakkaritlerin, proteinlerin ve lipidlerin sahip olduğu amino, fosfat, karboksil gibi fonksiyonel gruplar tarafından gerçekleştirildiği belirtilmektedir [25,27]. Biyosorbsiyonda bazı mikroorganizmalar, yüzeylerinde yüksek moleküler ağırlıklı polifosfatlara benzeyen grupları ile metallerle kompleks oluşturarak metali bağlayabilmektedirler [25, 26, 27].

Adsorbsiyondan sonraki ikinci aşamada metaller hücre membranının transport özelliğine bağlı olarak sitoplazmaya geçmektedirler. Genellikle hücre duvarlarına metal bağlanması hızlı ve yüksek verimlilik gösterirken hücrenin sitoplazmasında ki bölgelerde çok yavaş ve düşük verimliliktedir [27, 28]. Metallerin alınıp sürecinde birçok mikroorganizmanın metal bağlayıcı proteinler sentezledikleri rapor edilmektedir [29, 30]. Bu sentezin, ağır metalleri detoksifikasyon mekanizması gereği yapıldığı saptanmıştır [31, 32, 33].

Sonuç olarak; metallerin biyolojik yöntemlerle arıtılması, geri kazanılması düşük maliyet ve kullanılabilirlik açısından uygun alternatifler oluşturmaktadır. Biyolojik süreçler arasında da mayalar ve özellikle de mantarlarla yapılan biyosorbsiyon çalışmaları daha etkin ve verimli bulunmuştur [34].

2.8. Biyosorpsiyon üzerine etki eden faktörler

Biyosorpsiyona etki eden faktörler; çözeltinin pH'sı, çözeltinin başlangıçtaki konsantrasyonu, sıcaklık, çalkalama hızı, biyosorbent tanecik boyutu, iyonik kuvvettir. Ortam pH'ının yüksek olması metal katyonlarının biyosorpsiyonla tutulmalarını artırır. Ancak çok yüksek pH' larda metal kompleksleri çökeler. Maya hücresi üzerindeki bağlayıcı grupların metal iyonlarına karşı bağlanma ilgileri artmaktadır. Asitlik yüksek iken hücre duvarında bulunan ligandlar hidronyum iyonları $[H_3O^+]$ ile sarılmış olduklarından metal katyonlarını iter. pH= 5 gibi yüksek değerlerde ise +2 değerlikli katyonlar hücre duvarındaki negatif yüklü uçlara bağlanırlar [35, 36].

Bununla birlikte, krom(VI) gibi metal anyonları, metal katyonlarından farklı olarak, düşük pH' larda adsorban madde yüzeyinin hidronyum iyonları tarafından sarılmasıyla oluşan çekim kuvvetleri sebebiyle, yüzeydeki bağlayıcı gruplarla etkileşime girerek bağlanır. Çözelti pH'ı arttıkça, hücrenin toplam yüzey yükü negatif olur ve metal anyonları için biyosorpsiyon kapasitesi azalır. Literatürde yapılan çalışmalar sonunda, *S. cerevisiae* tarafından Cr (VI) biyosorpsiyonu için optimum pH= 1 olarak belirlenmiştir [37].

Biyosorpsiyonu etkileyen diğer bir parametre ise sıcaklıktır. Sıcaklık yükseldikçe hücrenin yüzeyindeki aktivite arttığı için biyosorpsiyon artar. 20-35 °C değerleri arasında biyosorpsiyon minimum etkilenmektedir. Biyosorbent hücre ile ağır metal iyonları zayıf bağlarla bağlanır ve sıcaklığın yükselmesiyle birlikte bu bağlar kopar. Bundan dolayı yüksek sıcaklık biyosorpsiyonun hızına azaltıcı etki yapar [38].

Biyosorbent konsantrasyonunun artmasıyla yüzey alanı artmış olur. Bu da ağır metal iyonları için daha fazla bağlanma bölgesi demektir ve adsorblanan metal iyonu miktarı artar. Küçük boyutlu partiküller daha iyi biyosorpsiyon yapar ve daha kısa sürede dengeye ulaşmaktadır. Yüksek çözünen konsantrasyonunda biyosorpsiyon verimi daha iyi olmaktadır [38].

Biyosorpsiyonun hızı ortamın karıştırma hızına bağlıdır. Adsorpsiyon sırasında çözelti içinde sabit duran biyosorbent ve moleküller çökebilir. Yüksek hızda ve sürekli karıştırma durumunda ise moleküller biyosorbent yüzeyine daha çok temas eder ve biyosorpsiyon hızına olumlu katkıda bulunur [39].

Akçelik, Ö., *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının biyosorpsiyonunu farklı ortam koşullarında incelemiş ve Cu(II) iyonu için, belirlenen optimum ortam koşullarının pH 5, 30 °C sıcaklık, 75 ppm başlangıç Cu(II) çözeltisi derişimi ve maya derişimini ise 3 g/L olarak bulmuştur. Bu şartlarda elde ettiği en yüksek Cu(II) kazanımı 11,6 mg/g olmuştur. Cr(VI) iyonu için ise en yüksek metal kazanımı, pH'ı 2, 30 °C sıcaklık, 60 ppm başlangıç Cr(VI) çözeltisi derişimi ve 8 g/lit biyokütle derişimi koşullarında 4,76 mg/g olarak belirlemiştir [40].

Özercan, S., *S. cerevisiae* kullanılarak gerçekleştirilen Cr(VI) iyonu biyosorpsiyonunda en uygun koşullar; pH 1, sıcaklık 20°C, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu 40 mg/lit ve biyokütle konsantrasyonu 8 g/lit olarak tespit etmiş, bu koşullarda % metal giderimi 96,6, biyosorpsiyon kapasitesi ise 4,6 mg/g belirlemiştir. Ayrıca biyokütle konsantrasyonunun 2 g/lit ve üzeri değerlerinde ortamda Cr(VI) iyonlarına rastlamamıştır [41].

San,N., biyobirikim çalışmalarına alternatif olarak yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında, en yüksek Remazol blue biyobirikimi 38,2 ppm Ni(II) konsantrasyonu ile birlikte 67,3 ppm Remazol blue konsantrasyonunda %94.1 olarak bulmuştur. En yüksek Cr(VI) biyosorpsiyon verimi 63,5 ppm Remazol blue ile birlikte 47,1 ppm Cr(VI) varlığında %16,5'dir. En yüksek Ni(II) giderimi ise 67,3 ppm Remazol blue ile birlikte 38,2 ppm Ni(II) konsantrasyonunda %20,7 bulunmuştur [42].

3.MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Filtrasyon Deneylerinde Kullanılan Çözeltiler

a) Numune Krom (VI) Çözeltisi

Krom (VI) çözeltilerinin hazırlanmasında İron Kimya (Konya) firmasından temin edilmiş olan potasyum bikromat kimyasalı kullanılmıştır. Stok krom çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak 60 ppm, 10 ppm, 250 ppm' lik Cr^{+6} çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin pH ayarlanmasında ise H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

b) Stok Krom Çözeltisi

141,4 mg $K_2Cr_2O_7$ tartılarak 100 ml' ye saf su ile tamamlanmıştır. Bu çözeltinin 1 ml' sinde 0,5 mg Cr^{+6} bulunur.(500 ppm)

c) Standart Krom Çözeltisi

Stok krom çözeltisinden 1 ml alıp 100 ml' ye tamamlanmıştır. Standart krom çözeltisinin 1 ml' sinde 0,005 mg Cr^{+6} vardır. (5 ppm)

d) 0,2 N H_2SO_4 Çözeltisi

1,84 g / ml yoğunluğa sahip %98'lik der. H_2SO_4 çözeltisinden 1,36 ml alınarak saf suyla 250 ml 'ye tamamlanmıştır.(EK-1)

e) 1,5 Difenil Karbazit Çözeltisi

Merck firmasından (Darmstadt/Almanya) temin edilmiş olan 1,5 difenilkarbazit'ten 0,25 gram tartılarak 50 ml aseton ile çözülmüştür. Çözelti koyu renkli şişede saklanmıştır.

3.1.2. Filtrasyon Deneylerinde Kullanılan Membranlar

Kurduğumuz çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminde GE Osmonics (ABD) ve Microdyn Nadir (Wiesbaden/Almanya) firmalarından temin edilen polimerik membranlar kullanılmıştır. Kullanılan membranların özellikleri aşağıdaki çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan membranların özellikleri [47]

Firma	Serisi	Materyal	Proses türü	pH aralığı	Gözenek Büyüklüğü / MWCO	Tip
GE Osmonics	GE JX	PVDF	MF	1-11	0,3 µm	Akış kalibrasyonu
GE Osmonics	GE CK	Selüloz Asetat	NF	2-8	~ 2000 Da	Klor dirençli, Yumuşatıcı
Microdyn Nadir	UH 004	PESH	UF	0-14	4000 Da	Hidrofilik, yüksek kimyasal dayanım

3.1.3.1. Filtrasyon Sisteminin Kurulumu:

Çapraz akış yöntemine göre projelendirdiğimiz membran filtrasyon sisteminde Sterlitech firmasının (Washington/ABD) üretmiş olduğu membran hücresi olan CF042P kullanılmıştır. Bu membran hücresi PTFE’ den (poli tetra flor etilen) imal edilmiş olup membran aktif alanı 42 cm² ve maksimum çalışma basıncı 27 bar’dır (Şekil 3.1). Bu özellikleriyle; temin ettiğimiz bu membran hücresi mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon proseslerinde çalışma yapabilmeye imkân sağlamaktadır.

Sistemde basınçlandırmayı sağlamak için SUTEM firmasının (İzmir/Türkiye) üretmiş olduğu yüksek basınç pompasını kullanılmıştır. Bu pompa firmanın MP 0410 SS-M seri numaralı, paslanmaz çelik bloktan üretilmiş ve 1450 rpm devirde çalışarak dakikada 4 lt sıvıyı maksimum 100 bar basınçta pompalayabilmektedir (Şekil 3.2).

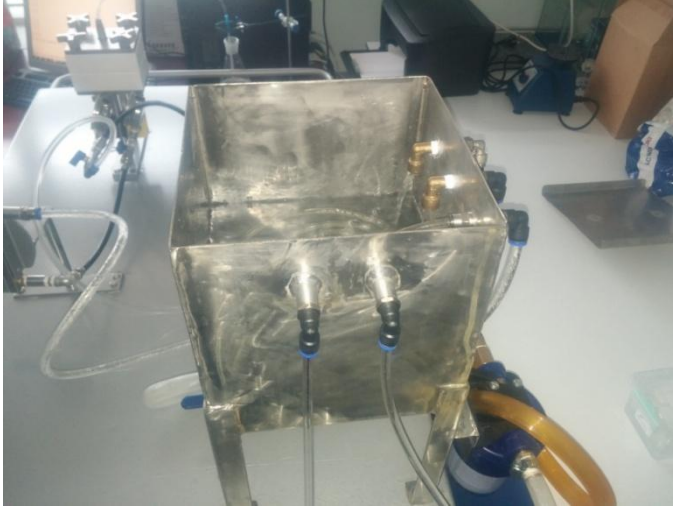


Şekil 3.1 CF042P membran hücresi



Şekil 3.2 SUTEM, MP 0410 SS-M, yüksek basınç pompası

Besleme tankı ise 15 lt kapasiteli olacak şekilde, AISI 304 kalite paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Besleme kazanın dibi konik olup atıksu numune sıvısı kazanın alt kısmından çıkmaktadır. Kazanın üst kısmında soğutma suyunun giriş ve çıkışı, pompa çıkışı by-pas girişi, membran hücresi girişindeki by-pas hattının girişi ve membran hücresi çıkışı konsantrat akımının kazana dönüşü için olmak üzere beş adet giriş olacak şekilde imal edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 AISI 304 kalite paslanmaz çelik besleme kazanı

Filtrasyonu yapılacak numune çözelti besleme kazanına doldurulur. Besleme kazanının alt tarafında bulunan bir valf ile sisteme verilecek akışkan kontrol edilir. Ayrıca kazanın alt kısmında bulunan diğer bir valf ile filtrasyon sonunda kazandaki konsantrat çözelti tahliye edilir.

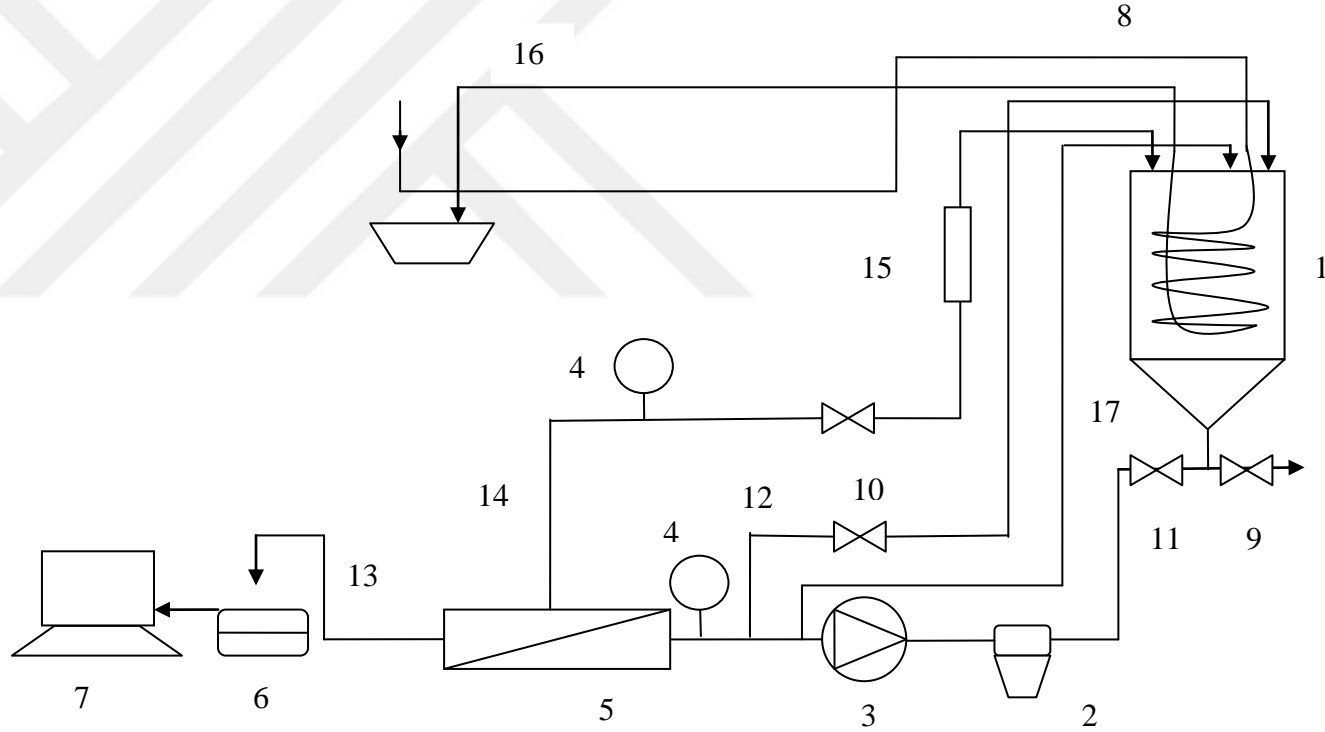
Besleme kazanından pompaya gelen çözelti pompa üzerinde bulunan bir valf yardımı ile istenilen değerde basınçlandırıldıktan sonra membran hücreğine gönderilir. Pompa üzerinde bulunan bir manometre ile membran hücresindeki basınç okunabilir. Besleme hattı üzerinde bulunan bir T parça ve valf ile bir kısım akışkanın kazana tahliyesi sağlanır. Bu kısımdaki valf yardımıyla membran hücreğine gönderilen akışkanın uygun şekilde basınçlandırılması sağlanmış olur. Sistemin resmi şekil 3.5' de, akış şeması da şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.4 Membran hücreğine yerleştirilmiş membran



Şekil 3.5 Membran filtrasyon sistemi



Şekil 3.6 Çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi

1: Atıksu besleme kazanı	6: Elektronik terazi	11: Besleme hattı ve vanası	16: Musluk suyu hattı
2: Kartuş filtre	7: Verilerin kaydedildiği bilgisayar	12: Geri devir hattı	17: Tahliye hattı
3: Yüksek basınç pompası	8: Su soğutma sistemi	13: Süzüntü hattı	
4: Basınç ölçerler	9: Su tahliye hattı ve vanası	14: Konsantrat hattı	
5: Membran hücresi	10: Vanalar	15: Debimetre	

Membran hücresinin giriş ve çıkışında bulunan manometreler ile membran yüzeyindeki basınç değişimi kontrol edilebilmektedir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Membran hücresi giriş ve çıkışındaki manometreler

Membran; yüzeyinden yatay olarak ilerleyen çözeltiyi süzüntü ve konsantrat şeklinde iki kısma ayırmaktadır. Membrandan geçen süzüntü membran hücresinin üst kısmından plastik bir boru ile elektronik terazi üstündeki erlene aktarılır. Anlık olarak süzüntü miktarındaki değişim bilgisayara aktarılarak kayıt edilmektedir.

Membranın gözeneklerinden geçemeyen parçacıklar membran yüzeyinde birikerek kek tabakası oluşturur. Çapraz akış sisteminde basınç sürücü kuvvet ile membran yüzeyinde yatay olarak ilerleyen akışkan kek tabakasını oluşturan partikülleri de süpürerek kek oluşumu ile birlikte membrandaki gözenek tıkanmasını da geciktirir. Bu membranın daha uzun ömürlü olmasını, akının daha uzun süre yüksek seviyede kalmasını sağlamaktadır.

Konsantrat hattında ilerleyen çözelti ayarlı debimetreden geçerek besleme kazanına geri aktarılır. Ayarlı debimetre ile membran hücresinden geçen akışkanın debisi kontrol edilebilir.

Basınçlandırılan akışkanda zamanla ısınma görülür. Numune çözeltinin belli bir sıcaklık değerinde kalmasını sağlamak için musluk suyuyla soğutma yapan bir soğutma

sistemi besleme kazanına yerleştirilmiştir. Bu soğutma sistemi spiral şekilde sarımlı şeffaf plastik boru kullanarak hazırlanmıştır (Şekil 3.8).



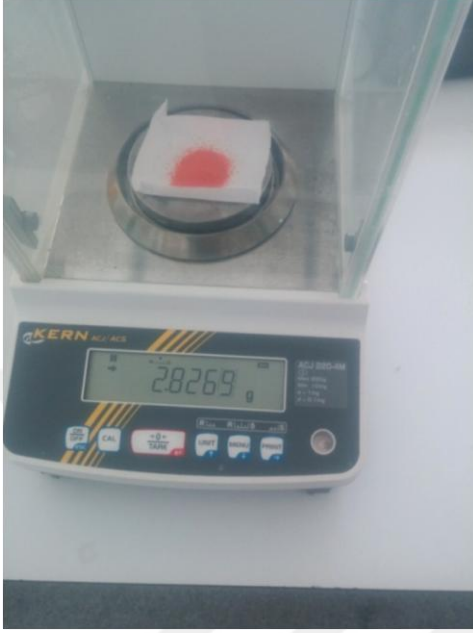
Şekil 3.8 Besleme kazanının içindeki şeffaf borudan hazırlanmış soğutma sistemi

Filtrasyon işlemlerinde oluşan süzüntünün miktarının tespit edilmesi ve akının hesaplanması için dijital ortama veri gönderebilen elektronik terazi kullanılmıştır. Bu elektronik terazi; İSOLAB (Eschau/ALMANYA) marka 1200 gram ağırlık tartabilen, 0,01 gram hassasiyette ölçüm yapan hassas elektronik terazi temin edilmiştir. Terazi RS 232 data çıkışıyla bilgisayarın USB girişine veri aktarabilmektedir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 Elektronik hassas terazi

Çözelti hazırlamada ise KERN AJC 220-4M marka (Balingen-Frommern Almanya), maksimum 220 gram, minimum 10 mg tartabilen, 0,0001 hassasiyette elektronik terazi kullanılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 KERN marka hassas terazi

Maya ile biyosorpsiyon işlemlerinde ise çökeltmenin tam olarak sağlanabilmesi için ise; santrifüj cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 Santrifüj cihazı

Çözeltilerin pH' ını ölçmek için INOLAB pH7310 (Weilheim/Almanya) marka cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 pH metre cihazı

Kazandaki çözeltinin sıcaklık ölçümü ise dijital termometre ile yapılmıştır. Analizi yapılacak çözeltiler 0,2 N H₂SO₄ ile sağlanan asidik ortamda difenil karbazit çözeltisiyle renklendirilerek spektrofotometrik yöntemle Perkin Elmer UV-Vis LAMBDA 365 marka (Waltham/Massachusetts/ABD) cihaz kullanılarak absorbansları okunmuş ve derişimleri hesaplanmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 Perkin Elmer LAMBDA 365 marka UV-Vis cihazı

3.1.3.2. Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılan mayanın hazırlanması

Biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere ekme mayası olarak da bilinen *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi temin edilmiştir. Çözeltideki ağır metalin maya hücresi tarafından adsorpsiyonunu inceleyeceğimizden dolayı biyokütle inhibe edilmiştir. Bu amaçla temin edilen maya 50 gram tartılarak 5 litre saf suyla karıştırılmış ve süspansiyon haline getirilmiştir. Oluşan kolloid karışım 24 saat boyunca inkübatörde tutulmuştur. İnhibe edilmiş olan maya kütlesi karışımdan kaba filtre yardımıyla süzölmüş ve etüvde kurutulmuştur. Sonrasında porselen havanda maya parçaları toz halinde getirilmiş ve kapaklı cam kavanoza konularak buzdolabında +4 °C' da saklanmıştır.

3.2. Deneysel Metot

Yaptığımız deneysel çalışmalar; atıksu örneği olarak hazırlanmış olan numune çözeltisi içinde çözölmüş olan Cr⁺⁶ iyonunun, çapraz akış yöntemine göre projelendirilen membran filtrasyon sisteminde nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranı kullanılarak farklı basınç koşullarında filtrasyonu ile krom gideriminin test edilmesi, *Saccharomyces cerevisiae* mayası kullanılarak su numunesinden krom ağır metalinin; biyosorpsiyonunun yapılması, yine *Saccharomyces cerevisiae* mayası kullanılarak numune çözeltisindeki krom (VI) iyonunun bu biyokütle tarafından adsorpsiyonu ile misel oluşturması sonucu ultrafiltrasyon membranından filtre edilerek ağır metal gideriminin yapılması çalışmalarını kapsamaktadır.

Atıksularda ağır metal giderimini araştırmak için yaptığımız deneysel çalışmada ilk olarak 60 ppm başlangıç derişimlerinde Cr⁺⁶ iyonu içeren numune çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti önce pH ayarlaması yapmadan farklı basınç koşullarında önce ultrafiltrasyon membranı ile sonrasında ise nanofiltrasyon membranı kullanarak çapraz akışlı filtrasyon sisteminde arıtımı yapılmıştır. Oluşan süzöntü çözelti krom derişimlerini 1,5 difenil karbazit yöntemini kullanarak spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

Daha sonra aynı başlangıç krom(VI) konsantrasyonuna sahip numune çözeltisine 2 gram/litre derişim olacak şekilde inhibe edilmiş *Saccharomyces cerevisiae* mayası eklenip karıştırılarak krom iyonlarının maya hücresi ile misel oluşturması sayesinde ultrafiltrasyon membranı ile arıtımı yapılmıştır.

İkinci olarak; 10 ppm ve 250 ppm başlangıç derişimlerinde, pH7 ve pH 10 derecelerinde dört adet farklı krom (VI) çözeltileri hazırlanmış ve farklı basınç koşullarında nanofiltrasyon membranıyla arıtımı yapılmıştır.

Son olarak 10 ppm ve 250 ppm Cr⁺⁶ başlangıç derişimlerine sahip, pH yani asitlik derecesi olarak da 5,7 ve 10 değerlerine sahip altı adet numune krom (VI) çözeltisi hazırlanmış, biyokütle derişimi olarak 8 g/lit olacak şekilde *Saccharomyces cerevesiae* mayası eklenmiştir. Hazırlanan bu karışımlar sıcaklıkları 20 °C civarında tutulmuş ve 3 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda 140 rpm devirde karıştırarak biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Biyosorpsiyon işlemi sırasında belirli sürelerde karışımlardan 2'şer mililitre örnekler alınıp 5000 rpm de 10 dakika boyunca santrifüj işlemine tabi tutularak oluşan süzüntülerin krom (VI) derişimleri spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

3.2.1. Cr⁺⁶ Giderimi için Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

Stok krom çözeltisi kullanarak 0,2-1,0 ppm Cr⁺⁶ derişimlerinde beş adet standart çözelti hazırlanmış ve spektrofotometrik analizi yapılmıştır. Okunan absorbans değerlerinden yararlanarak krom tayininde kullanacağımız kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Krom (VI) analizi 1,5 Difenil Karbazit yöntemine göre yapılmıştır.(EK-2)

3.2.2. Cr⁺⁶ iyonunun Ultrafiltrasyon membranı kullanılarak arıtımı

Numune krom çözeltisi, filtrasyon sistemine UF membranı yerleştirilerek filtrasyona tabi tutulmuştur. Basınçlandırma koşulu olarak 2, 3, 4, 5 bar uygulanmıştır. Sistemi filtrasyona hazırlamak için önce kazana saf su doldurup basınç uygulanmadan pompa çalıştırılmış ve 5 dakika süre sonunda bu su boşaltılmıştır. Bu işlem üç kez yapılarak sistemin temizliği sağlanmıştır. Daha sonra tekrar kazana saf su doldurup 10 dk boyunca 2 bar basınçla sistem çalıştırılmış, membrandan süzüntü geçtiği görülmüştür. Sonrasında kazandaki ve borulardaki su tamamen boşaltılarak kazana 3 litre hacmindeki numune krom(VI) çözeltisi doldurulmuştur. Sistem 2 bar basınçla 15 dk, 3, 4, 5 bar basınçlarda 10 dakika süreyle çalıştırılmıştır. Süzüntülerden 1 ' er ml alınıp 2 damla 0,2 N H₂SO₄, 2 ml 1,5 difenil karbazit çözeltisi eklenerek saf suyla 10 ml' ye tamamlanmış, 10 dakika renk

gelişimi için beklenmiş ve 540 nm de UV-VİS' de absorbanları okunmuştur. Ayrıca aynı yöntemle numune krom çözeltisinin de absorbanı okunarak derişimleri hesaplanmıştır.

3.2.3. Cr⁺⁶ iyonunun Nanofiltrasyon membranı kullanılarak arıtımı

Çapraz akışlı membran filtrasyonu ilkesine göre dizayn edilmiş filtrasyon sistemine nanofiltrasyon membranı yerleştirildikten sonra besleme kazanına 5 litre hacminde hazırlanmış olan numune krom(VI) çözeltisi doldurularak sistem çalıştırılmıştır. Sistemde Sterlitech firmasından temin edilmiş olan CF042P membran hücreğine nanofiltrasyon membranı yerleştirilmiştir. 3 lt/h debi değerinde sırasıyla 4-16 bar basınç koşullarında 45'er dakika olacak şekilde çalıştırarak süzüntüler elde edilmiştir. Sistem çalıştırılması sırasında numune çözelti sıcaklığı 20 °C civarında tutulmaya çalışılmıştır. Bu, besleme kazanı içerisinde şeffaf plastik borularla oluşturulmuş serpantin sistemi içerisinde musluk suyu dolaştırılmasıyla sağlanmıştır.

Elde edilen süzüntülerden 1'er ml alınıp 2'şer damla 0,2 N H₂SO₄ damlatılıp 2'şer ml 1,5 difenilkarbazit çözeltisi eklenmiş ve saf suyla 10ml ye tamamlanmıştır. Rengin olgunlaşması için 10 dakika beklenmiş, 540 nm' de UV-VİS' de absorbanları okunmuştur. Şahit çözeltisi olarak bir miktar saf suya 2 damla 0,2 N H₂SO₄ ve 2 ml difenilkarbazit çözeltisi eklenerek ve saf suyla 10 ml' ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Absorbans değerleri ve kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklem kullanılarak süzüntülerin derişimleri ppm cinsinden hesaplanmıştır.

3.2.4. Numune Krom(VI) Çözeltisinin Absorbansının Okunması ve Derişiminin Hesaplanması

Yaklaşık 60 ppm olarak hazırlanmış Cr⁺⁶ çözeltisinden 1ml alınarak 2 damla 0,2 N H₂SO₄ ve 2 ml difenilkarbazit çözeltisi eklenmiş ve saf suyla 10 ml' ye tamamlanmıştır. Renk gelişmesi için 10 dakika beklenerek ve 540nm'de UV-VİS de absorbanı okunmuştur. Ayrıca az bir miktar saf suya 2 damla 0,2 N H₂SO₄ ve 2 ml difenilkarbazit çözeltisi eklenmiş, saf suyla 10 ml' ye tamamlanarak hazırlanan şahit çözelti ile birlikte

absorbansı okunmuştur. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla numune krom çözeltisinin derişimi 60,5282 ppm olarak hesaplanmıştır. (EK-3)

3.2.5. Maya Uygulanmış Çözeltinin Ultrafiltrasyon İle Arıtımı

Besleme kazanındaki 3 litre civarındaki çözeltiye 2 g/L olacak şekilde 6 gram *Saccharomyces cerevesiae* mayasından tartılarak eklenmiş, 5 dakika süreyle baget ile kazanın içinde maya ve çözelti karıştırılmıştır. Sonrasında membran hücreğine çözelti yönlendirilmeden 5 dakika boyunca pompa çalıştırılarak çözelti sistemde devir ettirilmiştir. Ardından 2 bar basınç uygulayarak besleme akımı membran hücreğine yönlendirilmiştir.

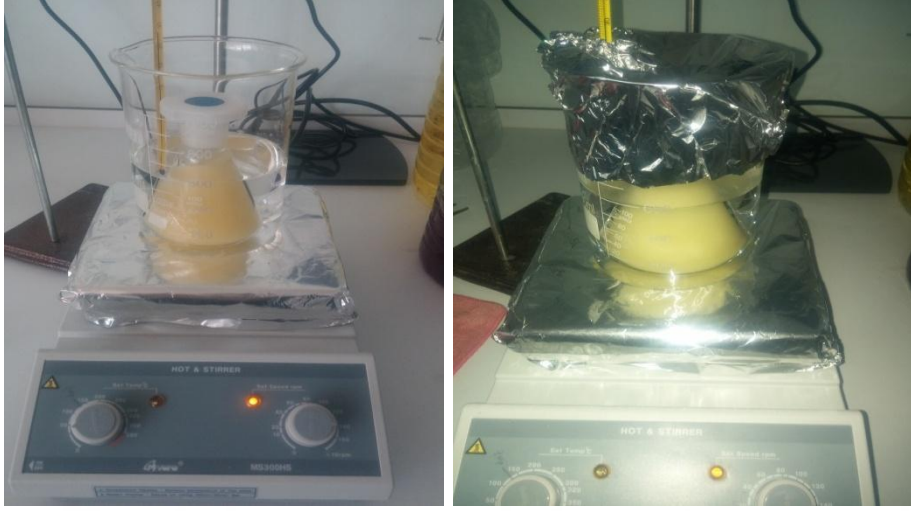
Maya parçacıklarının sistemde oluşturduğu tıkanma sebebiyle filtrasyon işlemi gerçekleştirilememiştir. Sonrasında bu karışımdan deney tüpüne bir miktar alınıp 5000 rpm devirle 10 dakika boyunca santrifüj işlemi uygulanarak deney tüpündeki süpernatanttan 1 ml alınıp UV-VİS cihazında absorbansı okunarak krom derişimi hesaplanmıştır.

3.2.6. 60 ppm Başlangıç Konsantrasyonuna sahip çözeltiden *Saccharomyces cerevesiae* Mayası Kullanarak Cr⁺⁶ İyonunun Biyosorpsiyon Yoluyla Arıtımı

Atık sudan, *Saccharomyces cerevesiae* mayası kullanılarak Cr⁺⁶ biyosorpsiyonu için 30 °C sıcaklık, 140 rpm karıştırma hızı, 2,5 saat biyosorpsiyon süresi, 60 ppm ağır metal başlangıç konsantrasyonu, pH derecesi 2 ve 2 g/lt maya miktarı parametreleri sağlanarak deney gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14).

Numune krom çözeltisinden 100 ml alınarak erlenmayere konuldu. Litre başına 2 gram maya olacak şekilde 100 ml için 0,2 gram maya tartılarak çözeltiye eklenmiş, derişik H₂SO₄ kullanılarak pH≤2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Yukarıdaki resimlerde görüldüğü gibi manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda termometre ile sıcaklığı 30 °C de sabit tutularak 140 rpm devirde 2,5 saat süreyle karıştırılarak maksimum düzeyde krom biyosorpsiyonu sağlanmaya çalışılmıştır.

2,5 saat sonunda deney tüpüne alınan karışım 4000 rpm devirde 10 dakika santrifüj işlemiyle çökmesi sağlanmıştır. Damlalık yardımıyla deney tüpünün üzerindeki süpernatanttan 1 ml alınmış, 2 damla 0,2 N H₂SO₄, 2ml 1,5 difenil karbazit çözeltisi eklenerek saf suyla 10 ml' ye tamamlanmıştır. Rengin gelişmesi için 10 dakika beklenerek 540 nm' de UV-VİS cihazında absorbansı okunmuştur.



Şekil 3.14 *S.cerevesiae* ile krom biyosorpsiyonu

3.2.7. pH ayarlanmış Numune Çözeltiden Krom Ağırmetalinin Nanofiltrasyon İşlemiyle Giderimi

Çalışmamızın bu kısmında pH dereceleri 7 ve 10 olacak şekilde, 10 ppm Cr^{+6} ve 250 ppm Cr^{+6} başlangıç metal konsantrasyonlarına sahip dört farklı deney çözeltisi hazırlanmıştır. Filtrasyon düzeneğine nanofiltrasyon membran zarı yerleştirilmiştir. Besleme kazanına krom (VI) iyonları içeren numune çözelti doldurulmuştur. 4, 8, 12 ve 16 bar basınç değerlerinde sistem çalıştırılarak süzüntüler elde edilmiştir. Anlık olarak bilgisayara terazi tarafından gönderilen süzöntü ağırlıkları akı hesaplamaları için bilgisayarda kaydedilmiştir. Filtrasyon işlemleri 3 lt/h debi ve 20 °C sıcaklık koşulları sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

Erlende toplanan süzüntüler 0,2 N H_2SO_4 ile sağlanan asidik ortamda difenil karbazit çözeltisiyle renklendirilerek Perkin Elmer marka UV-VIS cihazında absorbanları okunarak derişimleri hesaplanmıştır.

3.2.8. pH ayarlanmış Numune Çözeltiden Krom Ağır metalinin Biyosorpsiyon işlemiyle Cr^{+6} giderimi

Çalışmamızın bu kısmında pH dereceleri 5,7 ve 10 olacak şekilde, 10ppm Cr^{+6} ve 250 ppm Cr^{+6} başlangıç metal konsantrasyonlarına sahip altı farklı deney çözeltisi hazırlanmıştır. Ekmek mayası olarak kullanılan *Saccharomyces cerevesiae* biyokütlesini

24 saat boyunca inkübatörde sterilize ederek inaktif hale getirilmiştir. Hazırlanan bu inaktif mayadan her bir çözeltiliye 8 g/l olacak şekilde eklenmiş ve 20 °C' de 140 rpm devirde 180 dakika boyunca çoklu karıştırıcıda biyosorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Biyosorpsiyonun 30. Dakikası, 120.dakikası, 150.dakikası ve 180.dakikasında çözeltilerden 2'şer ml numune alınıp santrifüj cihazında 5000 devirde 10 dakika boyunca santrifüje tabi tutulmuştur. Süpernatanttan alınan numunelerle derişimleri hesaplanmıştır.



4. DENEYSEL BULGULAR

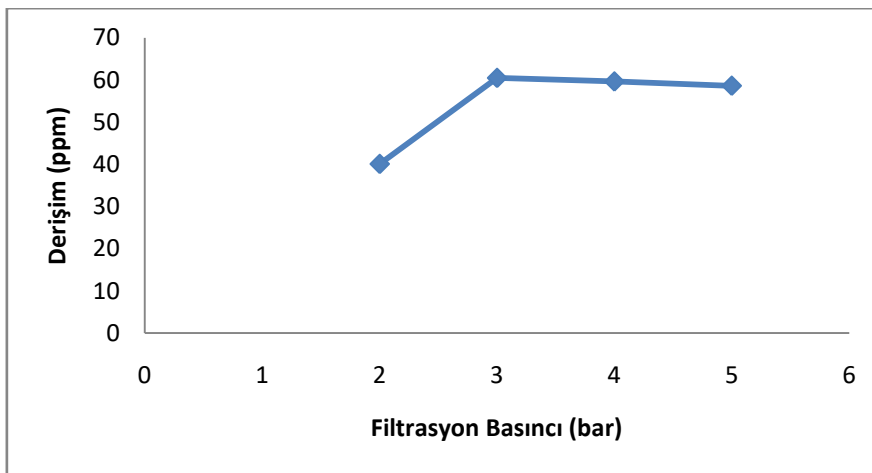
4.1. Membran Filtrasyon Deneylerinin Bulguları

4.1.1. Cr⁺⁶ iyonunun Ultrafiltrasyon membranı kullanılarak arıtımı

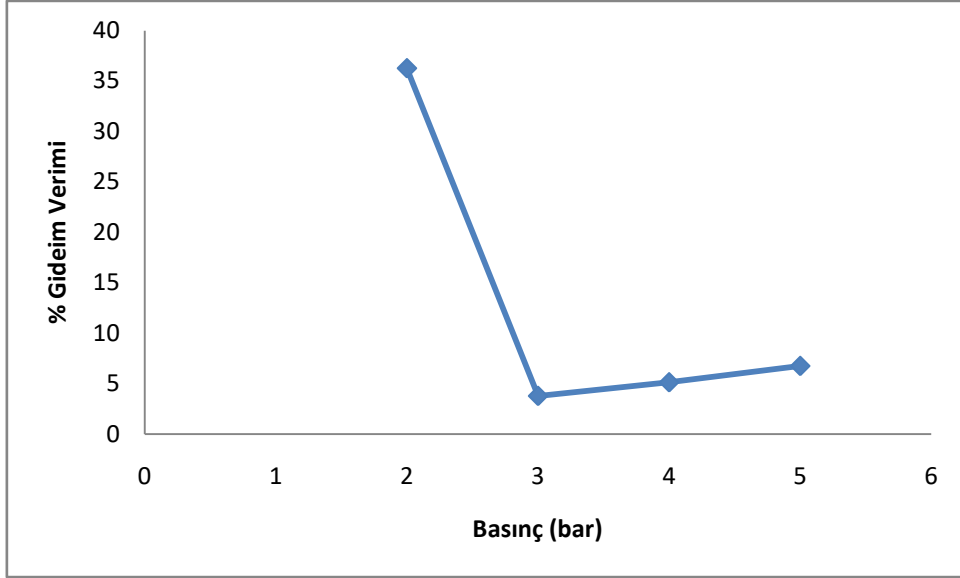
60 ppm Cr⁺⁶ başlangıç konsantrasyonuna sahip numune çözeltiyi UF prosesiyle yapmış olduğumuz filtrasyonda farklı basınç koşullarında elde edilen süzüntülerin krom (VI) derişimleri ve % giderim verimleri çizelge 4.1’ de verilmiştir. Deneyle ilgili farklı basınçlardaki süzöntü derişimlerini gösteren grafik şekil 4.1’ de, farklı basınç koşullarında hesaplanan yüzde giderim verimlerini gösteren grafik ise şekil 4.2’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Ultrafiltrasyon işleminin verileri

Basınç (Bar)	Süzöntü Derişimleri (ppm)	% Giderim Verimi
2	40,0585	36,25
3	60,4707	3,77
4	59,6229	5,12
5	58,6086	6,74



Şekil 4.1 Ultrafiltrasyon işleminin Filtrasyon Basıncı- Süzöntü derişimi Grafiğı



Şekil 4.2 Ultrafiltrasyon işlemi Filtrasyon Basıncı-%Giderme Verimi grafiği

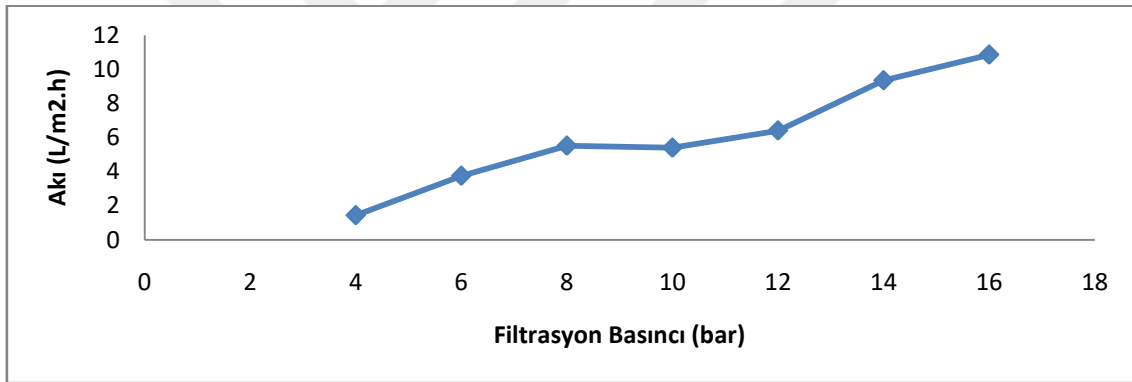
UF membranı kullanılarak sulu çözeltilerden krom (VI) iyonunun membran tarafından tutulması için en uygun filtrasyon basıncının 2 bar olduğu görülmektedir. Bu basınç değerinde giderim verimi % 36,25 olarak hesaplanmıştır.

4.1.2. Cr⁺⁶ iyonunun Nanofiltrasyon membranı kullanılarak arıtımı

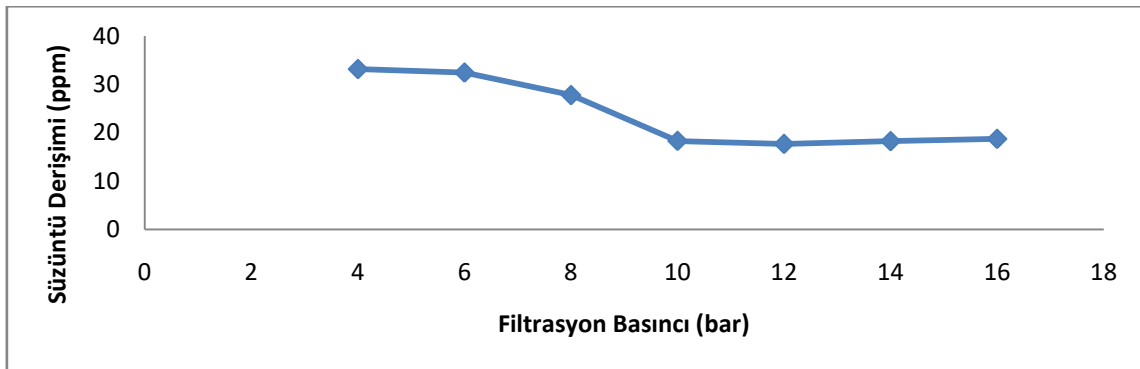
60 ppm krom(VI) derişimine sahip numune çözeltilerin nanofiltrasyon prosesiyle yapılmış olan arıtım deneyinden elde edilen veriler çizelge 4.2' de verilmiştir. Bu deneyle ilgili farklı basınçlarda oluşan süzüntü akısını gösteren grafik şekil 4.3' te, farklı basınçlarda elde edilen süzüntü derişimlerini gösteren grafik şekil 4.4' te, farklı basınçlarda hesaplanan krom(VI) giderim verimlerini gösteren grafik ise şekil 4.5' de verilmiştir. pH ayarlamadan gerçekleştirdiğimiz deneyde; nanofiltrasyon membranının 12 bar işletme basıncında giderme veriminin % 70 olduğu, bundan sonra basınç artışının giderme verimini etkilemediği görülmektedir.

Çizelge 4.2 Nanofiltrasyon işlemi verileri

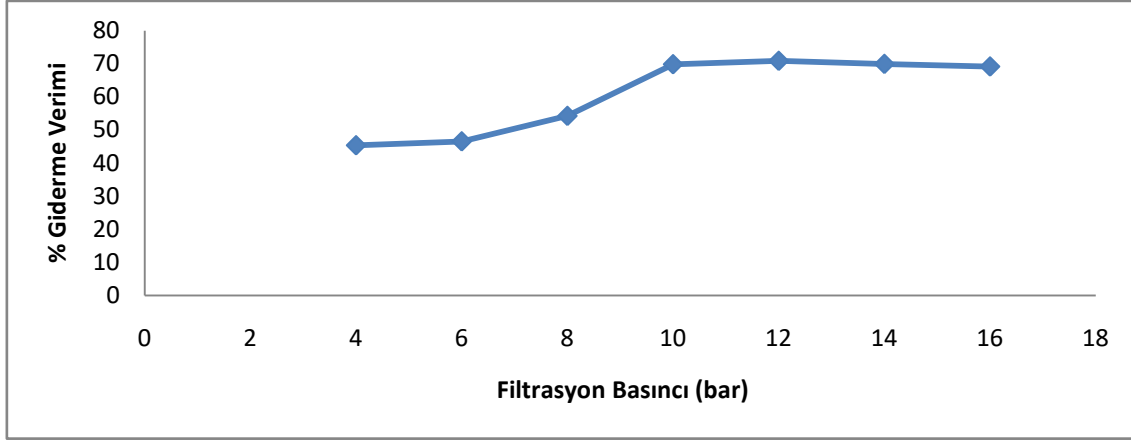
Filtrasyon basıncı (bar)	Süzüntü Derişimi (ppm)	% Giderme Verimi	Akı (Lt/m ² .h)
4	33,123	45,3214	1,4349
6	32,4039	46,5085	3,7492
8	27,7387	54,2097	5,5142
10	18,2735	69,8346	5,3968
12	17,6515	70,8613	6,4063
14	18,216	69,9295	9,346
16	18,6875	69,1511	10,8539



Şekil 4.3 Nanofiltrasyon işlemi Filtrasyon Basıncı-Akı Grafiği



Şekil 4.4 Nanofiltrasyon işlemi Filtrasyon Basıncı-Süzüntü Derişimi Grafiği



Şekil 4.5 Nanofiltrasyon işlemi Filtrasyon Basıncı-%Giderme Verimi Grafiği

4.1.3. Maya Uygulanmış Çözeltinin Ultrafiltrasyon İle Arıtımı

60 ppm krom(VI) derişimine sahip numune çözeltisine maya karıştırılmasıyla oluşan karışımı ultrafiltrasyon prosesiyle arıtım yaptığımız deneyde filtrasyon sistemindeki tıkanma sebebiyle deney tamamlanamamıştır. Bu işlem sonrasında karışımdan alınan numunenin santrifüjden geçirilerek elde edilen süpernatantın analiziyle hesaplanan krom giderim verimi çizelge 4.3' te verilmiştir. Çalışılan koşullarda mayanın çözeltiden krom (VI) iyonlarını adsorbe oranı % 0,6 olmuştur.

Çizelge 4.3 Mayalı çözeltinin UF ile Arıtımı

	Absorbans Değeri (nm)	Hesaplama	Sonuç (ppm)
Numune krom çözeltisinin derişimi (ppm)	3,1684	$(1,981 \cdot 3,1684 + 0,008) \cdot 10$	62,8460
Maya uygulanmış çözelti derişimi(ppm)	3,1516	$(1,981 \cdot 3,1491 + 0,008) \cdot 10$	62,4636
Mayanın çözeltiden krom giderme verimi (%)	-	$[(62,8460 - 62,4636) / 62,8460] \cdot 100$	0,6

4.1.4. pH Ayarlanmış Çözeltilerin Nanofiltrasyon İşlemiyle Arıtımı

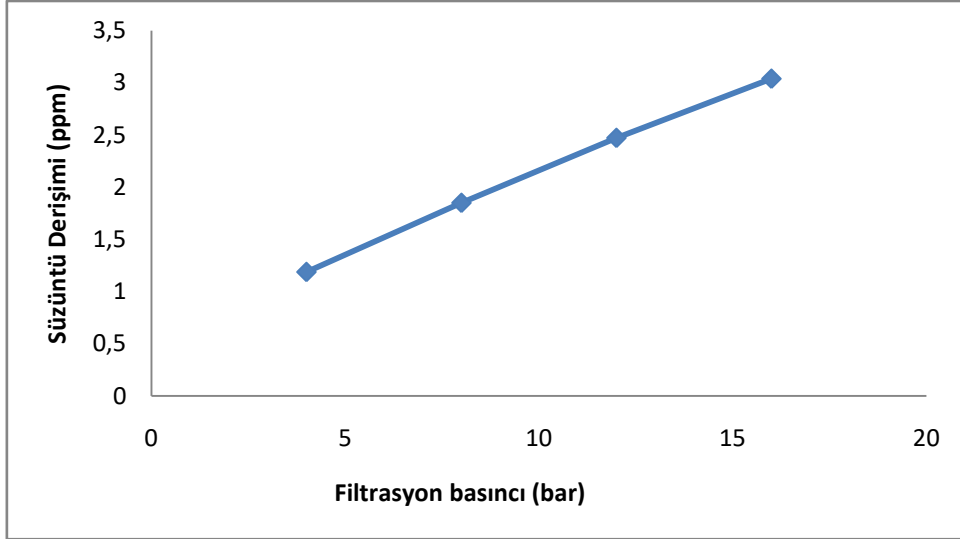
Farklı pH' larda ve farklı başlangıç metal konsantrasyonlarında hazırlanan krom (VI) çözeltilerine ait NF prosesiyle yapılmış arıtım deneylerinde elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.

4.4.1.1. pH 7 ve 10ppm Cr⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu ile NF işlemi

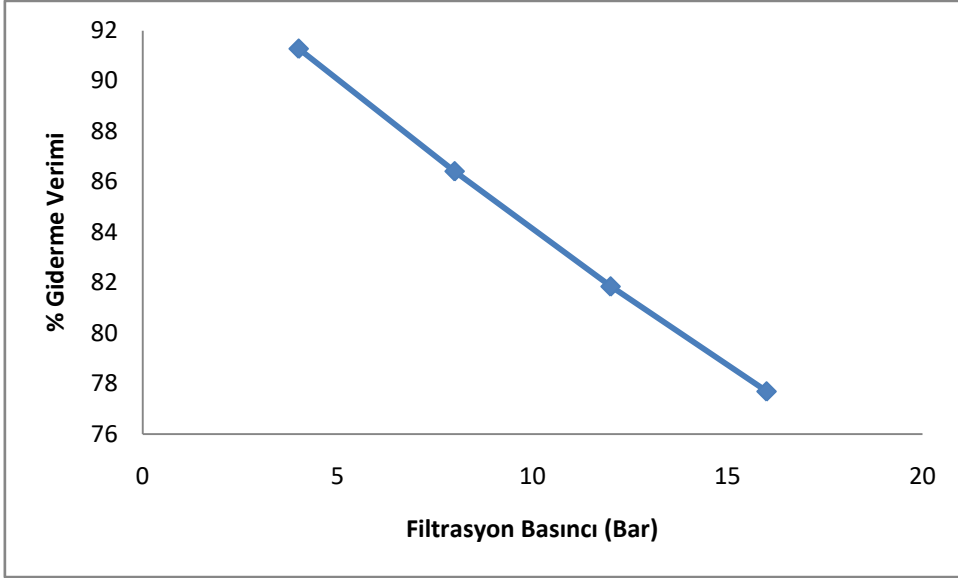
pH'sı 7'ye ayarlanmış, 10 ppm Cr⁺⁶ çözeltisinin NF prosesiyle yapılan arıtımına ait veriler çizelge 4.4' de, grafikleri ise şekil 4.6, şekil 4.7, şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 pH 7 ve 10 ppm Cr⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu deneyinin verileri

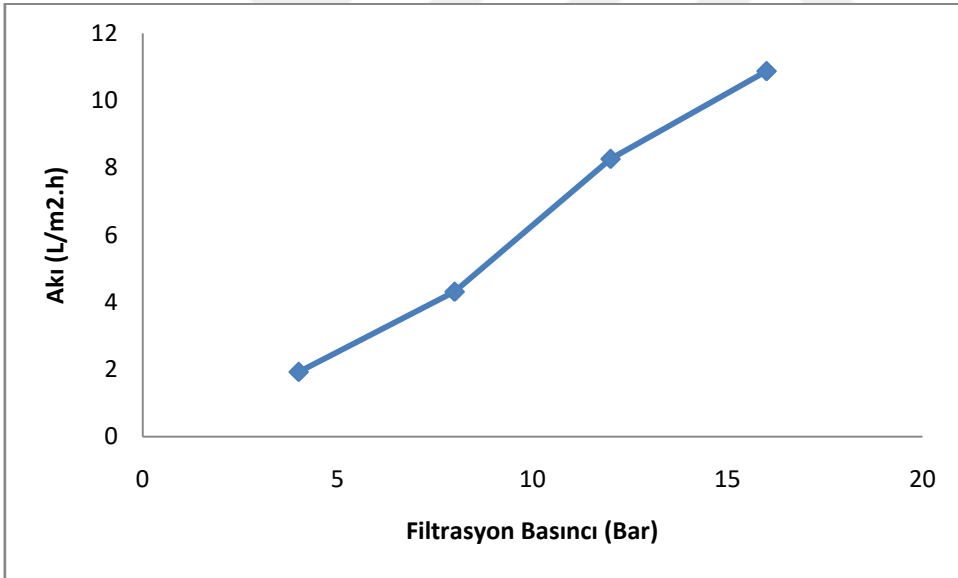
Filtrasyon basıncı (bar)	Süzüntü Derişimi (ppm)	% Giderme Verimi	Akı (lt/m ² .h)
4	1,1873	91,2801	1,9229
8	1,8490	86,4203	4,3081
12	2,4710	81,8522	8,2604
16	3,0376	77,6909	10,8723



Şekil 4.6 pH 7 ve 10 ppm Cr⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu Filtrasyon Basıncı -süzüntü grafiği



Şekil 4.7 pH 7 ve 10 ppm Cr⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu Filtrasyon Basıncı - % Giderme Verimi grafiği



Şekil 4.8 pH 7 ve 10 ppm Cr⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu Filtrasyon Basıncı-Akı grafiği

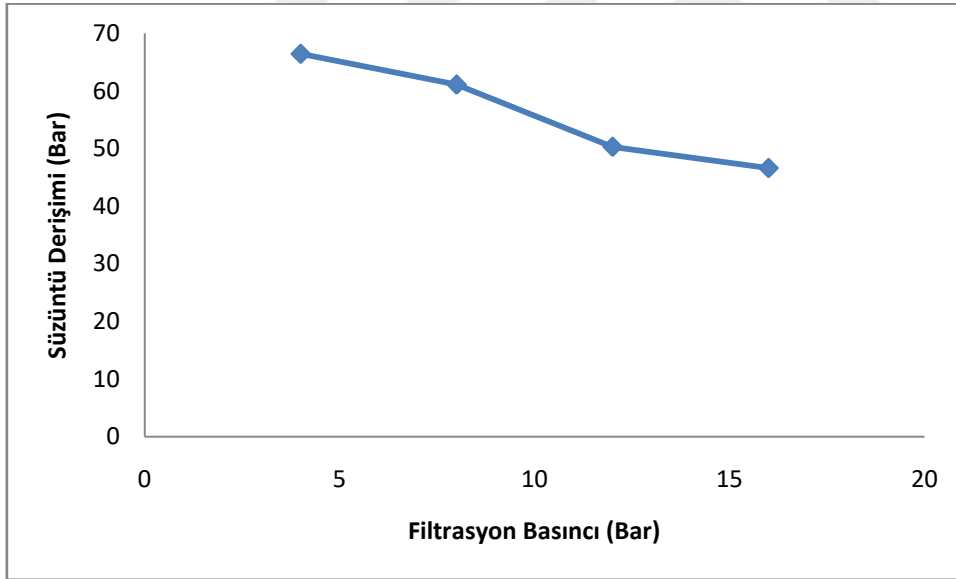
Yapılan bu deneyde basınç artışıyla süzüntü akısının arttığı görülmektedir. Basınç artışıyla birlikte membran yüzeyindeki krom (VI) iyonlarının hidroliz olarak süzüntü tarafına geçmesi sebebiyle ve giderme veriminin düştüğü gözlenmektedir.

4.4.1.2. pH 7 ve 250 ppm Cr⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu ile NF işlemi

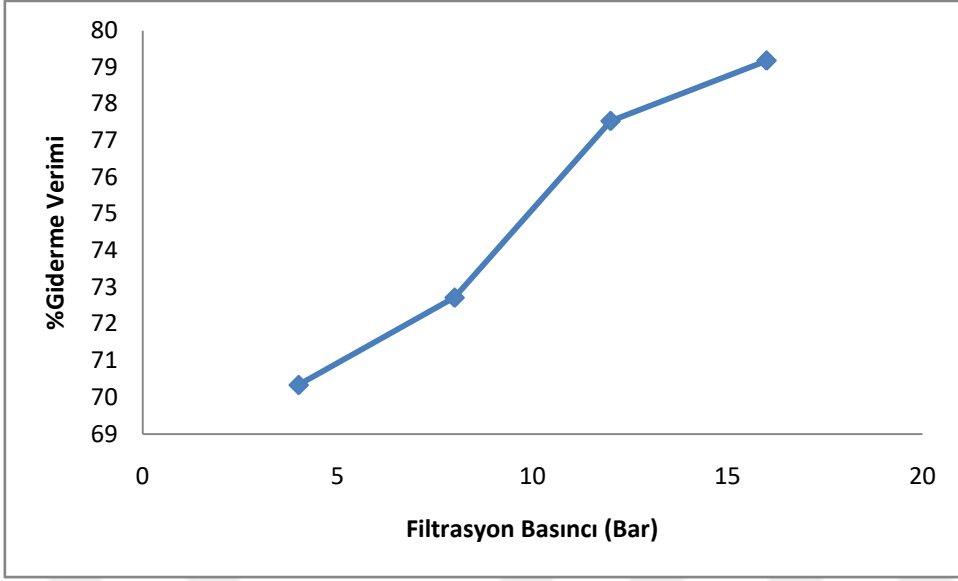
pH'sı 7'ye ayarlanmış, 250 ppm Cr⁺⁶ çözeltisinin NF prosesiyle yapılan arıtımına ait veriler çizelge 4.5' de, grafikleri ise şekil 4.9, şekil 4.10, şekil 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 pH 7, 250 ppm Cr⁺⁶, NF işlemi verileri

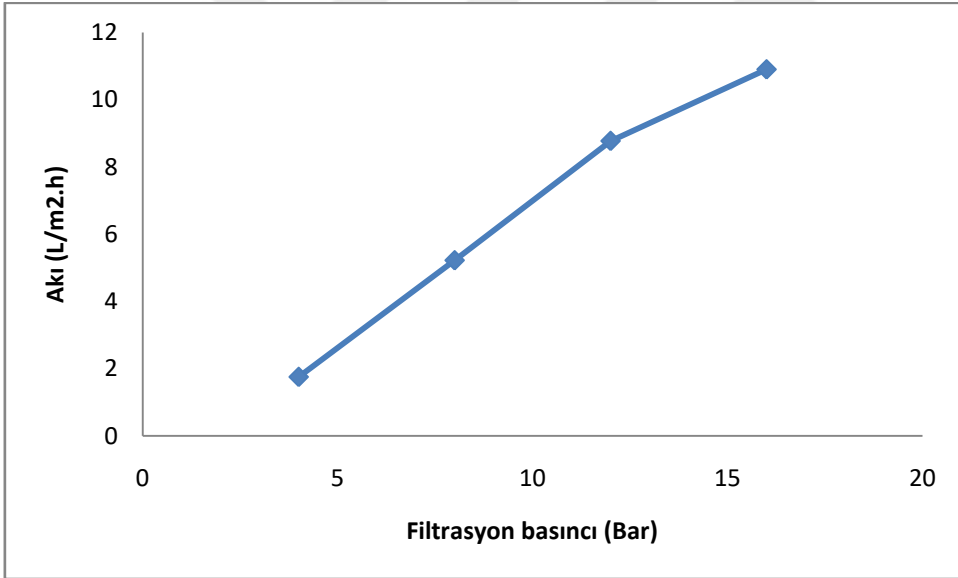
Filtrasyon basıncı (bar)	Süzüntü Derişimi (ppm)	% Giderme Verimi	Akı lt/m ² .h
4	66,3909	70,3373	1,7523
8	61,0620	72,7182	5,2212
12	50,2853	77,5331	8,7723
16	46,6007	79,1793	10,9010



Şekil 4.9 pH 7, 250 ppm Cr⁺⁶, NF işlemi Filtrasyon Basıncı-Süzüntü Derişimi grafiği



Şekil 4.10 pH 7, 250 ppm Cr⁺⁶, NF işlemi Filtrasyon Basıncı-% Giderme Verimi grafiği



Şekil 4.11 pH 7, 250 ppm Cr⁺⁶, NF işlemi Filtrasyon Basıncı-Akı grafiği

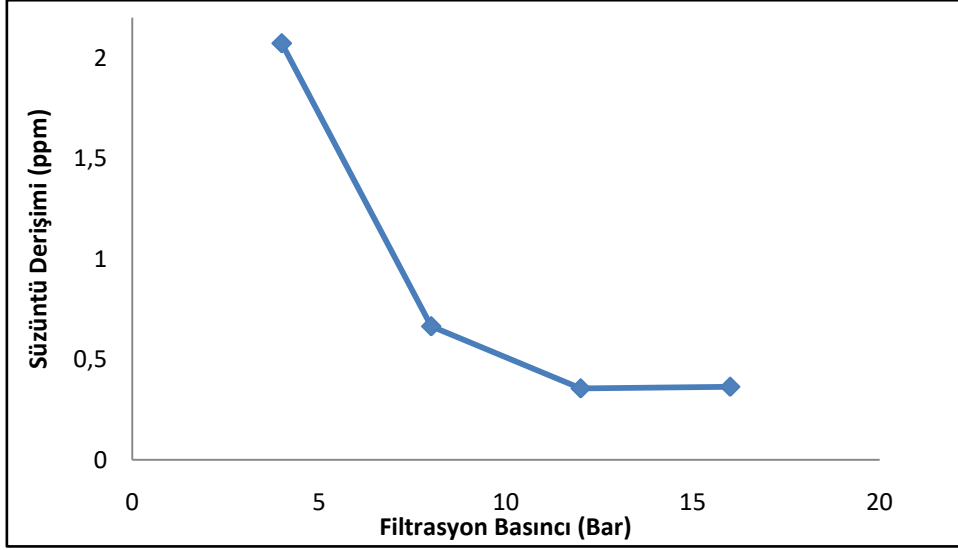
Yaptığımız bu deneyde yüksek başlangıç metal konsantrasyonu sebebiyle membran yüzeyinde oluşan kek tabakası bir film tabakası gibi membran yüzeyini kaplamış ve ayrıca membran görevi görerek basınç artışıyla birlikte çözüldü krom(VI) iyonlarının tutulmasını artırmıştır.

4.4.1.3. pH 10 ve 10 ppm Cr⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu ile NF işlemi

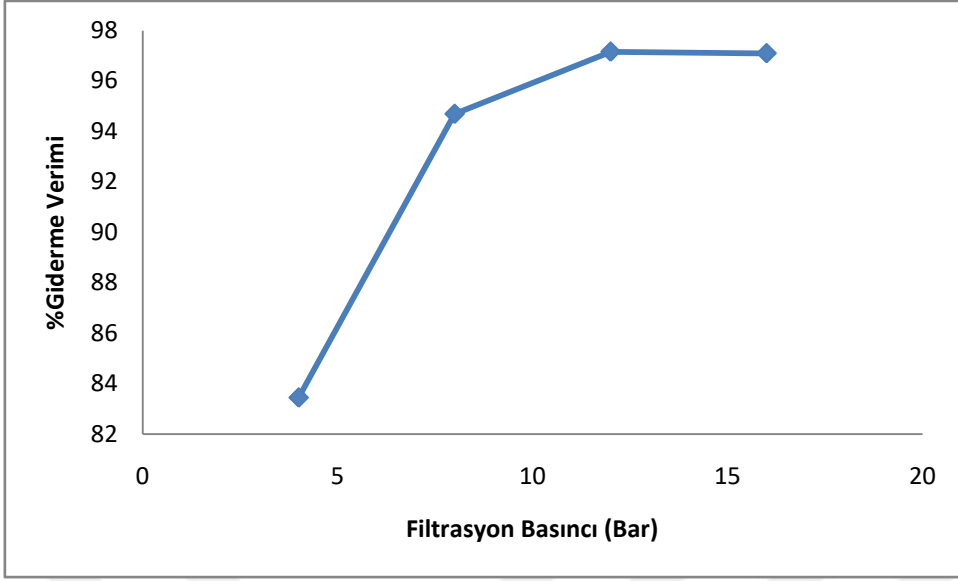
pH'sı 10' a ayarlanmış, 10 ppm Cr⁺⁶ çözeltisinin NF prosesiyle yapılan arıtımına ait veriler çizelge 4.6' da, grafikleri ise şekil 4.12, şekil 4.13, şekil 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.6 pH 10, 10 ppm Cr⁺⁶, NF işleminin verileri

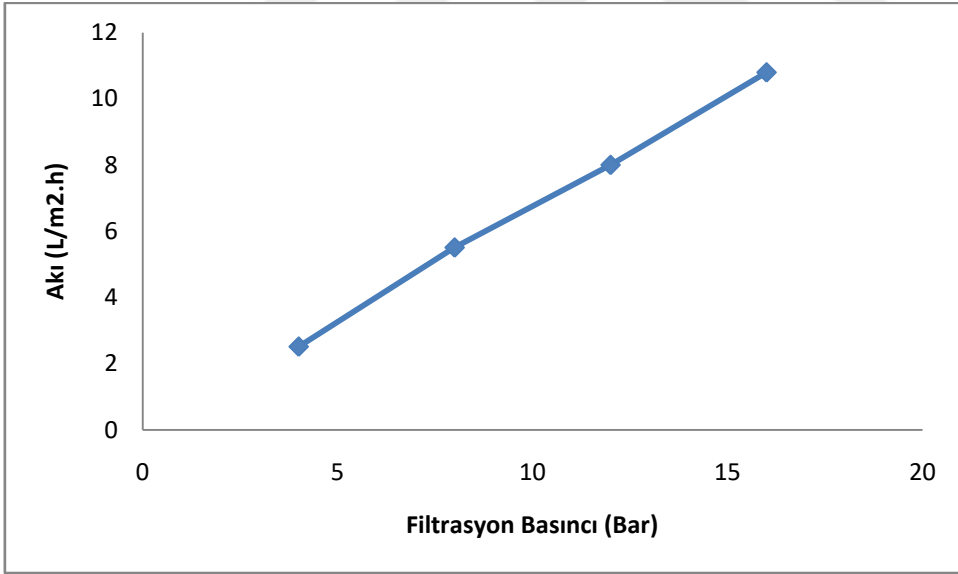
Filtrasyon basıncı (bar)	Süzüntü Derişimi (ppm)	% Giderme Verimi	Akı lt/m ² .h
4	2,0728	83,4414	2,5145
8	0,6643	94,6932	5,5068
12	0,3553	97,1616	8,0010
16	0,3632	97,0985	10,7952



Şekil 4.12 pH 10, 10 ppm Cr⁺⁶, NF işlemi Filtrasyon Basıncı-Süzüntü Derişimleri grafiği



Şekil 4.13 pH 10, 10 ppm Cr⁺⁶, NF işlemi Filtrasyon Basıncı-% Giderme Verimi grafiği



Şekil 4.14 pH 10, 10 ppm Cr⁺⁶, NF işlemi filtrasyon basıncı-Akı grafiği

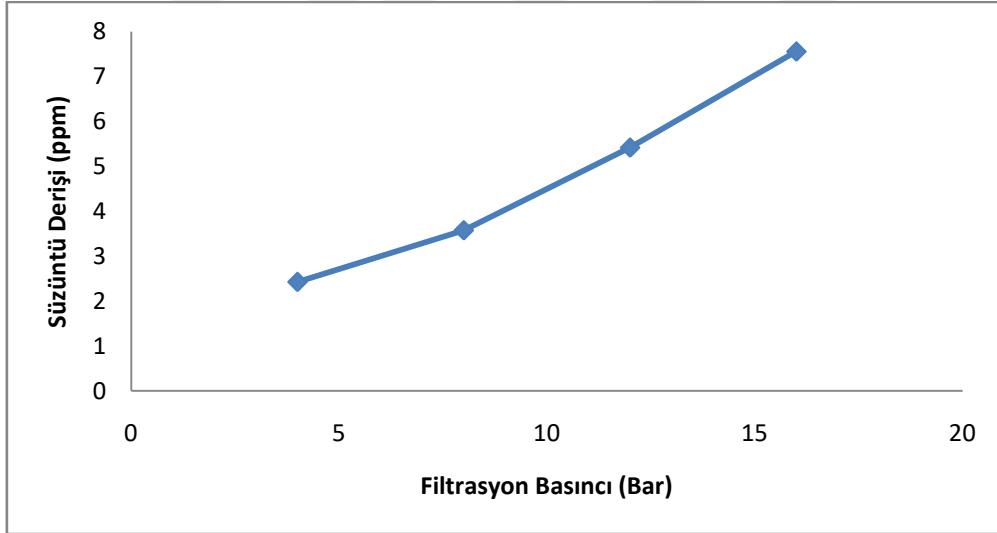
Bu denemede ise çözelti pH' sının bazik olması ile membran yüzeyinin negatif yüklenmesi pozitif yüklü krom iyonlarının çözülden tutulmasını artırmıştır.

4.4.1.4. pH 10 ve 250 ppm Cr⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu ile NF işlemi

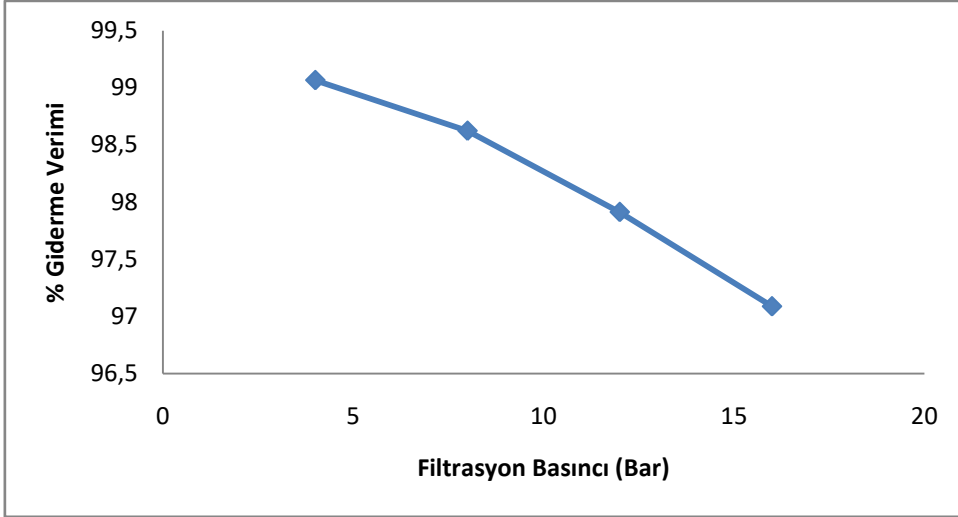
pH'sı 10'a ayarlanmış, 250 ppm Cr⁺⁶ çözeltisinin NF prosesiyle yapılan arıtımına ait veriler çizelge 4.7' de, grafikleri ise şekil 4.15, şekil 4.16, şekil 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 pH 10 ve 250 ppm Cr⁺⁶ başlangıç konsantrasyonu ile NF işlemi verileri

Filtrasyon basıncı (bar)	Süzüntü Derişi (ppm)	% Giderme Verimi	Akı lt/m ² .h
4	2,4244	99,0661	1,9318
8	3,5734	98,6235	4,5738
12	5,4157	97,9139	7,8500
16	7,5552	97,0897	10,2510

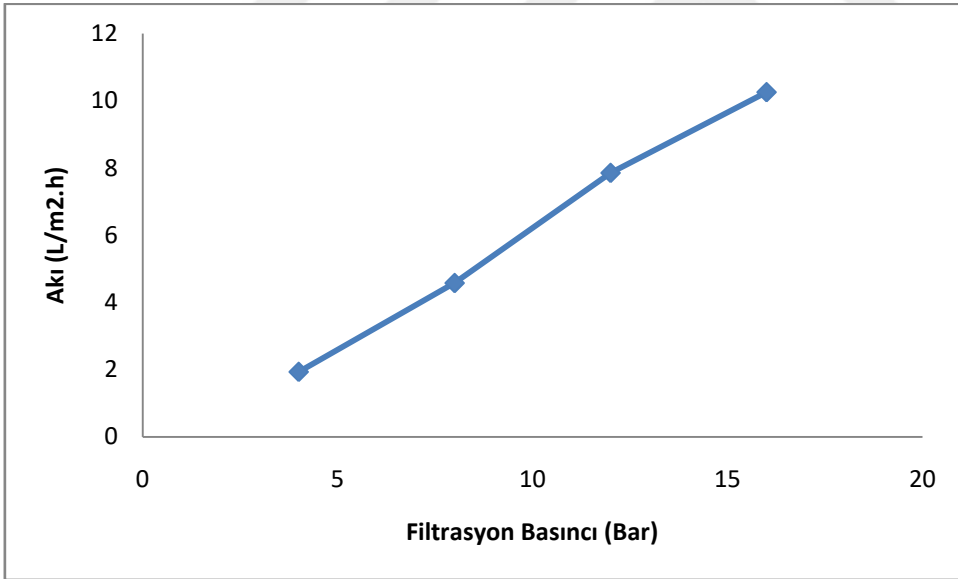


Şekil 4.15 pH 10, 250 ppm Cr⁺⁶, NF işlemi Filtrasyon Basıncı-Süzüntü derişi grafiği



Şekil 4.16 pH 10, 250 ppm Cr⁺⁶, NF işlemi Filtrasyon Basıncı-% Giderme Verimi grafiği

Membran yüzeyindeki tutulan krom (VI) iyonlarının hidroliz olarak membrandan süzüntü tarafına geçmesi nedeniyle giderim verimi düşmüştür.



Şekil 4.17 pH 10, 250 ppm Cr⁺⁶, NF işlemi Filtrasyon Basıncı-Akı grafiği

4.2. Biyosorpsiyon Deneylerinin Bulguları

4.2.1. 60 ppm Başlangıç Konsantrasyonuna sahip çözeltiden *Saccharomyces cerevesiae* Mayası Kullanarak Cr⁺⁶ İyonunun Biyosorpsiyon Yoluyla Arıtımı Deneyinin Bulguları

Numune krom çözeltilisinin derişimi 61,7742 ppm, Biyosorpsiyon sonucu süzüntü derişimi 46,4354 ppm, % Giderme Verimi % 24,83 olarak hesaplanmıştır.

4.2.2. pH ayarlanmış Numune Çözeltiden Krom Ağır metalinin Biyosorpsiyonu işlemiyle Cr⁺⁶ giderimi deneyinin bulguları

Farklı pH ve farklı metal konsantrasyonlarında hazırlanmış altı adet krom (VI) çözeltilisine 8 g/Lt maya katılarak 20 °C sıcaklıkta 180 dakika biyosorpsiyon işlemi yapılmış ve belirtilen sürelerde karışımlardan numuneler alınarak yapılan krom (VI) analizlerinde elde edilen Cr⁺⁶ derişimleri çizelge 4.8'de verilmiştir. Bu verilere göre 250 ppm krom (VI) derişimlerinde sahip olan çözeltilerde 150'inci ve 180'inci dakikalarda, deneysel hata kaynaklarına bağlı olarak, çözeltilinin krom(VI) derişiminin başlangıç metal konsantrasyonu olan 250 ppm'in çok üzerinde olduğu görülmektedir. Bu verilerle ilgili % Giderim verimleri hesaplanmamıştır.

Çizelge 4.8 pH ayarlı çözeltilinin biyosorpsiyonu sonucu derişim verileri

	30.dakika	120.dakika	150.dakika	180.dakika
10 ppm, pH5	2,3779	11,5064	10,9715	0,2642
10 ppm, pH7	3,9885	11,9699	11,8233	0,3216
10 ppm, pH10	4,1351	12,3384	10,9556	0,3236
250ppm, pH5	135,5872	119,5213	279,6059	256,5867
250ppm, pH7	117,4611	86,5971	289,2732	315,7393
250ppm, pH10	117,6988	91,7675	323,0690	337,3719

5. SONUÇLAR

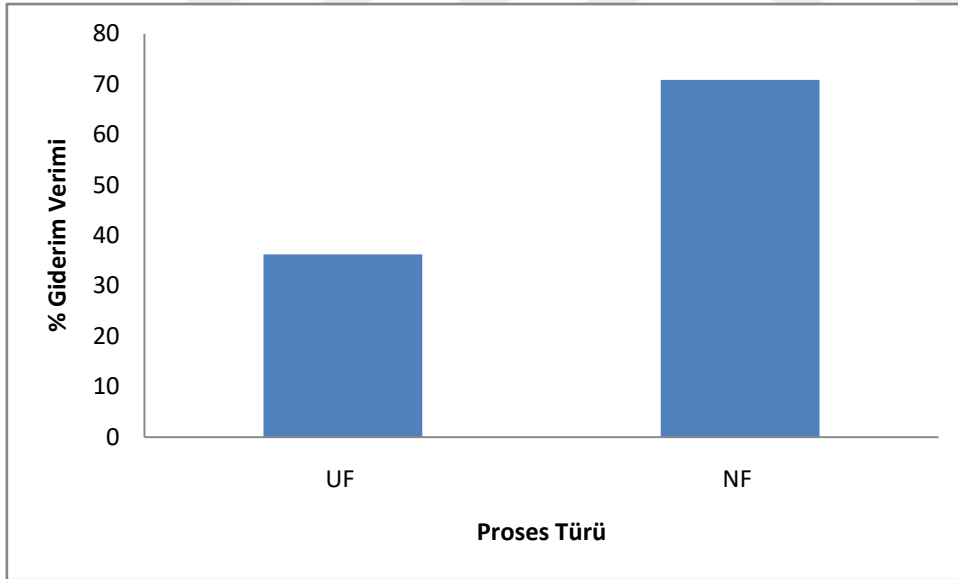
5.1. Membran Filtrasyonunun Krom Ağırmetalini Arıtma Performansı

5.1.1. Filtrasyon prosesinin krom (VI) giderimine etkisi

NF membranının krom (VI) iyonlarını tutmada UF membranına göre daha başarılı sonuç verdiği çizelge 5.1 ve şekil 5.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Filtrasyon proseslerinin arıtım performansları

PROSES	UF ile Cr ⁺⁶ arıtımı	NF ile Cr ⁺⁶ arıtımı
Optimum filtrasyon basıncı (bar)	2	12
Optimum Giderim verimi (%)	36,25	70,8613
Optimum çözelti pH' sı	pH ayarı yok (pH= 6-6,4)	pH ayarı yok (pH= 6-6,7)
Başlangıç Metal derişimi (ppm)	60	60



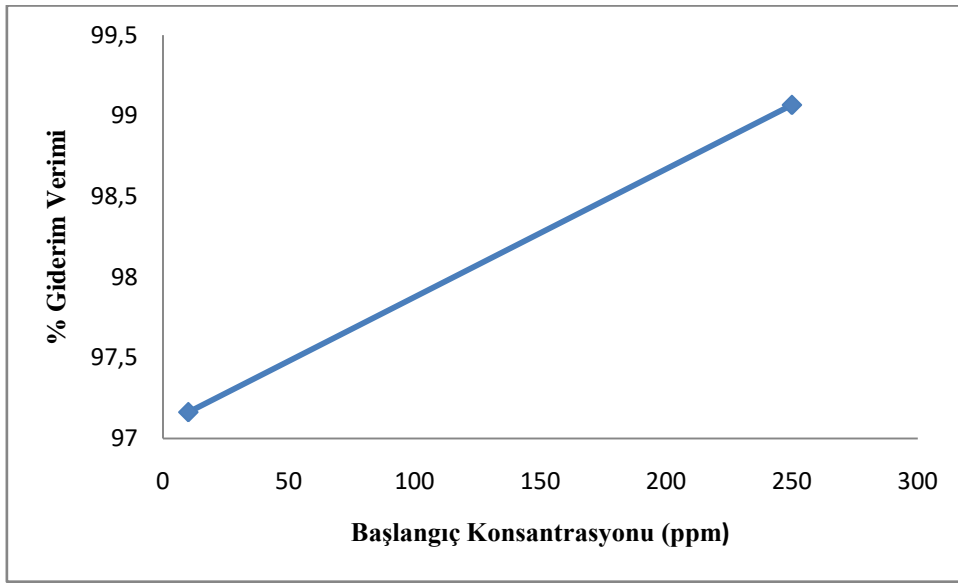
Şekil 5.1 Proses Türü - % Giderim Verimi Grafiği

5.1.2. Başlangıç konsantrasyonunun krom (VI) giderimine etkisi

Çizelge 5.2 ve şekil 5.2' de başlangıç metal konsantrasyonunun Cr^{+6} giderim verimine etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 Başlangıç konsantrasyonlarının krom tutulmasına etkisi

Başlangıç Metal derişimi (ppm)	Optimum Krom (VI) Giderim verimi (%)
60	70,8613 (12bar,30 ⁰ C)
10	97,1616 (pH10, 12bar, NF, 20 ⁰ C)
250	99,0661 (pH10, 4bar, NF, 20 ⁰ C)



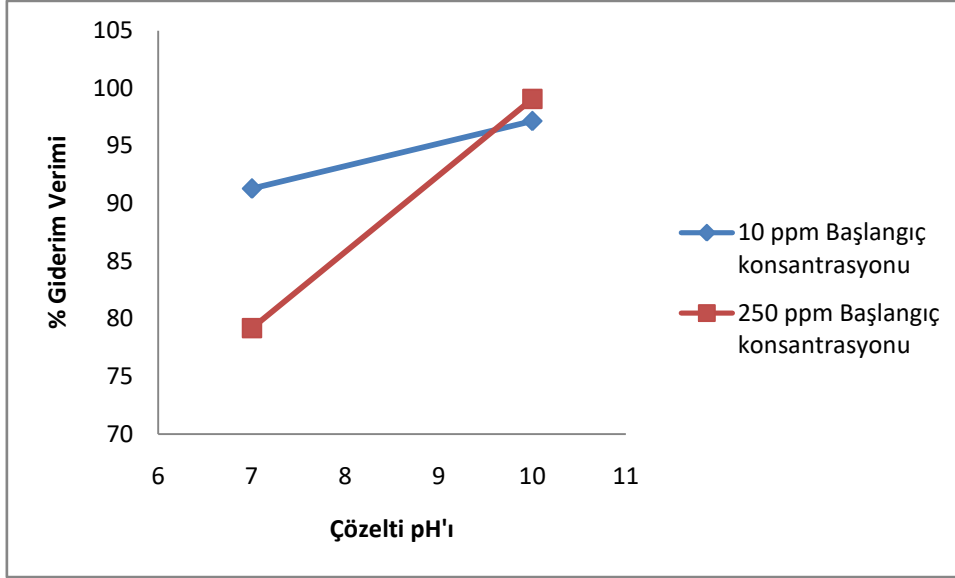
Şekil 5.2 Başlangıç konsantrasyonu - % Giderim Verimi Grafiği

5.1.3. Çözelti pH' sının krom (VI) giderimine etkisi

Çözeltinin asitlik derecesinin krom (VI) giderimine etkisi çizelge 5.3 ve şekil 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Çözelti pH' sının krom tutulmasına etkisi

Çözelti pH'sı	6,744 (30 ⁰ C)	7	10	7	10
Başlangıç Metal derişimi (ppm)	60	10	10	250	250
Filtrasyon basıncı (bar)	12	4	12	16	4
Giderim verimi (%)	70,8613	91,2801	97,1616	79,1793	99,0661



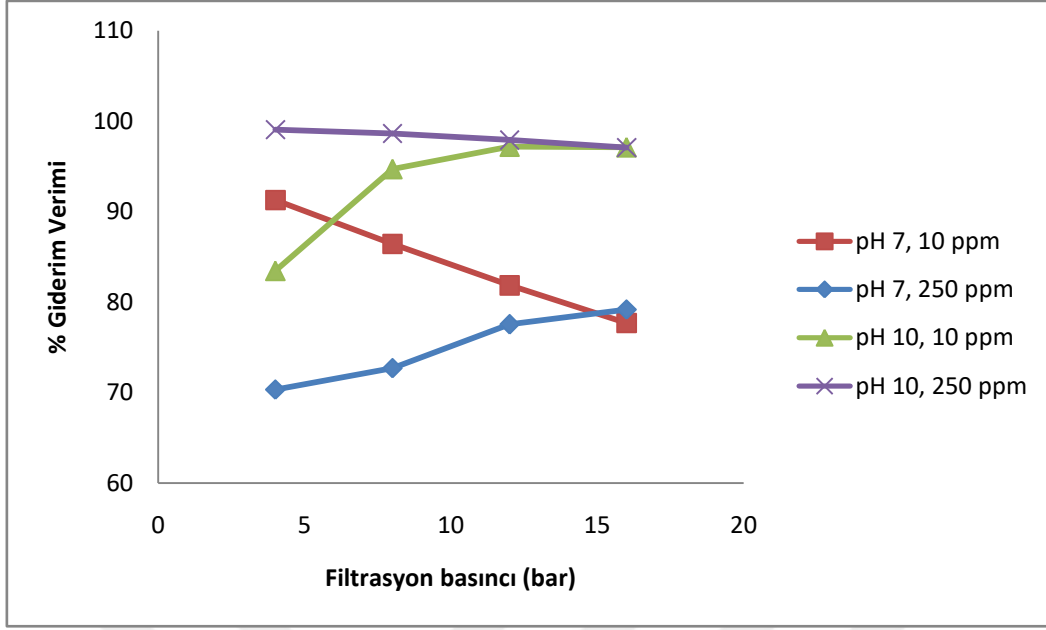
Şekil 5.3 Çözelti pH'sı - % Giderim Verimi Grafiği

5.1.4. Değişen Parametrelerde Yapılan Filtrasyon Deneylerinin Toplu Verileri (Sıcaklık 20 °C, Filtrasyon süresi 45 dk.)

pH, başlangıç metal konsantrasyonu ve filtrasyon basıncı değişkenlerinin membran tarafından Cr^{+6} iyonunun sudan tutulmasına etkileri çizelge 5.4 ve şekil 5.4' de gösterilmiştir.

Çizelge 5.4 Farklı koşullardaki % giderim verimleri

pH koşulları		6,744	7	7	10	10
Başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L)		60 (30 °C)	10	250	10	250
Basınç (bar)	4	45,3214	91,2801	70,3373	83,4414	99,0661
	8	54,2097	86,4203	72,7182	94,6932	98,6235
	12	70,8613	81,8522	77,5331	97,1616	97,9139
	16	69,1511	77,6909	79,1793	97,0985	97,0897



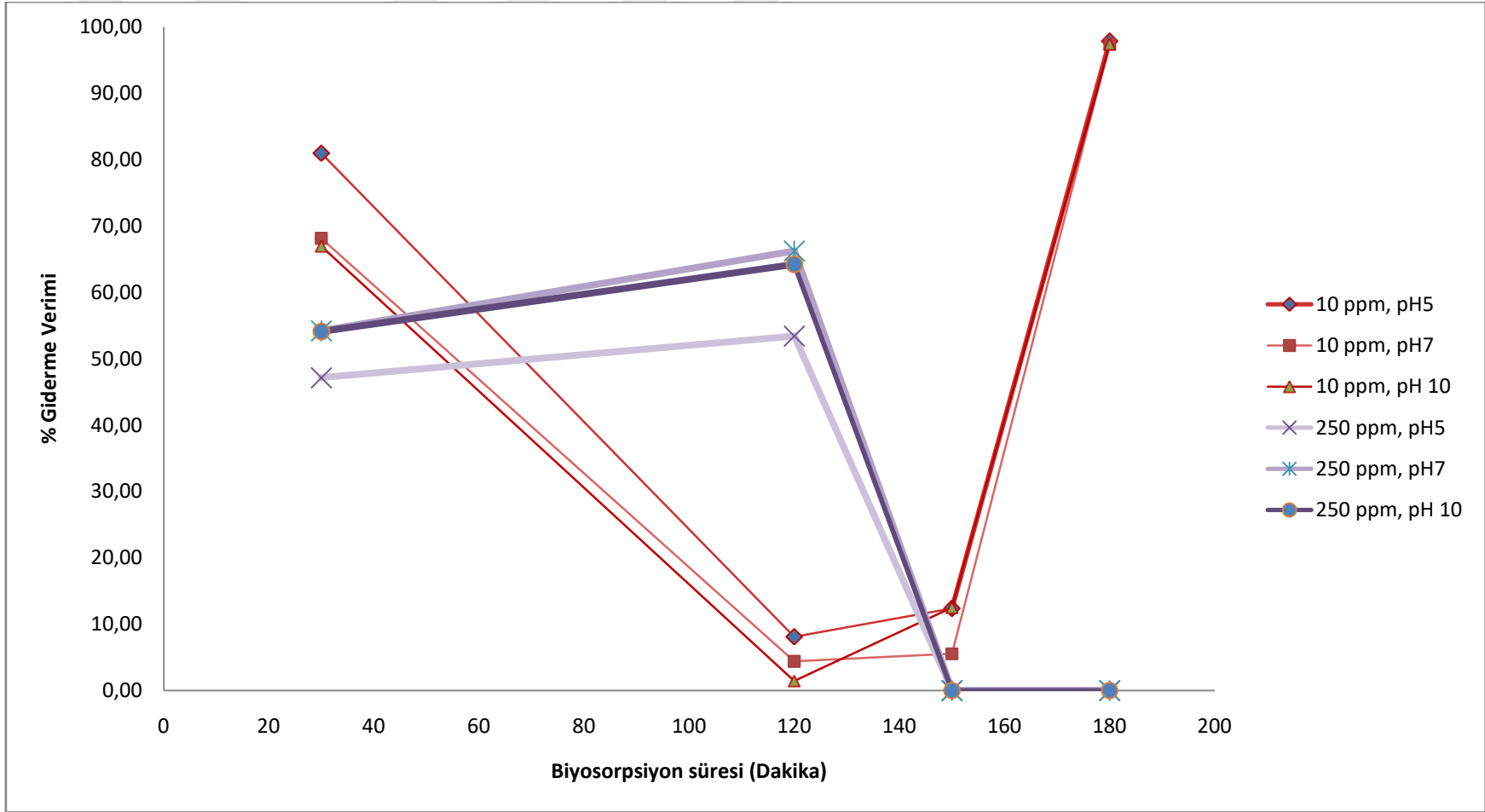
Şekil 5.4 Değişen parametrelerin Cr^{+6} arıtımına etkisi

5.2. *Saccharomyces cerevesiae* Biyokütlesinin Krom Ağırmetalini Arıtma Performansı

Maya biyosorpsiyonu ile atıksudan Cr^{+6} giderimi sonuçları toplu olarak çizelge 5.5 ve şekil 5.5’ de gösterilmiştir. 250 ppm derişime sahip çözeltinin 150. ve 180. dakikalardaki süpernatanttaki Cr^{+6} derişimleri başlangıç metal derişiminden fazla çıktığı için % giderim oranları sıfır olarak gösterilmiştir.

Çizelge 5.5 Biyosorpsiyon deneyleri % Giderim Verimleri

Biyosorpsiyon Süresi (dk)		30	120	150	180
pH ve Derişim	10 ppm, pH5	81,00	8,08	12,35	97,89
	10 ppm, pH7	68,14	4,38	5,55	97,43
	10 ppm, pH10	66,97	1,43	12,48	97,41
	250ppm, pH5	47,16	53,42	0,00	0,00
	250ppm, pH7	54,22	66,25	0,00	0,00
	250ppm, pH10	54,13	64,23	0,00	0,00



Şekil 5.5 Biyosorpsiyon süresi - % Giderme Verimi Grafiği

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

1. Numune çözeltisinden krom ağır metalinin giderimi için polimerik membran filtrasyonu kullandığımız denemelerimizde değişken basınç koşullarında elde ettiğimiz verilere göre; trans membran basıncının artması ile membrandan geçen süzütünün akısının da arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.3, şekil 4.8, şekil 4.11, şekil 4.14, şekil 4.17).
2. pH ayarlaması yapmadan uyguladığımız membran filtrasyonu denemelerinde NF prosesinin krom(VI) iyonunu tutmada UF prosesine göre çok daha başarılı olduğunu görülmüştür (30 °C sıcaklık ve pH:6-6,7 koşullarında), (Şekil 5.1).
3. Membran filtrasyonu ile atıksudan krom (VI) iyonu gideriminde başlangıç çözelti konsantrasyonunun anlamlı bir etkisinin olmadığı, ancak başlangıç metal derişiminin artması ile krom tutma performansının az da olsa arttığı belirlenmiştir (Şekil 5.2).
4. Çözelti pH'sını 5'e ayarlayarak yaptığımız filtrasyon deneyinde çözeltideki kromun hiçbir şekilde membran tarafından tutulmadığı görülmüştür. Bununla birlikte farklı pH seviyelerinde çözeltilerle yaptığımız filtrasyonlarda çözelti pH' ının artmasıyla membranın Cr⁺⁶ iyonunu alıkoyma performansında artış sağlanmıştır (Şekil 5.3).
5. Yaptığımız deneylerde membrana uygulanan trans membran basıncının genellikle metal iyonunun arıtılmasında verimi artırmakta olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.4).
6. Ekmek mayası olarak bilinen *Saccharomyces cerevesiae* biyokütlesinin çözeltideki krom iyonlarını adsorplayarak çözeltilerden uzaklaştırmada etkili olduğu gözlenmiştir. Yaptığımız biyosorpsiyon deneylerinde; kullandığımız mayanın krom ağır metalini tutma performansının pH artışı ile olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir (Şekil 5.5).
7. Düşük metal konsantrasyonlarında; *Saccharomyces cerevesiae* mayasının krom ağırmetalini çözeltilerden uzaklaştırmada, yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarına göre daha etkili olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.5).
8. Biyosorpsiyon süresinin artmasıyla krom giderim veriminin arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.5).

9. Yaptığımız biyosorpsiyon deneylerinde, pH ayarlamadan, 30 °C sıcaklıkta, 60 ppm başlangıç konsantrasyonuyla, 2,5 saatlik biyosorpsiyon sonucunda yaklaşık % 25 giderme verimi elde edilmiştir. 20 °C sıcaklıkta 10 ppm başlangıç konsantrasyonuyla, 3 saatlik biyosorpsiyon sonucunda yaklaşık % 98'lik giderme verimi elde edilmiştir. Bu verilere göre 20 °C sıcaklığın *Saccharomyces cerevesiae* mayasının krom ağırmetalini çözültiden arıtmak için daha uygun bir parametre olduğu, sıcaklığın yükselmesiyle hücre yüzeyi ile krom iyonu arasındaki bağların koparak arıtım performansını olumsuz etkilediği gözlenmiştir.

10. Maya biyosorpsiyonu ile ağır metal giderimi yönteminin olumlu yönleri;

- *Saccharomyces cerevesiae* mayası gibi biyokütlelerin üretiminin ve temin edilmesinin maliyet açısından ekonomik olması,
- Çevre ve insan sağlığı yönünden toksik etkisinin olmaması,
- Ağır metalin maya ile misel oluşturup çökeltilmesi halinde çamurun yakılarak metal iyonunun tekrar geri kazanılabilmesi olarak sayılabilir.

Olumsuz yönleri ise;

- Atıksudaki metal kirliliğinin etkili biçimde giderilmesi için 3 saat gibi uzun sayılabilecek uygulama sürelerine ihtiyaç duyması,
- Biyolojik kütlelerin metal iyonunu adsorbe etmede hassas koşullara ihtiyaç duyması,
- Atıksu kirlilik parametreleri açısından yüksek olabilecek derişimlerde arıtım performansının yetersiz olması,
- Sanayi ölçeklerinde arıtım sistemleri için proses sularının sürekli rejimde arıtımları için pratik kolaylıklar sağlayamamasıdır.

11. Polimerik membran filtrasyonu yöntemlerinin ağır metal giderimindeki avantajları;

- Hızlı ve kolay uygulanabilirliği,
- Düşük konsantrasyonlarda olduğu kadar yüksek derişimlerde de krom (VI) iyonunu arıtım performansında yüksek seviyeler elde edilebilmesidir.

Dezavantajları ise;

- Membran teminindeki maliyet,

- Basınç sürücülü membran filtrasyon sistemlerinde sürekli ve yüksek enerji ihtiyacı,
- Bu filtrasyon sistemlerinin düzenli bakıma ihtiyaç duymasının arıtım giderlerini yükseltmesidir.

12. Maya Biyosorbsiyonunun ekonomik olması, polimerik membran filtrasyonunun pratik ve hızlı bir yöntem olması gibi avantajları sebebiyle bu iki yöntemin birlikte kullanıldığı hibrit arıtım sistemlerinin tasarlanması için çalışma yapılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Mulder, M., 1991, Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [2] Winston, W.S. and Sirkar, K.K., 1992, Membrane Handbook. Chapman-Hall. New York.
- [3] Crespo, J.G. and Böddeker, K.W., 1994, Membrane Processes in Separation and Purification, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [4] Aslan, M., 2016, “Membran Teknolojileri”, *Türkiye Çevre Koruma Vakfı*, Ankara, Sf. 57-67
- [5] Zhou, H. and Smith, D.W., 2002, Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 247–264 p.
- [6] Fane, A.G., Wang, R., Jia, Y., (2011). Membrane Technology: Past, Present and Future, Handbook of Environmental Engineering, Volume 13, Membrane and Desalination Technologies kitabı içerisinde, Editör: L. K. Wang.
- [7] Baker, R.W., (2004), Microfiltration In: Membrane technology and applications, 2nd edt. Wiley, England, 275–300.
- [8] Koyuncu, İ., 2018, “Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Cilt 1: Membran Teknolojileri ve Su Arıtma”, *TÜÇEV*, Ankara
- [9] Koyuncu, T., Kural, E. ve Topacık D., 2001, Pilot scale nanofiltration membrane separation for waste management in textile industry, *Water Science and Technology*, 43 (10), 223-240 p.
- [10] Barlas, H., 2002, “Suların arıtımında ileri teknolojiler” ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- [11] Koltuniewicz, A. B., ve Drioli, E. (2008). Membranes in clean technologies. *Membranes*, 31, 3-1.
- [12] Ong, Y. K., Li, F. Y., Sun, S. P., Zhao, B. W., Liang, C. Z., Chung, T. S. (2014). Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies. *Chemical engineering science*, 114, 51-57.
- [13] Vandevivere, P. C., Roberto B., Willy V., (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72.4 (1998):, 289-302.
- [14] Ciardelli, Gianluca, L. Corsi, L. and M. Marcucci., M., (2001). "Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry,." *Resources, conservation and recycling* 31.2, (2001): 189-197.
- [15] Koltuniewicz, A. (2010). Integrated Membrane Operations in Various Industrial Sectors *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Chapter 4.05, 109-164

- [16] Li, Norman N., (2011)., eds. Advanced membrane technology and applications. John Wiley & Sons, 2011.
- [17] Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377
- [18] Fu, F., ve Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- [19] Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 50, 113-120.
- [20] Sorme, L., ve Lagerkvist, R., (2002). Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Sci. Total Environ.* 298, 131– 145.
- [21] Cassano, A., Drioli, E., Molinari, R., Bertolutti, C. (1997). Quality improvement of recycled chromium in the tanning operation by membrane processes. *Desalination*, 108(1-3), 193-203.
- [22] Jakobs, D., ve Baumgarten, G. (2002). Nanofiltration of nitric acidic solutions from picture tube production. *Desalination*, 145(1-3), 65-68.
- [23] Costa, A.C.A., and S.G.F. Leite (1991): Metal biosorption by sodium alginate immobilized *Chlorella homosphaera*. *BiotechnoLett.* 13:8, 559-562 p.
- [24] Shumate, S.E., Strandberg, G. W.,(1985). Accumulation Of Metals By Microbial Cell. In *Compherensive Biotechnology*. 4, 235-240, New York.
- [25] Ting, YP., F. Lawson, and LG. Prince(1991) : Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II Multi-ion stiation, *Biotechnol. Bioeng.* 37: 445 -455
- [26] Scott,].A. and A.M. Karonjkar (1992): Repeated cadmium biosorption by regenerated *Enterobacter aerogenes* biofilm sattached to activated carbon, *Biotechnol. Lel.*, 14; 8, 737-740 p.
- [27] HOIan, Z.R, B.Volesky and i. Prasetyo (1993): Biosorption of cadmium by biomass of marine algae, *BiotechnoI . Bioeng.*, 41: 819-825 p.
- [28] Volesky, B., RMay and Z.R Holan (1993): Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* *Biotechnology and Bioengineering*,41; 826-289 p.
- [29] Yazgan, A., G. Özcengiz, and G. Alaeddinoğlu (1993): Studies on metal resistance system in *Kluyveromyces marxianus*, *Biological Trace Element*
- [30] Favero, N., P.Costa, M.L. Massimino (1991): In vitro uptake of Cadmium by Basidiomycetes (*Pleurotus Cl5treatus*) *BiÇ>technoLLetl.*, 13; 10, 701-704 p.
- [31] Han, N.S.,].R Seo, Yc. Chung (1992): Growth and copper resistance of recombinant *Saccharomyces cerevisiae* containing a metallothionein gene, *Biotechnol.Lett.*, 14; 1, 7-11 p.
- [32] Gadd, G.M. (1990): Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experimenta* 46; 834-840.
- [33] Karin M. (1985): Metallothioneins: Proteins in search of function. *Cell* 41; 9-10.

- [34] Sağlam, N., Cihangir, N., Özcengiz, G., (1994) Bazı Ağır Metallerin Beyaz Çürükçül Punguslar Tarafından Biyoabsorpsiyonu. XII. Ulusal Biyoloji Kongresi 6-8 Temmuz, Edirne.
- [35] Marques, P. A., Pinheiro, H. M., Teixeira, J. A., Rosa, M. F., “Removal efficiency of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by waste brewery biomass: pH and cation association effects”, *Desalination*, 124: 137-144 (1999).
- [36] Marques, P. A. S. S., Rosa, M. F., Pinheiro, H. M., “pH effects on the removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution by waste brewery biomass”, *Bioprocess Engineering*, 23: 135-141 (2000).
- [37] Özer, A., Özer, D., “Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions on to *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats”, *Journal of Hazardous Materials*, B100: 219-229 (2003).
- [38] Vijayaraghavan K., Yun Y. S. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances* 26:266–291.
- [39] Paul, J.C.H., 1999, Characterization of Copolymers by Gradient Polymer Elution Chromatography, *Technische Universiteit Eindhoven, Proefschrift*, ISBN 90-386-0970-1. Cools- Eindhoven.
- [40] Akçelik, Ö., 2008, “Ağır metallerin *saccharomyces cerevisiae* mikroorganizmasıyla biyosorpsiyonunun ortam koşullarına bağlı olarak incelenmesi”, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [41] Özercan, S., 2010, “*Saccharomyces cerevisiae* Mikroorganizması ile Ağır Metal Biyosorpsiyonu”, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [42] San, N., 2007, “Ağır metal ve boya içeren atıksuların *Rhodotorula* sp. İle arıtımı” A.Ü. Biyoteknoloji Enstitüsü
- [43] Murthy, Z.V.P., Chaudhari, L.B., 2008, Application Of Nanofiltration For The Rejection Of Nickel Ions From Aqueous Solutions And Estimation Of Membrane Transport Parameters. *J. Hazard. Mater.* 160, 70-77 p
- [44] Wang Z., Liu G., Fan Z., Yang X., Wang J., Wang S., 2007, Experimental Study On Treatment Of Electroplating Wastewater By Nanofiltration, *Journal Of Membrane Science* 305, 185–195 p.
- [45] İnternet: ODTÜ Parçacık Boyutu ve Zeta Potansiyel Ölçüm Laboratuvarı_ [https://studylibr.com/doc/891277/parçacık -boyutu-ve-zeta-potansiyel-ölçüm-laboratuvarı--pzl-](https://studylibr.com/doc/891277/parçacık-boyutu-ve-zeta-potansiyel-ölçüm-laboratuvarı--pzl-)
- [46] Koyuncu, İ., 2018, “Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Cilt 2: Evsel ve Endüstriyel Atıksuların Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri”, *TÜÇEV*, Ankara
- [47] <https://www.sterlitech.com/nanofiltration-nf-membrane-ymck4205.html>



EKLER

EK-1. 0,2 N H₂SO₄ Çözeltisinin hazırlanması

1,84 g / ml yoğunluğa sahip %98'lik der.H₂SO₄ çözeltisinden 1,36 ml alınarak saf suyla 250 ml 'ye tamamlanmıştır.

$$N = \frac{m.T_d}{M_A.V} \quad (2.1)$$

$$0,2 = \frac{m.2}{98.0,25} \quad (2.2)$$

$$m = \frac{98.0,25.0,2}{2} = 2,45 \text{ gram} \quad (2.3)$$

$$x = \frac{100.2,45}{98} = 2,5 \text{ gram} \quad (2.4)$$

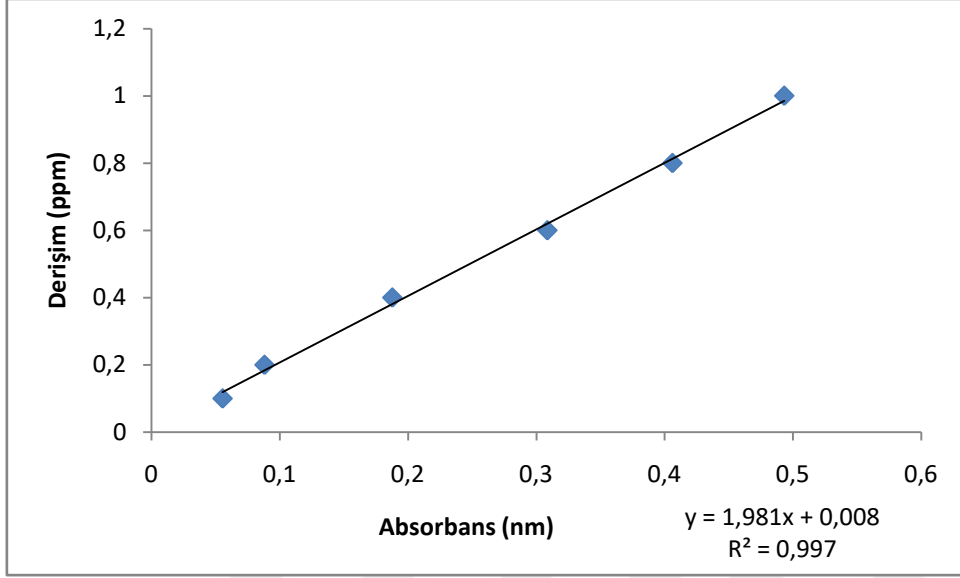
$$d = \frac{m}{V} \quad (2.5)$$

$$1,84 \text{ g / ml} = \frac{2,5 \text{ g}}{V} \quad (2.6)$$

$$V = 1,36 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 \quad (2.7)$$

EK-2. Cr⁺⁶ Giderimi için Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

Stok krom çözeltisi kullanarak 0,2-1,0 ppm Cr⁺⁶ derişimlerinde beş adet standart çözelti hazırlanmış ve spektrofotometrik analizi yapılmıştır. Okunan absorbans değerlerinden yararlanarak krom tayininde kullanacağımız kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Krom (VI) analizi 1,5 Difenil Karbazit yöntemine göre yapılmıştır.



Şekil 3.1. Kalibrasyon eğrisi

EK-3. Numune Krom(VI) Çözeltisinin Absorbansının Okunması ve Derişiminin Hesaplanması

Numune çözeltinin net absorbansı=3,0566-0,0052=3,0514

$y=1,981 \cdot 3,0514+0,008= 6,05282$ ppm

Ölçüm sırasında numune 10 ml' ye seyreltildiği için,

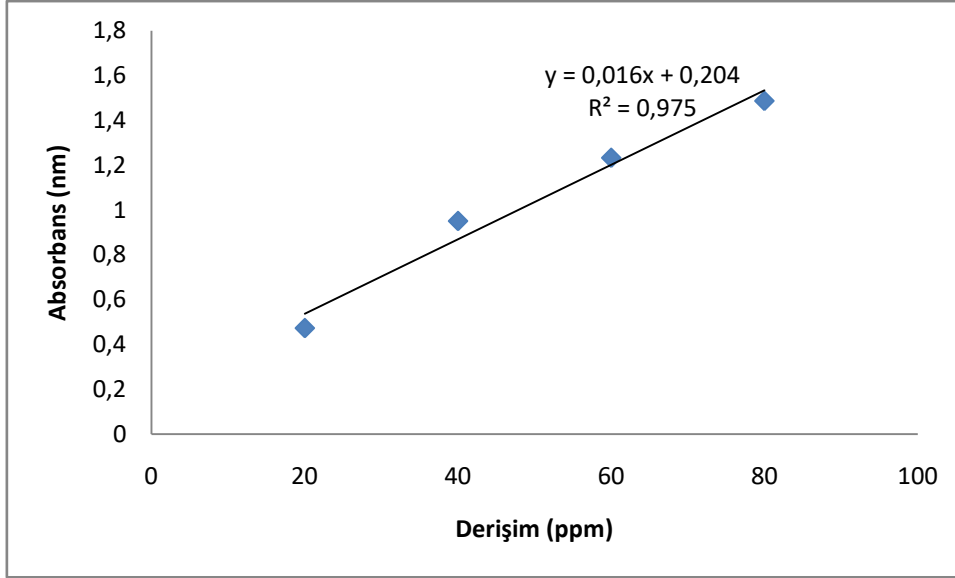
Numune Cr^{+6} çözeltisinin derişimi $6,05282 \cdot 10=60,5282$ ppm

Numune Cr^{+6} çözeltisinin derişimi= 60,5282 ppm



EK-4.Çözeltideki Nikel (II) iyonunun kırmızı çamur (redmud) yardımıyla ultrafiltrasyon işlemiyle giderimi

Nikel sülfat kullanılarak hazırlanmış derişimleri 0-80 ppm Ni^{+2} arasında değişen beş farklı standart çözeltiyi UV-VIS ile okutarak kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Nikel için kalibrasyon eğrisi

Daha sonra 10 ppm derişiminde hazırlanmış olan Ni^{+2} çözeltisine, adsorban derişimi 2 g/Lt olacak şekilde kırmızı çamur eklenip karıştırıldıktan sonra filtrasyon sisteminin besleme kazanına doldurulmuştur. Membran hücreesine UF membranı yerleştirilmiştir. Daha önceki çalışmalarda UF için en uygun filtrasyon basıncının 2 bar olarak tespit edilmesinden dolayı bu deneyde de membrana 2 bar basınç uygulanarak filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında besleme kazanındaki çözelti sıcaklığı 23 °C olarak ölçülmüştür. Elde edilen giderim verimleri şekil 4.2' de verilmiştir.

Çözelti	Absorbans	Net	Derişim (ppm)
Şahit	0,0226	0	-
Numune nikel	0,0563	0,0337	10,2269
2 bar UF süzüntüsü	0,0373	0,0147	10,2117

$$\% \text{ Giderim verimi} = [(10,2269 - 10,2117) / 10,2269] * 100 = 0,15$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı: YAĞCI, Hüseyin

Uyruğu: T.C.

Doğum tarihi ve yeri: 04.12.1977 Uşak

Medeni hali: Evli

Telefon: 0 542 319 5066

e-mail: hsyn.ygc@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Celal Bayar Üniversitesi/Kimya Bölümü	2000
Lise	Menemen Endüstri Meslek Lisesi/Kimya Bölümü	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2000-2012	Milli Eğitim Bakanlığı	Sınıf Öğretmeni
2012-2019	Milli Eğitim Bakanlığı	Kimya Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce