



**Seramik Tübüler MF-UF-NF Membran Modüllerinin
Mikro/Nanotasarımı ve Endüstriyel Atıksu
Yönetiminde Kullanımlarının Araştırılması**

Program Kodu: 1003

Proje No: 113Y344

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Muhsin ÇİFTÇİOĞLU

Araştırmacılar:

Dr. Burcu ALP

Dr. Selçuk ÖZCAN

Dr. Ali Emrah ÇETİN

Dr. Müşerref TÜRKMEN EBİL

Bursiyerler:

Kenan YILMAZ

Öncel KIRKBAŞ

Kaan YALTRIK

İklima ODABAŞI

Safiye YALDIZ

Demet CAVLAK GÖÇER

Buğra KIZILER

Mayıs 2017

İZMİR

ÖNSÖZ

1 Haziran 2014 tarihinde başlayan telif bedeli hariç 581.688,00 TL'lik bütçe ile İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü merkezli olmak üzere üç üniversitede (İYTE, Bilecik Şeyh Edepli, Adana Bilim ve Teknoloji) yürütülmek üzere TÜBİTAK tarafından desteklenen 113Y344 Nolu ve "**Seramik Tübüler MF-UF-NF Membran Modüllerinin Mikro/Nanotasarımı ve Endüstriyel Atıksu Yönetiminde Kullanımlarının Araştırılması**" başlıklı projemiz iki buçuk yıllık sürecini tamamlamıştır. Bu süreçte projenin önerilen kapsamında araştırma çalışmaları yapılmış, bu çalışmaların sonuçları üç yüksek lisans tezinin ve geçtiğimiz yıl ulusal Kimya Mühendisliği kongresinde sunulan dört bildirin temelinin oluşturmuştur. Çalışma kapsamında tübüler alümina bazlı desteklerin ekstrüzyon ile şekillendirilmesi ve ısı işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu desteklerin iç yüzeylerinde MF, UF, NF seçici katmanları ağırlıklı olarak sol-jel bazlı tekniklerle oluşturulup karakterize edilmiştir. Üretimleri konusunda önemli bir deneyimin kazanıldığı bu süreçler proje kapsamında alınan piston ekstrüder, yüksek sıcaklık fırını, yoğurucu ve kurutucularla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranların atıksu arıtım performanslarının belirlenmesi kapsamında yürütülen çalışmalar tekstil atıksularına yönelik olarak İYTE'de, gıda sanayii atıksularına yönelik olarak ABTÜ'de, ve seramik sanayii atıksularına yönelik olarak BŞEA üniversitesinde yürütülmüştür. Proje kapsamında elde edilen bulgu ve deneyimler seramik bazlı membranların atıksuların ön arıtımında/arıtımında önemli katkılar sunabileceğini göstermektedir. Projenin özgün yönünü oluşturması önerilen katkılı/katkısız $TiO_2/ZrO_2/Nd$ bazlı nanofiltrasyon seçici tabakalarının sol-jel bazlı hazırlanması, faz evrimleri, yoğunlaşma davranışları ve nanoyapı evrimleri konusunda önemli kazanımlar elde edilmiştir. Buna karşın bu bilgiler ışığında hazırlanan hatasız seçici nanofiltrasyon katmanları proje süresi dahilinde istenen düzeyde ve nitelikte hazırlanamamıştır. Projenin önerdiği kapsamda ve üç farklı üniversitede yürütülmesinde iki yıllık sürenin yetersiz kaldığı yaşanarak görülmüştür. Bunu aşmaya yönelik olarak alınan altı aylık ek sürede yaşanan sağlık sorunları nedeniyle istenen düzeyde verimli kullanılamamıştır. Bu konudaki çalışmalar içinde bulunduğumuz günlerde halen sürmektedir. Proje kapsamında yürütülen çalışmaların içinde bulunduğumuz yıl tamamlanması ile çıktılar yüksek lisans tezleri ve araştırma makaleleri ile ulusal ve uluslararası düzeyde sanayideki olası kullanıcılar ve bilim insanları ile paylaşılacaktır.

TÜBİTAK ÇAYDAG113Y344 nolu proje dahilinde yaptığımız çalışmalar, içinde bulunduğumuz günler itibarıyla edinilen birikim, halen yürütmekte olduğumuz çalışmalar ve gelecek araştırmalar için önerilerimiz bu raporda sunulacaktır. Dr. Muhsin Çiftçioğlu, Dr. Burcu Alp, Dr. Ali Emrah Çetin, Dr. Selçuk Özcan, Dr. Müşerref Türkmen Ebil ve bir grup Lisansüstü öğrenci üç kurumda proje çalışmalarına birlikte katkı koymuşlardır.

ÖZET

Temiz suyun erişilebilirliği dünyamızdaki yaşam, sürdürülebilir büyüme, ve sağlıklı ekosistemler için hayati bir öneme sahiptir. İvmelenerek artan dünya nüfusu, değişen bir iklimin varlığı, yoğun tarımsal faaliyetler ve şehirleşme hiç şüphesiz olarak öngörebildiğimiz yıllar boyunca suyun azlığı olgusunun küresel bir öncelik olmasına neden olmaya devam edecektir. Tüm bunlar endüstriyel atık suların yeniden kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Su arıtma ve büyüyen bir kapsamdaki arıtma ve ayırma problemlerine membranların ekonomik çözümler üretme potansiyeline sahip oldukları artık yaygın bir biçimde kabul edilmiş durumdadır. Günümüzde su arıtımında ağırlıklı olarak polimerik membranlar kullanılmasına karşın üstün ısıl/kimyasal/mekanik özellikleri ve uzun kullanım ömürleri nedeniyle seramik membranların kullanımları artmaktadır.

Projenin temel amacını tek kanallı tübüler seramik MF-UF-NF membranlarının hazırlanması ve İzmir, Adana ve Bilecik yörelerinden seçilen tekstil, gıda ve seramik fabrikalarının atıksularının arıtımında performanslarının belirlenmesi oluşturmaktadır.

Tübüler seramik destekleri piston ekstrüzyonu ile hazırlanmıştır. α -alümina bazlı seramik hamurlarının reolojik karakterizasyonu ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimize edilen hamurların Benbow-Bridgwater modeline göre irdelenmesi ile hamurların ekstrüzyon için uygun olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan yüksek mukavemetli desteklerin iç yüzeylerinde kararlı α -Al₂O₃, böhmit, ve TiO₂ koloidal/polimerik solları kullanılarak daldırılmalı kaplama ile MF-UF-NF seçici katmanları oluşturulmuştur.

Titanya NF öncüllerine Zr/Nd katkılamanın faz evrimi ve büzülme davranışı üzerine etkilerinin dilatometre/XRD verileri ile analizi katkıların amorf/kristal faz geçiş sıcaklıklarını önemli oranda ötelediğini göstermektedir. Bu olgu halen araştırılmakta olup NF seçici katmanlarının nanoyapısının tasarımı ve ayırma kapasitelerinin artırılması yönünde arzulanan olumlu sonuçları ortaya çıkarabilir.

Tekstil, gıda, ve seramik sanayii atıksularının arıtılması ortak çalışan üç üniversitede çapraz-akış geri dönüşüm modunda araştırılmıştır. Süzüntü/Alıkonan özellikleri askıda katı madde, renk, ve yağ içeriklerinde %90'ları aşan tutmaların elde edildiğine işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: **Tübüler seramik membran, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, atıksu arıtma.**

ABSTRACT

The availability of fresh water is vital for life, sustainable growth and healthy ecosystems on earth. Increasing population numbers, a changing climate, intensive agricultural practices, economic growth and urbanization will undoubtedly continue to make the issue of water scarcity a global priority for years to come. This necessitates the reuse of industrial wastewater. Membranes are now widely accepted to have the potential of supplying cost-effective solutions for water treatment and a growing range of purification and separation problems. Although currently polymeric membranes are mostly used in water treatment, the use of ceramic membranes is increasing due to their superior thermal/chemical/mechanical properties and long lifetime.

The main goal of the project was the preparation of tubular one channel ceramic MF-UF-NF membranes and the determination of their performances in the treatment of wastewaters from selected textile, food, and ceramic factories in İzmir, Adana and Bilecik for water management.

Tubular ceramic supports were prepared by piston extrusion. Rheological characterization and modelling of the α -alumina based ceramic pastes according to the Benbow-Bridgwater model have shown that the optimized pastes are suitable for extrusion. These mechanically strong supports were dip coated with α - Al_2O_3 , boehmite, TiO_2 stable colloidal/polymeric sols for the preparation of the MF-UF-NF selective layers on the support inner surfaces.

The effect of Zr/Nd doping on the phase evolution and the shrinkage behaviour of titania NF precursors was investigated by dilatometry/XRD analysis which indicated that the amorphous/crystalline transformation temperatures were significantly retarded in the presence of dopants. This may create a positive impact on the NF selective layer nanostructure and separation capacity which is currently under investigation.

Textile, food and ceramic industry wastewater treatments were conducted in three cooperating universities in cross-flow recycle mode. The retentate/permeate properties indicated that significant retentions in suspended solids, color and fat content exceeding 90% were achieved.

Keywords: Ceramic tubular membrane, microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, wastewater treatment.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Endüstriyel Atık sularının geri kullanımının Önemi	4
2.2. Membranların Atık su geri kazanımındaki Önemi	5
2.2.1. Membranların Tekstil Atıksularının Arıtımında Kullanımları.....	6
2.2.2. Membranların Gıda Sektörü Atıksularının Arıtımında Kullanımları	8
2.2.3. Membranların Seramik Sektörü Atıksularının Arıtımında Kullanımları	11
2.3 Membran Ayırma Süreçleri.....	14
2.4 Membranların Sınıflandırılması	19
2.5 Seramik Membran Üretim Süreçleri	22
2.5.1 Destek Hamur reolojisi ve ekstrüzyonu	29
2.5.1.1 Seramik Ekstrüzyonunda Kullanılan Katkılar	34
2.5.2 Seramik Membran Seçici Katmanlarının Oluşturulması.....	36
2.5.2.1 Mikrofiltrasyon Tabakalarının Hazırlanması	36
2.5.2.2 Ultrafiltrasyon Tabakalarının Hazırlanması	37
2.5.2.3 Nanofiltrasyon Tabakalarının Hazırlanması	39
3 GEREÇ ve YÖNTEM.....	42
3.1 Malzemeler.....	42
3.2 Yöntem	44
3.2.1 Tozların Karakterizasyonu	44
3.2.2 Tübüler Seramik Membran Desteklerinin Hazırlanması.....	44
3.2.3 Hamurların Reolojik Karakterizasyonu	46
3.2.4 Piston Ekstrüzyon ile Şekillendirme.....	47
3.2.5 Seramik Membran Desteklerinin Karakterizasyonu	48
3.2.6 Seçici Katmanların Hazırlanması	48
3.2.6.1 MF Tabakalarının oluşturulması.....	49
3.2.6.2 UF Tabakalarının oluşturulması	49
3.2.6.3 NF Tabakalarının oluşturulması	51
3.2.7 Filtrasyon Deneyleri	54
3.2.7.1 Tekstil Sektörü Atıksularının Arıtılması	54

3.2.7.2 Gıda Sektörü Atıksularının Arıtılması	56
3.2.7.3 Seramik Sektörü Atıksularının Arıtılması”	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	64
4.1 Tozların Karakterizasyonu	64
4.2 Hamurların Reolojik Karakterizasyonu	68
4.3 Piston Ektrüzyon ile Şekillendirme	77
4.4 Seramik Membran Desteklerinin Karakterizasyonu	78
4.5 Seçici Katmanların Karakterizasyonu.....	83
4.5.1 MF Seçici Katmanları	83
4.5.2 UF Seçici Katmanları	84
4.5.3 NF katkılı/katkısız seçici katmanlarının karakterizasyonu.....	85
4.6 Membranların Karakterizasyonu ve Ayırma sınırlarının belirlenmesi	95
4.7 Tekstil/Gıda/Seramik sektörü atıksularının arıtımına yönelik çalışmalar	98
4.7.1. Tekstil Sektörüne Yönelik Atıksu Arıtma Çalışmaları	98
4.7.1.1 MF-UF1-UF2 Membranları Kullanılarak Sürdürülen Arıtım Çalışmaları	98
4.7.1.2 NF Membranlar Kullanılarak Sürdürülen Arıtma Çalışmaları.....	108
4.7.1.2.1 Alüminyum Sülfat ile Çöktürme Önışleminin Membran Performansına Etkisi	111
4.7.1.3 Konsantre Yönetimi ve Tuz Arıtım Çalışmaları	122
4.7.2 Gıda Sektörüne Yönelik Atıksu Arıtma Çalışmaları	131
4.7.2.1 Süzüntü Suyu Atıksu Numunesinin Arıtımı	132
4.7.2.2 Kireç Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması.....	139
4.7.2.3 Sülfürik Asit Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması.....	152
4.7.2.4 Alüminyum Sülfat Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması.....	158
4.7.2.5. Gıda Endüstrisi Atıksularının Seramik Tübüler Membranlarla Arıtım Denemelerinde Oluşan Konsantrelerin Değerlendirilebilirliği	161
4.7.3 Seramik Sektörüne Yönelik Atıksu Arıtma Çalışmaları.....	167
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	175
KAYNAKLAR.....	184

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Tekstil endüstrisi atıksu deşarj kriterleri (SKKY, 2008).....	6
Tablo 2.2. Gıda Sanayi (Yağlı Tohumlardan Yağ Çıkarılması ve Sıvı Yağ Rafinasyonu-Zeytinyağı Hariç) için atıksu deşarj kriterleri (SKKY, 2008).....	11
Tablo 2.3. Maden Sanayi (Seramik ve Topraktan Çanak-Çömlek Yapımı ve Benzerleri için) atıksu deşarj kriterleri.	13
Tablo 2.4. Seramik nanofiltrasyona karşı polimerik nanofiltrasyon süreçlerinin karşılaştırılması (Duscher, 2012).	20
Tablo 2.5. Dünyada belli başlı seramik membran üreticileri ve membranların karakteristik özellikleri (Benko vd., 2012).....	21
Tablo 2.6. Seramik hamuru hazırlanmasında kullanılan katkı maddeleri.	34
Tablo 2.7. İnorganik membranların hazırlama süreci, malzemeler ve gözenek çapı (Tsuru, 2008).	36
Tablo 3.1. α -Alümina tozlarının Almatıs firması tarafından belirtilen boyutları ve yüzey alanları.	42
Tablo 3.2. Projede kullanılan böhmit tozlarının Sasol firması tarafından belirtilen kodları, parçacık/dağıtılmış parçacık/kristalit boyutları ve yüzey alanları.	42
Tablo 3.3. Projede kullanılan bağlayıcıların Dow firması tarafından belirtilen kodları ve özellikleri.	43
Tablo 3.4. Seramik hamur hazırlamada kullanılan katkı maddeleri ve üretici firmaları.	43
Tablo 3.5. Sol-jel yönteminde kullanılan kimyasallar ve üretici firmaları.....	44
Tablo 3.6. Hazırlanan hamurların içerikleri.	45
Tablo 3.7. Atıksuların alındığı akım ve tarihleri.	55
Tablo 3.8. Akı düşmesi analizleri.	56
Tablo 4.1. Altı parametrelı modelin sonuçları.....	74
Tablo 4.2.Dört parametrelı modelin sonuçları.	74
Tablo 4.3. Hazırlanan hamurların piston ekstruzyonu basınçları.....	77
Tablo 4.4. Bazı örneklerin Arşimet yoğunluk ve mekanik dayanımları.	78
Tablo 4.5. Proje kapsamında alınan polietilen glikollerin hidrodinamik yarıçapları.	97
Tablo 4.6. Tekstil atıksularının karakterizasyonu.	99
Tablo.4.7. Tekstil atıksuların UF2 membran sonrası kümülatif % tutma değerleri.....	102
Tablo 4.8. Tübüler destek, MF, UF1 ve UF2 membranlarının akı düşüşü ve gerikazanımı.	107

Tablo 4.9. Tübüler destek, MF , UF1 ve UF2 membranlarının konsantrasyon polarizasyon ve tıkanma tipleri.	107
Tablo 4.10. Tıkanma direnç analiz sonuçları	108
Tablo 4. 11 Farklı gözenek boyutuna sahip filtre kağıdından süzülen Atıksu-5'in tutma yüzdeleri	111
Tablo 4.12 Farklı miktarlarda $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ile çöktürülen ve filtre kağıdından süzülen Atıksu-5 tutma yüzdeleri.....	112
Tablo 4.13 Çöktürmeli ve çöktürmesiz Atıksu-5 in NF (dört kat) membran sonrası kümülatif % tutma değerlerinin karşılaştırılması.....	114
Tablo.4.14 Atıksu-5'in çöktürmeli ve çöktürmesiz arıtımında kullanılan seramik membranların akı düşüşü ve geri kazanımı.....	118
Tablo.4.15 Atıksu-5'in çöktürmeli ve çöktürmesiz arıtımında kullanılan seramik membranların konsantrasyon polarizasyon ve tıkanma tipleri.....	119
Tablo 4.16 Atıksu-5'in çöktürmeli ve çöktürmesiz arıtımında kullanılan seramik membranların tıkanma direnç analizleri.....	119
Tablo 4.17. Gıda sanayi atıksularının kirlilik parametrelerinin belirlenmesi.	132
Tablo 4.18. MF seramik membranın temiz su akısı.	133
Tablo 4.19. MF seramik membranın zamana bağlı süzüntü suyu atıksu geçirgenlik akısı.....	133
Tablo 4.20. Süzüntü suyu numunesinin kirlilik parametrelerinin MF işleminde zamana bağlı değişim değerleri.....	134
Tablo 4.21. Süzüntü suyu numunesinin kirlilik parametrelerinin MF işleminde zamana bağlı yüzde azalma değerleri	135
Tablo 4.22. UF seramik membranın su geçirgenlik akısı	136
Tablo 4.23. Süzüntü suyu UF filtrasyon işlemi sırasındaki filtrat akı değerleri	137
Tablo 4.24. UF işlemi sırasında süzüntü suyu kirlilik parametrelerindeki zamana bağlı yüzde azalma.	138
Tablo 4.25. Fat-Trap öncesi, sülfürik asit katımı ve alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu numunelerinin başlangıç ve kaba filtre işlemi sonrası kirlilik parametreleri.	141
Tablo 4.26. Kaba filtreden geçirilmiş yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun seramik MF membranları ile arıtılma performansının atıksu kirlilik değerleri üzerinden değerlendirilmesi	146
Tablo 4.27. Kaba filtreden geçirilmiş yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun destek membranları ile arıtılma performansının atıksu kirlilik değerleri üzerinden değerlendirilmesi	151

Tablo 4.28. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun MF membranları ile arıtılma performansının atıksu kirlilik değerleri üzerinden değerlendirilmesi	155
Tablo 4.29. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılma performansının atıksu kirlilik değerleri üzerinden değerlendirilmesi	158
Tablo 4.30. Kaba filtreden geçirilmiş alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılma performansının atıksu kirlilik değerleri üzerinden değerlendirilmesi	161
Tablo 4.31. Fat-Trap ncesi, sülfürik asit katımı ve alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu numunelerinin başlangıç ve kaba filtre işlemi sonrası kirlilik parametreleri	162
Tablo 4.32. Seramik sektörü atıksularına ait analiz sonuçları.....	168
Tablo 4.33. Destek ve MF membranın farklı TMP basınçlarında yüzdece akı düşmesi.....	170

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Seramik üretim prosesi akış şeması (<i>Gönüllü, 2004</i>).	12
Şekil.2.2. Membran ayırma süreçleri, gözenek boyutu, ayırma sınırı (MWCO), çözünen ve tanecik boyutları örnekleri (<i>Peter-Varbanets vd., 2009</i>).	15
Şekil 2.3. Membran sistemi.....	16
Şekil 2.4. Membranın toplam direncinin modellenmesi.	17
Şekil 2.5. Membran kirlilik ve buna karşılık gelen membran direnci bileşenlerinin şematik gösterimi.	18
Şekil 2.6. Membran tıkanma mekanizmaları, (a) parçacık tutulması (b) kek oluşumu (c) parçacık adsorpsiyonu.	18
Şekil 2.7. Konsantrasyon polarizasyonunun şematik gösterimi.....	19
Şekil.2.8. Filtrasyon membran pazarı (<i>Benko vd., 2012</i>).....	21
Şekil 2.9. a-tek ve çok kanallı seramik membranlar, b. TiO ₂ UF membran SEM kesit görüntüsü, c. membran katmanlarının şematik gösterimi, d. membran modülleri.	22
Şekil 2.10. Seramik membran üretim süreçlerinin genelleştirilmiş akım şeması.	23
Şekil 2.11. Alçı kalıba döküm yönteminin şematik gösterimi (<i>Li, 2007</i>).	24
Şekil 2.12. Şerit döküm yönteminin şematik gösterimi (<i>Li, 2007</i>).	25
Şekil 2.13. Ekstrüzyonla şekillendirilmiş çeşitli geometrili boru tipi seramik membranlar (<i>Drioli and Giorno, 2010</i>).	26
Şekil 2.14. Burgu (vidalı) ekstrüderin şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.15. Farklı vida tasarımlarında ekstrüderler (<i>Handle, 2007</i>).....	28
Şekil 2.16. Seramik hamurun piston ekstrüderde akışının şematik gösterimi.....	29
Şekil 2.17. Kolloidal süspansiyonların sergilediği reolojik davranış türleri: (a) Newton akımı; (b) kayma incelmeleri (yalancı plastik); (c) kayma kalınlaştırma; (d) Bingham plastik; ve (e) akma gerilmeli yalancı plastik.....	30
Şekil 2.18. Kapiler piston ekstrüderin şematik gösterimi.	32
Şekil 2.19. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları.	38
Şekil 2.20. Koloidal ve polimerik sol –jel hazırlama yöntemlerinin şematik gösterimi.	39
Şekil 3.1. Metocel ürünlerinin tipik kimyasal yapıları.	43
Şekil 3.2. Tübüler seramik membran desteklerinin hazırlanmasının akım şeması.	46
Şekil 3.3. Vidalı ekstrüzyonda yoğurma ve sucuk şeklinde hamur hazırlanması.	46
Şekil 3.4. Piston ekstrüzyon ile tübüler seramik membran desteklerin şekillendirilmesi.	48
Şekil 3.5. Tasarlanan asimetrik membran tabakalarının şematik gösterimi.	49

Şekil 3.6. Kolloidal titanya hidrosollerinin hazırlanması.....	51
Şekil 3.7. Kolloidal titanya hidrosollerinin hazırlanması (titanyum tetrabütoksit:gliserin:nitrik asit:su:=1:5:0.83:2778).....	51
Şekil 3.8. Neodmiyum katkılı polimerik solların hazırlanma ve dilatometrik karakterizasyon süreçleri.....	52
Şekil 3.9. Zirkonya katkılı Titanya NF katmanı hazırlanma süreçleri.	53
Şekil 3.10. Proje kapsamında her üç üniversiteye yaptırılan filtrasyon düzeneği.	54
Şekil 3.11. Yağlı atıksu numunelerinin alındığı noktalar.....	57
Şekil 3.12. Gıda endüstrisi atıksularının görsel değerlendirilmesi 1. Fat Trap sistemi ile yağ ayırma sonrası, 2. Sülfürik asit katımı sonrası, 3. Aluminyum sülfat katımı sonrası, 4. Kireç katımı sonrası, 5. Süzüntü suyu dengeleme tankı, 6. Glikoz içeren atıksu, 7. Nişasta içeren atıksu.	58
Şekil 4.1 Alümina tozlarının SEM görüntüleri a. CT 3000 SG- 0.5 micron alümina, b. CL 3000 SG- 4 micron alümina,.c. CL 4400 FG 5.2 mikron alümina., d. CL 4400 FG 5.2 mikron alümina	64
Şekil 4.2. a- 4 µm Alumina tozu, b- 0.5 µm Alumina tozu, c- 5.2 µm Alumina tozu d) 1.3 µm Alumina tozu'nun Sedigraph ile yapılan tane boyut dağılım analizleri.	65
Şekil 4.3. Ticari alümina tozlarının XRD desenleri. *: α-Alümina	65
Şekil 4.4 Böhmit tozlarının SEM görüntüsü. a.Disperal, b. Disperal 10F4, c Disperal 60, d Disperal P2.	66
Şekil 4.5. Ticari böhmit tozlarının XRD desenleri. @: Böhmit	66
Şekil 4.6. Ticari bağlayıcı polimerlerin (Metocel) XRD desenleri.	67
Şekil 4.7a. methocel F4M in termogramı.	68
Şekil 4.7b. methocel A4M in termogramı.	68
Şekil.4.8. 0,0011 m/s ekstrüdat hızında farklı L/D oranlarında örneklerin kapiler piston ekstrüzyon grafikleri; a-L/D=1, b-L/D=2, c-L/D=4, L/D=8.	69
Şekil.4.9. 0,0106 m/s ekstrüdat hızında farklı L/D oranlarında örneklerin kapiler piston ekstrüzyon grafikleri; a-L/D=1, b-L/D=2, c-L/D=4, L/D=8.	70
Şekil.4.10.Örnek 14 için farklı hız ve L/D oranlarında yapılan kapiler ekstrüzyon test sonuçlarından elde edilen basınca karşılık hız grafikleri.	70
Şekil 4.11.Örnek 14 için P ₁ basınçlarına karşılık ekstrüdat hızı (V) grafikleri.	71
Şekil. 4.12. Örnek 14 için $\ln[P_1/2\ln(D_0/D)] - \sigma_0$ 'ye karşılık $\ln V$ grafiği.	71
Şekil.4.13. Örnek 14 için P ₂ 'ye karşılık L/D grafiği.	73
Şekil. 4.14. Örnek 14 için $\ln[P_2/4L/D] - \tau_0$ karşılık $\ln V$ grafiği.	73

Şekil 4.15. Örnek 14 için deneysel ile altı ve dört parametrelili modellerin karşılaştırılması.	74
Şekil 4.16. Örnek 19 için deneysel ile altı ve dört parametrelili modellerin karşılaştırılması.	75
Şekil 4.17. Örnek 20 için deneysel ile altı ve dört parametrelili modellerin karşılaştırılması.	75
Şekil 4.18. Akma hızına karşılık kalıp duvarındaki akma gerilmesinin değişimi.	76
Şekil 4.19. Akma hızına karşılık viskozite değişimi.	76
Şekil 4.20. Şekillendirilmiş yaş 500 mm uzunluğundaki tübüler alümina membran destekleri.	77
Şekil 4.21. Isıl işlem görmüş 200 mm uzunluğundaki tübüler alümina membran destekleri.	77
Şekil 4.22. Civa porozimetresi ile ölçülen gözenek boyutu dağılımı; A-12, B-14, C-15 no'lu örnekler.	79
Şekil 4.23. Hamur No.5 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (2500 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.	80
Şekil 4.24. Hamur No.8 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (1000 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.	81
Şekil 4.25. Hamur No.15 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (2500 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.	81
Şekil 4.26. Hamur No.17 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (1500 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.	82
Şekil 4.27. Hamur No.18 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (1000 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.	82
Şekil 4.28. Hamur No.18 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (1000 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.	83
Şekil 4.29. Sumitomo AKP-50 α -alümina tozunun parçacık boyut dağılımı.	84
Şekil 4.30. Ultrasonik güçlerle dağıtılmış Disperal P2 Böhmit toz solünün parçacık boyut dağılımı.	85

Şekil 4.31. Titanya hidrosolünün parçacık boyut dağılımı.	85
Şekil 4.32. Sol parçacık boyut dağılımları (sol şekil:%15 Zirkonya için 90 dk, 120 dk ve 180 dk) , (sağ şekil:%3 Neodmiyum katkılı 3 gün yaşlandırılmış).	86
Şekil 4.33. Katkılı tozların TGA davranışları.	87
Şekil 4.34. Neodmiyum ve zirkonya katkılı/katkısız desteksiz membran seçici katman peletlerinin dilatometrik deney sonuçları.....	88
Şekil 4.35. Neodmiyum ve zirkonya katkılı/katkısız desteksiz membran seçici katman peletlerinin dilatometrik büzülme davranışları.....	89
Şekil 4.36. Neodmiyum ve zirkonya katkılı/katkısız desteksiz membran seçici katman peletlerinin dilatometrik büzülme frekans eğrileri.	90
Şekil 4.37 . Neodmiyum ve zirkonya katkılı/katkısız desteksiz membran seçici katman peletlerinin dilatometrik yoğunluk-sıcaklık değişimleri.....	91
Şekil 4.38. Saf titanya tozunun farklı ısıl işlem sıcaklıklarındaki XRD desenleri	92
Şekil 4.39. %10 Zirkonya 90% Titanya tozunun farklı ısıl işlem sıcaklıklarındaki XRD desenleri.	93
Şekil 4.40. %20 Zirkonya 80% Titanya tozunun farklı ısıl işlem sıcaklıklarındaki XRD desenleri	93
Şekil 4.41. %30 Zirkonya 70% Titanya tozunun farklı ısıl işlem sıcaklıklarındaki XRD desenleri.	94
Şekil 4.42. Nd katkılı 300°C'de ısıl işlem görmüş TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	94
Şekil 4.43. Nd katkılı 400°C'de ısıl işlem görmüş TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	95
Şekil 4.44. MF seçici katman yüzey ve kesit SEM görüntüleri.....	96
Şekil 4.45. UF1 seçici katman yüzey SEM görüntüleri.....	96
Şekil 4.46. UF2 seçici katman yüzey ve kesit SEM görüntüleri	96
Şekil 4.47. UF1 Membranının ayırma sınırı belirleme grafiği.....	97
Şekil 4.48. UF2 Membranının ayırma sınırı belirleme grafiği.....	98
Şekil 4.49. Destek ve MF-UF1-UF2 membranlarının basınca göre temiz su akı değişimi	100
Şekil 4.50. 4 bar basınçta MF-UF1-UF2 membranlarının Atıksu1 akılarının zamana göre değişimi	100
Şekil 4.51. 4 bar basınçta MF-UF1-UF2 membranlarının Atıksu-2 akılarının zamana göre değişimi	101
Şekil 4.52. 4 bar basınçta MF-UF1-UF2 membranlarının Atıksu-3'ün akılarının zamana göre değişimi.....	101
Şekil 4.53. Atıksu-1'in Pt-Co Renk analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi	102
Şekil 4.54. Atıksu-1'in Renk (m ⁻¹) (admi yöntemi) analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi	103

Şekil 4.55. Atıksu-1'in Askıda katı maddenin tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi. ..	103
Şekil 4.56. Atıksu-2'nin Pt-Co Renk analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi.	104
Şekil 4.57. Atıksu-2'nin Renk (m^{-1}) (Admi Yöntemi) analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi	104
Şekil 4.58. Atıksu-2'nin Askıda katı maddenin tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi	105
Şekil 4.59. Atıksu-3'ün Pt-Co Renk analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi.	105
Şekil 4.60. Atıksu-3'ün Renk (m^{-1}) (Admi Yöntemi) analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi	106
Şekil 4.61. Atıksu-3'ün Askıda katı maddenin tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi.	106
Şekil 4.62. Membranlara göre tıkanma direnç analizi	108
Şekil 4.63. Atıksu-4'ün TMP=2 de farklı membranlarda akısı.....	109
Şekil 4.64. Atıksu-4'ün Askıda katı maddenin tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi ..	109
Şekil 4.65. Atıksu-4 ün bulanıklığın tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi.	110
Şekil 4.66. Atıksu-4'ün Renk (PtCo) tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi.....	110
Şekil 4.67. Atıksu-4'ün Renk(m^{-1}) (Admi Yöntemi) tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi.	111
Şekil 4.68 Atıksu-5'in $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ konsantrasyonuna göre yüzdece Renk (PtCo) tutması değişimi	112
Şekil. 4.69 Atıksu-5'in arıtımında kullanılan membranların temiz su akıları	113
Şekil.4.70 Çöktürmesiz Atıksu-5 in akı değişimi	113
Şekil.4.71 Çöktürmeli Atıksu-5'in akı değişimi	114
Şekil. 4.72 Atıksu-5'in a- çöktürmesiz, b- çöktürmeli Pt-Co Renk analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi	115
Şekil. 4.73 Atıksu-5'in a- çöktürmesiz, b- çöktürmeli Admi yöntemiyle Renk (m^{-1}) analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi	116
Şekil. 4.74 Atıksu-5'in a- çöktürmesiz, b- çöktürmeli AKM sonuçlarının kümülatif gösterimi	117
Şekil 4.75. Atıksu-5'in a- çöktürmesiz Atıksu-5 ve UF-1 (disperal), UF-1(P2), UF-2(TTB), NF (tek kat), NF (çift kat) , NF (üç kat), NF (dört kat), b- çöktürmeli filtre kağıdı, UF-1(P2), NF(dört kat) süzüntü sularının görüntüleri (soldan sağa)	118
Şekil 4.76 Membranlara göre tıkanma direnç analizi	120
Şekil 4.77 $MgSO_4$ çözeltisi ile pH 10,6 da UF1 membranda filtrasyon.....	124
Şekil 4.78 MF membranın (MF (çift kat)+AKP-50(tek kat)) $MgSO_4$ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- Mg^{2+} ve SO_4^{2-} yüzdece tutması.....	125

Şekil 4.79 MF membranının (MF (çift kat)+AKP-50(tek kat)) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- SO₄ yüzdece tutması	126
Şekil 4.80 UF membranının (MF(T)+Böhmit+P2(400°C)) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- SO₄ yüzdece tutması	127
Şekil 4.81 NF membranının (MF(Tek kat)+böhmit+P2(400°C)+Ti-Zr Polimerik (Çift kat)) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- SO₄²⁻ yüzdece tutması	128
Şekil 4.82. NF membranının (MF(T)+böhmit+UF2-(P2-400°C)+ NF (Ti-Zr Polimerik(3 kat))) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- SO₄²⁻ yüzdece tutması	129
Şekil 4.83 NF membranının (MF(Tek kat)+böhmit+P2(600°C)+ Ti hidrosol+Ti-Zr polimerik(Çift kat)) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- SO₄²⁻ yüzdece tutması	130
Şekil 4.84. MF seramik membranının temiz su geçirgenlik akısının TMP ile değişimi.....	133
Şekil 4.85. MF seramik membranının süzüntü suyu atıksu akısı.....	134
Şekil 4.86. MF işlemi sonucu süzüntü suyu numunesinin kirlilik parametrelerinde zamana bağlı yüzde azalma değerleri.....	135
Şekil 4.87 Mikrofiltrasyon öncesi süzüntü suyu numunesi (solda), mikrofiltrasyon sonrası süzüntü suyu numunesi (sağda).....	136
Şekil 4.88. UF seramik membran su geçirgenlik akı değerleri.....	137
Şekil 4.89. Süzüntü suyu kirlilik parametrelerinin UF işlemi sırasındaki zamana bağlı yüzde azalma.....	138
Şekil 4.90. Süzüntü suyu atıksu numunesi (a) ve UF işlemi ilk 10 dakikada elde edilen filtrat.....	139
Şekil 4.91. Kireç katımı sonrası numunesinin bez ile süzme öncesi (solda) ve bez ile süzme işlemi sonrası (sağda).....	139
Şekil 4.92. Fat-trap öncesi yağlı atık su (beher), kaba filtreden süzme sonrası yağlı atık su (nuçe erleni)	140
Şekil 4.93. Yağlı atık su numunesinin süzgeçten geçirme ve kaba filtreleme işlemi sonrası çıkan katı kirlilik unsurları.....	140
Şekil 4.94. MF membranının su geçirgenlik akı değerlerinin TMP ile değişimi.....	142
Şekil 4.95. FAT-TRAP öncesi yağlı atıksu numunesinin MF membranları ile arıtılmasında atıksu akılarının zaman göre değişimi.....	143
Şekil 4.96. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun MF membranları ile arıtılmasında askıda katı miktarında zamana bağlı azalma.....	144

Şekil 4.97. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun MF membranları ile arıtılmasında bulanıklık değerlerinde zamana bağlı azalma	145
Şekil 4.98. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun MF membranları ile arıtılmasında renk değerlerinde zamana bağlı azalma	145
Şekil 4.99. Kaba filtre edilmiş fat-trap öncesi yağlı atık su numunesinden 2 bar çapraz membran basıncı ve 0.16 m/s çapraz akış hızında tübüler seramik membranla mikrofiltrasyon işlemi sonucu elde edilen filtratın atık su numunesi ile görsel karşılaştırılması	147
Şekil 4.100. Destek membranının su geçirgenlik akı değerlerinin çapraz membran basıncı ile değişimi.....	148
Şekil 4.101. Kaba filtreden geçirilmiş yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun destek membranı ile arıtılmasında atıksu akısının zamana bağlı değişimi.....	149
Şekil 4.102. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında askıda katı miktarında zamana bağlı azalma	149
Şekil 4.103. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında bulanıklık değerlerinde zamana bağlı azalma.....	150
Şekil 4.104. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında renk değerlerinde zamana bağlı azalma.	151
Şekil 4.105. Sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu numunesinin MF membranları ile arıtılmasında atıksu akılarının zaman göre değişimi.....	152
Şekil 4.106. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun MF membranları ile arıtılmasında askıda katı miktarında zamana bağlı azalma	153
Şekil 4.107. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun MF membranları ile arıtılmasında bulanıklık değerlerinde zamana bağlı azalma.	154
Şekil 4.108. Sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu numunesinin destek membranları ile arıtılmasında atıksu akılarının zaman göre değişimi.....	156
Şekil 4.109. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında askıda katı miktarında zamana bağlı azalma.	157
Şekil 4.110. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında bulanıklık değerlerinde zamana bağlı azalma.....	157

Şekil 4.111. Alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu numunesinin destek membranları ile arıtılmasında atıksu akılarının zaman göre değişimi.....	159
Şekil 4.112. Kaba filtreden geçirilmiş alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında askıda katı miktarında zamana bağlı azalma	160
Şekil 4.113. Kaba filtreden geçirilmiş alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında bulanıklık değerinde zamana bağlı azalma	160
Şekil 4.114. Seramik membranların iç yüzeyi	163
Şekil 4.115. Yağlı atıksu numunelerinin filtrasyon çalışması sırasında kırılan seramik membranın iç yüzeyi	163
Şekil 4.116. Kaba filtreden geçirilmiş fat-trap öncesi yağlı atık sudan hekzan ile yağ ekstraksiyonu	164
Şekil 4.117. Fat-trap öncesi yağlı atıksudan MF işlemi sonrası elde edilen filtrattan hekzan ile yağ ekstraksiyonu	165
Şekil 4.118. Desteğin temiz su akısının kullanıma göre değişimi.	169
Şekil 4.119. MF membranın temiz su akısının kullanıma göre değişimi.	169
Şekil 4.120. Porland Seramik atıksularının akısının Destek ve MF membranlarda TMP'ye göre değişimi.	171
Şekil 4.121. Bien Seramik atıksularının akısının Destek ve MF membranlarda TMP'ye göre değişimi.....	171
Şekil 4.122. Porland seramik sırlama hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçları.	172
Şekil 4.123. Porland seramik üretim hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçları.	172
Şekil 4.124. Bien seramik arıtma giriş hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçları.	173
Şekil 4.125. Bien seramik masse hazırlama hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçları	174

1. GİRİŞ

Temiz suyun erişilebilirliği dünyamızdaki yaşam, sürdürülebilir büyüme, ve sağlıklı ekosistemler için hayati bir öneme sahiptir. İvmelenerek artan dünya nüfusu, değişen bir iklimin varlığı, yoğun tarımsal faaliyetler, ve şehirleşme hiç şüphesiz olarak öngörebildiğimiz yıllar boyunca suyun azlığı olgusunun küresel bir öncelik olmasına neden olmaya devam edecektir. Küresel olarak temiz su gereksinimi ve varlığı arasındaki giderek büyüyen açık, suyun korunumu, endüstriyel, evsel ve tarımsal amaçla kullanılan suyun geri kazanılarak kullanımı konusunda çok ciddi önlemlerin alınmasını zorunlu hale getirmektedir. Günümüzde endüstriyel ve evsel atıksuyun arındırılmasında kullanılan çöktürme, kimyasal koagülasyon, biyolojik arıtma v.b. teknolojiler geri kullanılabilir özelliklerde su sağlayamadıkları gibi önemli miktarlarda katı atık da üretmektedirler. Su arıtma ve büyüyen bir kapsamdaki arıtma ve ayırma problemlerine membranların ekonomik çözümler üretme potansiyeline sahip oldukları artık yaygın bir biçimde kabul edilmiş durumdadır.

Polimerik ve inorganik membranların desalinasyon ve nükleer yakıt zenginleştirmeye yönelik endüstriyel kullanımları 1950'li ve 1960'lı yıllarda başlamıştır. Polimerik membranlar hala membran pazarına hakim olsa da giderek düşen başlangıç fiyatlarıyla seramik membranların pazar payları sürekli bir şekilde artmaktadır. Seramik membran bazlı endüstriyel ayırma uygulamalarındaki bu artan eğilimin nedenleri onların polimerik benzerlerine kıyasla üstün ısı, kimyasal, mekanik özellikleri/kararlılıkları ve önemli oranda daha uzun verimli kullanım sürelerinden kaynaklanmaktadır.

Seramik membranların ayırma işlemlerinde kullanımı 1980'lerde başlamış olup halen su arıtımı, gıda ve içecek, kimya, ilaç, vb. endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Almanya, Fransa, ABD, Japonya, vb. ülkelerde çok sayıda şirket seramik MF-UF-NF(mikro-ultra-nanofiltrasyon) membran modülleri ve ilgili karterlerini üretip sağlamaktadır. Bu modüller çeşitli geometrilere olup genellikle tübüler ve çok kanallı ekstrüde Al_2O_3 destekler üzerinde yer alan seçici katmanları içerirler.

Çoklu seçici katmanların sayısı ve gözenek yapısı tasarımı hedeflenen ayırım uygulamasının niteliğine göre değişir. MF membranların yapısı göreceli olarak daha iyi gelişmiş ise de güncel araştırmalar NF ve UF seçici katmanların nanogözenekli faz yapısının tasarımı konusunda yoğunlaşmış durumdadır. Bu araştırma çabaları düşük molekül ağırlığa sahip bileşiklerin ve iyonların ayırımlarının istendiği gaz ve sıvı faz uygulamalarında bu membranların kullanımını olası kılabilir. Bu seramik oksit seçici katmanların çeşitli diğer elementlerle katılanmasının ısı işlem esnasındaki faz dönüşümlerini geciktiren/hızlandıran etkilere yol açtığı saptanmıştır.

Yürütülen projenin temel amacını tübüler tek kanallı seramik NF-UF-MF modüllerinin hazırlanıp İzmir, Adana ve Bilecik'teki tekstil, gıda, ve seramik fabrikalarının atıksularının arıtılmasındaki performanslarının belirlenmesi ve geri kazanımı olasılıklarının araştırılması oluşturmuştur. Proje kapsamında yürütülen araştırmalar ve pilot ölçekli su arıtma çalışmalarının kapsamı ve hedefleri TÜBİTAK'ın 2013 yılındaki SU0102 çağrısındaki hedeflerle uyum içerisindedir.

Projenin ilk yarısında tübüler seramik membran desteklerinin ekstrüzyonu ve bu amaca yönelik olarak hazırlanan seramik hamurlarının formülasyonu ve reolojik özelliklerinin modellenmesi/belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 15 mm iç çapında ve 200 ve 500 mm uzunluğunda tüpler piston ekstrüzyonu ile elde edilmiştir. Tübüler desteklerin çeşitli tekniklerle karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve hacimce %40-50 gözenek içeriğine sahip mekanik mukavemetleri yüksek (10-30 bar) α -alümina destekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan destek hamurlarının reolojik karakterizasyonları Benbow-Bridgwater modeli ile mekanik test cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneysel verilerin 6 parametrelili model ile uyumlu olduğu saptanmıştır.

Tübüler alümina destekleri daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak MF, UF ve NF tabakaları alümina, böhmit, titanya kararlı hidrosolları ve Zr/Nd katkılı Titanya kararlı polimerik solları kullanılarak oluşturulmuştur. NF katmanlarının oluşturulduğu katkılı titan bazlı seçici tabakaların faz evrimi/büzülme davranışlarına Zr/Nd katkılarının etkileri konusunda daha iyi bir anlayış geliştirmek için kapsamlı bir çalışma dilatometrik yöntemler ve XRD analizi ile sürdürülmüştür. Projenin özgün yönünü oluşturması önerilen bu çalışmaların bugüne değin elde ettiğimiz sonuçları belirli düzeylerde katkılarının NF katmanlarının gözenek yapısı/hata ve kırksız oluşumuna önemli katkılar sunabileceği yönündedir. Bu veriler ışığında oluşturulan NF katmanları ile ilgili çalışmalarda gecikmeler yaşanmışsa da araştırmalarımız yakın gelecekte sürdürülecektir.

Hazırlanan seramik membranların su arıtmadaki performanslarının belirlenmesi projenin ikinci yarısında üç üniversitede üç değişik sektör ve beş işletmenin atıksuları ile gerçekleştirilmiştir. Projenin geçtiğimiz yıl içerisinde elde ettiğimiz bulguları tekstil atıksularında renkte %90'lara ve AKM'de %100'lere varan giderimlerin sağlandığını göstermektedir. Gıda sektörü atıksularının arıtımında kullanılan destek ve MF membranları ile askıda katı maddede %100 ve yağ içeriğinde %100'e yakın giderimler elde edilmiştir. Benzer biçimde iki farklı seramik fabrikasının atık sularında da önemli giderimler elde edilmiştir.

Bu sonuç raporunda şu an itibariyle araştırmalarımızda elde ettiğimiz bulgular özetlenmiştir. Proje konusunda halen sürmekte olan 4 lisansüstü öğrencisinin tez çalışmaları bütün hızıyla sürmekte olup önümüzdeki altı ay içerisinde tamamlanacaktır. Bu

sürenin sonunda proje çalışmalarının sonuçları ve özgün çıktıları araştırma makalelerine dönüşecektir kanısındayız.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Endüstriyel Atık Sularının Geri Kazanımında Membranların Önemi

Dünyamızdaki insan varlığı ve tüm ekosistemler için tatlı su hayati bir önem taşımaktadır. Dünyadaki toplam su miktarının %2,5'u tatlı su olarak bulunmaktadır (UN, 2009, DSİ, 2012). Tatlı su kaynaklarının da %99'u kutuplarda ve yeraltında bulunmaktadır. Gıda üretimi, enerji, endüstriyel ve evsel kullanımlar için kolaylıkla erişebileceğimiz tatlı su miktarının ne kadar sınırlı olduğu ortadadır. Önümüzdeki yıllarda artan dünya nüfusu, iklim değişikliği, yoğun tarım faaliyetleri, ekonomik büyüme ve şehirleşmeyle ilgili artan talepleri karşılamak var olan su kıtlığı sorununu katlayarak artıracaktır. Su kıtlığı şu anda neredeyse gezegenimizdeki her kıtada insanların % 40'ından fazlasını etkilemektedir. 2025 yılında, 1,8 milyar insan, mutlak su kıtlığı olan ülkelerde veya bölgelerde ve dünya nüfusunun üçte ikisi su kıtlığı stresi koşulları altında yaşama tehlikesi içinde olacaklardır (UN, 2009). Türkiye de su zengini bir ülke değildir. Kişi başına düşen yıllık su miktarına göre ülkemiz su azlığı yaşayan bir ülke konumundadır (DSİ, 2012). Su insan yaşamının fizyolojik olarak temel taşı olmasının yanında, sağlıklı bir yaşamın sağlanmasında hem kişisel hem de toplumsal temizlik için de gereken en önemli unsurdur. Su kıtlığı sağlıklı ve hijyenik bir yaşamın sağlanması açısından ciddi sorunlara sebep olmaktadır. Kimyasal ve mikrobiyolojik kirlilik taşıyan suların kullanımı insan ve toplum sağlığını büyük tehlikelerle karşı karşıya bırakmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'nün yayınladığı verilere göre her yıl dünya üzerinde 3,4 milyondan fazla sayıda insan, su, hijyen ve sanitasyona bağlı sebeplerden ölmektedir (Prüss-Üstün ve Corvalán, 2006). Dünya Sağlık Örgütü ve UNICEF in hazırladığı "Progress on Sanitation and Drinking Water-2013 Update" başlıklı rapora göre 2011 yılı sonunda, dünyada yaklaşık 2,5 milyar kişi iyi olmayan sanitasyon imkanlarıyla yaşamakta, bunların 760 milyonu toplu ya da ortak kullanılan sanitasyon imkanlarına sahipken 693 milyon kişi ise minimum hijyenik koşullara sahip olmadan yaşamaktadır. Aynı rapora göre 2011 yılı sonunda dünya nüfusunun % 89'u iyileştirilmiş içme suyu kaynaklarından faydalanırken, % 55'i boru sistemli su şebekelerinden gelen suyu kullanmıştır. Yaklaşık 768 milyon kişi içme suyu için iyileştirilmiş su kaynağı kullanamamıştır.

Tatlı su gereksinimi ile ilgili oluşacak bu açığın büyümemesi ve azaltılması için endüstriyel, tarımsal, evsel ve şehirsal bağlamda suyun sağlanması, korunumu, yeniden kullanımı/geri dönüşümüne yönelik yeni teknolojik ve yönetsel yaklaşımlara ihtiyaç vardır (EC, 2010). Atıksuların hali hazırda kullanılan arıtım yöntemleri olan çökeltme, kimyasal koagülasyon ve biyolojik arıtma gibi yöntemler yeterli olmadığı gibi ciddi miktarlarda bertarafı zor atık çamurunun oluşmasına yol açmaktadır. Membranların kullanımı dünya çapında su ayırma ve saflaştırma uygulamalarına yönelik potansiyel

uygun maliyetli çözümler olarak büyük ilgi görmektedir. Türkiye İstatistik Kurumu 2010 yılı imalat sanayi atıksu göstergelerine göre toplam atık suyun %13,09'u arıtılabilmekte ve bu miktarın yaklaşık % 21'i fiziksel/kimyasal arıtma ile, % 69'u biyolojik arıtma ve % 10'u ise gelişmiş arıtma yöntemleri kullanılarak deşarj edilmektedir (TÜİK, 2010). Ülkemizde de membran (gelişmiş) arıtma sistemlerinin kullanımının artması katı atık miktarını azaltacağı gibi deşarj edilen suyun kalitesi artacak, tekrar kullanım veya tarımsal amaçlı kullanımları gerçekleşebilecektir.

Küresel ısınma, su kıtlığı ve çevresel düzenlemelerin etkisiyle çok su tüketen gıda, tekstil ve seramik gibi endüstrilerde oluşan atıksuyun minimize edilmesi ve geri kazanımı gündeme gelmiştir (Fährnich vd., 1998, Tang ve Chen, 2002, Casani vd., 2005, Allègre vd., 2006, Sarkar vd., 2006, Fersi ve Dhahbi, 2008, Debik vd., 2010, Simate vd., 2011, Kurt vd., 2012). Gıda endüstrisinde kullanılan suyun içme suyu kalitesinde olması gerekliliği gıda endüstrisinde oluşan atıksuyun geri kazanılarak kullanılmasını zorlaştırırken, Avrupa Birliği, EPA, USDA ve Kodeks Alimentarius Komisyonu insan sağlığına olumsuz etki yaratmayacak, ürünün uygunluğunu ve bütünlüğünü bozmayacak alternatif kalitedeki suların kullanımı üzerine yönergeler hazırlamıştır (Casani vd., 2005). Gıda üretiminde gıda ile temas edecek veya içeriğinde yer alacak suyun, içme suyu kalitesinde veya sağlığı ve gıdanın bütünlüğünü etkilemeyecek alternatif kalitelerde olmasının yanında gıda atıksularından geri kazanılan suyun kullanılacağı yere göre parametreleri değişiklik göstermektedir. Örneğin kazan suyunu tamamlamada kullanılacak suların içme suyu parametrelerine uygun olmasıyla beraber kalsiyum içeriğinin de kireçlenme olmaması için içme sularına kıyasla daha düşük olması gerekmektedir. Meyve ve sebze yıkama suyu olarak kullanılan bir suyun içme suyu olarak kullanılması hedeflendiğinde, arıtım sonrası içme suyu parametrelerine uygunluğun belirlenmesinde yapılacak pestisit analizlerine meyve ve sebze yıkama sonucu suya gelebilecek pestisit çeşitlerinin de eklenmesi gerekmektedir. Sonuç olarak arıtılarak geri kazanımı düşünülen suyun hangi gıda sektöründe hangi procesten çıktığının bilinmesi, atıksuyun ve elde edilen arıtılmış suyun özelliklerinin tayini büyük önem taşımaktadır. Aynı şekilde tekstil veya seramik sektörlerinde de suyun hangi süreçten çıktığı, nerede hangi amaçla kullanılacağı önemlidir.

2.2 Membranların Endüstriyel Atıksu Arıtımında Kullanımları

Bu bölümde polimerik ve seramik membranlarla tekstil, gıda ve seramik sektöründeki atık suların arıtılmasına yönelik son 10 yılda yapılmış araştırmaların kısa bir özeti yer almaktadır.

2.2.1. Membranların Tekstil Atıksularının Arıtımında Kullanımları

Tekstil üretimi yüksek miktarlarda temiz su tüketimi gerektiren (160-500 m³/ton) bir süreçtir (Capar vd., 2008). Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol çerçevesinde (IPPC) Avrupa Birliği tarafından bundan 20 yıl önce yayınlanan direktifte (96/61/EC) tekstil atıksularının ıslahı için mevcut en iyi tekniğin (BAT) membran ayırma süreçleri olduğu vurgulanmıştır (Capar vd., 2008, Barredo-Damas vd., 2012). Boyama işlemi tekstil sektöründe lif / kumaş renklendirilmesini içeren temel bir süreçtir. Boyalar, katran ve petrol bazlı sentetik bileşikler, tekstil boyama işlemi için kullanılırlar. Boyalar ozon, peroksit, klorin bileşikleri ve ışığa karşı dayanıklıdır. Boyama banyosunun miktarı, ağartma veya yıkama işlemi atık (Schrank vd., 2007) ile ilişkilidir. Boyama ve ağartma süreci düşük organik parçacık ve yüksek boya içerir. Genellikle bu kimyasal gruplar fonksiyonel ve kromoforlardır. Kromoforun yapısında birden fazla kimyasal bağ vardır ve bu kimyasal bağlar değiştirilebilir. Kromofor görünür bölgede ışığın absorplanmasını sağlayarak boyaya parlaklık verir. Yaygın olarak kullanılan kromofor grubu bir azo-gruptur. Atıksuyu içinde mevcut diğer kimyasallar da kumaşın boya tutmasına yardımcı indigo ve sülfür içeren boyalardır. Genellikle mavi pamuklu kumaş ve kotlarda kullanılan indigo boya uygulaması prosedürü suda çok kolay çözülmediği için karmaşıktır. Indigo boya bir indirgeme reaksiyonu ile su içinde eritilebilir. İndirgeme reaksiyonu sodyum ditiyonit (Na₂S₂O₄) ile gerçekleştirilir. Bu kimyasallar ve reaksiyon bileşikleri de klasik yöntemlerle atıksu arıtma zorluklarına neden olur.

Tekstil atıksuyu miktarındaki artış tekstil ürünlerinin artan çeşitliliği ve miktarı ile yakından ilişkilidir. Tekstil atıksuyu kompozisyonu ve miktarı kullanılan tekstil üretim metoduna bağlı olarak değişkenlik gösterir. Tekstil atıksuyu esas olarak biyo-bozunabilir olmayan organik maddeler, boya partikülleri, inhibitör bileşikleri ve bunların tuzlarını içerir. Tekstil sanayi atıksularının alıcı ortamlara desarjı için referans değerler Tablo 2.1'te verilmiştir.

Tablo 2.1. Tekstil endüstrisi atıksu deşarj kriterleri (SKKY, 2008).

Parametre	Deşarj Kriteri
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	250-400
pH	6-9
Bulanıklık (NTU)	1
Renk (Pt-Co)	260-280
Askıda katı madde (AKM) (mg/L)	140-400

Tekstil atıksularının arıtımında polimerik MF-UF-NF ve ters ozmoz (Uzal vd., 2009, Debik vd., 2010, Uzal vd., 2010, Kurt vd., 2012, Koseoglu-Imer, 2013) ve seramik UF(Fersi ve Dhahbi, 2008, Fersi vd., 2009, Barredo-Damas vd., 2010, Majewska-Nowak, 2010, Alventosa-deLara vd., 2012, Barredo-Damas vd., 2012) membranlarının performansları incelenmiştir. NF membranlarındaki akı düşmesi sorunlarının yukarıdaki çalışmalarda araştırılan ön işlem uygulamaları ile önemli oranda azaltılabileceği ve geleneksel ön-işlem yöntemleri olan kimyasal çöktürme, kum filtrasyonu ve ozonlama yerine polimerik veya seramik MF ve UF membran sistemlerinin başarıyla kullanılabileceğini kanıtlamaktadır. MF ile askıda katı maddelerin uzaklaştırılması, UF ile parçacık ve makro moleküllerin uzaklaştırılması, NF ile de renk uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Dokuma endüstrisi boya yıkama süreçlerinden biriktirilmiş atıksular renk, KOİ, tuz uzaklaştırılması için pilot ölçekli membran sisteminde polimerik NF270 ve ters ozmoz (RO-XLE) membranları ile konsantre-geri dönüşüm kesikli modda ve konsantre geri dönüşüm olmadan sürekli modda işlem görmüştür (Kurt vd., 2012). Kesikli modda çalışırken KOİ, iletkenlik ve renk ölçümlerinin ilk değerlerinin fabrikanın renk boyama ve baskı süreçlerinin ürün kalitesi ihtiyaçlarına göre sürekli değişiminden dolayı farklı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca polimerik membranın maksimum çalışma sıcaklığı 45°C olduğundan yıkama banyolarından gelen atıksuyun soğutularak 30 ile 40°C arasında pilot sistemde çalışıldığı bildirilmiştir. Sürekli modda (geri dönüşümsüz) NF membranda KOİ, iletkenlik ve renk değerlerinin sırasıyla %96, %77,4, %99, kesikli modda (geri dönüşümlü) ise %99,3, %65,3, %99,1 azaldığı saptanmıştır. RO-XLE membranın ise KOİ, iletkenlik ve renk değerlerini sırasıyla %99,3, %97,1, %99,4 kesikli modda (geri dönüşümlü) ve sürekli modda ise %99,9, %96,9, %99,9 azalttığı belirlenmiştir. Basınçlı membran sistemleri ile arıtılan tekstil boya atıksularının yeniden kullanılabileceği ve membran tıkanmasına yol açan nedenlerin inorganik kirlenme ve artan ozmotik basınçla ilişkili konsantrasyon polarizasyonu olduğu sonucuna varılmıştır.

Boya, baskı ve terbiye işlemlerinin yapıldığı tekstil fabrikasının entegre atıksularının tübüler seramik membranlar ile arıtımı incelenmiştir (Barredo-Damas vd., 2012). Bu çalışmada 580 mm uzunluğunda 25 mm dış çaplı ve 8 kanallı asimetrik yapıda titanya destek üzerine zirkonya ve titanya aktif katmanlı ayırma sınırları 30, 50 ve 150 kDa olan membranlar kullanılmıştır. Membran tıkanmasını önlemek için ilk önce atıksu polipropilen kartuj filtreden geçtikten sonra UF'ye seri olarak bağlanmıştır. Pilot denemeler 3 m/s çapraz akış hızında üç farklı ayırma sınırına sahip membranlarla yürütülmüştür. Çalışma koşulları ve ayırma sınırının akı, KOİ, bulanıklık ve renk uzaklaştırmaya etkileri incelenmiştir. KOİ, renk ve bulanıklığın sırasıyla %70, %93 ve %96 oranında azaldığı

bulunmuştur. NF ve ters ozmoz öncesinde UF işlemlerinin önemli derecede KOİ, bulanıklık ve renk azaltmada kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Diğer bir araştırma makalesinde tekstil endüstrisi atıksularının UF ve NF membranlarıyla arıtımı öncesinde uygulanan farklı ön işlemler karşılaştırılmıştır (Debik vd., 2010). İlk olarak atık doğrudan membran filtrasyon ile işlem görmüştür. Daha sonra aerobik arıtma (fabrikada bulunan tam ölçekli arıtma tesisi çıkış suyu) ve anaerobik arıtma (laboratuar ölçekli anaerobik arıtma tesisi çıkış suyu), ön işlemleri UF ve NF membranlar ile karşılaştırılmıştır. Aerobik ön arıtma işleminin membran arıtma öncesinde daha iyi sonuç verdiği, NF işlemi öncesinde de UF uygulamasının en uygun seçenek olduğu belirtilmiştir.

2.2.2.Membranların Gıda Sektörü Atıksuların Arıtımında Kullanımları

Ham bitkisel yağ rafinasyonu yüksek miktarlarda atıksu üreten bir endüstri olup oluşan atıksu yüksek yağ ve asit konsantrasyonuna sahiptir (Decloux vd., 2007). Seramik membranlar kullanılarak yapılan mikrofiltrasyon çalışmasında bu atığın 0.5 µm gözenek çaplı 37 kanallı ticari seramik membranla arıtılması sonucu askıda katı madde, yağ ve KOİ değerlerinde sırası ile % 91, % 96 ve % 60 azalma gözlenmiştir. Palm yağı üretiminde oluşan atığın arıtımının araştırılması içinse ticari seramik (MWCO 10 kDa) ve polimerik (poliviniliden diflorid MWCO 200 kDa) ultrafiltrasyon membranları kullanılmıştır (Ahmad vd., 2005). Arıtım öncesi koagülasyon, flokülasyon ve aktif karbon üzerine adsorplama ön işlemleri yapılmış, membranların performansı üzerine membran geçiş basıncının ve çapraz akış hızının etkisi araştırılmıştır. Ön işlemler sonucu askıda katı madde, yağ ve gres, BOİ ve KOİ değerlerinde sırası ile %99.9, % 95, % 86.3, % 85 azalma görülmüştür. Her iki membranla da yapılan denemelerde membran geçiş basıncının ve çapraz akış hızının askıda katı madde ayırımına etkisinin olmadığı, % 97 nin üzerinde askıda katı madde ayırımının sağlanabildiği görülmüştür. Seramik membranla yapılan denemelerde çapraz akış hızının KOİ ve BOİ değerlerinin azaltılmasında etkili olduğu gözlenmiştir. Seramik membran kullanımı KOİ ve BOİ değerlerini % 10 ile % 60 arasında değişen oranlarda azaltmış, polimerik membranda ise azalma %10 ile %20 arasında sınırlı kalmıştır. Gereken atık standartlarının sağlanması için ek işlemlere gerek duyulduğu belirtilmiştir. Filtrasyonla yağ-su emülsiyonlarının ayırımında membran yüzeyinin hidrofilik ya da hidrofobik karakterde olmasının da önemi çok büyüktür. Membran tıkanıklığı oluşumunun membran ayırma performansını etkilediği bilinmektedir. Alümina destek üzerine hidrofilik nano boyutlu zirkonya kaplanarak elde edilen çalışmada makine yağı, su ve yüzey aktif madde içeren emülsiyondan yağ ayırım oranının % 97.8 in üzerinde olduğu gözlenmiştir (Zhou vd., 2010). Seramik membranlar kullanılarak yapılan diğer bir

mikrofiltrasyon çalışmasında ise su/soyafasülyesi yağı veya su/ayçiçeği yağı emülsiyonları ile farklı oranlarda ksantan ve guar zamkı içeren makromoleküler polisakkarit çözeltileri ve tübüler mikro-gözenekli müllit membranı kullanılmıştır (Fontes vd., 2005). Toplam organik karbon analizlerine göre su/soya yağı ve su/ayçiçek yağı emülsiyonlarının süzütülerinde 3 ve 5 bar membran geçiş basınçlarında elde edilen bazı süzütüler haricinde karbon miktarı 10 mg/l nin altında bulunmuştur. Bu değer çeşme suyunun toplam organik karbon değerine (8-10 mg/l) yakın değerdir. Elde edilen polisakkarit tutunma değerlerine göre tüm denemelerde toplam organik karbonda(TOK) %90'ın üzerinde ayırım görülmüş ve aynı işlem ticari membranla tekrarlandığında ise tutulma değerleri % 79 ile %93 arasında değişmiştir.

Bitkisel yağ atık atıksularının yanı sıra model yağ su karışımları da membran filtrasyon araştırmalarında kullanılmıştır. Hua vd. (2007), bitkisel yağ, su ve yüzey aktif madde içeren homojenize edilmiş karışımın 19 kanallı 0.05 µm gözenek boyutlu α-alümina seramik membranla mikrofiltrasyonunu araştırmışlardır (Hua vd., 2007). Membran geçiş basıncının, çapraz akış hızının, yağ konsantrasyonunun, pH ve tuz konsantrasyonunun süzütü akısı üzerine etkileri incelenmiştir. Süzütü akısının geçiş basınçıyla arttığını fakat 0.2 MPa membran geçiş basıncından sonra artış oranının azaldığını bildirmişlerdir. 0.2 MPa dan daha yüksek geçiş basınçlarında yağ damlacıklarının membrandan geçtiği gözlenmiştir. Yağ konsantrasyonunun süzütü akısına neredeyse hiç etkisi olmadığı, fakat akının pH ile oldukça etkilendiği görülmüştür. Yüksek tuz konsantrasyonunda ise süzütü akısı düşük olarak bulunmuştur. Tüm koşullarda TOK azalması % 92.4 den daha yüksek olarak gözlenmiştir.

Demir çelik endüstrisinden gelen yağ-su emülsiyonlarının ayırımında α-alümina destek üzerine zirkonya kaplı mikrofiltrasyon membranları kullanılmıştır (Yang vd., 1998). Kullanılan membranlar α-alümina destek üzerine kaplanmış γ-alümina (10 nm gözenek çaplı), α-alümina destek üzerine kaplanmış α-alümina (0.2 µm gözenek çaplı), α-alümina destek üzerine kaplanmış α-alümina (1 µm gözenek çaplı) ve α-alümina destek üzerine kaplanmış ZrO₂ (0.2 µm gözenek çaplı) membranlardır. Bu membranlarla yapılan denemelerde sırası ile yağ konsantrasyonunda % 99.8, 99.9, 94.3, ve 99.8 azalma görülmüştür.

Zhong vd. (2013) membran yüzeyinin pürüzlülüğünün bitkisel yağ, su ve yüzey aktif madde homogen karışımları filtrasyonunda etkili olabileceğini düşünerek, farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip üç ayrı simetrik alümina membran hazırlamışlardır (Zhong vd., 2013). Yapılan denemeler sonucu tüm membranların %99 un üzerindeki oranlarda yağı tuttuğunu, yüzey pürüzlülüğünün yağ tutulmasında etkili olmadığını fakat membran tıkanıklığının önlenmesi için yüzeyi pürüzsüz membran kullanılması gerektiğini bulmuşlardır.

Yağ-su karışımlarının ayrılması için literatür incelendiğinde seramik membranlar kullanılarak gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerinin atıksu ya da model çözeltisi içerisindeki yağın ayrımı için uygun olduğu gözlenmektedir. Uygun gözenek boyutlu ve hidrofilik yüzeye sahip seramik mikrofiltrasyon membranlarının yağ-su karışımlarından yağın ayrılmasını sağlaması olasıdır. Yağlı su atığının mikrofiltrasyon denemeleri ile ayırım performansının yeterli bulunmadığı durumda da ultrafiltrasyon membranlarının kullanımı arıtıma katkıları sağlayabilir.

Mısır nişastası üretiminde mısır önce proses suyu ile ıslatılıp daha sonra öğütülüp elenmekte ve ayırıcılarda glüten, fiber ve mısır ayrılmakta, çıkan ürün filtrelenerek doğal nişasta üretilmektedir (Sparks, 2012). Geleneksel ıslak öğütme işleminde mısır nişasta, protein, yağ ve lif gibi ürünlere ayrılmaktadır (Templin vd., 2006). Dolayısıyla nişasta üretim hattından çıkan atıksuyun içeriğinde nişasta ve proteinle beraber düşük miktarlarda da olsa glikoz bulunması olasıdır.

Mısır nişastası üretiminde çıkan suların membran teknolojisi ile arıtımı amacıyla sedimentasyon, mikrofiltrasyon ve ters ozmoz işlemleri kullanılmıştır. Mısır yıkama sisteminden çıkan suyun arıtımı hedeflenmiş ve sedimentasyon uygulanarak ve uygulanmadan mikrofiltrasyon işlemi uygulanmıştır (Cancino-Madariaga ve Aguirre, 2011). Kullanılan membran 0.2 µm lik polimerik membran (PVDF) olup mikrofiltrasyondan çıkan süzüntüye ters ozmoz işlemi uygulanmıştır. Örneklerdeki toplam katı madde, askıda katı madde ve BOİ değerleri uygulanan işlemlerin performans kriterleri olarak kullanılmıştır. Mikrofiltrasyon işleminin askıda katı madde miktarını büyük oranda azalttığı gözlenmiştir. Mikrofiltrasyon işleminden çıkan süzüntüye ters ozmoz işleminin uygulanması ile BOİ değerinin atıksular için belirtilen değerler aralığına ulaştığı gözlenmiştir. Benzer bir atıksuyun arıtılması üzerine diğer bir çalışma ise Sarka vd. (2009) tarafından gerçekleştirilmiştir (Šárka vd., 2009). Fakat bu çalışmada kullanılan atıksu kurutulmuş patates üretiminden çıkan atıksudur. Bu çalışmada 2 ayrı ticari seramik membran (Membralox) kullanılmıştır. Membranlardan biri 500 nm gözenek boyutuna sahip alümina, diğeri ise 100 nm gözenek boyutlu zirkonyadır. Kuru madde miktarı, KOİ ve BOİ değerleri membranların performanslarının tespitinde kullanılmıştır. Alümina membran yüksek gözenek boyutuna sahip olduğu için tıkanma göstermiş, fakat zirkonya membranla KOİ ve BOİ değerlerinde ciddi oranlarda azalma gözlenmiştir (yaklaşık % 60).

Literatür incelendiğinde nişasta ve şeker üretiminde mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları ya da ters ozmoz membranları kombine olarak kullanılmaktadır.

Tablo 2.2'de Su Kirliliği Kontrolü yönetmeliğine göre gıda sanayi (yağlı tohumlardan yağ çıkarılması ve sıvı yağ rafinasyonu-zeytinyağı hariç) atıksu deşarj kriterleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Gıda Sanayi (Yağlı Tohumlardan Yağ Çıkarılması ve Sıvı Yağ Rafinasyonu-Zeytinyağı Hariç) için atıksu deşarj kriterleri (SKKY, 2008).

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	200	170
Yağ Ve Gres	(mg/L)	60	30
pH	-	6-9	6-9

2.2.3. Membranların Seramik Sektörü Atıksularının Arıtımında Kullanımları

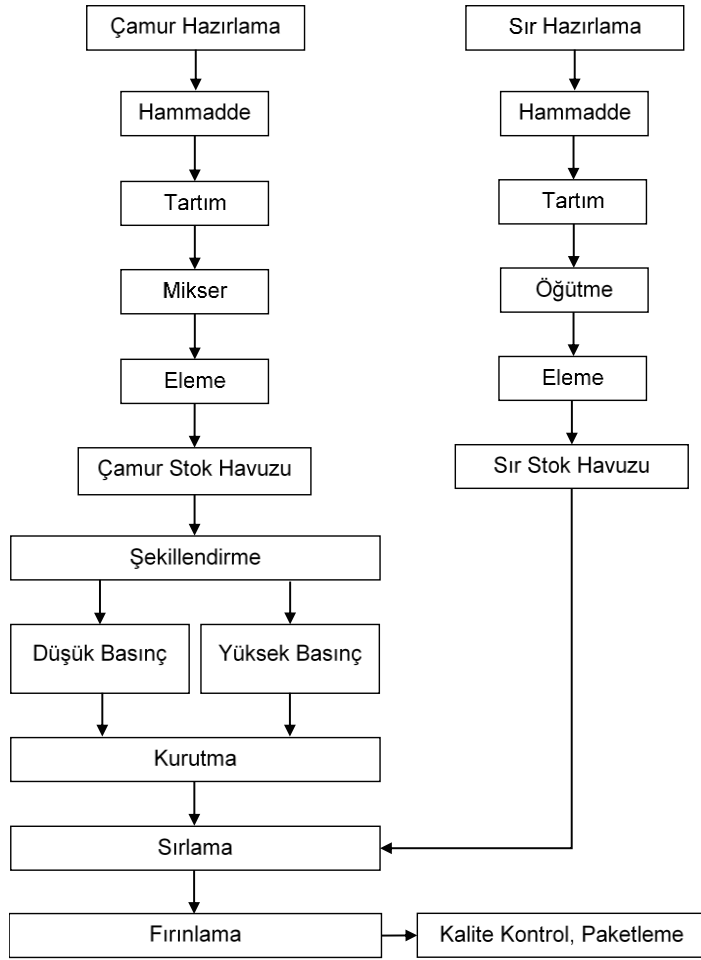
Seramikler genellikle metalik olmayan bileşiklerden yapılmış ve ateşleme işlemi ile kalıcılığı sağlanmış inorganik (içerisinde fırınlama öncesi organik bileşikler bulduran) yapıdaki malzemelerdir. Bu malzemelerin temel ham maddesi ince taneli kildir. Seramik ürünlerin karakteristik özellikleri, yüksek mukavemetli ve aşınmaya karşı dirençli olmaları, hizmet ömürlerinin uzun olması, toksik olmamaları, ısıya ve ateşe karşı dayanıklı olmaları, kimyasal tepkimede bulunmamaları, genellikle elektriksel olarak yalıtkan olmaları ve malzeme tipine göre gözenekli yapıya sahip olabilmeleri şeklinde sıralanabilir (EC, 2007). Seramik malzeme üretiminde kullanılan ham maddeleri üç ayrı grup altında değerlendirmek mümkündür. Bunlar;

- Kil grubu
- Kuvars grubu
- Feldspat gurubu

ham maddeleri şeklinde sıralanabilir. Kil, plastik özelliği sayesinde seramik malzemenin kalıcı bir yapıya dönüşmesini sağlar. Plastiklik özelliği bulunmayan kuvars plastik yapının istenilen seviyede tutulması amacıyla kullanılır. Feldspatlar ise düşük ergime sıcaklığına sahip olmaları nedeniyle kristal yapının oluşumunda rol oynarlar. Bu gruplar içerisinde en önemlisi kil grubudur. Bu sebeple seramik işletmelerinin kurulduğunda, özellikle kil rezervlerine yakın olan alanlar tercih edilmektedir (Yıldız vd., 2014). Bunun yanı sıra üretilecek ürünün çeşidine göre de kullanılacak olan ham madde özellikleri ve temin şekilleri farklılık göstermekte olup, doğal ham maddeler dışında sentetik ham maddelerde kullanılabilmektedir (EC,2007). Seramik üretiminde kullanılan diğer ham maddeler ise magnezit, kalker, boksit, talk, dolomit ve zirkondur (Kılıç, 2003). Ayrıca polimerik bir malzeme olan sodyum karboksimetil selülozda (Na-CMC), seramik üretiminde kullanılan malzemeler arasındadır. Na-CMC, su içerisinde çözünebilir ve katyonlar ile tepkime

oluşturarak dağılan faz durumundaki malzemelerin stabilize olmalarını, su içerisindeki katıların süspansiyon şeklinde tutulmalarını ve bu sayede sır katmanının ham yapıya bağlanmasını sağlar (Yılmaz, 2006; Kayacı, 2007).

Bütün seramik malzemelerin üretim prosesleri birbirine yakın şekillerdedir. Proseste izlenen işlemler kabaca; çamur hazırlama, sır hazırlama, şekillendirme, kurutma, sırlama, süsleme, fırınlama şeklindedir. Proses adımları ayrıntılı olarak şekil 2.1'de gösterilmiştir. Bununla birlikte eğer dekorlu (boyamalı) seramik üretimi yapılıyorsa sırlama adımından önce dekorlama işlemi gerçekleştirilir (Gönüllü, 2004).



Şekil 2.1 Seramik üretim prosesi akış şeması (Gönüllü, 2004).

Seramik endüstrisi atıksuyunun bileşimi oldukça değişkendir. Bunlar çoğunlukla fayans dekorasyonunda kullanılan katkılardan gelen organik maddeler, çok farklı yapıda elektrolitler ve askıda katı maddelerden oluşur. Seramik malzemelerin üretim adımlarından, çamur hazırlama, döküm, sır hazırlama ile yıkama işlemleri kirlilik yükü oluşturmada başı çekmektedirler. Özellikle çamur hazırlama bölümünün oluşturduğu atıksular çok yüksek kirlilik yüküne sahiptir. Bu kirlilik yükünün sebebi ise oluşan atıksuyun

yüksek katı madde miktarı ve organik içeriğidir. Kalıp kısmı atıksularında daha ziyade katkı malzemeleri ile kalsiyum iyonları, döküm kısmında ise çözünmüş katılar ve az da olsa askıda katı maddeler bulunur (Dinçer ve Kargı, 2000). Bununla birlikte seramik endüstrilerinde kullanılan suyun büyük bir kısmı da prosesin farklı kademelerinde meydana gelen buharlaşma sonucu kaybedilmektedir ve bu durum tesislerde su tüketimi açısından dezavantajlı bir durum oluşturmaktadır. Bu sebeple kullanılan suyu buharlaştırmak yerine arıtarak tekrar prosese verme çalışmaları son yıllarda oldukça önem kazanmış ve üzerinde yoğunlaşılacak konular arasına girmiştir (Gönüllü, 2004). Su tüketiminin azaltılmasının yanı sıra endüstriyel atıksuların dış ortama deşarj edilme durumlarında da çevreye ve doğal yaşama zarar vermeyecek şekilde getirilmeleri gerekmektedir. Seramik endüstrisi atıksularının dış ortama deşarj standartları Tablo 2.3'de verilmiştir (SKKY, 2004).

Tablo 2.3. Maden Sanayi (Seramik ve Toprakta Çanak-Çömlek Yapımı ve Benzerleri için) atıksu deşarj kriterleri.

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	80	-
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	100	-
Kurşun (Pb)	(mg/L)	1	-
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	0.1	-
Çinko (Zn)	(mg/L)	3	-
pH	-	6-9	6-9

Şu anda uygulanan su arıtma yöntemleri, özellikle biyobozunur olmayan organik bileşikler, alkali ve toprak alkali katyonları, boron bileşikler, klorürler ve sülfatlar gibi belirli iyonları, ayırmada tamamen etkili değildir (A. Deratani vd., 2012). Bu çalışmada DOW FILMTEC (NF-90 ve NF-200) membran kullanılmıştır. Bu membranlar düz ve yüzey alanı 133 cm² dir. Çalışmalar iki aşamada yapılmıştır: İlk aşamada Nanoflux (bilgisayarlı simülasyon modeli) kullanarak membranların performansını tahmin ederek gerçek atıksu arıtmada kullanılacak membran belirlenmiştir. Ön çalışmalardan sonra NF-90 membranı kullanılmıştır. İkinci aşamada seçilen membran ve çalışma koşulları kullanılarak gerçek atıksuyun arıtılmasıyla deneysel doğrulama yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda membran dinlendirilmesi, saf su geçirgenliği, besleme atıksuyunun akım ve direnç ölçümleri ve tutma hesaplarını yapmışlardır. İki farklı şirketten toplanan atıksu örnekleri fiziko-kimyasal işlem aşamasından sonra düşük basınç altında NF ayırma işlemi

gerçekleştirilmiştir. N-90 NF membran ayırma işleminden sonra çözülmüş toplam tuzların % 90 dan fazlası tutulmuştur. 4 ve 5 bar membran geçiş basıncında çalışıldığı zaman sırasıyla iletkenlik %93, %95 ve KOİ %77 , % 96 düzeylerinde azalmıştır. Elde edilen deneysel bulgular seramik sektörünün atıksularının arıtılmasında NF membranlarının çok etkili olduğunu göstermiştir.

Seramik endüstrisi atıksularının arıtımında, seramik membran kullanımına yönelik literatürde bulunan çalışmaların çok az sayıda olması ve membran sistemleri ile seramik sektörünün elde edebileceği kazanımlar göz önüne alındığında, yapılan çalışmanın önemi ve gerekliliği anlaşılmaktadır.

2.3 Membran Ayırma Süreçleri

Bir besleme akımındaki bileşikleri konsantre ve süzüntü gibi kompozisyonları farklı iki akıma ayıran seçici-geçirgen bariyerlere membran denir. Bu bariyerlerin mutlaka çok özel bir şekilde moleküllerin hareketini kısıtlayan seçici geçirgen olmaları gereklidir. Bariyerler katı, sıvı veya gaz olabilir. Membran ayırma işlemleri atıksularda bulunan parçacıkların, organik kirleticilerin ve mikroorganizmaların uzaklaştırılmasında kullanılan etkili süreçlerdir. Seçici-geçirgenlik boyut ayırma ve moleküler eleme, yüzeydeki kadar yığındaki difüzyon katsayıları arasındaki fark, elektrik yükleri arasındaki fark, çözünürlük farkı, iç yüzeyde adsorpsiyon veya reaktivite farkları gibi mekanizmaları kapsayabilir. Çoğunlukla membrandan geçen sıvı veya gaz akısını yönlendiren itici güç basınç farkı değişimi, bazen de elektrik alanı farkı değişimidir. Membranlar karışımların ayrılması (örneğin, sıvı, gaz veya sıvı-katı karışımları) ve kimyasal reaksiyonların manipülasyonu (denge durumunu değiştirme veya katalitik reaksiyonların dönüşüm veya seçiciliğinin değiştirilmesi) için kullanılabilir (Burggraaf ve Keizer, 1992).

Gözenekli membran filtrasyonunun tanecik ayırma mekanizması tane boyutu, tane yükü, özel kimyasal etkileşimleri ile açıklanmaktadır (Guillen ve Hoek, 2010). Membran tarafından içsel olarak tutulmuş parçacık ve çözünen maddeler membranın geçirgenliğini hızlı bir şekilde azaltır, çoğunlukla geri dönüşümsüz tıkanmalara yol açar. Tane boyutuna dayalı ayırma en hakim filtrasyon mekanizmasıdır. Membran gözenek boyutundan küçük olan parçacıklar/bileşikler/iyonlar seçici bariyerden geçerken büyük olanlar genellikle geçmemektedir. Membran gözeneklerinden boyut olarak benzer parçacıkların geçişini izlemek daha zordur ve daha hassas ek faktörler gerektirir. Membran gözenek boyut ve şekillerinin belli bir dağılımı olduğu gibi çözünenlerin de boyut, şekil, kimya ve bazende dinamikleri değişiklik gösterir. Örneğin çözünen amfoterik veya amfifilik olabilir ve membran gözeneginden geçmeye zorlanırken şekil değiştirebilir. Granül filtrasyonunun mekanizmasını açıklamak için geliştirilen Ferry modelinde gözenek dışlaması ile taneciklerin tutunduğunu gösterilmiştir. Ancak bu model membran-tanecik arayüzey

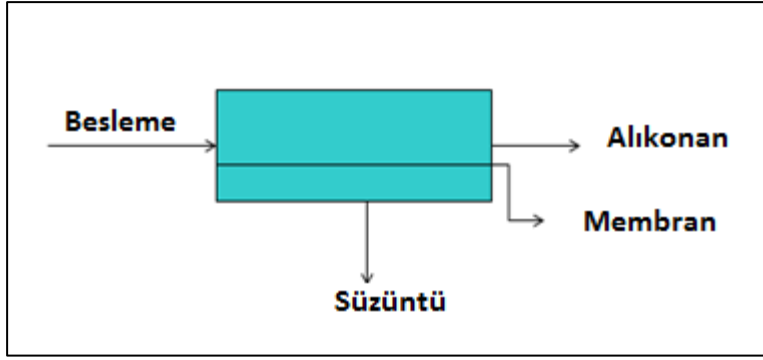
kuvvetlerini dikkate almaz. Çözünen ve membran yüzey kimyası, bazen de besleme suyunun kimyası kimyasal dışlamayı etkiler. İki tür arasındaki elektronların veya kalıcı dipollerin sabit hareketinden dolayı eşit olmayan yük dağılımı sonucunda geçici kutuplaşma oluşur. Van der Waals kuvvetleri çözünenlerin gözeneklerin içine çekilerek membranın iç ve dış yüzeyinde adsorpsiyonuna yol açabilir (~10 nm çözünen ile membran yüzeyi arasındaki mesafe). Membran yüzeyi ve partikül arasındaki Kulomb etkileşimi elektriksel tabakaların üst üste gelerek çift tabaka oluşturmasına neden olur (1-100nm arasındaki mesafelerde). Elektriksel çift katmanların sıkıştırması parçacıkların elektrostatik itme hissetmeden önce daha yakın bir mesafede membran yüzeylerine yaklaşmasını sağlar. Eğer partiküller membran yüzeyine daha yakından (10 nm'den daha az) yaklaşırlarsa kısa menzilli spesifik ve spesifik olmayan etkileşimler devreye girer. Hidrofilik partiküller membran gözenekleri tarafından dışlanabilir veya partikülü çevreleyen çok katmanlı düzenli su molekülleri nedeniyle membran yüzeyine yapışmaları önlenir. Hidrofilik yüzeylere adsorbe olan su güçlü bağlarla bağlanmıştır ve dehidratasyon muazzam enerji gerektirdiğinden partiküllerin yapışacak kadar yaklaşmasına izin vermez. Buna karşılık hidrofobik partiküller ise membran yüzeylerinde su tarafından zorlanarak membran yüzeyine adsorplanıp membran tarafından tutulur.

Şekil 2.2'de membran ayırma süreçleri, gözenek boyutu, ayırma sınırı (MWCO) , çözünen ve tanecik boyutları örnekleri verilmiştir.

Gözenek Boyutu	atomik/iyonik aralığı	düşük moleküler aralığı	yüksek moleküler aralığı	mikro tanecik aralığı	makro tanecik aralığı	
MWCO (D)	1 Å	0.001 µm 1nm	0.01 µm 10 nm	0.1 µm 100 nm	1 µm 1000 nm	10 µm
		100	5.000	500.000		
çözünen, tanecikler	tuz hormonlar humik asit	proteinler makromoleküller	virüsler	bakteriler kil tanecikleri	maya	
membran ayırma süreçleri	ters ozmoz nanofiltrasyon elektrodializ gaz ayırma pervaporasyon		ultrafiltrasyon	mikrofiltrasyon		

Şekil.2.2. Membran ayırma süreçleri, gözenek boyutu, ayırma sınırı (MWCO) , çözünen ve tanecik boyutları örnekleri (Peter-Varbanets vd., 2009).

Seçicilik ve geçirgenlik bir membranın aktivitesini belirleyen başlıca faktörlerdir. Geçirgenlik L/ m²saat birimleri ile akı olarak ölçülebilir. Bu iki faktör, membranın doğasına bağlıdır. Bir membran sisteminin tasarım ve işletiminde bulunan akımlar Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Membran sistemi.

Besleme: Atıksu membran sistemine giren akım

Süzüntü: membran sisteminden elde edilen arıtılmış su akımı

Alikonan: membran tarafından reddedilen akım

t anında membrandan geçen toplam akı denklem 2.1 ile ifade edilir.

$$J_t = \frac{V_p}{A \cdot t} \quad 2.1$$

J_t = süzüntü akısı (L/m²saat)

V_p = süzüntü hacmi (L)

A = toplam membran alanı (m²)

t =örnekleme zamanı (saat)

Süzüntü Akısı ayrıca denklem 2.2 de ifade edildiği gibidir.

$$J = \frac{TMP}{\mu R_T} \quad 2.2$$

Burada;

TMP = membran içi basınç (bar)

R_T = Akışa toplam direnç

μ =dinamik viskozite (N s/m²)

Ortalama transmembran basıncı TMP aşağıdaki denklem 2.3 ile hesaplanabilir:

$$TMP = \frac{(P_f + P_r)}{2} - P_p \quad 2.3$$

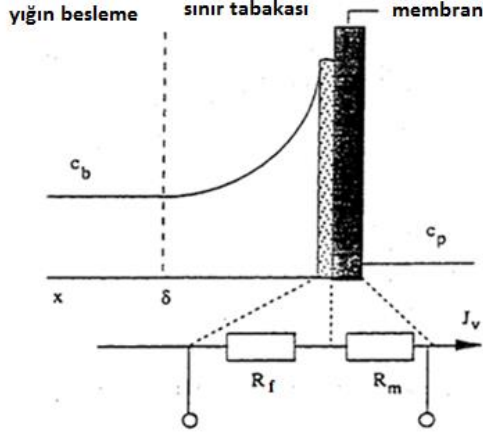
Burada;

P_f = membran giriş akımı basıncı

P_r = membran çıkış akımı basıncı

P_p = Süzüntü akımı basıncı

Membran (R_T) toplam direncinin, çok sayıda dirençten meydana geldiği kabul edilebilir (Şekil 2.4). Atık sudaki partiküller kek tabakası oluşturarak geri dönüşümlü veya geri dönüşümsüz kirlenme nedenidir. Toplam direnç seri olarak düşünülür ve denklem 2.4 teki gibi ifade edilir:



Şekil 2.4 Membranın toplam direncinin modellenmesi.

$$R_T = R_m + R_c + R_f \quad 2.4$$

Burada;

R_m = gerçek membran direnci

R_c = Kek direnci

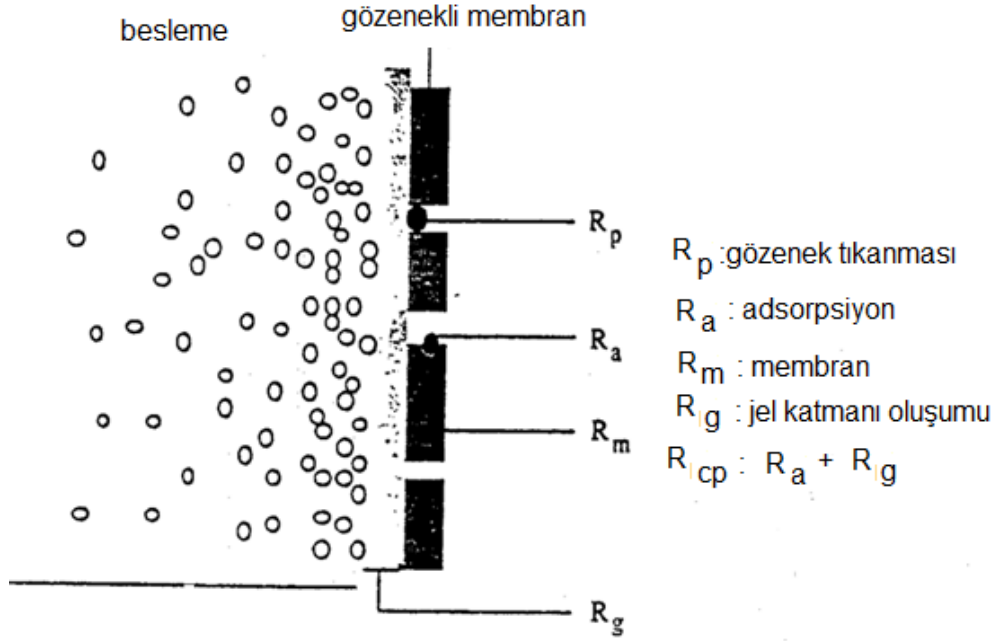
R_f = Tıkanıklık direnci

Başka bir performans faktörü seçicilik olan yüzde tutma faktörüdür. Süzüntü konsantrasyonu (C_p) ve besleme konsantrasyonları (C_f) arasındaki fark olarak tanımlanır. Yüzde tutma faktörü denklem 2.5'te gösterildiği gibi hesaplanır (Barredo-Damas vd., 2010).

$$R(\%) = 100 \cdot \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \quad 2.5$$

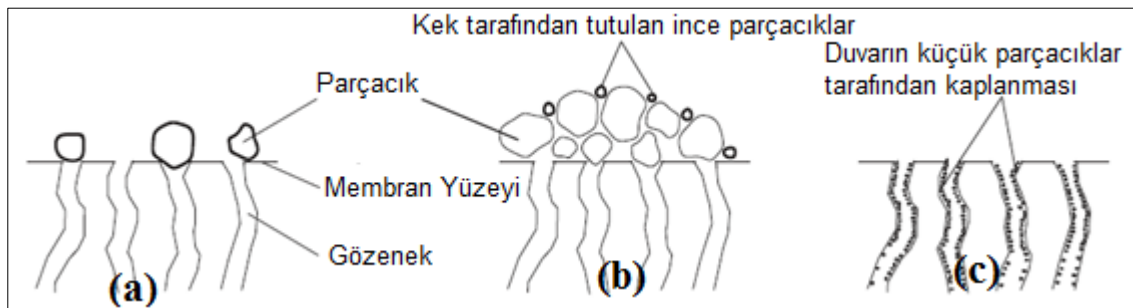
Seçicilik ve akı değerleri membran performansının belirlenmesi için önemlidir. Ekonomik atıksu arıtımı için seçicilik ve akı optimize edilmelidir.

Şekil 2.5'de şematik olarak gösterildiği gibi süzüntü akısı konsantrasyon polarizasyon, tıkanma ve membran yüzeyinde moleküler adsorpsiyonundan zamanla azalır. Süzüntü akısındaki bu azalma membran yüzeyinin özellikleri ve besleme atıksu özellikleri ile yakından ilgilidir.



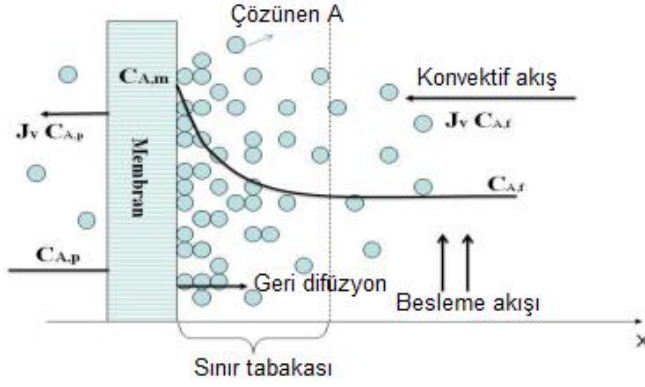
Şekil 2.5 Membran kirlilik ve buna karşılık gelen membran direnci bileşenlerinin şematik gösterimi.

Süzüntü akısına karşı toplam membran direnci dört direnç bileşeninden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin ilki membran direnci temiz su akısına karşı direnci, R_m , olarak bilinir. Konsantrasyon polarizasyon direnci R_{cp} , jel tabakası direnci, R_g ve yüzey adsorpsiyonu direncinin, R_a toplamı ile ifade edilir. Jel tabakası direnci membran yüzeyine yakın parçacık / tuz konsantrasyonunun artarak jel tabakası oluşturmasına bağlıdır. Gözenek tıkanması direnci (R_p) süzme sırasında membran gözeneklerinin parçacıklar nedeniyle tıkanması ile gelişir. Adsorpsiyon direnci R_a membran gözenek yüzeylerde kimyasal türlerin adsorpsiyonu ile ilgilidir. Membran tıkanma mekanizmaları şematik olarak Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Membran tıkanma mekanizmaları, (a) parçacık tutulması (b) kek oluşumu (c) parçacık adsorpsiyonu.

Süzüntü akısındaki çözünen madde konsantrasyonu çözücünün membran gözeneklerinden geçme eğilimi nedeniyle besleme akısındaki çözünen madde konsantrasyonundan daha azdır. Membran yüzeyinde tutulan parçacık konsantrasyonu filtrasyon süresince artar ve besleme konsantrasyonunun çok üzerine çıkar. Besleme ve süzüntü konsantrasyonları arasındaki fark membranın her iki tarafında konsantrasyon gradyanı oluşmasına neden olur (Macedo vd., 2011). Tutulan moleküller bu konsantrasyon gradyanı neticesinde besleme akısına geri difüzyonlanır. Membrandan geçen süzüntü ve çözünenin geri difüzyonu zamanla kararlı hale gelerek akının azalmasına ve sabitlenmesine yol açar. Konsantrasyon polarizasyonu Şekil 2.7’de gösterildiği gibi membran yüzeyinde besleme akısının yığın oluşturmasıyla sınır çizigisi olarak adlandırılan ince tabaka oluşumudur. Membrana doğru çözünenin konvektif taşınımı denklem 2.6 ile ifade edilebilir.



Şekil 2.7 Konsantrasyon polarizasyonunun şematik gösterimi.

$$J_v C_i = J_v C_{ip} + D_i \frac{dC_i}{dx} \quad 2.6$$

Burada J_v sınır çizgisindeki akı, C_{ip} süzüntüdeki çözünen konsantrasyonu, D_i çözünenin difüzyon katsayısıdır.

2.4 Membranların Sınıflandırılması

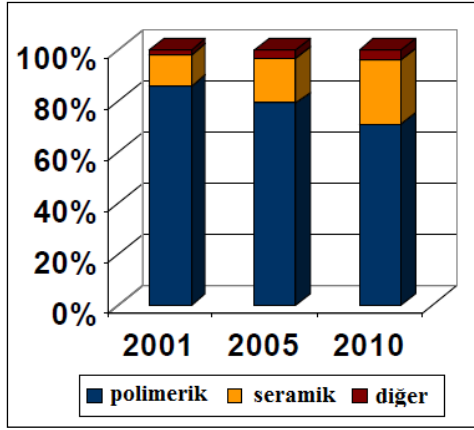
Membranlar, polimerik ve inorganik olarak iki ana sınıfa ayrılırlar. Membran ayırma işlemlerinde polimerik membranlar ağırlıklı olarak kullanılmışlardır. Polimerik membranlarla filtrasyon uygulamaları 1950’li yıllarda deniz suyu, acısu ve yeraltı sularının tuzundan arındırılarak içme suyu elde edilmesinde başlamıştır. İnorganik membranlar 1940’lı yıllarda U^{235} in gaz fazında Knudsen difüzyonu ile zenginleştirilmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Seramik membranların ilk büyük ölçekli uygulamaları nükleer enerji santrallerinin zenginleştirilmiş U^{235} gereksinimi için başlaması 1960-70’li yıllarda

Fransa, Amerika ve Rusya'da gerçekleşmiştir. 1980'li yıllarda da ilk asimetric seramik membranları sıvı ayırma işlemlerinde çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Asimetric seramik mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlarının 1980'li yıllarda ticarileşmesinin üç ana nedeni zenginleştirilmiş U^{235} gereksiniminde kullanılan seramik membranların üretimindeki bilgi birikimi, endüstriyel süreçlerde polimerik membranların ultrafiltrasyon uygulamalarında kullanımları ve polimerik membranların sıcaklık, basınç ve dayanıklılığının sınırlı olmasıdır (Gillot, 1992). Seramik membranlar polimerik membranlara göre daha üstün ısı kararlılığına, kimyasal kararlılığına, mekanik mukavemete, tekdüze gözenek boyutuna, uzun kullanım süresine ve membran temizliğinde kullanılan sert kimyasallara dayanıklılığa sahiptir (Tsuru, 2001, Richard J. Ciora ve Liu, 2003, Erdem, 2009). Tablo 2.4'te ise seramik nanofiltrasyona karşı polimerik nanofiltrasyon süreçlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Seramik membranlarla 450 dalton molekül ağırlığına kadar ayırma yapılabilirken polimerik membranlarla 200 dalton molekül ağırlığına kadar ayırma yapılmaktadır. Seramik membran üreticisi Fraunhofer IKTS firmasının seramik nanofiltrasyon membranlarında molekül ayırma sınırını 250 daltona kadar düşürmeyi hedeflediği belirtilmiştir (Duscher, 2012).

Tablo 2.4. Seramik nanofiltrasyona karşı polimerik nanofiltrasyon süreçlerinin karşılaştırılması (Duscher, 2012).

Özellik	Seramik Nanofiltrasyon	Polimerik Nanofiltrasyon
Ayırma Sınırı	450 Daltona kadar	200 Daltona kadar
Kimyasal Dayanıklılık	çok iyi	kabul edilebilir
Isıl Dayanıklılık	çok iyi	kabul edilebilir
Maliyet	kabul edilebilir	İyi
Akı (litre/m ² .saat.bar)	iyi	kabul edilebilir
Temizlenebilirlik	çok iyi	kabul edilebilir-iyi

Dünya membran pazarının Şekil 2.8'de sunulan malzeme bazındaki yıllara göre dağılımı seramik membranların payının gelecek yıllarda hızlı bir şekilde artmasının beklendiğine işaret etmektedir (Benko vd., 2012).

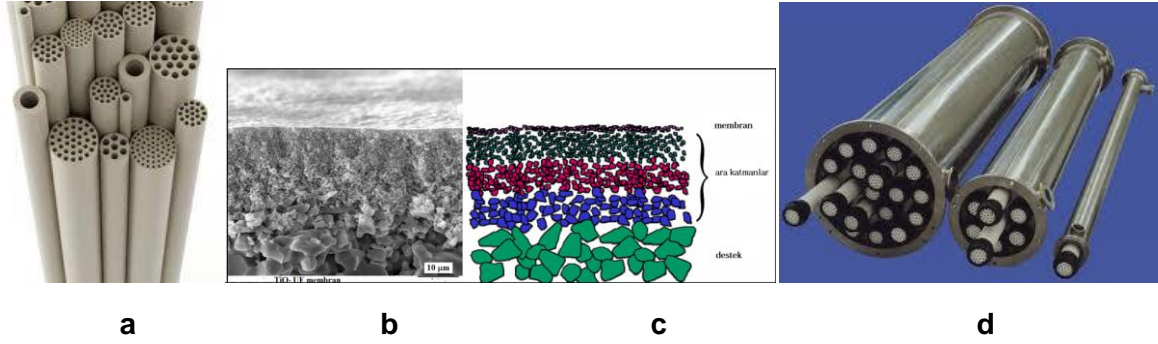


Şekil.2.8 Filtrasyon membran pazarı (Benko vd., 2012).

Dünyada belli başlı seramik membran üreticileri ve satışa sundukları membranların karakteristik özellikleri Tablo 2.5’de gösterilmiştir (Benko vd., 2012). Ağırlıklı olarak asimetrik ve tübüler yapıya sahip bu membranlara örnek Şekil 2.9 a.’da verilmiştir. Seramik membranlar makro gözenekli seramik bir destek yüzeyinde bir veya daha fazla seçici katmanın tasarımıyla oluşturulmuşlardır. Şekil 2.9.b’de TiO_2 UF membran SEM kesit görüntüsü ve Şekil 2.9.c’de membran katmanları şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.9.d’de ise bu membranların yerleştirildiği modül verilmiştir.

Tablo 2.5. Dünyada belli başlı seramik membran üreticileri ve membranların karakteristik özellikleri (Benko vd., 2012).

Seramik Membran Üretici Firmalar	Ürün adı	Filtrasyon Aralığı	Destek Malzemesi	Membran Malzemesi	Kanal Düzenlemesi
Pall	Membralox® Schumasiv®	5 nm-0.2 μm	Alumina (Al_2O_3)	Al_2O_3 (MF) ZrO_2 ve TiO_2 (UF)	hegzagonal ve dairesel
Corning	Cercor®	5 nm-0.2 μm	Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	ZrO_2 (MF) TiO_2 (UF)	kare ve dairesel
TAMI	Ceram Inside®	0.02 μm - 1.4 μm	Al_2O_3 ZrO_2 TiO_2	ZrO_2 (MF) TiO_2 (UF)	çiçek şeklinde
Atech	Atech	0.01 μm - 1.2 μm	Al_2O_3	Al_2O_3 (MF) ZrO_2 ve TiO_2 (UF)	tekli veya çoklu dairesel
Orelis	Kerasesp™	5 kDa-0.8 μm	Al_2O_3	ZrO_2 ve TiO_2	tekli veya çoklu dairesel



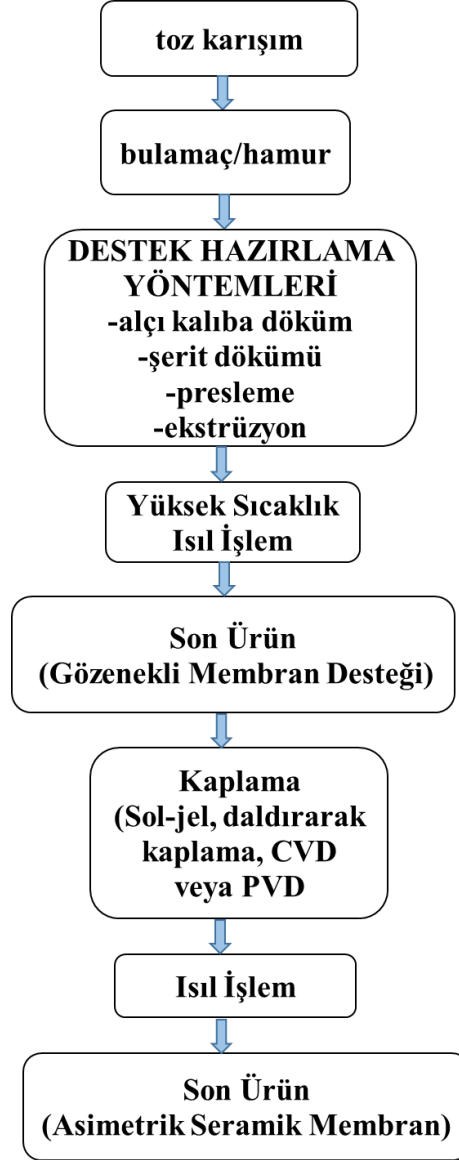
Şekil 2.9. a-tek ve çok kanallı seramik membranlar, b. TiO₂ UF membran SEM kesit görüntüsü, c. membran katmanlarının şematik gösterimi, d. membran modülleri.

Su arıtımı ve içme suyu üretiminde nanofiltrasyonun son 10-15 yıl içerisinde önemli bir çözüm yöntemi olarak ortaya çıkışı uluslararası bir düzlemde kabul görmüştür. Bu uygulamalarda özellikle yumuşatma ve pestisitler, ilaç bileşikleri gibi küçük organik yapıların ayrıştırılmasında kullanılmaktadır. Nanofiltrasyonu arıtımın yanısıra ayırma olaylarında da kullanabilmek için çok önemli araştırma çabaları günümüzde tüm dünyada sürdürülmektedir. Van der Bruggen vd.(2008) tarafından kaleme alınan bir makalede bu yoğun çabalar gözden geçirilerek 6 önemli araştırma alanı belirtilmiştir: 1)Membran tıkanmasından sakınmak veya kurtulma yöntemleri, 2)Benzer boyuttaki çözünenlerin ayırımındaki düzeyleri iyileştirmek, 3)Konsantrelerin daha ileri düzeylerde işlenmesi ve değerlendirilmesi, 4)Membranların sınırlı kullanım ömürleri ve kimyasal kararlılıklarını geliştirmek, 5)Su arıtımındaki yeterli olmayan kirletici tutma kabiliyetlerini artırmak, 6)Modelleme ve simülasyon yöntemleri ve araçları geliştirmek (Van der Bruggen vd., 2008). Geçmişte ağırlıklı olarak polimerik yapıların denendiği bu alandaki çalışmalarda seramik nanofiltrasyon membranları da günümüzde daha önce belirtilen malzeme bazında üstün özelliklerinden dolayı yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu küresel araştırma çabalarının sonucunda nanofiltrasyon uygulamaları bugünden çok daha yaygın bir biçimde uygarlığa ve insanlığa yararlı olacaktır.

2.5 Seramik Membran Üretim Süreçleri

Seramik membran desteklerinin üretim süreçleri, partiküllerin istenen formasyonda süspansiyon edilmesi, parçacık süspansiyonunun (bulamaç veya hamur) düz bir tabaka, monolit veya tüp şeklinde şekillendirilmesi ve şekillendirilmiş membran desteğinin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi gibi bir dizi aşamayı içerir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi seramik membran desteklerinin hazırlanması için yaygın olarak kullanılan yöntemler presleme, ekstrüzyon, kaymalı döküm ve bant dökümü gibi farklı şekillendirme teknikleridir.

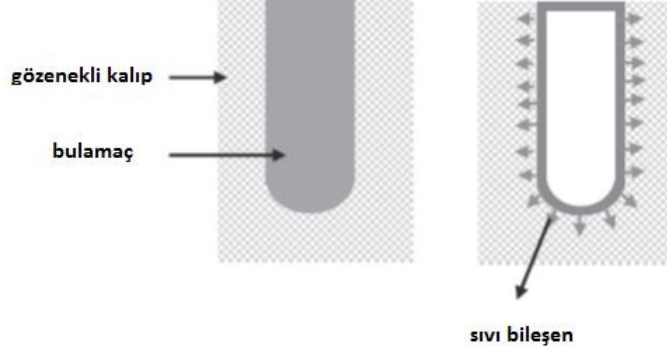
Üretim tekniği değişiklik gösterse de, yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi (kısmi sinterleme) adımı kullanılması şarttır (genel olarak seramik işleme benzetilmektedir). Çok katmanlı membranlar (asimetrik membranlar) bu membran destekleri üzerinde sol-jel daldırma kaplaması, CVD veya PVD gibi farklı kaplama teknikleriyle üretilebilir.



Şekil 2.10. Seramik membran üretim süreçlerinin genelleştirilmiş akım şeması.

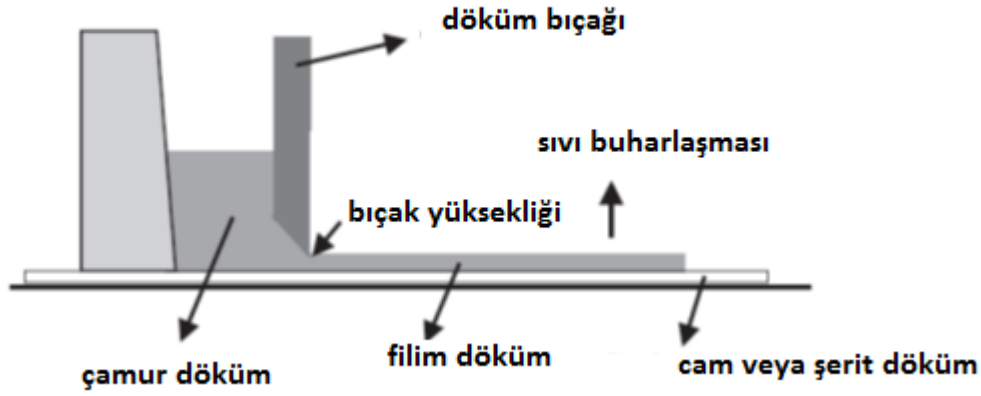
Alçı kalıba döküm yöntemi seramik hazırlamada yaygın kullanılan bir tekniktir. Bu tekniğin uygulanması gerçekten kolaydır, ancak genellikle kalın ve döküm süresi genellikle uzun olan duvar kalınlığının kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajları vardır. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi, iyice karıştırılmış bir süspansiyon gözenekli bir kalıba dökülür burada sıvı bileşen kapiler kuvvetler nedeniyle gözeneklere absorbe edilir. Parçacıklar kalıbın yüzeyine paketlenerek ince yeşil seramik bir tabaka oluşturur (Li, 2007). İnce tabakanın

nispeten hızlı oluşturulması, süspansiyonda bulunan parçacıkların kalıbın iç gözenekleri aracılığıyla istenmeyen transferi için önemlidir. Önemli kaymalı döküm işleme parametreleri bulamacın viskozitesi, katı içeriği ve asılı toz parçacık boyutu dağılımıdır. Askıdaki toz parçacık boyutu dağılımı, kaymalı döküm işlemi sırasında seramik desteklerin gözenek boyut dağılımını belirlemektedir (Li, 2007).



Şekil 2.11. Alçı kalıba döküm yönteminin şematik gösterimi (Li, 2007).

Şerit döküm yöntemi, genellikle düz levha seramik membran desteklerinin hazırlanması için kullanılan bir yöntemdir. Şekil 2.12, şerit döküm yönteminin çalışma prensibini göstermektedir. İşlem, sabit bir döküm bıçağı, toz süspansiyonları için bir hazne, hareketli bir taşıyıcı ve bir kurutma bölgesi içerir. Hareketli haznenin içine iyi dağıtılmış ve gazı alınmış bulamaç dökülür ve bulamaç hareketle kurutma bölgesi üzerine dökülür. Dökme tabakasının kalınlığı, döküm bıçağı ve döküm bandı arasındaki boşluğu değiştirerek değiştirilebilir. Çamurun viskozitesi, taşıyıcının hızı ve hazne derinliği diğer önemli değişkenlerdir (Li, 2007). Şerit dökme pastası bir kurutma odasına aktarılır ve dökme bandın sıvı bileşeni uzaklaştırılır. Seramik membran desteğinin kurutulmuş yeşil gövdesi genellikle dilimleme için yeterince güçlüdür (Bengisu, 2001). Şerit döküm yöntemi, endüstride sürekli bir proses olarak kullanılır (Li, 2007).



Şekil 2.12. Şerit döküm yönteminin şematik gösterimi (Li, 2007).

Kuru presleme, disk ve düz levha inorganik membran desteklerinin hazırlanması için kullanılan, basit ve düşük maliyetli ve endüstriyel olarak önemli bir prosestir. Toz karışımının bir kalıba dökülmesi ve basınç uygulanmasıyla yeşil seramik gövdelerin oluşumu gerçekleşir (Li, 2007). Temel olarak toz ve yeşil yapı özellikleri uygulanan basınç düzeyini belirler. Güçlü ve yoğun yeşil gövdeler yüksek basınçların kullanımıyla oluşturulur ve buda ısı işlem adımı sırasında büzülme seviyesini düşürür. Seramik tozlarının presle paketlenmesi bazı katkı maddeleri eklenerek geliştirilebilir. Düşük su seviyesi kuru presleme basıncını düşürür ve organik bağlayıcılar yeşil gövde mukavemetini artırırken toz parçacıkları ve kalıp yüzeyleri arasındaki sürtünme kuvvetlerini azaltabilir (Drioli ve Giorno, 2010).

Ekstrüzyon hem endüstriyel hem de laboratuvar ürünleri için çok uygun bir yeşil gövde oluşturma tekniğidir. Bu teknikle inorganik ve polimerik malzemeler şekillendirilebilir (Li, 2007, Drioli ve Giorno, 2010). Döşeme ve tuğla gibi geleneksel seramikler çok uzun sürelerdir ekstrüzyonla şekillendirilmiştir. Gelişmiş seramikler, porselen elektrik izolatörleri, ısı çift koruma tüpleri, fırın tüpleri, mıknatıslar ve elektronik substratlar, katalizör destekleri ve boru şeklinde zar destekleri ekstrüzyonla şekillendirilebilir (Li, 2007). Monolitik petek tüpleri ve tek veya çok kanallı borular gibi çeşitli geometrilerdeki seramikler ekstrüzyonla oluşturulabilir. Ekstrüzyonla şekillendirilmiş çeşitli geometrili boru tipi seramik membranlar Şekil 2.13'te gösterilmiştir (Drioli ve Giorno, 2010). Plastik davranışı sergileyen bir seramik hamuru ekstrüzyonda arzu edilen geometriye sahip bir kalıptan geçerken yüksek basınç uygulanmaktadır. Hamur veya ekstrüde seramik takipeden kuruma aşamasında fiziksel bütünlüğünü koruyacak kadar sert olmalıdır. Alümina sıklıkla boru şekilli bir seramik membran destek malzemesi olarak kullanılmasına karşın nadiren mullit ve kordiyerit de kullanılabilir (Drioli ve Giorno, 2010).



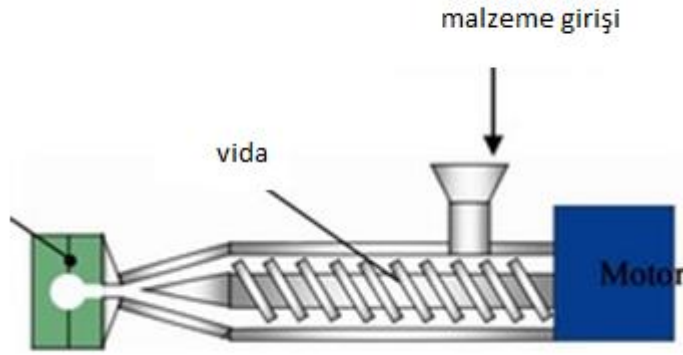
Şekil 2.13. Ekstrüzyonla şekillendirilmiş çeşitli geometrili boru tipi seramik membranlar (Drioli and Giorno, 2010).

Bu projede seramik membran desteklerinin şekillendirilme için ekstrüzyon yöntemi seçilmiştir. Ekstrüzyon işlemi başlangıçta yapısal seramik endüstrisi için geliştirilmesine karşın daha sonra gıda, plastik, kimya endüstrisi gibi çeşitli endüstrilerde çok sayıda uygulamada kullanılmaktadır.

Seramik ekstrüzyonu yıllarca araştırılmış ve ilk büyük ölçekli endüstriyel uygulaması 17. yüzyılın başlarında tuğla üretimi için yapılmıştır. 1970'li yıllara değin seramik ekstrüzyon üzerine araştırmalar geleneksel seramik işleme süreçlerine yönelik sürdürülmüştür. İleri seramikler yüksek uygulama potansiyelleri nedeniyle 1950'lerden sonra önemli bir ilgi odağı olmuştur. İleri seramikleri şekillendirmede ekstrüzyon uygulamaları da aynı zamanlarda başlamıştır. İlk test 1960 yılında Almanya'da seramik bal peteği katalizator dönüştürücüleri üretimi için yapıldı ancak o deneme başarılı sonuçlar üretmedi. İlk başarılı üretim denemesi 1970 yılında Japon araştırmacılar tarafından gerçekleştirildi ve 1975 yılında ilk büyük ölçekli üretim başladı (Handle, 2007).

Ekstrüzyon burgu (vidalı) ve piston ekstrüder olmak üzere 2 farklı yapıda cihazla gerçekleştirilir. Burgu ekstrüzyon komplike bir cihazdır. Şekil 2.14'te burgu ekstrüderin şematik gösterimi verilmiştir. Çamur değirmeni (pug mill), bıçak ağızları (bir vida gibi şekillendirilmiş) ile burgu milini içerir ve burgu ekstrüzyon cihazının ana parçasıdır. Seramik hamurunun hazırlanması için temel işlem yoğurmadır. Hamur etkili bir yoğurma işlemi için kalıba düşük yapışma ve kendi bünyesinde yüksek bağlanma özellikleri göstermelidir. Dağılma ve homojenlik, yaygın olarak kullanılan karıştırma işlemine benzer

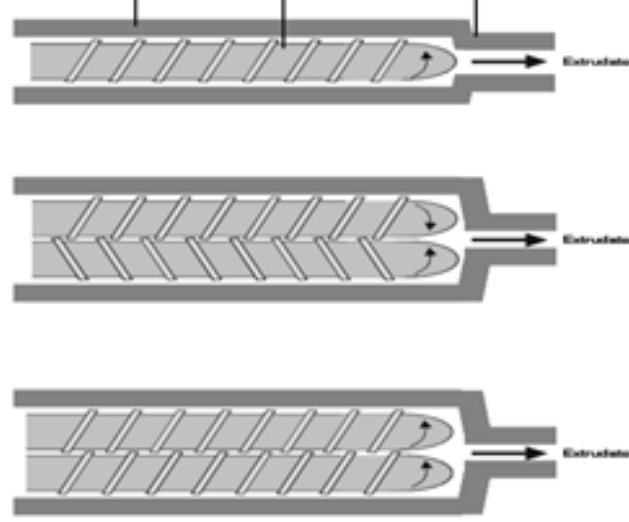
yoğurma işlemi ile sağlanmalıdır. Bundan sonra hamur, vidalı ekstrüdere beslenir. Hamurun ekstrüderde yoğrulması, hamurun homojenliğini ve plastisitenin artmasını sağlar. Yoğrulan hamur daha sonra kalıplardan akmaya zorlanır. Toz bileşenlerin bilyalı öğütme işlemi, mevcut toprakların parçalanmasında, yoğurma işleminden önce karışımın homojenliğini arttırmak için şarttır (Nagaoka vd., 2007). Toprakların parçalanması kırıkların oluşumunun azaltılması ve alümina tüplerinin son mukavemetinin artmasına katkı yapacaktır (Alford vd., 1987).



Şekil 2.14. Burgu (vidalı) ekstrüderin şematik gösterimi.

Vida konfigürasyonu değişebilir ve vidaların dönüşünün benzer veya ters yönlerde olabileceği bir, iki veya daha fazla vida ile oluşturulabilir (Richerson, 2005; Handle, 2007; Terpstra ve diğerleri, 1995). Farklı vida tasarımlarının şematik çizimleri Şekil 2.15'te gösterilmektedir. Bazı burgu ekstrüzyon makineleri ayrıca, hamurun havasını çıkarmak için vakum uygulayan ve hamurun kalıp boyunca zorlanmasını sağlayan havasızlandırma (deairing) odası ile donatılmıştır (Richerson, 2005). Burgu ekstrüzyonu sürekli bir işlemdir ve saatte 1000 ton kadar yüksek olabilen büyük miktarda malzeme işleyebilir (Terpstra vd, 1995).

Burgu ekstrüzyon işleminin bazı dezavantajları vardır. Teknik seramikler, genellikle, burgu ekstrüderin metalik yüzeylerini aşındırarak, hamurun önemli ölçüde demir kontaminasyonu içermesine neden olabilecek çok sert malzemelerdir. Diğer önemli dezavantajı ise ekstrüzyon esnasında lamine tabakaların oluşumudur bu da yeşil gövdede çatlak oluşumuna neden olabilir ve hamurun tekrar birleşmesini zorlaştırabilir (Handle, 2007, Terpstra ve diğerleri, 1995).



Şekil 2.15. Farklı vida tasarımlarında ekstrüderler (Handle, 2007).

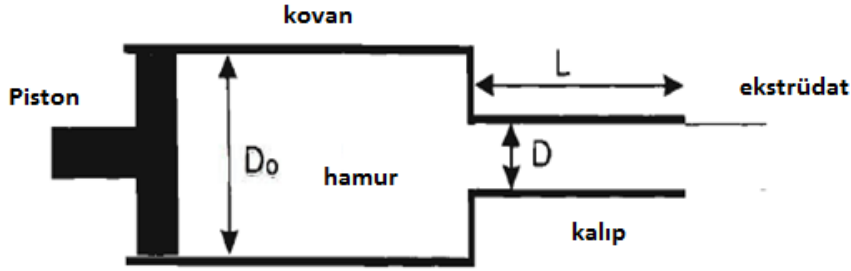
Pistonlu ekstrüder, 1623 yılında patentli olan ilk ekstrüzyon tipidir. Geleneksel seramik malzemesi "tuğla" yı şekillendirmek için kullanılmıştır (Handle, 2007). Pistonlu ekstrüder sadece seramik malzemeler için değil aynı zamanda plastikler, metaller (alüminyum profiller, dövme bakır alaşımları vb.) ve gıda endüstrisinde (makarna üretimi) şekillendirme için de kullanılmaktadır (Handle, 2007). Pistonlu ekstrüzyon makinesi kovan, piston ve kalıptan oluşan basit bir tasarıma sahiptir (Terpstra vd. 1995). Pistonlu ekstrüder, çoğunlukla laboratuvar ölçekli uygulamalar için kullanılan kesikli işleyen bir makinedir. Hamur, namluya beslenir ve basınç altında bir pistonla kalıptan geçirilir. Hamurun havasını almak için vakum uygulanabilir.

Pistonlu ekstrüderin burğu (vidalı) ekstrüdere kıyasla başlıca avantajları aşağıda listelenmiştir (Handle, 2007):

- Yüksek basınçlı ekstrüzyonu mümkün kılar
- Kontaminasyon (aşınmadan kaynaklı) burğu ekstrüdere göre düşük olacaktır
- Kolay temizlenir
- Lamine tabakaların oluşumu azalır

Ekstrüzyonda bir hamurun akışı basınç uygulanarak oluşur ve iki aşamaya bölünebilir. Bunlar Şekil 2.16'daki pistonlu ekstrüzyon presinde gösterildiği gibi kovandan kalıba akış ve kalıptan geçen akıştır. Ekstrüzyon kalıbında hamur akışının tıpa akışına benzediği varsayılmaktadır. Kayma kalıp duvarındaki sıvı tabakasında meydana gelir. Ekstrüderde duvarlara yakın kayma bölgesi artar fakat hamurun tümü kayma stresine maruz kalmaz. Duvarlardaki sürtünme, hamurun akışını durduramaz çünkü akma gerilmesi genellikle sürtünme kuvvetini aşar. Pistonun uygulanan basıncı ve hızı önemli değişkenlerdir ve aralarındaki ilişki, hamur reolojisini daha iyi anlamak için önemli bir konudur. Bu ilişki, bir

sonraki bölümde ele alınacak Benbow ve Bridgwater modelini kullanarak daha iyi anlaşılabilir (Horrobin and Nedderman, 1998).



Şekil 2.16. Seramik hamurun piston ekstrüderde akışının şematik gösterimi.

2.5.1 Destek Hamur reolojisi ve ekstrüzyonu

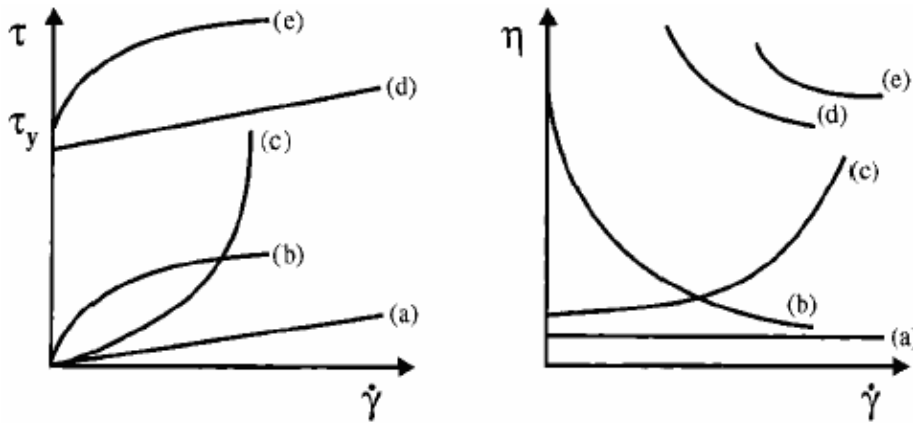
Reoloji, uygulanan bir kuvvet altında maddenin akışını ve deformasyonunu incelemektir. Seramik hamurun reolojik davranışları ve özellikleri, ekstrüzyon ile bir malzemenin şekil oluşumu hakkında da değerli bilgiler verir. Bir malzemenin reolojik davranışları esas olarak kayma gerilmesi, kayma hızı, viskozite ve akma gerilmesi arasındaki ilişkiler vasıtasıyla belirlenir.

Sıvılar, reolojik davranışlarına göre Newtonian veya Newtonian olmayan olarak sınıflandırılabilir. Bir Newton akışkanının / süspansiyonunun viskozitesi, esasen çok düşük katı içeriğinden dolayı akma hızından ve kayma geriliminden bağımsızdır ve reolojik davranış, sıvı bileşenine benzerdir. Newton olmayan hamurlarda, katı içerik, toz parçacıkları arasında nispeten kuvvetli etkileşimlerin oluşması için yeterince yüksektir ve bu da akışta dirençe neden olur. Seramik reolojik davranış ilk olarak Bingham tarafından 1920 başlarında kil ve boya süspansiyonlarının / hamurlarının deformasyon davranışı üzerine araştırma yaparken rapor edilmiştir (Duvarci, 2009). İdeal sistemler, ideal katılar için Hooke yasası veya ideal sıvılar için Newton yasası gibi lineer denklemler ile tanımlanabilir (Şekil 2.17.a) fakat karmaşık sistemlerin (hamur, süspansiyon veya köpük gibi) reolojisini daha iyi anlamak için farklı modeller gereklidir. Aşağıdaki denklem 2.6 ile gösterilen kayma hızı ve kayma gerilmesine bağlı olabilen Newton akışkanlarının viskozitesi sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olan bir sabittir:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

2.6

Burada τ kayma gerilimi, η viskozite ve $\dot{\gamma}$ ise kayma hızını göstermektedir. Newton olmayan malzemeler farklı gruplarda sınıflandırılabilir çünkü viskozite kayma hızı ve kayma gerilmesinin bir fonksiyonudur. Kayma hızının artırılması, malzemede yapısal değişiklikler yaparak daha kolay akışa ve viskozitede bir düşüşe neden olabilir. Bu malzemeler Kayma-inceltici (shear thinning) veya yalancı plastik (pseudoplastic) malzemelerdir (Şekil 2.17.b). Kayma kalınlaştırma (shear-thickening) veya genleşen malzemelerde viskozite kayma hızıyla birlikte artar (Şekil 2.17.c). Kayma gerilmesi, akma gerilmesi değerinden düşük olduğu halde materyal katıdır, ancak kayma gerilmesi Bingham plastik non-newtonian malzemelerdeki akma gerilimini aşarsa, newtonian malzemeler gibi akar (Şekil 2.17.d). Başka bir malzeme sınıfı için malzeme akışı spesifik bir kayma gerilmesinden (akma gerilmesi) sonra başlar ve viskozite kayma gerilmesindeki artış ile azalır (Şekil 2.17.e).



Şekil 2.17. Kolloidal süspansiyonların sergilediği reolojik davranış türleri: (a) Newton akımı; (b) kayma inceltmesi (yalancı plastik); (c) kayma kalınlaştırma; (d) Bingham plastik; ve (e) akma gerilmeli yalancı plastik.

Newton olmayan reolojik davranışın tanımı farklı denklemler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bingham plastik davranışı, malzemenin daha yüksek kayma gerilimlerinde akmaya başlamasının haricinde, temelde newton akışkanlarınkine çok benzer (Şekil 2.19d). Bingham plastik davranışı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir:

$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \quad 2.7$$

Burada τ kayma gerilimi, τ_0 akma gerilimi, η viskoziteyi ve $\dot{\gamma}$ kayma hızını göstermektedir. Bu denklemin mineral-su süspansiyonlarının/çamurların ve elektromagneto reolojik sıvıların reolojik davranışını tatminkar bir biçimde tarif ettiği bildirilmiştir.

Güç Yasası diye adlandırılan Akma gerilimi ile akma hızı arasındaki ilişkiyi gösteren bir diğer eşitlik ise denklem 2.8'de verilmiştir.

$$\tau = k\gamma^n \quad 2.8$$

Burada k akış tutarlılığı, γ kayma hızı ve n akış indeksidir. Malzeme, akış endeksinin değerine bağlı olarak kayma inceltme davranışı ($n, 0$ ve 1 arasında) veya kayma kalınlaşma davranışı ($n > 1$) sergilemektedir. 2.6'daki eşitlik 2.8'de yerine konduğunda, malzemenin viskozitesi için aşağıdaki denklemi verir (Johnson, 2012):

$$\eta = k\gamma^{(n-1)} \quad 2.9$$

Herschel-Bulkley modeli, yüksek akma gerilme değerinde kayma hızı ve kayma gerilmesi arasındaki doğrusal olmayan ilişkiyi açıklayan en basit modeldir. Bingham plastik modeline benzetilir. Bu model, $n=1$ değeri için Bingham plastik davranış modelini lineere düşüren aşağıdaki denklemle ifade edilebilir:

$$\tau = \tau_0 + \eta\gamma^n \quad 2.10$$

Bu model, üç boyutlu yapıların fiziksel davranışlarının tanımlanması ve akışa karşı direnci için kullanılır. Kayma gerilmesi / kayma hızı oranı ilişkisi, Bingham plastik modelinde yüksek kayma hızlarında gözlenen lineer bağımlılığın tersine doğrusal değildir.

Seramik hamurlarının ekstrüzyon süreçlerinin matematiksel tanımı; deneysel yaklaşımlar ve seramik hamurlarının plastik davranışının erimiş metallerinkine benzediği varsayılarak daha önce belirlenen metal işleme modeline dayandırılmaktadır. Benbow vd. (1968) seramik hamurlarının ekstrüzyonunu tanımlayan bir model geliştirdiler (Benbow ve Bridgwater, 1993). Yaygın bir şekilde Benbow-Bridgwater olarak bilinen bu modelde malzemenin akış özelliği, ekstrüzyon hızı, ekstrüderin fiziksel ve geometrik detayları göz önünde bulundurulmuştur. Farklı kalıp uzunluğu ve çaplarına sahip kapiler kalıplar piston tipi ekstrüderde bu model için kullanılmıştır. Seramik hamurlarının özelliklerini belirlemek için yaygın olarak kullanılan çok kullanışlı bir tekniktir. Hem endüstriyel hem de laboratuvar ölçekli ekstrüzyon uygulamalarını modellemek için kullanılabilir.

Şekil 2.18'de gösterilen piston ekstrüder kullanılarak dairesel kalıptan ekstrüde edilen seramik hamuruna uygulanan toplam basınç bu modelde denklem 2.11'deki gibi ifade edilmiştir.

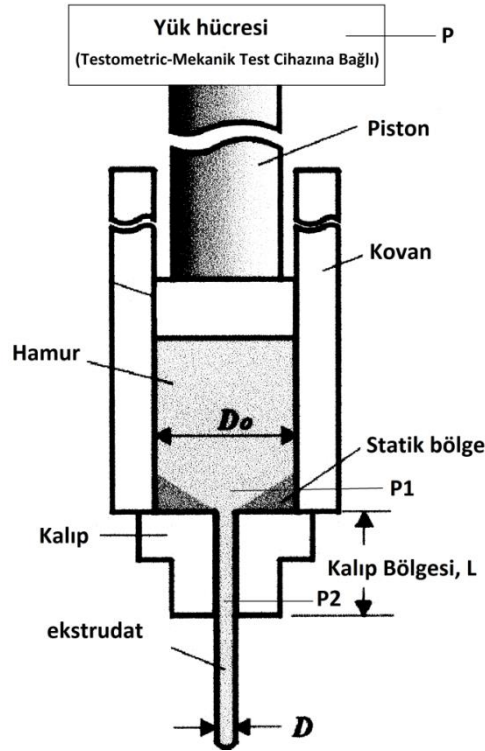
$$P = P_1 + P_2 \quad 2.11$$

$$P = 2(\sigma_0 + \alpha_1 V^m) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + 4(\tau_0 + \beta_1 V^n) \left(\frac{L}{D}\right) \quad 2.12$$

Burada P_1 , kalıba giriş basıncı (MPa), P_2 , kalıp bölgesindeki basıncı (MPa), D_0 , kovan çapı (mm), D , kalıp çapı (mm), L , kalıp bölgesi uzunluğu (mm), V , ekstrüdat hızıdır(m/s). Hamur reolojisini karakterize eden 6 parametre vardır. Bunlar σ_0 , yığın akma gerilimi (MPa) , m , yığın ekstrüdat hızının üssel sabiti, α_1 , $m \neq 1$ olduğu zaman akma geriliminin hız faktörü [MPa (sm⁻¹)ⁿ], τ_0 , Kalıp bölgesindeki duvar kayma gerilmesi (MPa), n , ekstrüdat hızının üssel sabiti, β_1 , $n \neq 1$ olduğunda kalıp bölgesi hız faktörüdür [MPa(sm⁻¹)^m]. Denklem (2.12) (6 parametrelili model) m ve n 1'e eşit olduğu zaman dört parametrelili denkleme (denklem 2.13) dönüşür.

$$P = 2(\sigma_0 + \alpha V) \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) + 4(\tau + \beta V) \left(\frac{L}{D}\right) \quad 2.13$$

α_1 ve β_1 α ve β ile yer değiştirir ve farklı birimleri olur.



Şekil 2.18. Kapiler piston ekstrüderin şematik gösterimi.

Birçok araştırmacı, farklı hamurların reolojik davranışlarını anlamak için Benbow ve Bridgwater modelini kullandı. Nath Das vd.(2002), Benbow ve Bridgwater modelini, alümina ve kordierit hamurlarının reolojik davranışını tahmin etmek için kullandılar. Khan vd. (2001), hidroksi etil selüloz (HEC) bağlayıcısının alümina hamur reolojisi üzerine etkisini araştırdı. Hamur reolojisinin 6 parametresini belirlemek için farklı kalıp uzunluğu ve çapına sahip kapiler kalıpları ve piston tipi ekstruder kullandılar (L/D=1, L/D=2, L/D=4, L/D=8).

Newton olmayan akışkanlar olarak düşünülen seramik hamurlarının görünür viskozitesi, gerçek kayma gerilmesi ile kalıp duvarındaki görünür kayma gerilmesi arasındaki oran olarak verilir (Azzolini vd. 2014):

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_a} \quad 2.14$$

Burada η_a görünür viskozite, τ_w kalıp duvarındaki kayma gerilimi, ve $\dot{\gamma}_a$ görünür kayma hızıdır.

Azzolini vd. (2014) Newton olmayan sıvıların (seramik hamurları gibi) görünür viskozitesinin denklem 2.14 ile hesaplanmasının Krieger-Dougherty model viskozite hesaplamasıyla çok iyi eşleştiğini kanıtlamıştır.

Kapiler akış analizi, Newton olmayan akışkanlar için gerçek duvar-kayma oranının ve buna tekabül eden kayma hızına bağlı viskozitenin belirlenmesinde basınç düşüşü / akış oranı ilişkisinin ölçümü için Mooney tarafından kullanılmıştır (Mooney, M., 1931). Mooney tarafından kayma oranının tanımı farklı araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Adams vd. 1995, Khan vd. 2001). Mooney analizine göre kayma oranı denklem 2.15'deki gibi yazılabilir:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad 2.15$$

Burada Q ekstrüdat hızı ile kalıbın kesit alanının çarpımındaki hacimsel akış oranını ve R kalıbın yarıçapını belirtir.

Ekstrüzyon işlemi için kalıp duvarındaki kayma geriliminin (τ_w) belirlenmesi Benbow ve Bridgwater modelini kullanarak yapılabilir. Seramik hamurun görünür viskozitesi, denklem 2.14 kullanılarak hesaplanabilir. Ekstrüzyon prosesinde kayma gerilmesi genellikle kalıp duvarlarında hamur üzerinde etkimektedir, bu nedenle kalıp duvarındaki (τ_w) kayma gerilmesi, hamurun viskozitesini hesaplamak için bilinmelidir. τ_w , basitçe kalıp

bölgesindeki ekstrüzyon hızı ile ilgilidir. Denklem 2.12'nin ikinci kısmı kalıp alanındaki basınç düşüşüne karşılık gelir ki burada τ_0 başlangıçtaki duvar kayma gerilimi ve β kalıp alanındaki karakteristik hız faktörüdür. Seramik hamurunun görünür viskozitesi, τ_w ve kayma hızının belirlenmesinden sonra saptanabilir.

2.5.1.1 Seramik Ekstrüzyonunda Kullanılan Katkılar

Seramik ekstrüzyon hamurlarında farklı amaçlar için çeşitli fonksiyonlara / kimyasallara sahip katkı maddeleri kullanılır. Seramik hamurunun yumuşaklığı tüp gövdelerinin yırtılmasını ve bükülmesini önlemek açısından önemlidir (Nagaoka vd. 2007, Bayer vd. 2012, Liu vd. 2000). Hidroksi propil metil selüloz (HPMC) ve hidroksi etil metil selülozun (HEMC) ilavesinin seramik hamur ekstrüzyonu ve reolojisine olan olumlu etkileri Bayer vd. (2012) tarafından bildirilmiştir. Karbon dioksit emisyonlarının azaltılması için inorganik bir bağlayıcı olarak böhmit'in kullanımı ve yukarıdaki polimerik plastikleştiricilerden başka ısı işlem sırasında karşılaşılan bağlayıcı uzaklaştırılmasıyla ilgili sorunların minimizasyonu da araştırılmıştır (Ananthakumar vd., 2000, Ananthakumar vd., 2001, Ananthakumar vd., 2004). Genellikle kullanılan seramik hamuru katkı maddeleri Tablo 2.6'da listelenmiştir.

Tablo 2.6. Seramik hamuru hazırlanmasında kullanılan katkı maddeleri.

Dağıtıcılar	polimerleştirilmiş alkil naftalin sülfonik asitlerin sodyum tuzu, karbonik asit bazlı poli elektrolitler.
Bağlayıcılar	Yüksek molekül ağırlıklı polietilen glikoller, selüloz türevleri (metil selüloz, etil selüloz, hidroksietil selüloz), polivinil alkol.
Plastikleştiriciler	Düşük molekül ağırlıklı glikoller, polietilen oksit, su.
Yağlayıcılar	Polielektrotlar, sodyum karbonat, sodyum silikat, stearatlar.

Bir plastik hamurun içinde iyi dağılmış toz parçacıklarının bulunması, ekstrüzyonlanmış yeşil gövdelerin özelliklerinde önemlidir. Viskoziteyi de azaltan dağıtıcılar topaklaşmayı önlemek için hamur formülasyonlarında kullanılır (Boch ve Nièpce, 2007).

Bağlayıcılar, seramik ekstrüzyonu için en önemli katkı maddelerinden biridir. Ekstrüde edilmiş yeşil gövde, taşıma için yeterli kuvvete sahip olmalı ve sinterlemeden önce çökmemelidir. Ekstrüzyon hamuru için bağlayıcı malzemeler, organik ve inorganik bağlayıcılar gibi iki ana gruba ayrılabilir.

Kil, geleneksel seramik endüstrisinde en çok kullanılan inorganik bağlayıcı maddedir ancak gelişmiş seramiklerdeki kullanımı, kilde yüksek oranlarda safsızlıkların bulunması nedeniyle ciddi sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Gelişmiş seramiklerin hazırlanmasında kil, doğru seçim olamaz çünkü saflık gelişmiş seramikler için önemli bir rol oynar. Daha

önceki çalışmalarda alüminyum silikat ve sodyum silikat inorganik bağlayıcı madde olarak bildirilmiştir (Miller ve Haber, 1991).

Alümina tübüler şekilli seramik membranların ekstrüzyon yöntemi ile üretilmesi için yaygın olarak kullanılır. Alümina, plastik olmayan seramik bir malzeme olarak davranır. Alumina hamurunun ekstrüzyon için plastik davranış göstermesi ve sinterlemeden sonra boru şeklindeki membranın kusursuz olması gerekir. Geleneksel inorganik bağlayıcıların kullanılması, ısı işlem sırasında mikroyapısal problemler oluşturabilir ve seramik desteklerin kimyasal ve termal özelliklerini bozabilir (Ananthakumar vd. 2004). Böhmite birçok çalışmada alümina seramik hamurlarında bir bağlayıcı olarak kullanılmıştır (Ananthakumar vd. 2004; Ananthakumar vd. 2001; Nagaoka vd. 2007). Böhmite 350-400°C'den daha yüksek sıcaklıklarda γ -alümina'ya dönüşür ve 1200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda membran destek matrisinde α -alümina'ya dönüşür. Bu faz aynı zamanda, ısı işlem sırasında alümina tüplerinin mekanik mukavemetine önemli ölçüde katkıda bulunan ince alümina taneleri oluşturur.

Hamur formülasyonlarında su ve inorganik bağlayıcıların varlığı, başarılı ekstrüzyon için gerekli hamur özelliklerini her zaman sağlayamaz. İnorganik bağlayıcılar kayma kalınlaşmasını veya kayma inceltme reolojik davranışını daha muhtemel gösterirler. Başarılı ekstrüzyon için hamurlar visko-elastik davranış göstermelidir, bu nedenle organik bağlayıcı ilavesi esastır. Organik bağlayıcının varlığı, kuruma aşamasında suyun uzaklaştırılması aşamasında yeşil gövdenin dayanımına önemli ölçüde katkıda bulunur. Organik bağlayıcıların en büyük dezavantajı, bağlayıcı uzaklaştırma adımı sırasında membran yüzeyinde çatlaklara veya hasarlara neden olmasıdır. Hamurların organik bağlayıcı içeriği bu nedenle optimize edilmeli ve seramik hamurunda olabildiğince düşük seçilmelidir.

Farklı organik bağlayıcıların kullanımı ve bunların seramik hamur ekstrüzyonu üzerindeki etkileri, bir dizi araştırma makalesinde araştırılmıştır. Hidroksi propil metil selüloz (HPMC) (Ananthakumar vd. 2004), hidroksi etil selüloz (HEC) (Khan vd. 2001), metilselüloz (MC) ve polivinil alkol (PVA)'ün (Nath Das vd., 2002) organik bağlayıcı olarak seramik hamur ve ekstrüzyonuna olumlu etkileri olduğu bildirilmiştir.

Plastikleştiriciler, seramik hamurlarının daha iyi plastik davranışı için bağlayıcının reolojisini değiştirmek için kullanılır (Carter ve Norton, 2013). Organik plastikleştiriciler, organik bağlayıcının camsı geçiş sıcaklığını düşürerek ekstrüzyon kalıbında kolay şekillendirilmesi için daha sünek olmasını sağlar.

Yağlayıcılar namlu ve macun arasındaki sürtünmeyi en aza indirmek için kullanılır (Handle, 2007; Boch ve Nièpce, 2007). Yağların ayrıca çalışma basıncını düşürmek için küçük bir etkisi vardır.

2.5.2 Seramik Membran Seçici Katmanlarının Oluşturulması

Seçici katmanlar, çeşitli boyutlarda ve farklı morfolojilere sahip seramik toz parçacıkları kullanılarak hazırlanır. İnorganik membranlarda bulunan seçici tabakaların hazırlanma yöntemleri, materyalleri ve gözenek çapları kimyasal farklılıkları ile birlikte Tablo 2.7 'de gösterilmiştir.

Tablo 2.7. İnorganik membranların hazırlama süreci, malzemeler ve gözenek çapı (Tsuru, 2008).

Tip	Hazırlama İşlemi	Malzeme	Gözenek Boyutu
Gözenekli Membran	Toz sinterleme	Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2	100nm
	Sol-jel	$SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2$	1-50nm
	Faz Ayırma	SiO_2	4nm
	CVD	SiO_2	<1nm
Gözeneksiz Membran	İnorganik-Organik Kompozit	$Al_2O_3/MgO, Ag$	
	Metal	$Pd, Pd/Ag$	

2.5.2.1 Mikrofiltrasyon Tabakalarının Hazırlanması

Mikrofiltrasyon membranlarındaki gözenek boyutu genellikle 100 nm'den fazladır. Alümina, mikrofiltrasyon tabakasının hazırlanması için en yaygın kullanılan malzemedir. Özel uygulamalar için zirkonya, titanya ve silika tozları da seçilebilir. ZrO_2 ve α -alumina tozları, yağlı su ve sudaki kirleticilerin ayırımalarında mikrofiltrasyon tabakalarının oluşturulması için kullanılmıştır (Yang vd. 1998). Alümina, zirkonya ve titanya yüksek üretim maliyetine sahiptir. Bu malzemeler, peyniraltı suyu proteini ayırma uygulamalarından biyokimyasal, biyoproses ve kazein olan yüksek ayırma performanslı işlemler için kullanılır. Mikrofiltrasyon membranlarının düşük maliyetli uygulamaları, kaolin, sodyum karbonat, borik asit ve kuvarza dayalıdır. Kaolin, düşük maliyetli uygulamalar için en yaygın kullanılan malzemedir. Kararlılık ve maliyet, diğer maddelerden daha fazla tercih edilir (Potdar vd. 2002). Mikrofiltrasyon tabakaları inorganik parçacıkların bir süspansiyonunun hazırlanması ve gözenekli destek yüzeylerine inorganik parçacıkların kayma döküm yöntemi ile çökeltilmesi ile oluşturulabilir. Süspansiyon hazırlama parametrelerinin en önemlileri viskozite, katı içeriği, dağıtıcı/bağlayıcı tipi ve içeriğidir. Tozların ayrıştırılması için genellikle öğütme ve / veya ultrasonik işlem uygulanır. Dağıtıcı, homojen kusursuz mikrofiltrasyon tabakalarının hazırlanması için gerekli olan iyi dağılmış

süspansiyonların hazırlanmasını sağlar. Dağıtıcının optimum miktarı tozun toplam yüzey alanı dikkate alınarak belirlenebilir. Süspansiyonun hazırlanmasında aşırı miktarda organik katkı maddeleri/bağlayıcılar kullanılmak istenmez. Çünkü seçici tabakanın ardışık ısıtma işlemi sırasında bağlayıcı / organik uzaklaştırma, mikrofiltrasyon tabakasının yapısında büyük kusurlar oluşturabilir.

Katı maddeleri mikrofiltrasyon tabakalarının süspansiyon dökümünde önemli bir parametredir. Katı içeriğin artırılması hava kabarcıklarının yarattığı kusurlara ve mikrofiltrasyon tabakası yüzeyinde iğne deliklerin oluşmasına neden olabilir. Hava kabarcıkları köpük gidericiler ilavesi ve süspansiyonun vakumla temizlenmesi kullanılarak çıkarılabilir.

Yüzey pürüzlülüğü, mikrofiltrasyon membranları kullanılırken kolloidal kirlenmeye neden olan ciddi bir sorundur. Vrijenhoek vd. (2012), daha fazla partikülün mikrofiltrasyon membranının pürüzlü yüzeylerine çökeldiğini bildirmişlerdir. 0.5 mikron boyutunda toz parçacıklarından hazırlanan süspansiyonun viskozitesi ve flokülasyonunun modifikasyonu için polivinilalkol kullanılması, yüzey pürüzlülüğünü azaltmıştır (Vrijenhoek vd. 2001). Dağıtıcı kullanımının da, flokülasyonu önleyerek seçici tabakanın yüzey pürüzlülüğünü önemli ölçüde azalttığı belirtilmiştir (Zhong vd. 2012).

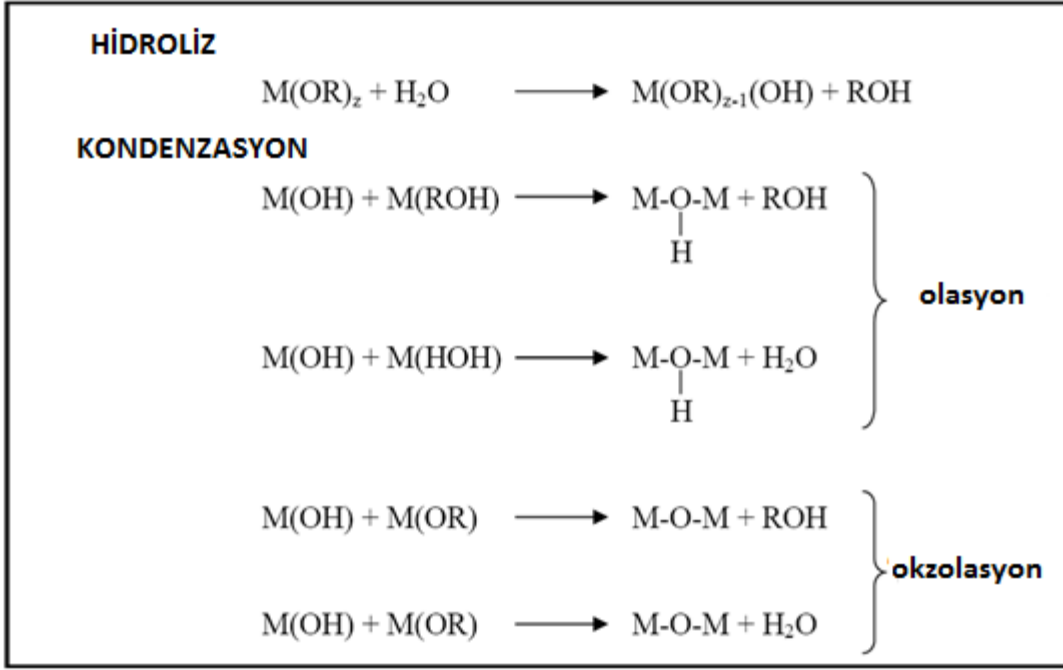
2.5.2.2 Ultrafiltrasyon Tabakalarının Hazırlanması

Ultrafiltrasyon membranlarının gözenek boyutu 2-100 nm aralığındadır (Tsuru, 2008). Ultrafiltrasyon membranları, peynir altı suyu protein konsantrasyonunun ayrılması, atık su arıtımı, sütte patojenlerin uzaklaştırılması ve demir tuzlarının sudan uzaklaştırılmasında kullanılır (Fersi vd. 2009).

Böhmit, zeolit, karbon, zirkonya, titanya gibi seramik oksitler, ultrafiltrasyon seçici katmanlarının oluşturulması için yaygın olarak kullanılırlar. Zirkonya, titanya, zirkonya/böhmit ve titanya/böhmit seçici tabakalardan oluşan yüksek performanslı ultrafiltrasyon membranları ticari olarak mevcuttur (Yang vd. 1998).

Seramik membran seçici katmanları ağırlıklı olarak sol-jel tabanlı yöntemlerle oluşturulur (Alp Aktaş 1997, Erdem vd., 2006, Tsuru, 2008, Erdem, 2009, Topuz, 2009, Topuz ve Çiftçioğlu, 2010, Topuz ve Çiftçioğlu, 2010, Topuz ve Çiftçioğlu, 2011, Duvarci ve Çiftçioğlu, 2012). Sol-jel yöntemi, Yoldas tarafından 1975 yılında geliştirilmiştir (Yoldaş,1975). Alüminyum alkoksit, alkoksidin molü başına 2 L su ile 85 °C'de hidrolize edilmiştir. Süspansiyon, her alkoksit molü için 0.07 mol HNO₃ ile peptize edilmiştir.

Kararlı bir çözeltinin hazırlanması, Şekil 2.19 'da gösterildiği gibi hidroliz ve kondenzasyon olan iki eşzamanlı reaksiyonu içerir.



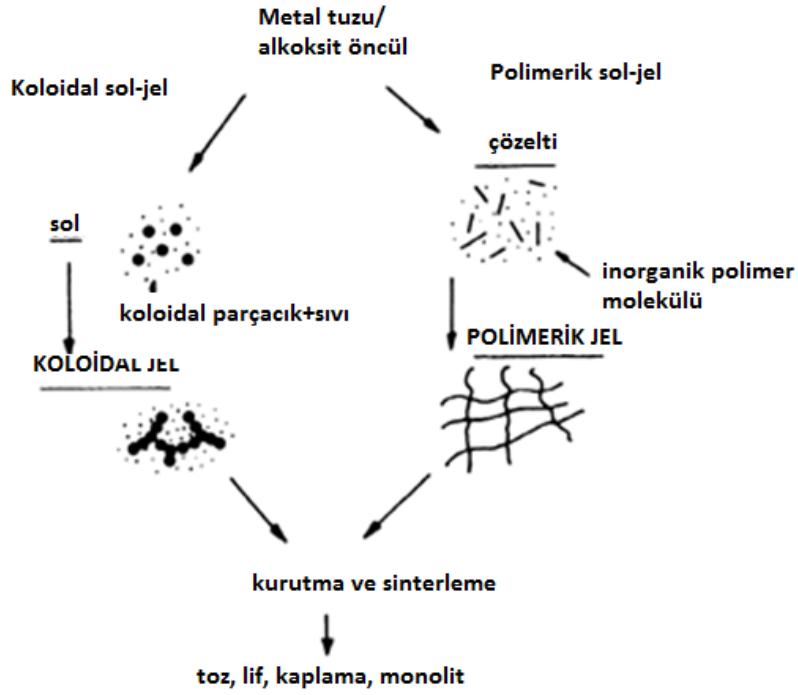
Şekil 2.19. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları.

hidroliz reaksiyonunda metal alkoksitin reaktif alkoksi grubu (-OR), su molekülünün hidroksil (-OH) grubu ile yerdeğiştirerek bir alkol molekülü (ROH) oluşur. Hidroksi ligandların (M-OH) sayısı ve metal (M) yük yoğunluğu hidroliz reaksiyon hızını artırır. Olasyon ve okzolasyon adımlarını içeren kondenzasyon reaksiyonları ortam koşullarına karşı çok hassastır. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon hızlarının sol parçacık boyut dağılımı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Yüksek kondenzasyon reaksiyon hızları çekirdeklenme ve çökme hızlarının artmasına sebep olur. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonu hızları alkoksit/çözgen/katalizör türü ve sıcaklığı ile kontrol edilebilir.

Genellikle metal alkoksit kökenli öncüllerden başlayan süreçlerde temel olarak polimerik ve koloidal olmak üzere iki ana hat bulunur. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları polimerik sol-jel işleminde koloidal sol-jel işlemine göre daha yavaştır. Bunun nedeni Şekil 2.20'de şematik olarak gösterilen polimerik sol yönteminde alkol içinde alkoksit hidrolizi için çok daha az miktarda su kullanılmasıdır. Jelleşme hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları tamamlandıktan sonra oluşur. Doğrusal inorganik yapılar jelleşme esnasında polimer çözeltileri içinde ağ gibi jel oluşturur. Koloidal sol-jel işlemindeki hızlı kondenzasyon reaksiyonları koloidal sol hazırlanması sırasında kontrol edilemeyen partikül büyümesi ve çökelmelere neden olabilir.

Polimerik ve koloidal taneciklerin boyutu ve parçacıkların paketlenme düzeyinin membran gözenek boyutu üzerinde önemli bir etkisi vardır. Koloidal parçacıkların paketlenme faktörü düşük olduğundan nispeten daha büyük gözenek boyutlu membranlar koloidal sol

parçacıkları ile hazırlanabilir. Polimerik sol mikrogözenekli yapıların hazırlanması için uygundur.



Şekil 2.20. Koloidal ve polimerik sol –jel hazırlama yöntemlerinin şematik gösterimi.

Kolloidal yöntemlerde hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları çok hızlı olup parçacık boyutu daha büyük sollar hazırlanabilir. Bu sollar oldukça dar gözenek boyut dağılımlarına sahip ince mikro/ultra filtrasyon seçici katmanlarının oluşturulmasında kullanılırlar. Polimerik sol hazırlamada yavaşlatılan hidroliz reaksiyonları nedeniyle öncül sol parçacıkları polimerik yapılar olup boyutları genellikle 1-10 nm aralığındadır. Bu türden polimerik oksit parçacıkların paketlenmesi, jelleşmesi ve kontrollü kurutulup ısı işlemi ile nanokalınlıkta NF ve UF seçici katmanları oluşturulabilir.

2.5.2.3 Nanofiltrasyon Tabakalarının Hazırlanması

Nanofiltrasyon membranların 1-2 nm aralığında gözenek boyutları vardır. Zirkonya ve titanya nanofiltrasyon tabakası hazırlanması için en yaygın olarak kullanılan inorganik malzemelerdir. Titanya ve zirkonya sollarının iyi kolloidal kararlılıkları vardır. Solların bu kararlılığı belli bir ayırma uygulaması için gerekli olan parçacık boyutunda nanotasarımını ve sıkı gözenek boyutu kontrolünü sağlayabilir. Nanofiltrasyon solları saf zirkonya ve titanyadan veya bunların karışımlarından hazırlanır. Sol karışımının içeriği nihai oksit nanoyapı özelliklerini ve homojenliği etkileyebilir (Zeidler vd. 2014).

Başka bir nanofiltrasyon malzemesi silikon bazlı alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşması ile hazırlanmış amorf silikadır. Amorf silika titanya ve zirkonya gibi gözenek büyüklüğünün kontrolünü sağlayabilir, ancak, silika tabakalar daha düşük kimyasal stabiliteye sahiptir. Genellikle nanofiltrasyon membran hazırlanmasında yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle zirkonya ve titanya bazlı tabakalar kullanılır (Gestel vd. 2006). Silikanın kararlılığı zirkonya ile iyileştirilebilir. Hatasız silika-zirkonya nanofiltrasyon membranları tetraetoksilan (TEOS)'nın zirkonyum tetra-n-bütoksit ve asit katalizörü (HCl) ile hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları (Tsuru vd. 2000) ile hazırlanmıştır. Zirkonya solü propanol, zirkonyum izopropoksit kullanılarak hazırlanmış ve artan nitrik asit miktarının zirkonya partikül boyutunu 5.2 nm'den 3.1 nm'ye azalttığı laboratuvarlarımızda saptanmıştır (Erdem vd. 2006). Öte yandan, sol içinde aşırı miktarda nitrik asit nano boyutlu partiküllerin topaklanmasına neden olur. Büyük topakların bulunması üst katmanda parçacıkların düzensiz paketlenmesine bu da kurutma/ısı işlem sırasında mikro çatlaklar oluşmasına neden olmaktadır.

Seramik seçici katmanların oluşturulmasında da kimyasal kararlılığı nedeniyle TiO_2 en çok kullanılan seramik oksit fazıdır. Birçok ticari şirket 1-2 nm arasında küçük gözenek boyutları ile titanya nanofiltrasyon membranlar üretmektedir. TTIP (titanyum izopropoksit), su, asit katalizörü ve izopropanol polimerik titanya sollarının hazırlanmasında kullanılmaktadır. TTIP/izopropanol mol oranı ve TTIP/su oranı (mol oranı $Ti^+/H_2O = 2.5-5$ 3) (Erdem vd. 2006) ve asit katalizör düzeyi polimerik solların parçacık boyutu dağılımı üzerinde önemli etkileri vardır. TiO_2 ağırlıklı olarak optik özellikleri nedeniyle boya sanayisinde kullanılır. Özellikle UV bölgesindeki fotokatalitik aktivitesinden dolayı son 10-20 yılda ağırlıklı olarak çalışılmaktadır. TiO_2 'nin bir dizi yüksek basınç fazı bulunmasına karşın kullanılabilen ana fazları anataz, rutil ve brukittir. Kararlı olan rutil fazının ve fotokatalitik aktivitesi daha yüksek anataz fazının aktivitesini artırmak ve görünür bölgedeki ışıktan da yararlanmasını sağlama adına çeşitli metallerle katkılandırma çalışmaları yapılmıştır (Li vd., 2004, Huang vd., 2006, Hanaor vd., 2011, Hanaor ve Sorrell, 2011, Cao vd., 2013). Bu çalışmalarda katkı metal iyonunun valansı ve büyüklüğü ile amorf-anataz-rutil faz dönüşümlerinin hızlandırıldığı veya yavaşlatıldığı tespit edilmiştir. Ana amacı saf fazlara göreceli olarak fotokatalitik aktiviteyi artırmak olan bu çalışmalarda katkıyla beraber oluşan özellikler araştırılmıştır. Yaygın olarak kabul gören görüşlere göre katkının valansının Ti'a göre düşük olduğu durumda faz yapısı evriminin hızlandığı tersi durumda ise yavaşladığıdır. Kafes yapıdaki Ti noktalarına oturan katkı iyonlarının neden olduğu O/Ti boşluklarının katı hal difüzyonunu ve dolayısı ile oluşan fazın çekirdeklenmesini hızlandırdığı veya yavaşlattığı yönündedir. Katkı düzeyinin yüksek olduğu durumlarda ise dönüşümlerin anataz taneleri arasında katkı fazlarının çökmesi nedeniyle dönüşümlerin yavaşlayabileceği de görüşler arasındadır.

Hatasız seçici membran tabakalarının hazırlanması için nanofiltrasyon üst tabakasının kalınlığı ve katmanların kurutulması/ısıtma işlem koşulları çok önemlidir. Nanofiltrasyon tabaka yüzeylerinde çatlak/kusur oluşumuna temel nedenler öncül solların viskozitesi, nispeten kalın nanofiltrasyon tabakaların oluşumu ve hızlı kurutma/ısıtma işlem olabilir. Polivinil alkol (PVA) ve dietanol amin (DEA) sol viskozitesini iyileştirmede ve kurutma kontrolünde katkıda bulunabilir.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1 Malzemeler

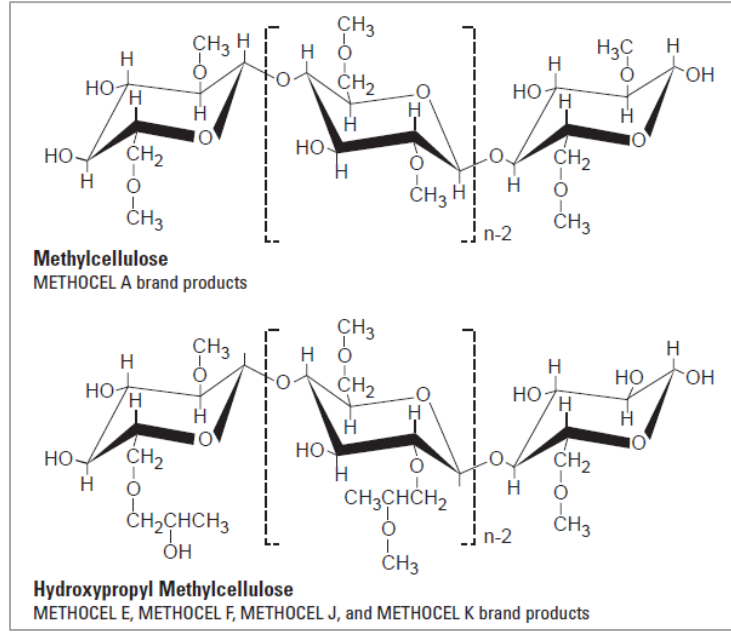
Projede kullanılan α -alümina tozlarının en temel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Seçici katmanların hazırlanmasında ve hamur kompozisyonlarında kullanılmak üzere çeşitli boyut ve özelliklerde Disperal Böhmit (AlOOH) tozlarının alımları yapılmış ve proje kapsamında kullanılmıştır. Bu tozların üretici firma tarafından belirtilen önemli özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Proje kapsamında plastik hamur hazırlanmasında kullanılan bağlayıcı metil selüloz bazlı polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 3.1'de ve kimyasal/fiziksel özellikleri Tablo 3.3'te verilmiştir. Seramik hamur hazırlamada kullanılan katkı maddeleri ve üretici firmaları Tablo 3.4'te, seçici katmanların hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ise Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.1. α -Alümina tozlarının Almatris firması tarafından belirtilen boyutları ve yüzey alanları.

	Birim	CL 4400 FG	CL 3000 SG	CT 1200 SG	CT 3000 SG
Tane Boyutu / d_{50}	μm	5.2	4.0	1.3	0.5
BET Yüzey Alanı	m^2/g	0.6	1.0	3.1	7.5

Tablo 3.2. Projede kullanılan böhmit tozlarının Sasol firması tarafından belirtilen kodları, parçacık/dağıtılmış parçacık/kristalit boyutları ve yüzey alanları.

	Birim	DISPERAL®	DISPERAL 60®	DISPERAL P2®	DISPAL® 10F4
Parçacık Boyutu / d_{50}	μm	25	50	45	30
BET Yüzey Alanı	m^2/g	180	95	260	100
Dağıtılmış Parçacık Boyutu	nm	80	350	25	240
Kristalit Boyutu	nm	10	60	4.5	40



Şekil 3.1. Metocel ürünlerinin tipik kimyasal yapıları.

Tablo 3.3. Projede kullanılan bağlayıcıların Dow firması tarafından belirtilen kodları ve özellikleri.

	Metoksil yerdeğiştirme derecesi	Hidroksipropil molar yerdeğiştirme	Viskozite (mPa.s) (%2 çözeltisi)	Jelleşme sıcaklığı (°C)	Ortalama polimerisasyon derecesi	Ortalama molekül ağırlığı (Mn)
Methocel F50	1,8	0,13	50	63	110	20.000
Methocel F4M	1,8	0,13	4000	67	460	86.000
Methocel A4	1,8	-	4000	43	460	86.000

Table 3.4 Seramik hamur hazırlamada kullanılan katkı maddeleri ve üretici firmaları.

Malzeme	Üretici Firma
HEMS (Hydroksi etil metil selüloz)	DOW Co.
Gliserin	Dalan Kimya
Alüminyum stearat	Pendik Nişasta
Prejel	Acar Kimya Tekstil Ltd. Şti.

Table 3.5. Sol-jel yönteminde kullanılan kimyasallar ve üretici firmaları.

Malzeme	Üretici Firma
Etanol	Merck
Nitrik Asit, HNO ₃	Aldrich
Polivinil alkol, PVA (MW: 9000-10000)	Aldrich
1-Propanol	Riedel
Titanyum (IV) isopropoksit	Aldrich
Zirkonyum (IV) isopropoksit	Aldrich
Dietanolamin	Merc
Dağıtıcı (Dolapix CE 64)	Eurokimya A.Ş
Köpük kesici	Dağlar Kimya A.Ş

3.2 Yöntem

3.2.1 Tozların Karakterizasyonu

Alümina ve böhmit tozlarının tane boyutları ve morfolojileri FEI QUANTA 250 FEG Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Tane boyutu dağılımları Micromeritics Sedigraph 5100 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Alümina ve böhmit tozlarının faz yapısı karakterizasyonları Philips X'Pert Pro- XRD ile yapılmıştır.

Organik bağlayıcı methocel Shimadzu TGA ve XRD ile karakterize edilmiştir.

3.2.2 Tübüler Seramik Membran Desteklerinin Hazırlanması

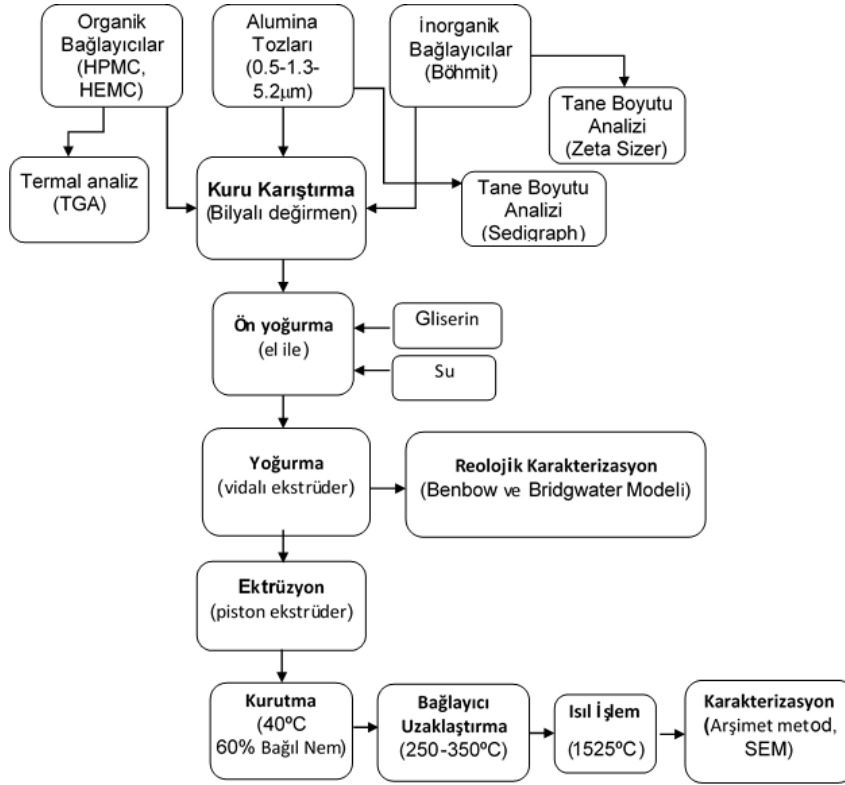
Tübüler seramik membran destekleri ekstrüzyon ile hazırlanmıştır. İşlem akış şeması Şekil 3.2'de verilmiştir. Tübüler seramik membran destekleri üretim basamakları kuru karıştırma, yoğurma, ekstrüzyon, kurutma, bağlayıcı uzaklaştırma ve ısıl işlem olarak sıralanabilir. Hazırlanan hamurların parti ağırlığı 4500-5000 gram arasındadır.

Alümina tozu, polimer ve inorganik bağlayıcılar 2 saat 35 rpm'de bilyalı bir değirmen kullanılarak kuru halde karıştırılmıştır. Hamurun sıvı fazı önceden belirlenmiş miktarlarda gliserol ve su karıştırılarak hazırlanmıştır. Tablo 3.6 ekstrüzyon hamur bileşimini göstermektedir. Kuru karıştırılan toz plastik bir kaba alınarak yavaş yavaş sıvı ilavesi ile el ile ön yoğurulmuştur. Daha sonra Şekil 3.3'te görülen vidalı ekstrüderde yoğurulmuş ve piston ekstrüzyon geometrisine uygun vakum altında kalıptan geçirilerek sucuk şeklinde şekillendirilmiştir. Vidalı ekstrüzyon ile sucuk şeklindeki hamurların hazırlanması

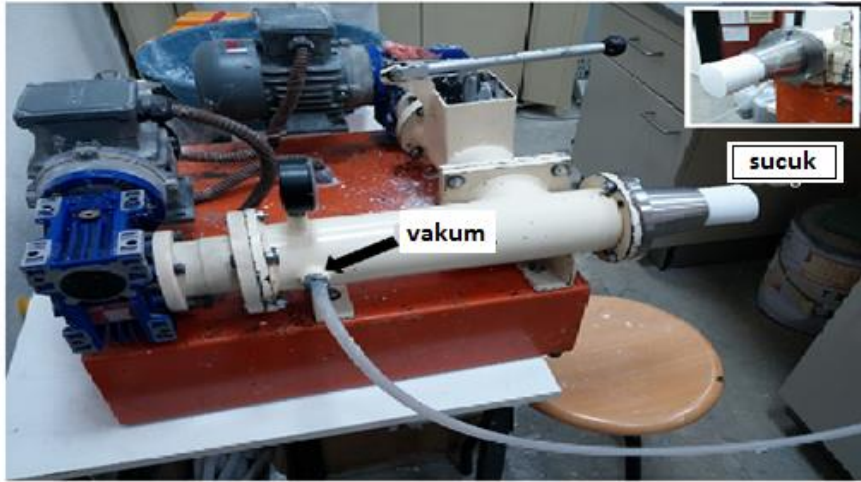
Şekil 3.4'te görülebilir. Piston ekstrüderde hava sıkışmasını minimuma indirmek için vidalı ekstrüderin kalıp çapı piston ekstrüderin namlu çapına yakın 56 mm olarak belirlenmiştir.

Tablo 3. 6. Hazırlanan hamurların içerikleri.

Hamur No	Alümina			İnorganik Bağlayıcı	Polimerik Bağlayıcı			Gliserin	Su
	5,2 µm	1,3 µm	0,5 µm	Böhmit	F4M	F 50	A4M		
1	35,02	7,00		7,15	5,31			1,85	43,66
2	44,31	5,27		3,79	4,96			2,19	39,46
3	42,69	5,08		3,65	4,78			3,82	39,96
4	41,97	4,99		3,59	4,70			5,45	39,28
5	41,20	4,90		3,55	4,61			5,35	40,39
6	41,59	4,95		3,56		4,66		5,40	39,82
7	42,84	5,09	2,40		4,80			3,84	41,02
8	43,47	5,17	2,43		4,87			3,90	40,14
9	42,23	5,02	2,36	1,81	4,73			3,89	39,95
10	43,35	5,15	2,43	1,76		4,61		3,78	38,91
11	43,35	5,15	2,43	1,76	4,61			3,78	38,91
12	44,41	5,27	2,50	1,80	4,72			3,87	37,41
13	44,84	5,32	2,51	1,82	4,77			3,91	36,81
14	43,91	5,22	2,04	1,88	4,92			4,04	37,99
15	40,53	4,82	1,88	1,74			4,54	3,73	42,76
16	43,91	5,22	2,04	5,10	1,70			4,04	37,99
17	43,90	5,22	2,03	3,40	3,40			4,04	37,99
18	42,55	5,06	4,13	---	6,35			3,91	38,00
19	41,08	4,88	1,91	1,76	4,60			3,78	41,99
20	42,42	5,04	1,97	1,82	4,75			5,37	38,64
21	41,75	4,96	1,94	1,79	4,68			5,28	39,61
22	41,53	4,94	1,93	1,78	4,65			5,25	39,93
23	41,22	4,90	1,91	2,51	4,62			5,21	39,63
24	41,43	4,93	1,92	2,52	4,64			5,24	39,31
25	41,87	4,98	1,94	2,55	4,69			5,30	38,67
26	40,97	4,87	1,90	2,49	5,70			5,18	38,88
27	41,78	4,97	1,94	2,24	4,68			5,29	39,11
28	43,52	5,17	2,02	1,86	4,88			4,00	38,54



Şekil 3.2. Tübüler seramik membran desteklerinin hazırlanmasının akım şeması.



Şekil 3.3. Vidalı ekstrüzyonda yoğurma ve sucuk şeklinde hamur hazırlanması.

3.2.3 Hamurların Reolojik Karakterizasyonu

Piston tipi ekstrüder ve farklı uzunluk ve çaplarda kapiler kalıplar ($L/D=1$, $L/D=2$, $L/D=4$, $L/D=8$) kullanılarak bazı hamurların reolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Örnek hamurlar farklı ekstrüzyon hızlarında (0,0011; 0,0021; 0,0053; 0,0106; 0,0213; 0,0436 m/s) mekanik test cihazı (Testometric SN-500-526) ile 100 kN kuvvet kullanılarak ekstrüde

edilmiştir. Hamurların reolojik özellikleri Benbow ve Bridgwater modeli (denklem 2.12 ve 2.13) kullanılarak saptanmıştır.

3.2.4 Piston Ekstrüzyon ile Şekillendirme

24 saat dinlendirilen sucuk şeklindeki hamur piston ekstrüderin namlusuna yerleştirilmiş ve piston çalıştırılmıştır. Bu arada hava sıkışmasını azaltmak için 5 dakika vakum uygulanır. Tüp ekstrüzyonu Şekil 3.4'te görülebilir. Ekstrüde edilen tübüler seramik membran destekleri 16/25mm (iç çap/dış çap) ve 200 mm uzunluğundadır.

Kurutma kritik bir süreçtir. Tüplerin yüzeyinde bükülme ve çatlakların oluşmaması için kurutma şartları ve sıcaklık programları iyi ayarlanmalıdır. Tüp yüzeylerinin deformasyonu /bükülmesi çoğunlukla daha sonraki işlem aşamalarında kusurlu seçici membran katmanlarına neden olur. Ekstrüzyon tüpler bir gün boyunca oda sıcaklığında döndürülerek kurutulduktan sonra 45-50 °C(Memmert® 100-800) etüvde kurutulmuştur.

Kurutulan tüpler düşük ısıtma hızları kullanılarak yüksek sıcaklık fırınında (Carbolite RHF 1600) ısıl işleme tabi tutuldu. Isıtma programı hamur formülasyonları içinde bulunan organik bağlayıcıların TGA ısıl bozunma davranışına göre belirlenmiştir. Hızlı ısıtma programları yapıda bulunan organik bağlayıcıların yanarak uzaklaşması sırasında seramik destek yapısının mukavemetine zarar vermesi olasıdır (Ananthakumar vd. 2001, Nagaoka vd. 2007). Bağlayıcıların uzaklaştırılması işlemi aşağıdaki prosedüre göre yapılmıştır: 2°C/dakika ısıtma hızıyla 250°C'ye, 250°C'de 1 saat bekletildikten sonra 275 °C'ye 2°C/dakika hızla, 275°C'de 1 saat bekletilme, 350°C'ye 2°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılıp 350 °C'de 1 saat bekletilme ve son olarak 350°C'den 1300°C ye 5°C/dakika ısıtma Bağlayıcıların uzaklaştırılması işleminden sonra 1525°C'ye 6°C/dakika ısıtma hızıyla ısıtılıp 1525°C'de 2 saat bekletilmiştir. Destekler fırın içinde bekletilerek oda sıcaklığına getirilmiştir. Isıl işlem sonrası tüpler istenen boyda (200 mm) olacak şekilde her iki ucu kesilip düzeltilerek destekler seçici katman kaplama işlemlerine hazır hale getirilmiştir.



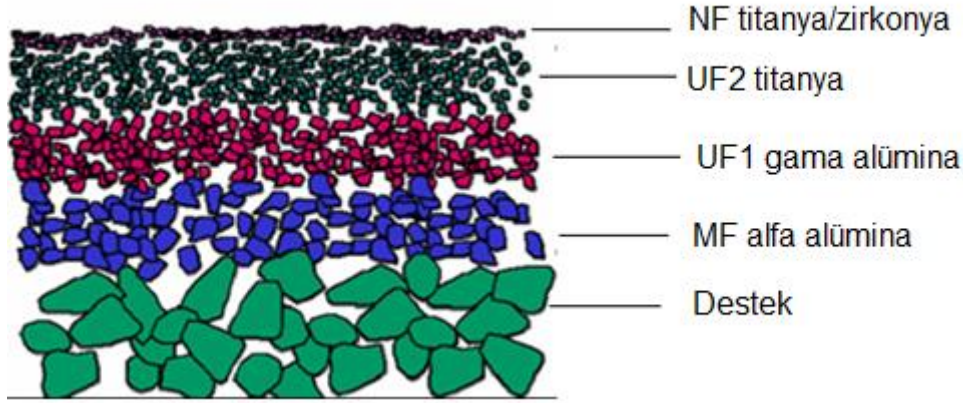
Şekil 3.4 Piston ekstrüzyon ile tübüler seramik membran desteklerin şekillendirilmesi.

3.2.5 Seramik Membran Desteklerinin Karakterizasyonu

Tübüler seramik membran desteklerin gözenek içeriklerini belirlemek için Arşimet metodu kullanılmıştır. Seçilmiş desteklerin gözenek boyut dağılımları civa porozimetresi (AutoPore IV 9500 V1.09) ile belirlenmiştir. Tane boyutları ve morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu(SEM-FEI QUANTA 250 FEG) ile karakterize edilmiştir. Mekanik dayanım testleri çapraz akışlı filtrasyon düzeneğinde yapılmıştır. Destekler membran modülünün içine yerleştirilerek ve membran içi basıncı (TMP) destekler kırılma noktasına gelene kadar yavaşça ve kontrollü bir biçimde artırılıp kırıldığı andaki (TMP=0) basınç mekanik dayanıklılık basıncı olarak kaydedilmiştir. Ticari membranlardaki mekanik dayanıklılıklar da bu şekilde belirlenmektedir.

3.2.6 Seçici Katmanların Hazırlanması

Tübüler alümina destekleri daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak sırasıyla MF (α -alumina,), UF1 (böhmit-disperal/disperal), UF2 (titanya hidrosol), NF (titanya/zirkonya polimerik sol) tabakaları ile kaplanmıştır. Oluşturulması tasarlanan asimetric seramik membran yapısı şematik olarak Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Tasarlanan asimetrik membran tabakalarının şematik gösterimi.

3.2.6.1 MF Tabakalarının oluşturulması

Mikrofiltrasyon tabakasının oluşturulmasında ağırlıkça %7 α -alumina ($0.5 \mu\text{m}$), PVA, dağıtıcı (dolapix) ve köpük kesici içeren kararlı süspansiyonlar kullanılmıştır. PVA 70°C 'de suda çözüldükten sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve alümina eklenmiştir. Bu karışıma dağıtıcı ve köpük kesici azar azar eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Hazırlanan süspansiyonda toz temel parçacıklarının kararlı varlığını sağlamak ve varolan topakları dağıtmak için iki saat boyunca ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Dinamik ışık saçılımı (DLS Malvern Zetasizer 3000 HSA) ile α -alümina süspansiyonlarının parçacık boyutu ve dağılımı saptanmıştır. Tübüler seramik membran destekleri bu süspansiyonla 10 dakika kaplandıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan α -alumina kaplı desteklere yüksek sıcaklık fırınında (Carbolite CWF 1300). 1200°C 'de ısıtılmıştır. Isıtma sırasında kırılma/çatlamalardan kaçınmak için fırın kontrollü bir ısıtma (Oda sıcaklığından 110°C 'ye $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı, 110°C 'den 1000°C 'ye $2.7^\circ\text{C}/\text{dk}$, 1000°C 'den 1200°C 'ye $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarıyla ısıtılmış ve 1200°C 'de 1 saat bekleterek fırın içinde oda sıcaklığına soğutma) programıyla çalıştırılmıştır.

3.2.6.2 UF Tabakalarının oluşturulması

UF1 Tabakalarının oluşturulması

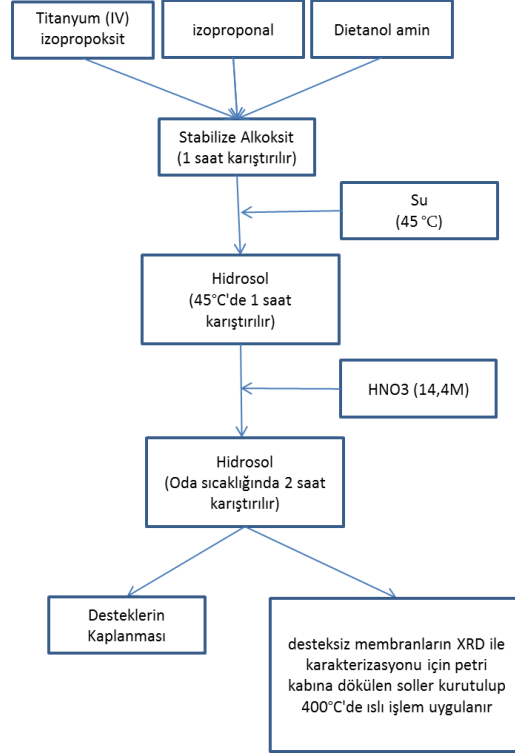
UF-1 katmanları ağırlıkça %0.8 böhmit (disperal), %0.25 PVA ve 3ml 1M HNO_3 kullanılarak hazırlanmıştır. PVA 70°C 'de suda çözüldükten sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve böhmit, HNO_3 eklenmiştir, 20 dakika mekanik karıştırma ve 20 dakika ultrasonik işlem uygulanmıştır. Böhmit parçacıklarının iyice dağılması için bu prosedür 3 kere tekrar edilmiştir. Dinamik ışık saçılımı (DLS Malvern Zetasizer 3000 HSA) ile böhmit sollarının parçacık boyutu ve dağılımı saptanmıştır. MF membranlar bu süspansiyonla 10

saniye kaplandıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan böhmit kaplı MF membranlara yüksek sıcaklık fırınında (Carbolite CWF 1300) 600°C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma sırasında kırılma/çatlamalardan kaçınmak için fırın kontrollü bir ısıtma programıyla (oda sıcaklığından 200°C'ye 2 °C/dk, 200°C'den 400°C'ye 1°C/dk, 400°C'den 600°C'ye 2 °C/dk ısıtma hızlarıyla ısıtma ve 600°C'de 1 saat bekletme) çalıştırılmıştır.

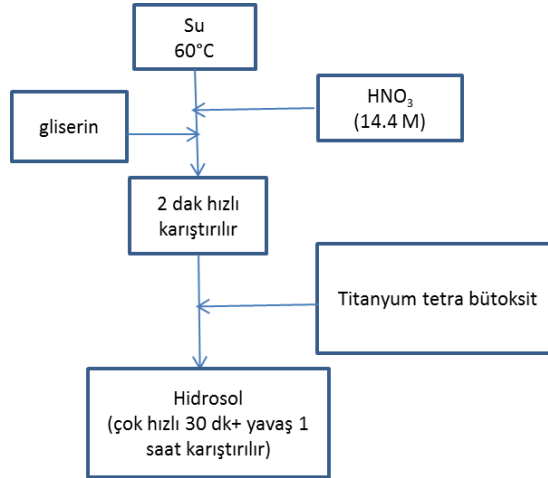
Bir diğer böhmit solü PVA ilave edilmeden ağırlıkça %0.8 böhmit (P2) su içinde 20 dk mekanik karıştırma 20 dk ultrasonik işlem uygulanarak oluşturulmuştur. Böhmit parçacıklarının iyice dağılması için bu prosedür 3 kere tekrar edilmiştir. Dinamik ışık saçılımı (DLS Malvern Zetasizer 3000 HSA) ile böhmit sollarının parçacık boyutu ve dağılımı saptanmıştır. MF membranlar bu süspansiyonla 10 saniye kaplandıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan böhmit kaplı UF1(böhmit-disperal) kaplı membranlar yüksek sıcaklık fırınında (Carbolite CWF 1300) 600°C'de yukarıdaki ısıtma işlem programı ile aynı şartlarda oluşturulmuştur.

UF2 Tabakalarının oluşturulması

UF2 katmanlarının oluşturulmasında kullanılan TiO₂ hidrosollerinin hazırlanması süreci şematik olarak Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Titanyum tetra izopropoksit:dietanolamin:nitrik asit:su:propanol (TTIP:DEA:HNO₃:H₂O:Propanol) ve titanyum tetra bütoksit:gliserin:nitrik asit:su (TTB:Gliserin:HNO₃:H₂O) (molar oranı değiştirilerek çeşitli sol parçacık boyutlarında sollar hazırlanmıştır. Bu sollar ile UF1 kaplı membranlar 10 saniye kaplandıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan titanya kaplı UF1 membranlarına yüksek sıcaklık fırınında (Carbolite CWF 1300) 400°C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma sırasında kırılma/çatlamalardan kaçınmak için fırın kontrollü bir ısıtma programıyla (oda sıcaklığından 400°C'ye 1 °C/dk, ısıtma hızıyla ısıtma ve 400°C'de 1 saat bekletme) çalıştırılmıştır.



Şekil 3.6. Kolloidal titanya hidrosollerinin hazırlanması.



Şekil 3.7. Kolloidal titanya hidrosollerinin hazırlanması (titanyum tetrabütoksit:gliserin:nitrik asit:su:=1:5:0.83:2778)

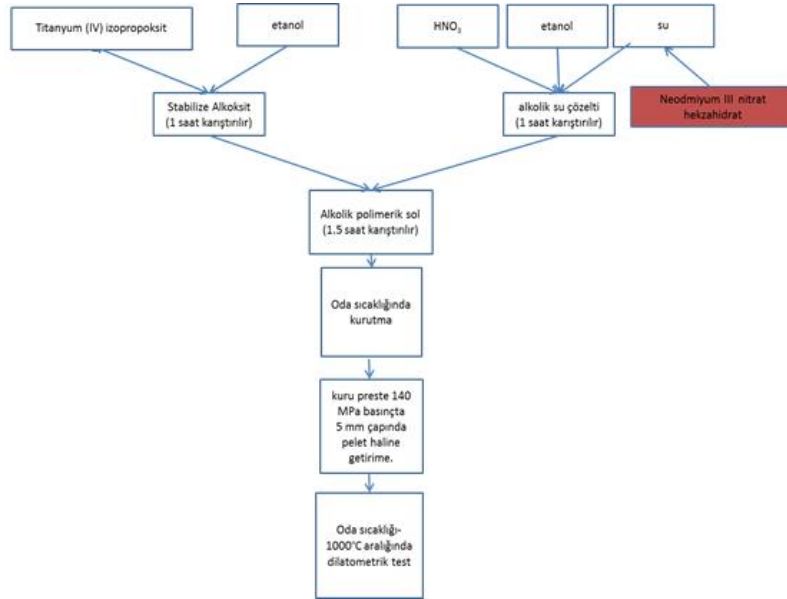
3.2.6.3 NF Tabakalarının oluşturulması

NF tabakalarının oluşturulmasında iki farklı katkı ve yöntem uygulanmıştır. İlk yöntemde sollar Nd katkılı ve diğerinde Zr katkılı olarak tasarlanmıştır. Bu solların hazırlığında Şekil 3.8 ve 3.9'da özetlendiği gibi iki alkolik çözelti hazırlanmıştır. İlk çözelti metal alkoksitleri ve ikinci çözelti ise hedeflenen formülasyonun gerektirdiği asit katalizör, su ve katkı Nd nitrat tuzunu içermektedir. Her iki çözelti homojenize edildikten sonra alkoksitleri içeren

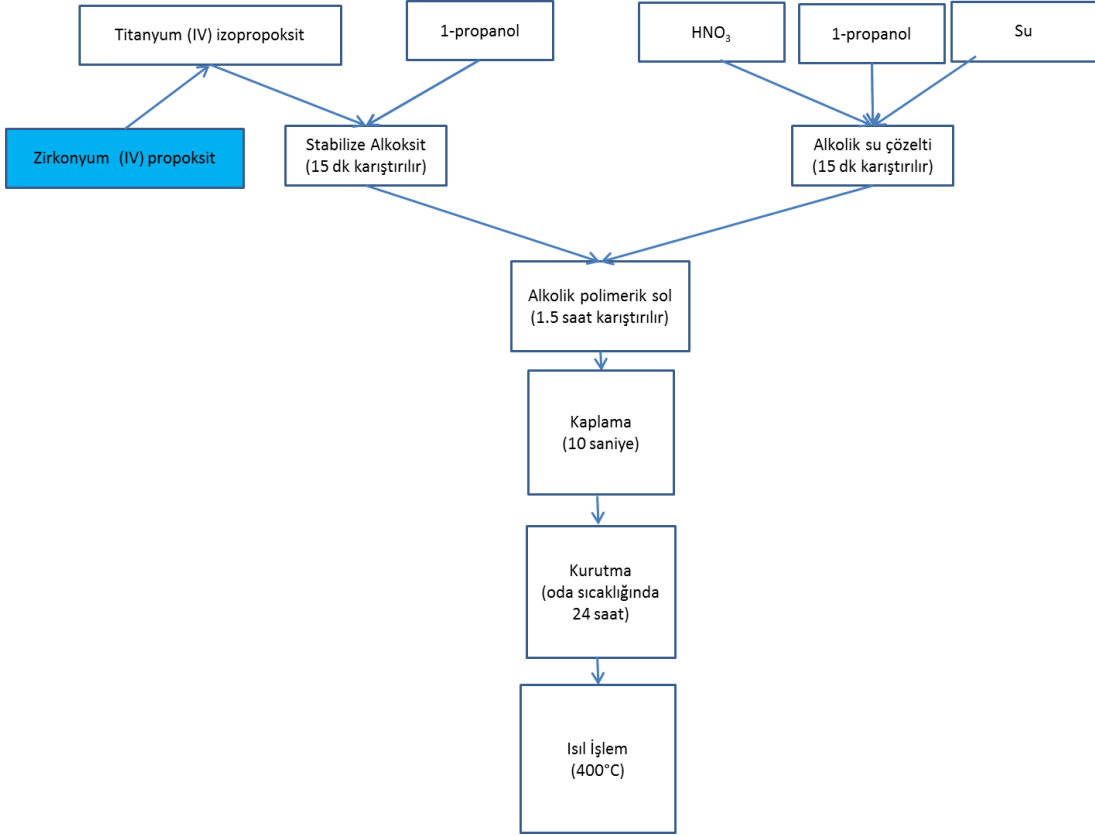
çözeltiye su içeren çözelti ilave edilerek berrak alkolik katkı/katkısız polimerik sollar hazırlanmıştır. Solların parçacık boyut dağılımları zaman içerisinde Malvern Zetasizer 3000 HAS cihazı ile belirlenmiştir.

Bu sollar ile UF2 kaplı membranlar 10 saniye kaplandıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan NF solları ile kaplanmış UF2 membranlarına yüksek sıcaklık fırınında (Carbolite CWF 1300) 400°C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma sırasında kırılma/çatlama riskini azaltmak için fırın kontrollü bir ısıtma programıyla (oda sıcaklığından 400°C'ye 1 °C/dk, ısıtma hızıyla ısıtma ve 400°C'de 1 saat bekletme) çalıştırılmıştır.

Sollar daha sonra membran yapımını mimik edecek bir şekilde ince filmler halinde geniş yüzey alanına sahip metalik tepeye dökülüp oda sıcaklığında bir gün boyunca kurutulup ince hemen hemen saydam desteksiz nanofiltrasyon membran öncülleri hazırlanmıştır. Kurutulmuş membran öncülleri daha sonra kuru pres kullanılarak 140 MPA basınçta 5 mm çapında ve 4 mm kalınlığında peletler halinde şekillendirilmiştir. Hazırlanan peletlerin ısı büzülme/dilatometrik davranışları Linseis L76150B-1600 marka dilatometre ile incelenmiştir. Deneyler ağırlıklı olarak 850°C'ye kadar 2°C/dakika ısıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu maksimum deney sıcaklığı nanofiltrasyon membranlarının ısı işlemlerini gerçekleştirdiğimiz 400-600°C'nin yeterli düzeyde üstünde olup ısıtma hızı da kullanılan membran ısıtma hızlarına (1-2°C/dakika) benzer seçilmiştir. Dilatometrik davranışları belirlenen NF membran öncülleri ayrıca 200-500 °C aralığında fırında ısıtma işlemine tabi tutulup faz yapıları XRD ile belirlenmiştir. Dilatometre ve XRD verileri katkıların NF seçici katmanlarının büzülmesi/evrimine etkilerini belirlemek için kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Neodmiyum katkılı polimerik solların hazırlanma ve dilatometrik karakterizasyon süreçleri.



Şekil 3.9. Zirkonya katkılı Titanya NF katmanı hazırlanma süreçleri.

3.2.7 Filtrasyon Deneyleri

Filtrasyon deneyleri Şekil 3.10'da gösterilen çapraz akışlı filtrasyon düzeneğinde yürütülmüştür. Düzenek besleme tankı, membran modülü, pompa, akış ölçer, basınç ölçer ve iğne vanalardan oluşmaktadır. Akış pompa ile değiştirilip iğne vanalar ile basınç ayarlanmaktadır. Filtrasyon denemeleri 25 TMP'nin altında yapılmıştır.



Şekil 3.10. Proje kapsamında her üç üniversiteye yaptırılan filtrasyon düzeneği.

Tübüler seramik membranların ayırma sınırlarının belirlenmesi yaklaşık ağırlıkça %2 PEG çözeltileri filtrasyon sisteminde membranlardan süzölmüş ve zamanla süzöntü ve kalıntı akımlarının refraktif indeksleri ölçölerek karşılaştırılmıştır. Aşağıda verilen Fee ve Alstine bağlantısı (Fee, C.J. and J.M. Van Alstine, 2006) kullanılarak listedeki farklı molekül ağırlığına sahip PEG moleküllerinin hidrodinamik yarıçapları hesaplanmıştır.

$$R_{h,PEG} = 0.1912M_{r,PEG}^{0.559} \quad 3.1$$

3.2.7.1 Tekstil Sektörü Atıksularının Arıtılması

Atıksu arıtma çalışmalarında Sun Tekstilden farklı tarih ve akımlardan 4 farklı atıksu temin edilmiş ve buzdolabında 4°C'de saklanmıştır. Tablo 3.7'de bu suların hangi akımlardan

alındığı gösterilmiştir. Tekstil atıksularının karakterizasyonu Hach Lange Dr 3900 spectrometresi ile renk (Pt-Co), renk (admi yöntemi) , AKM, TOK, Hach Lange HQ40d multimeter ile pH ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 3.7. Atıksuların alındığı akım ve tarihleri.

Atıksu No	Alındığı Akım	Tarih
1	Biyolojik arıtma öncesi	Temmuz 2015
2	Biyolojik arıtma sonrası	Kasım 2015
3	Biyolojik arıtma öncesi	Kasım 2015
4	Biyolojik arıtma sonrası	Kasım 2016
5	Biyolojik arıtma sonrası	Şubat 2017

Atıksu-1 büyük partiküllerin uzaklaştırılması için önce buhner hunisinden süzölmüştür. Atıksu-2, 3 ve 4 aynı amaçla önce alümina tübüler desteklerimizle süzölmüştür. Askıda katı maddeleri düşürülen bu atıksular daha sonra MF, UF1, UF2 ve NF membranlarından süzölmüştür. Destek, MF, UF1, UF2 ve NF membranların temiz su akıları farklı basınçlarda ölçölmüştür.

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ile çöktürmenin fitrasyon ve membran performansına etkileri Atıksu-5 ile incelenmiştir. Çöktürmesiz atıksu sırasıyla UF1 (disperal), UF1 (P2), UF2 (TTB), NF (tek kat), NF (çift kat), NF (üç kat), NF (dört kat), membranlarından süzölmüştür. 3 farklı gözenek boyutlu filtre kağıtları ile Atıksu-5 süzölerek renk ve AKM ölçümleri yapıldıktan sonra uygun gözenekli filtre kağıdı seçilmiştir. Maksimum çökme ve renk giderimi ve optimum $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ miktarı tayini için 30 ile 550 mg $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O/100$ ml atıksu aralığında çöktürme çalışmaları yapılmıştır. Çöktürme yapılan Atıksu-5 önce seçilen filtre kağıdından, daha sonra sırasıyla UF1 (P2) ve NF (dört kat) membranlarından süzölmüştür. Çöktürmeli ve çöktürmesiz Atıksu-5 filtrasyon süreçleri, membran performansları karşılaştırılmıştır.

Tekstil atıksuları ile akı düşmesi analizi Tablo 3.8'de verilen eşitlikler kullanılarak yapılmıştır (Capar vd. 2008). Besleme, süzöntü, retantat örnekleri zamana bağılı olarak toplanmış ve renk (Pt-Co), renk (admi yöntemi) , AKM, TOK analizleri ile karakterize edilmiştir.

Tablo 3.8. Akı düşmesi analizleri.

$\frac{J_{cwi} - J_{ww}}{J_{cwi}}$	Toplam akı düşmesi
$\frac{J_{cwf} - J_{ww}}{J_{cwf}}$	Konsantrasyon polarizasyona bağlı akı düşmesi
$\frac{J_{cwi} - J_{cwf}}{J_{cwi}}$	Toplam tıkanmaya bağlı akı düşmesi (geri dönüşümsüz+ geri dönüşebilir)
$\frac{J_{cwc} - J_{cwf}}{J_{cwc}}$	Geri dönüşebilir tıkanmaya bağlı akı düşmesi
$\frac{J_{cwi} - J_{cwc}}{J_{cwi}}$	Geri dönüşümsüz tıkanmaya bağlı akı düşmesi

J_{cwi} : İlk temiz su akısı (membranın ilk kullanımı)

J_{cwf} : tıkanmış membranın temiz su akısı

J_{cwc} : tıkanmış membranın kimyasal temizliği yapıldıktan sonraki temiz su akısı

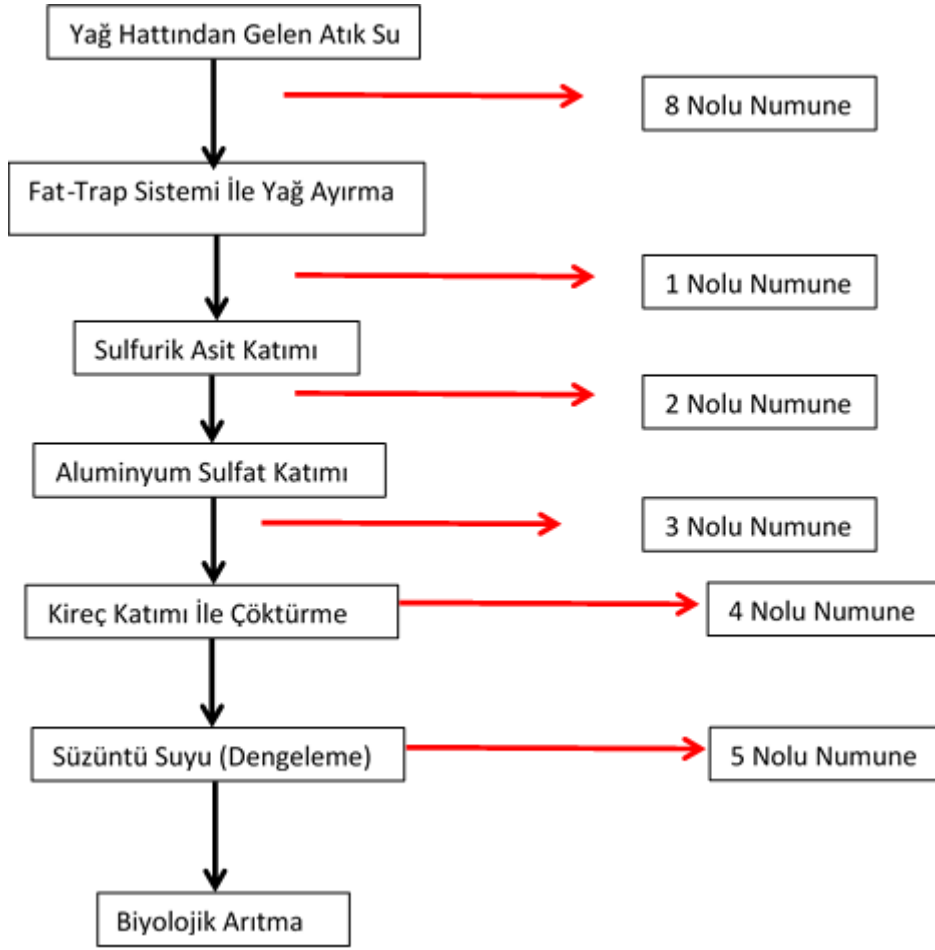
J_{ww} : atıksu akısı

Konsantre Yönetimi ve Tuz Tutma Çalışmaları

100 ppm SO_4^{2-} iyonu içeren $MgSO_4$ ve Na_2SO_4 çözeltileri ile pH değiştirilerek filtrasyon denemeleri yapılmıştır. Mg tayini 0,01 M EDTA ile titrasyon yapılarak, SO_4^{2-} tayini ise spektrofotometre ile 420 nm dalga boyunda yapılmıştır.

3.2.7.2 Gıda Sektörü Atıksularının Arıtılması

Projede hazırlanan tübüler seramik membranların Gıda Sanayi atık sularının arıtılması uygulaması projeye numune alımı konusunda destek sağlayan Sunar Grubu Sunar Mısırdan alınan atık sularla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Sunar Mısır tesislerinden bitkisel yağ, nişasta ve glikoz içeren üç ayrı atıksu numuneleri alınmış ve numunelerin kirlilik parametreleri belirlenmiştir. Bitkisel yağ içeren atıksular Şekil 3.11'de gösterilen firmanın kendi arıtma tesisinin farklı noktalarından alınmıştır.



Şekil 3.11. Yağlı atıksu numunelerinin alındığı noktalar.

Glikoz içeren atıksu glikoz rafinerisi çıkışından, nişasta içeren atıksu ise nişasta üretim sistemi çıkışından elde edilmiştir. Atıksuların resimleri Şekil 3.12.'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Gıda endüstrisi atıksularının görsel değerlendirilmesi 1. Fat Trap sistemi ile yağ ayırma sonrası, 2. Sülfürik asit katımı sonrası, 3. Aluminyum sülfat katımı sonrası, 4. Kireç katımı sonrası, 5. Süzüntü suyu dengeleme tankı, 6. Glikoz içeren atıksu, 7. Nişasta içeren atıksu.

Şekil 3.12’de görüldüğü üzere Fat-Trap sistemi ile yağ tutma işlemi öncesinde alınan numunenin (8) yağ miktarı diğer yağlı atıksuların yağ miktarına kıyasla daha çok olduğu gözlenmiştir. Kireç katımı sonrası alınan numunede (4) ise kireç varlığı sebebiyle askıda katı madde miktarı ve bulanıklığın yüksek olduğu görülmektedir. Süzüntü suyu dengeleme tankından alınan numune ise (5) biyolojik arıtma öncesi basamak olduğu için yağ, askıda katı madde miktarı ve bulanıklık açısından en düşük değerlere sahip numune olarak görülmektedir. Glikoz içeren atıksuyun (6) siyah renkli bulanık, nişastalı atıksuyun ise (7) beyaz renkli fakat bulanık bir atıksu olduğu gözlenmiştir. Alınan atıksular, kirlilik parametreleri (kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), bulanıklık ve renk) ile pH ve iletkenlik değerleri ölçülerek karakterize edilmiştir

Süzüntü Suyu Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması

Mikrofiltrasyon Denemeleri

Gıda endüstrisi atıksularının seramik membranlarla arıtılması denemeleri için öncelikle en düşük kirlilik değerlerine sahip süzüntü suyu numunesi seçilmiş, ön

denemeler bu süzüntü suyuyla yapılmıştır. Filtrasyon işlemi mikrofiltrasyon (MF) membranı ile gerçekleştirilmiştir. Atıksuyun filtrasyon işlemi öncesi MF membranının su geçirgenlik akısının çapraz membran basıncı ile değişimi ölçülmüştür.

MF membranının geçirgenlik akısı filtrasyon işleminde zamana bağlı olarak ölçülmüştür. Süzüntü suyunun mikrofiltrasyon membranında filtrasyonu sonucunda kirlilik parametrelerindeki değişim zamana bağlı olarak ölçülmüştür.

Ultrafiltrasyon Denemeleri

Mikrofiltrasyon uygulaması sonucu süzüntü suyunun bulanıklık dışı kirlilik parametrelerinde görülen %6–53 arası azalma görülmesi üzerine, aynı atıksuyun arıtılmasında ultrafiltrasyon uygulanmıştır. Öncelikle kullanılan ultrafiltrasyon (UF) membranının su geçirgenlik akıları ölçülmüştür. UF membranının membran çapraz basıncına karşı su geçirgenlik akıları ölçülmüştür.

Kireç Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması

Mikrofiltrasyon Denemeleri

Kireç katımı sonrası alınan atıksu numunesi çok yüksek miktarlarda katı madde içermektedir. Bu numunenin 24 saat beklemesi sonucu katı maddeler çökmektedir. Mikrofiltrasyon öncesi bu numuneye bez ile filtreleme işlemi uygulanmıştır (Şekil 3.13). Bez ile süzme işlemi sonunda numune mikrofiltrasyon işlemine tabi tutulmaya çalışılmış ve fakat bu denemede başarılı olamamıştır.

FAT-TRAP Sistemi İle Yağ Ayırma İşlemi Öncesi Yağlı Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması

“FAT-TRAP” sistemiyle atık sudan yağın ayrılması öncesi alınan yağlı atık su örneklerinin öncelikle askıda katı madde, renk, bulanıklık, kimyasal oksijen ihtiyacı, iletkenlik ve pH değerleri belirlenmiştir. Söz konusu numune herhangi bir işleme tabi tutulmadan direk mikro filtrasyon işlemine alınmış ve fakat sistemdeki pompada tıkanmaya sebep olmuştur. Yaşanan sorunlar nedeniyle filtrasyon çalışmalarında tüm atıksu numuneleri kaba filtreden geçirilmiştir.

Projede seramik membranlarla arıtım uygulaması için “FAT TRAP” öncesi atıksu numunesinden iki ayrı kez 30 litrelik numuneler alınmış ve çalışma bu numunelerle gerçekleştirilmiştir. “FAT-TRAP” öncesi yağlı atık suyun fiziksel ve kimyasal yapısı firmanın üretim kapasitesi ve koşulları ile değişkenlik gösterdiği için alınan her numunenin kirlilik parametre analizleri yapılmıştır. Ayrıca uygulanan ön kaba filtreleme işleminin

numunelerin kirlilik göstergeleri üzerine etkisi askıda katı madde, renk, bulanıklık, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), iletkenlik ve pH değerlerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir.

Mikrofiltrasyon Denemeleri

Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ ayırma işlemi öncesi yağlı atıksuyun seramik mikrofiltrasyon membranları ile arıtılması uygulamasında öncelikle mikrofiltrasyon membranlarının su geçirgenlik akıları ölçülmüştür.

Mikrofiltrasyon işleminde kirlilik parametrelerinden askıda katı madde, renk ve bulanıklık değerleri filtrasyon sırasında 0.5-27 saat süresinde toplanan numunelerde gerçekleştiren analizler ile belirlenmiştir.

Fat-Trap öncesi yağlı atık suyun seramik tübüler MF membranları ile arıtılmasında süzüntü suları toplanmış ve kirlilik parametrelerinin değerleri ölçülmüştür. FAT-TRAP sistemi ile yağ ayırma işlemi öncesi yağlı atıksuyun içeriği firmanın yağ işleme aktivitesiyle ilgili olduğu için farklı zamanlarda alınan numunelerde içerikler farklı olarak bulunmuştur. Bu yüzden her bir filtrasyon işleminde elde edilen süzüntü sularının kirlilik parametreleri o işlemde kullanılan başlangıç numunesinin kirlilik parametreleri ile karşılaştırılmıştır.

Destek Membranları ile Filtrasyon Denemeleri

Destek membranlarının fat-trap öncesi yağlı atıksu arıtımı denemeleri öncesi destek membranların su geçirgenlik akıları ölçülmüştür. Destek membranı ile fat-trap öncesi yağlı atıksuyun arıtılması işleminde çapraz membran basıncı 4 barda sabit tutulmuş, çapraz akış hızı 0.25, 0.35 ve 0.44 m/s değerlerinde değiştirilmiştir. Bu parametrelerde destek membranları ile gerçekleştirilen filtrasyon işlemlerinde atıksu akısının zamana göre değişimi incelenmiştir. Destek membranlarının Fat-Trap önceki atıksuyun arıtılmasındaki performansları zamana bağlı alınan numunelerdeki AKM, bulanıklık ve renk değerlerinin belirlenerek, bu parametrelerde %tutulmanın hesaplanması ile değerlendirilmiştir. Destek membranlarının filtrasyon preformansları başlangıç numunesinin ve filtrasyon sonucu elde edilen süzüntü suyu kirlilik parametrelerinin karşılaştırılması ile değerlendirilmiştir.

Sülfürik Asit Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması

Mikrofiltrasyon Denemeleri

Sülfürik asit katımı işlemi firmanın yağlı atıksu arıtım sisteminde FAT-TRAP sistemi ile yağ ayırma işlemi takip eden basamak olup, sülfürik asit katımı ile atıksu içerisinde var olabilecek yağ asitlerinin alkali tuzları parçalanarak serbest yağ asitlerine dönüştürülmektedir. Yağ asitlerinin alkali tuzlarla reaksiyonu sabunlaşma reaksiyonu

olarak bilinmektedir. Var olan sabunlaşmış yağ asitlerinin sülfürik asit katımı ile serbest yağ asitlerine dönüştürülmesi sonucu filtrasyonunda akıların yüksek olacağı ve daha az tıkanma sonucu filtrasyon süresince akıların çok fazla düşmeyeceği düşünüldüğü için sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu numunesi ile mikrofiltrasyon denemeleri yapılmıştır. Filtrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan numunelerin renk değerleri de ölçülmüştür. Tübüler seramik MF membranlarının sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu numunesinin arıtımındaki performansları başlangıç numunesi olan kaba filtreden geçirilmiş atıksuyun kirlilik parametreleriyle, mikrofiltrasyon işlemi sonunda elde edilen süzüntü sularının kirlilik parametreleri ile karşılaştırılması ile belirlenmiştir.

Destek Membranları İle Filtrasyon Denemeleri

Tübüler seramik destek membranlar kullanarak kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun arıtımı çalışmasında 0.25 ve 0.44 m/s çapraz akış hızları ve 4 ve 6 bar TMP basınçları denenmiştir. Atıksuyun destek membranlarından geçiş akıları her bir filtrasyon işleminde zamana bağlı ölçülmüştür. Tüm atıksularda gerçekleştirilen filtrasyon işlemlerinde olduğu gibi sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile filtrasyon denemelerinde de zamanla askıda katı madde ve bulanıklık değerlerindeki yüzde tutma değerleri hesaplanmıştır.

Aluminyum Sülfat Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması

Destek Membranları İle Filtrasyon Denemeleri

Aluminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu kaba filtrelerden geçirildikten sonra destek membranları ile filtrasyon denemelerinde kullanılmıştır. Bu atıksu ile destek membranları kullanılarak 0.40 m/s çapraz akış hızında 6 bar TMP'de ve 0.44 m/s çapraz akış hızında 4 ve 6 bar TMP'de filtrasyon denemeleri yapılmıştır.

Gıda endüstrisi atıksularının kaba filtrasyon işlemi öncesi ve sonrası AKM miktarları gravimetrik olarak TSE 872 "Su kalitesi - Askıdaki katı maddelerin tayini" metoduna göre, filtratların ve filtrasyon sırasında zamana karşı alınan numunelerin AKM miktarları ise spektrofotometrik olarak Merck Pharo 300 UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Tüm numunelerin ve filtratların KOİ değerleri ise Merck Spectroquant KOİ kitleri ile spektrofotometrik olarak Merck Pharo 300 UV-Vis spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bulanıklık ve renk analizleri de Merck Pharo 300 UV-Vis spektrofotometrede ölçülerek yapılmıştır. Renk analizinde tek dalga boyunda ölçüme bağlı metot kullanılmış, atıksu numunelerinin ve toplanan filtratların renkleri filtreden geçirilerek ölçülmüştür. Zamana karşı alınan numunelerin miktarları düşük atıksu geçirgenlik akıları sebebiyle az olduğu için bu numunelerde filtreleme işlemi yapılmadan ölçülmüştür.

Yağlı atıksuların yağ miktarları ise “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” da belirtilen 5520 B. Nolu “Partitasyon-Gravimetrik Metoduna” göre yapılmıştır (Clescerl vd, 1999). Çalışmada elde edilen filtrat miktarlarının maksimum 2 litre civarında olması dolayısıyla metotta 1 litre olarak belirtilen numune miktarı 150 – 250 mL civarında tutulmuştur. Atıksulardan yağ ekstraksiyonu hekzan kullanılarak ayırma balonunda gerçekleştirilmiş, hekzan uçurularak alınan numuneden ekstrakte edilen yağın ağırlığı ölçülmüş ve atıksuyun litresi başına yağ değerlerine çevrilmiştir.

3.2.7.3 Seramik Sektörü Atıksularının Arıtılması

Çalışmada membran modülleri ile Bilecik ilinde faaliyet gösteren Bien Seramik ve Porland Porselen fabrikalarının üretim prosesleri sonucu oluşan atıksuların arıtım işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bien Seramik fabrikasından alınan atıksular arıtma giriş ve masse hazırlama, Porland Porselen fabrikasına ait atıksular ise sırlama ve üretim olmak üzere, ayrı ayrı 4 atıksu hattından alınan numunelerden oluşmaktadır.

Atıksuların karakterizasyonu için numune alımları Bien Seramik ve Porland Porselen fabrikalarının her birinin tüm atıksu deşarj hatlarından (fabrika başına 2 atıksu deşarj hattından toplamda 4 atıksu deşarj hattı) ikişer hafta arayla olmak üzere 3 kez gerçekleştirilmiştir. Alınan her bir numunenin miktarı 5 L'dir.

Atıksuların karakterizasyon ölçümleri, tübüler seramik membranlar ile gerçekleştirilecek olan arıtma işlemlerinde izlenecek yolların ve kullanılacak atıksuların kirlilik derecelerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Alınan atıksu numunelerinin karakterizasyonu AKM, KOİ ve pH değerleri olmak üzere 3 parametre üzerinden gerçekleştirilmiştir. Ölçülen kirlilik parametreleri ile birlikte atıksu özelliklerinin yanı sıra, çalışmanın ilerleyen deneysel kısımlarında daha hassas ölçümler yapılabilmesi amacıyla, kullanılması gereken KOİ kitlerinin aralıkları da belirlenmiştir. Atıksuların AKM ölçümleri Bilecik 1. Organize Sanayi Bölgesi'nin Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi'ne ait laboratuvarında, Hach Lange / DR 2800 spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı tayin işlemleri Merck marka olan ve 3 farklı aralıkta ölçüm yapabilen KOİ analiz kitleri kullanılarak 2 aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. pH tayin işlemleri Mettler Toledo / S20 Seven Easy pH metre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İletkenlik tayin işlemleri Hach Lange / HQ40D iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak $\mu\text{s}/\text{cm}$ cinsinden gerçekleştirilmiştir

Membran sistemi ile gerçekleştirilen atıksu arıtma işlemleri öncesinde, sistemin tecrübe edilmesi amacıyla deneme çalışmaları yapılmış ve bu çalışmalar sırasında, atıksuların

katı madde içeriği sebebiyle sirkülasyon sistemini çok hızlı bir şekilde tıkadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle atıksuların membran sistemine sokulmadan önce bir ön filtrasyon işleminden geçirilmesinin bu sorunu önleyebileceği kanısına varılmıştır.

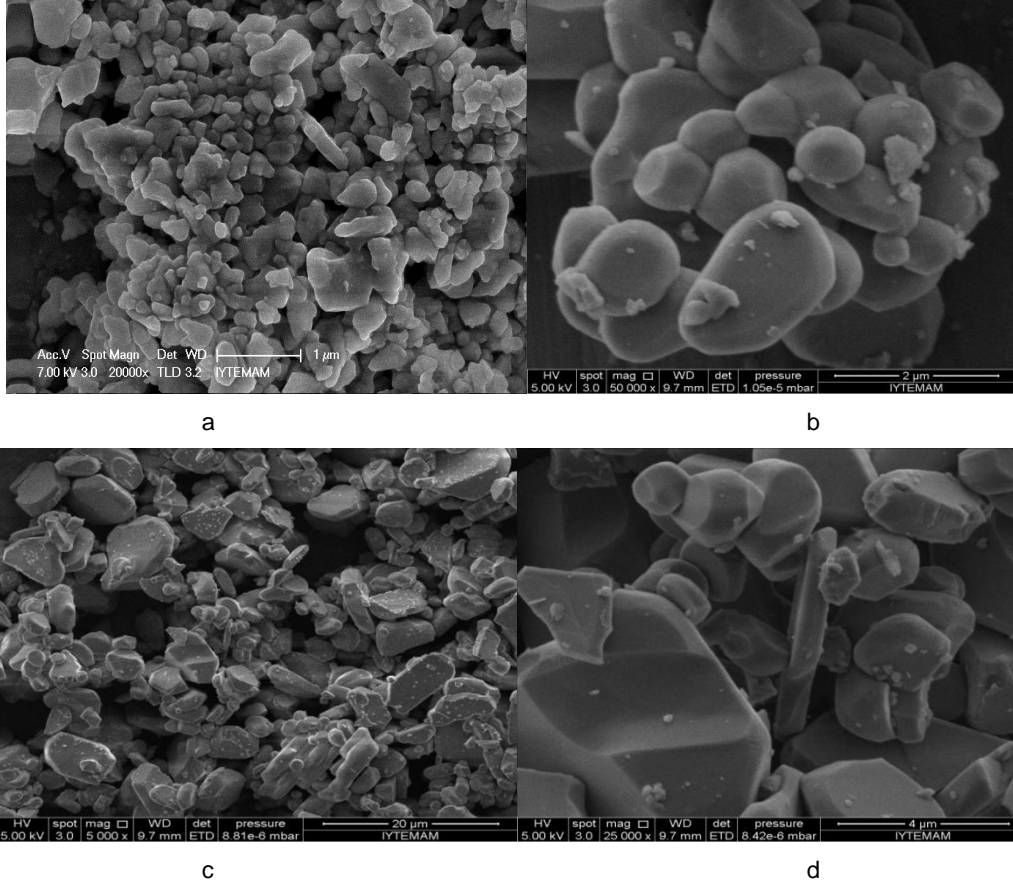
Bu bağlamda, atıksu numunelerinin tamamı, membran sistemine sokulmadan önce, KNF / N022 vakum pompası, seramik huni ve 20-25 µm aralığında gözenek boyutuna sahip kaba süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş ve katı madde içeriği azaltılmıştır.

Ön filtrasyon işleminden geçirilen atıksuların destek ve MF membran modöllerini ile arıtım işlemi, ayrı ayrı olmak üzere 3 farklı basınç değerinde (2, 4 ve 6 bar) gerçekleştirilmiştir. İşlemin ilk aşamasında membranların maksimum akı performanslarını belirlemek ve referans akı değerleri elde etmek amacıyla her bir membran modölünden saf su geçirilerek saf su akıları ölçölmüştür. İkinci aşamasında ise seramik atıksuları, ilk olarak destek membran modöllerinden geçirilmiş, daha sonra da seri bağlı olarak MF membran modöllerinden geçirilmiştir. Bu şekilde hem destek membran modöllerinin, hem de MF membran modöllerinin performanslarının daha pratik bir şekilde incelenmesi amaçlanmıştır.

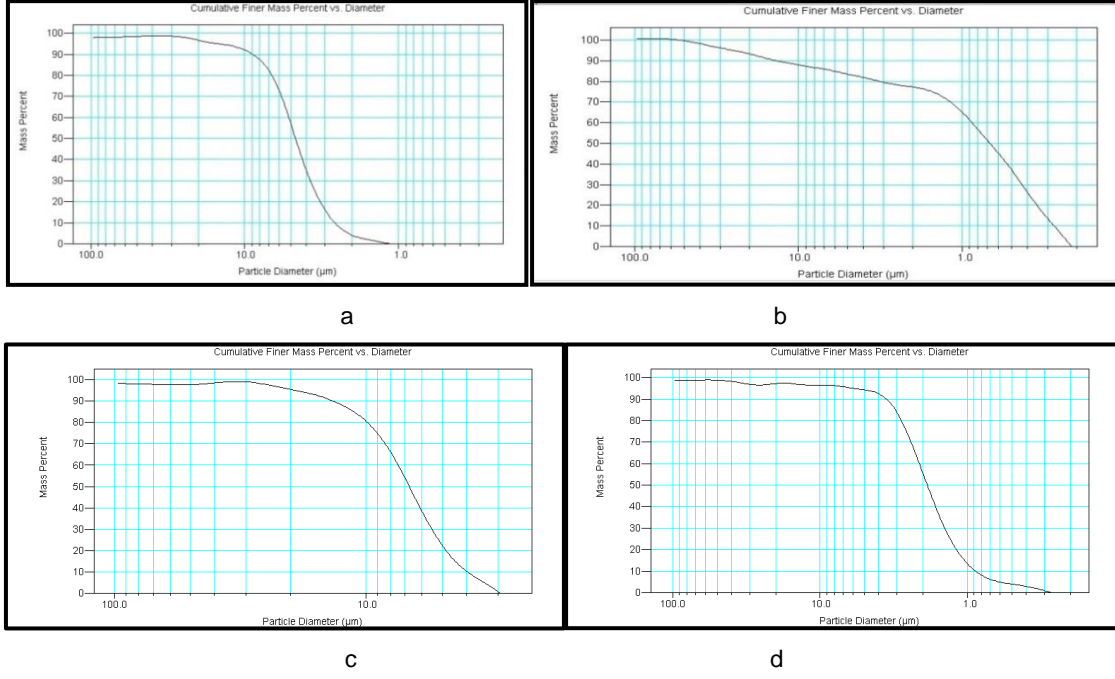
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Tozların Karakterizasyonu

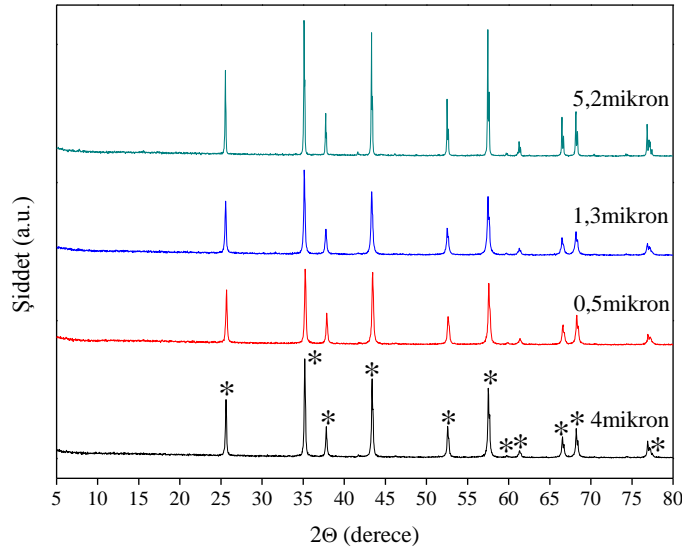
Tübüler desteklerin hazırlanmasında ana fazı oluşturan 0.5-5.2 μm boyutlarındaki α -alümina tozlarının morfolojileri Şekil 4.1'deki SEM mikrograflarında görülmektedir. Ağırlıklı olarak eşiteksenli ve keskin kenarları bulunmayan alümina parçacıklarının yapıya hakim olduğu belirlenmiştir. Tozların parçacık boyut dağılımları Şekil 4.2'de verilmiştir. Belirlenen ortalama tane boyutlarının üretici firmanın belirttiği boyutlara yakın olduğu bulunmuştur. Alümina tozlarının XRD ile yapılan faz yapısı karakterizasyonları tozların saf α -alümina fazına sahip olduklarını göstermiştir. Tozların XRD desenleri Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Alümina tozlarının SEM görüntüleri a. CT 3000 SG- 0.5 micron alümina, b. CL 3000 SG- 4 micron alümina, c. CL 4400 FG 5.2 mikron alümina, d. CL 4400 FG 5.2 mikron alümina

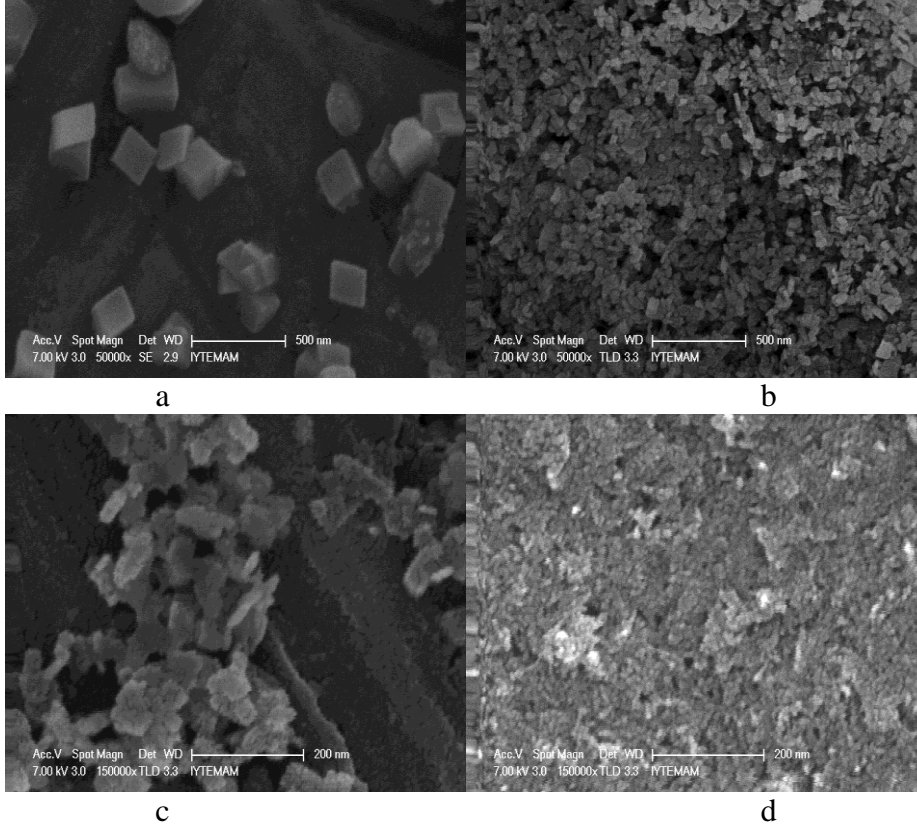


Şekil 4.2. a- 4 µm Alumina tozu, b- 0.5 µm Alumina tozu, c- 5.2 µm Alumina tozu d) 1.3 µm Alumina tozu'nun Sedigraph ile yapılan tane boyut dağılım analizleri.

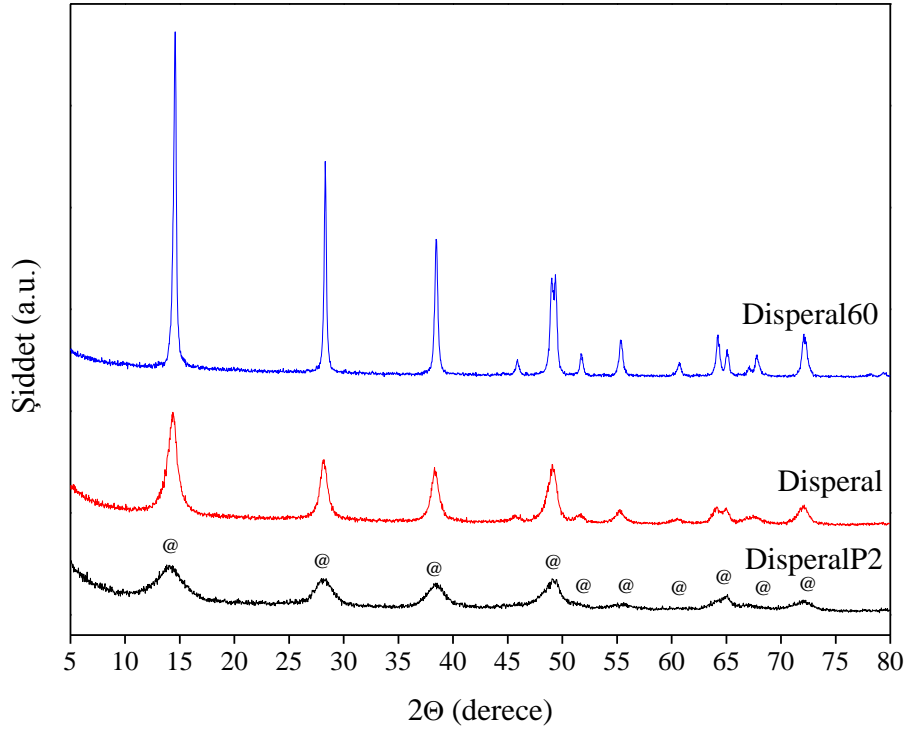


Şekil 4.3. Ticari alümina tozlarının XRD desenleri. *: α -Alümina

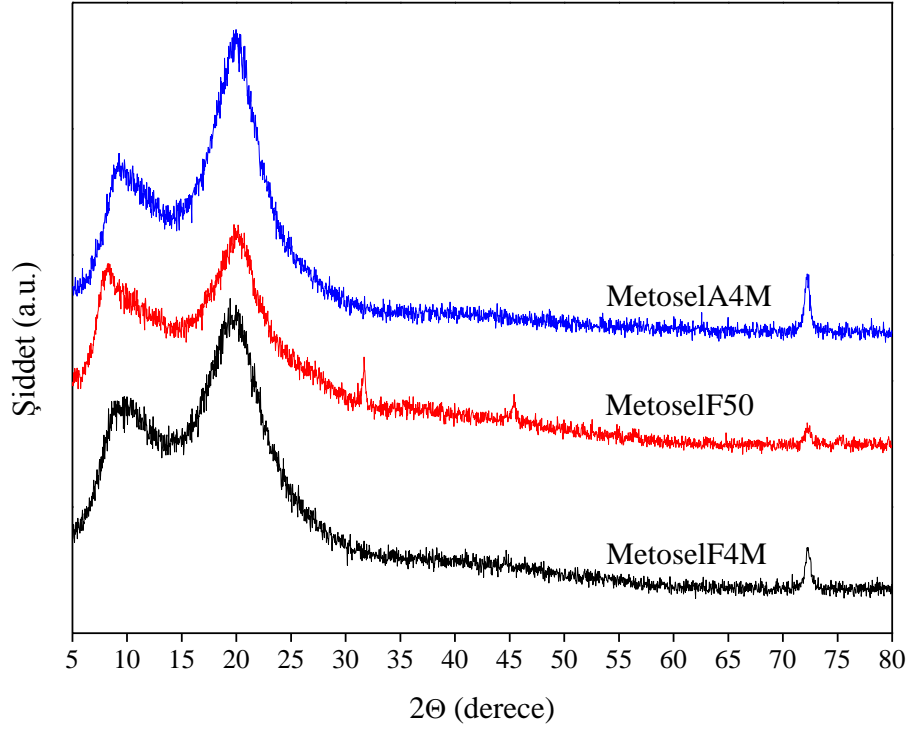
Proje kapsamında alımları yapılan böhmüt tozlarının SEM mikrografları Şekil 4.4'de verilmiştir. Tozlardaki parçacıkların nanoboyutta ve tabakamsı bir morfolojiye sahip oldukları görülmektedir. Faz yapısı karakterizasyonuna yönelik olarak elde edilen ve Şekil 4.5'de verilen XRD desenleri saf böhmüt fazına sahip olduklarını göstermektedir. Kullanılan bağlayıcı polimerlerin XRD desenleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.4 Böhmüt tozlarının SEM görüntüsü. a.Disperal, b. Disperal 10F4, c Disperal 60, d Disperal P2.

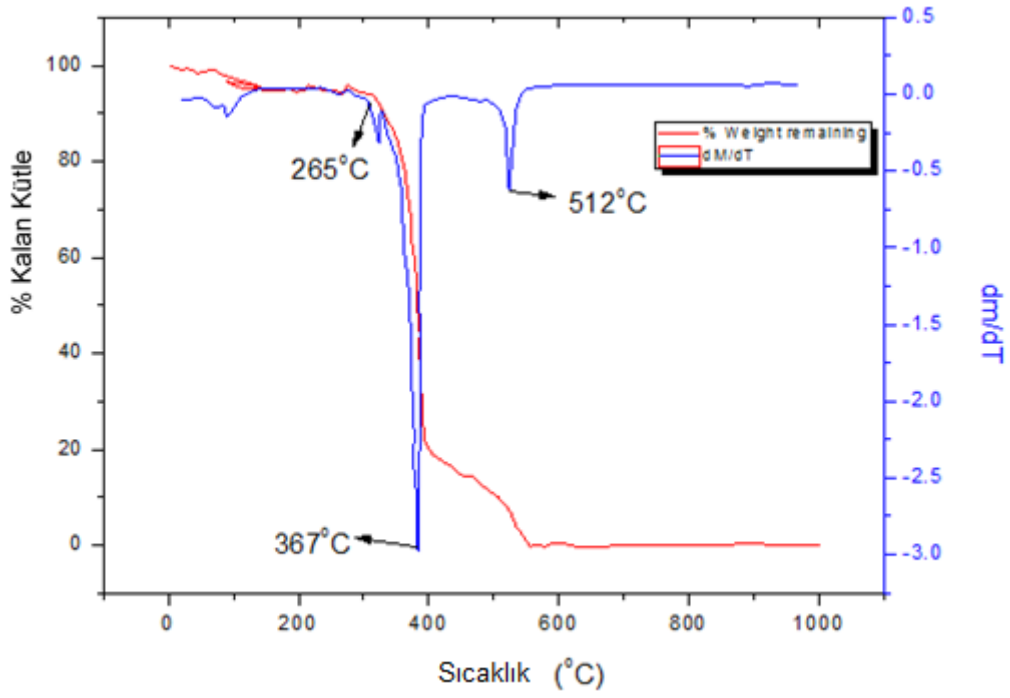


Şekil 4.5. Ticari böhmüt tozlarının XRD desenleri. @: Böhmüt

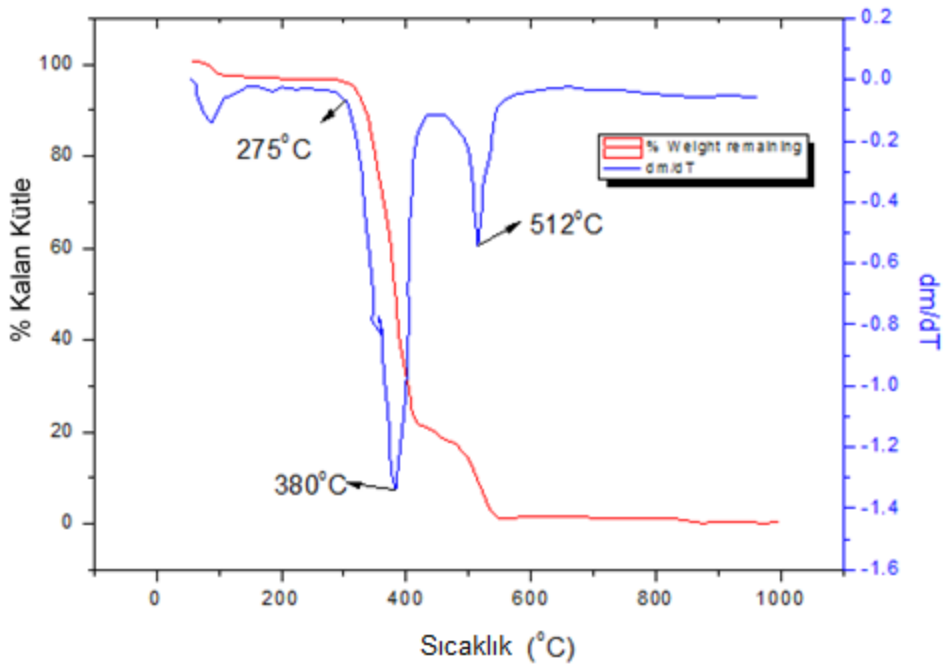


Şekil 4.6. Ticari bağlayıcı polimerlerin (Metocel) XRD desenleri.

Polimerik bağlayıcı HPMS'in (methocel F4M ve A4M) ısıl davranışları TGA analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.7). Methocel F4M'nin kütle kaybı yaklaşık 265°C'de başlamış, 367°C'de ise %80'i bozunmuştur. Methocel A4M'nin kütle kaybı ise 275°C'de başlamış 375°C'de %80 i bozunmuştur. Desteklerin ısıl işlemi esnasında çatlakların, bükülmelerin oluşmamasına yönelik ısıl işlem rejimi bağlayıcı/plastikleştiricilerin ısıl davranışlarına göre belirlenmiştir.



Şekil 4.7a methocel F4M in termogramı.



Şekil 4.7b methocel A4M in termogramı.

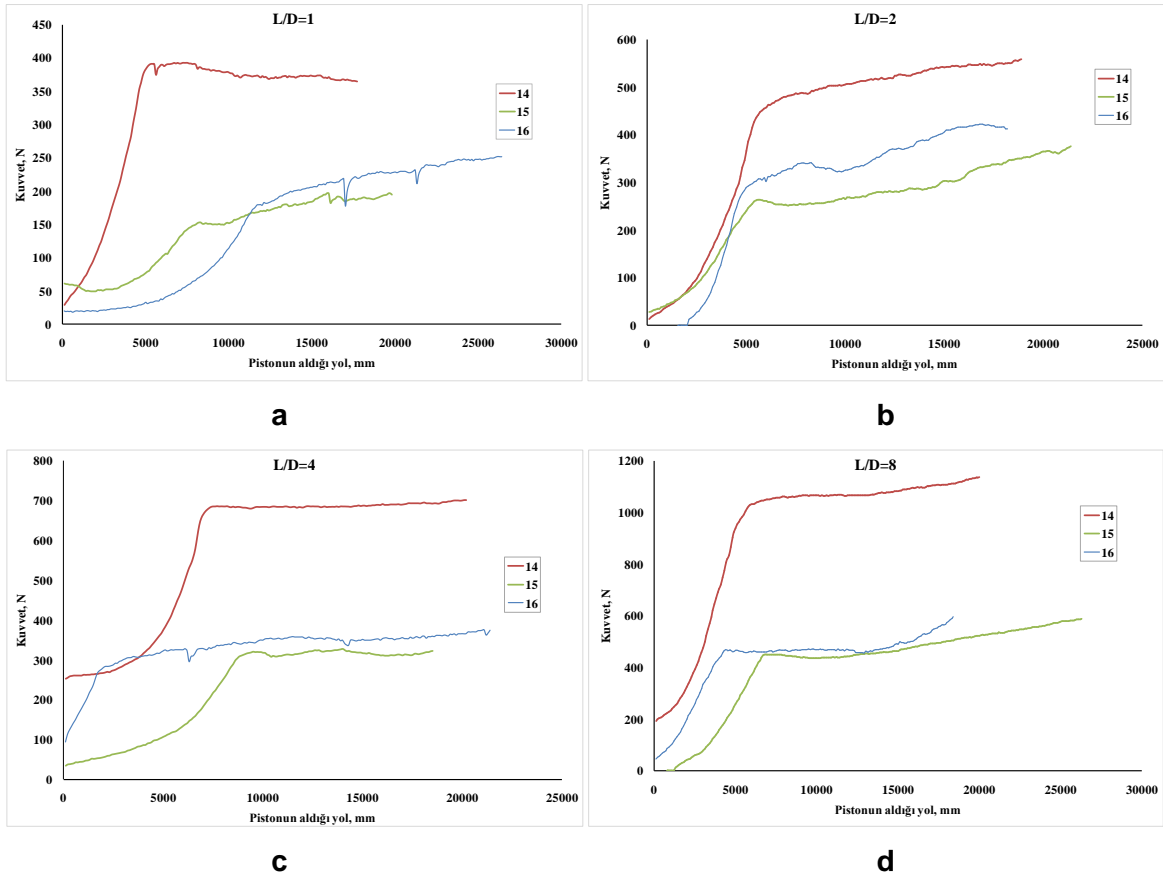
4.2 Hamurların Reolojik Karakterizasyonu

Bu çalışmada alümina bazlı hamurların reolojik karakterizasyonu, farklı kalıp uzunluğu ve çaplarına (L/D) sahip kapiler kalıplar kullanılarak farklı ekstrüzyon hızlarında ram

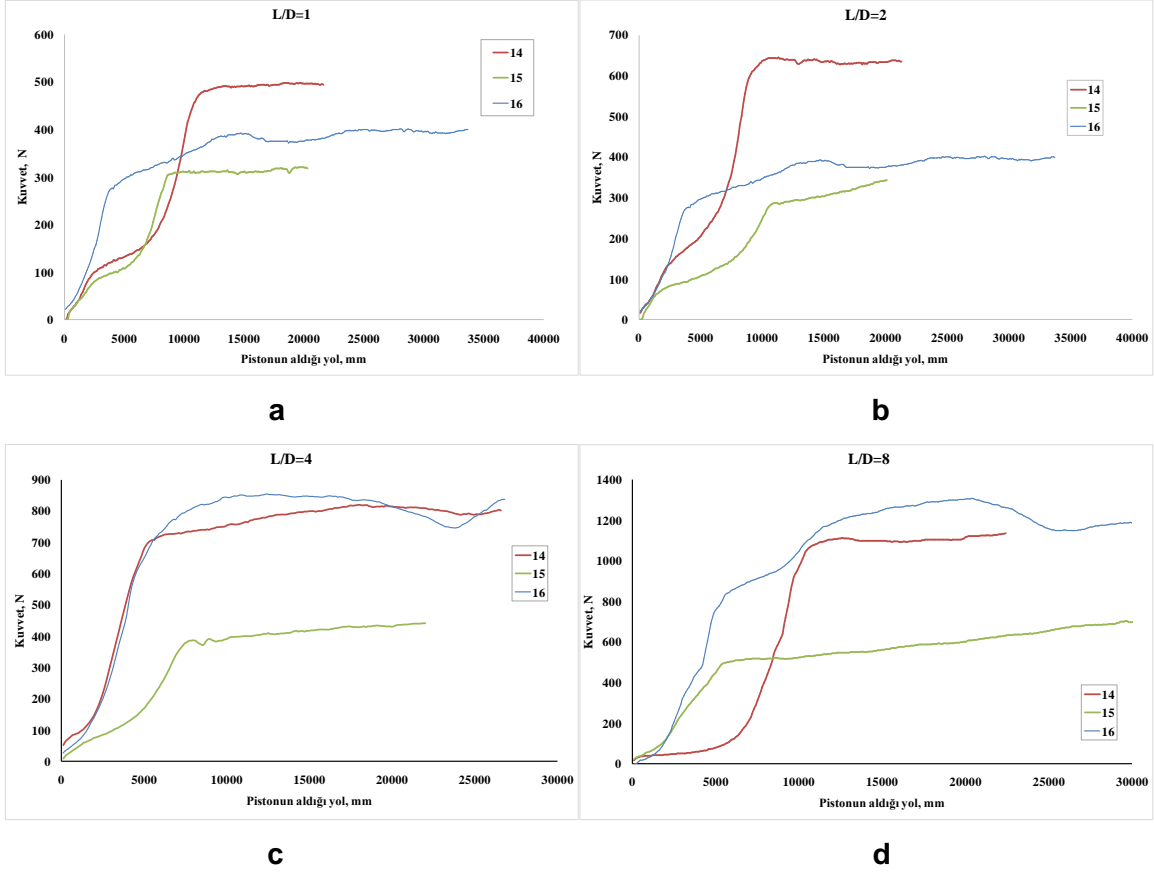
ekstrüderi ile mekanik test cihazında gerçekleştirilmiş ve veriler Benbow-Bridgwater modeli kullanılarak irdelenmiştir.

Karakterize edilen altı hamur için 2 farklı hız ve farklı L/D oranlarında elde edilen kuvvet-yol kapiler piston ekstrüzyon grafikleri Şekil 4.8 ve 4.9'da gösterilmiştir.

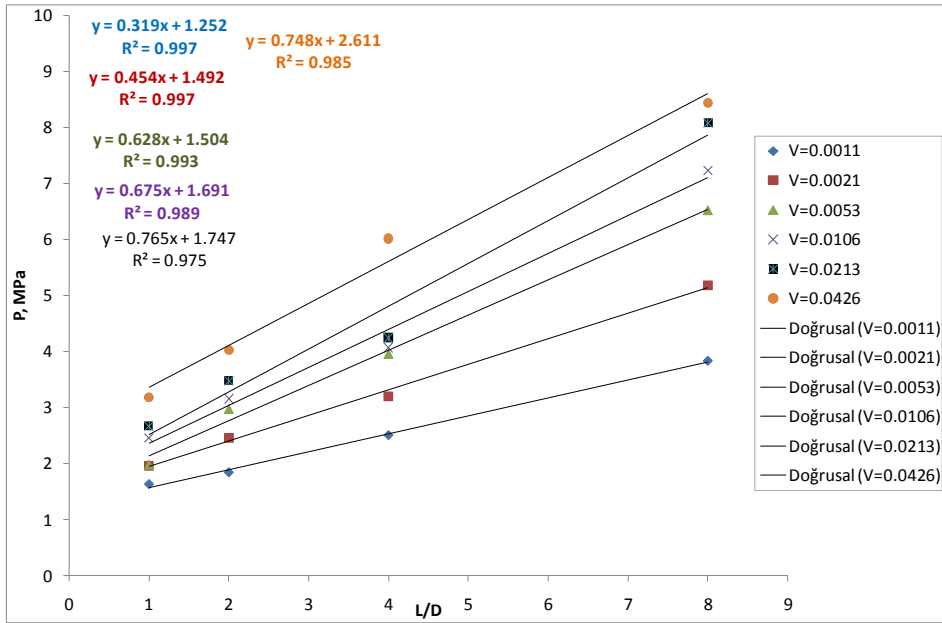
Hamur 14'ün reolojik karakterizasyonunda 6 parametrelilik model denkleminin çözümü için önce basınca karşılık L/D grafiği çizilip (Şekil 4.10) sıfıra ekstrapolasyon yapılarak P_1 basınçları bulunmuştur.



Şekil.4.8. 0,0011 m/s ekstrüdat hızında farklı L/D oranlarında örneklerin kapiler piston ekstrüzyon grafikleri; a-L/D=1, b-L/D=2, c-L/D=4, L/D=8.

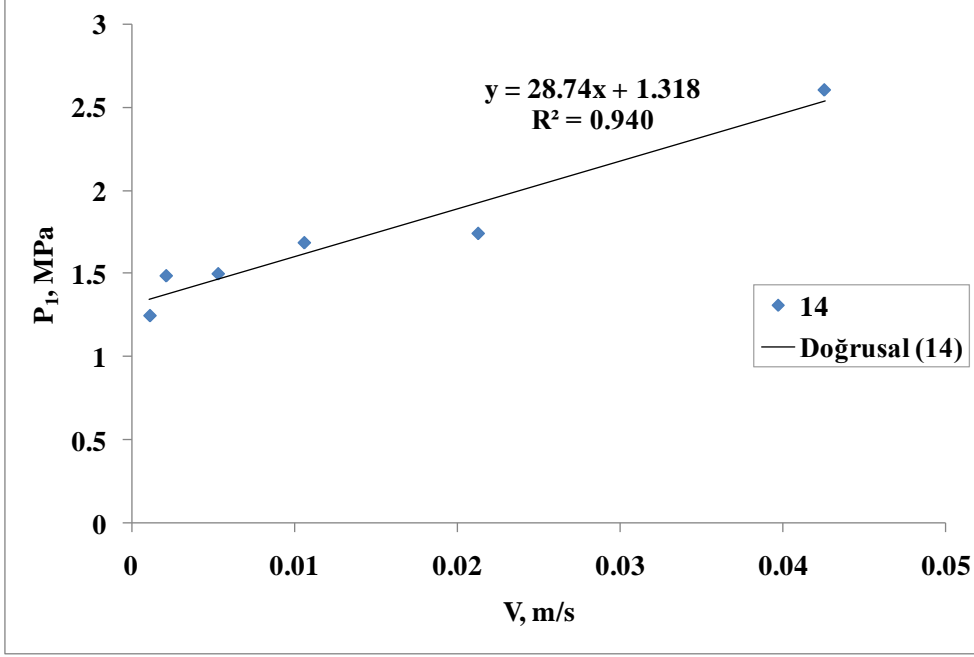


Şekil.4.9 0,0106 m/s ekstrüdat hızında farklı L/D oranlarında örneklerin kapiler piston ekstrüzyon grafikleri; a-L/D=1, b-L/D=2, c-L/D=4, L/D=8.

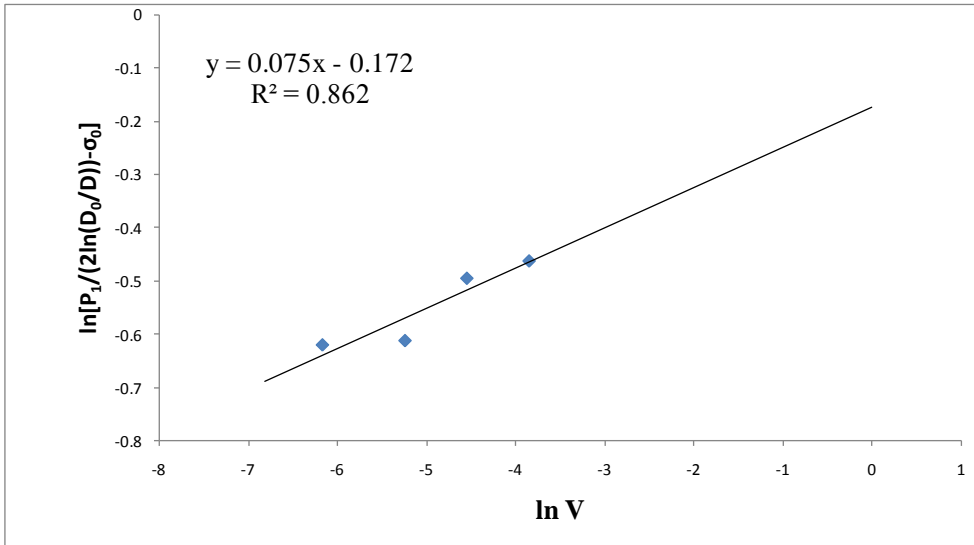


Şekil.4.10.Örnek 14 için farklı hız ve L/D oranlarında yapılan kapiler ekstrüzyon test sonuçlarından elde edilen basınca karşılık hız grafikleri.

Şekil 4.11’de verilen P_1 basınçlarına karşılık ekstrüdat hızı (V) grafiklerinin kesişimlerinden σ_0 bulunur. Burada Kesişim= $2\sigma_0 \ln(D_0/D)$ ’e eşittir. Şekil 4.12’de verilen $\ln[P_1/2\ln(D_0/D)]$ - σ_0 ’ye karşılık $\ln V$ grafiğinin eğimi m ’yi kesişimi ise $\ln \alpha_1$ ’i vermektedir.



Şekil 4.11.Örnek 14 için P_1 basınçlarına karşılık ekstrüdat hızı (V) grafikleri.



Şekil. 4.12 Örnek 14 için $\ln[P_1/2\ln(D_0/D)] - \sigma_0$ ‘ye karşılık $\ln V$ grafiği.

Denklem (1) de P_1 yerine konularak P_2 basınçları elde edilmiştir. Şekil 4.13'de gösterilen P_2 'ye karşılık L/D grafiğinde en düşük hız değerinin eğiminden τ_0 parametresi bulunmuştur.

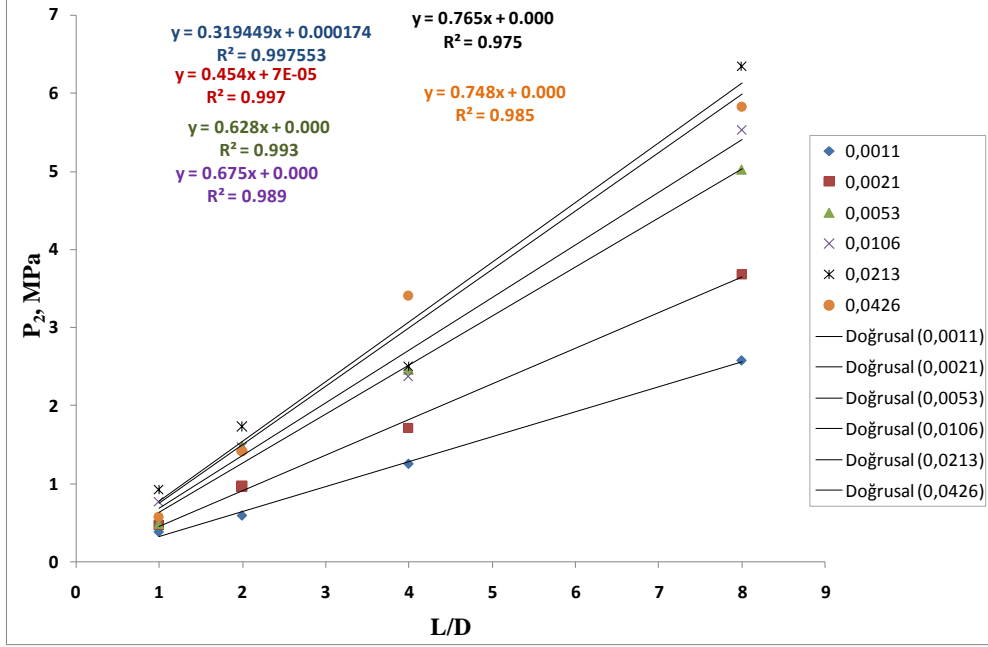
Aynı yaklaşımla Şekil 4.14'de verilen $\ln[P_2/4L/D]-\tau_0$ karşılık $\ln V$ grafiğinin eğiminden n parametresi, kesişiminden ise β_1 parametresi elde edilmiştir.

Tablo 4.1'de elde edilen 6 parametre denklem (2) de yerine koyularak P_1 , P_2 ve P tekrar hesaplanmıştır. m ve n 'nin 1 olduğu 4 parametrelilik denklem (3) 'ün çözümü de aynı şekilde yapılmıştır ve sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. Bazı araştırmacılar, boyutsal etkileri yansıttıkları için ekstrüzyon sonuçlarını yalnızca α ve β parametrelerini kullanarak (4 parametrelilik model) açıklamanın yeterli olduğunu ileri sürmektedirler. Şekiller 4.15-4.17'de üç hamur için deneysel, 6 parametrelilik ve 4 parametrelilik modellerin karşılaştırılması verilmiştir. Bu çalışma da 6 parametrelilik modelin deneysel çalışmaya daha uygun olduğu görülmektedir. Nath Das vd. (2002) göre, 0.2 ile 0.6 aralığındaki m değerleri çoğunlukla yalancı-plastik (pseudo-plastik) davranışına karşılık gelir; ancak bal peteği yapısı gibi karışık profildeki ekstrüzyon hamurları için 0.4'ün altındaki değerler önerilmektedir.

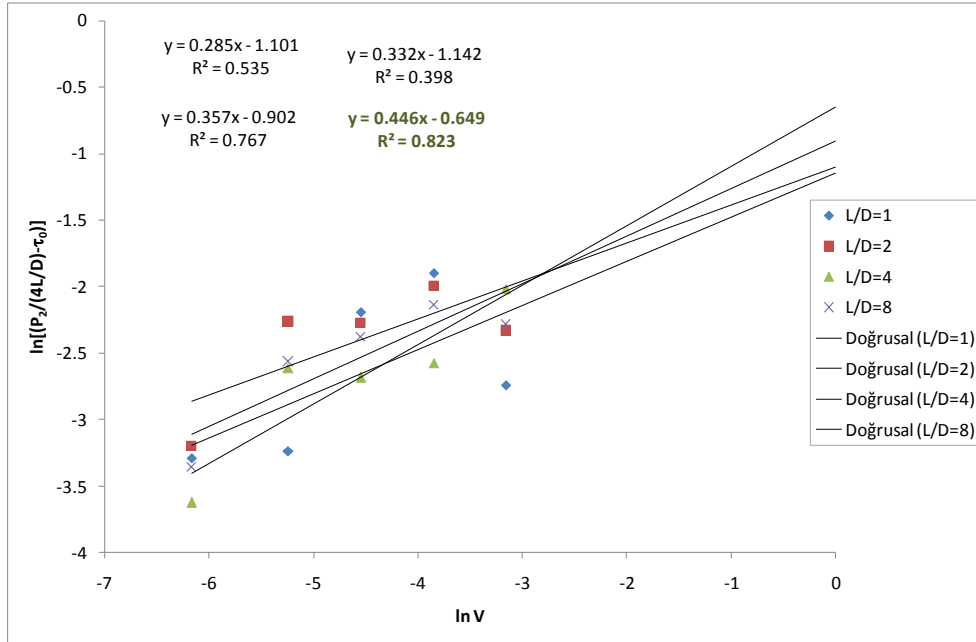
m değerleri 0,07 ile 0,39 arasında değişmiş olup örnek 16 ve 20 yalancı-plastik (pseudo-plastic) davranışını göstermektedir. Yiğın akma geriliminin hız faktörü α_1 bağlayıcı methocel F4M (14 numaralı hamur) yerine methocel A4M (15 numaralı hamur) kullanıldığı durumda artmış, inorganik bağlayıcı böhmit miktarı artırıldığı (16 numaralı hamur) durumda azaldığı görülmüştür. Kalıp bölgesi hız faktörü β_1 0,07 ile 0,57 arasında değişmiştir. Duvar akma gerilimi τ_0 'ın yiğın akma gerilimi σ_0 'dan 1/10 kat az olduğu görülmüştür. Tablo 4.2'de görüldüğü üzere σ_0 , yiğın akma gerilimi polimer bağlayıcı methocel F4M (14 numaralı hamur) yerine methocel A4M (15 numaralı hamur) kullanıldığı durumda, inorganik bağlayıcı böhmit miktarı artırıldığı (16 numaralı hamur) durumda ve su miktarı artırıldığında (14 ve 19 numaralı hamurlar karşılaştırıldığında) azalmış, gliserin miktarı artırıldığında (20 numaralı hamur) ise artmıştır. Seramik taneciklerin organik bağlayıcı olarak A4M kullanıldığında (15 numaralı hamur) ve daha fazla su miktarında daha iyi dağıldığı söylenebilir. Piston ekstrüderde bu hamurlar kullanıldığında da 19 numaralı hamurda en düşük ekstrüzyon basıncı gözlenmiştir.

Kalıp duvarındaki akma gerilimleri Tablo 2'de verilen altı parametrelilik modele ait τ_0 , β ve n değerlerinin denklem 7'de kullanılmasıyla bulunmuş, akma hızına karşılık kalıp duvarı akma gerilmesinin değişimi Şekil 3'te verilmiştir. Akma hızı arttıkça akma gerilmesi artmıştır. Polimerik katkı A4M (15 nolu hamur) ile inorganik katkı böhmit (16 nolu hamur) akma geriliminde benzer davranış göstermiştir. En yüksek akma gerilimi 20 no'lu hamurda gözlenmiştir. Gliserin miktarının artması akma gerilimini arttırmıştır.

Denklem 5 ve denklem 6 kullanılarak viskozite değerleri hesaplanmış Tablo 4'te ve Şekil 4'te sonuçlar verilmiştir. Saptanan destek gözenekleri ve mekanik dayanımları Tablo 5'te verilmiştir.



Şekil.4.13. Örnek 14 için P_2 'ye karşılık L/D grafiği.



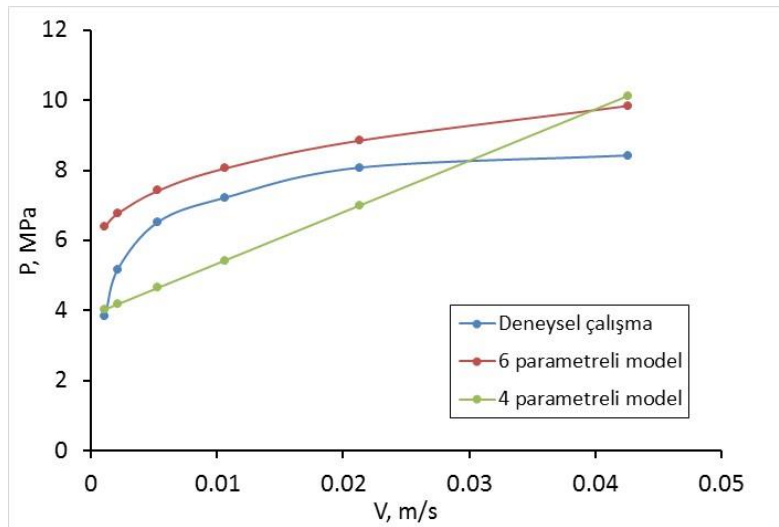
Şekil. 4.14. Örnek 14 için $\ln[P_2/(4L/D)] - \tau_0$ karşılık $\ln V$ grafiği.

Tablo 4.1. Altı parametrelı modelin sonuçları.

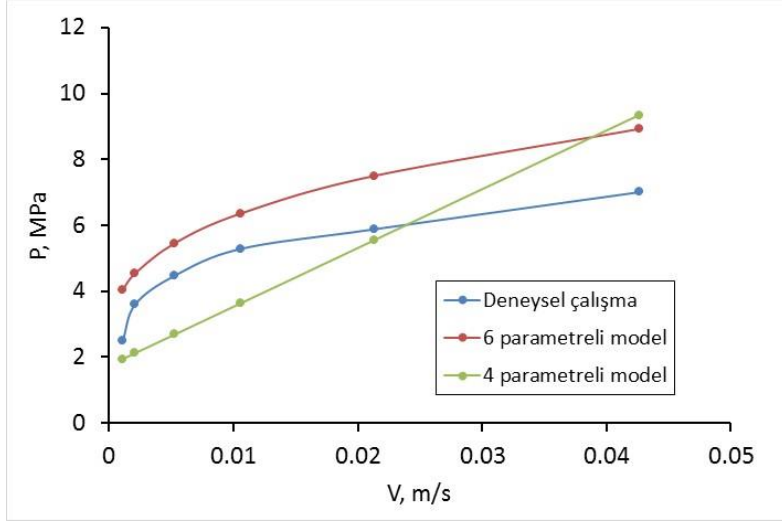
Hamur No	σ_0 (MPa)	τ_0 (MPa)	m	n	α_1 (MPa(sm ⁻¹) ⁿ)	β_1 (MPa(sm ⁻¹) ⁿ)	%NEM	Piston Ekstrüder Basıncı (bar)
14	0,47	0,08	0,07	0,35	0,84	0,39	15,33	38
15	0,23	0,04	0,31	0,25	1,99	0,10	16,80	25
16	0,33	0,05	0,10	0,16	0,72	0,08	14,72	40
18	0,55	0,07	0,10	0,41	1,18	0,36	15,73	25
19	0,33	0,03	0,17	0,35	0,74	0,57	16,70	17
20	0,56	0,10	0,39	0,57	1,89	0,56	15,10	40

Tablo 4.2.Dört parametrelı modelin sonuçları.

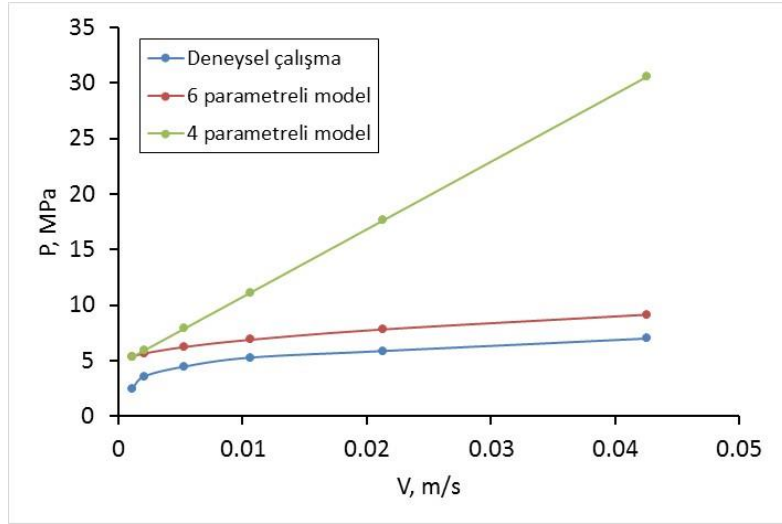
Hamur No	σ_0 (MPa)	τ_0 (MPa)	α (MPa(sm ⁻¹))	β (MPa(sm ⁻¹))
14	0,47	0,08	10,28	3,70
15	0,23	0,04	10,48	1,38
16	0,33	0,05	9,76	6,07
18	0,55	0,07	11,08	3,04
19	0,33	0,03	3,81	5,24
20	0,56	0,10	12,30	17,95



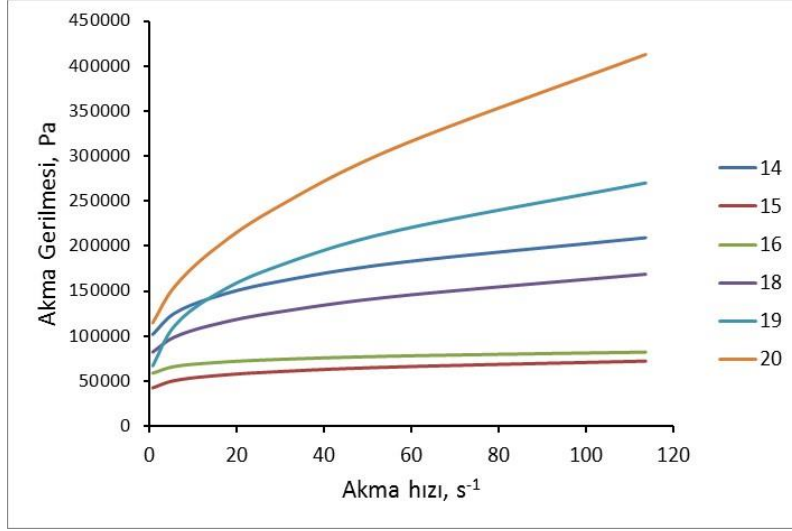
Şekil 4.15. Örnek 14 için deneysel ile altı ve dört parametrelı modellerin karşılaştırılması.



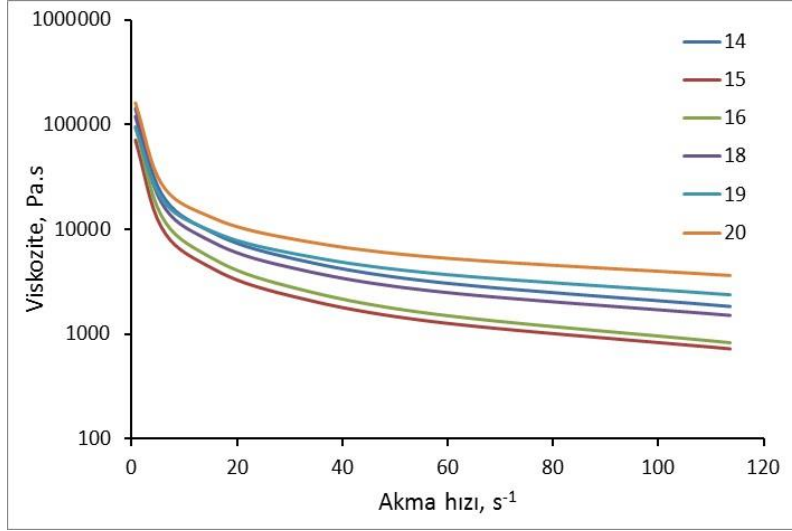
Şekil 4.16. Örnek 19 için deneysel ile altı ve dört parametrelili modellerin karşılaştırılması.



Şekil 4.17. Örnek 20 için deneysel ile altı ve dört parametrelili modellerin karşılaştırılması.



Şekil 4.18. Akma hızına karşılık kalıp duvarındaki akma gerilmesinin değişimi.



Şekil 4.19. Akma hızına karşılık viskozite değişimi.

4.3 Piston Ekstrüzyon ile Şekillendirme

Piston ekstrüzyonu ile şekillendirilen desteklerin fotoğrafı Şekil 4.20'de, ekstrüzyon basınçları Tablo 4.3 da verilmiştir.

Tablo 4.3. Hazırlanan hamurların piston ekstrüzyonu basınçları

Hamur No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Piston Ekstr. Basıncı (Bar)	50	90	45	42	41	30	20	23	25	26	33	34	38	38	25	40	29	25	17	40	28	29	30	32	37	35	25	26



Şekil 4.20. Şekillendirilmiş yaş 500 mm uzunluğundaki tübüler alümina membran destekleri.



Şekil 4.21. Isıl işlem görmüş 200 mm uzunluğundaki tübüler alümina membran destekleri.

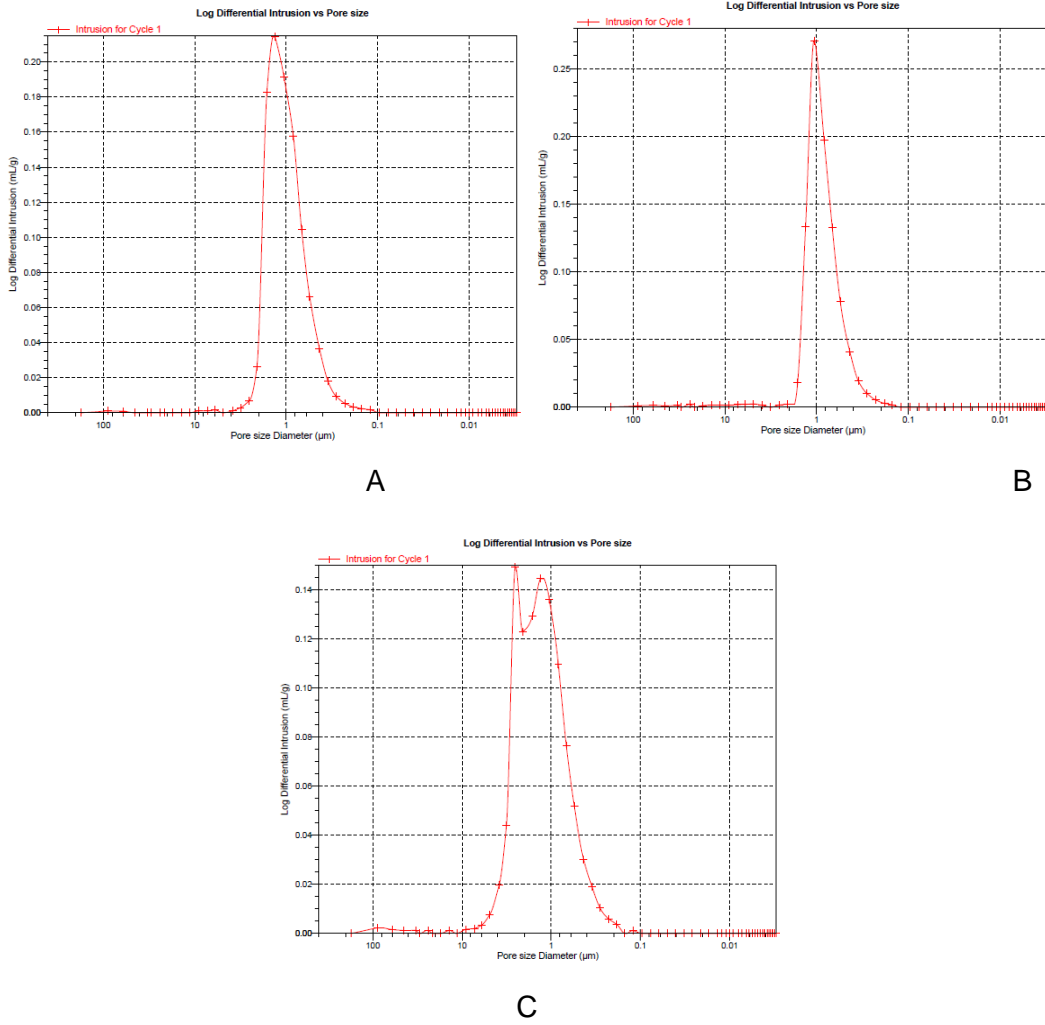
4.4 Seramik Membran Desteklerinin Karakterizasyonu

Bazı hamurların hacimsel içerikleri ile Arşimet yoğunlukları ve mekanik dayanım test sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir. Destek tüplerin poroziteleri ortalama %40-50 aralığındadır. Isıl işlem uygulandıktan sonra yapıdaki gözenek yüzdesi polimerik katkı ile artmış, böhmit katkısı ile azalmıştır. Polimerik bağlayıcı olarak A4M kullanıldığında su miktarı da arttığından gözenek yüzdesinde artış görülmüştür. Destek tüplerinin mekanik dayanımları 8-55 bar aralığındadır. Böhmit miktarı arttıkça tüplerin mekanik dayanıklılıkları da artmıştır. Destek tüplerinin mekanik dayanımları filtrasyon düzeneğinde sistem basıncı artırılarak saptanmıştır. Tüplerin kırıldığı sistem basınç düzeyi Tablo 4.4'te mekanik dayanımları olarak verilmiştir.

Tablo 4.4. Bazı örneklerin Arşimet yoğunluk ve mekanik dayanımları.

Hamur No	% Hacim					Mekanik Dayanım (bar)	
	Alümina	Su+Gliserin	Böhmit	Polimer			Porozite, %
5	46,1	45,75	1,9	6,25	F4M	49,61	25
8	51,08	44	-	4,92	F4M	45,29	30
14	51,36	42	1,87	4,77	F4M	45,55	37
15	46,17	47,73	1,68	4,42	A4M	49,02	8
16	51,18	41,73	5,06	2,03	F4M	40,18	55
17	51,35	41,8	3,38	3,47	F4M	40,68	45
18	50,7	43,08	-	6,22	F4M	45,02	28

Seçilmiş destek tüplerin Bilecik Şeyh Edebali Üniv. Merkez Lab. bulunan civa porozimetresi (Micromeritics Autopore IV 9500 V1.09) ile gözenek yapısı karakterize edilmiştir. Şekil 4.22'de görüldüğü gibi desteklerin ortalama gözenek boyutu 1-2.5 mikron aralığındadır. Gözenek boyutları 12 ve 14 numaralı örneklerde 1 mikron civarında, 15 numaralı örnekte 1 ve 2.5 mikron olarak saptanmıştır ve dar bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür. Polimerik bağlayıcı çeşidi gözenek boyutunu değiştirmiştir. Civa porozimetresi sonuçları Arşimet tekniği ile hesaplanan poroziteleri ile uyumludur.

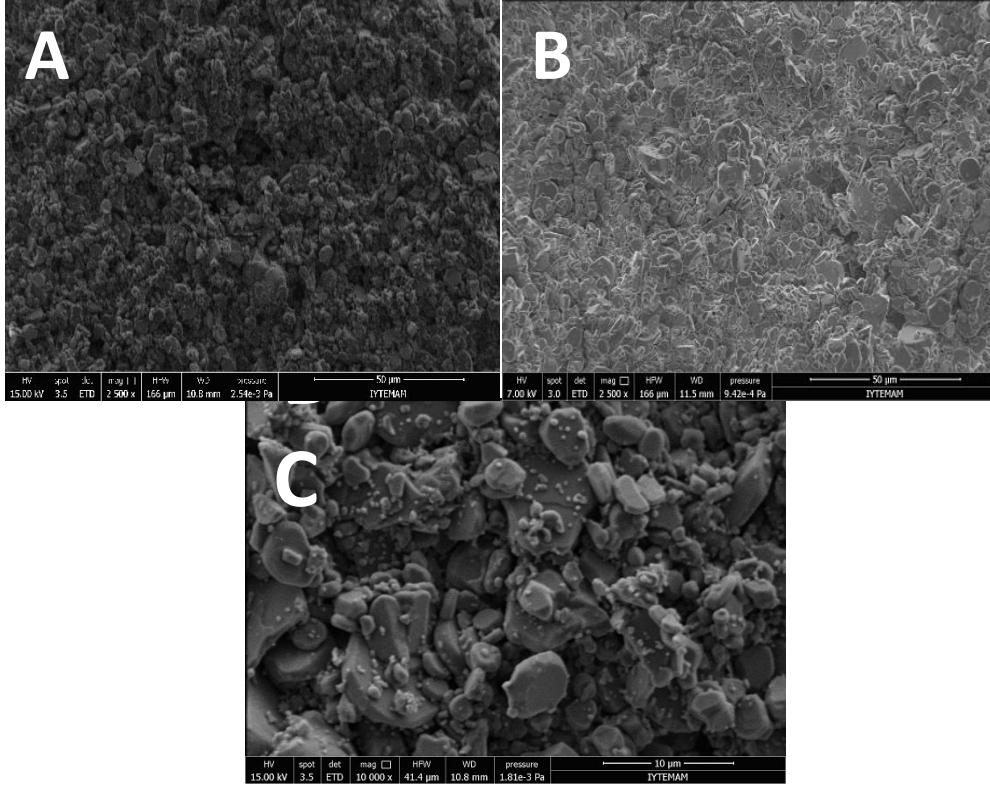


Şekil 4.22. Civa porozimetresi ile ölçülen gözenek boyutu dağılımı; **A-12**, **B-14**, **C-15** no'lu örnekler.

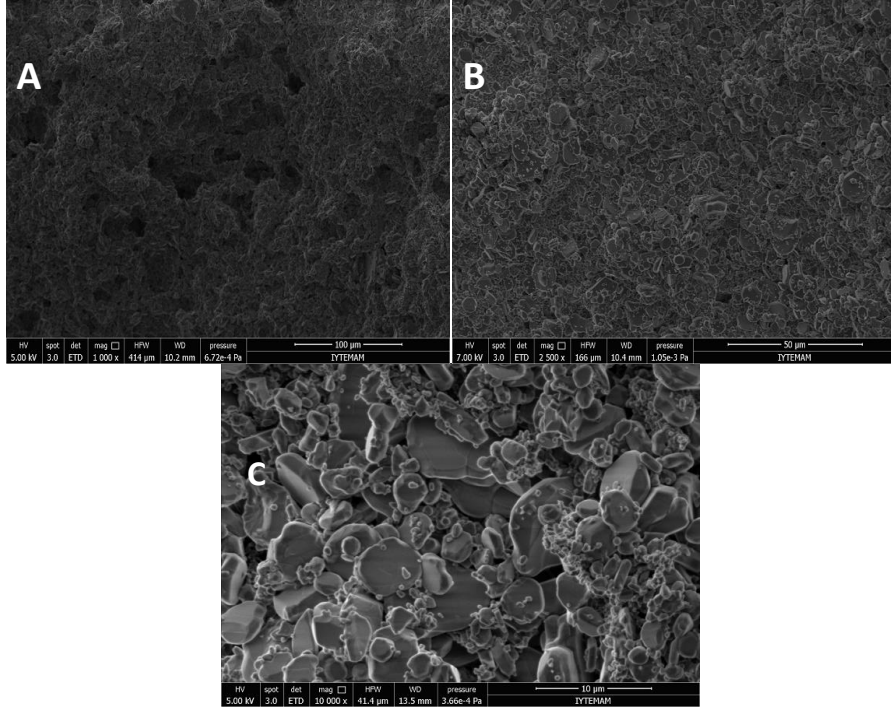
Isıl işlem görmüş desteklerin Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntülerinden bazıları Şekil 4.23- Şekil 4.28'de verilmiştir. İç üst yüzeyler ve kırılma arayüzeylerinden alınan görüntüler mikroyapının kullanılan tozların boyutlarının mikron boyutlarında taneciklerden oluştuğunu göstermektedir. Yapılardaki 0.5 μm'den ufak taneciklerin önemli bir kısmının ısı işlem sonrası α-alüminaya dönüşen böhmit bağlayıcıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle kırık arayüzey mikroyapılarındaki 10-20 μm boyutlarındaki göreceli olarak büyük gözeneklerin hamurların hazırlanması ve ekstrüzyonu esnasında organik bağlayıcı polimerin kısmi çözünmesi kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. Gözenek oluşturucu görevi de gören bu olgunun akıların artmasına katkısı olumlu olacaktır.

Kalıp duvarlarına yakın bölgedeki kaymanın ekstrüzyon sırasında tüp iç üst yüzeylerinde büyük gözeneklerin oluşumunu engellediği ve toz taneciklerinin daha iyi paketlenmesini sağladığı mikroyapıların SEM fotoğraflarından anlaşılmaktadır. İç üst yüzeylerin ağırlıklı olarak önemli kırıkları içermediği de saptanmıştır. Elde edilen bu

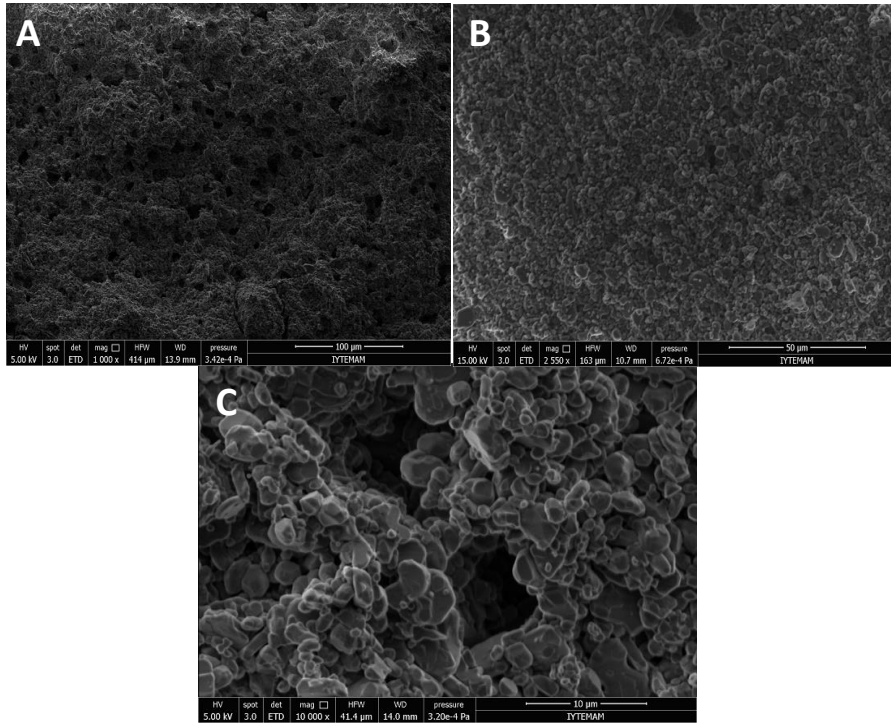
görüntüler aynı zamanda yapıya eklenen böhmit inorganik bağlayıcının büyük gözeneklerin oluşumunu engelleyip miktarını azalttığını göstermektedir. Hamurlara A4M polimerik bağlayıcının eklenmesinin gözenek sayısını artırdığı da Şekil 4.25’de verildiği gibi saptanmıştır. Bu olgu mekanik özelliklere de yansımış ve Tablo 4.4’te görüldüğü gibi çok düşük bir mekanik dayanıma yol açmıştır.



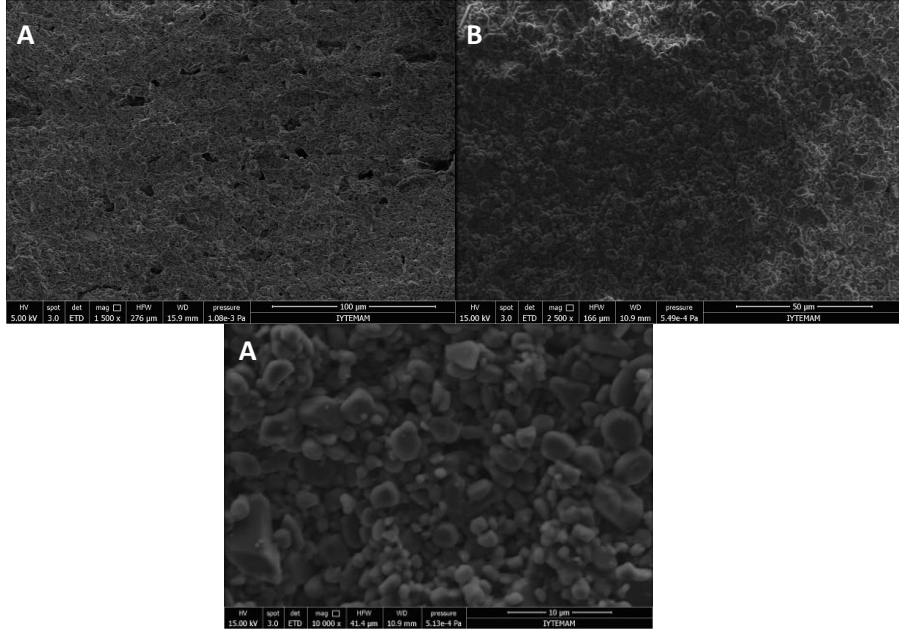
Şekil 4.23. Hamur No.5 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (2500 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.



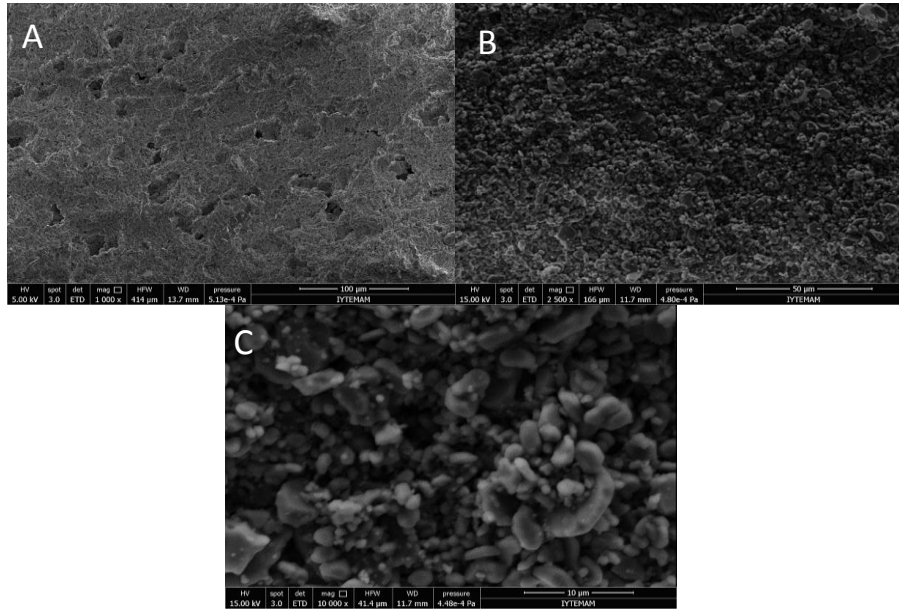
Şekil 4.24. Hamur No.8 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (1000 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.



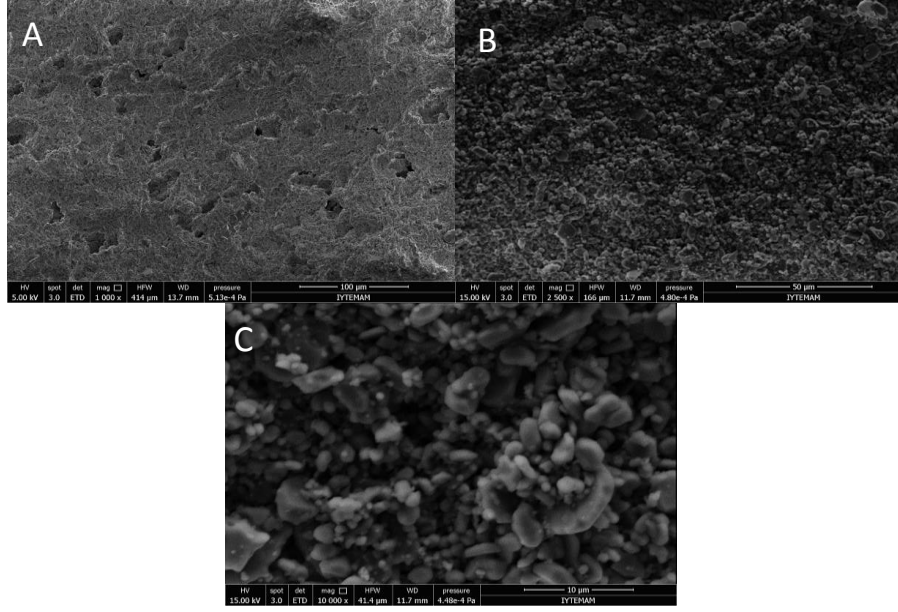
Şekil 4.25. Hamur No.15 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (2500 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.



Şekil 4.26. Hamur No.17 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (1500 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.



Şekil 4.27. Hamur No.18 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (1000 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.

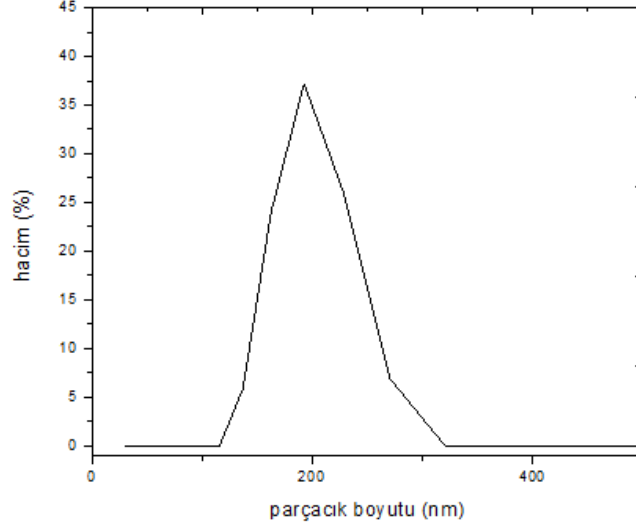


Şekil 4.28. Hamur No.18 kaynaklı desteğin SEM görüntüleri; A. Kırık Arayüzey (1000 X), B. Tüp İç üst Yüzey (2500 X), C Kırık Arayüzeyin 10,000 X'teki görüntüsü.

4.5 Seçici Katmanların Karakterizasyonu

4.5.1 MF Seçici Katmanları

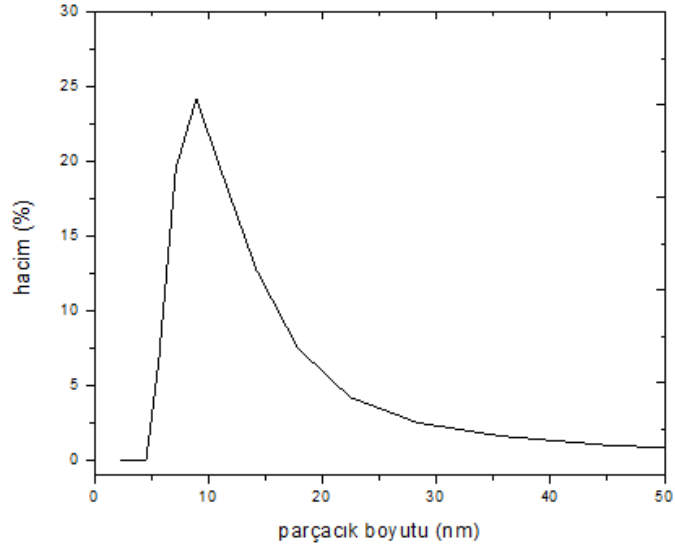
MF seçici katmanlarının oluşturulmasında/tasarımında 0.5 µm'lik α-alümina tozlarının yanısıra daha küçük boyutlu Sumitomo AKP-50 α-alümina tozu da kullanılmaya başlanmıştır. Bu toz kullanılarak oluşturulan süspansiyonun Zetasizer ile saptanan boyut dağılımı Şekil 4.29'da verilmiştir. AKP-50 süspansiyonu parçacık boyutu birinci gelişme raporunda sunulan MF süspansiyon parçacık boyutuyla karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 2.5-3 kat daha küçüktür. Karakterizasyonu yapılan bu yeni süspansiyonla tasarlanan MF seçici katmanlarının başta Gıda atıksuları/ayırma olayları olmak üzere diğer bir dizi uygulamada katmanların tasarımında çeşitlilik sağlayacağı beklenmektedir.



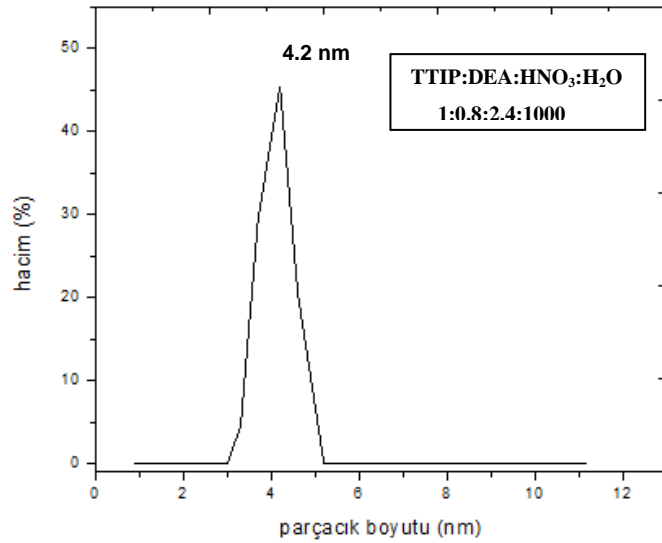
Şekil 4.29. Sumitomo AKP-50 α -alümina tozunun parçacık boyut dağılımı.

4.5.2 UF Seçici Katmanları

UF seçici katmanlarının oluşturulmasında/tasarımında 10 nm kristalit boyutlu disperal böhmit tozlarının yanısıra 4.5 nm kristalit boyutlu Disperal P2 Böhmit tozu da kullanılmaya başlanmıştır. Bu toz kullanılarak oluşturulan süspansiyonun(daha küçük boyutların eldesi için ultrasonik banyoda dağıtma) Zetasizer ile saptanan boyut dağılımı Şekil 4.30'da verilmiştir. Disperal P2 Böhmit süspansiyonu parçacık boyutu birinci gelişme raporunda sunulan UF1 süspansiyon parçacık boyutuyla karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 4.5-5 kat daha küçüktür. Karakterizasyonu yapılan bu yeni süspansiyonla tasarlanan UF seçici katmanlarının başta tekstil atıksuları/ayırma olayları olmak üzere diğer bir dizi uygulamada katmanların tasarımında çeşitlilik sağlayacağı beklenmektedir. Halihazırda titanya bazlı UF2 katmanlarının oluşturulmasında kullandığımız hidrosollerin sol boyut dağılımına (sol oranlarının değiştirilmesiyle kontrol edebildiğimiz) ait yeni bir sonuç da Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.30. Ultrasonik güçlerle dağıtılmış Disperal P2 Böhmit toz solünün parçacık boyut dağılımı.



Şekil 4.31. Titanya hidrosolünün parçacık boyut dağılımı.

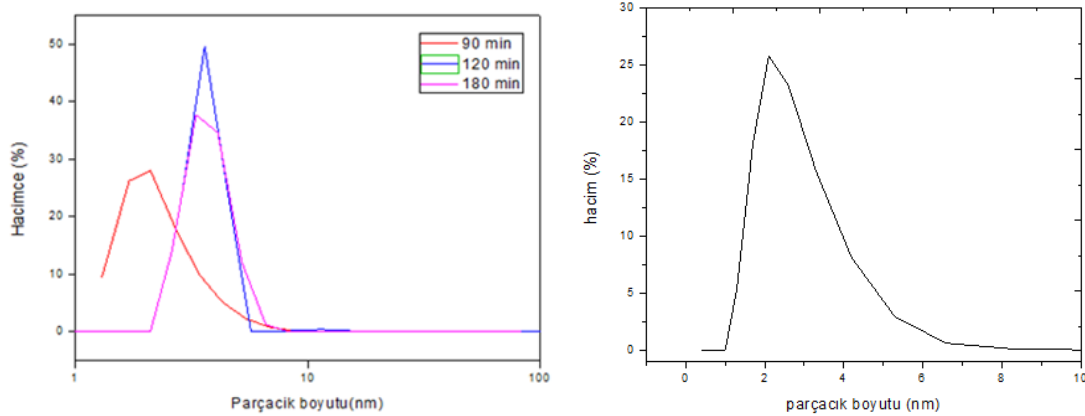
4.5.3 NF katkı/katkısız seçici katmanlarının karakterizasyonu

Laboratuvarlarımızda yakın dönemde tamamlanan bir TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında elde ettiğimiz bulgular nadir toprak elementleri ile düşük düzeylerde katkılamanın sol-jel süreçlerini önemli oranda etkilediği, sol parçacık boyutlarını düşürdüğü, jelleşmeyi geciktirdiği ve ısı işlem esnasında faz yapısı ve evrimini önemli oranda geçiktirip gözenek yapısının ısı işlem sıcaklığıyla kontrol edilebileceğine dair bulgular ortaya koymuştu.

Nanofiltrasyon membranlarının hazırlığında ağırlıklı olarak kullandığımız saf ve Zr/Nd katkılı TiO₂ seçici katmanların ısıtma işlemi sırasında faz yapılarına ve evrimine katkıların etkileri ile nanoaltı (1 nm 'nin altı) boyuttaki organik bileşiklere ve iyonlara karşı seçici geçirgen seramik NF membran katmanlarının hazırlanabilirliği projenin özgün ve en önemli çalışma konularından birini oluşturmuştur. Projenin özgün değerini ağırlıklı olarak oluşturmasını beklediğimiz bu katkılı NF seçici katmanları hazırlanan MF/UF katmanları üzerinde oluşturulmuştur.

Proje çalışmalarında NF seçici katman nano yapı evrimini değiştirmek ve gözenek boyutunu nanoaltı boyutlarda tasarlama yeteneği elde edebilmek için sollarındaki titanya, zirkonya/Neodmiyum içeriği değiştirilerek dilatometrik bir çalışma yoğun bir biçimde yürütülmüştür. Katkılı ve katkısız Titan sollarından oda sıcaklığında hazırlanan tozların dilatometrik ısıl büzülme/yoğunlaşma davranışları bu çabamızda temel araştırma bulgularını oluşturmuştur.

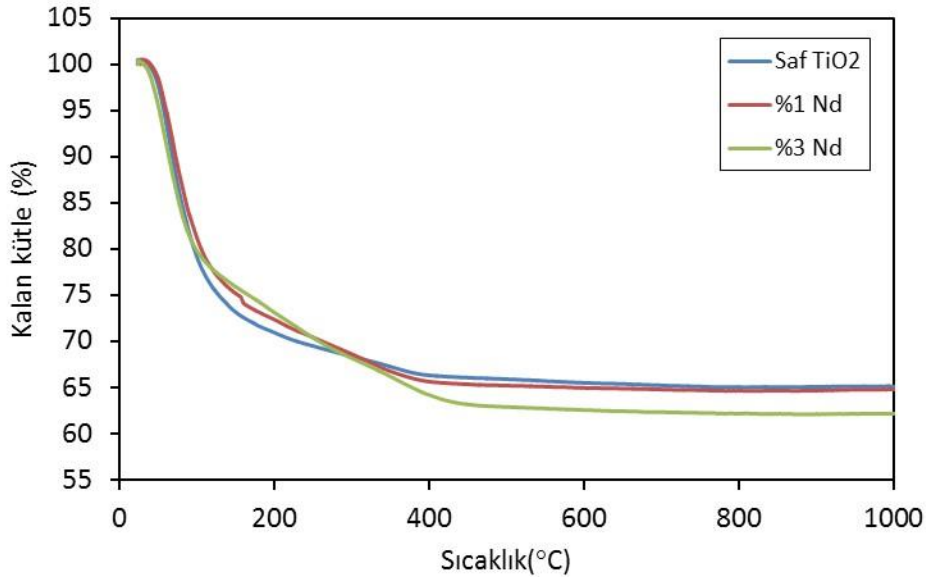
Soller Şekil 3.8 ve 3.9'da özetlendiği gibi iki farklı yöntemle hazırlanmıştır. Solların parçacık boyut dağılımları zaman içerisinde Malvern Zetasizer 3000 HAS cihazı ile belirlenmiştir. Zirkonyum/Neodmiyum katkılı solların polimerik parçacık boyut dağılımları Şekil 4.32'de verilmiştir. Sollarındaki parçacıkların ağırlıklı olarak 2-4 nm boyutunda oldukları ve oldukça dar bir dağılıma sahip oldukları görülmektedir. Sollerin parçacık boyut dağılımlarının zaman içerisinde değişiminin takip edilmesinin nano yapının düzenlenebilirliği ve NF katmanının oluşturulma zamanının belirlenmesi konusunda da belirleyici olduğu saptandığından Zetasizer ile sol karakterizasyonları yürütülmüştür. Nd katkılı solların hazırlandıkları ilk saat içerisinde inorganik polimerik yapıların boyutlarının 1 nm civarı olmasına karşın 3 gün yaşlandırılmış sollardeki yapıların boyutları 2.5-3 kat büyümüştür (Şekil 4.32).



Şekil 4.32. Sol parçacık boyut dağılımları (sol şekil:%15 Zirkonya için 90 dk, 120 dk ve 180 dk) , (sağ şekil:%3 Neodmiyum katkılı 3 gün yaşlandırılmış).

Neodmiyum katkılı (%1 ve %3)/katkısız desteksiz membranların ısıl davranışları Shimadzu TGA51 kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.33'te görüldüğü üzere katkılı ve katkısız tozların kütle kaybı %35-40 aralığında olmuştur ve bu kütle kaybının yarısından fazlası 100 °C'ye kadar su ve alkolün uzaklaşmasıyla gerçekleşmiştir. Kütle kaybının gerçekleştiği diğer önemli sıcaklık aralığı olan 100-400 °C aralığında ise nitratlar ve diğer organikler yapıdan ayrılmaktadır. Örneklerin kütle kaybının katkısız soldan %3 katkılı Neodmiyuma doğru artması nitratların artması nedeniyle bunu destekler niteliktedir. Elde edilen ana bulgu ağırlık bazında örneklerin 400°C'de kararlı hale geldiği ve 400-1000 °C aralığında kütle kaybının ihmal edilebilecek düzeyde olduğudur.

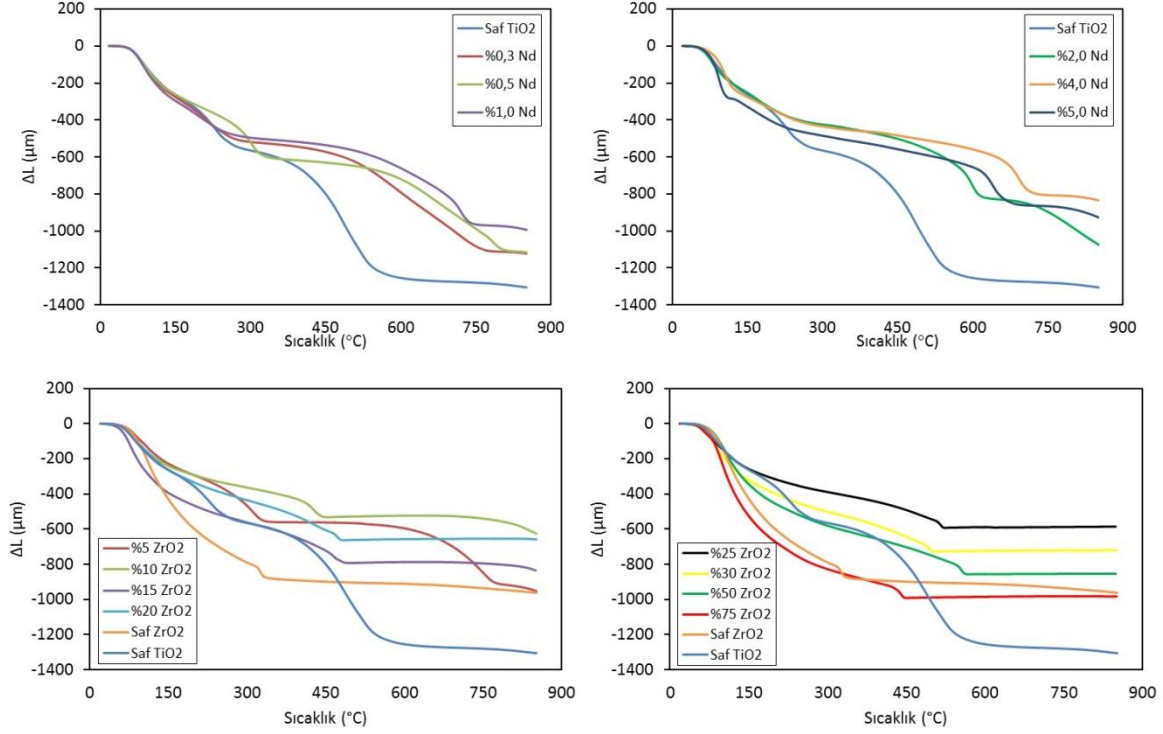
Kurutulmuş membran öncülleri daha sonra kuru pres kullanılarak 140 MPA basınçta 5 mm çapında ve 4 mm kalınlığında peletler halinde şekillendirilmiştir. Hazırlanan peletlerin ısıl büzülme/dilatometrik davranışları Linseis L76150B-1600 marka dilatometre ile incelenmiştir. Deneyler ağırlıklı olarak 850°C'ye kadar 2°C/dakika ısıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu maksimum deney sıcaklığı nanofiltrasyon membranlarının ısıl işlemlerini gerçekleştirdiğimiz 400-600°C'nin yeterli düzeyde üstünde olup ısıtma hızı da kullanılan membran ısıl işlem hızlarına (1-2°C/dakika) benzer seçilmiştir.



Şekil 4.33. Katkılı tozların TGA davranışları.

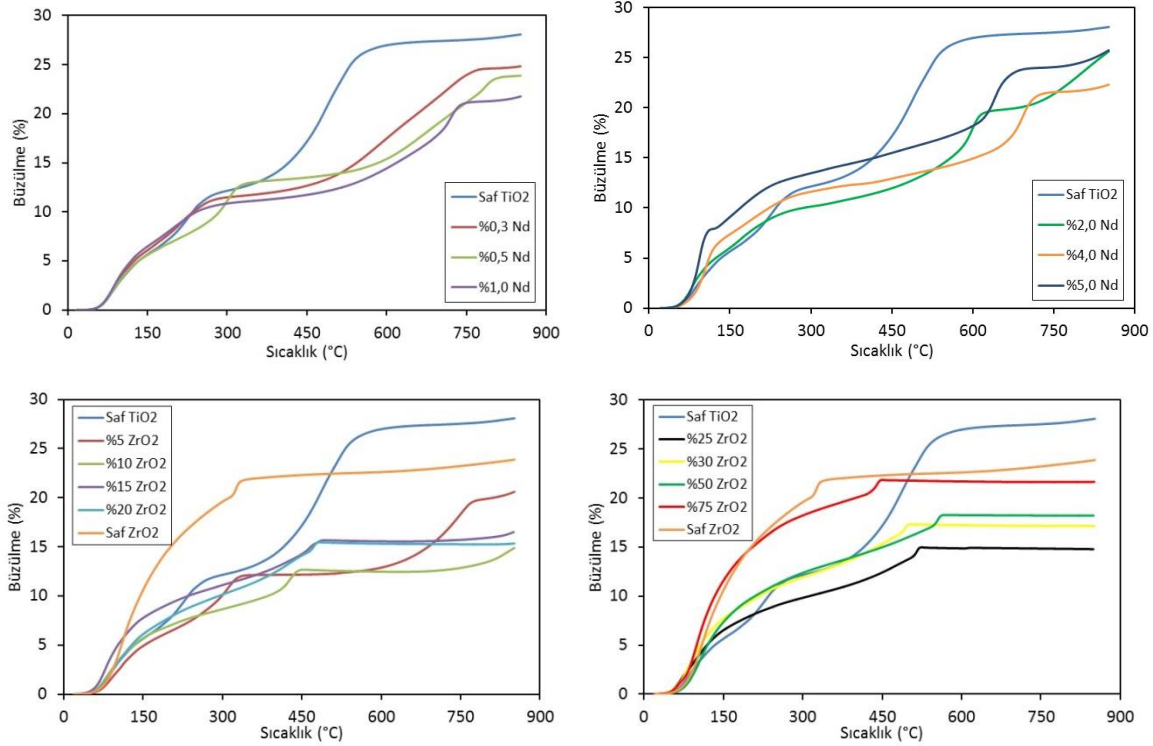
Katkılı/katkısız desteksiz membranlarından bir grubunun dilatometrik sıcaklık-küçülme (ΔL , μm) eğrileri Şekil 4.34'te verilmiştir. Başlangıç boyutları benzer (yaklaşık 5 mm çap ve 4 mm kalınlık) olan peletlerin özellikle membran hazırlığında önemli olan 600°C'nin

altında ΔL değerleri katkısız pelete göre %50 ve daha yüksek düzeylerde katkılarla azalmaktadır. Bu bulgular Titanya nanoyapısında Neodmiyum/Zirkonyum katkısının önemli değişiklikler yarattığını göstermektedir.



Şekil 4.34. Neodmiyum ve zirkonya katkılı/katkısız desteksiz membran seçici katman peletlerinin dilatometrik deney sonuçları.

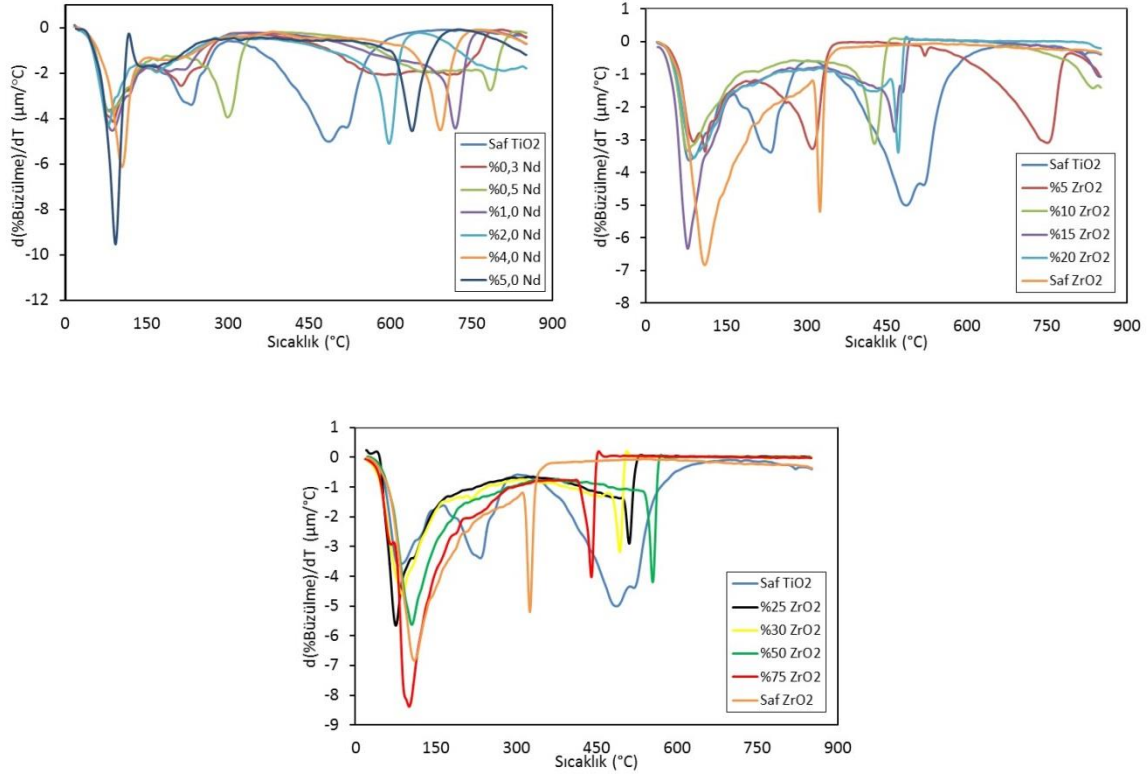
Yukarıdaki ham verilerle başlangıç pelet boyutları baz alınarak büzülme düzeyleri hesaplanmış ve Şekil 4.35'de verilen büzülme-sıcaklık davranışları belirlenmiştir. Şekillendirilen seramik gövdelerin hacimsel büzülmelerinin 600°C'de katkılarla yarıyarıya azaldığı görülmektedir. Seramik gövdelerin ısıl işleminde oluşacak kırıklar/yapı hatalarının düzeyini büzülme oranının önemli bir biçimde etkilediği bilinmektedir. Büzülme düzeyindeki düşüklük oluşturulacak nanofiltrasyon membranlarının kıraksız ve hatasız oluşturulmasına önemli katkılar koyabilir. Özellikle %4 Neodmiyum ve %20 Zirkonyum katkılı örneklerde büzülme oranlarının (katkısız örneklerde %25-30'lar düzeyine ulaşmasına karşın) %10'lu düzeylerde kaldığı saptanmıştır.



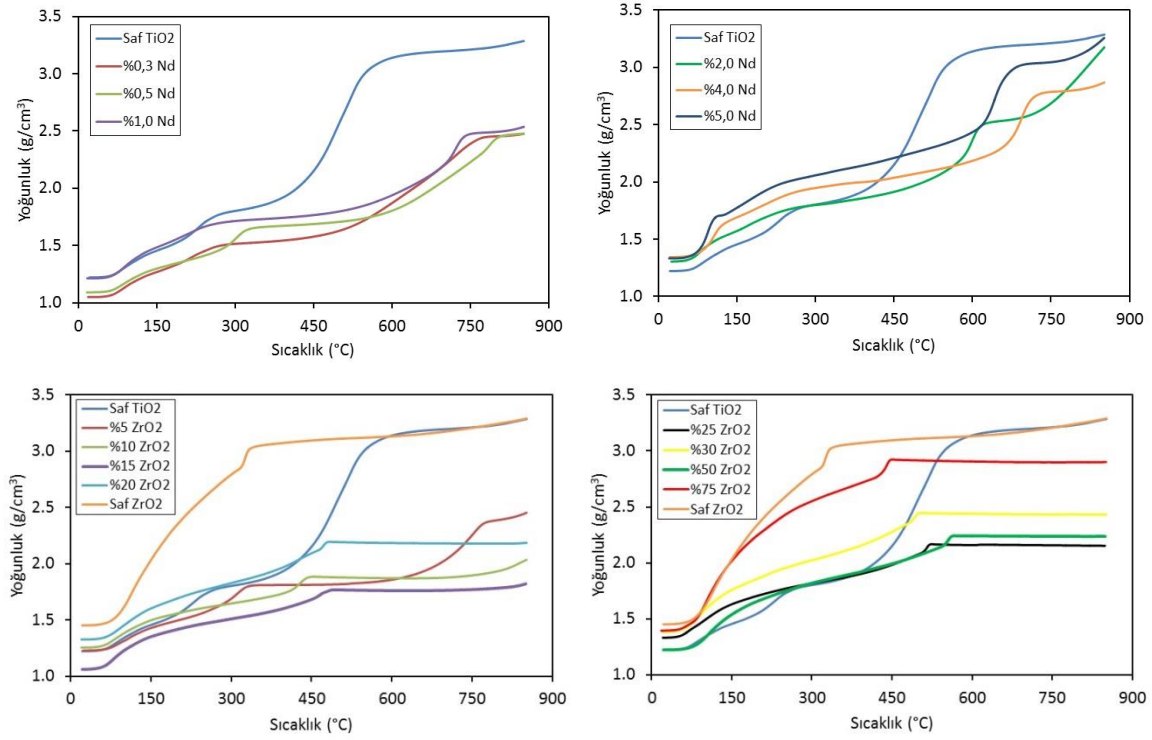
Şekil 4.35. Neodmiyum ve zirkonya katkı/katkısız desteksiz membran seçici katman peletlerinin dilatometrik büzülme davranışları.

Yoğunlaşma/yapı evriminin hızlandığı ve Şekil 4.36'daki büzülme frekans eğrilerinde pikler halinde görülen sıcaklıkların neodmiyum ve zirkonyum katkısıyla önemli oranda değiştiği görülmektedir. Katkısız/katkılı tüm örneklerde 100°C civarı gözlenen ilk pikin yapıdaki etanol/su uzaklaştırılmasıyla varolan polimerik yapıların düzenlenmesi ve daha sıkı bir paketlenmesi ile ilintili olduğu düşünülmektedir. Bu ilk yeniden yapılanma gövdede yaklaşık %5'lik hacimsel bir küçülme oluşturmaktadır. 200-300°C aralığında gözlenen ikinci piklerin gövdenin faz yapısındaki amorf-kristalin yeniden yapılanma ile ilintili olması muhtemeldir. Bu ikinci pik katkısız örnek için yaklaşık 230°C'de olmasına karşın katkılarla 300°C'ye doğru ötelenmektedir. Düşük düzeylerde bile Neodmiyum katkısı tozları anataz fazının hakim olduğu bir yapıya dönüştürüp rutil fazının oluşumunu baskılayıp ötelemektedir. Bunun yanısıra yapıdaki kristalit boyutları da düşmektedir.(Yurtsever ve Çiftçioğlu 2017). Şekil 4.36'da 375-550°C aralığında katkısız örnek için gözlenen ana pikin anataz fazının tane büyümesi/yoğunlaşması/sinterlenmesi ve muhtemelen 500-550°C civarında belli bir düzeyde anataz-rutil faz transformasyonu ile ilintili olduğu düşünülmektedir. Nanofiltrasyon membranlarının hazırlanma sıcaklığı ile örtüşen bu sıcaklık aralığında yapısal çatlaklar/gözenek büyümesi olması kuvvetle muhtemeldir. Neodmiyum katkısıyla aynı pik şiddeti oldukça düşmüş bir biçimde 650-750°C aralığına ötelenmektedir. Katkıların varlığının anataz fazının yoğunlaşması/sinterlenmesini ciddi

oranda geciktirdiği anlaşılmaktadır. Bu sonuçları daha belirgin hale getirmek için dilatometrik deney sonrası kararlı oksit yoğunlukları baz alınarak 400-850°C aralığında (TGA bulguları ktle kaybının 400°C’den sonra durması nedeniyle) yoğunluğun değişimi Şekil 4.37’da verilmiştir. Neodmiyum katkılı örneklerin yoğunlukları 700°C’ye kadar kararlı bir Şekilde 1.75-2.1 gr/cm³ aralığında, zirkonya katkılı örneklerin yoğunlukları ise 1.7-2.8 gr/cm³ aralığında belirlenmiştir.



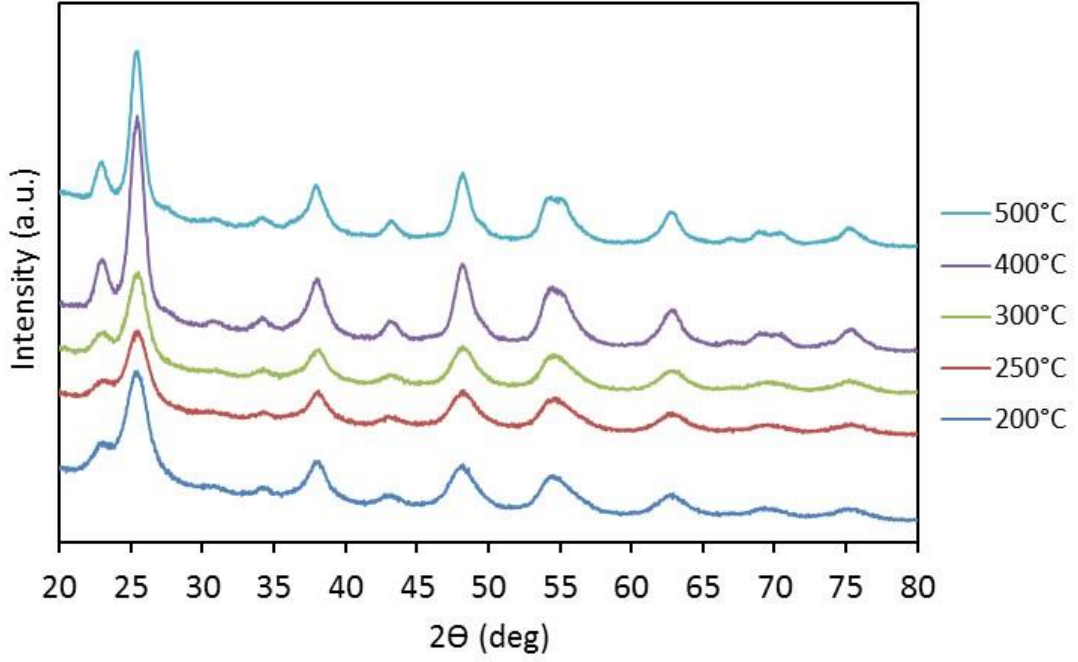
Şekil 4.36. Neodmiyum ve zirkonya katkılı/katkısız desteksiz membran seçici katman peletlerinin dilatometrik bzlme frekans eğrileri.



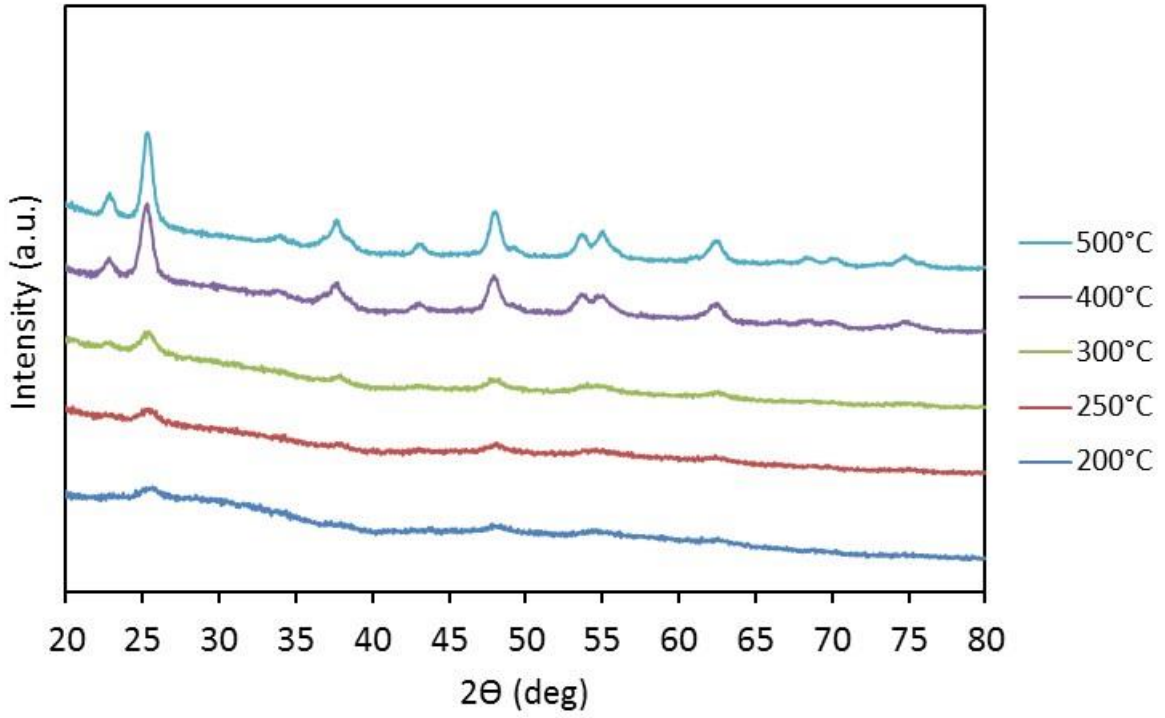
Şekil 4.37 . Neodmiyum ve zirkonya katkı/katkısız desteksiz membran seçici katman peletlerinin dilatometrik yoğunluk-sıcaklık değişimleri.

Yukarıda özetlenen dilatometrik verilere dayandırdığımız faz evrimine yönelik yorumlarımızın geçerliliği detaylı bir XRD analizi ile irdelenmiştir. Oda sıcaklığında NF katmanlarını mimik edecek bir şekilde kurutulmuş ince öncül tabakaları 200-500°C aralığında dilatometrik deneylerde kullandığımız ısıtma hızlarıyla ısıl işleme tabi tutulmuştur. Saf titanya tozlarının XRD desenleri Şekil 4.38'de verilmiştir. İncelenen sıcaklık aralığında hakim faz anatazdır ve pik şiddetleri sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklık artışıyla yapıda bulunan anataz kristalit boyutlarının arttığı görülmektedir. Saf titanyanın dilatometrik frekans eğrilerinde 170-280°C aralığında gözlenen amorf-kristalin yeniden yapılanma ve 375-500°C aralığında gözlenen kristalit büyümesine yönelik piklerin varlığını XRD bulguları doğrulamaktadır. Şekil 4.39'da verilen %10 Zr katkıli desteksiz NF membran malzemesinin desenleri sıcaklıkla önemli farklılıklar göstermektedir. Nanoyapı 200-300°C aralığında ağırlıklı olarak amorf fazdadır. Titanya anataz pikleri 400-500 °C aralığında bulunmasına karşın şiddetleri saf titanyaya göre oldukça düşüktür. Bu malzemenin dilatometrik frekans eğrilerinin verildiği Şekil 4.36'da anataz fazının oluşumunun 400-500 °C aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Zr katkı düzeyinin %20'ye çıkmasıyla 200-500 °C aralığında malzeme Şekil 4.40'ta görülebileceği gibi tamamen amorf fazda bulunmaktadır. Bu bulgu da dilatometrik bulgularla uyumludur. Zr katkı düzeyi %30'a çıktığında (Şekil 4.41) bütün malzemeler amorf bir nanoyapıya sahiptir ve

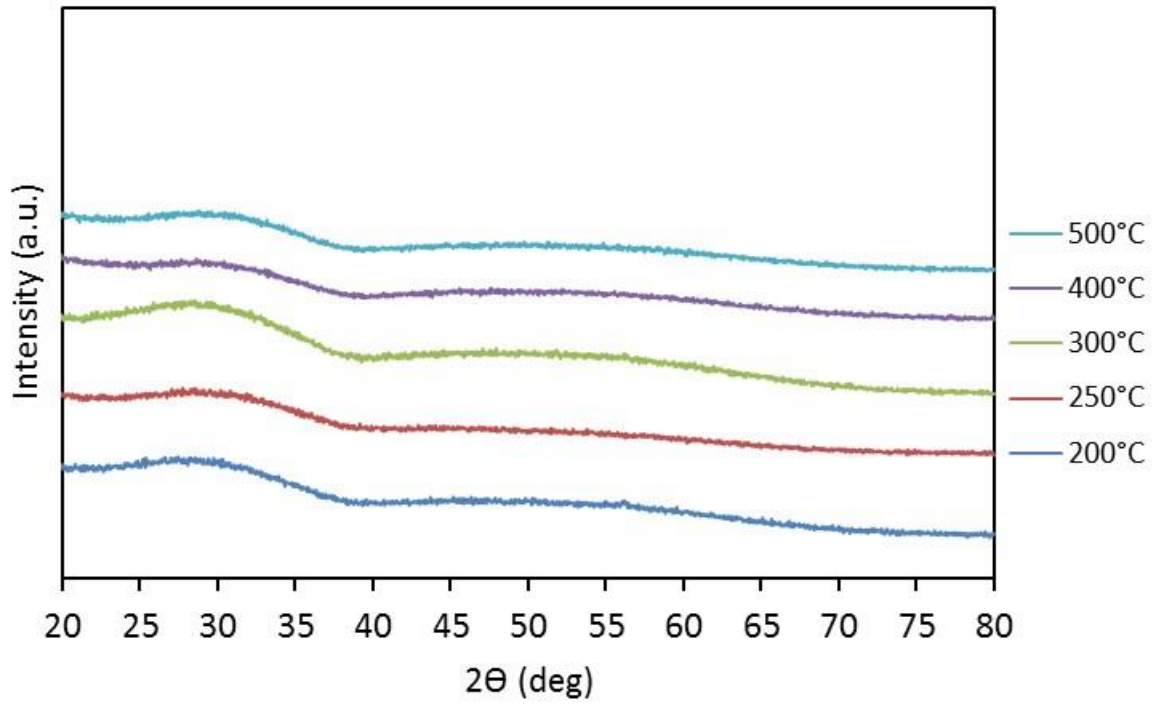
dilatometrik verilerden türetilen faz yapıları/dönüşümleri ile uyumludur. Nanoyapıda Nd katkılarının yarattığı değişikliklerle ilgili dilatometrik ve XRD karakterizasyonları arasında benzer uyumlar saptanmıştır. Nd katkı düzeyinin faz yapısında yarattığı değişiklikler Şekil 4.42 ve 4.43'te verilmiştir. Katkı düzeyinin artmasıyla kristalin anataz fazından amorf yapıya doğru bir kayma gözlenmekte ve büyük olasılıkla kristalit boyutlarında azalma oluşmaktadır. Bu bulgular Zr katkısında olduğu gibi dilatometrik frekans eğrilerinden edinilen bilgilerle uyuşmaktadır.



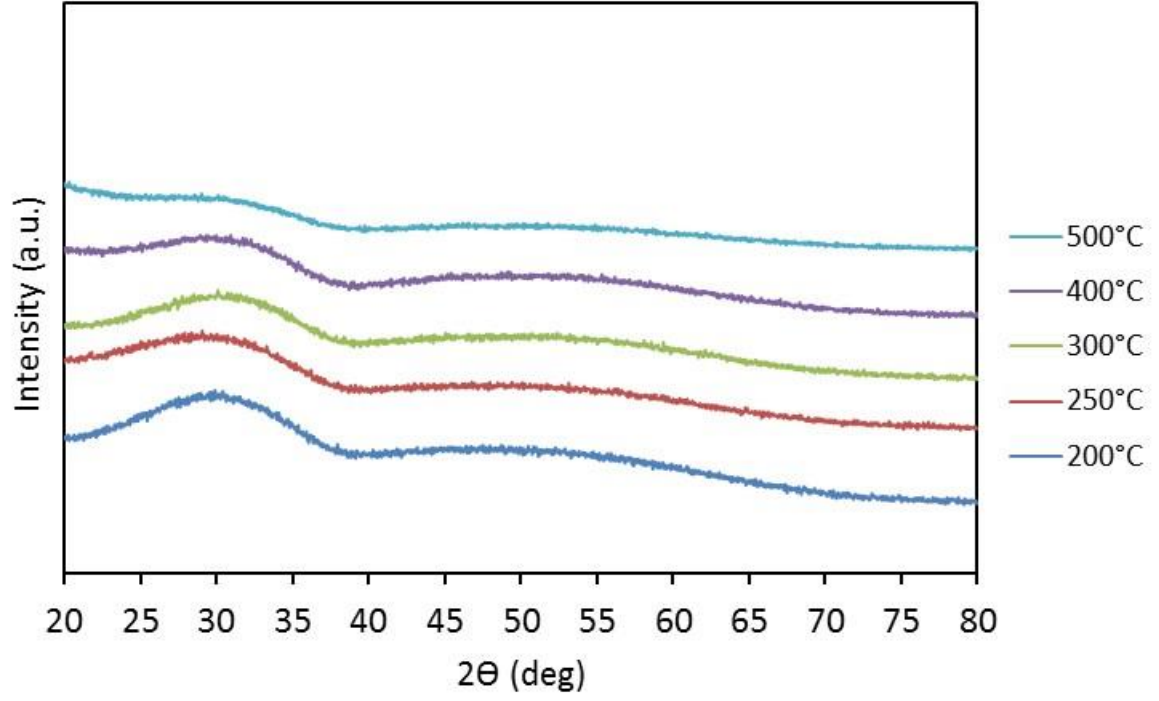
Şekil 4.38 Saf titanya tozunun farklı ısıtma sıcaklıklarındaki XRD desenleri



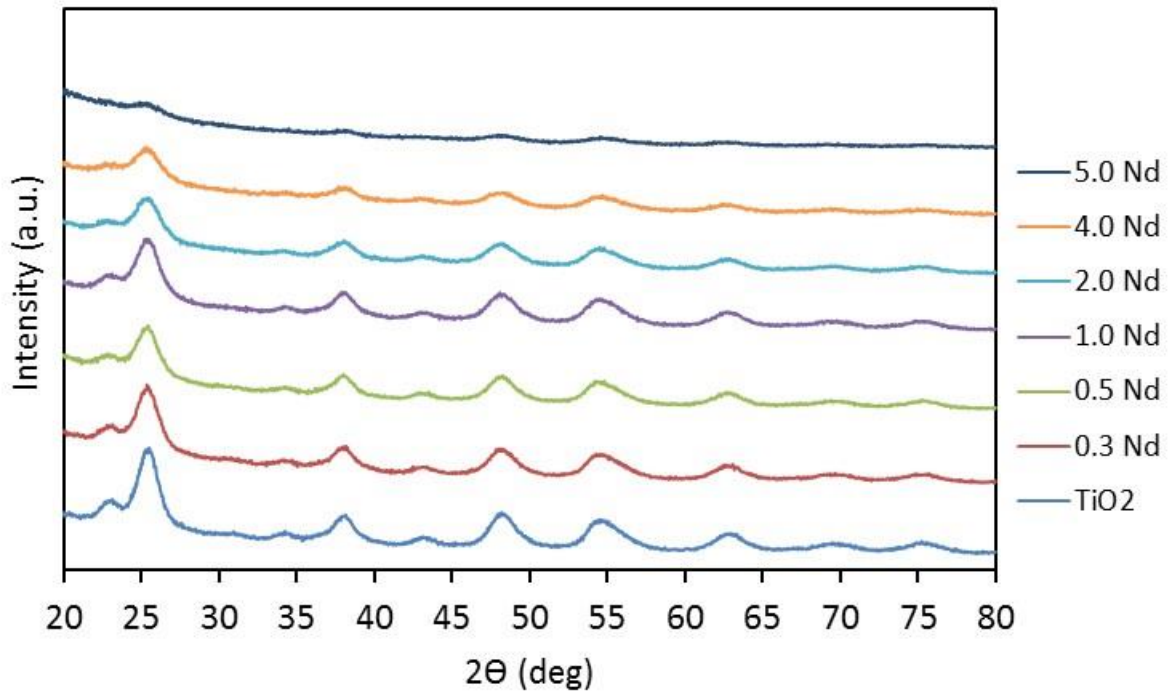
Şekil 4.39 %10 Zirkonya 90% Titanya tozunun farklı ısıl işlem sıcaklıklarındaki XRD desenleri.



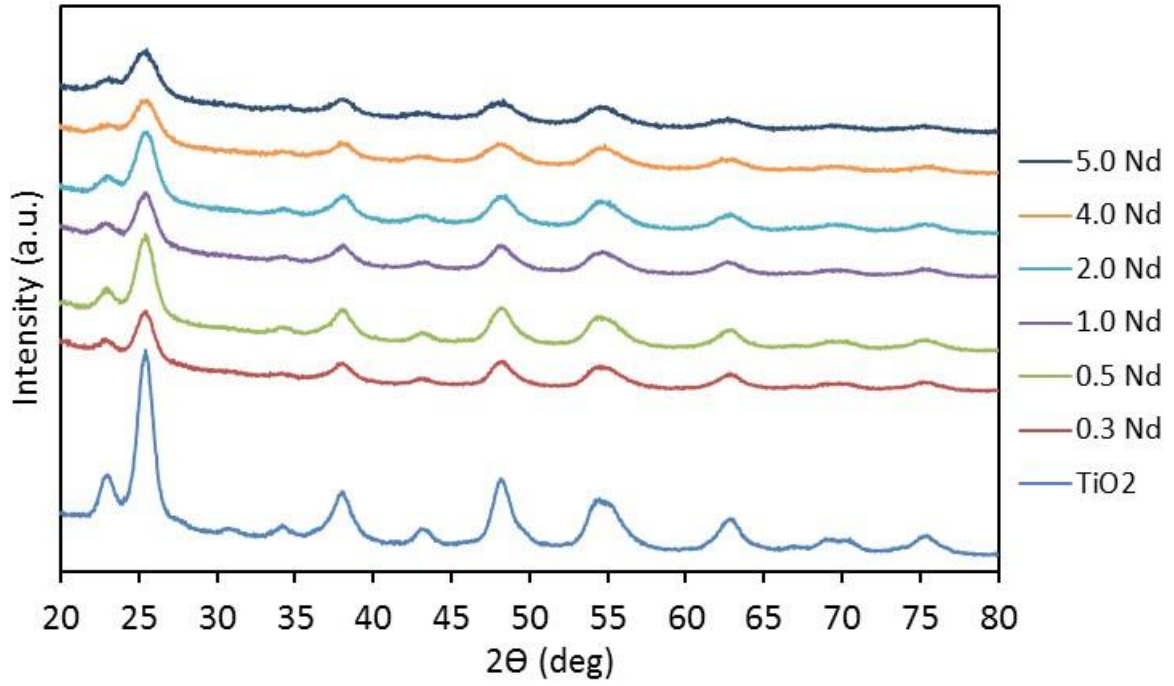
Şekil 4.40. %20 Zirkonya 80% Titanya tozunun farklı ısıl işlem sıcaklıklarındaki XRD desenleri



Şekil 4.41. %30 Zirkonya 70% Titanya tozunun farklı ısıtım sıcaklıklarındaki XRD desenleri.



Şekil 4.42. Nd katkılı 300°C'de ısıtım görmüş TiO_2 tozlarının XRD desenleri

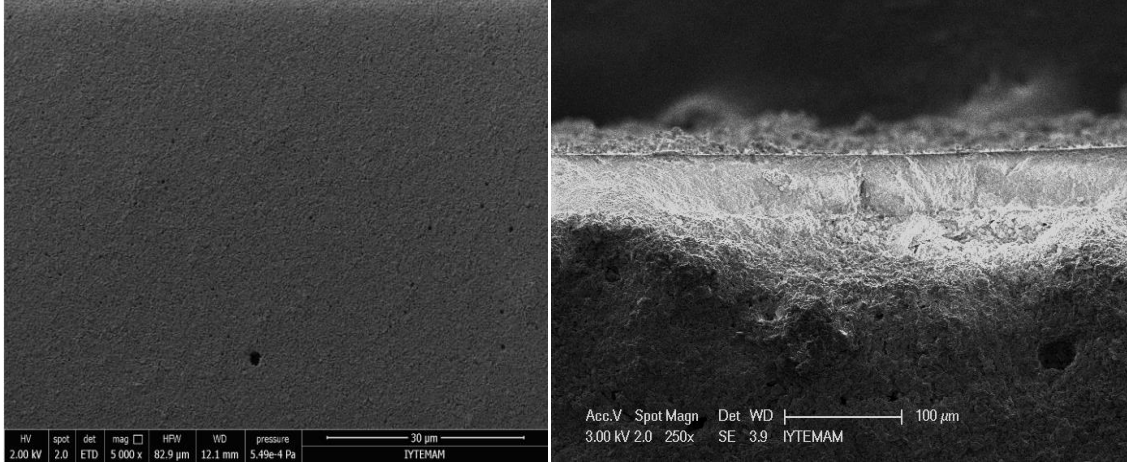


Şekil 4.43. Nd katkılı 400°C'de ısıl işlem görmüş TiO₂ tozlarının XRD desenleri

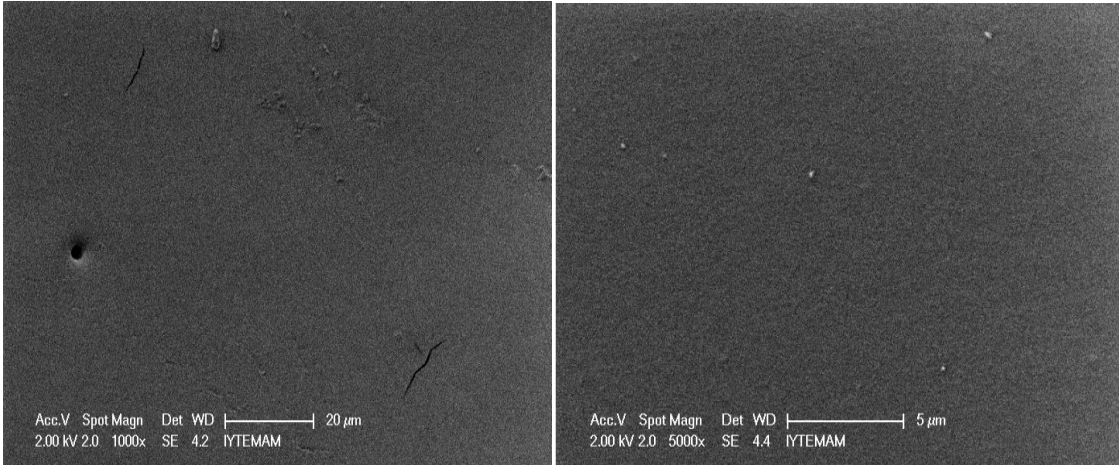
4.6 Membranların Karakterizasyonu ve Ayırma sınırlarının belirlenmesi

Tübüler α -alümina destekler üzerinde üç farklı katmandan oluşan membranların SEM ile karakterizasyonları yapılmıştır. MF katmanının yüzey ve kesit alanı görüntüleri Şekil 4.44'te verilmiştir. Yüzeylerin homojen pürüzsüz ve kırıksız olduğu görülmektedir. Katmanların oluşturulmasında PVA'nın (Polivinilalkol MW= 9000-10000) kurutma kontrol katkısı olarak kullanımının yararlı olduğu anlaşılmaktadır. MF katmanının ortalama kalınlığının 40-50 μm olduğu saptanmıştır.

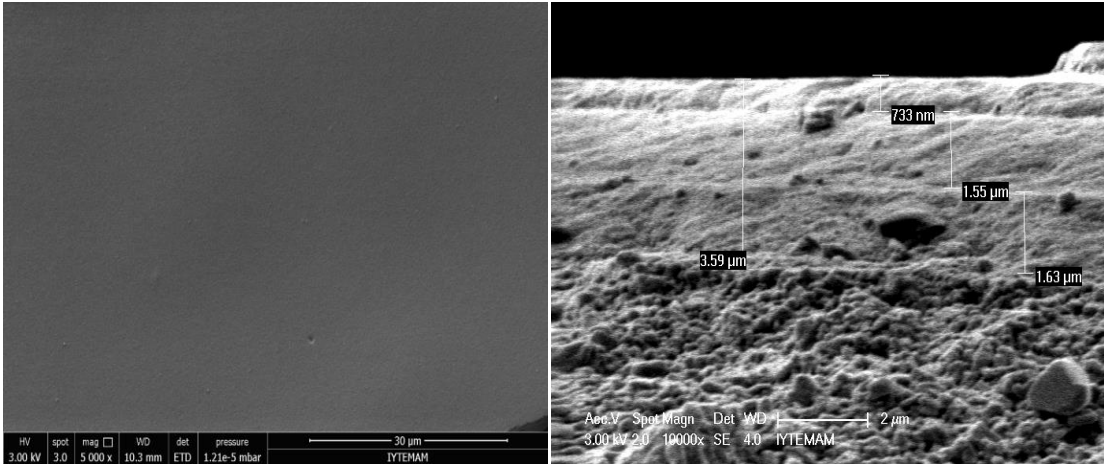
MF seçici katmanı üzerine İki kat kaplanmış UF1 katmanının yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.45'te verilmiştir. UF1 yüzeyi pürüzsüz ve kırıksızdır. Tüp iç yüzeyine ait numune hazırlığı mekanik kırma/kesme içerdiğinden bazı kırıkların bu sırada oluşumuda olasıdır. UF1 katmanının kalınlığının yaklaşık 3 μm olduğu ve UF2 tabakasının da 733 nm olduğu Şekil 4.46'da verilen kesit SEM görüntülerinden saptanmıştır.



Şekil 4.44. MF seçici katman yüzey ve kesit SEM görüntüleri.



Şekil 4.45. UF1 seçici katman yüzey SEM görüntüleri.



Şekil 4.46. UF2 seçici katman yüzey ve kesit SEM görüntüleri

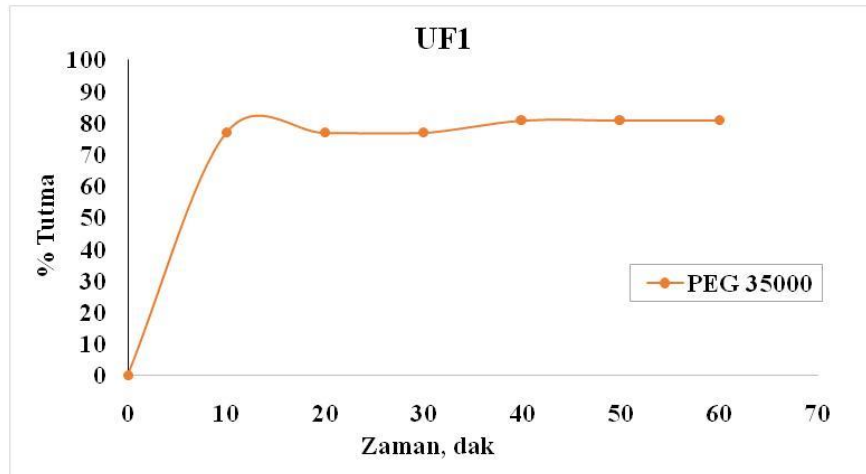
Hazırlanan tübüler seramik membranların ayırma sınırlarının belirlenmesi çalışmaları sürdürülmektedir. Bu amaçla proje kapsamında bir dizi farklı molekül ağırlığında PEG alınmıştır. Denklem 3.1'de verilen Fee ve Alstine bağlantısı kullanılarak farklı molekül

ağırlığına sahip PEG moleküllerinin hidrodinamik yarıçapları hesaplanmış Tablo 4.5'te verilmiştir.

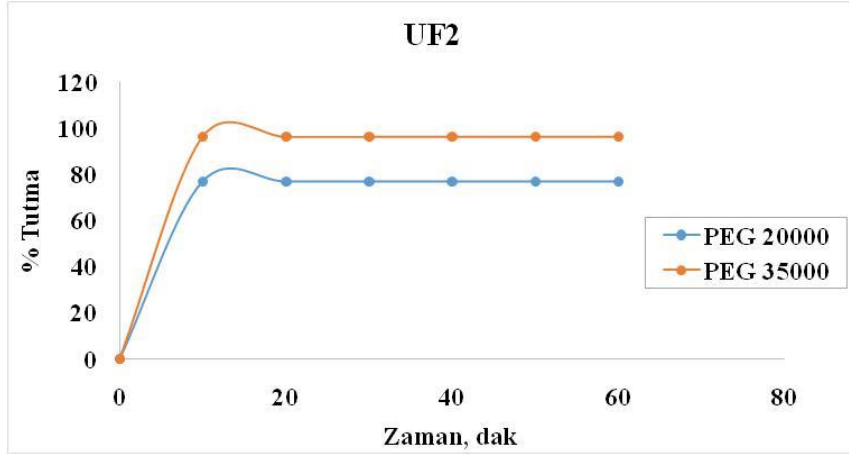
Proje çalışmaları kapsamında yaklaşık ağırlıkça %2 PEG çözeltileri filtrasyon sisteminde membranlardan süzölmüş ve zamanla süzöntü ve kalıntı akımlarının refraktif indeksleri ölçölerek karşılaştırılmıştır. UF1 ve UF2 membranlarının MWCO karakterizasyon sonuçları Şekil 4.47 ve 4.48'de verilmiştir. Bu iki ultrafiltrasyon membranı yaklaşık 35 kDa(13,2 nm) ve 20 kDa (9,8 nm) ayırma sınırına sahiptirler. Benzer karakterizasyonlar NF membranlarında içerecek biçimde halen sürdürölmektedir.

Tablo 4.5. Proje kapsamında alınan polietilen glikollerin hidrodinamik çapları.

PEG molekül ağırlığı, Da	PEG hidrodinamik çapı, nm (Fee ve Alstine)
35000	13,2
20000	9,8
12000	7,2
10000	6,6
8000	5,8
2000	2,6
1000	1,8
400	1,0
200	0,8



Şekil 4.47. UF1 Membranının ayırma sınırı belirleme grafiğı.



Şekil 4.48. UF2 Membranının ayırma sınırı belirleme grafiği.

4.7. Tekstil/Gıda/Seramik sektörü atıksularının arıtımına yönelik çalışmalar

4.7.1. Tekstil Sektörüne Yönelik Atıksu Arıtma Çalışmaları

Sun Tekstilden alınan atıksuların karakterizasyon sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir. Biyolojik arıtma öncesi Pt-Co(455 nm) renk değerleri 3800-8000 aralığında saptanmıştır. Biyolojik arıtma sonrası alınan atıksularda ise bu değer 3800-4200 aralığında saptanmıştır. Askıda katı madde ise biyolojik arıtma öncesi yaklaşık 250 mg/L den arıtma sonrası 74 mg/L'ye düşürülmüştür. KOİ değerleri ise 350-360 mg/l'ten 187 mg/L'ye, TOK değerleri 281-85 mg/L'den 54 mg/L'ye biyolojik arıtma ile düşürülmüştür.

4.7.1.1 MF-UF1-UF2 Membranları Kullanılarak Sürdürülen Arıtım Çalışmaları

Hazırlanan MF, UF1 ve UF2 membranlarının ve alümina desteklerin temiz su akılarının basınca göre değişimi Şekil 4.49'da verilmiştir. Beklenildiği gibi artan TMP ile membran akıları artmıştır. Destek akısı 3000 L/m²saat iken bu değer 6 barda UF2 membranı için 100 L/m²saat değerine düşmüştür. Tüm membranlar için akı ile TMP değerleri arasında doğrusal bir ilişki gözlenmektedir.

Atıksu-1 büyük partiküllerin uzaklaştırılması için önce buhner hunisinden süzölmüştür. Tekstil atıksu çalışmalarında 4 bar basınçta seri olarak MF-UF1-UF2 membranlarından süzölen Atıksu-1 akılarının zamana göre değişimi ise Şekil 4.50'de verilmiştir. 5 saat sonunda tüm membranlarda önemli oranlarda akı düşmeleri gözlenmiştir. Tıkanmanın

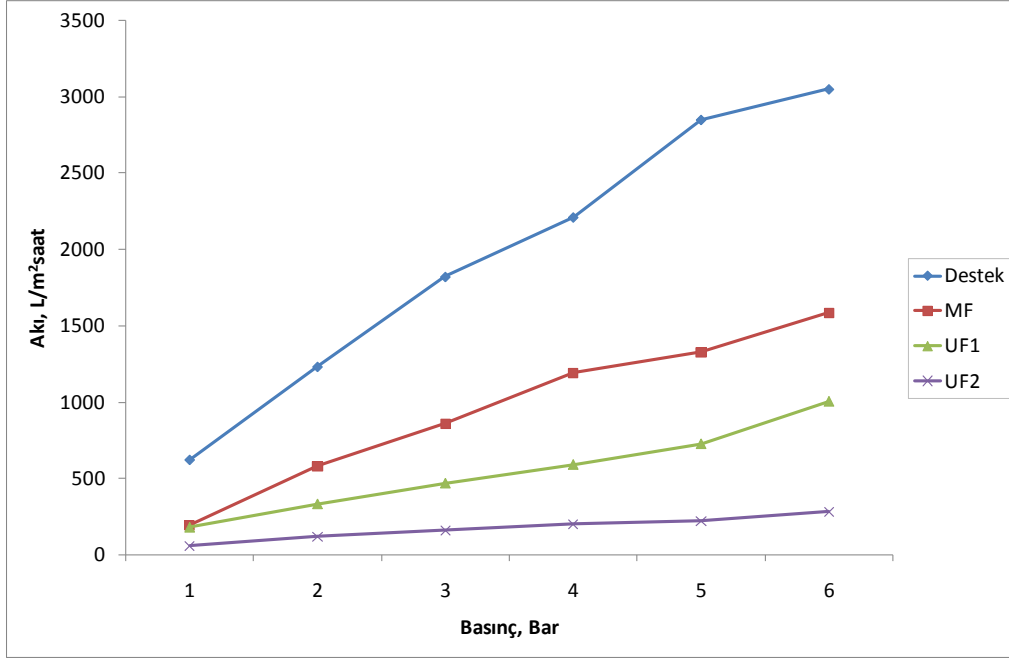
düzeyi filtrasyonun ilk adımı olan MF membranında atıksularda bulunan yüksek AKM içeriği nedeniyle diğerlerine kıyasla daha yüksek olmuştur.

Atıksu-2,3, ve 4 için önfiltrasyon işlemi buhner hunisi yerine kendi hazırladığımız destekler kullanılarak yapılmıştır. Askıda katı maddeleri düşürülen bu atıksular daha sonra MF, UF1 ve UF2 membranlarından süzölmüştür. Atıksu-2 ve 3'ün 4 bar basınçta seri olarak MF-UF1-UF2 membranlarından süzöntü akılarının zamana göre değişimi ise Şekil 4.51 ve 4.52'de verilmiştir. Atıksu-1 akıları ile karşılaştırıldığında bütün membranların akıları daha yüksek değerlerde seyretmiştir. Bu sonuçlar tübüler destekle ön filtrasyonun izleyen MF ve UF filtrasyonlarını olumlu bir biçimde etkilediği ve akıları artırdığını göstermektedir. Destek yüzeyinde bir filim tabakasının oluştuğu ve akıların bu yüzden düştüğü gözlenmiştir.

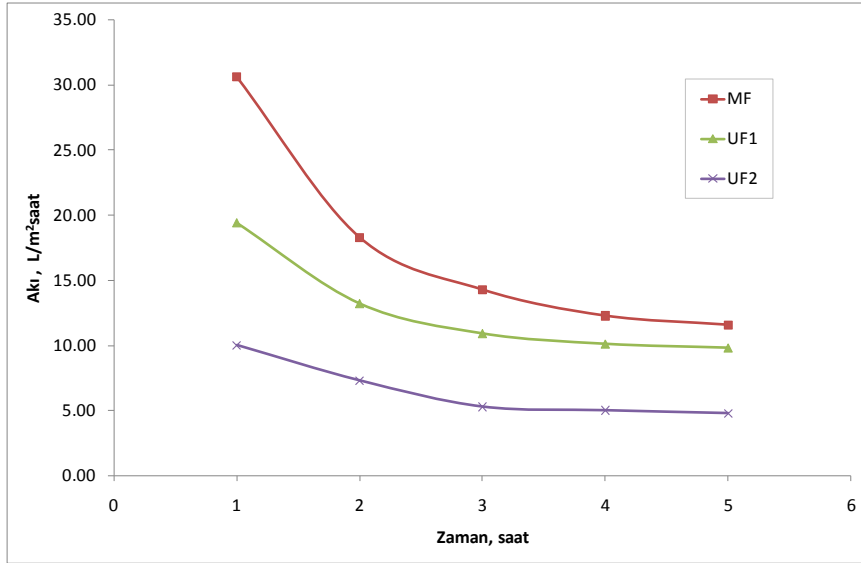
Tablo 4.7'de ilk üç atıksuyun UF2 arıtma sonrası karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Kümülatif % tutma atıksu-1 süzöntüsünde UF2 sonrasında Renkte %90-93 aralığında (Şekil 4.53-4.54), AKM'de %99 (Şekil 4.55), iletkenlik %29, KOİ %60 ve TOK'da %79 tutma sağlanmıştır. Kümülatif % tutma atıksu-2 süzöntüsünde UF2 sonrasında Renkte %78-87 aralığında (Şekil 4.56-4.57), AKM'de %97 (Şekil 4.58), iletkenlik %16.33, KOİ %53 ve TOK'da %66.5 tutma sağlanmıştır. Kümülatif % tutma atıksu-3 süzöntüsünde UF2 sonrasında Renkte %85-88 aralığında (Şekil 4.59-4.60), AKM'de %92.6 (Şekil 4.61), iletkenlik %28.5, KOİ %58 ve TOK'da %76 tutma sağlanmıştır.

Tablo 4.6. Tekstil atıksularının karakterizasyonu.

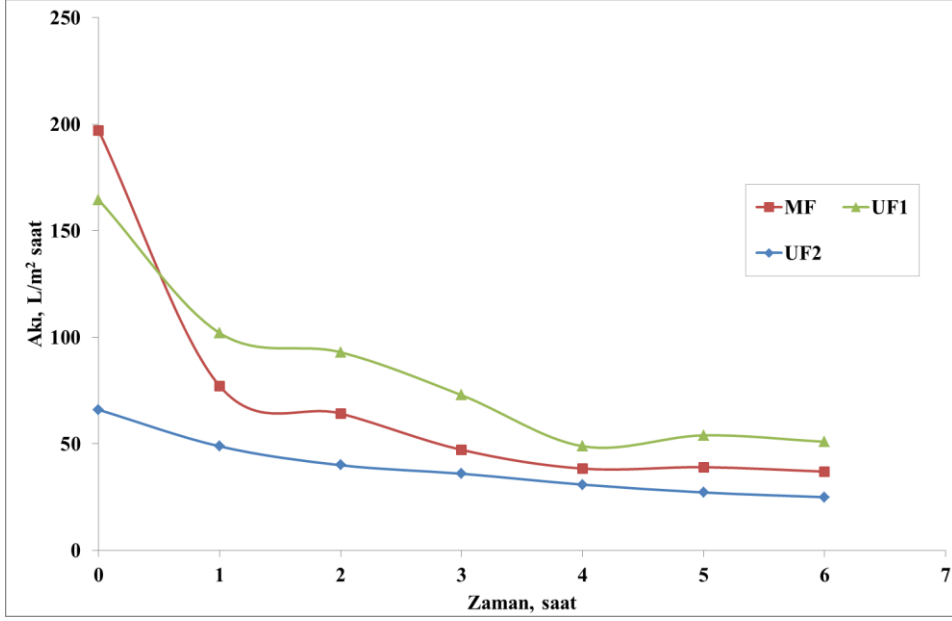
Parametre	Atıksu				
	1	2	3	4	5
Pt-Co (410 nm)	1532	1053	1378	1080	2110
Pt-Co (455 nm)	5140	3814	5150	4128	7960
Pt-Co (465 nm)	5198	3811	5210	4178	8070
Renk (m ⁻¹)					
436 nm	73,2	54,4	72,2	58,4	109
525 nm	54,8	40,2	52,4	38,5	91,4
620 nm	34,2	22,6	25,6	17,7	79,5
AKM (mg/L) (810 nm)	254	74	252	160	260
İletkenlik (mS/cm)	12	13,35	18,54	14,5	8,36
pH	7,5	8,31	10,22		8,74
KOI (mg/L) (448 nm)	360	187,2	349		477
TOK(mg/L)	281,3	54,13	85,8		329



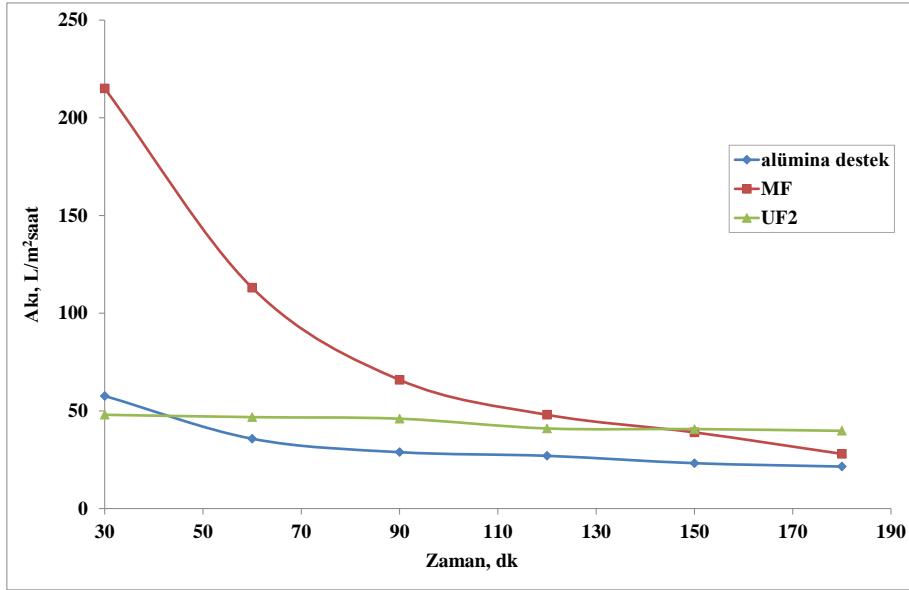
Şekil 4.49. Destek ve MF-UF1-UF2 membranlarının basınca göre temiz su akı değişimi.



Şekil 4.50. 4 bar basınçta MF-UF1-UF2 membranlarının Atıksu1 akılarının zamana göre değişimi.



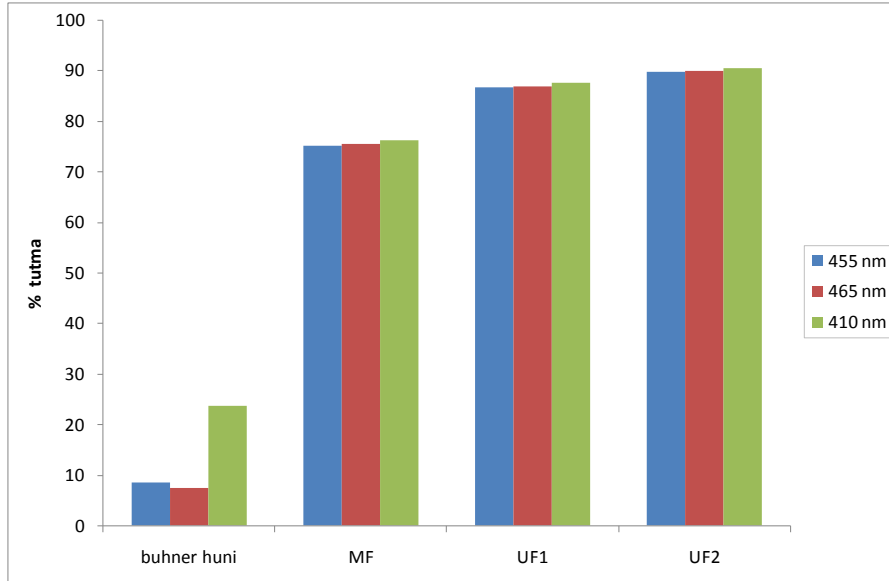
Şekil 4.51. 4 bar basınçta MF-UF1-UF2 membranlarının Atıksu-2 akılarının zamana göre değişimi.



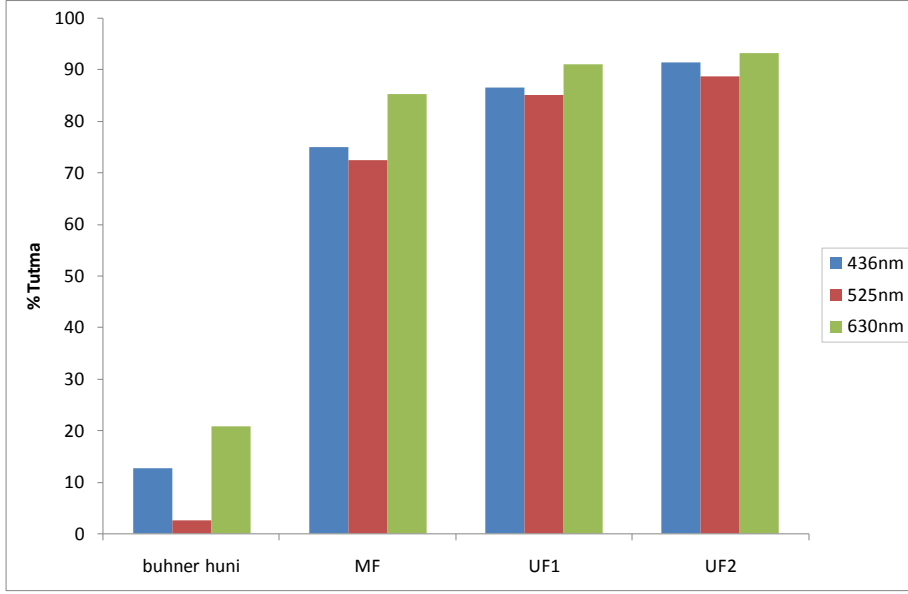
Şekil 4.52. 4 bar basınçta MF-UF1-UF2 membranlarının Atıksu-3'ün akılarının zamana göre değişimi

Tablo.4.7 Tekstil atıksuların UF2 membran sonrası kümülatif % tutma değerleri.

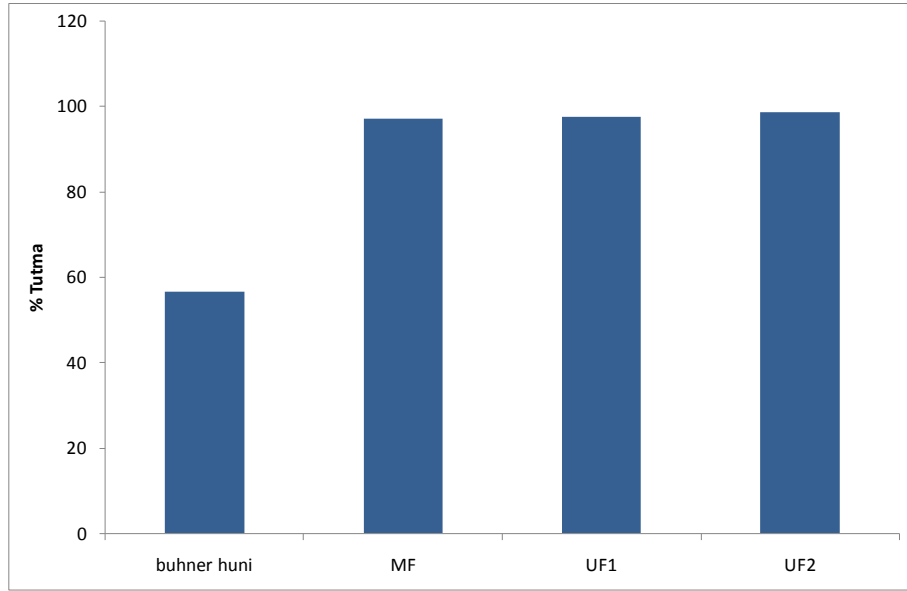
Parametre	Atıksu		
	1	2	3
Pt-Co (410 nm)	90,60	78,50	86,20
Pt-Co (455 nm)	89,94	82,00	85,40
Pt-Co (465 nm)	90,04	81,00	85,70
Renk (m ⁻¹)			
436 nm	91,50	81,20	86,00
525 nm	88,81	80,40	84,65
620 nm	93,33	87,53	88,00
AKM (mg/L) (810 nm)	98,81	97,46	92,60
İletkenlik (mS/cm)	29,42	16,33	28,53
KOI (mg/L) (448 nm)	60,00	53,00	58,00
TOK(mg/L)	79,04	66,56	75,75



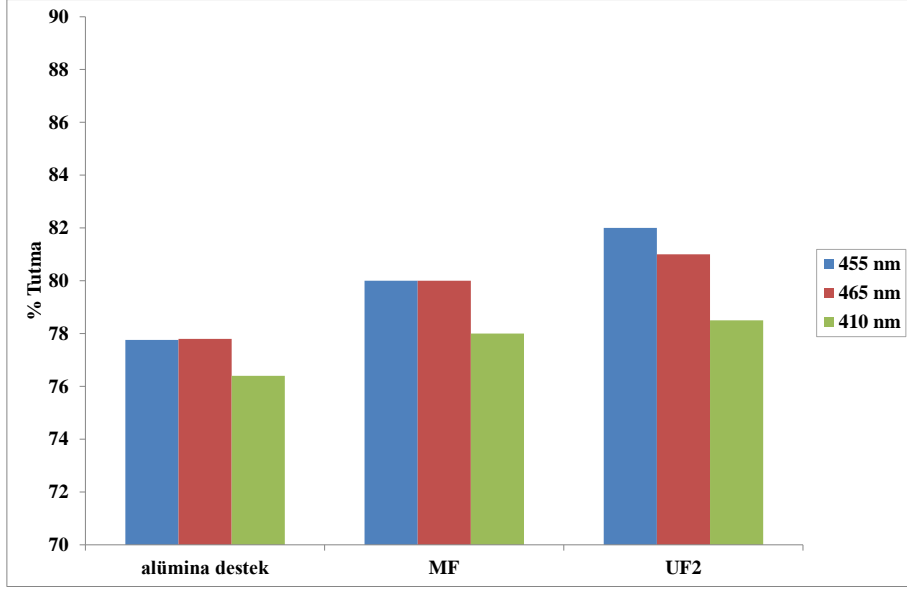
Şekil 4.53. Atıksu-1'in Pt-Co Renk analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi.



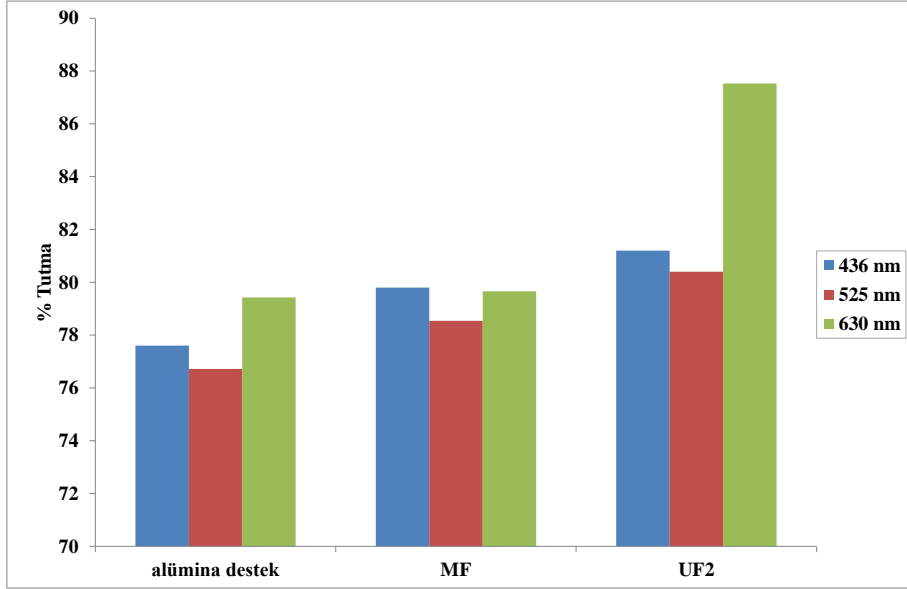
Şekil 4.54. Atıksu-1'in Renk (m^{-1}) (admi yöntemi) analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi



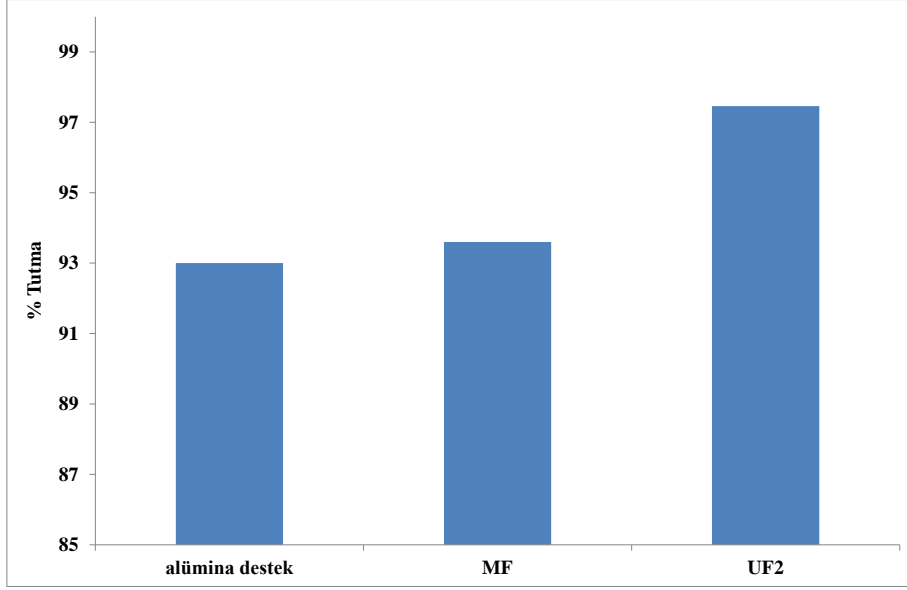
Şekil 4.55. Atıksu-1'in Askıda katı maddenin tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi.



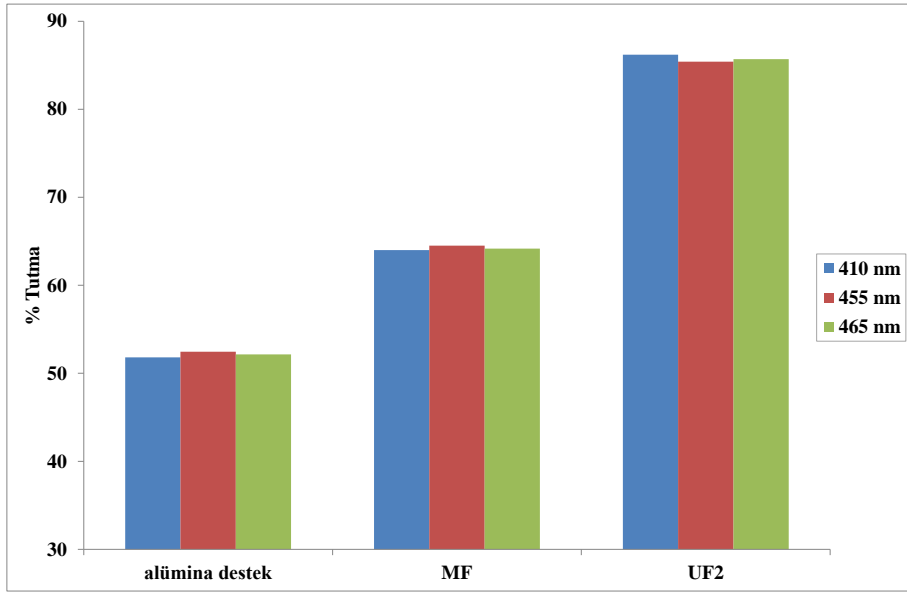
Şekil 4.56. Atıksu-2'nin Pt-Co Renk analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi.



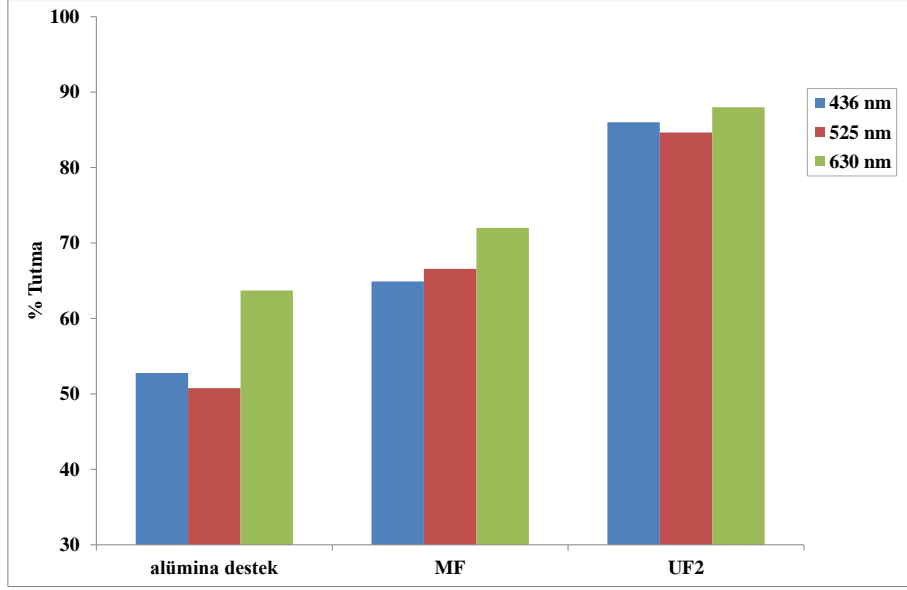
Şekil 4.57. Atıksu-2'nin Renk (m^{-1}) (Admi Yöntemi) analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi



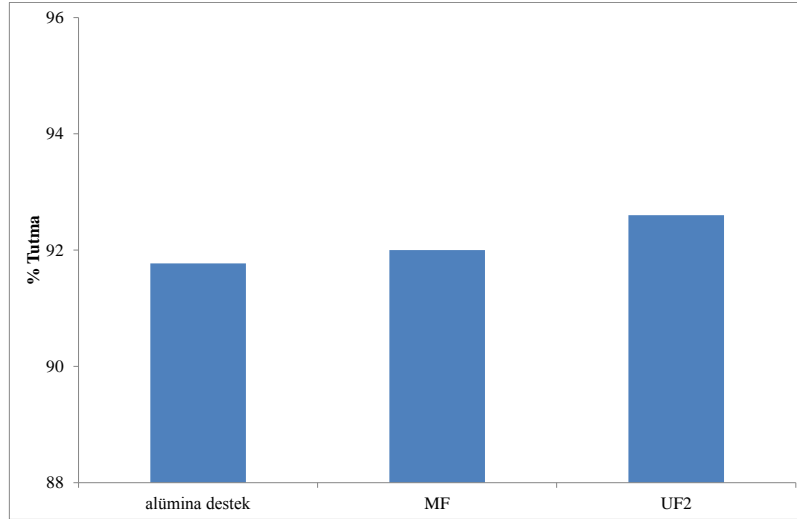
Şekil 4.58. Atıksu-2'nin Askıda katı maddenin tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi



Şekil 4.59. Atıksu-3'ün Pt-Co Renk analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi.



Şekil 4.60. Atıksu-3'ün Renk (m^{-1}) (Admi Yöntemi) analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi



Şekil 4.61. Atıksu-3'ün Askıda katı maddenin tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi.

Kaplanmamış tübüler destek, MF, UF2 ve UF1 seçici katmanları içeren membranların akılarındaki düşüş hesaplanmış ve Tablo 4.8'de verilmiştir. Seçici katmanları olmayan tübüler destek askıda katı maddenin büyük kısmının temizlendiği filtrasyonun bu ilk ayağında oluşan kalın kek tabakası nedeniyle en yüksek akı düşüşü göstermiştir. Filtrasyonun ardışık doğası nedeniyle MF, UF1 ve UF2 seçici katmanlı membranlar tübüler destekten oldukça düşük akı düşüşleri göstermişlerdir. Tekstil atıksularının filtrasyonunda yaşadığımız oldukça önemli tıkanma/kirlenme(fouling) problemi tıkanma tiplerini tanımlamak için temiz/taze, tıkanmış, ve temizlenmiş membranların temiz su akılarının (J_{cwi} , J_{cwf} ve J_{cwc}) deneysel olarak belirlenmesi ile incelenmiştir.

Tablo 4.8. Tübüler destek, MF, UF1 ve UF2 membranlarının akı düşüşü ve gerikazanımı.

Membran	Süzüntü Akısı (L/m ² saat)			Akı Gerikazanımı %	
	Temiz Su			Atıksu	%
	İlk	Son	Temizlenmiş		
	J _{cwi}	J _{cwf}	J _{cwc}	J _{ww}	J _{cwc} /J _{cwi}
Destek	2887	1253	1351	41	46
MF	820	233	600	16	73
UF1	270	176	189	11	70
UF2	36	20	29	15	80

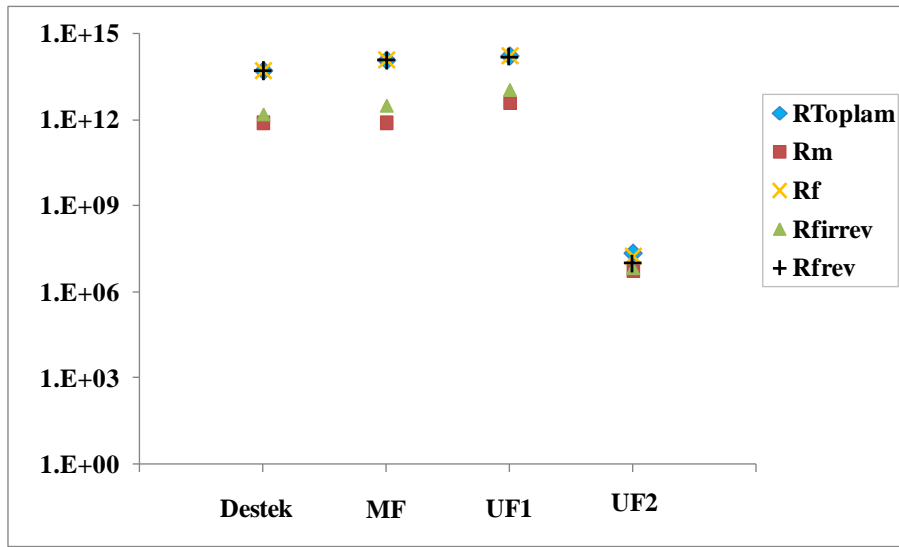
Tübüler destek, MF, UF1 ve UF2 membranlarının konsantrasyon polarizasyonuna ve membran tıkanmasına bağlı akı düşmesi yüzdeleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Konsantrasyon polarizasyonuna bağlı akı düşmesi değerleri tübüler destek için %38, MF ve UF1 seçici katmanları içeren membranlar için %93 ve UF2 membranı için %24 olarak hesaplanmıştır. Tübüler destek, MF ve UF1 membranlarında toplam akı düşmesine baskın olarak konsantrasyon polarizasyonu sebep olsa da membran tıkanmasının da konsantrasyon polarizasyonu kadar önemli bir etkiye sahip olduğu ortadadır. J_{cwi} ve J_{cwc} farkı geri dönüşemeyen tıkanmanın bir ölçüsüdür. Tübüler destekte geri dönüşemeyen tıkanmanın hakim olmasına karşın MF, UF1, ve UF2 membranlarda bu durum değişmektedir. Bu bulgular akı gerikazanımı değerleriyle de desteklenmektedir. Tıkanma direnç analizleri seri bağlı olarak kabul edilip hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.10 ve Şekil 4.62'de verilmiştir. Tübüler destek, MF ve UF1 membranlarında toplam tıkanma direnci UF2 den önemli oranda yüksektir.

Tablo 4.9. Tübüler destek, MF , UF1 ve UF2 membranlarının konsantrasyon polarizasyon ve tıkanma tipleri.

Membran	Akı Düşmesi, %				
	Toplam	Konsantrasyon polarizasyonu	Tıkanma		
			Toplam	Geri dönüşebilir	Geri dönüşsüz
$(J_{cwi} - J_{ww})/J_{cwi}$	$(J_{cwf} - J_{ww})/J_{cwf}$	$(J_{cwi} - J_{cwf})/J_{cwi}$	$(J_{cwc} - J_{cwf})/J_{cwc}$	$(J_{cwi} - J_{cwc})/J_{cwi}$	
Destek	98.58	96.73	56.60	7.25	53.20
MF	98.05	93.13	71.59	61.17	26.83
UF1	95.93	93.75	34.81	6.88	30
UF2	57.77	25	44	28.50	22

Tablo 4.10. Tıkanma direnç analiz sonuçları

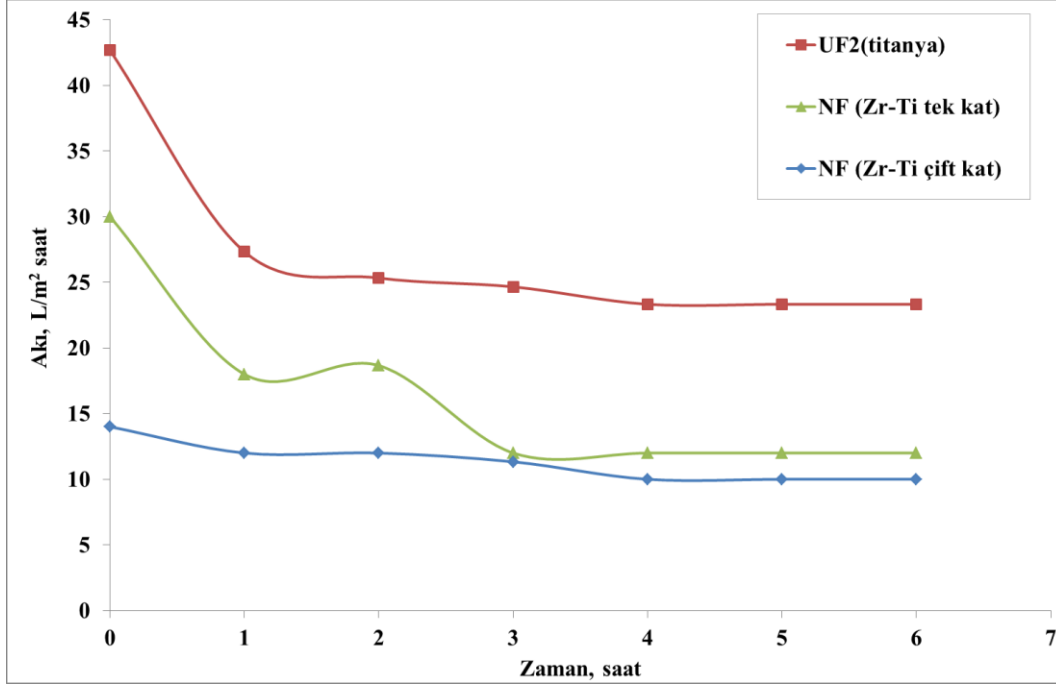
Membran	$R_{\text{toplam}}=R_m+R_c+R_f$	R_m	R_c	R_f		
				Toplam	R_{firrev}	R_{frev}
Destek	5.22×10^{13}	7.47×10^{11}	96.73	5.14×10^{13}	1.60×10^{12}	4.98×10^{13}
MF	1.21×10^{14}	7.47×10^{11}	93.13	1.20×10^{14}	3.20×10^{12}	1.17×10^{14}
UF1	1.70×10^{14}	3.55×10^{12}	93.75	1.66×10^{14}	11.4×10^{12}	1.55×10^{14}
UF2	2.25×10^7	5.56×10^6	24	1.70×10^7	6.98×10^6	1×10^7



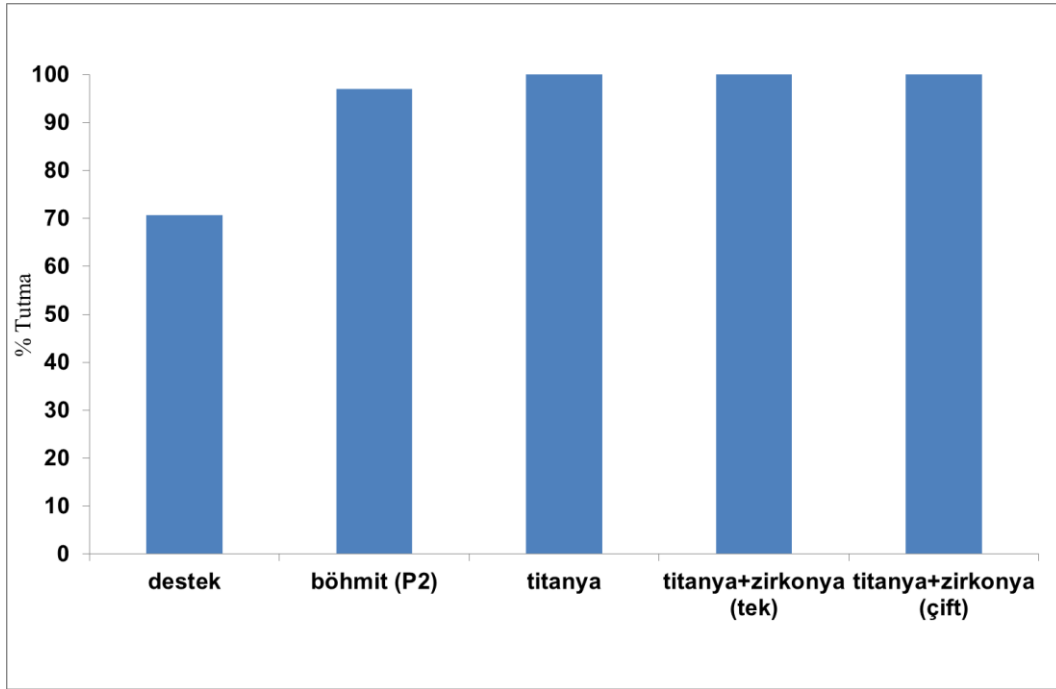
Şekil 4.62. Membranlara göre tıkanma direnç analizi.

4.7.1.2 NF Membranlar Kullanılarak Sürdürülen Arıtma Çalışmaları

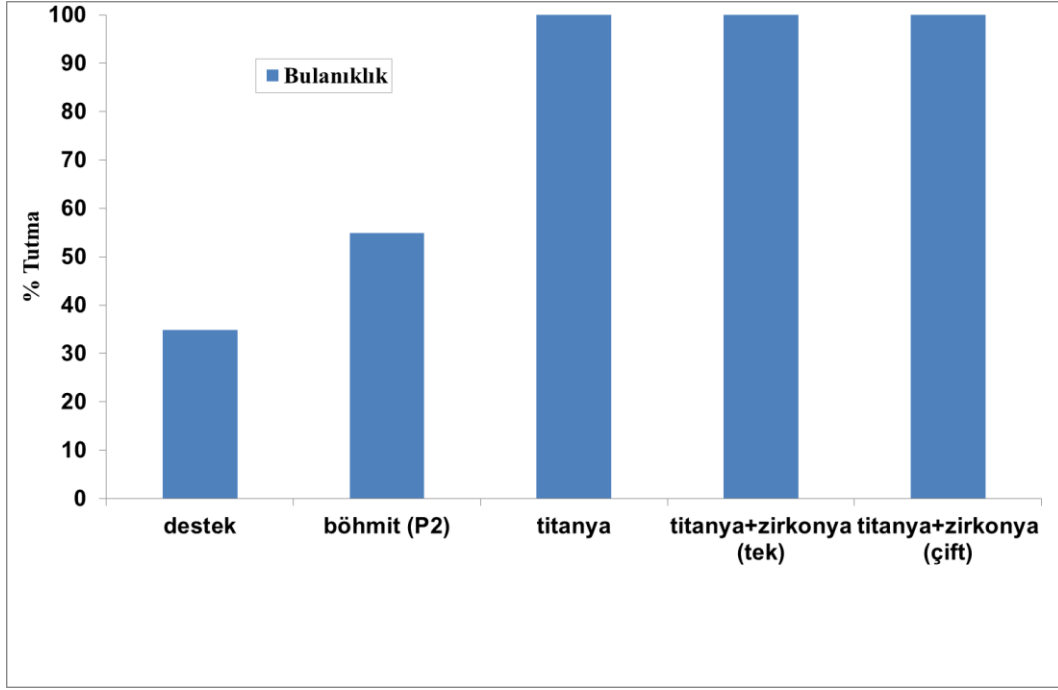
NF membranlarının ilk denemelerinden biri olan %20 ZrO₂ katkılı tek ve çift katman kaplanmış membranın Atıksu-4 akı değişimleri Şekil 4.63'de verilmiştir. Bu NF membranının akıları 10-12 L/m²saat düzeylerinde dengelenmiştir. Aynı membran serisinin AKM, bulanıklık ve renk tutma sonuçları Şekil 4.64-4.67'de gösterilmiştir. AKM ve bulanıklık tutmaları yaklaşık olarak %100 bulunmuştur. Renk tutmaları da %86-99 aralığında bulunmuştur.



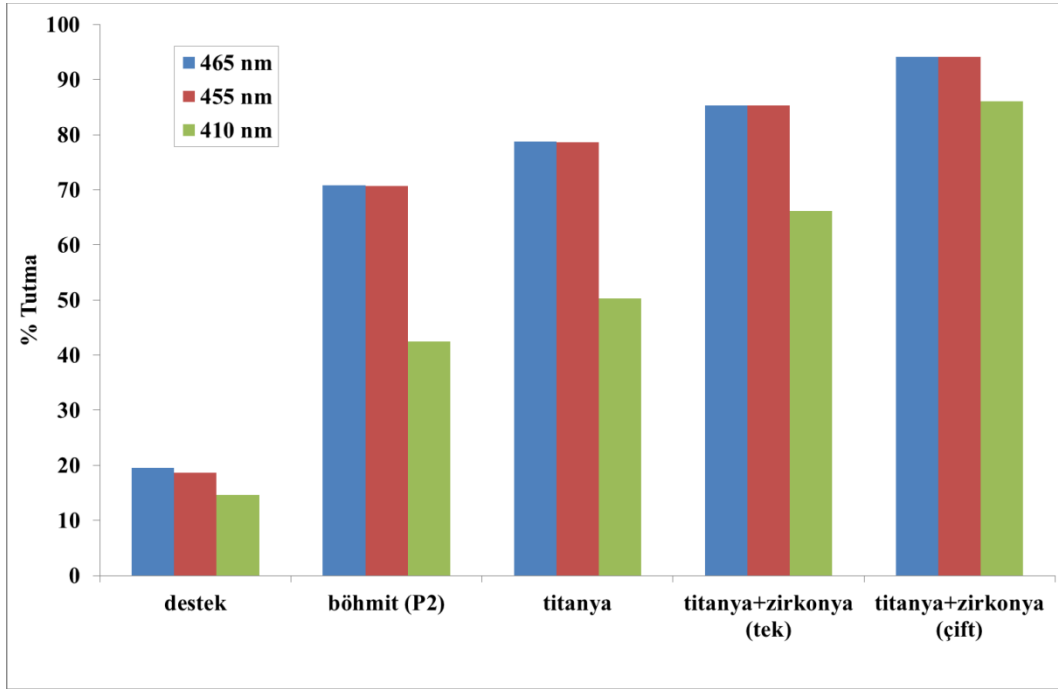
Şekil 4.63. Atıksu-4'ün TMP=2 de farklı membranlarda akısı.



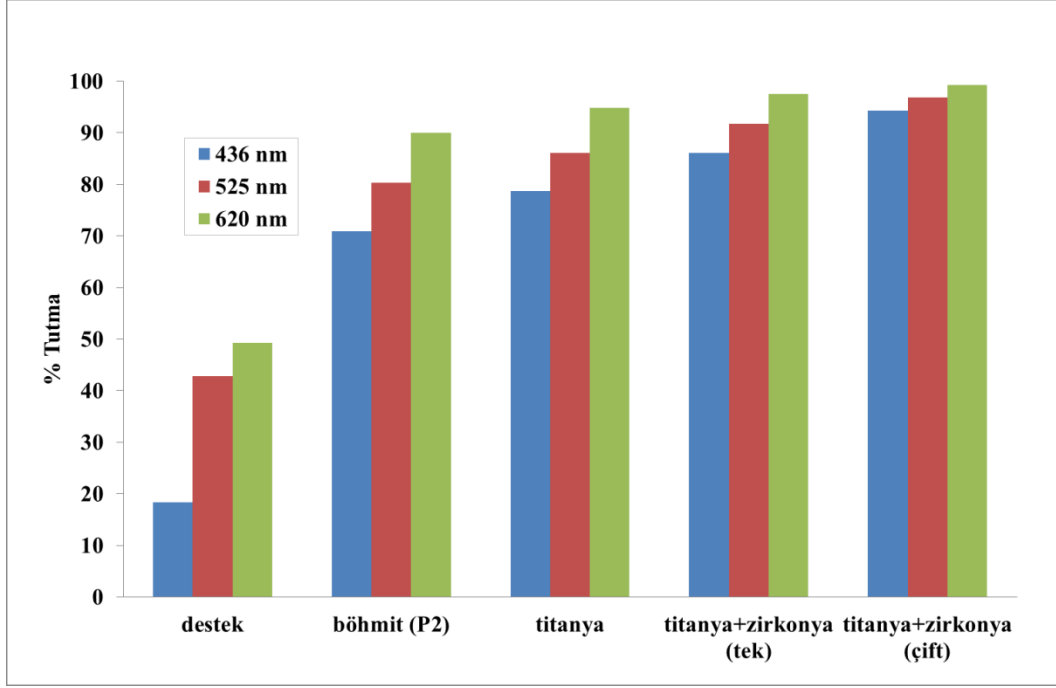
Şekil 4.64. Atıksu-4'ün Askıda katı maddenin tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi



Şekil 4.65. Atıksu-4'ün bulanıklığın tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi.



Şekil 4.66. Atıksu-4'ün Renk (PtCo) tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi.



Şekil 4.67 Atıksu-4'ün Renk(m⁻¹) (Admi Yöntemi) tutulma yüzdesinin kümülatif gösterimi.

4.7.1.2.1 Alüminyum Sülfat ile Çöktürme Önışleminin Membran Performansına Etkisi

Çöktürmenin membran performansına etkisi Atıksu-5 ile çalışılmıştır. 3 farklı gözenek boyutlu filtre kağıtları ile Atıksu-5 süzülerek renk ve AKM ölçümleri yapılmış, Tablo 4.11' de verilmiştir. 3-5 µm (Filtrak) gözenek boyutlu filtre kağıdı seçilerek kullanımına devam edilmiştir.

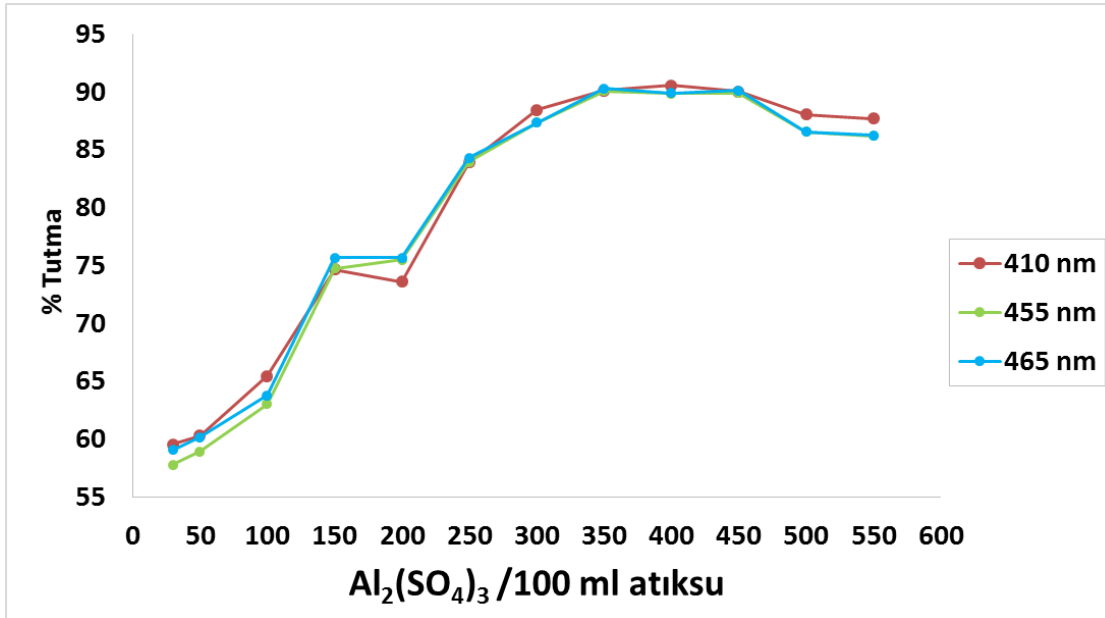
Tablo 4.11 Farklı gözenek boyutuna sahip filtre kağıdından süzülen Atıksu-5'in tutma yüzdeleri

Parametre	Filter Papers		
	20-25 µm	12-15 µm	3-5 µm
Pt-Co (410 nm)	30,04	35,45	52,36
Pt-Co (455 nm)	29,02	34,07	50,96
Pt-Co (465 nm)	28,62	33,68	50,69
Renk (m ⁻¹)			
436 nm	29,17	34,31	51,28
525 nm	29,54	34,79	52,51
620 nm	30,56	36,85	54,71
AKM (810 nm, mg/L)	53,84	66,15	84,61

Maksimum çökme, renk giderimi ve optimum $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ miktarı tayini için 30 ile 550 mg aralığında $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak çöktürme yapılmış ve 3-5 μm (Filtrak) gözenek boyutlu filtre kağıdından süzölmüştür. Tablo 4.12'de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ miktarına göre renk ve AKM değişimleri verilmiştir. Tablo 4.12 ve Şekil 4.68'de görüldüğü gibi 350 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}/100$ ml atıksu miktarı uygun bulunmuştur.

Tablo 4.12 Farklı miktarlarda $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ile çöktürülen ve filtre kağıdından süzölen Atıksu-5 tutma yüzdeleri.

Parametre	mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ /100ml atıksu											
	30	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
Pt-Co (410 nm)	59,52	60,28	65,45	74,64	73,60	83,88	88,43	90,09	90,56	90	88,05	87,67
Pt-Co (455 nm)	57,76	58,92	63,01	74,72	75,50	83,92	87,33	90,07	89,83	89,89	86,56	86,21
Pt-Co (465 nm)	59,04	60,17	63,77	75,65	75,67	84,31	87,32	90,27	89,87	90,11	86,54	86,25
Renk (m^{-1})												
436 nm	58,44	59,90	64,49	74,95	76,97	84,31	88,25	90,36	90,45	90,18	87,61	87,24
525 nm	59,62	62,14	64,66	77,78	74,28	85,12	86,76	90,60	89,44	90,42	86,21	85,88
620 nm	63,14	71,94	69,18	86,91	76,22	93,43	87,45	96,13	89,89	95,22	89,77	89,34
AKM (810 nm, mg/L)	90,38	91,53	96,92	97,69	98,84	99,23	99,23	99,23	99,23	99,23	98,84	98,46

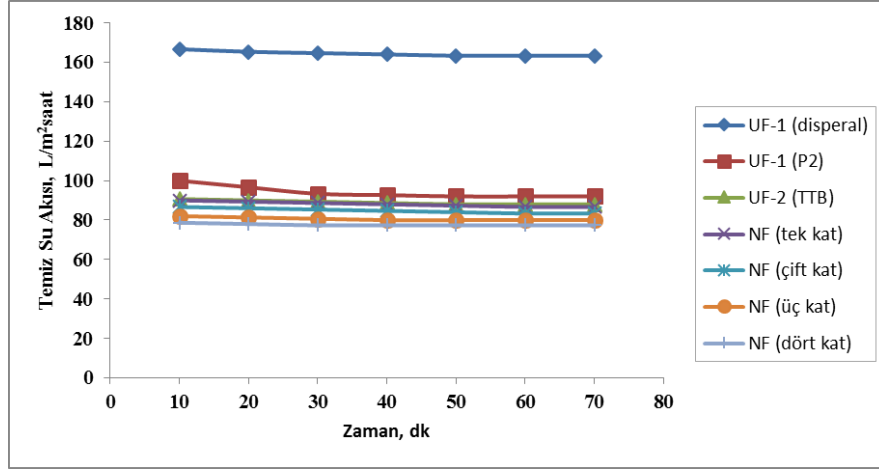


Şekil 4.68 Atıksu-5'in $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonuna göre yüzde Renk (Pt-Co) tutması değişimi.

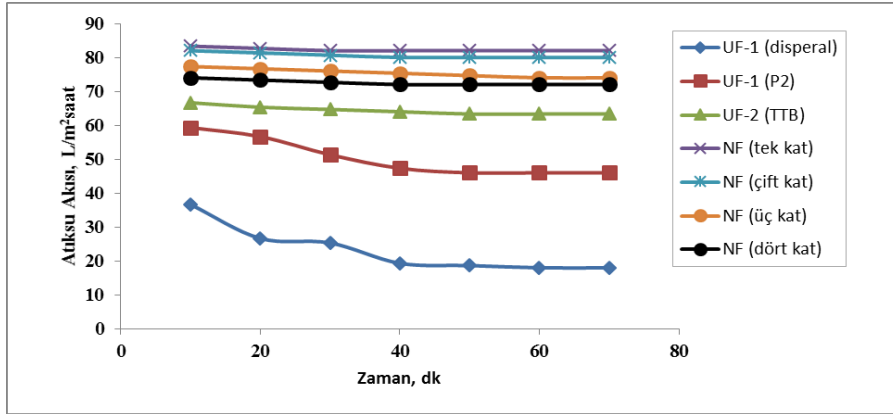
Şekil 4.69'da Atıksu-5'in arıtımında kullanılan membranların temiz su akıları verilmiştir. UF1 (disperal) membranın akısı 163 L/m²saat UF1 (P2) 92 L/m²saat, UF2

(TTB) 88 L/m²saat, NF (Tek kat) 86 L/m²saat, NF (çift kat) 83 L/m²saat, NF (üç kat) 80 L/m²saat, NF (dört kat) 77 L/m²saat bulunmuştur.

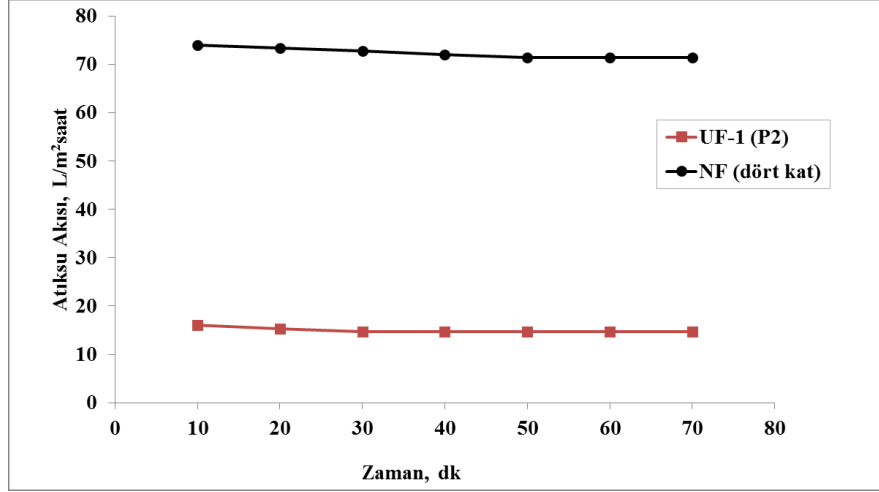
Şekil 4.70'de görüldüğü gibi en yüksek akı düşmesi filtrasyonun ilk basamağında kullanılan UF1(disperal) membranındadır. Al₂(SO₄)₃.18H₂O ile çöktürülen ve filtre kağıdından süzülen Atıksu-5 sırasıyla UF1 (P2) ve NF (dört kat) membranlarından süzölmüştür. Şekil 4.71'de Çöktürmeli Atıksu-5'in akı değişimi verilmiştir. Burada da UF-1(P2) membranında akı düşmesi daha yüksek olmuştur.



Şekil. 4.69 Atıksu-5'in artırımında kullanılan membranların temiz su akıları.



Şekil.4.70 Çöktürmesiz Atıksu-5 in akı değişimi.

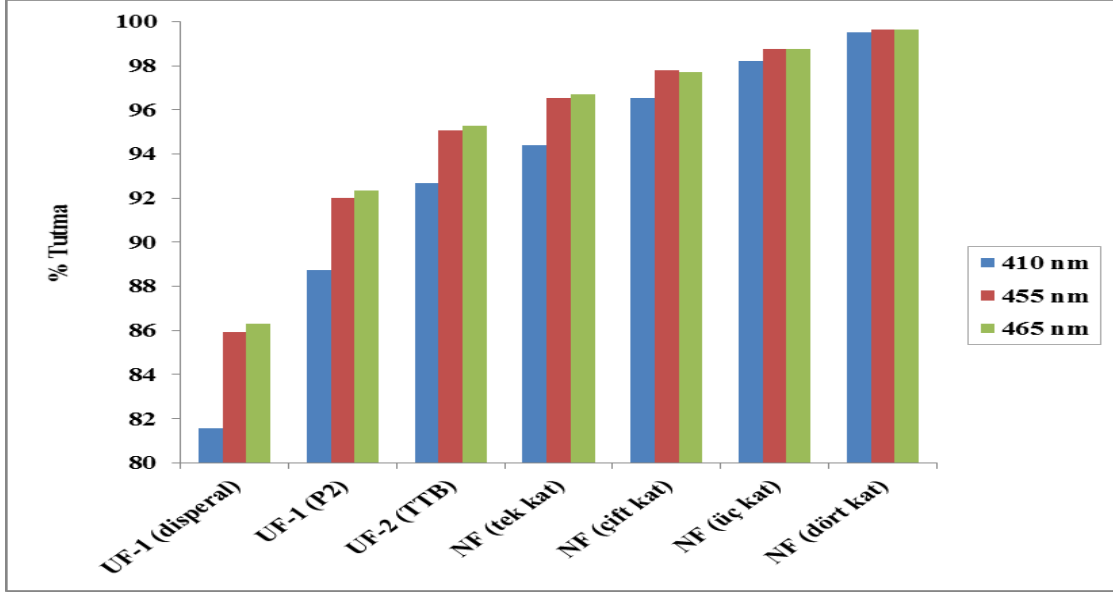


Şekil.4.71 Çöktürmeli Atıksu-5'in akı değişimi.

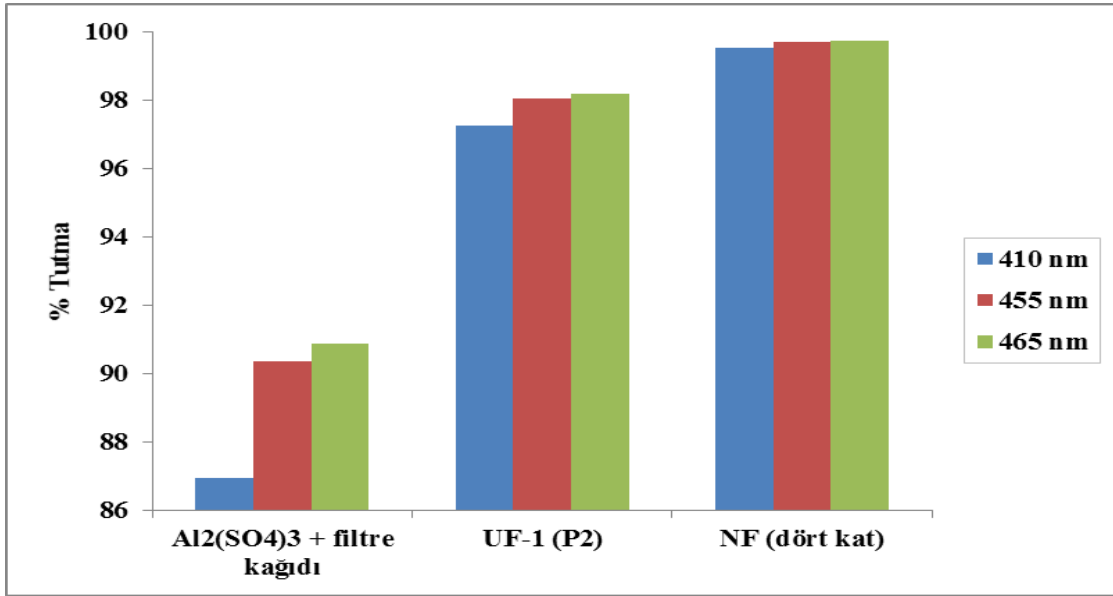
Çöktürmeli ve çöktürmesiz Atıksu-5 in NF (dört kat) membran sonrası yüzdede kümülatif tutma değerlerinin karşılaştırılması Tablo 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.72'de çöktürmesiz ve çöktürmeli yöntemlerle Atıksu-5'in süzüntüsünün kümülatif Pt-Co Renk analizi sonuçları, Şekil.4.73'de çöktürmesiz ve çöktürmeli yöntemlerle Atıksu-5'in süzüntüsünün kümülatif Admi yöntemiyle Renk (m^{-1}) analizi sonuçları, Şekil.4.74'de çöktürmesiz ve çöktürmeli yöntemlerle Atıksu-5'in süzüntüsünün kümülatif AKM analiz sonuçları verilmiştir. Atıksu-5'in Orijinal ve süzüntü sularının çöktürmeli/çöktürmesiz filtrasyon sonucundaki görüntüleri Şekil 4.75'te verilmiştir.

Tablo 4.13 Çöktürmeli ve çöktürmesiz Atıksu-5'in NF (dört kat) membran sonrası kümülatif % tutma değerlerinin karşılaştırılması.

Parametre	Atıksu-5 Çöktürmesiz	Atıksu-5 Çöktürmeli
Pt-Co (410 nm)	99,50	99,51
Pt-Co (455 nm)	99,64	99,69
Pt-Co (465 nm)	99,63	99,72
Renk (m^{-1})		
436 nm	99,76	99,66
525 nm	99,77	99,82
620 nm	99,94	99,97
AKM (810 nm, mg/L)	100	100
İletkenlik (mS/cm)	87,5	76
pH	9,26	7,69
TOK (mg/L)	100	100
KOİ (448 nm, mg/L)	93,5	91,53

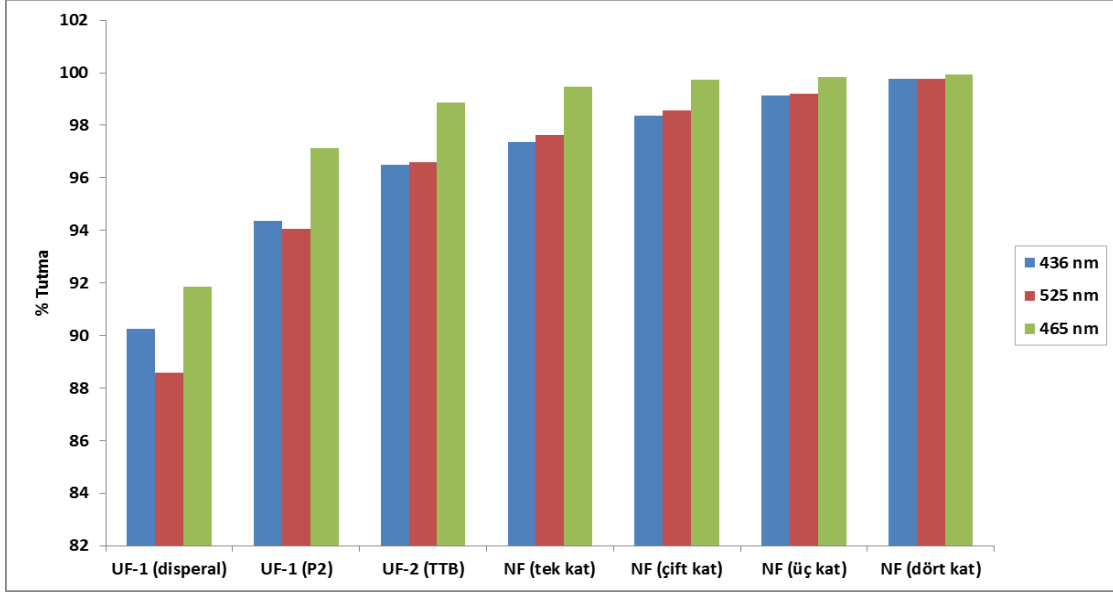


a

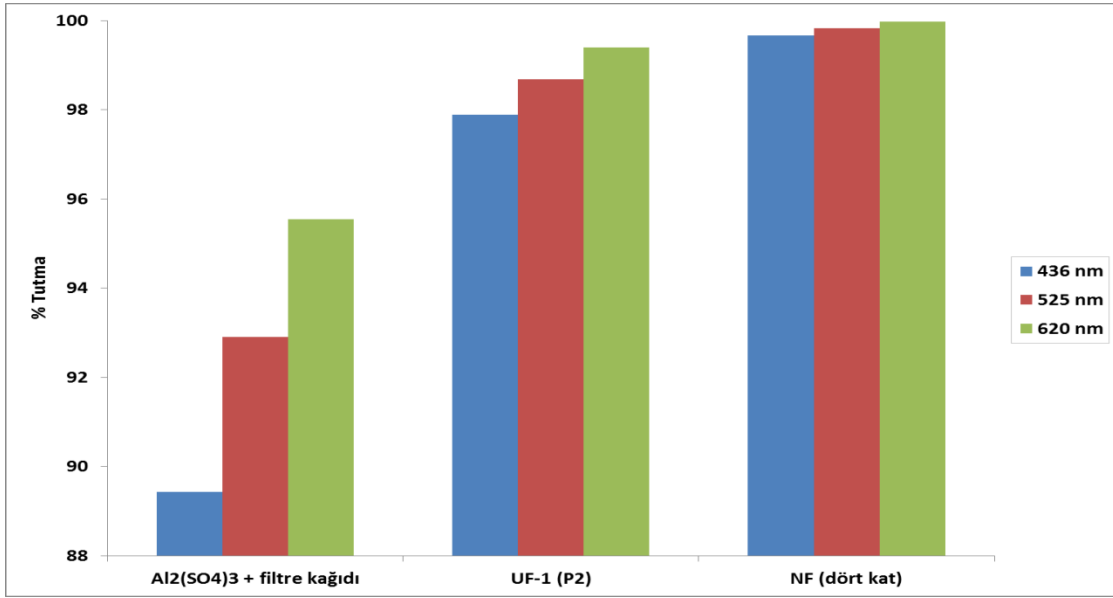


b

Şekil. 4.72 Atıksu-5'in a- çöktürmesiz, b- çöktürmeli Pt-Co Renk analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi.

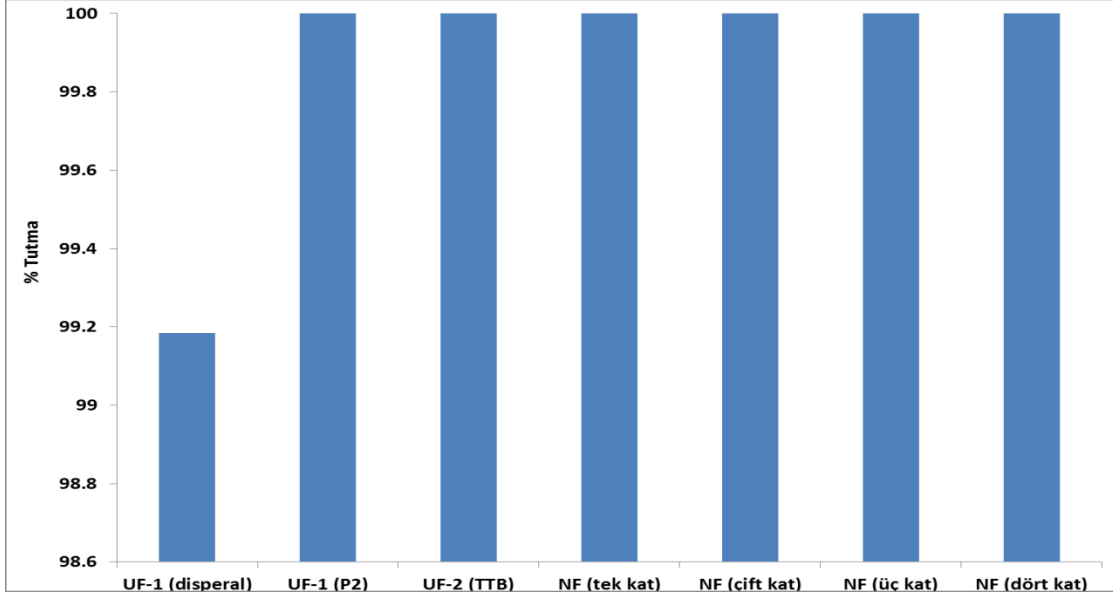


a

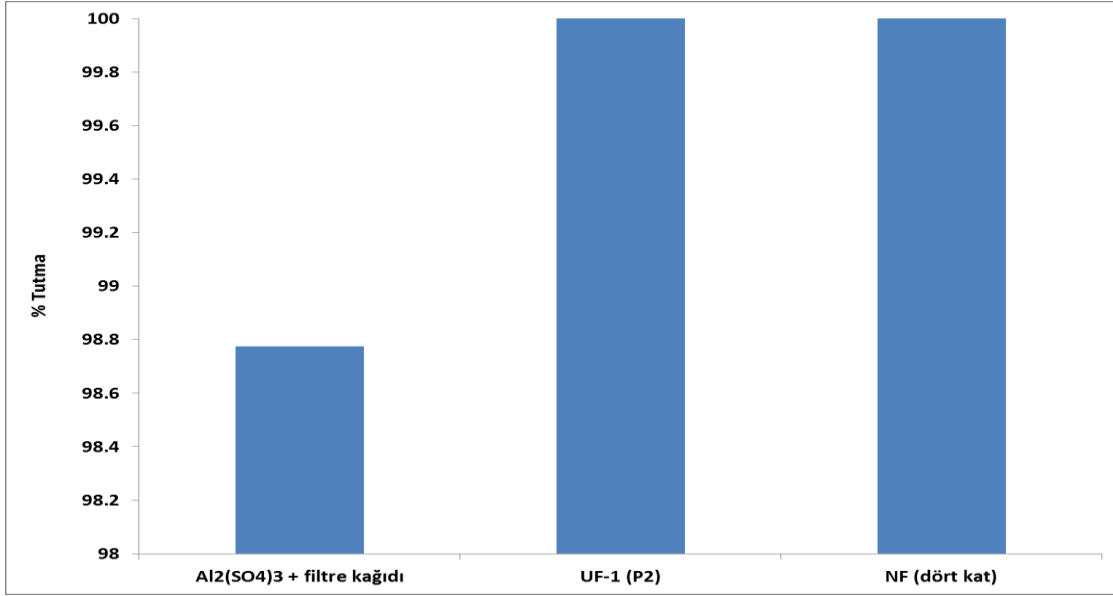


b

Şekil. 4.73 Atıksu-5'in a- çöktürmesiz, b- çöktürmeli Admi yöntemiyle Renk (m^{-1}) analizi sonuçlarının kümülatif gösterimi.

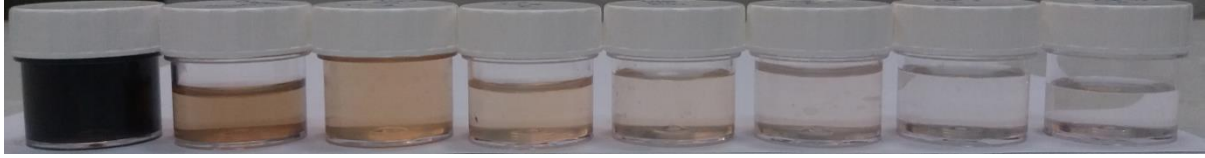


a

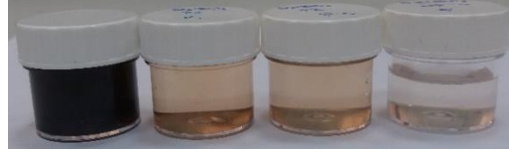


b

Şekil. 4.74 Atıksu-5'in a- çöktürmesiz, b- çöktürmeli AKM sonuçlarının kümülatif gösterimi.



a



b

Şekil 4.75. Atıksu-5'in a- Çöktürmesiz; orijinal atıksu, UF-1 (disperal), UF-1(P2), UF-2(TTB), NF (tek kat), NF (çift kat) , NF (üç kat), NF (dört kat), b- Çöktürmeli; orijinal atıksu, filtre kağıdı, UF-1(P2), NF(dört kat) süzüntü sularının görüntüleri (soldan sağa) .

Atıksu-5'in çöktürmeli ve çöktürmesiz arıtımında kullanılan seramik membranların akı düşüşü ve geri kazanımı Tablo 4.14'de, konsantrasyon polarizasyon ve tıkanma tipleri Tablo 4.15'te, tıkanma direnç analizleri Tablo 4.16'da verilmiştir. En yüksek tıkanma çöktürmesiz arıtımında kullanılan UF-1 (disperal)'de gözlenmiştir. Akı geri kazanımı %61.96'dır.

Tablo.4.14 Atıksu-5'in çöktürmeli ve çöktürmesiz arıtımında kullanılan seramik membranların akı düşüşü ve geri kazanımı

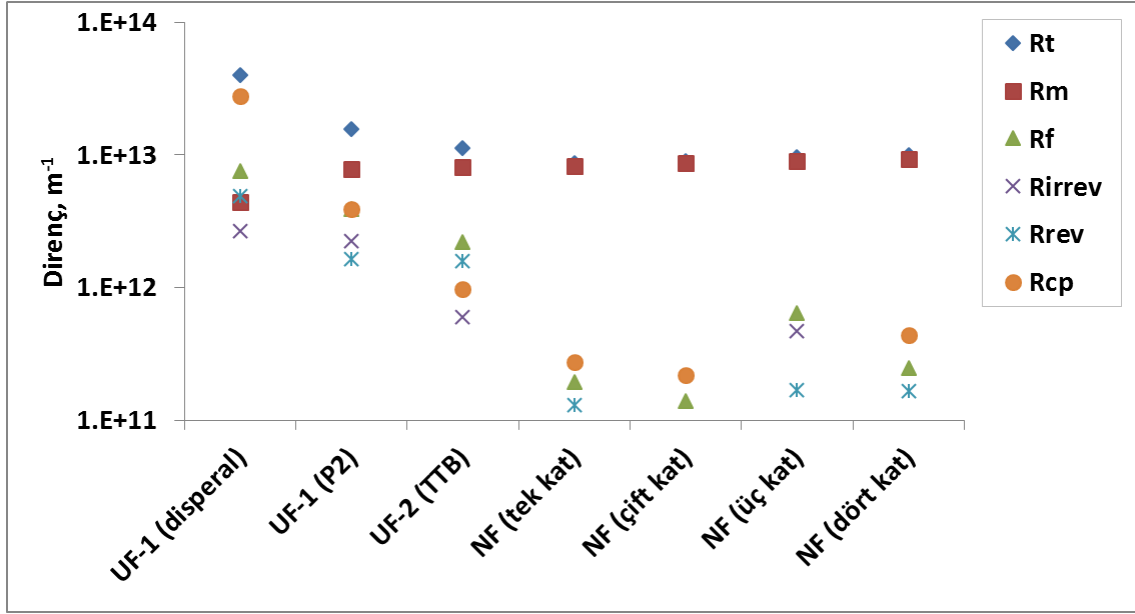
Membrane Tipi	Süzüntü Akısı (L/m ² saat)				
	Temiz Su			Atıksu	Akı Gerikazanımı (J _{cwo} /J _{cwi}) (%)
	İlk (J _{cwi})	Son (J _{cwf})	Temizlenmiş (J _{cwc})		
UF-1 (disperal)	163	60	101	18	61,96
UF-1 (P2) çöktürmesiz	92	61	71	46	77,17
UF-1 (P2) çöktürmeli	92	28	39	14,66	42,39
UF-2 (TTB)	88	69	82	63	93,18
NF (tek kat)	87	85	86	82	98,85
NF (çift kat)	83	82	83	80	100
NF (üç kat)	80	74	76	74	95
NF (dört kat) çöktürmesiz	77	75	77	72	100
NF (dört kat) çöktürmeli	77	73	75	71	97,40

Tablo.4.15 Atıksu-5'in çöktürmeli ve çöktürmesiz arıtımında kullanılan seramik membranların konsantrasyon polarizasyon ve tıkanma tipleri.

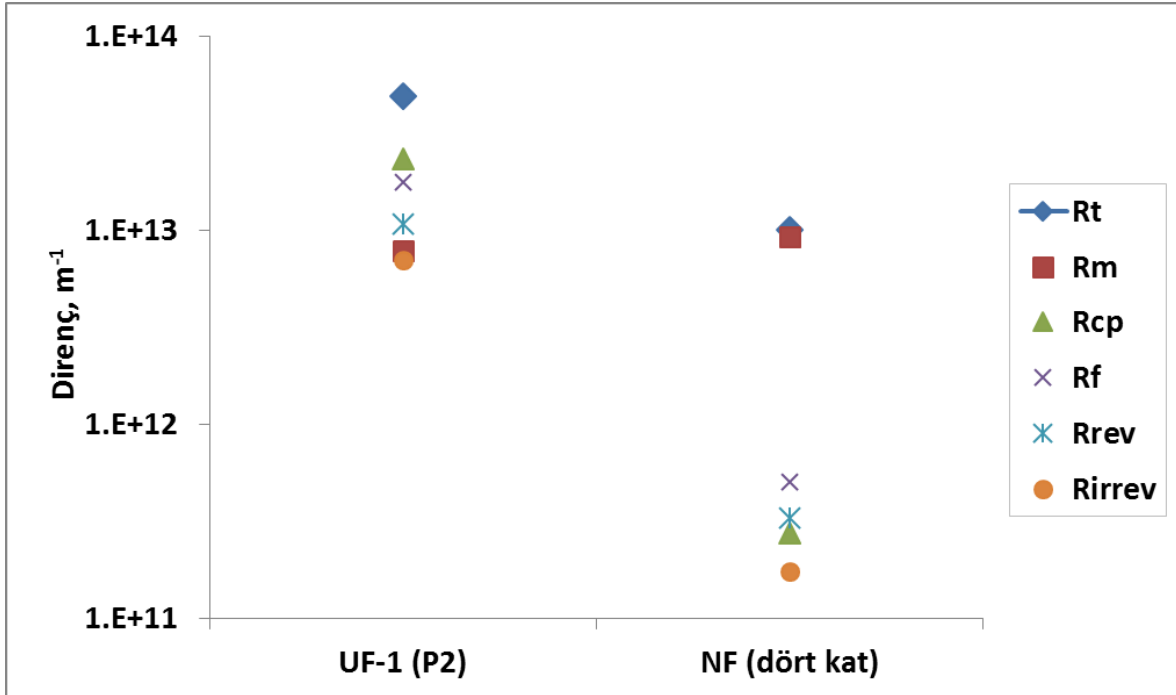
Membrane Tipi	Akı Düşmesi (%)				
	Toplam ($J_{cwi} - J_{ww}$)/ J_{cwi}	Konsantrasyon Polarizasyonu ($J_{cwf} - J_{ww}$)/ J_{cwf}	Tıkanma		
			Toplam ($J_{cwi} - J_{cwf}$)/ J_{cwi}	Geri dönüşebilir ($J_{cwc} - J_{cwf}$)/ J_{cwc}	Geri dönüşsüz ($J_{cwi} - J_{cwc}$)/ J_{cwi}
UF-1 (disperal)	88,97	70	63,26	40,78	37,95
UF-1 (P2) çöktürmesiz	50	25	33,33	14,01	22,46
UF-1 (P2) çöktürmeli	84,05	47,61	69,56	27,58	57,97
UF-2 (TTB)	28,03	8,65	21,21	15,44	6,81
NF (tek kat)	5,38	3,14	2,30	1,55	0,76
NF (çift kat)	4	2,43	1,6	0,8	0,8
NF (üç kat)	7,5	0,89	6,66	1,75	5
NF (dört kat) çöktürmesiz	6,89	4,42	2,58	1,73	0,86
NF (dört kat) çöktürmeli	7,75	2,72	5,17	1,78	3,44

Tablo 4.16 Atıksu-5'in çöktürmeli ve çöktürmesiz arıtımında kullanılan seramik membranların tıkanma direnç analizleri

Membrane Tipi	$R_{toplam} = (R_m + R_{cp} + R_f) \times 10^{11}$	$R_m \times 10^{11}$	$R_{cp} \times 10^{11}$	R_f		
				$R_f \times 10^{11}$	$R_{rf} \times 10^{11}$	$R_{if} \times 10^{11}$
UF-1 (disperal)	399	44	279	75,8	26,9	48,8
UF-1 (P2) çöktürmesiz	156	78,1	39	39,3	16,4	22,6
UF-1 (P2) çöktürmeli	490	78,1	233	179	108	70,8
UF-2 (TTB)	113	81,6	9,82	22	16	5,97
NF (tek kat)	87,6	82,9	2,76	1,96	1,32	0,64
NF (çift kat)	89,8	86,2	21,9	1,4	0,70	0,69
NF (üç kat)	97,1	89,8	0,86	6,42	1,69	4,73
NF (dört kat) çöktürmesiz	99,7	92,9	4,42	2,46	1,66	0,80
NF (dört kat) çöktürmeli	101	92,9	2,75	5,07	3,32	11,75



a



b

Şekil 4.76 Membranlara göre tıkanma direnç analizi.

İspanyol araştırmacılar bu projede arıtımı araştırılan atıksularla benzer özellikler taşıyan tekstil atıksularının arıtılmasında seramik membranların NF/RO önışlemi olarak kullanımları ve performanslarını geçtiğimiz yıllarda inceleyip üç makalede sonuçlarını yayınlamışlardır (Barredo-Damas vd., 2010, Alventosa-deLara vd., 2012, Barredo-Damas vd., 2012). Kullanılan membranlar 8 kanallı 580mm uzunlugunda ve 25mm dış çapına sahip Fransız TAMİ firmasından alınan TiO2 destekli ZrO2-TiO2

seçici katmanlı 30, 50, ve 150 kDa UF membranlarıdır. Projede üretimini gerçekleştirdiğimiz membranlara benzer özellikler taşıyan bu membranların tekstil atıksularının arıtımında pH(8,10,12), MWCO(30,50,150 kDa), TMP'nin(1,2,3,4 bar) ve çapraz akış hızının(CFV=3,4,5 m/s) etkilerini incelemiştir. 30 kDa luk membranın pH 8 iken TMP 4 bar'da, 50 ve 150 kDa luk membranların ise TMP 3 bar da en iyi sonuç verdiğini rapor etmişlerdir.UF sonrası süzöntü sularında KOİ değerleri 86-105 mg/L aralığında (%93), iletkenlik 5,1 mS/cm (%16-20), AKM 30-64 mg/L (%88-93), Renk (m^{-1}) 436 nm'de 3,6 -7 aralığında (%69-84), 525nm de 1,6-3,5 aralığında (%77-89), 620 nm'de 1,1-2,5 (%85-93) tür. Bu saptanan optimum koşulların dışında pH 8'de birleşik üç dalgaboyundaki renk giderimlerinde çeşitli koşullarda %57-97 aralığında değerler bulunmuştur.

Bu projede üretilen MF membranlar ile renk giderimi (Renk (m^{-1})) %65-80, UF membranlar ise %78-93 aralığındadır. Projede kullandığımız atıksu renk değerlerinin yukarıdaki araştırmalarda kullanılan atıksu değerlerinin 2-3 katı olduğu gerçeği de göz önüne alındığında proje kapsamında hazırlanan membranların performansları kullanılan TAMI UF membranları ile karşılaştırılabilir olduğu anlaşılmaktadır. Aynı araştırmacıların bulgularına göre reaktif siyah 5 (RB5) boyası ile hazırlanan model atıksuların arıtımında konsantrasyon yükseldikçe (50mg/L'den 500mg/L'ye) giderimlerin aynı UF membranları ile önemli derecede düştüğü rapor edilmiştir. Bu projede çalışılan atıksu-5 için çöktürülen katı maddeden yola çıkarak hesaplanan takribi boya konsantrasyonu 500-1000 mg/L aralığındadır. Proje kapsamında hazırlanan NF seramik membranları ile atıksu-5'te renkte >%99 , AKM ve TOK'ta %100, iletkenlikte %87,5 giderime ulaşılmıştır (Tablo 4.13). Aynı araştırmacıların çalıştıkları çapraz akış hız aralıklarının bu projede çalıştığımız hız aralığından (CFV= 0.1-0.3 m/s) çok yüksek olması nedeniyle sınırlı bir kalınlıkta kek oluşmuş ve bu tıkanmayı düşük bir düzeyde tutmuştur. Proje çalışmalarında düşük çapraz akış hızından kaynaklı önemli tıkanma sorunları yaşanmıştır. Yüksek çapraz akış hızındaki arıtım çalışmalarımız halen sürdürülmektedir.

Capar vd. (2007) halı üretim fabrikası baskı boyama hattı atıksularının NF membranlarla arıtımı öncesinde uygulanacak önışlemin beş alternatif arasından(1-filtre kağıdı MF, 2-optimum doz $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 3-düşük doz $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve polielektrolit ilavesi, 4-düşük doz $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve MF, 5-yüksek doz $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve UF) optimum dozda (150mg/L) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ile kimyasal çöktürme olarak rapor etmişlerdir. Çalıştıkları atıksuyun karakterizasyonunu KOİ 390 mg/L, Renk PtCo 301, bulanıklık 41, Toplam Katı 603, iletkenlik 700 μ s/cm, pH 7.60 olarak belirtmişlerdir. UF membranı polimerik Osmonics HZ 15 (50kDa), NF membranı ise polimerik DSS NFT-50 ($MgSO_4$ tutması \geq %99)dir. UF sonrası Renk

giderimi %84-99, KOİ %15-36, bulanıklık 82-99% olarak, NF sonrası renk giderimi %100, bulanıklık %92-96, toplam katı %95 olarak bildirmişlerdir. NF membranının tıkanıklık analizlerine göre tıkanmanın geri dönüşsüz ve %3-3,5, konsantrasyon polarizasyonu %12,8-19,8 aralığında olduğu rapor edilmiştir. Proje çalışmalarında yukarıdaki çalışmadan çok daha yüksek renk değerlerine sahip atıksu-5'in ön arıtımına yönelik $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ile çöktürmenin optimum noktası 3500mg/L olarak saptanmıştır. Çöktürmeli atıksu-5' in NF membran sonrası süzöntü suyu yüzde kümülatif tutmaları Renk %99,51-99,72, AKM %100, İletkenlik %76, TOK %100, KOİ %91,53 aralığındadır. NF membranının toplam tıkanıklık %2,58 (%0,86'sı geri dönüşsüz, %1,73'ü geri dönüşebilir) olarak saptanmıştır.

İki süreç karşılaştırıldığında değerler birbirine yakın çıkmıştır. Çöktürmesiz Atıksu-5'in renk değeri 15 Pt-Co (455nm), çöktürmeli ise 24 Pt-Co bulunmuştur. Şekil 4.75'te Atıksu-5'in çöktürmesiz çöktürmeli yöntemlerle yapılan arıtım sonrası süzöntü sularının görüntüsü verilmiştir.

4.7.1.3 Konsantre Yönetimi ve Tuz Arıtım Çalışmaları

Atıksu-5'in katı madde miktarı belli miktardaki atıksuyun etüvde suyunun buharlaştırılması ile %0.507 (8 kg atıksuda 40,56 gr katı madde (tuz+boya)) olarak bulunmuştur. 8 kg atıksu 27,90 gr $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ilavesi ile çöktürme yapılmış ve filtrasyon sonrası elde edilen kek kurutulunca toplam katı maddenin 11,91 gr olduğu bulunmuştur. Bu deneysel bulgular projede kullanılan çöktürme ön işlemlerle atıksudan yaklaşık %0.15 kurutulmuş katının uzaklaştırılabileceğini göstermektedir. Atıksulardaki tuz+boya yüzdelerinin değişken olmasına karşın Atıksu-5'te yaklaşık olarak %0.4 çözünen tuz ve %0.1 boyar madde olduğu saptanmıştır.

Bu proje kapsamında yürütülen çalışmalarda kullanılan filtrasyon düzeneklerinde yaklaşık 5 litrelik atıksular ile çalışılabildiğinden konsantre akımlarda filtrasyon sırasında renk değerlerinde yükselmeler gözlenememiştir. Bunun nedeni kullanılan düşük çapraz akış hızlarında membran yüzeyinde bu miktardaki atıksuyun kabaca bir hesapla 0.5-1mm kalınlığında bir kek tabakasını oluşturmasıdır. Bu kek oluşumunun ürettiği tıkanmanın akıdaki düşüşe etkisi Şekil 4.69 ve Şekil 4.70'teki UF1 membranlarının temiz su ve atıksu akı değerlerinden anlaşılmaktadır (163 L/m²saat'ten 18 L/m²saat'e). Bu durum konsantre yönetimine dair çalışmaları şimdiye değin mümkün kılmamıştır ve çalışmalar ağırlıklı olarak süzöntü akımlarının karakterizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu konsantre akımlarına yönelik çalışmalar çok daha fazla miktarda atıksuların bir denemede kullanımı ve daha yüksek çapraz akış hızları kullanılarak önümüzdeki aylarda sürdürülecektir.

Geleneksel yöntemler yerine ileri teknolojiler olan membranlar ile arıtım yapıldığı zaman konsantreler daha az olacaktır.

Tekstil atıksuyu geri kullanım kriterleri iki farklı makalede (Barredo-Damas vd., 2010, Capar G. vd., 2008) KOİ 60-80 mg/L, Renk(Pt-Co) 0, bulanıklık (NTU) 1, AKM 5mg/L, iletkenlik 1000 μ S/cm ve pH=6-8 olarak rapor edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise aynı parametreler KOİ 178-218 mg/L, Renk(Pt-Co) 20-30, iletkenlik 1650-2200 μ S/cm, pH=6-7 olarak rapor edilmiştir (Uzal N vd., 2010). Bu çalışmada NF katmanlarından geçen sudaki renk değerlerinin Pt-Co 455nm için 20-30 aralığına düşmesi suyun işletmede geri kullanımı olasılığını ortaya çıkarmıştır. Bu konuda işletmedeki mühendislerle görüşmelerimiz içinde bulunduğumuz günlerde başlamıştır. Bu olasılığı NF süzütülerindeki KOİ, iletkenlik ve AKM'deki ulaşılan son değerler (30 mg/L, 1-3 mS/cm ve 0 mg/L) güçlendirmektedir.

Deşarj kriterinin altında sonuçlar elde edilmiştir. Bu suların tarımsal sulama ve yeşil alan sulaması, kentsel uygulama (sifon suyu, araba yıkama, yangın söndürme vb), endüstriyel kullanımı (soğutma suyu vb.) mümkündür.

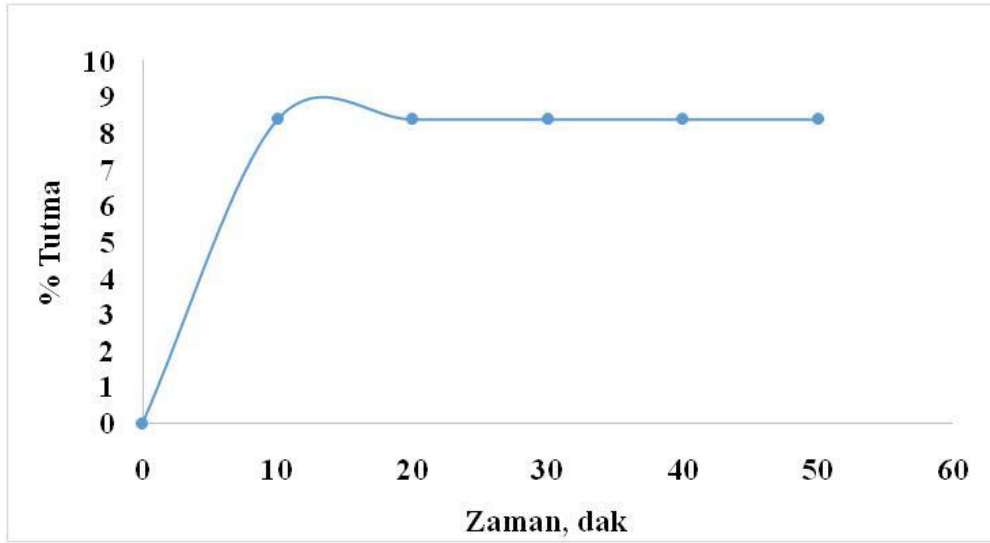
Tekstil boyama sularında önemli miktarda çeşitli tuzların bulunması nedeniyle iletkenliğin (projede kapsamında çalışılan 5 atıksu için 8-18 mS/cm aralığı) tekrar kullanım için membranlar kullanılarak 1mS/cm değerinin altına düşürülmesi gerekmektedir. Bu tuzsuzlaştırma çalışmaları ağırlıklı olarak günümüzde NF/RO membranları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bunun yanısıra bu atıksularda önemli düzeylerde Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , ve diğer iyonlar bulunmaktadır. Bu bağlamda proje kapsamında tuzsuzlaştırma çalışmalarına SO_4^{2-} iyonu içeren iki tuzun model çözeltileri hazırlanarak başlanmıştır ve hala sürdürülmektedir.

UF1 seçici katmanlı membranla elde edilen ilk tuz tutma sonuçları Şekil 4.77'de verilmiştir. Bu denemeler için MgSO_4 seçilmiş ve pH 10,6'da 10^{-3} M çözeltinin süzütü ve kalıntı iletkenlik ölçümleri kullanılarak zamanla yüzde tutmanın değişimi belirlenmiştir. Seçilmiş model tuz çözeltileri ve tekstil atıksuları kullanılarak UF ve NF seçici katmanları içeren membranların tuz tutma yeteneklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar halen sürdürülmektedir.

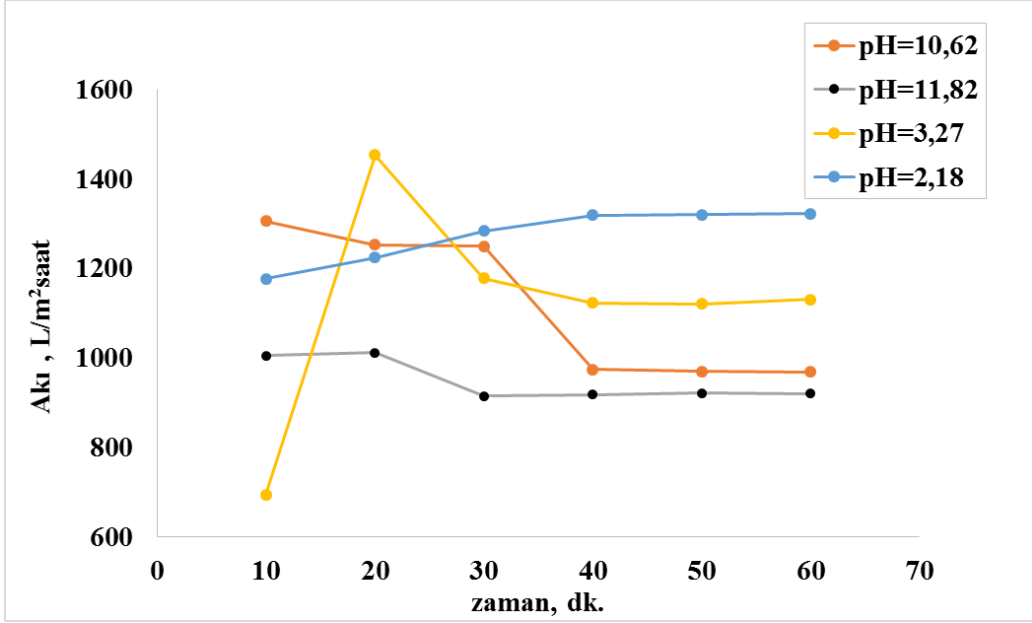
100 ppm SO_4^{2-} iyonu içeren MgSO_4 ve Na_2SO_4 çözeltileri ile pH değiştirilerek tuz tutma denemeleri yapılmıştır. Mg^{2+} tayini 0,01 M EDTA ile titrasyon yapılarak, SO_4^{2-} tayini ise spektrofotometre ile 420 nm dalga boyunda yapılmıştır. Şekil 4.78-a'da MF membranı için (MF (çift kat)+AKP-50(tek kat)) MgSO_4 çözeltisinin pH'a göre akı değişimi görülmektedir. Asidik ortamdan bazik ortama geçildikçe akıların düştüğü gözlenmiştir. En yüksek akı pH 2,18'de ve en düşük akı pH 11,82'de saptanmıştır. Şekil 4.78-b'de Mg^{2+} ve SO_4^{2-} iyonlarının yüzde tutma değerleri gösterilmiştir. Mg

tutma değerlerinin bazik ortamda yüksek olduğu (pH=2.18'de yaklaşık %40 olmasına karşın pH=11.82'de yaklaşık %85) ancak SO_4^{2-} tutma değerlerinin bazik ortamda düştüğü (pH=2.18'de yaklaşık %40 olmasına karşın pH=11.82'de yaklaşık %29) saptanmıştır.

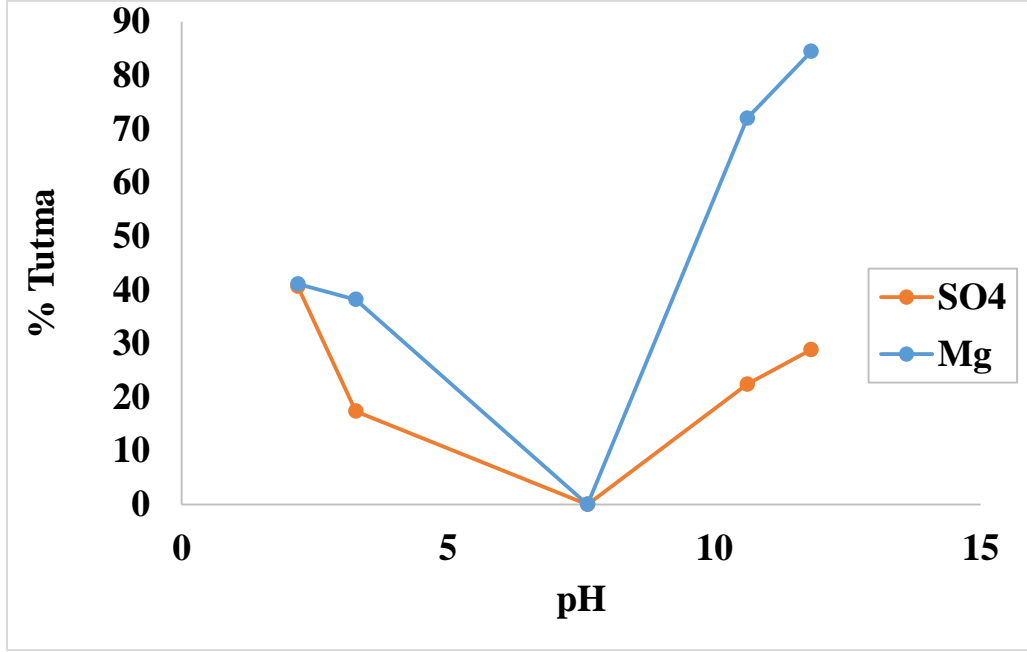
şekil 4.79-a'da MF membranının (MF(ift kat)+AKP-50(tek kat)) Na_2SO_4 zeltisinin pH'a göre akı değişimi görülmektedir. Aynı davranış Na_2SO_4 zeltisi ile de gözlenmiştir. Asidik ortamdan bazik ortama geçildikçe akılar düşmüştür. şekil 4.79-b'de MF membranının SO_4^{2-} iyonunun yüzdece tutması verilmiştir. pH 10,70'de maksimum %50 tutma olmuştur.



şekil 4.77 MgSO_4 zeltisi ile pH 10,6 da UF1 membranda filtrasyon.

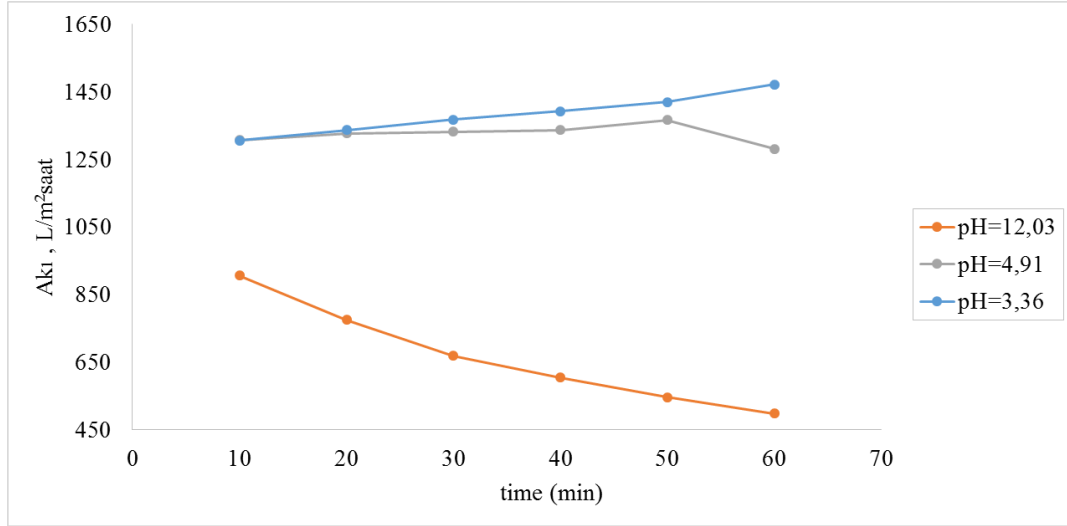


a

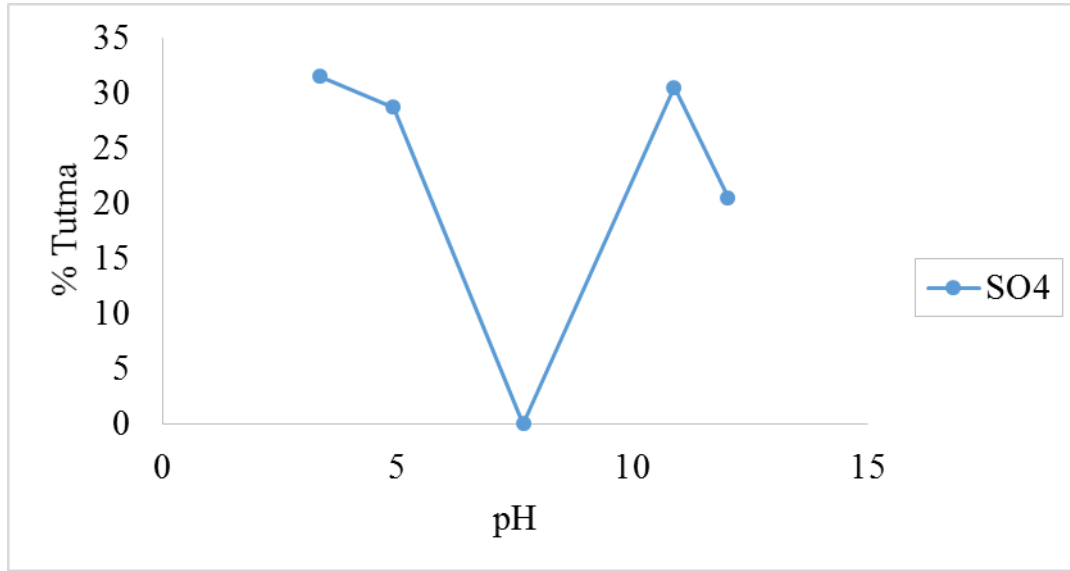


b

Şekil 4.78 MF membranının (MF (çift kat)+AKP-50(tek kat)) MgSO₄ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- Mg²⁺ ve SO₄²⁻ yüzdece tutması.



a



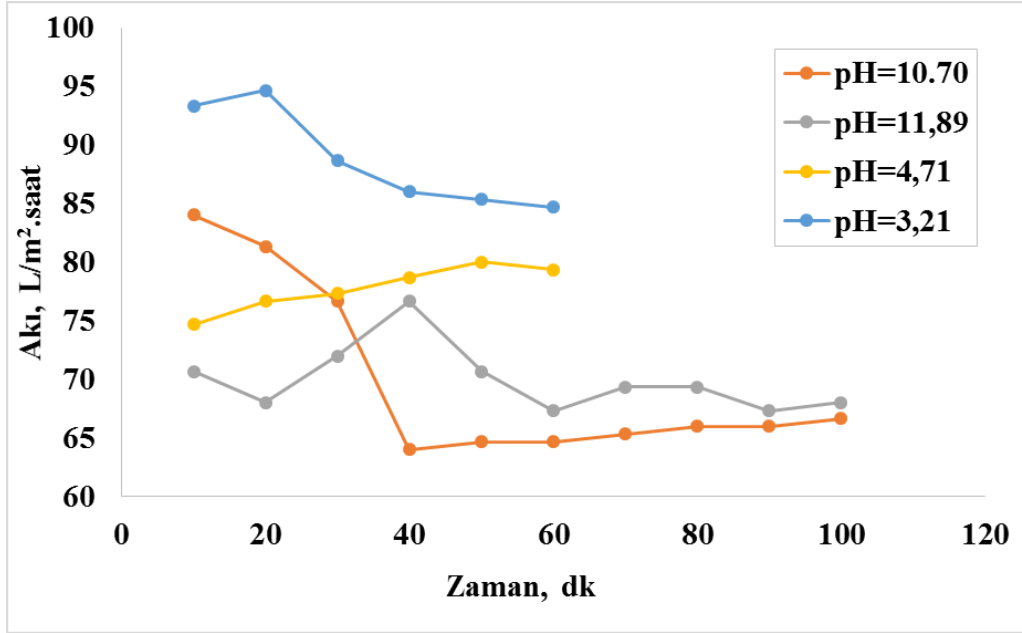
b

Şekil 4.79 MF membranının (MF (çift kat)+AKP-50(tek kat)) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- SO₄²⁻ yüzdece tutması

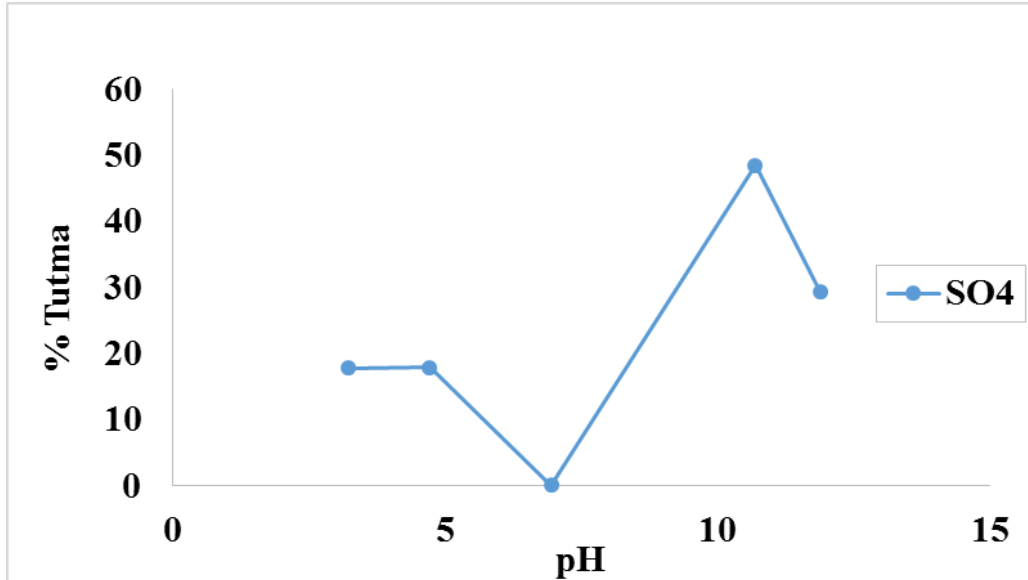
Şekil 4.80-a'da UF membranının (MF(Tek kat)+Disperal+P2(400)) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre akı değişimi verilmiştir. pH 3,21 de en yüksek akı gözlenirken pH 10,70 de en düşüktür. UF membranının SO₄²⁻ iyonunu yüzdece tutması ise en yüksek pH 10,70'te %50 olduğu Şekil 4.80-b'den anlaşılmaktadır. Şekil 4.81-a'da NF membranının (MF(Tek kat)+böhmit+P2(400°C)+Ti-Zr Polimerik (Çift kat)) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre akı değişimi görülmektedir. pH 10,3 de en yüksek akı, pH 2,34 de ise en yüksek tutma olmuştur (Şekil 4.81-b). Şekil 4.82-a'da NF membranının (MF(T)+böhmit+UF2-(P2-400 C)+ NF (Ti-Zr Polimerik(3 kat))) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre akı değişimi

verilmiştir. Bu NF membranında da pH 2,04 iken en yüksek akı elde edilirken, pH 10.84'de maksimum %80 SO_4^{2-} iyonunu tutmuştur (Şekil 4.82-b).

Şekil 4.83'te NF membranının (MF(Tek kat)+böhmit+P2(600°C)+Ti hidrosol+Ti-Zr polimerik(Çift kat)) Na_2SO_4 çözeltisinin pH'a göre akı değişimi verilmiştir. pH 2.45'te hem enyüksek akı hemde en yüksek SO_4^{2-} iyonunu tuttuğu görülmektedir (Şekil 4.83-b).

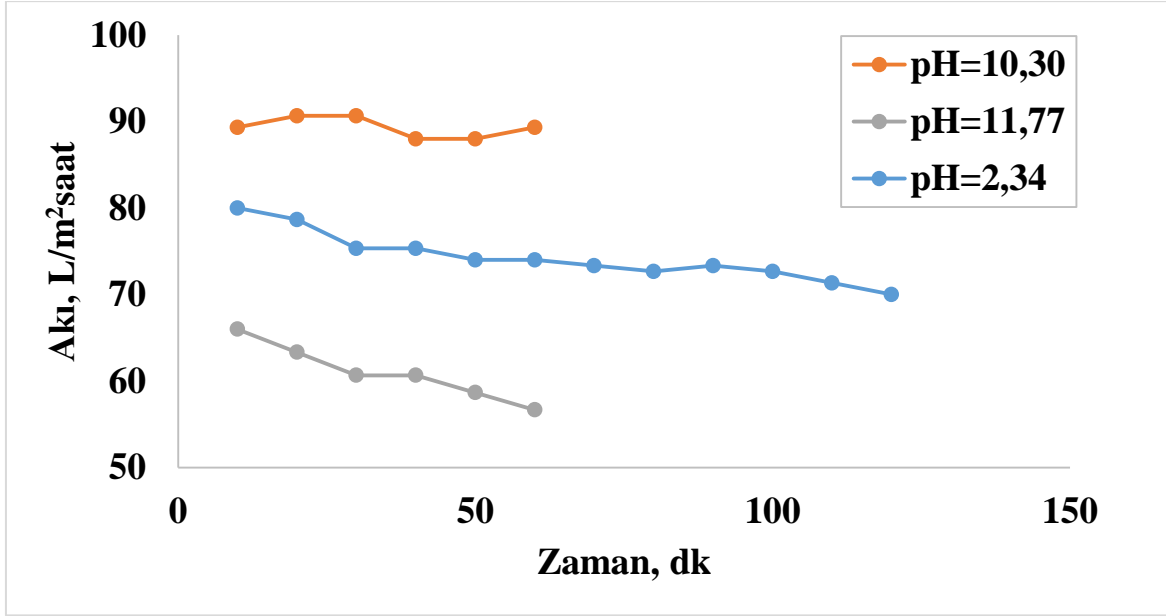


a

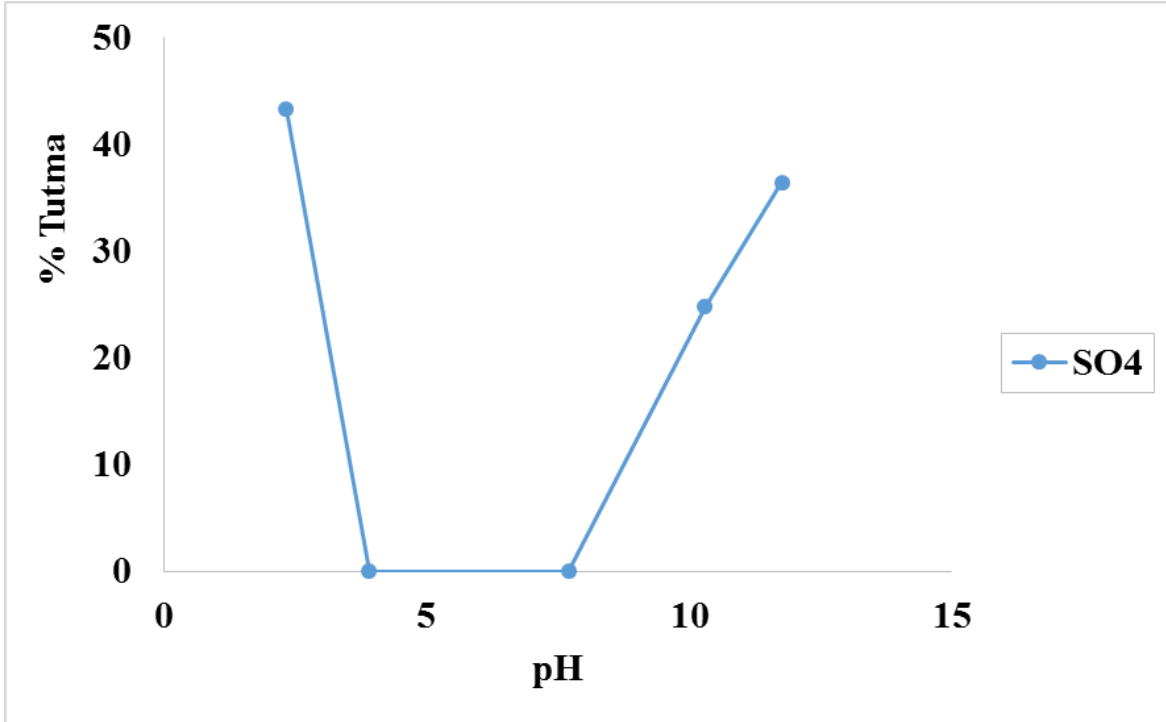


b

Şekil 4.80 UF membranının (MF(T)+Böhmit+P2(400°C)) Na_2SO_4 çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- SO_4^{2-} yüzdece tutması

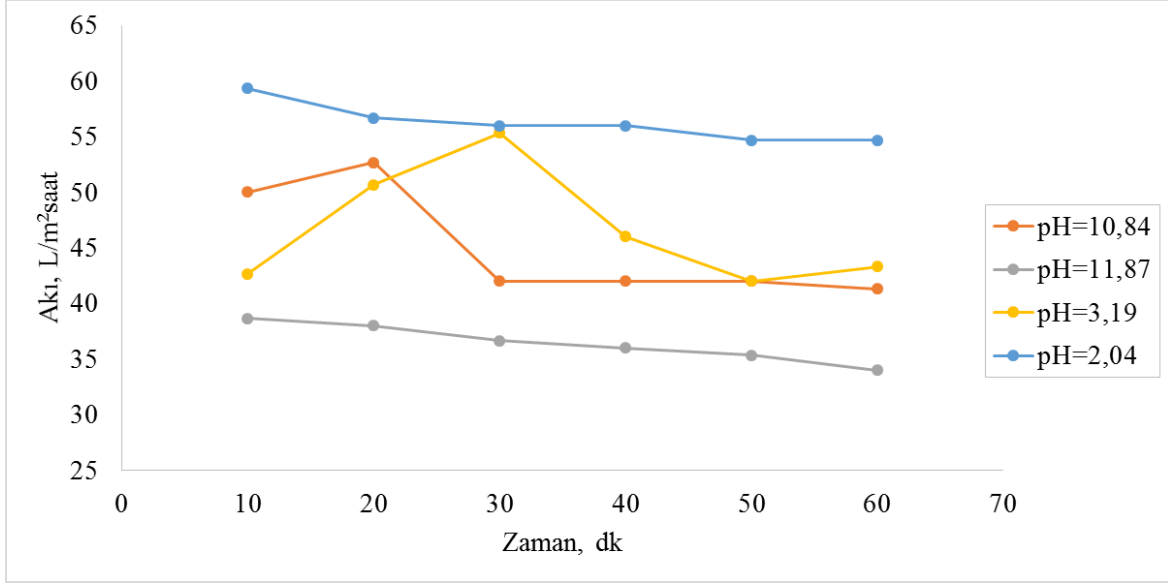


a

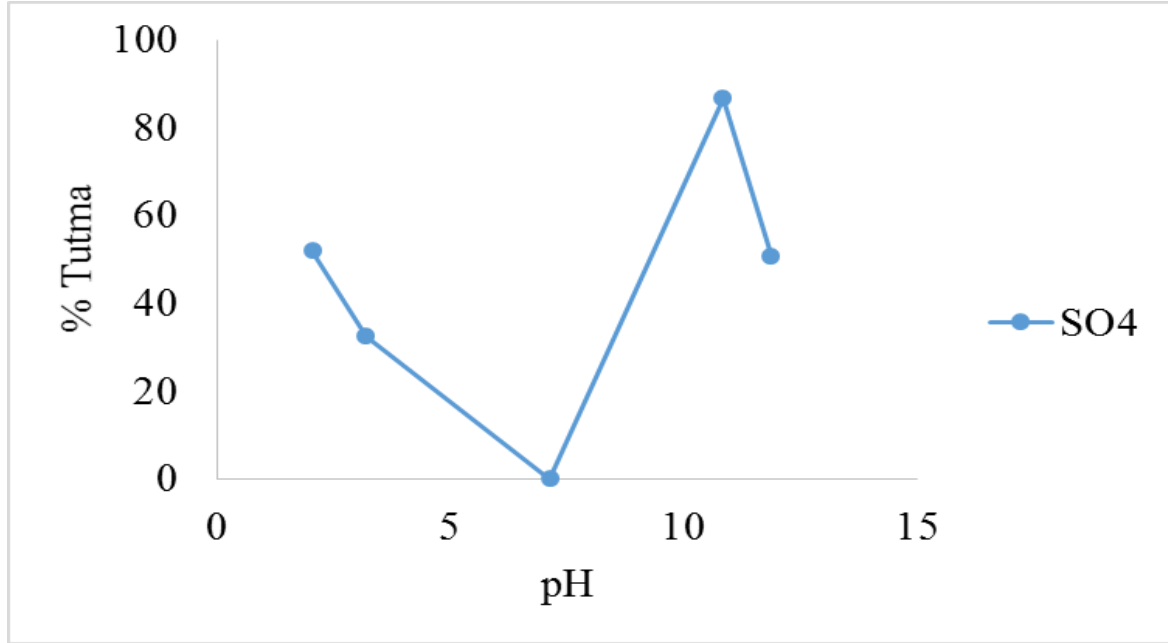


b

Şekil 4.81 NF membranının (MF(Tek kat)+böhmüt+P2(400°C)+Ti-Zr Polimerik (Çift kat)) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- SO₄²⁻ yüzdece tutması

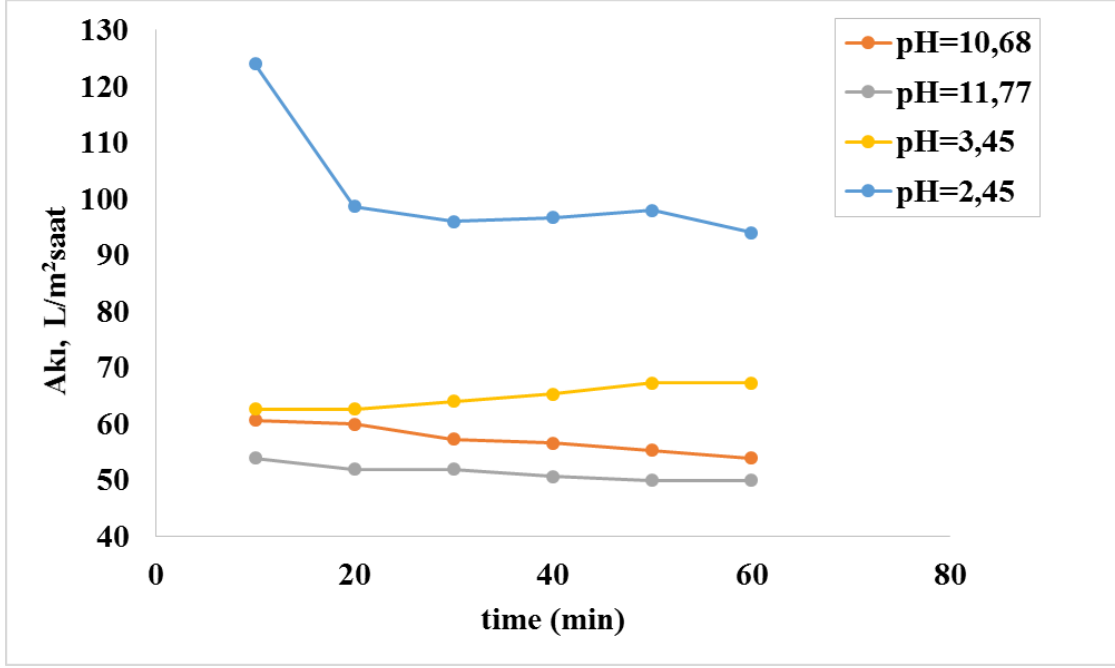


a

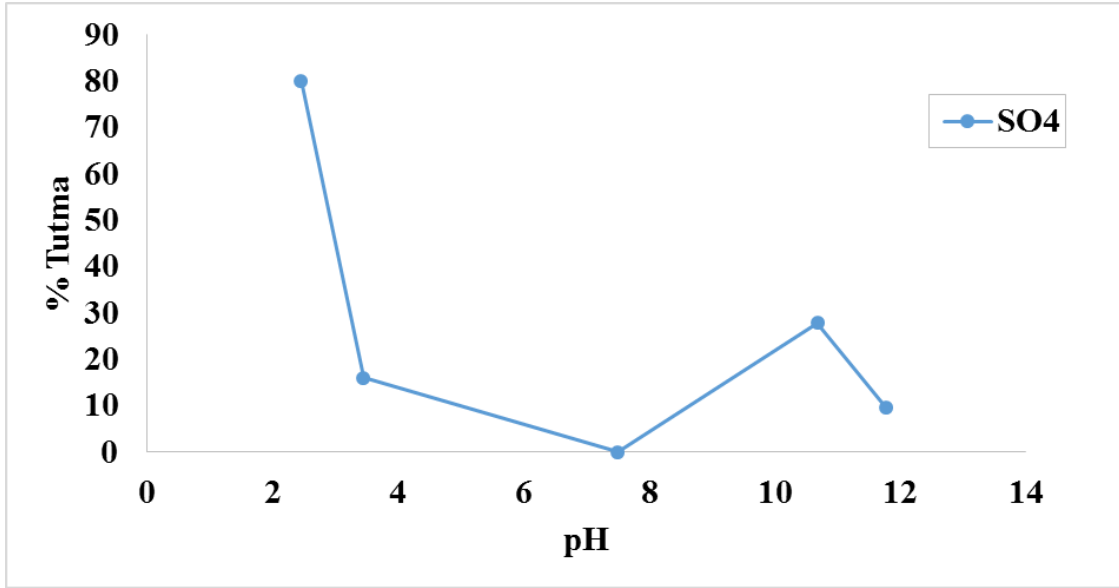


b

Şekil 4.82. NF membranın (MF(T)+böhmit+UF2-(P2-400°C)+ NF (Ti-Zr Polimerik(3 kat))) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- SO₄²⁻ yüzdece tutması



a



b

Şekil 4.83 NF membranının (MF(Tek kat)+böhmit+P2(600°C)+Ti hidrosol+Ti-Zr polimerik(Çift kat)) Na₂SO₄ çözeltisinin pH'a göre a-akı değişimi, b- SO₄²⁻ yüzde tutması

4.7.2 Gıda Sektörüne Yönelik Atıksu Arıtma Çalışmaları

Tablo 4.17'de gıda sektöründen alınan atıksuların karakterizasyonu verilmiştir. KOİ, AKM, bulanıklık ve renk değerleri incelendiğinde en yüksek değerlere sahip atıksuyun Fat-Trap sistemi ile ayırma sistemi öncesi atıksu olduğu gözlenmiştir. Bu atıksuyun KOİ ve AKM değerleri 11658 mg/L ve 8137 mg/L olarak bulunmuş, renk ve bulanıklık değerleri ise en yüksek ölçüm değerinin üzerinde bulunmuştur (> 1000). Fat-Trap sistemi ile yağ ayırma işlemi sonrası, sülfürik asit katımı sonrası ve alüminyum sülfat katımı sonrası atıksuların değerleri fat trap öncesi atıksu ile karşılaştırıldığında daha düşük değerlere sahip olduğu beklenildiği üzere görülmüştür. Kireç katımı sonrası KOİ ve AKM değerlerinde artış gözlenmekte, bulanıklık ise tekrar en yüksek ölçüm değerinin üzerine çıkmaktadır. Süzüntü suyu kirlilik parametreleri açısından en düşük değerlere sahip atıksu olarak bulunmuş, KOİ, AKM, bulanıklık ve renk değerleri sırasıyla 475 mg/L, 141 mg/L, 16.37 NTU ve 85 Pt-Co olarak ölçülmüştür. Glikoz ve nişasta içeren atıksuların renk değerleri ise süzüntü suyunun renk değerinden daha düşük bulunmuştur. Özellikle glikoz içeren atıksuyun siyah renkte olup renk ölçümlerinin düşük çıkması, renk analizinde numunenin filtrelenmesi ve siyah rengin atıksuda bulunan siyah katı parçacıklardan kaynaklanıp filtreleme sonucu uzaklaştırılması sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Glikoz içeren atıksuyun askıda katı madde miktarı değerleri de bunu desteklemektedir.

Tablo 4.17. Gıda sanayi atıksularının kirlilik parametrelerinin belirlenmesi.

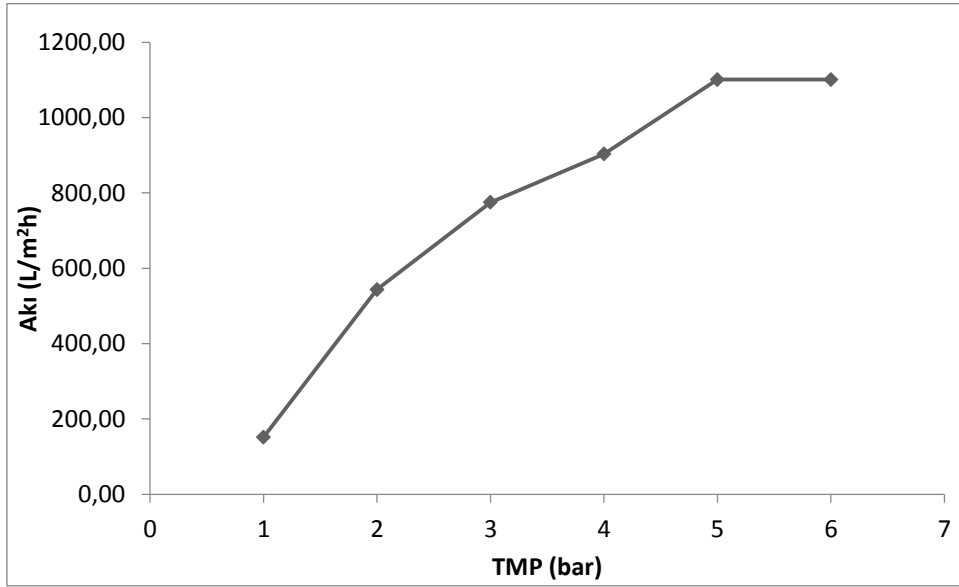
GIDA SANAYİ ATIKSULARININ KARAKTERİZASYON SONUÇLARI									
	Açıklama	Kod	KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Bulanıklık (NTU)	Renk (Pt-Co)
Yağ Üretim Hattından Gelen Atık Su	Fat-Trap İle Yağ Ayırma Öncesi	8	11658	8137 ± 256	8.79	2.07	21.8	> 1000	> 1000
	Fat-Trap İle Yağ Ayırma Sonrası	1	2210	359 ± 22	8.93	1.83	21.8	536.00 ± 17.09	354 ± 29
	H ₂ SO ₄ Katımı Sonrası	2	1610	339 ± 10	2.17	9.7	21.8	256.00 ± 9.85	169 ± 16
	Alüminyum sülfat katımı sonrası	3	1415	339 ± 26	2.05	10.02	21.8	281.00 ± 7.00	210 ± 7
	Kireç katımı sonrası	4	4070	2105 ± 54	12.12	18.85	21.8	> 1000	268 ± 8
	Süzüntü suyu (Kimyasal çöktürme)	5	475	141 ± 12	12.14	15.66	21.8	16.37 ± 1.59	85 ± 6
	Glikoz rafineri atıksu	6	1985	523 ± 55	3.56	6.83	21.8	116.67 ± 3.51	26 ± 2
Nişasta hattından gelen atıksu	7	2260	745 ± 31	2.68	3.44	21.8	284.00 ± 10.82	28 ± 2	

4.7.2.1 Süzüntü Suyu Atıksu Numunesinin Arıtımı

Süzüntü suyu atıksu numunesinin tübüler seramik membranlar kullanılarak filtrasyon işlemi öncesi MF seramik membranının temiz su akısının TMP ile değişimi ölçülmüş ve Şekil 4.84’de verilmiştir. Membran TMP değeri 1 bar iken su akısı 151 L/m²h olarak ölçülmüş ve TMP artışı ile temiz su akıları beklenildiği gibi artış gözlenmiştir. Farklı TMP’lerde elde edilen temiz su akılarının sayısal değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir. Tablo 4.18’de görüldüğü üzere TMP 5 bar olduğunda su akısı 1100 L/m²h olarak hesaplanmış ve TMP’nin 6 bara yükseltilmesi sonucunda su akısında herhangi bir değişim olmamıştır.

Tablo 4.18. MF seramik membranin temiz su akısı.

TMP (bar)	Akı (L/m ² h)
1	151.5
2	543.4
3	775.1
4	903.3
5	1100.8
6	1100.8

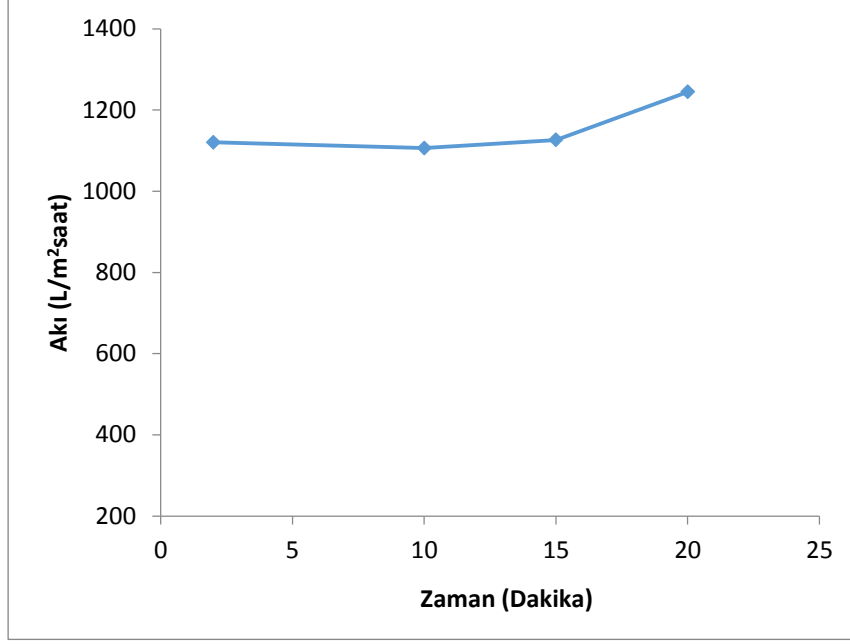


Şekil 4.84. MF seramik membranin temiz su geçirgenlik akısının TMP ile değişimi.

MF membranin süzüntü suyu atıksu numunesinin geçirgenlik akısı bu numunenin filtrasyon işlemiinde zamana bağılı olarak ölçülmüş, atıksu geçirgenlik akısının zamana bağılı olarak değişmediğı ve yaklaşık olarak 1100-1200 kg/m²saat değerinde hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür (Tablo 4.19, Şekil 4.85). Filtrasyon işlemiinde ise yaklaşık 5 litrelik numune 30 dakikada filtrelenmiştir.

Tablo 4.19. MF seramik membranin zamana bağılı süzüntü suyu atıksu geçirgenlik akısı.

t (dakika)	Akı (L/m ² saat)
2	1120
10	1106
15	1126
20	1244



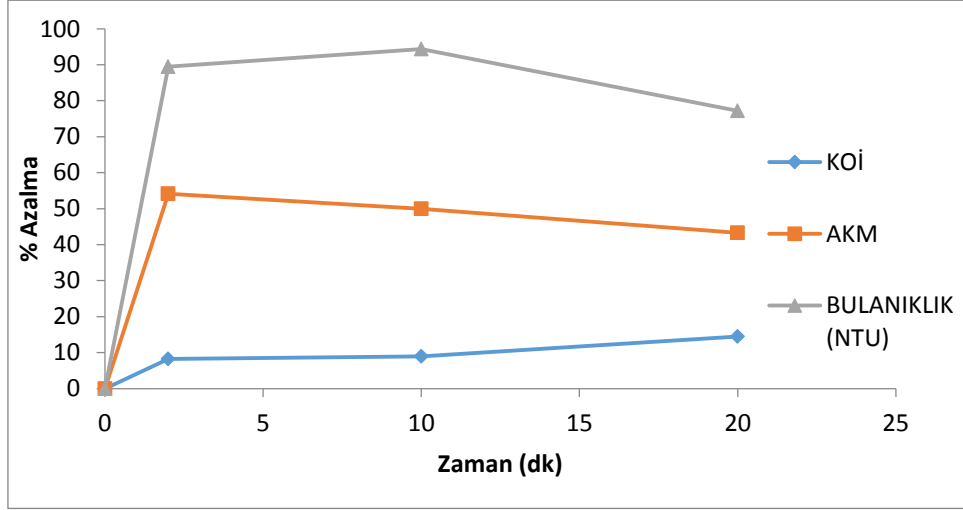
Şekil 4.85. MF seramik membranın süzüntü suyu atıksu akısı.

Süzüntü suyunun mikrofiltrasyon membranında filtrasyonu sonucunda kirlilik parametrelerindeki değişim zamana bağlı olarak ölçülmüş ve değerler Tablo 4.20’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kimyasal oksijen ihtiyacının kısmende olsa azaltıldığı, askıda katı madde miktarının ve bulanıklığın belirgin ölçüde düşürüldüğü gözlenmiştir. Mikrofiltrasyon işleminin pH, iletkenlik ve renk değerlerinde değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür. Renkte herhangi bir değişimin meydana gelmemesi renk ölçüm analizinin numunelerin şırınga ucu filtreden geçirilerek yapılmasından kaynaklanmaktadır. Filtreleme işlemi yapılmaması sonucu renk ölçümü bulanıklıktan etkileneyeceği düşünülmüştür

Tablo 4.20 Süzüntü suyu numunesinin kirlilik parametrelerinin MF işleminde zamana bağlı değişim değerleri

Zaman (dk)	KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	pH	İLETKENLİK (mS/cm)	BULANIKLIK (NTU)	RENK (Pt-Co)
0	725	600	12.50	5.55	38.2	42
2	665	275	12.50	5.12	4.02	52
10	660	300	12.52	5.38	2.14	60
20	620	340	12.44	4.71	8.71	67
Toplam Permeat	685	285	12.58	6.11	2.63	38

Atıksu kirlilik değerlerindeki zamana bağlı değişim yüzdeleri olarak hesaplanmış ve Şekil 4.86'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar kimyasal oksijen ihtiyacında %15, askıda katı madde miktarında %50 ve bulanıklıkta is %90 düzeyinde azalma olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.86. MF işlemi sonucu süzüntü suyu numunesinin kirlilik parametrelerinde zamana bağlı yüzde azalma değerleri.

Mikrofiltrasyon işlemi sonucu toplanan filtratın özellikleri işlem öncesi ile karşılaştırıldığında kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı madde, bulanıklık ve renk değerlerinde sırası ile % 6, 53, 93 ve 10 azalma elde edilmiştir (Tablo 4.21).

Tablo 4.21. Süzüntü suyu numunesinin kirlilik parametrelerinin MF işleminde zamana bağlı yüzde azalma değerleri

Zaman (dk)	KOİ	AKM	pH	İLETKENLİK	BULANIKLIK	RENK (Pt-Co)
0	0	0	0	0	0	0
2	8	54	0	8	89	-24
10	9	50	0	3	94	-43
20	14	43	0	15	77	-60
Toplam Permeat	6	53	-1	-10	93	10

Süzüntü suyu dengeleme tankından alınan atıksuyun mikrofiltrasyon işleminden önce ve sonraki görüntüsü Şekil 4.87'de verilmiştir.



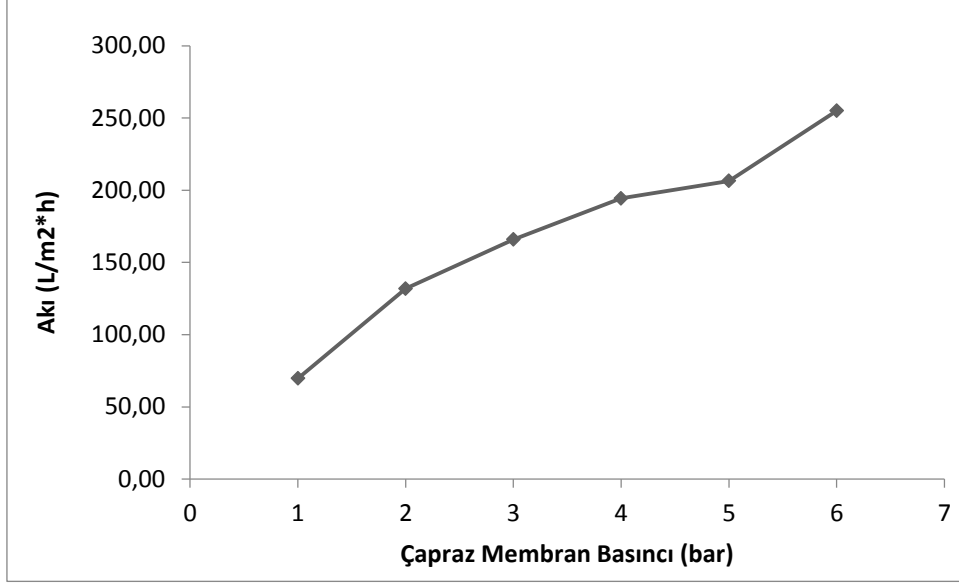
Şekil 4.87. Mikrofiltrasyon öncesi süzüntü suyu numunesi (solda), mikrofiltrasyon sonrası süzüntü suyu numunesi (sağda).

Ultrafiltrasyon Denemesi

UF membranının membran çapraz basıncına karşı su geçirgenlik akısı sonuçları Tablo 4.22 ve Şekil 4.88'de gösterilmiştir. Çapraz membran basıncı 1 bar olduğunda UF membranı 69.73 L/m²h su geçirgenlik akısı göstermiş, basıncın artışı ile akı artmış ve 6 bar çapraz membran basıncında 254.98 L/ m²h su akısına sahip olmuştur.

Tablo 4.22 UF seramik membranın su geçirgenlik akısı

TMP (bar)	Akı (L/m ² h)
1	69.73
2	131.83
3	165.92
4	194.42
5	206.42
6	254.98



Şekil 4.88. UF seramik membran su geçirgenlik akı değerleri.

Süzüntü suyu atıksu numunesinin UF membranı ile arıtılma işlemi sırasında ise gösterge basıncı dolayısıyla çapraz membran basıncı sürekli artış göstermiş olup istenilen bir değerde sahip tutulması mümkün olmamıştır. Bu yüzden okunan basınca karşı atıksu geçirgenlik akısı ölçülmüştür (Tablo 4.23).

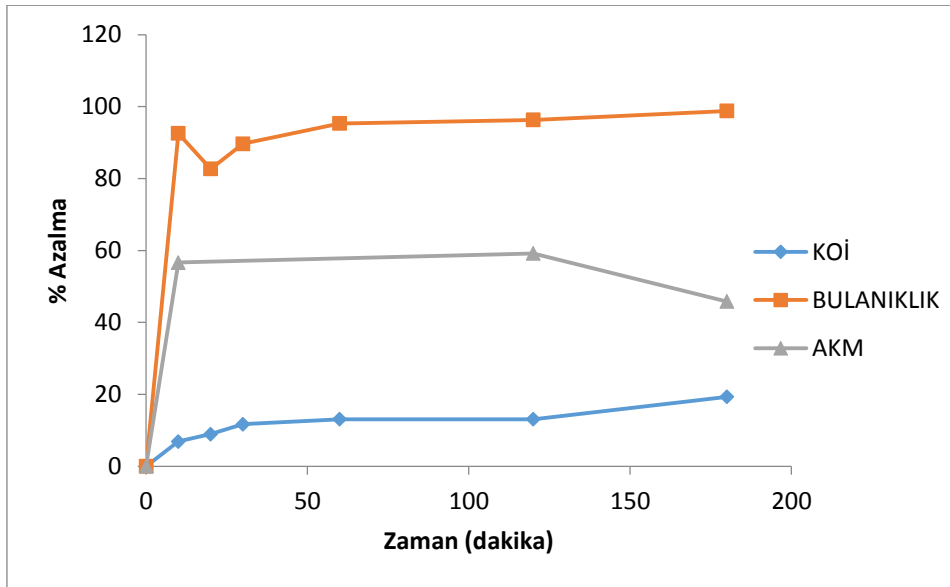
Tablo 4.23. Süzüntü suyu UF filtrasyon işlemi sırasındaki filtrat akı değerleri

TMP (bar)	Akı(kg/m²h)
4	120.96
6	147.93
8	206.98
8	138.43
8	51.67

Membran çapraz basıncının kendiliğinden artışı sonucu sisteme müdahale edilerek basınç 8 barda sabitlenmeye çalışılmıştır. 8 bar basınçta UF membranın zamanla geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür. Süzüntü suyunun kirlilik parametreleri ise ultrafiltrasyon işlemi sırasında zamana bağlı ölçülmüş ve Tablo 4.24'de gösterilmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı madde miktarı, ve bulanıklık değerleri ultrafiltrasyon işlemi sırasında zamana bağlı olarak azalma göstermiş, pH, iletkenlik ve renk değerlerinde kayda değer herhangi değişim gözlenmemiştir. Kirlilik parametrelerindeki UF işlemi sonucu yüzde değişim oranları incelendiğinde (Tablo 4.24, Şekil 4.89) 180 dakika sonunda kimyasal oksijen ihtiyacında % 19, askıda katı madde miktarında % 46, bulanıklıkta % 99 ve renkte 10 % azalma gözlenmiştir.

Tablo 4.24. UF işlemleri sırasında süzütü suyu kirlilik parametrelerindeki zamana bağılı yüzde azalma.

Zaman (dk)	KOİ	AKM	Bulanıklık	Renk (Pt-Co)
0	0	0	0	0
10	7	57	93	5
20	9	-	83	-
30	12	12	90	2
60	13	-	95	5
120	13	59	96	7
180	19	46	99	10



Şekil 4.89. Süzütü suyu kirlilik parametrelerinin UF işlemleri sırasında zamana bağılı yüzde azalma.

Mikrofiltrasyon işlemleri ile kıyaslandığında ultrafiltrasyon işlemlerinde süzütü suyu atıksu numunesinin KOİ değerindeki mikrofiltrasyon işlemleri sonunda görülen % 6 azalma % 19'a, bulanık değerindeki % 93'lük azalma % 99'a çıkmıştır. Başlangıç süzütü suyunun ve bu atıksudan UF işlemleri sırasında ilk 10 dakikada elde edilen filtratın fotoğrafı Şekil 4.90'da verilmiştir.



Şekil 4.90. Süzüntü suyu atıksu numunesi (a) ve UF işlemi ilk 10 dakikada elde edilen filtrat.

4.7.2.2 Kireç Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması

Mikrofiltrasyon Denemesi

Minimum ön işlem uygulanarak çöken maddelerin de mikrofiltrasyon uygulanması amacıyla bez ile süzme işlemi sonucu elde edilen numune Şekil 4.91'de bez ile süzme öncesi numunenin durumu ile karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.91. Kireç katımı sonrası numunesinin bez ile süzme öncesi (solda) ve bez ile süzme işlemi sonrası (sağda).

Fat-trap öncesi yağlı atık su numunesi, katı parçacıkların, kabuk ve bitkisel dokuların varlığı açısından oldukça kirli bir su olup filtrasyon işleminde sorunlara yol açabilmektedir. Bu atık suyun süzgeçten geçirme ve kaba filtreleme sırasında giderilen katı kirlilik maddeleri Şekil 4.92'de gösterilmiştir. Süzgeçten geçirme ve kaba filtre kağıdından süzme sonrası numunenin fiziksel görünümü ise Şekil 4.93' de verilmiştir.



Şekil 4.92. Fat-trap öncesi yağlı atık su (beher), kaba filtreden süzme sonrası yağlı atık su (nuçe erleni).



Şekil 4.93. Yağlı atık su numunesinin süzgeçten geçirme ve kaba filtreleme işlemi sonrası çıkan katı kirlilik unsurları.

Tablo 4.25'de ayrıca sülfürik asit ve alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu numunelerinin başlangıç ve kaba filtreden geçirilmeleri sonrası kirlilik parametreleri de verilmiştir.

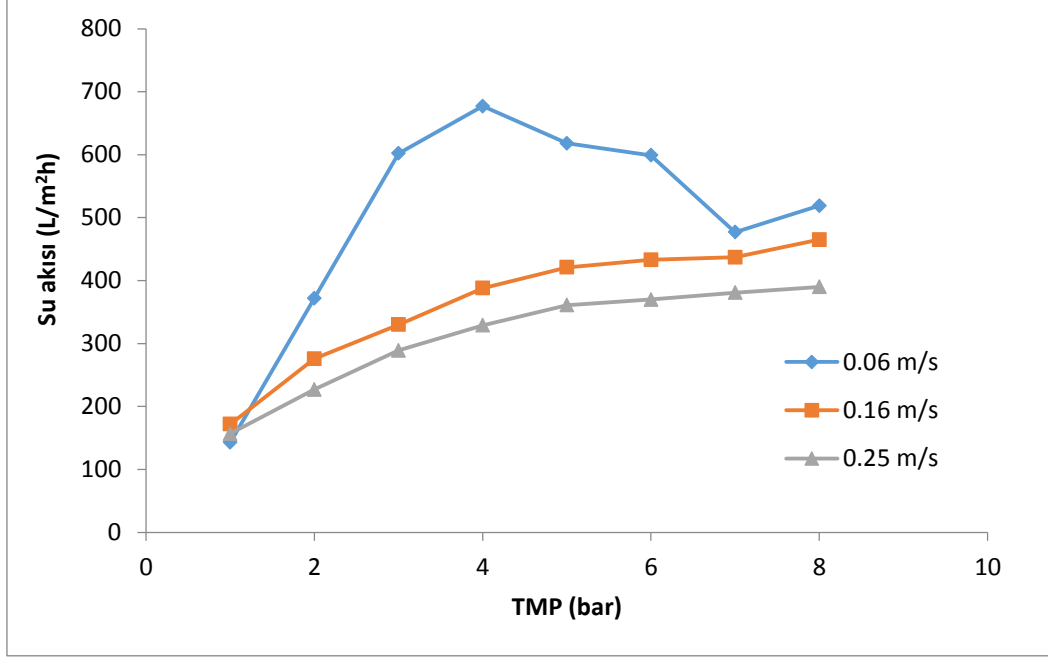
Tablo 4.25 Fat-Trap öncesi, sülfürik asit katımı ve alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu numunelerinin başlangıç ve kaba filtre işlemi sonrası kirlilik parametreleri

	Fat Trap Öncesi Yağlı Atıksu	Fat Trap Öncesi Yağlı Atıksu Kaba Filtreden Geçirildikten Sonra	H ₂ SO ₄ Katımı Sonrası Yağlı Atıksu	H ₂ SO ₄ Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Kaba Filtreden Geçirildikten Sonra	Aluminyum Sulfat Katımı Sonrası Yağlı Atık Su	Aluminyum Sulfat Katımı Sonrası Yağlı Atık Su Kaba Filtreden Geçirildikten Sonra
pH	6.45 – 8.79	6.44 - 7.13	2.29	2.23	1.71	1.62
İletkenlik (µS/cm)	495 - 2250	562-2300	-	-	8.86	8.22
AKM (mg/L)	8137 - 26656	3128 - 11564	2533	2171	3637	3432
Renk (Pt/Co)	> 1000	895 - >1000	83	71	376	381
Turbidity (NTU)	>1000	140 - > 1000	>100	>100	645	434
KOİ (mg/L)	11658 - 62000	8083 - 44670	6947	6478	18720	14687
Yağ (g/L)	8.1 - 24.8	4.3 - 15.6	1.82	1.9	Ölçülmedi	Ölçülmedi

Tablo 4.24'den görüldüğü üzere kaba filtreleme işlemi sonunda Fat-Trap öncesi yağlı atıksuyun kaba filtreleme işlemi sonucunda askıda katı madde, KOİ ve yağ miktarlarında düşüş görülmüş fakat bu numune kaba filtre işleminden sonra bile en yüksek kirlilik parametre değerlerine sahip numune olma özelliğini korumuştur. Bu numunenin yağ miktarının 8.1 g/L ile 24.8 g/L, kaba filtreleme işleminden sonra ise 4.3 g/L ile 15.6 g/L arasında değiştiği bulunmuştur.

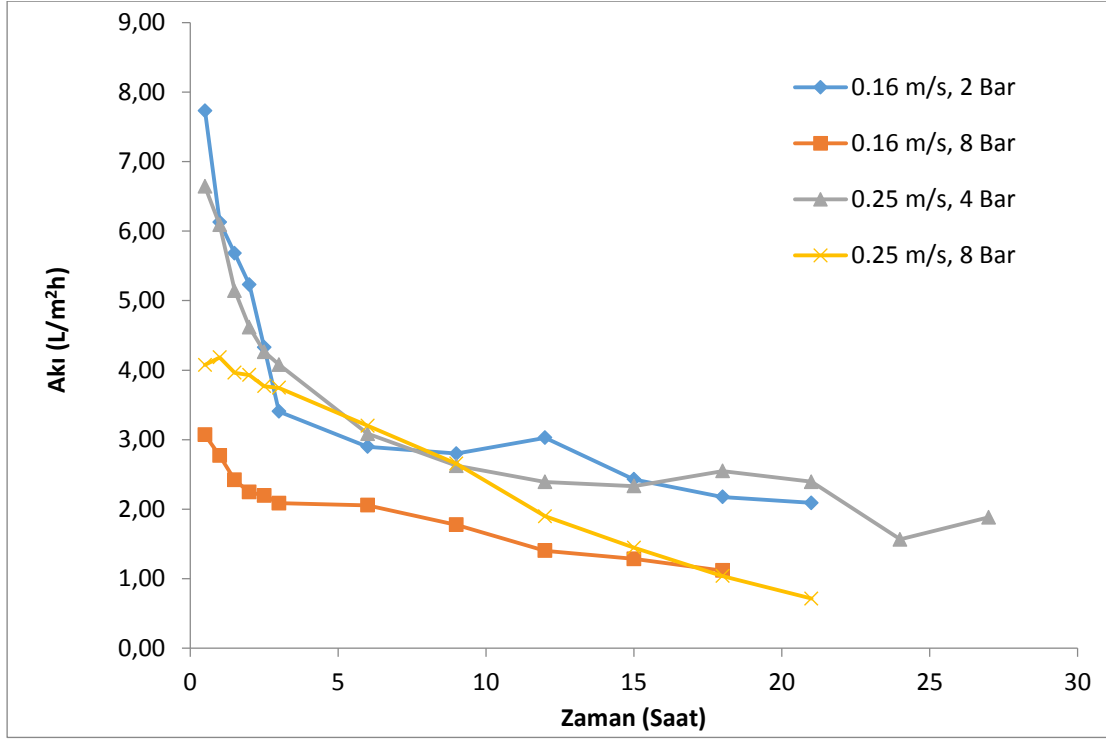
Mikrofiltrasyon Denemeleri

Şekil 4.94'de bir mikrofiltrasyon membranının su geçirgenlik akısının farklı çapraz akış hızlarında çapraz membran basıncıyla değişimi verilmiştir. Genel olarak çapraz akış hızının artışı ile membranın su geçirgenlik akısının düştüğü gözlenmiştir. Çapraz membran basıncının artışı ise su geçirgenlik akısının artışına sebep olmuş fakat bu artışın miktarının çapraz membran basıncının 4 bar ve üzerindeki değerlerinde daha az olmuştur. Genel olarak mikrofiltrasyon membranından suyun geçiş akısının 100 ile 600 L/m²h arasında değiştiği görülmüştür.



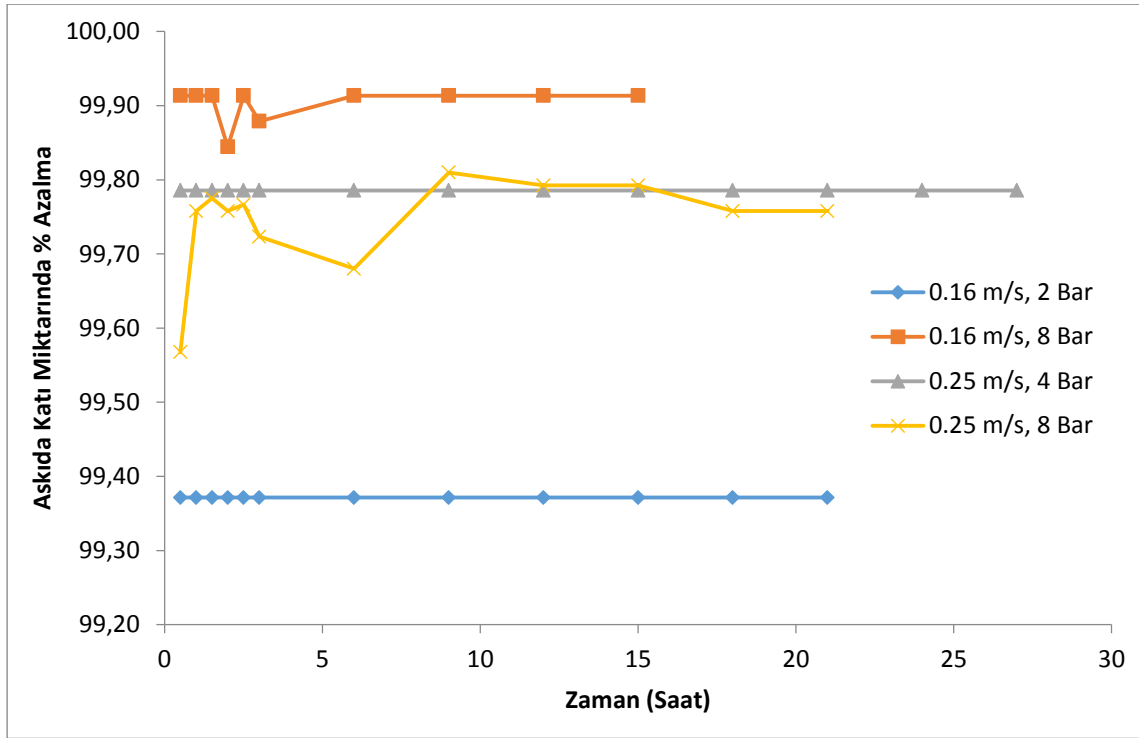
Şekil 4.94. MF membranının su geçirgenlik akı değerlerinin TMP ile değişimi.

Bu atık suyun seramik MF membranı ile arıtılması uygulaması iki ayrı çapraz akış hızında (0.16 m/s ve 0.25 m/s) ve her bir hızda 2 ayrı basınç değerinde (0.16 m/s için 2 ve 8 bar, 0.25 m/s için 4 ve 8 bar) gerçekleştirilmiştir. Bu 4 ayrı mikrofiltrasyon uygulamasında atıksu akısının zamana göre değişimi Şekil 4.95’de verilmiştir. Atıksu geçirgenlik akılarının çalışılan çapraz akış hızları ve çapraz basınç değerlerinde su geçirgenlik akılarıyla kıyaslandığında çok düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durumun atıksuyun kirlilik parametrelerinin çok yüksek oluşu ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. Membranda zamanla gerçekleşen tıkanıklık sebebiyle atıksu akılarında azalma görülmüştür. En yüksek başlangıç atıksu akısı 7.73 L/m²h olarak 0.16 m/s çapraz akısında 2 barda gözlenmiştir. En düşük başlangıç atıksu akısı ise 0,16 m/s çapraz akış hızında 8 bar çapraz membran basıncında görülmüştür (3.07 L/m²h). Sabit çapraz akış hızında çapraz membran basıncının artışı atıksu geçirgenliğini düşürürken, aynı basınç değerinde çapraz akış hızı arttığında geçirgenlik artmaktadır.



Şekil 4.95. FAT-TRAP öncesi yağlı atıksu numunesinin MF membranları ile arıtılmasında atıksu akılarının zaman göre değişimi.

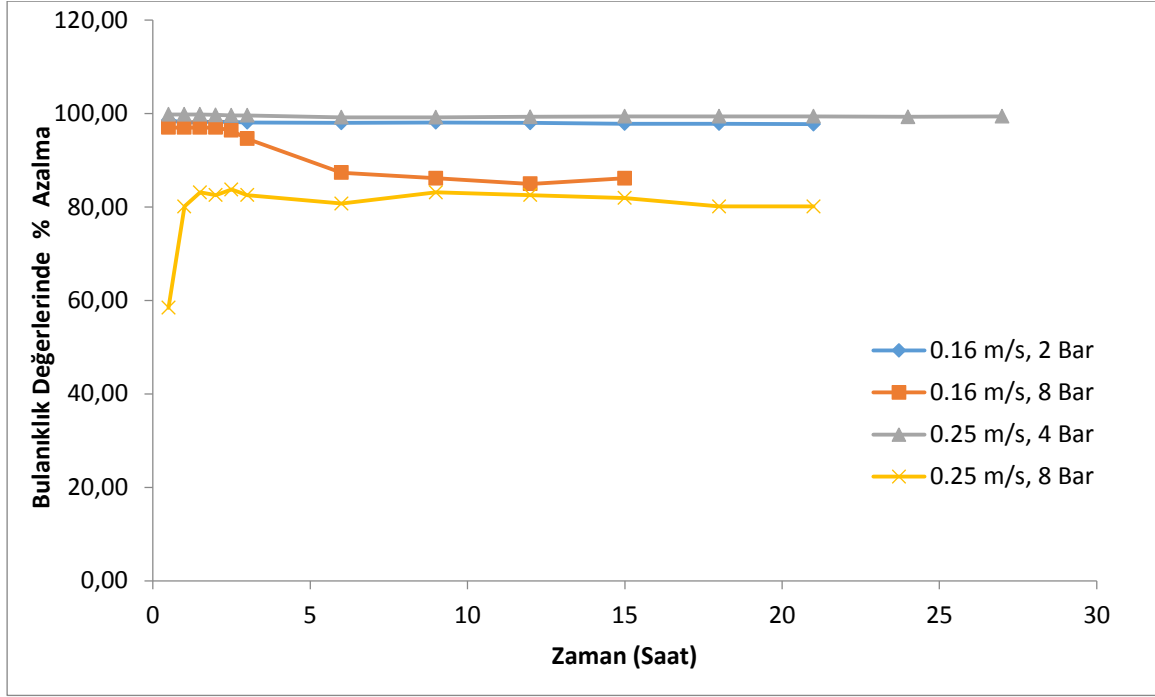
Mikrofiltrasyon işleminde kirlilik parametrelerinden askıda katı madde, renk ve bulanıklık değerleri filtrasyon sırasında 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 ve 27. saatlerde toplanan numunelerde gerçekleştirilen analizler ile belirlenmiştir. Şekil 4.96'da zamana bağlı alınan numunelerin askıda katı madde miktarlarındaki yüzde değişim miktarları verilmiştir. Tüm mikrofiltrasyon uygulamalarında askıda katı madde miktarındaki değişim % 99.3'ün üzerinde olduğu gözlenmiştir.



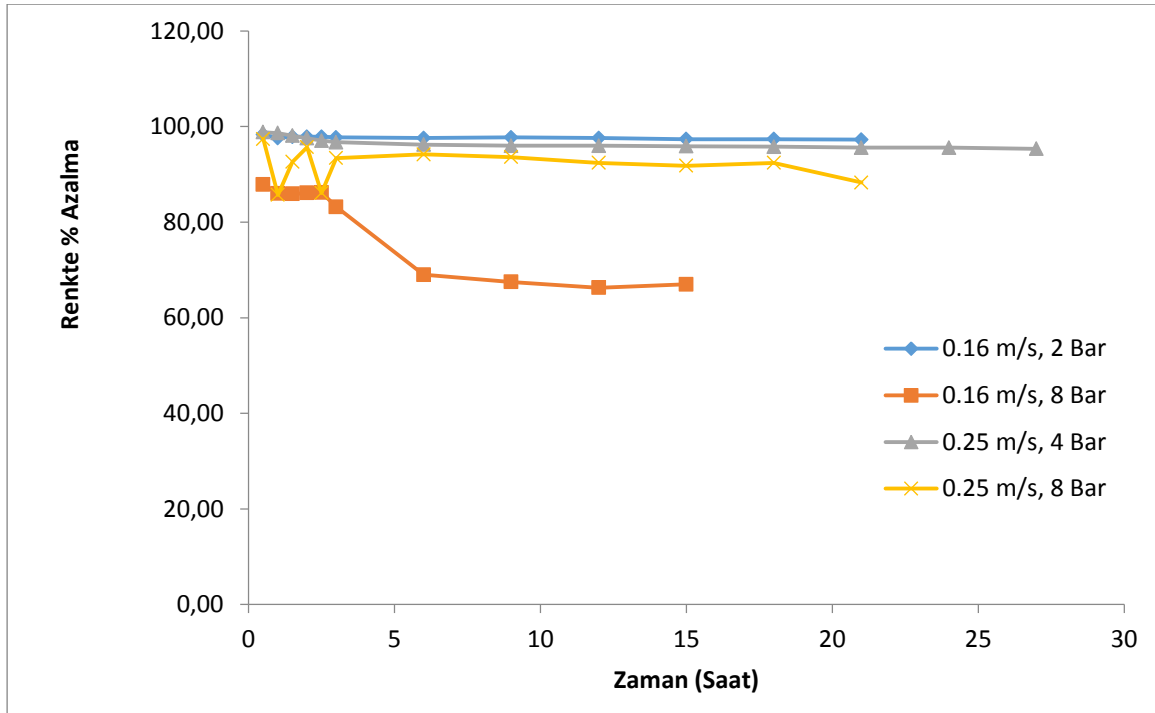
Şekil 4.96. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun MF membranları ile arıtılmasında askıda katı miktarında zamana bağlı azalma.

Zamana karşı alınan numunelerde bulanıklık değerlerindeki yüzdesel azalma Şekil 4.97'de verilmiştir. 0.16 m/s çapraz akış hızı ve 2 bar çapraz membran basıncında ve 0.25 m/s ve 4 bar çapraz membran basıncında yapılan denemede bulanıklık değerlerinin % 97 oranında azaltıldığı görülmektedir. 0.16 m/s çapraz akış hızı ve 8 bar çapraz membran basıncında ise bu oran başlangıçta % 95-97 seviyesindeyken filtrasyon ilerledikçe % 83' e kadar düşmektedir. Çapraz akış hızı 0.25 m/s ve çapraz membran basıncı 8 bar iken bulanıklıkta % 80 civarında azalma gözlenmiştir.

Benzer şekilde seramik MF membranı ile filtrasyon uygulamalarında renkteki azalma Şekil 4.98' de verilmiştir. 0.16 m/s çapraz akış hızı ve 8 bar çapraz membran basıncında ve 0.25 m/s ve 4 bar çapraz membran basıncında renkte % 95'nin üzerinde azalma görülürken, bu oran 0.16 m/s ve 8 barda % 66'ya, 0.25 m/s ve 8 barda % 86'ya kadar düşmektedir.



Şekil 4.97. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun MF membranları ile arıtılmasında bulanıklık değerlerinde zamana bağlı azalma.



Şekil 4.98. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun MF membranları ile arıtılmasında renk değerlerinde zamana bağlı azalma.

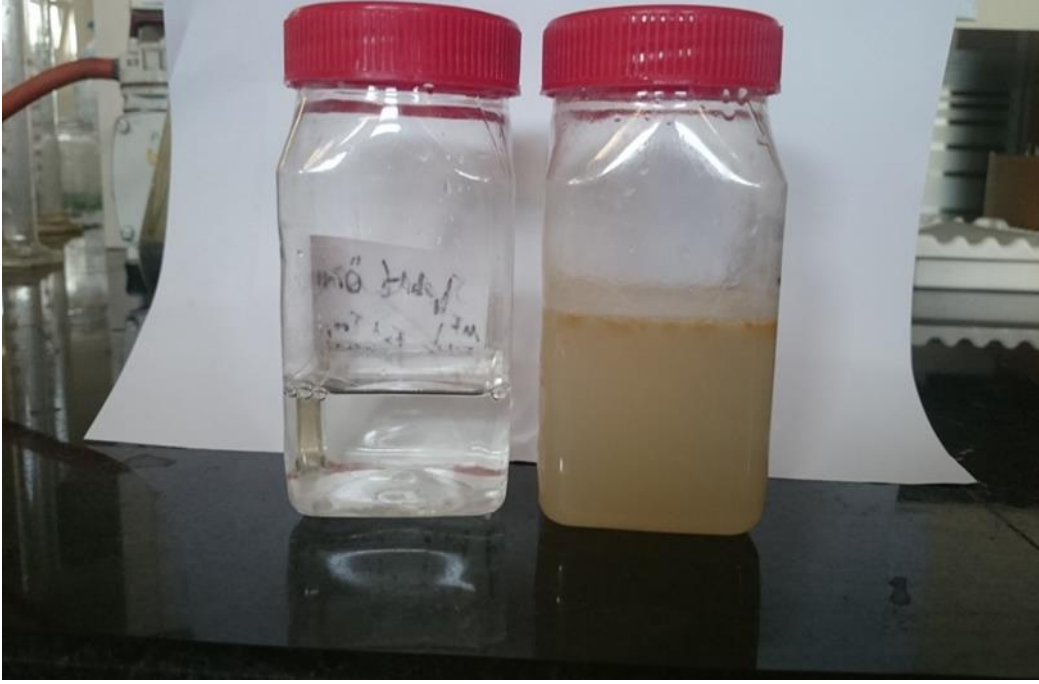
Filtrasyon öncesi ve filtrasyon sonrası değerler ve hesaplanan yüzdesel azalma değerleri aşağıda Tablo 4.26'da verilmiştir. Tablo 4.26'dan görüleceği üzere MF işlemi sonunda

askıda katı madde miktarında % 99.7, KOİ değerinde % 99.2, renkte % 88.9 ve bulanıklık değerinde ise % 78.4 ve üzerinde azalma gözlenmiştir. Dört ayrı mikrofiltrasyon işleminde numunede bulunan yağın tümünün uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. Tüm parametrelerdeki azalma göz önüne alındığında 0.16 m/s ve 2 barda gerçekleştirilen çalışma ile 0.25 m/s ve 4 barda gerçekleştirilen çalışmanın Fat-Trap öncesi yağlı atıksuyun arıtımı için çok daha uygun olabileceği gözlenmiştir.

Tablo 4.26. Kaba filtreden geçirilmiş yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun seramik MF membranları ile arıtılma performansının atıksu kirlilik değerleri üzerinden değerlendirilmesi

Filtrasyon Parametresi		AKM (mg/L)	KOİ (mg/L)	İletkenlik (µS/cm)	pH	Renk (Pt/Co)	Bulanıklık (NTU)	Yağ (g/L)
0.16 m/s 2 Bar	Başlangıç	1658	7871	512	6.45	839	>1000	4.3
	Filtrasyon sonrası	5	465	478	6.44	21	7	0
	% Azalma	99.7	94.1	6.6	-	97.5	99.3	100
0.16 m/s 8 Bar	Başlangıç	11564	44670	2300	7.13	>1000	166	15.6
	Filtrasyon sonrası	29	615	1626	7.9	111	36	0
	% Azalma	99.7	98.6	29.3	-	88.9	78.4	100
0.25 m/s 4 Bar	Başlangıç	4665	9891	612	6.43	951	>1000	4.3
	Filtrasyon Sonrası	3	748	502	7.79	29	32	0
	% Azalma	99.9	92.4	18.0	-	96.9	96.8	100
0.25 m/s 8 Bar	Başlangıç	11564	44670	2300	7.13	>1000	166	15.6
	Filtrasyon Sonrası	35	580	1040	7.82	66	35	0
	% Azalma	99.7	98.7	54.8	-	93.4	78.9	100

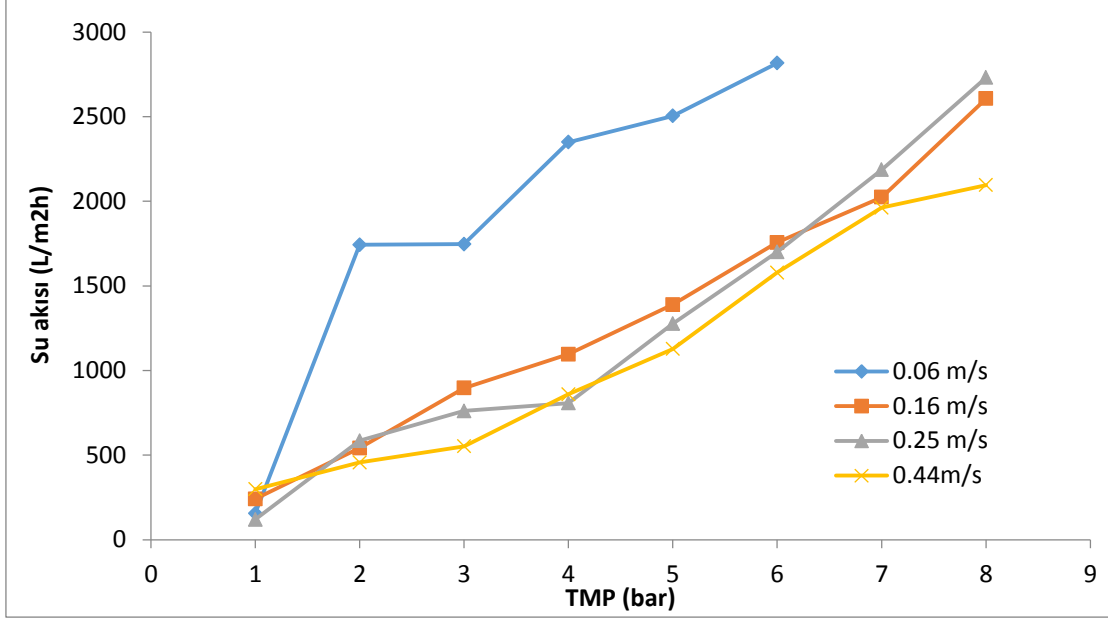
Mikrofiltrasyon işlemi sonunda elde edilen filtratın başlangıç numunesi ile karşılaştırmalı fotoğrafı Şekil 4.99'da verilmiştir.



Şekil 4.99. Kaba filtre edilmiş fat-trap öncesi yağlı atık su numunesinden 2 bar çapraz membran basıncı ve 0.16 m/s çapraz akış hızında tübüler seramik membranla mikrofiltrasyon işlemi sonucu elde edilen filtratın atık su numunesi ile görsel karşılaştırılması.

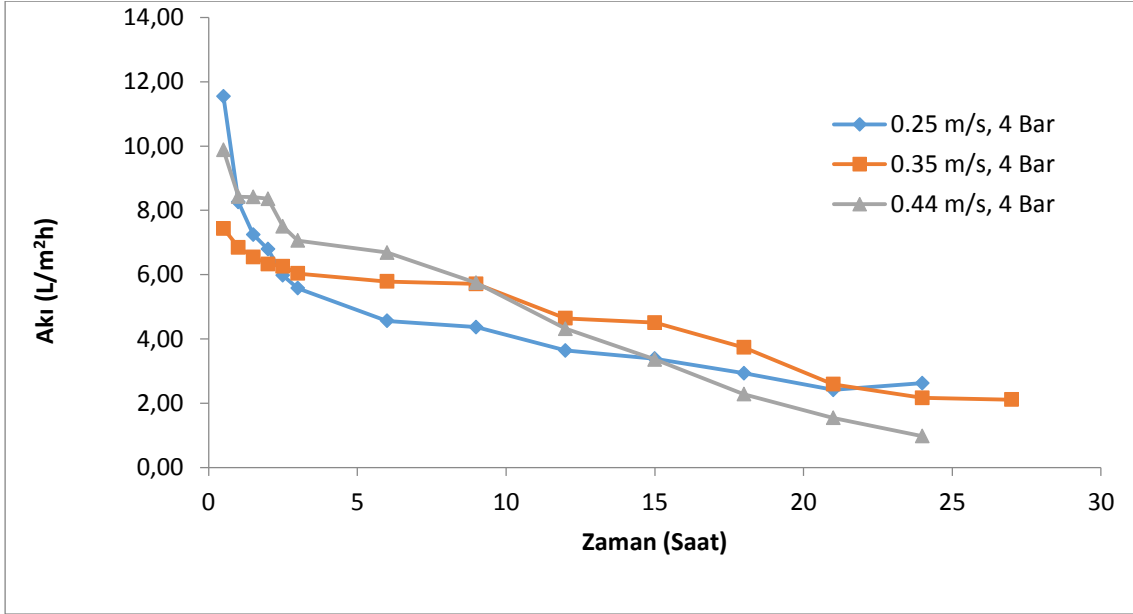
Destek Membranları ile Filtrasyon Denemeleri

Destek membranlarının fat-trap öncesi yağlı atıksu arıtımı denemeleri öncesi destek membranların su geçirgenlik akıları ölçülmüştür. Şekil 4.100'de destek membranının farklı çapraz akış hızlarında su geçirgenlik akısının çapraz membran basıncına karşı değişimi verilmiştir. Tüm çapraz akış hızlarında destek membranından suyun geçiş akısı basıncın artışı ile artmıştır. En düşük çapraz akış hızı olan 0.06 m/s değerinde su geçirgenlik akı değerleri çalışılan tüm basınçlar için diğer çapraz akış hızlarında elde edilen değerlerden yüksek bulunmuştur. Destek membranı 0.16, 0.25 ve 0.44 m/s çapraz akış hızlarında herbir basınç değerinde hemen hemen aynı su geçirgenlik akısına sahip olmuştur. Destek membranının su geçirgenlik akısı çapraz akış hızı ve çapraz membran basıncına göre 100 ile 3000 L/m²h arasında değişmektedir.



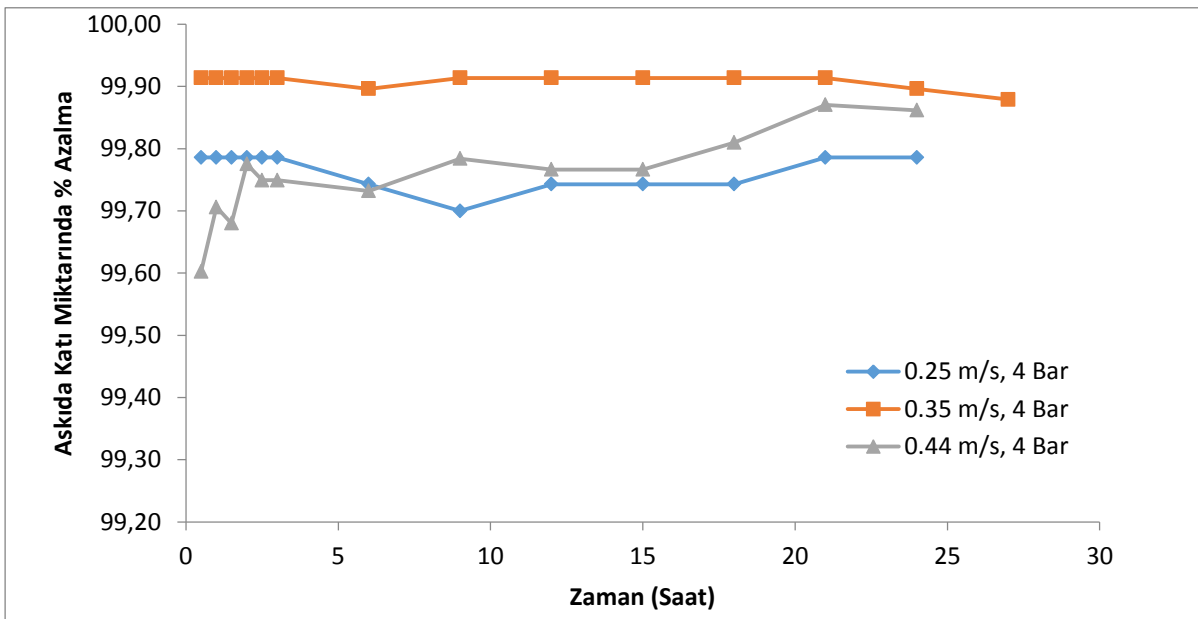
Şekil 4.100. Destek membranının su geçirgenlik akı değerlerinin çapraz membran basıncı ile değişimi.

Destek membranı ile fat-trap öncesi yağlı atıksuyun arıtılması işleminde çapraz membran basıncı 4 barda sabit tutulmuş, çapraz akış hızı 0.25, 0.35 ve 0.44 m/s değerlerinde değiştirilmiştir. Bu parametrelerde destek membranları ile gerçekleştirilen filtrasyon işlemlerinde atıksu akısının zamana göre değişimi Şekil 4.86'da verilmiştir. Şekil 4.101'den görüldüğü üzere atıksuyun başlangıç geçirgenlik akıları 7-11 L/m²h arasında değişmiş ve zamanla 1-2 L/m²h değerlerine düşüş göstermiştir. Su geçirgenlik akısı ile kıyaslandığında destek membranlarının atıksu geçirgenlik akısı çok düşük bulunmuştur. Düşük akının numunenin yağ içermesi ile ilgili olduğu düşünülmüştür. MF membranı ile 0.16 m/s ve 2 bar ve 0.25 m/s 4 barda elde edilen akılar destek membranı ile elde edilen akılara yakın değerler göstermiştir. Filtrasyon işlemlerinde kullanılan membranların ve sistemin filtrasyon işleminden sonra yapışkan hal alması, yağ analizi sırasında numunede hexanda çözünen fakat suda çözünmeyen maddelerin varlığının gözlenmesi atıksuyun lipit ve türevlerince zengin olduğunu ve bu maddelerin de membranların yüzeyinde tutunarak atıksu akılarını düşürdüğünü düşündürmektedir.



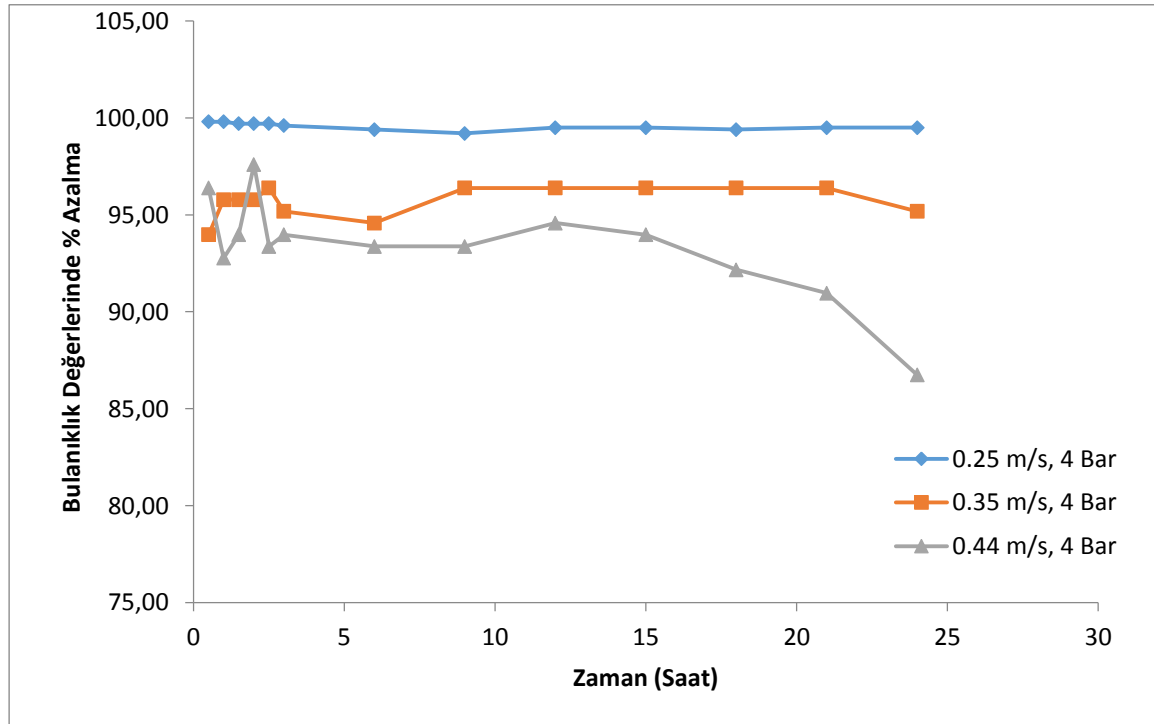
Şekil 4.101. Kaba filtreden geçirilmiş yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun destek membranı ile arıtılmasında atıksu akısının zamana bağlı değişimi.

Destek membranlarının Fat-Trap önceki atıksuyun arıtılmasındaki performansları zamana bağlı alınan numunelerdeki AKM, bulanıklık ve renk değerlerinin belirlenerek, bu parametrelerde % azalmanın hesaplanması ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.102'de AKM değerlerinin filtrasyon işlemi sırasında zamana bağlı değişimi görülmektedir.

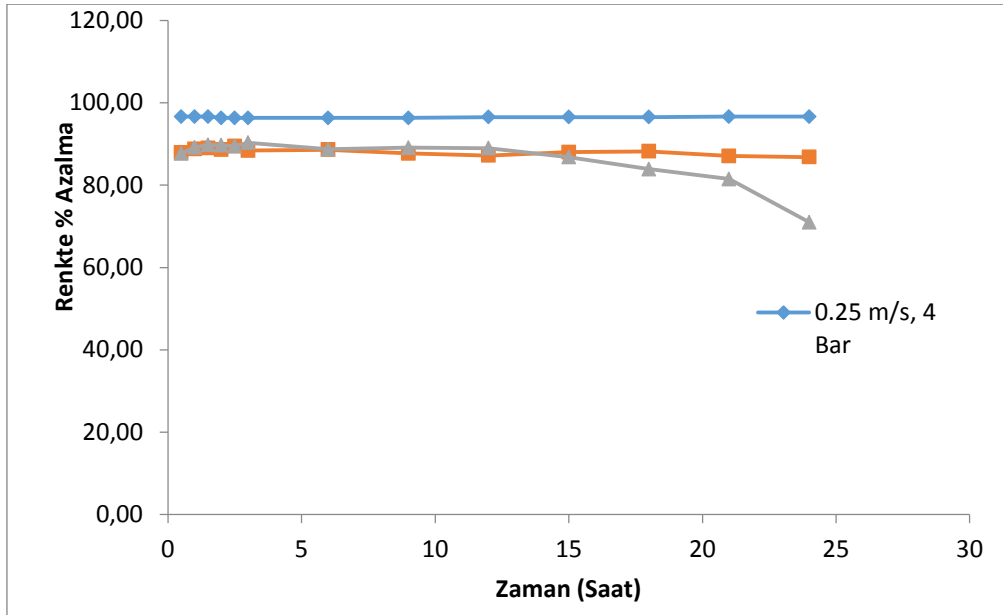


Şekil 4.102. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında askıda katı miktarında zamana bağlı azalma.

Destek membranları ile filtrasyon işlemi atıksuyun AKM miktarında % 99.6 ve üzerinde düşüş sağlamıştır. Çapraz akış hızının değiştirilmesi sonucu bu değerlerde dikkate değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Zamana bağlı alınan numunelerin bulanıklık değerleri incelendiğinde (Şekil 4.103) ise 4 barda bulanıklık değerlerinde 0.25 m/s çapraz akış hızında % 99.2 - 99.8, 0.35 m/s çapraz akışında %94.6-96.4 ve 0.44 m/s çapraz akış hızında ise % 86.7-97.6 oranında azalma gözlenmiştir. Bulanıklık değerlerindeki azalma oranı çapraz akış hızındaki artış ile az da olsa düşme göstermektedir. Destek membranları ile FAT-TRAP öncesi yağlı atıksuyun arıtılması sırasındaki renk değerlerinde zamana bağlı azalma Şekil 4.104'de verilmiştir. Çapraz membran basıncı 4 bar ve çapraz akış hızı 0.25 m/s olduğu filtrasyon işleminde renkte % 96.3 ve üzeri azalma gözlenmiştir.0.35 ve 0.44 m/s çapraz akışlarında renk değerlerindeki azalma yüzdesi filtrasyonun ilk 15 saatinde hemen hemen aynı değerler göstermiş, daha sonra renkteki azalma yüzdesi 0.44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen işlemde düşme göstermiştir.



Şekil 4.103. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında bulanıklık değerlerinde zamana bağlı azalma.



Şekil 4.104. Kaba filtreden geçirilmiş FAT-TRAP sistemi ile yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında renk değerlerinde zamana bağlı azalma.

Destek membranlarının filtrasyon performansları başlangıç numunesinin ve filtrasyon sonucu elde edilen filtratın kirlilik parametrelerinin karşılaştırılması ile değerlendirilmiştir. Başlangıç kirlilik değerleri ve filtratların kirlilik parametre değerleri Tablo 4.27’de verilmiştir. Tablo 4.27 incelendiğinde AKM, renk ve bulanıklık değerlerine 4 barda 0.25 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen denemenin diğer denemelerden daha yüksek azalma yüzdesine sahip olduğu fakat çapraz akış hızının artışı ile KOİ değerlerindeki azalma yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Destek membranla yapılan her üç farklı filtrasyon denemesinde numunelerdeki yağın % 100 uzaklaştırıldığı gözlenmiştir.

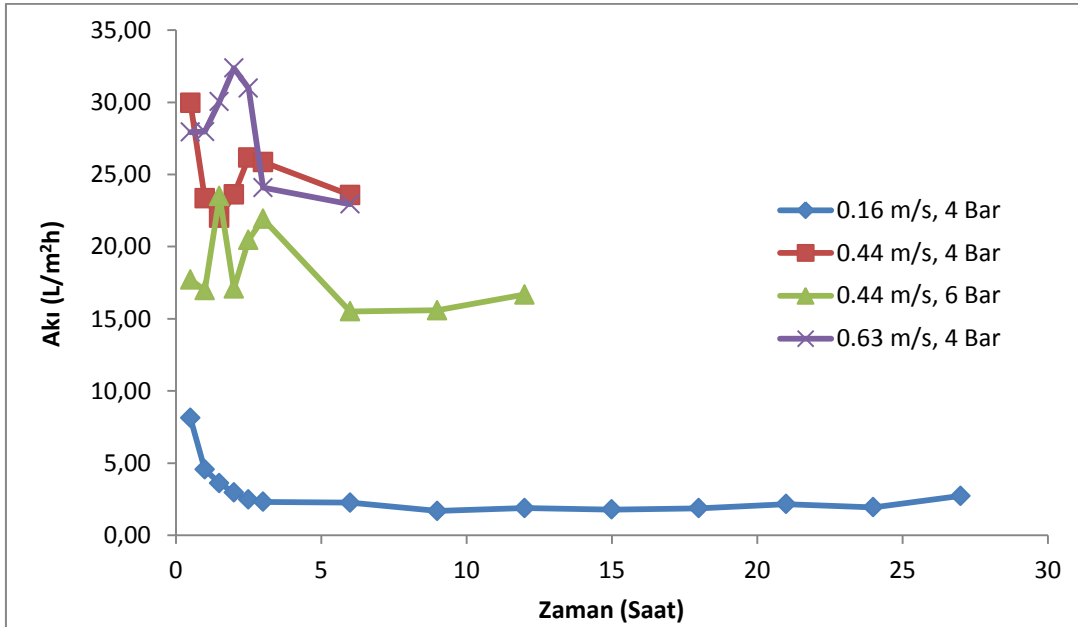
Tablo 4.27. Kaba filtreden geçirilmiş yağ tutma işlemi öncesi atıksuyun destek membranları ile arıtılma performansının atıksu kirlilik değerleri üzerinden değerlendirilmesi

		Askıda Katı Madde (mg/L)	KOİ (mg/L)	İletkenlik (µS/cm)	pH	Renk (Pt/Co)	Bulanıklık (NTU)	Yağ (g/L)
0.25 m/s 4 Bar	Başlangıç	4665	9891	612	6.43	951	>1000	4.3
	Filtrasyon Sonrası	21	978	499		31	15	0
	% Azalma	99.5	90.1	18.5	-	96.7	98.5	100
0.35 m/s 4 Bar	Başlangıç	11564	44670	2300	7.13	>1000	166	15.6
	Filtrasyon sonrası	7	862	1705	7.68	114	14	0
	% Azalma	99.9	98.1	25.9	-	88.6	91.6	100
0.44 m/s 4 Bar	Başlangıç	11564	44670	2300	7.13	>1000	166	15.6
	Filtrasyon sonrası	24	859	1670	7.39	156	21	0
	% Azalma	99.8	98.1	27.4	-	84.4	87.4	100

4.7.2.3 Sülfürik Asit Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması

Mikrofiltrasyon Denemeleri

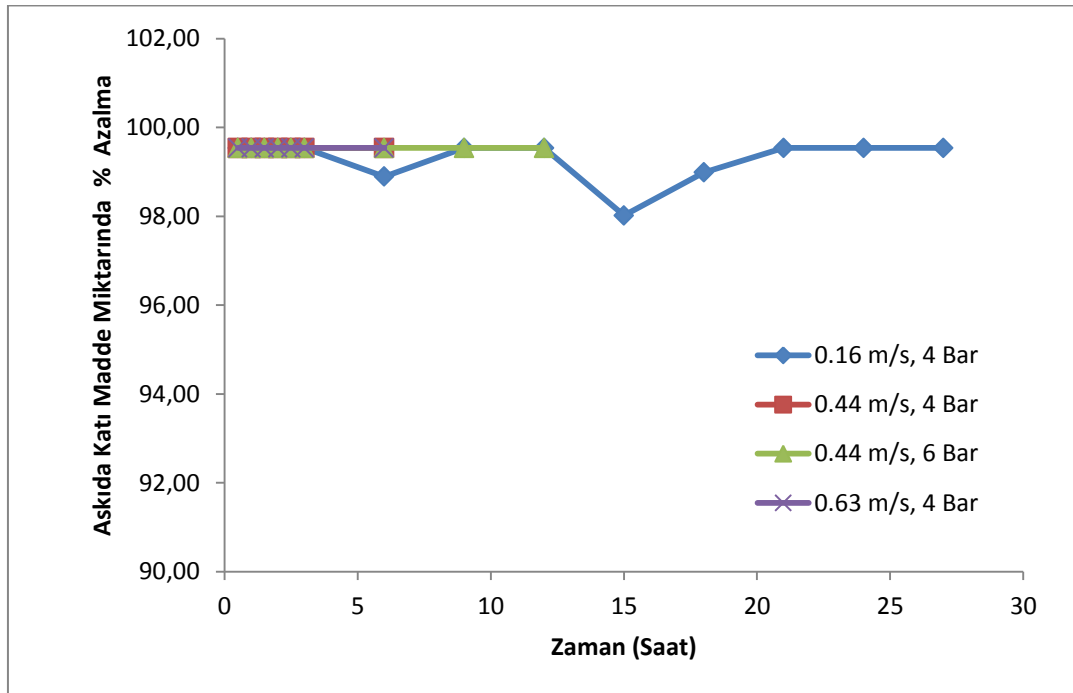
Sülfürik asit katımı işlemi firmanın yağlı atıksu arıtım sisteminde FAT-TRAP sistemi ile yağ ayırma işlemini takip eden basamak olup, sülfürik asit katımı ile atıksu içerisinde var olabilecek yağ asitlerinin alkali tuzları parçalanarak serbest yağ asitlerine dönüştürülmektedir. Yağ asitlerinin alkali tuzlarla reaksiyonu sabunlaşma reaksiyonu olarak bilinmektedir. Var olan sabunlaşmış yağ asitlerinin sülfürik asit katımı ile serbest yağ asitlerine dönüştürülmesi sonucu filtrasyonunda akıların yüksek olacağı ve daha az tıkanma sonucu filtrasyon süresince akıların çok fazla düşmeyeceği düşünüldüğü için sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu numunesi ile mikrofiltrasyon denemeleri yapılmıştır. 4 bar çapraz membran basıncında en düşük çapraz akış hızı olan 0.16 m/s değerinde başlangıç akısı 8 L/m²h olup filtrasyon sırasında yaklaşık 1.7 L/m²h değerine kadar düşüş göstermiştir (Şekil 4.105). Diğer çapraz akış hızı ve çapraz membran basıncı değerlerinde ise atıksu geçirgenlik akıları 15 ila 32 L/m²h aralığında bulunmuştur. En düşük başlangıç atıksu geçirgenlik akı değerine sahip mikrofiltrasyon denemesinde (0.16 m/s, 4 bar) mikrofiltrasyon işlemi 27 saat sürmüştür. Diğer çapraz akış hız ve basınç değerlerinde arıtma işlemleri 6 ya da 12 saatte tamamlanmıştır.



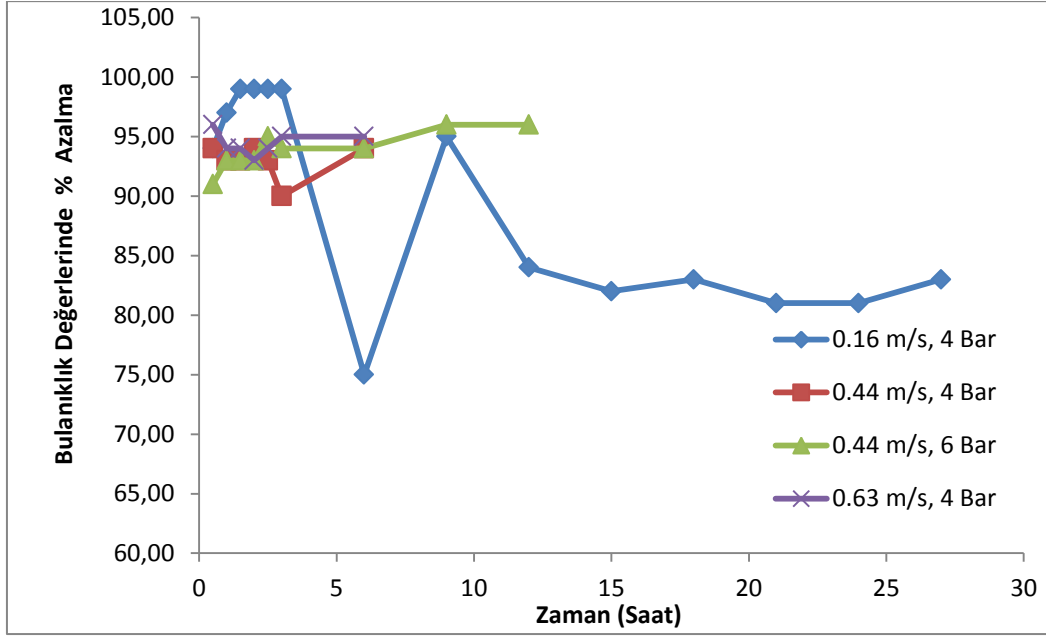
Şekil 4.105. Sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu numunesinin MF membranları ile arıtılmasında atıksu akılarının zaman göre değişimi.

Sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu numunelerinin MF membranları ile arıtımı denemelerinde AKM ve bulanıklık değerlerindeki zamana bağlı azalma ölçülmüş ve

sırasıyla Şekil 4.106 ve Şekil 4.107’de gösterilmiştir. Filtrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan numunelerin renk değerleri de ölçülmüş olup, numunelerin renk değerlerinde dikkate değer bir azalma görülmemiş hatta alınan numunelerin renk değerleri kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun başlangıç renk değerinden daha yüksek olarak ölçülmüştür. Zamana karşı alınan numunelerin renk değerleri, numuneler filtre edilmeden ölçüldüğü için numunenin bulanıklık değerlerinin renk ölçümünde girişim yaptığı kanısına varılmıştır. Çalışma sırasında tüm atıkların ve toplanan tüm filtratlarda renk ölçümü filtrelenerek yapılmış renkteki azalmanın bulanıklık değerlerinden bağımsız olarak ölçümü sağlanmıştır. Kaba filtreden geçirilmiş yağlı atıksuyun AKM değerlerinde 0.44 ve 0.63 m/s çapraz akış hızlarında % 99.5 azalma görülmüş, 0.16 m/s çapraz akış hızında ve 4 bar çapraz membran basıncında bu değer bazı noktalarda en düşük % 98 değerine düşmüştür. Tüm mikrofiltrasyon işlemlerindeki zamana bağlı AKM azalma yüzdesinin % 98’den büyük olması seramik MF membranlarının atıksu numunesinin askıda katı madde miktarını azaltmakta çok etkili olduğunu göstermiştir. Zamana bağlı bulanıklık değerlerinde azalma yüzdeleri incelendiğinde ise bulanıklık değerlerindeki yüzde azalma miktarları 0.63 m/s ve 4 bar için %93, 0.44 m/s 4 bar için %91 ve 0.42 m/s 4 bar için % 90 olarak hesaplanmıştır. Çapraz akış hızının 0.16 m/s ve çapraz membran basıncının 4 bar olduğu filtrasyon işleminde bulanıklık değerlerindeki azalma % 75-80 civarlarına düşmüştür.



Şekil 4.106. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun MF membranları ile arıtılmasında askıda katı miktarında zamana bağlı azalma.



Şekil 4.107. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun MF membranları ile arıtılmasında bulanıklık değerlerinde zamana bağlı azalma.

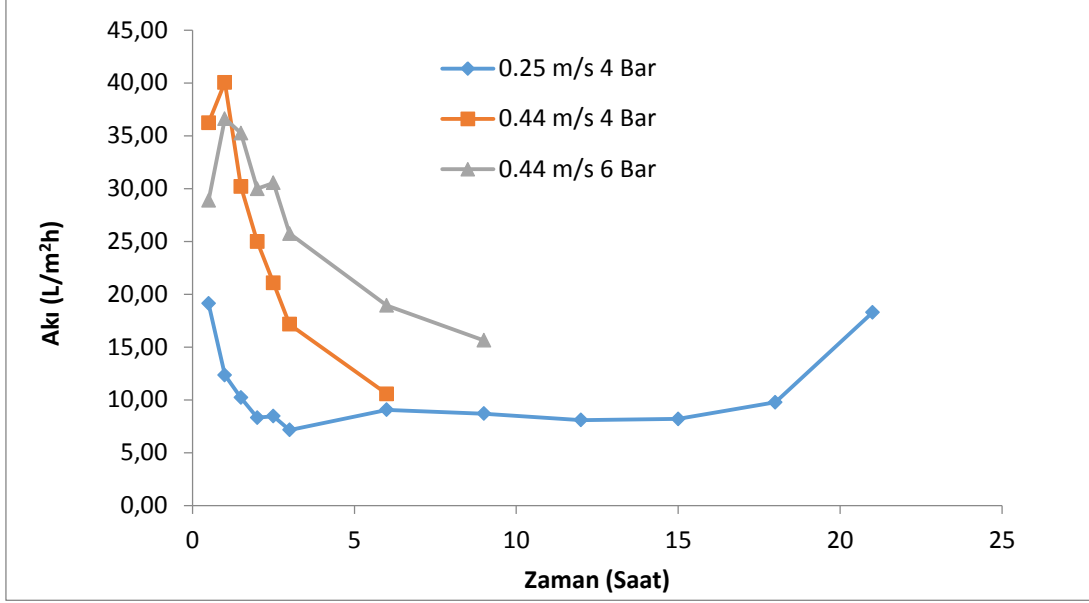
Tübüler seramik MF membranlarının sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu numunesinin arıtımındaki performansları başlangıç numunesi olan kaba filtreden geçirilmiş atıksuyun kirlilik parametreleriyle, mikrofiltrasyon işlemi sonunda elde edilen filtratların kirlilik parametreleri ile karşılaştırılması ile belirlenmiştir. Tablo 4.28’de başlangıç numunesinin ve filtratların kirlilik parametre değerleri ve bu değerlerdeki yüzde azalma miktarları verilmiştir. Başlangıçta 2171 mg/L olan askıda katı madde miktarı tüm mikrofiltrasyon işlemlerinde 10 mg/L değerinin altına düşürülmüştür. Bu değerde azalmanın yüzdesi filtratların AKM değerlerinin 10 mg/L olarak alınması ile hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda dört ayrı koşulda gerçekleştirilen filtrasyon işlemlerinin AKM değerinde % 99.5 azalma sağladığı görülmüştür. Bu yağlı atıksuda uygulanan mikrofiltrasyon işlemleri 6478 mg/L başlangıç KOİ değerini 438 – 614 mg/L değerlerine kadar düşürmüştür. Filtrasyon işlemleri sonucunda renk değerinde ise herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Başlangıçta 100 NTU’dan yüksek olarak ölçülen bulanıklık değerleri filtrasyon işlemleri sonucunda 1 ve 21 NTU arasında değişen değerlere düşürülmüştür. 0.16 m/s ve 4 barda gerçekleştirilen filtrasyonda filtratın bulanıklık değeri 112 olarak bulunmuştur. Başlangıç numunesinin bulanıklık değerinin > 100 NTU olarak belirtilmesinin sebebi numunenin parametrelerinin ölçümü sırasında daha yüksek değerleri okuyabilen spektrofotometrede arıza oluşmasıdır. İlgili numunenin bulanıklık ölçümleri tekrarlanarak % azalmalar tekrar hesaplanacaktır. Uygulanan tüm mikrofiltrasyon işlemleri ile atıksu numunesinin yağ içeriği tamamıyla ayrılabilmiştir.

Tablo 4.28 Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun MF membranları ile arıtılma performansının atıksu kirlilik değerleri üzerinden değerlendirilmesi

		AKM (mg/L)	KOİ (mg/L)	İletkenlik (µS/cm)	pH	Renk (Pt/Co)	Bulanıklık (NTU)	Yağ (g/L)
0.17 m/s 4 Bar	Başlangıç	2171	6478	-	2.23	71	> 100	1.9
	Filtrasyon Sonrası	< 10	614	1689	3.49	117	112	0
	% Azalma	99.5	90.5	-	-	-	-	100
0.44 m/s 4 Bar	Başlangıç	2171	6478	-	2.23	71	> 100	1.9
	Filtrasyon Sonrası	< 10	438	3430	2.09	65	1	0
	% Azalma	99.5	93.2	-	-	8.5	99	100
0.44 m/s 6 Bar	Başlangıç	2171	6478	-	2.23	71	> 100	1.9
	Filtrasyon Sonrası	<10	497	4115	2.11	71	6	0
	% Azalma	99.5	92	-	-	0	94	100
0.63 m/s 4 Bar	Başlangıç	2171	6478	-	2.23	71	> 100	1.9
	Filtrasyon Sonrası	<10	475	3500	2.12	78	21	0
	% Azalma	99.5	93			-	79	100

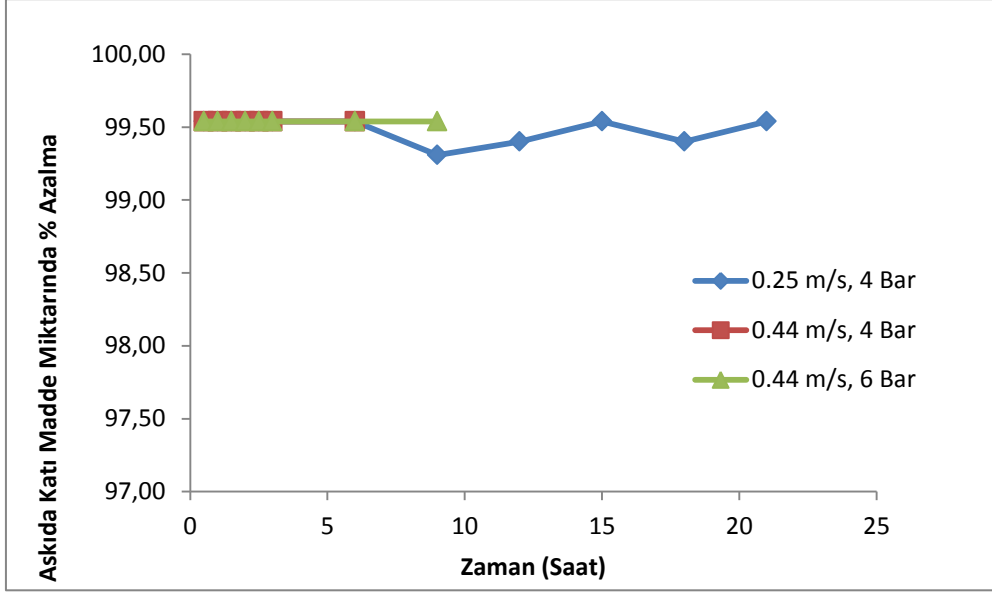
Destek Membranları İle Filtrasyon Denemeleri

Tübüler seramik destek membranlar kullanarak kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun arıtımı çalışmasında 0.25 ve 0.44 m/s çapraz akış hızları ve 4 ve 6 bar çapraz membran basınçları denenmiştir. Atıksuyun destek membranlarından geçiş akıları her bir filtrasyon işleminde zamana bağlı ölçülmüş, en düşük atıksu geçirgenlik akısı 0.25 m/s çapraz akış hızı ve 4 bar çapraz membran basıncında gözlenmiştir (Şekil 4.108). Başlangıçta 20 L/m²h olan bu değer filtrasyon ilerledikçe 7 L/m²h değerlerine kadar düşüş göstermiştir. Başlangıç atıksu geçirgenlik akısı çapraz akış hızının artması ile 40 L/m²h değerlerine kadar yükselmiştir. Sabit çapraz akış hızında (0.44 m/s) çapraz membran basıncının 4 bardan 6 bara çıkarılması ise başlangıç akısı üzerine etkili olmamış fakat filtrasyonun daha yüksek akılarda seyretmesine sebep olmuştur. En düşük akıya sahip 0.25 m/s ve 4 barda gerçekleştirilen filtrasyon işlemi 21 saatte tamamlanmışken, 0.44 m/s çapraz akış hızında 4 bar ve 6 barda gerçekleştirilen filtrasyon işlemleri sırasıyla 6 ve 9 saatte tamamlanmıştır.

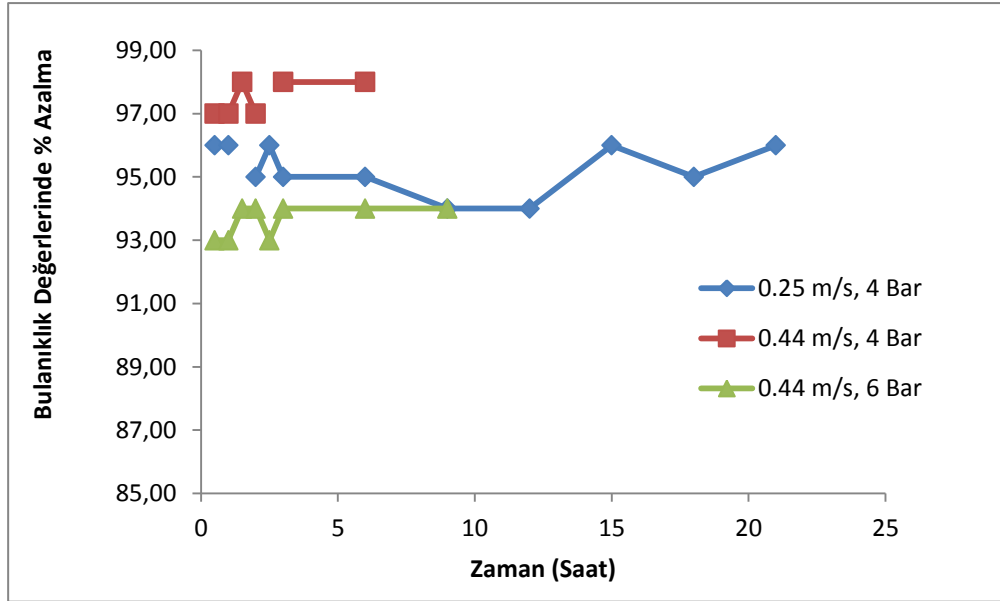


Şekil 4.108. Sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu numunesinin destek membranları ile arıtılmasında atıksu akılarının zaman göre değişimi.

Tüm atıksularda gerçekleştirilen filtrasyon işlemlerinde olduğu gibi sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile filtrasyon denemelerinde de zamana askıda katı madde ve bulanıklık değerlerindeki yüzde azalma değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.109 ve Şekil 4.110). Şekil 4.94'de verilen AKM değerlerindeki yüzde azalma miktarları tüm filtrasyon işlemlerinde % 99.3 - 99.5 civarında gözlenmiştir. Bulanıklık değerlerindeki zamana bağlı azalma oranları ise 0.25 m/s ve 4 barda % 94 ve üzerinde, 0.44 m/s ve 4 barda % 97 ve üzerinde, 0.44 m/s ve 6 barda ise % 93 ve üzerinde olarak belirlenmiştir (Şekil 4.110). AKM ve bulanıklık değerlerindeki yüzde azalma miktarları birbirine çok yakın olup destek membranlarının kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun arıtımında kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.109. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında askıda katı miktarında zamana bağlı azalma.



Şekil 4.110. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında bulanıklık değerlerinde zamana bağlı azalma.

Tablo 4.29'da destek membranlarının kaba filtreden geçirilmiş yağlı atıksuyun arıtılmasındaki performansları verilmiştir. Elde edilen tüm kirlilik parametrelerindeki yüzde azalma değerleri birbirine ve MF membranları ile yapılan filtrasyon denemelerinde elde edilen değerlere (Tablo 4.29) çok yakın olarak gözlenmiştir (0.63 m/s çapraz akış hızı ve 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen deneme hariç).

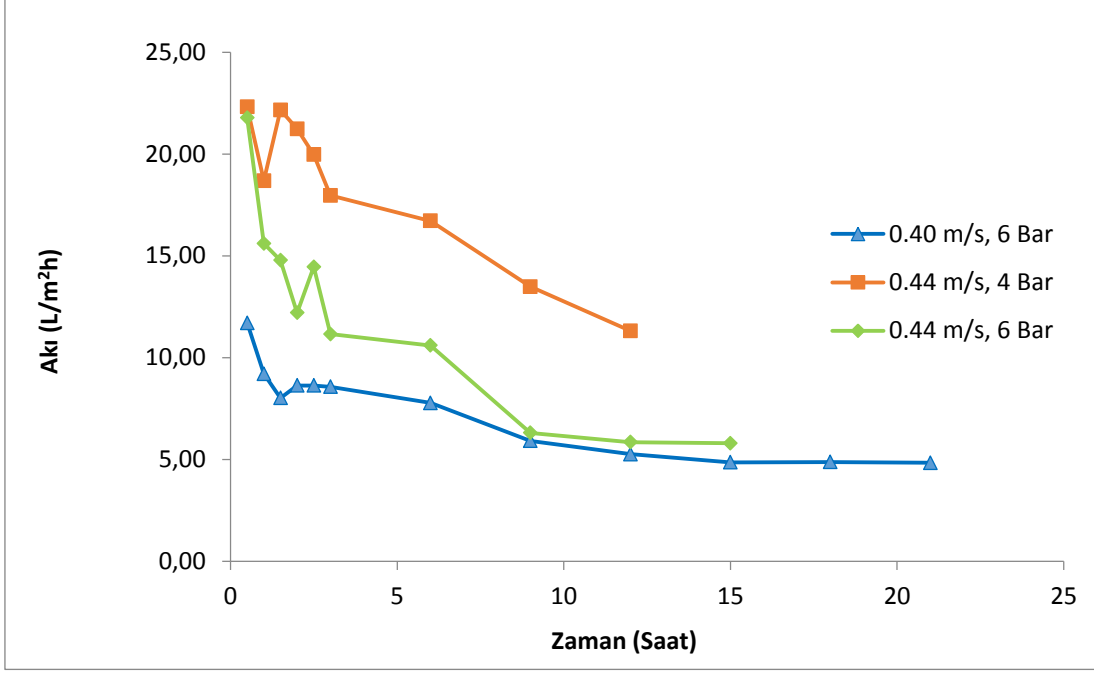
Tablo 4.29. Kaba filtreden geçirilmiş sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılma performansının atıksu kirlilik değerleri üzerinden değerlendirilmesi

		AKM (mg/L)	KOİ (mg/L)	İletkenlik (µS/cm)	pH	Renk (Pt/Co)	Bulanıklık (NTU)	Yağ (g/L)
0.25 m/s 4 Bar	Başlangıç	2171	6478	-	2.23	71	> 100	1.9
	Filtrasyon Sonrası	<10	500	4140	1.93	76	5	0
	% Azalma	99.5	92.3	-	-	-	95	100
0.44 m/s 4 Bar	Başlangıç	2171	6478	-	2.23	71	> 100	1.9
	Filtrasyon Sonrası	<10	461	4290	2.06	58	3	0
	% Azalma	99.5	92.9			18.3	97	100
0.44 m/s 6 Bar	Başlangıç	2171	6478	-	2.23	71	> 100	1.9
	Filtrasyon Sonrası	12	598	3670	2.17	73	6	0
	% Azalma	99.4	90.8	-	-	0	94	100

4.7.2.4 Alüminyum Sülfat Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Numunesinin Tübüler Seramik Membranlar Kullanılarak Arıtılması

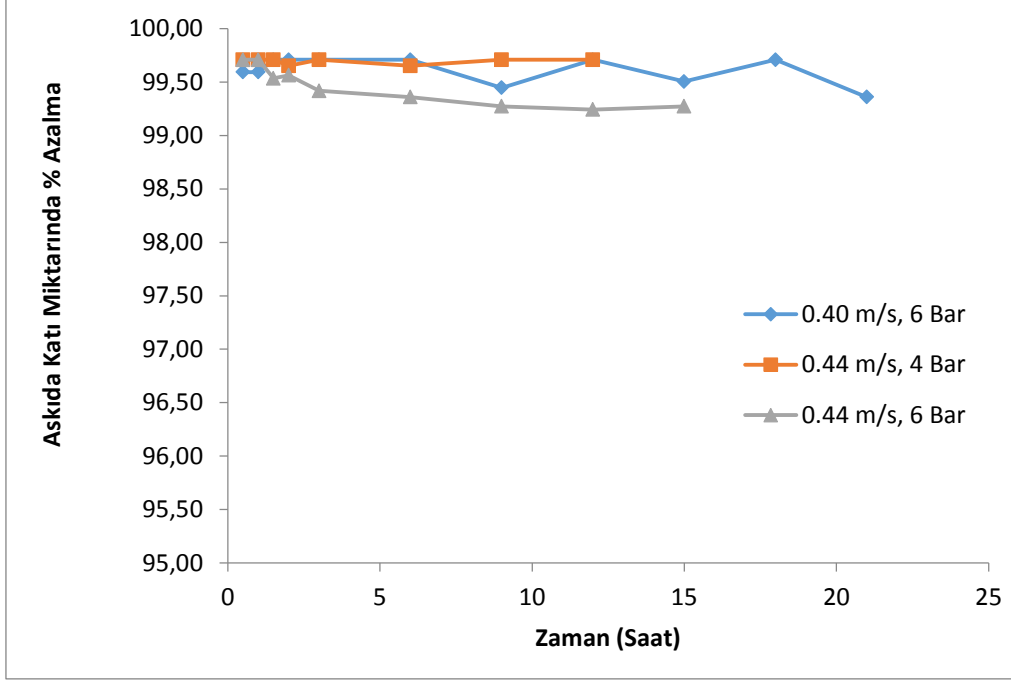
Destek Membranları İle Filtrasyon Denemeleri

Alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu kaba filtrelerden geçirildikten sonra destek membranları ile filtrasyon denemelerinde kullanılmıştır. Bu atıksu ile destek membranları kullanarak 0.40 m/s çapraz akış hızında 6 bar çapraz membran basıncında ve 0.44 m/s çapraz akış hızında 4 ve 6 bar TMP filtrasyon denemeleri yapılmıştır. Yapılan filtrasyon işlemlerinde zamana bağlı ölçülen atıksu geçirgenlik akıları Şekil 4.111’de verilmiştir. Başlangıç atıksu geçirgenlik akıları 10 ile 23 L/m²h olarak ölçülmüş olup filtrasyon sonunda bu değerler 4 ile 12 L/m²h değerlerine kadar düşmüştür.

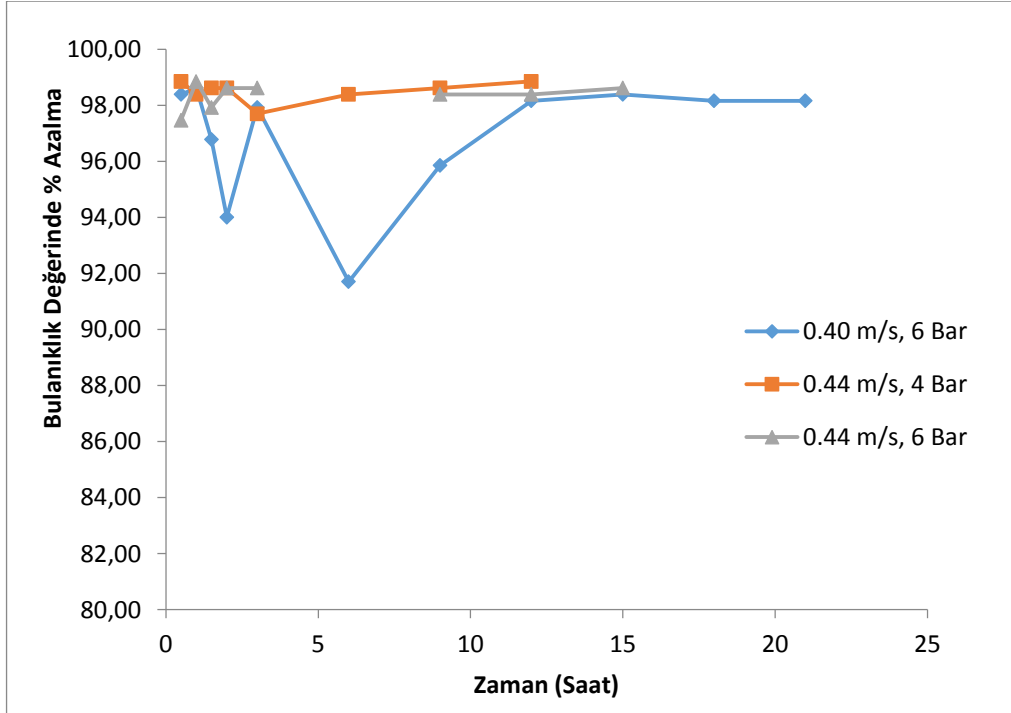


Şekil 4.111 Alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu numunesinin destek membranları ile arıtılmasında atıksu akılarının zaman göre değişimi.

Alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu numunesinin zamana bağlı AKM ve bulanıklık değerlerindeki değişim yüzdeleri sırasıyla Şekil 4.112 ve Şekil 4.113'de verilmiştir. Şekil 4.112'den görüldüğü üzere tüm denemelerde AKM miktarındaki değişim %99.2 ve üzeri olmuştur. Bulanıklık değerlerinde ise % 91.7 – 98.8 arasında azalma gözlenmiştir (Şekil 4.113). Destek membranları ile yapılan filtrasyon denemeleri sonucu elde edilen filtratların kirlilik parametrelerinin değerleri başlangıç değerleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.29'da verilmiştir. AKM miktarlarındaki azalma yüzdeleri incelendiğinde 0.44 m/s çapraz akış hızında 4 ve 6 bar TMP % 99.6 ile % 99.3 azalma gözlenirken 0.40 m/s çapraz akış hızında 6 barda bu oran % 97.1 olarak bulunmuştur. KOİ miktarındaki azalma tüm denemeler için % 94 – 95 civarında bulunmuş, atıksuyun renk giderimi yüzdeleri incelendiğinde ise en yüksek azalma oranı % 71.1 ile 0.44 m/s çapraz akış hızı ve 4 bar çapraz membran basıncında elde edilmiştir. Bu oran diğer filtrasyon koşullarında % 63-64 civarında kalmıştır.



Şekil 4.112. Kaba filtreden geçirilmiş alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında askıda katı miktarında zamana bağlı azalma.



Şekil 4.113. Kaba filtreden geçirilmiş alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılmasında bulanıklık değerinde zamana bağlı azalma.

Tablo 4.30. Kaba filtreden geçirilmiş alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksuyun destek membranları ile arıtılma performansının atıksu kirlilik değerleri üzerinden değerlendirilmesi

		AKM (mg/l)	KOİ mg/l	İLETKENLİK (mS/cm)	pH	Renk(Pt/Co)	Bulanıklık (NTU)
0.40 m/s 6 Bar	Başlangıç	3432	14687	8.22	1.69	381	434
	Filtrasyon Sonrası	99.7	767	-	1.75	143	8
	% Azalma	97.1	94.8		-	62.5	98.2
0.44 m/s 4 Bar	Başlangıç	3432	14687	8.22	1.69	381	434
	Filtrasyon Sonrası	14	778	7.52	1.75	110	8
	% Azalma	99.6	94.7	-	-	71.1	98.2
0.44 m/s 6 Bar	Başlangıç	3432	14687	8.22	1.69	381	434
	Filtrasyon Sonrası	23.0	812	6.96	1.68	138	8
	% Azalma	99.3	94.5	-	-	63.8	98.2

4.7.2.5. Gıda Endüstrisi Atıksularının Seramik Tübüler Membranlarla Arıtım Denemelerinde Oluşan Konsentrelere Değerlendirilebilirliği

Projenin gıda endüstrisi atıksularının tübüler seramik membranlarla arıtım denemeleri için, Sunar Mısır tesislerinden bitkisel yağ, nişasta ve glikoz içeren üç ayrı tip atıksu numuneleri alınmış ve kirlilik parametreleri belirlenmiştir. Bitkisel atık yağ içeren numuneler firmanın kendi arıtma tesisinin farklı noktalarından alınmıştır (Şekil 3.11). Glikoz içeren atıksu glikoz rafinerisi çıkışından, nişasta içeren atıksu ise nişasta üretim sistemi çıkışından elde edilmiştir.

Proje kapsamında tübüler seramik membranlarla bitkisel yağ içeren, fat-trap sistemi ile yağ ayırma öncesi, sülfürik asit katımı sonrası, alüminyum sülfat katımı sonrası, kireç katımı sonrası yağlı atıksuların ve süzüntü suyunun arıtılma denemeleri yapılmıştır. Kireç katımı sonrası yağlı atıksu denemelerinde bez ile süzme sonrasında kalan kirecin sistemde tıkanmalara sebep olması sonucu numunelerin kaba filtreleme ön işleminden geçmesine karar verilmiştir. Kaba filtreleme öncesi ve sonrası yağlı su örneklerinin yağ oranları incelendiğinde (Tablo 4.31) 8,1-24 g/L olan yağ miktarının fat-trap ile yağ tutma sonrası 1,82 g/L değerlerine düştüğü gözlenmektedir. Bu firmanın yağ hattından çıkan akımın içerisindeki yağı fat-trap sistem ile geri kazandığını göstermektedir. Sülfürik asit katımı sonrası yağlı atık su numunesi 1,82 g/L civarında yağ içermektedir.

Tablo 4.31. Fat-Trap öncesi, sülfürik asit katımı ve alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu numunelerinin başlangıç ve kaba filtre işlemi sonrası kirlilik parametreleri

	Fat Trap Öncesi Yağlı Atıksu	Fat Trap Öncesi Yağlı Atıksu Kaba Filtreden Geçirildikten Sonra	H ₂ SO ₄ Katımı Sonrası Yağlı Atıksu	H ₂ SO ₄ Katımı Sonrası Yağlı Atıksu Kaba Filtreden Geçirildikten Sonra	Alüminyum Sülfat Katımı Sonrası Yağlı Atık Su	Alüminyum Sülfat Katımı Sonrası Yağlı Atık Su Kaba Filtreden Geçirildikten Sonra
pH	6.45 – 8.79	6.44 - 7.13	2.29	2.23	1.71	1.62
İletkenlik (µS/cm)	495 - 2250	562-2300	-	-	8.86	8.22
AKM (mg/L)	8137 - 26656	3128 - 11564	2533	2171	3637	3432
Renk (Pt/Co)	> 1000	895 - >1000	83	71	376	381
Turbidity (NTU)	>1000	140 - > 1000	>100	>100	645	434
KOİ (mg/L)	11658 - 62000	8083 - 44670	6947	6478	18720	14687
Yağ (g/L)	8.1 - 24.8	4.3 - 15.6	1.82	1.9	Ölçülmedi	Ölçülmedi

Gerek fat-trap öncesi gerekse sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksuyun seramik mikrofiltrasyon ya da destek membranları ile arıtım işlemleri sonucu elde edilen numunelerde yağ bulunmaması seramik membranların yağlı atıksu numunelerinden yağın ayrılmasını sağladığını göstermiştir. Fat-trap öncesi yağlı atıksu numunesinin bir filtrasyon denemesinde yaklaşık 4 L numune kullanıldığı göz önüne alınırsa teorik olarak yaklaşık 17-64 g yağın konsantrat içerisinde kalacağı hesaplanmıştır. Bu değer sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu kullanıldığında ise 7,6 g civarında olarak bulunmaktadır. Fakat kullanılmamış seramik membranların iç yüzeyi (Şekil 4.114) yağlı atıksu numunelerinin filtrasyon işlemleri sırasında kırılan seramik membranların iç yüzeyleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.115) yağlı atık su içerisinde bulunan yağ ve diğer yapışkan mumsu maddelerin membran iç yüzeyine tutunup konsantre bir tabaka oluşturduğu gözlenmiştir. Yağlı atıksu numunelerinin membran akılarının, su geçirgenlik akısına kıyasla daha düşük ölçülmesi de bu durumu desteklemiştir.



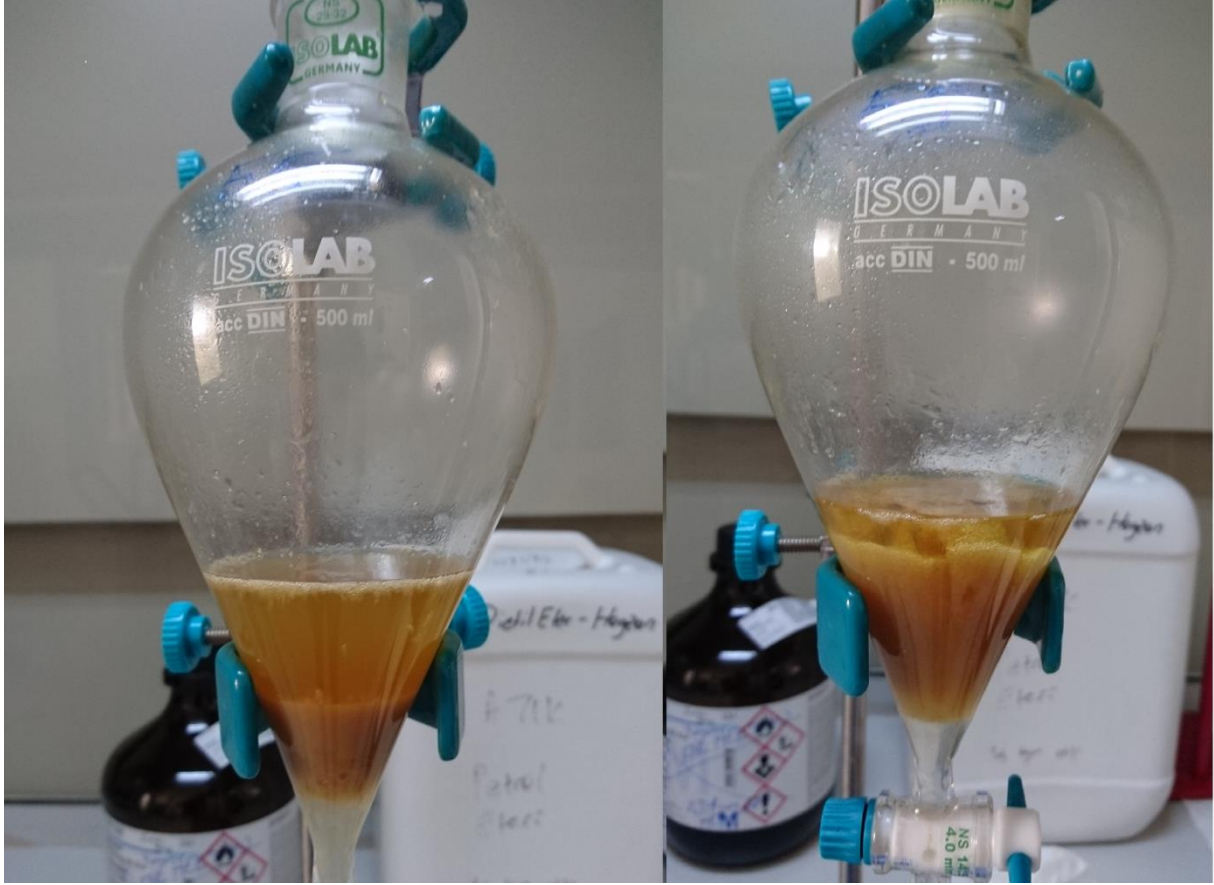
Şekil 4.114. Seramik membranların iç yüzeyi



Şekil 4.115. Yağlı atıksu numunelerinin filtrasyon çalışması sırasında kırılan seramik membranın iç yüzeyi

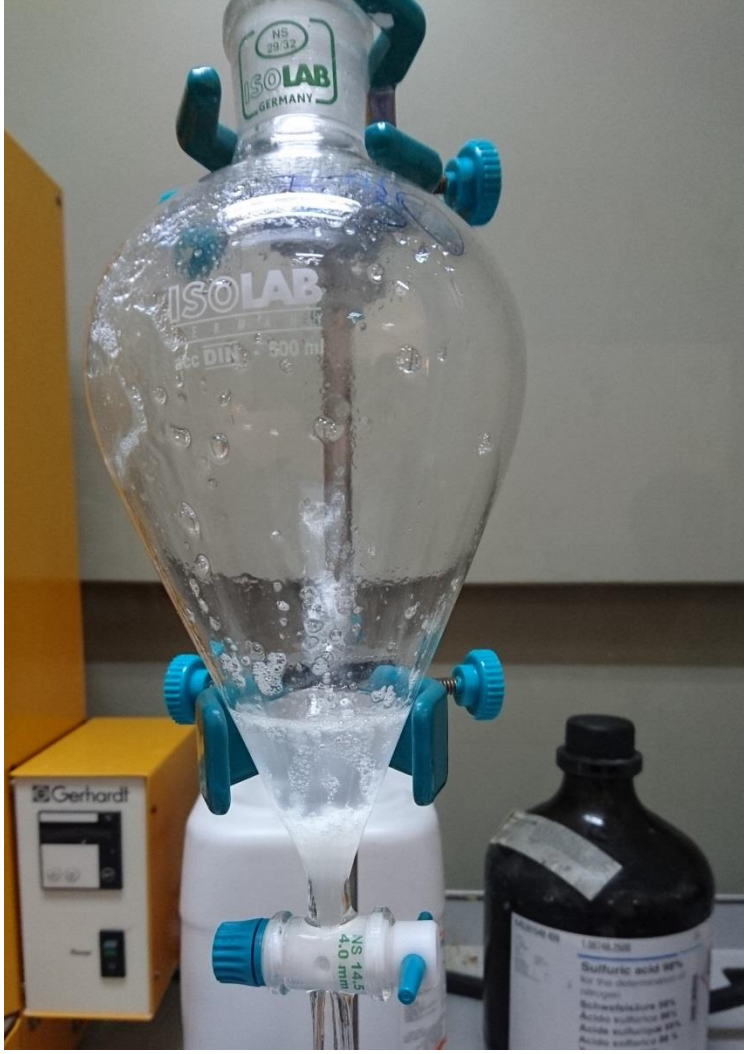
Sonuç olarak konsantrat içerisinde kalması gereken yağ, mumsu maddeler vb. gibi kirlilik yaratan maddelerin belli bir kısmı membran gözeneklerine ve iç yüzeyine tutunarak kalmaktadır. Membran yüzeyine ve gözeneklerine tutunan bu maddelerin membranları temizlemek için ısıtma işlemi sırasında 500–600°C’ de yanarak uzaklaştırılabileceği görülmüştür.

Alınan fat-trap öncesi yağlı atıksu numunelerinin yağ miktarlarının hekzanla ekstrakte edilerek tayini sırasında numunelerde yağın yanı sıra (Şekil 4.116), su ve hekzan ara yüzeyinde kalan, ultrason işlemi ile su fazında çökelen mumsu bir tabaka gözlenmiştir.



Şekil 4.116. Kaba filtreden geçirilmiş fat-trap öncesi yağlı atık sudan hekzan ile yağ ekstraksiyonu

Aynı mumsu maddeler fat-trap öncesi yağlı atıksu numunelerinin filtrasyonu sonucunda elde edilen filtratların yağ analizi sırasında da gözlenmiştir (Şekil 4.117). Sulfirik asit katımı sonrası yağlı atıksudan elde edilen filtratlarda bu mumsu tabakaya çok fazla rastlanmamıştır.



Şekil 4.117. Fat-trap öncesi yağlı atıksudan MF işlemi sonrası elde edilen filtrattan hekzan ile yağ ekstraksiyonu

Bitkisel yağ rafinasyonu sırasında oluşan atıklar fosfolipidler (fosfotidiletanolamin, fosfotidilkolin, fosfotidilserin, fosfotidilinositol) , serbest yağ asitleri, renk maddeleri, sabun fazı, skualen, tokoferol, sterol ve oksidasyon ürünleridir (Yemişçiöğlü ve ark., 2013). Fosfolipidler yağdan yapışkan maddelerin uzaklaştırılması işlemi olan degumming işlemi ile asit ve/veya su kullanılarak uzaklaştırılmaktadır (Yemişçiöğlü ve ark., 2013). Çalışmalarımızda fat-trap öncesi yağlı atıksu numunelerinin ve bu numunelerden elde edilen filtratların yağ analizinde gözlenen ara fazın büyük olasılıkla fosfolipit olabileceğini düşünmekteyiz. Filtrasyon denemeleri sırasında düzeneğin numune tankında görülen elle hissedilebilecek düzeydeki yapışkanlık bunu desteklemektedir. Yağdan uzaklaştırılan fosfolipid karışımları gıda, yem, kozmetik ve kimya sektöründe emülsifiye edici olarak kullanılan lesitini oluşturmaktadır (Yemişçiöğlü ve ark.,

2013). Fat-trap öncesi yağlı atık su numunelerinin seramik membranlarla filtrasyonu sonucu elde edilen konsantratların değerlendirilebilmesi için bu yapışkan fazı oluşturan maddelerin tanımlanarak hangi madde/maddelerden oluştuğunun, eğer fosfolipid ise hangi fosfolipid(ler)in olduğunun belirlenmesi gerekmektedir. Eğer bu fosfolipitler lesitin üretimine uygun fosfolipidler olarak tanımlanırsa konsantratlar ham lesitin rafinasyonu işlemleri için hammadde olarak kullanılabilir.

Bitkisel yağ üretim atıklarında bulunan ticari öneme sahip diğer maddeler serbest yağ asitleridir. Elde edilen konsantratlardan yağ, heksanla ekstrakte edilerek yağ asidi kompozisyonu gaz kromatografisi ile belirlenerek, konsantratların hangi yağ asidince zengin olduğu bulunabilecektir. Daha sonra elde edilen yağların biyodizel üretimine uygunluğunun, ya da moleküler distilasyonla ticari öneme sahip yağ asidinin saflaştırılarak üretiminin mümkün olup olmadığının yapılacak çalışmalarla belirlenmesi gerekmektedir.

Çalışmamızda gözlenen ve fosfolipid olduğu düşünülen yapışkan mumsu fazın analizi, konsantrat içerisinde kalan yağın ekstraksiyonu ve yağ asidi kompozisyonun belirlenmesi, elde edilen bu yağın, biyodizel üretimine uygunluğunun ya da moleküler distilasyonla yağ asitlerinin saflaştırılabilirliğinin belirlenmesi konularının her biri başlı başına farklı bir proje konusunu oluşturmakta ve bütçe gerektirmektedir. Proje süresince konsantre akımlarının değerlendirilmesi konusunda elde edilen konsantratların taşıdığı potansiyeller gözlenerek değerlendirilmiş fakat projenin zaman ve bütçesi göz önüne alınarak elde edilen konsantratların karakterizasyonu ve değerlendirilebilirliklerinin araştırılmasına yönlendirilememiştir.

4.7.3 Seramik Sektörüne Yönelik Atıksu Arıtma Çalışmaları

Seramik atıksu numuneleri iki işletmeden ilk numune alınımından itibaren ikişer hafta arayla yapılmış olup, her iki fabrikanın bütün atıksu hatlarından toplamda üçer adet numune alınmıştır. Atıksuların karakterizasyonu yapılmış ve Tablo 4.32'de verilmiştir. Atıksuların karakterizasyonu sonucunda elde edilen AKM ve KOİ değerleri, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın 2004 yılında yayınlamış olduğu Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirtilen, seramik atıksularının deşarj standartları ile karşılaştırıldığında, sınır değerlerin (KOİ; 80 mg/L, AKM; 100 mg/L) oldukça üzerindedir. Standartların, atıksuların çevreye zarar vermeyeceği maksimum kirlilik sınırlarına göre düzenlendiği göz önüne alındığında, bu atıksuların, çevreye verebileceği zararın büyüklüğü açıkça görülmektedir. Bu durum, yapılan çalışmanın gerekliliğini bir kez daha ortaya koymuştur. Bununla birlikte elde edilen pH değerleri standart değer aralığında (pH 6-9) çıkmıştır. Bu da incelenen seramik atıksularının asidik ve ya bazik etkiler açısından, çevreye zararlı bir durum teşkil etmeyeceğini göstermiştir.

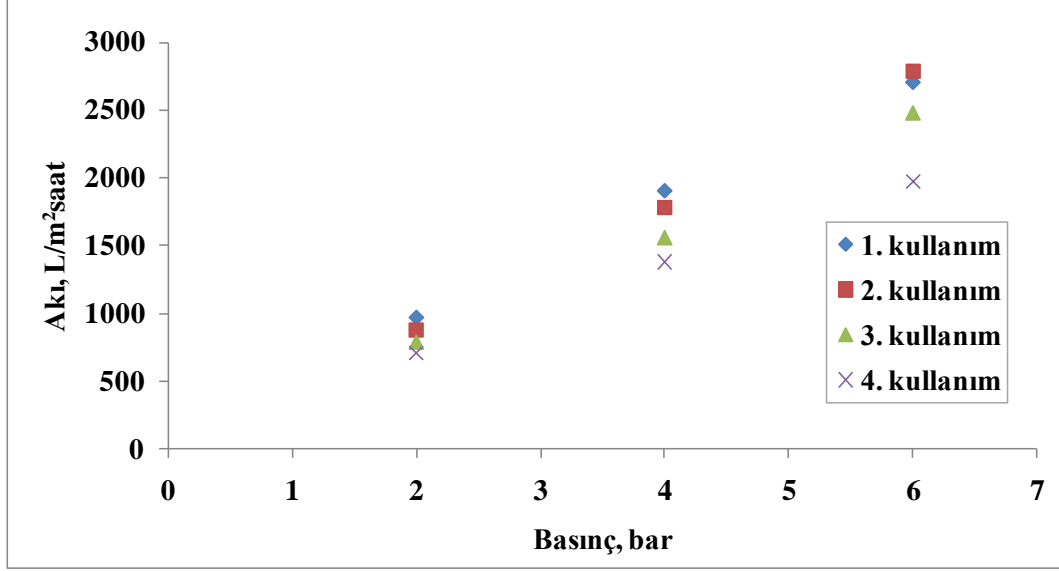
Seramik üretim prosesleri incelendiğinde seramik atıksularına ait AKM değerlerinin bu denli yüksek olmasına, özellikle çamur ve sır proseslerinde gerçekleştirilen yıkama işlemlerinin sebep olduğu düşünülmektedir. Bu proseslerde yüksek katı madde içeriğine sahip malzemeler kullanıldığından, kullanılan malzemelerden kopan ve ya dökülen katı partiküllerin, yıkama vb. işlemler ile birlikte atıksuya geçmesi sonucu, atıksuya ait AKM değerleri de yükselmiş olabilir. Ayrıca atıksuların KOİ değerlerinin de yüksek oluşu, sulara karışan partiküllerin inorganik içeriğinin yanında, hatırı sayılır bir organik içeriğe sahip olduğunu da göstermektedir. Bien Seramik'e ait arıtma giriş ve masse hazırlama atıksularının KOİ değerleri birbirine yakın olsa da, Porland Porselen'in sır hazırlama hattından gelen atıksuyun KOİ değerleri, üretim hattı atıksuyuna ve Bien Seramik atıksularına ait KOİ değerlerinden oldukça yüksektir. Buda Porland Porselen'e ait sır hazırlama hattından gelen atıksuyun, organik madde içeriğinin diğerlerine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte Porland Porselen'e ait sırlama hattı atıksuyunun, AKM değerleri de diğer atıksulara göre daha yüksek çıkmıştır. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında Porland Porselen'in sırlama prosesinde hem organik hem çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi ile gerçekleştirilen çalışmalarda, kullanılan destek ve MF membranların, 2, 4 ve 6 bar olan sistem basınçlarında, farklı kullanım sayılarına göre membran akıları belirlenmiştir. Destek membranlarda; tek membran için en fazla 4 kez, MF membranlarda ise; tek membran için en fazla 5 kez kullanım gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.32. Seramik sektörü atıksularına ait analiz sonuçları.

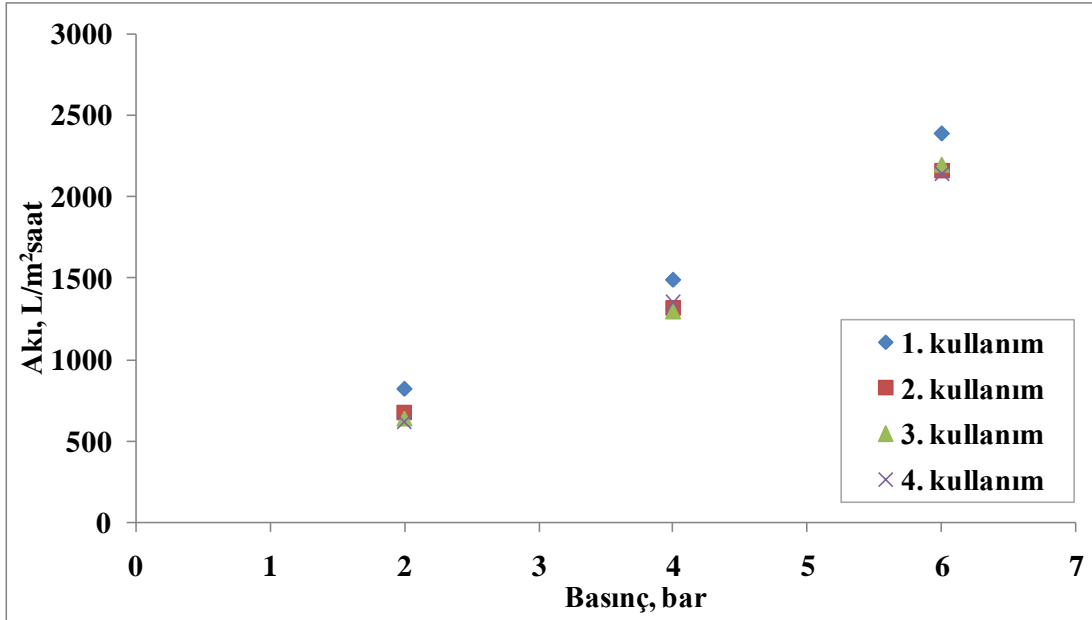
	Numune		KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	pH	İletkenlik (ms/cm)
PORLAND SERAMİK	Sırlama Hattı	1	3930	9982	7,74	0,957
		2	2290	4867	7,75	1,078
		3	2285	3968	7,96	1,083
	Üretim Hattı	1	1850	6510	7,72	1,309
		2	700	775	7,85	1,208
		3	755	992	7,79	1,205
BİEN SERAMİK	Arıtma Giriş	1	2275	6386	8,20	2,36
		2	1780	4898	8,22	2,37
		3	1635	7099	8,23	2,37
	Masse Hazırlama	1	2305	7688	7,21	0,954
		2	1475	7326	7,14	0,963
		3	1235	7936	7,12	0,952

Desteğin ve MF membranının temiz su akısının farklı TMP basınçlarında değişimi sırasıyla Şekil 4.118 ve Şekil 4.119'da verilmiştir. Artan TMP ile akıda artmıştır. destek ve MF membran modüllerine ait farklı kullanım sayılarında elde edilen saf su akı değerlerinin yükselen sistem basıncına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Ayrıca birden fazla kez kullanılan membranlarda, kullanım sayısı arttıkça ölçülen saf su akı değerlerinde de azalma olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi, membranların tekrardan kullanıldığı her atıksu arıtma işleminde, gözeneklerinde meydana gelen birikimlerin biraz daha artmasıdır. Dolayısıyla membran gözeneklerinde oluşan birikimler arttıkça elde edilen akı değerleri de her seferinde daha da azalmaktadır. Ayrıca membranların kullanım sayısı arttıkça meydana gelen saf su akı düşüşlerinin her membran için farklı miktarlarda olduğu görülmektedir. Bu durum, membranların kullanıldıkları atıksulara ait kirlilik yüklerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu da kullanım sayısına bağlı olarak membran gözeneklerinde meydana gelen birikimlerin ve membranlara ait akı düşüşlerinin farklı miktarlarda olması anlamına gelmektedir. Destek ve MF membranların ilk kullanımlarına ait ölçülen saf su akı değerleri incelendiğinde, henüz atıksu arıtımında kullanılmamış olmalarına rağmen birbirleri arasında farklar olduğu, özellikle destek-5 ve MF-5 membran akılarının diğerlerine göre çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma, membranların gözenek boyut ve dağılımındaki farklılıkların sebep olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.33'te destek ve MF membranin farklı TMP basınçlarında yüzde akı düşmesi verilmiştir. Destek membranda 3 farklı TMP de yaklaşık %27 akı düşmesi gözlenirken, MF membranda en düşük TMP'da (2 bar) en yüksek akı düşmesi (yaklaşık %24) ve artan TMP'lerde akı düşmesi yaklaşık %10 olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.118. Desteğin temiz su akısının kullanıma göre değişimi.



Şekil 4.119. MF membranının temiz su akısının kullanıma göre değişimi.

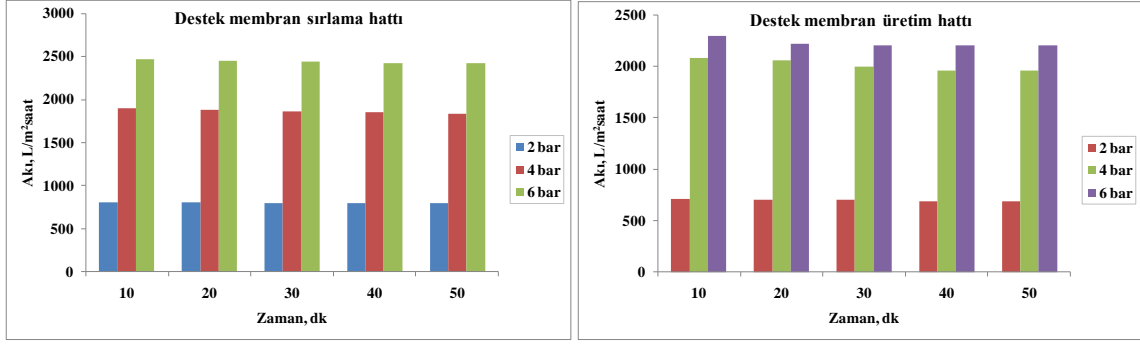
Tablo 4.33. Destek ve MF membranının farklı TMP basınçlarında yüzdece akı düşmesi.

Membran	Akı Düşmesi, %		
	2 bar	4 bar	6 bar
Destek	26.68	27.52	27.06
MF	23.97	9.27	10.51

Yapılan deneysel çalışmalarda alınan veriler üzerinden, Porland Porselen ve Bien Seramik fabrikalarının atıksularına ait destek ve MF membran akı değerleri ve değişimleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Membranların, kullanım sayılarına göre değişen ve her atıksu arıtma işlemi öncesinde 2, 4 ve 6 bar basınçlarda ölçülen saf su akıları, membranların atıksu arıtımında kullanılacakları basınca göre başlangıç (referans) akı değeri olarak alınmıştır. Alınan başlangıç akı değerleri üzerinden, membranlara ait elde edilen atıksu akılarının kıyaslaması yapılmış ve bu akıları etkileyen faktörler incelenmiştir.

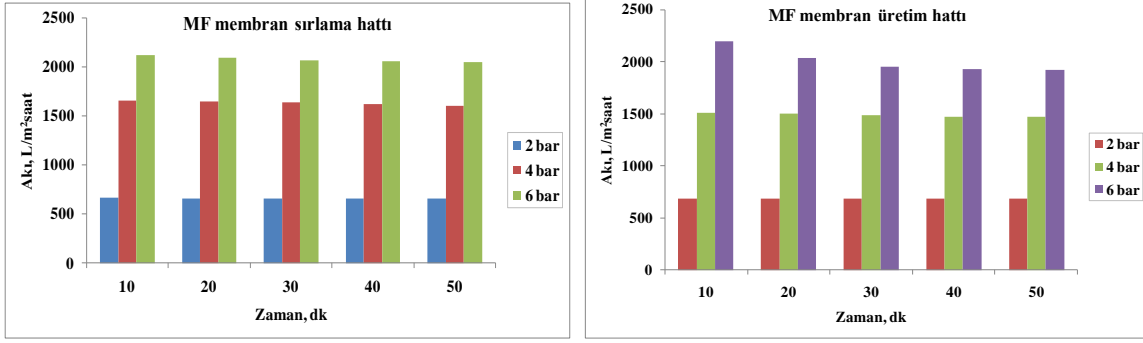
Porland Seramik atıksularının akısının Destek ve MF membranlarda TMP'ye göre değişimi Şekil 4.120'de verilmiştir. Desteğin sırlama hattı akı değişimi 3 farklı TMP değeri için 793 ile 2421 L/m²h aralığında ve üretim hattı için 679-2200 L/m²h aralığındadır. MF membranının ise üretim hattı akı değişimi 3 farklı TMP değeri için 659 ile 2043 L/m²h aralığında ve üretim hattı için ise 684-1918 L/m²h aralığındadır.

Bien Seramik atıksularının akısının Destek ve MF membranlarda TMP'ye göre değişimi Şekil 4.121'de verilmiştir. Desteğin arıtma giriş hattı akı değişimi 3 farklı TMP değeri için 427 ile 1689 L/m²h aralığında ve masse hazırlama hattı için 141-580 L/m²h aralığındadır. Masse hattı atıksuları destek membran üzerinde kek oluşturmuş, akının oldukça düşmesine yol açmıştır. Bu tıkanıklığın geridönüştürülebilir tıkanıklık olduğu söylenebilir. Temizlenmiş destek membranda Tablo 4.31'de verildiği gibi %27 akı düşmesi saptanmıştır. MF membranının ise arıtma giriş hattı akı değişimi 3 farklı TMP değeri için 584 ile 1697 L/m²h aralığında ve üretim hattı için 573-1335 L/m²h aralığındadır.



a

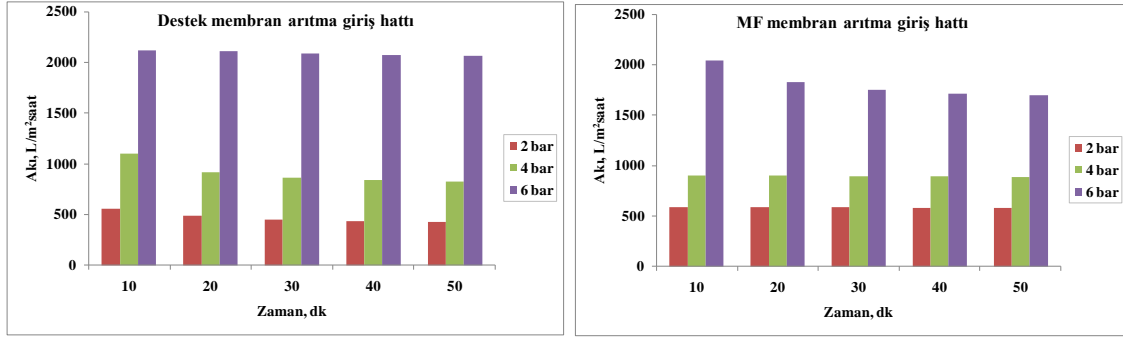
b



c

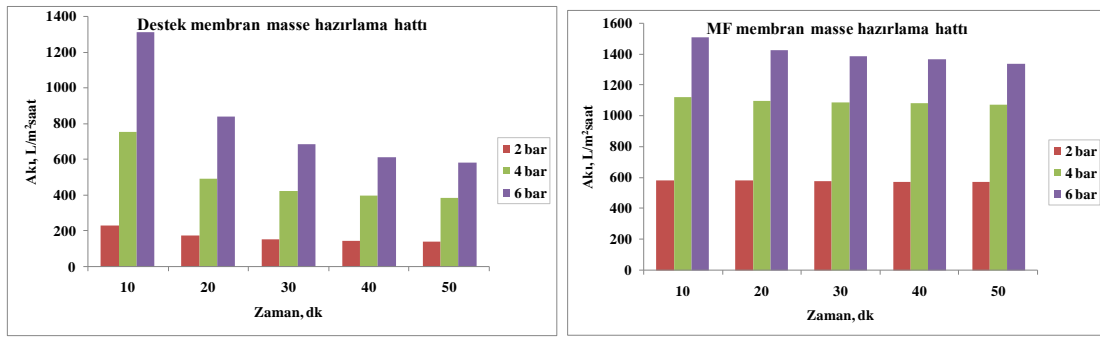
d

Şekil 4.120. Porland Seramik atıksularının akısının Destek ve MF membranlarda TMP'ye göre değişimi.



a

b



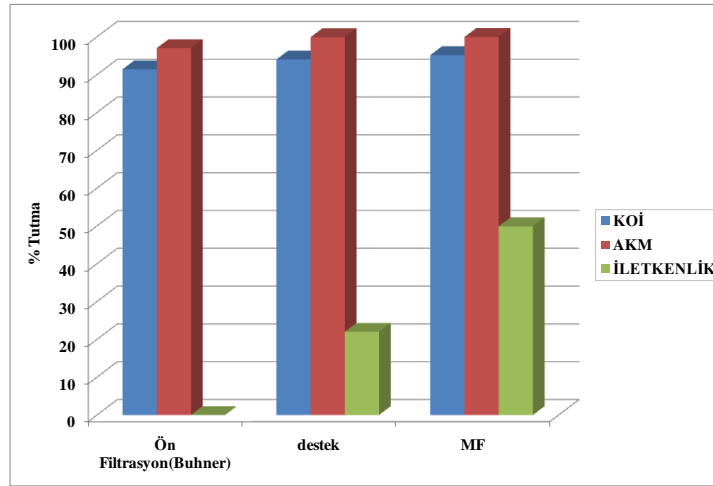
c

d

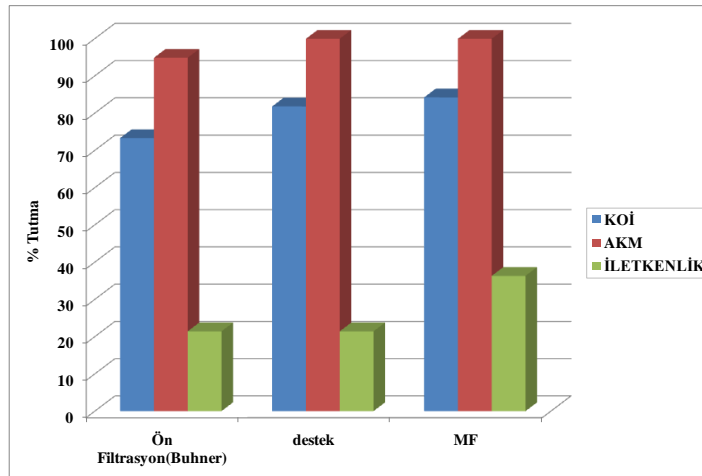
Şekil 4.121. Bien Seramik atıksularının akısının Destek ve MF membranlarda TMP'ye göre değişimi.

Porland seramik sırlama hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçlarının kümülatif gösterimi Şekil 4.122'de verilmiştir. Askıda katı maddelerin %97.04'ü ön filtrasyonda, %99.98'i MF sonunda giderilmiştir. İletkenlik değerleri ise ön filtrasyonda düşüş göstermezken, MF sonunda %49.92 düzeyinde bir tutma gözlenmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinde ise kümülatif olarak ön filtrasyonda %91.44, destekte %94.04 ve MF sonunda %95.18 seviyesinde tutma gerçekleşmiştir.

Porland seramik üretim hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçlarının kümülatif gösterimi Şekil 4.123'te verilmiştir. Askıda katı maddelerin %94.86'sı ön filtrasyonda, %99.96'sı MF sonunda giderilmiştir. İletkenlik değerlerinde ise ön filtrasyon ve destekte 21.42%, MF sonunda %36.32 düzeyinde bir tutma gözlenmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinde ise kümülatif olarak ön filtrasyonda %73.31, destekte %81.80 ve MF sonunda %84.23 seviyesinde tutma gerçekleşmiştir.



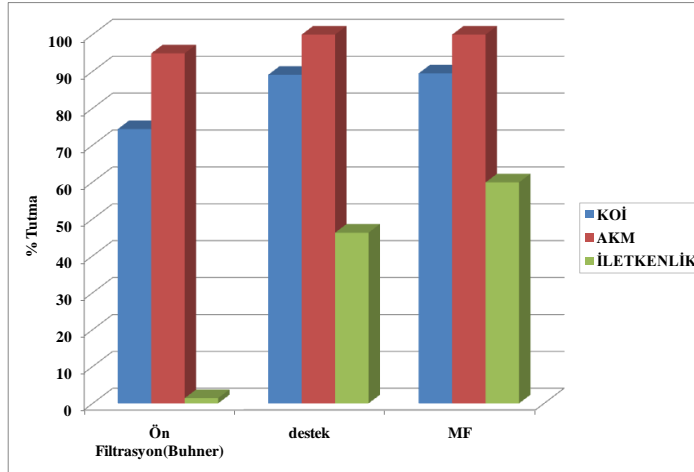
Şekil 4.122. Porland seramik sırlama hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçları.



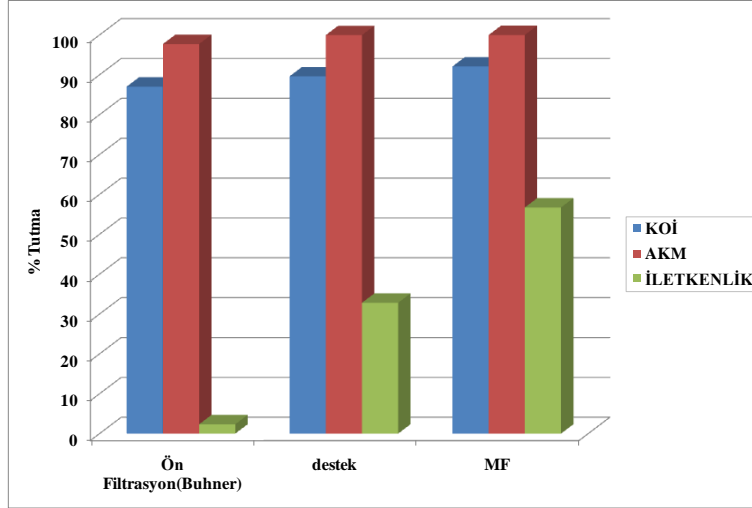
Şekil 4.123. Porland seramik üretim hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçları.

Bien seramik arıtma giriş hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçlarının kümülatif gösterimi Şekil 4.124'te verilmiştir. Askıda katı maddelerin %94.86'sı ön filtrasyonda, %99.96'sı MF sonunda giderilmiştir. İletkenlik değerlerinde ise ön filtrasyonda %1.41, destekte 46.27% ve MF sonunda %59.90 düzeyinde bir tutma gözlenmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinde ise ön filtrasyonda %74.35, destekte %89.07 ve MF sonunda %89.45 seviyesinde tutma gerçekleşmiştir.

Bien seramik masse hazırlama hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçlarının kümülatif gösterimi Şekil 4.125'te verilmiştir. Askıda katı maddelerin %97.71'i ön filtrasyonda, %99.99'u MF sonunda giderilmiştir. İletkenlik değerlerinde ise ön filtrasyonda %2.33, destekte 32.82% ve MF sonunda %56.73 düzeyinde bir düşüş gözlenmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinde ise ön filtrasyonda %87.04, destekte %89.62 ve MF sonunda %92.10 seviyesinde tutma gerçekleşmiştir.



Şekil 4.124. Bien seramik arıtma giriş hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçları.



Şekil 4.125. Bien seramik masse hazırlama hattı ön filtrasyon, destek ve MF membranlara ait analiz sonuçları.

MF membranlar ile gerçekleştirilen atıksu arıtmaları sonucunda elde edilen değerlere bakıldığında, atıksularda kalan AKM miktarlarının Tablo 2.3'te seramik atıksuları için belirtilen deşarj standartlarına (SKKY, 2004) uygun olduğu, ancak kalan KOİ miktarlarının standart değerlerin biraz üzerinde çıktığı görülmüştür. S.K.K.Y.'de iletkenlik parametresi ile ilgili bir standart değer belirtilmediği için bu konuda bir yargıya varılamamıştır. Tüm bu sonuçlar; tübüler seramik MF membranların, seramik atıksularının her 3 kirlilik parametresi üzerinde de etkisinin olduğunu göstermiştir. Özellikle AKM parametresi bakımından elde edilen sonuçlar oldukça tatmin edici bulunmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünyamızdaki yaşam, sürdürülebilir büyüme, ve sağlıklı ekosistemler için temiz suyun erişilebilirliği hayati bir öneme sahiptir. Suyun azlığı olgusu ivmelenerek artan dünya nüfusu/şehirleşme ile bunların zorunlu kıldığı yoğun tarımsal/kimyasal faaliyetler, ve iklimin küresel ısınma nedeniyle değişimi gibi sebeplerden öngörülebilir yıllar boyunca küresel bir öncelik olacaktır. Tüm bunlar evsel/endüstriyel atıksuların yeniden kullanılmasını kaçınılmaz hale getirmektedir. Membranların arıtma ve ayırma problemlerine ekonomik çözümler üretme potansiyeline sahip oldukları artık yaygın bir biçimde tüm gelişmiş ülkelerde kabul görmektedir. Günümüzde su arıtımında ağırlıklı olarak polimerik membranlar kullanılmasına karşın üstün ısı/kimyasal/mekanik özellikleri ve uzun kullanım ömürleri nedeniyle seramik membranların kullanımları artmaktadır.

TÜBİTAK tarafından dört yıl önce yapılan 1003 SU0102 “Endüstriyel Atıksu Yönetiminde Membran Teknolojileri Uygulamaları” proje çağrısının kısa ve orta vade hedefleri endüstriyel atıksulardan çevre için tehlikeli maddelerin uzaklaştırılıp geri kullanımına olanak sağlayacak membran modül ve sistemlerini içeren uygulamaların artırılması ve uzun vadede de bu membran sistemlerinin ülkemizde üretimidir.

Tamamlanan projede tübüler tek kanallı seramik NF-UF-MF modülleri hazırlanıp İzmir, Adana ve Bilecik'teki tekstil, gıda, ve seramik fabrikalarının atıksularının arıtılmasındaki performanslarının belirlenmesi ve geri kazanımı olasılıkları araştırılmıştır.

Alümina seramik destek hamurları çeşitli tane boyutunda alümina tozları, farklı organik ve inorganik bağlayıcılar kullanılarak hazırlanmıştır. Hamurların reolojik karakterizasyonu Benbow-Bridgwater modeline göre incelenmiş ve ekstrüde edilebilecek hamurun özellikleri saptanmıştır. Hamurların ekstrüzyonunda su ve bağlayıcı tipi/içeriğinin önemli bir parametre olduğu saptanmıştır. Deneysel verilerle 6 parametrelilik modelin uyumlu olduğu saptanmıştır. Bu çalışmanın sonuçları Benbow-Bridgwater modelinin alümina hamurlarının ekstrüzyon basınçlarını doğru bir şekilde tahmin etmekte kullanılabileceğini kanıtlamıştır. İstenen plastikleştirici özelliklerde hamur elde etmek için en uygun bağlayıcı miktarı yaklaşık %5 (hacimce) olarak bulunmuştur. Reolojik parametreler inorganik ve organik bağlayıcıların kullanımının ekstrüzyon basıncını düşürdüğünü göstermektedir. m değerleri 0,07 ile 0,39 arasında değişmiştir. Yığın akma geriliminin hız faktörü α_1 organik bağlayıcı tipine göre değişmiş, inorganik bağlayıcı miktarı artırıldığında azalmıştır. Kalıp bölgesi hız faktörü β_1 0,07 ile 0,57 arasında değişmiştir. Seramik taneciklerin organik bağlayıcı olarak A4M kullanıldığında ve daha fazla su miktarında daha iyi dağıldığı söylenebilir. Akma hızı arttıkça akma gerilmesi artmıştır. Polimerik katkı A4M ile inorganik katkı akma geriliminde benzer davranış göstermiştir. Gliserin miktarının artması akma

gerilimini arttırmıştır. Bu modele ait σ_0 , β_1 , ve üssel sabiti n kullanılarak hamurların viskozite değerleri hesaplanmış ve hamurların kayma kalınlaştırıcı özelliğinde olduğu bulunmuştur.

Yaklaşık 15 mm iç çapında, 200 ve 500 mm uzunluğunda piston ekstrüzyonu ile şekillendirilen tüpler ısıtılma tabii tutulmuştur. Mekanik testler sonucunda mekanik mukavemetin 10-30 bar aralığında değıştiği ve civa porozimetresi ile tüplerin hacimce %40-50 gözenek içeriğine sahip olduğu saptanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu mikroyapının kullanılan tozların boyutlarının mikron boyutlarında taneciklerden olduğunu göstermektedir. Yapılardaki 0,5 μm 'den ufak taneciklerin önemli bir kısmının ısıtılma sonrası α -alüminaya dönüşen böhmit bağlayıcıdan kaynaklandığı düşünölmektedir. Özellikle kırık arayüzey mikroyapılarında gözlenen 10-20 μm boyutlarındaki göreceli olarak büyük gözeneklerin hamurların hazırlanması ve ekstrüzyonu esnasında organik bağlayıcı polimerin kısmi çözünmesi kaynaklı olduğu anlaşılmıştır. Gözenek oluşturucu görevi de gören bu olgunun akıların artmasına katkısı olduğu düşünölmektedir. Kalıp duvarlarına yakın bölgedeki kaymanın ekstrüzyon sırasında tüp iç üst yüzeylerinde büyük gözeneklerin oluşumunu engellediği ve toz taneciklerinin daha iyi paketlenmesini sağladığı mikroyapıların SEM fotoğraflarından anlaşılmaktadır. İç üst yüzeylerin ağırlıklı olarak önemli kırıkları içermediği de saptanmıştır. Elde edilen bu görüntüler aynı zamanda yapıya eklenen böhmit inorganik bağlayıcının büyük gözeneklerin oluşumunu engelleyip miktarını azalttığını göstermektedir. Hamurlara A4M polimerik bağlayıcının eklenmesinin gözenek sayısını artırdığı saptanmış ve bu olgunun mekanik mukavemeti azalttığı mekanik testlerden anlaşılmıştır.

Tüböler alümina destekleri daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak MF, UF ve NF tabakaları alümina, böhmit, titanya kararlı hidrosolları ve Zr/Nd katkılı Titanya kararlı polimerik solları kullanılarak oluşturulmuştur. Bu seçici katmanların oluşturulmasında kullanılan solların sol parçacık boyut dağılımları dinamik ışık saçılımı ile belirlenmiştir. MF katmanında kullanılan süspansiyon parçacık boyut dağılımı 0,5 μm ve 0,2 μm , UF katmanlarında kullanılan sol parçacık boyutları ise 4-10 nm aralığındadır.

NF katmanlarının oluşturulduğu katkılı titanya bazlı seçici tabakaların faz evrimi/büzölme davranışlarına Zr/Nd katkılarının etkileri konusunda daha iyi bir anlayış geliştirmek için kapsamlı bir çalışma dilatometrik yöntemler ve XRD analizi ile sürdürölmüştür. Sollardaki parçacıkların ağırlıklı olarak 2-4 nm boyutunda oldukları ve oldukça dar bir dağılıma sahip oldukları görölmektedir. Neodmiyum katkılı (%1 ve %3)/katkısız desteksiz membranların TGA analizinden ağırlık bazında örneklerin 400°C'de kararlı hale geldiği ve 400-1000 °C aralığında kütle kaybının ihmal edilebilecek düzeyde olduğu saptanmıştır. Katkılı/katkısız desteksiz membranlarının dilatometrik büzölme-sıcaklık davranış eğrilerinden özellikle

membran hazırlığında önemli olan 600°C'nin altında hacimsel büzülme değerlerinin Zr/Nd katkılarıyla katkısız seramik gövdelere kıyasla %50 ve daha yüksek düzeylerde azaldığı saptanmıştır. Özellikle %4 Neodmiyum ve %20 Zirkonyum katkılı örneklerde büzülme oranlarının %10'lu düzeylerde kaldığı saptanmıştır. Bu bulgular Titanya nanoyapısında Neodmiyum/Zirkonyum katkısının önemli değişiklikler yarattığını göstermektedir.

Dilatometrik verilere dayandırdığımız faz evrimine yönelik yorumlarımızın geçerliliği detaylı bir XRD analizi ile irdelenmiştir. Oda sıcaklığında NF katmanlarını mimik edecek bir şekilde kurutulan ince öncül tabakaları 200-500°C aralığında dilatometrik deneylerde kullandığımız ısıtma hızlarıyla ısıl işleme tabi tutulmuştur. İncelenen sıcaklık aralığında hakim faz anatazdır ve pik şiddetleri sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklık artışıyla yapıda bulunan anataz kristalit boyutlarının arttığı görülmektedir. Saf titanyanın dilatometrik frekans eğrilerinde 170-280°C aralığında gözlenen amorf-kristalin yeniden yapılanma ve 375-500°C aralığında gözlenen kristalit büyümesine yönelik piklerin varlığını XRD bulguları doğrulamaktadır. %10 Zr katkılı desteksiz NF membran malzemesinin desenleri sıcaklıkla önemli farklılıklar göstermektedir. Nanoyapı 200-300°C aralığında ağırlıklı olarak amorf fazdadır. Titanya anataz pikleri 400-500 °C aralığında bulunmasına karşın şiddetleri saf titanyaya göre oldukça düşüktür. Bu malzemenin dilatometrik frekans eğrileri anataz fazının oluşumunun 400-500°C aralığında gerçekleştiğini göstermektedir. Zr katkı düzeyinin %20'ye çıkmasıyla 200-500 °C aralığında malzeme tamamen amorf fazda bulunmaktadır. Bu bulgu da dilatometrik bulgularla uyumludur. Zr katkı düzeyi %30'a çıktığında bütün malzemeler amorf bir nanoyapıya sahiptir ve dilatometrik verilerden türetilen faz yapıları/dönüşümleri ile uyumludur. Nanoyapıda Nd katkılarının yarattığı değişikliklerle ilgili dilatometrik ve XRD karakterizasyonları arasında benzer uyumlar saptanmıştır. Nd katkı düzeyinin artmasıyla kristalin anataz fazından amorf yapıya doğru bir kayma gözlenmekte ve büyük olasılıkla kristalit boyutlarında azalma oluşmaktadır. Bu bulgular Zr katkısında olduğu gibi dilatometrik frekans eğrilerinden edinilen bilgilerle uyumaktadır.

Tübüler α -alümina destekler üzerinde üç farklı katmandan oluşan membranların SEM ile karakterizasyonları sonucunda yüzeylerin homojen pürüzsüz ve kırıksız olduğu görülmüştür. MF katmanının ortalama kalınlığının 40-50 μm olduğu saptanmıştır. MF seçici katmanı üzerine iki kat kaplanmış UF1 katmanının yüzeyi pürüzsüz ve kırıksızdır. UF1 katmanının kalınlığının yaklaşık 3 μm olduğu ve UF2 tabakasının da 733 nm olduğu kesit SEM görüntülerinden saptanmıştır.

Hazırlanan seramik membranların atıksu arıtmadaki performanslarının belirlenmesi üç üniversitede üç değişik sektör ve beş işletmenin atıksuları ile gerçekleştirilmiştir.

Tekstil sektörü atıksularının arıtılması da farklı tarihlerde alınan 5 farklı atıksu ile çalışılmıştır. Atıksuların karakterizasyonları yapılmış, biyolojik arıtma öncesi Pt-Co (455 nm) renk değerleri 3800-8000 aralığında saptanmıştır. Biyolojik arıtma sonrası alınan atıksularda ise bu değer 3800-4200 aralığında saptanmıştır. Askıda katı madde ise biyolojik arıtma öncesi yaklaşık 250 mg/L'den arıtma sonrası 74 mg/L'ye düşürülmüştür. KOİ değerleri ise 350-360 mg/L'den 187 mg/L'ye, TOK değerleri 281-85 mg/L'den 54 mg/L'ye biyolojik arıtma ile düşürülmüştür.

Hazırlanan MF, UF1 ve UF2 membranlarının ve alümina desteklerin temiz su akılarının basınca göre değişimi ölçülmüştür. Beklenildiği gibi artan TMP ile membran akıları artmıştır. Destek akısı 3000 L/m²saat iken bu değer 6 barda UF2 membranı için 100 L/m²saat değerine düşmüştür. Tüm membranlar için akı ile TMP değerleri arasında doğrusal bir ilişki gözlenmektedir. Membranların 3 atıksu (Atıksu-1,2,3) ile akı düşme değişimleri zamana göre saptanmıştır. Filtrasyon işlemi sırasıyla ön filtrasyon(buhner/destek), MF, UF1, UF2 membranlarından seri olarak geçirilmesiyle yapılmıştır. Tıkanmanın düzeyi filtrasyonun ilk adımı olan MF membranında atıksularda bulunan yüksek AKM içeriği nedeniyle diğerlerine kıyasla daha yüksek olmuştur. Tübüler destekle ön filtrasyonun takip eden MF ve UF filtrasyonlarını olumlu bir biçimde etkilediği ve akıları artırdığı görülmüştür. Destek yüzeyinde bir film tabakasının oluştuğu ve akıların bu yüzden düştüğü gözlenmiştir. Süzüntü suları karakterize edilmiş ve atıksu-1 süzüntüsünde UF2 sonrasında renkte %90-93 aralığında, AKM'de %99, iletkenlikte %29, KOİ'de %60 ve TOK'da %79 tutma sağlanmıştır. Kümülatif % tutma atıksu-2 süzüntüsünde UF2 sonrasında renkte %78-87 aralığında, AKM'de %97, iletkenlikte %16.33, KOİ'de %53 ve TOK'da %66.5 tutma sağlanmıştır. Kümülatif % tutma atıksu-3 süzüntüsünde UF2 sonrasında renkte %85-88 aralığında, AKM'de %92.6 iletkenlikte %28.5, KOİ'de %58 ve TOK'da %76 tutma sağlanmıştır.

Atıksu-4 arıtım işlemi sırasıyla ön filtrasyon(destek), UF1, NF (tek kat), NF(çift kat) membranlarından seri olarak geçirilmesiyle yapılmıştır. NF membranlarının ilk denemelerinden biri olan %20 ZrO₂ katkılı tek ve çift katman kaplanmış membran ile akı değişimleri ölçülmüştür. Bu NF membranının atıksu akıları 10-12 L/m²saat düzeylerinde dengelenmiştir. Aynı membran serisinin AKM ve bulanıklık tutmaları yaklaşık olarak %100 bulunmuştur. Renk tutmaları da %86-99 aralığında bulunmuştur.

Kaplanmamış tübüler destek, MF, UF1 ve UF2 seçici katmanları içeren membranların akılarındaki düşüş ve geri kazanımları hesaplanmıştır. Seçici katmanları olmayan tübüler destek askıda katı maddenin büyük kısmının temizlendiği filtrasyonun bu ilk ayağında oluşan kalın kek tabakası nedeniyle en yüksek akı düşüşü göstermiştir. Filtrasyonun ardışık doğası nedeniyle MF, UF1 ve UF2 seçici katmanlı membranlar tübüler destekten oldukça düşük akı düşüşleri göstermişlerdir. Tekstil atıksularının filtrasyonunda

yaşadığımız oldukça önemli tıkanma/kirlenme(fouling) problemi tıkanma tiplerini tanımlamak için temiz/taze, tıkanmış, ve temizlenmiş membranların temiz su akılarının ($J_{C_{wi}}$, $J_{C_{wf}}$ ve $J_{C_{wc}}$) deneysel olarak belirlenmesi ile incelenmiştir.

Tübüler destek, MF, UF1 ve UF2 membranlarının konsantrasyon polarizasyonuna ve membran tıkanmasına bağlı akı düşmesi hesaplanmıştır. Konsantrasyon polarizasyonuna bağlı akı düşmesi değerleri tübüler destek için %38, MF ve UF1 seçici katmanları içeren membranlar için %93 ve UF2 membranı için %24 olarak saptanmıştır. Tübüler destek, MF ve UF1 membranlarında toplam akı düşmesine baskın olarak konsantrasyon polarizasyonu sebep olsa da membran tıkanmasının da konsantrasyon polarizasyonu kadar önemli bir etkiye sahip olduğu ortadadır. $J_{C_{wi}}$ ve $J_{C_{wc}}$ farkı geri dönüşemeyen tıkanmanın bir ölçüsüdür. Tübüler destekte geri dönüşemeyen tıkanmanın hakim olmasına karşın MF, UF1, ve UF2 membranlarda bu durum değişmektedir. Bu bulgular akı gerikazanımı değerleriyle de desteklenmektedir. Tıkanma direnç analizleri seri bağlı olarak kabul edilip hesaplanmış tübüler destek, MF ve UF1 membranlarında toplam tıkanma direncinin UF2 den önemli oranda yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Çöktürmenin membran performansına etkisi Atıksu-5 ile çalışılmıştır. Maksimum çökme ve renk giderimi için optimum $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ miktarı 350mg/L olarak saptanmıştır. Çöktürmeli atıksu-5' in NF membran sonrası süzüntü suyu yüzde kümülatif tutmaları Renk %99,51-99,72, AKM %100, İletkenlik %76, TOK %100, KOİ %91,53 olarak belirlenmiştir. Çöktürmesiz atıksu-5'in NF seramik membranları ile filtrasyonunda renkte >%99 , AKM ve TOK'ta %100, iletkenlikte %87,5 giderime ulaşılmıştır NF membranının toplam tıkanıklık düzeyi %2,58 (%0,86'sı geri dönüşsüz, %1,73'ü geri dönüşebilir) olarak saptanmıştır. İki süreç karşılaştırıldığında değerler birbirine yakın çıkmıştır. Çöktürmesiz Atıksu-5'in renk değeri 15 Pt-Co (455nm), çöktürmeli ise 24 Pt-Co(455nm) bulunmuştur.

Kek oluşumunun ürettiği tıkanmanın akıda düşüşe yol açması konsantre yönetimine dair çalışmaları şimdiye değin mümkün kılmamıştır ve çalışmalar ağırlıklı olarak süzüntü akımlarının karakterizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada NF katmanlarından geçen sudaki renk değerlerinin Pt-Co 455nm için 20-30 aralığına düşmesi suyun işletmede geri kullanımı olasılığını ortaya çıkarmıştır.

Tekstil boyama sularında önemli miktarda çeşitli tuzların bulunması nedeniyle iletkenliğin (projede kapsamında çalışılan 5 atıksu için 8-18 mS/cm aralığı) tekrar kullanım için membranlar kullanılarak 1mS/cm değerinin altına düşürülmesi gerekmektedir. Bu bağlamda proje kapsamında tuzsuzlaştırma çalışmalarına SO_4^{2-} iyonu içeren iki tuzun model çözeltileri hazırlanarak MF, UF1, UF2, NF(tek kat), NF(çift kat) membranlarının pH değiştirilerek başlanmıştır ve önemli düzeylerde tutmalar gözlenmekte olup bu çalışmalar halen sürdürülmektedir.

Projede hazırlanan seramik tübüler mikrofiltrasyon ve destek membranlarının ayırma performansları gıda sanayisinden (Sunar) alınan yağlı atıksu numunelerinde denenmiştir. Firmanın yağlı atıksu arıtma sisteminin farklı basamaklarından numuneler alınmıştır. Bu numuneler FAT-TRAP sistemi ile yağ ayırma işlemi öncesi, sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu ve alüminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu numuneleridir. Tüm atıksu numuneleri karakterize edilmiştir. S z nt  suyu kirlilik parametreleri açısından en düşük değerlere sahip atıksu olarak bulunmuş, KOİ, AKM, bulanıklık ve renk değerleri sırasıyla 475 mg/L, 141 mg/L, 16.37 NTU ve 85 Pt-Co olarak ölçülmüştür. Glikoz ve nişasta içeren atıksuların renk değerleri ise s z nt  suyunun renk değerinden daha düşük bulunmuştur. S z nt  suyu atıksu numunesinin MF sonrası KOİ'de %15, AKM'de %50 ve bulanıklıkta ise %90 düzeyinde azalma olduğunu göstermiştir. UF sonrasında KOİ'de % 19, AKM'de % 46, bulanıklıkta % 99 ve renkte 10 % azalma gözlenmiştir.

Kireç Katımı Sonrası Yağlı Atıksu numunesinin yağ miktarının 8.1 g/L ile 24.8 g/L, kaba filtreleme işleminden sonra ise 4.3 g/L ile 15.6 g/L arasında değiştiği bulunmuştur.

MF sonrası AKM'de % 99.7, KOİ değerinde % 99.2, renkte % 88.9 ve bulanıklık değerinde ise % 78.4 ve üzerinde azalma gözlenmiştir.

Çapraz akış hızları ve TMP değiştirilerek yapılan mikrofiltrasyon denemeleri tüm parametrelerdeki azalma göz önüne alındığında 0.16 m/s ve TMP=2'de gerçekleştirilen çalışma ile 0.25 m/s ve TMP=4'te gerçekleştirilen çalışmanın Fat-Trap  ncesi yağlı atıksuyun arıtımı için çok daha uygun olabileceği gözlenmiştir.

Destek membranlarının FAT-TRAP  ncesi yağlı atıksu arıtımı denemeleri öncesi destek membranların su geçirgenlik akıları ölçülmüştür. Tüm apraz akış hızlarında destek membranından suyun geçiş akısı basıncın artışı ile artmıştır. En düşük çapraz akış hızı olan 0.06 m/s değerinde su geçirgenlik akı değerleri çalışılan tüm basıncılar için diğer çapraz akış hızlarında elde edilen değerlerden yüksek bulunmuştur. Destek membranı 0.16, 0.25 ve 0.44 m/s çapraz akış hızlarında her bir basınç değerinde hemen hemen aynı su geçirgenlik akısına sahip olmuştur. Destek membranının su geçirgenlik akısı çapraz akış hızı ve çapraz membran basıncına göre 100 ile 3000 L/m²h arasında değişmektedir.

Destek membranı ile fat-trap öncesi yağlı atıksuyun arıtılması işleminde çapraz membran basıncı 4 barda sabit tutulmuş, çapraz akış hızı 0.25, 0.35 ve 0.44 m/s değerlerinde değiştirilmiştir. Atıksuyun başlangıç geçirgenlik akıları 7-11 L/m²h arasında değişmiş ve zamanla 1-2 L/m²h değerlerine düşüş göstermiştir. Su geçirgenlik akısı ile kıyaslandığında destek membranlarının atıksu geçirgenlik akısı çok düşük bulunmuştur. Düşük akının numunenin yağ içermesi ile ilgili olduğu düşünülmüştür. MF membranı ile 0.16 m/s ve 2 bar ve 0.25 m/s 4 barda elde edilen akılar destek membranı ile elde edilen akılara yakın değerler göstermiştir. Filtrasyon işlemlerinde kullanılan membranların ve sistemin filtrasyon işleminden sonra yapışkan hal alması, yağ analizi sırasında numunede

hekzanda çözünen fakat suda çözünmeyen maddelerin varlığının gözlenmesi atıksuyun lipid ve türevlerince zengin olduğunu ve bu maddelerin de membranların yüzeyinde tutunarak atıksu akılarını düşürdüğünü düşündürmektedir.

Sülfürik asit katımı sonrası yağlı atıksu numunelerinin MF membranları ile arıtımı denemelerinde AKM değerlerinde 0.44 ve 0.63 m/s çapraz akış hızlarında % 99.5 azalma görülmüş, 0.16 m/s çapraz akış hızında ve 4 bar çapraz membran basıncında bu değer bazı noktalarda en düşük % 98 değerine düşmüştür. Tüm mikrofiltrasyon işlemlerindeki zamana bağlı AKM azalma yüzdesinin % 98'den büyük olması seramik MF membranlarının atıksu numunesinin askıda katı madde miktarını azaltmakta çok etkili olduğunu göstermiştir. Zamana bağlı bulanıklık değerlerinde azalma yüzdeleri incelendiğinde ise bulanıklık değerlerindeki yüzde azalma miktarları 0.63 m/s ve 4 bar için %93, 0.44 m/s 4 bar için %91 ve 0.42 m/s 4 bar için % 90 olarak hesaplanmıştır. Çapraz akış hızının 0.16 m/s ve çapraz membran basıncının 4 bar olduğu filtrasyon işleminde bulanıklık değerlerindeki azalma % 75-80 civarlarına düşmüştür.

Aluminyum sülfat katımı sonrası yağlı atıksu numunesinin MF sonrası AKM miktarındaki değişim %99.2 ve üzeri olmuştur. Bulanıklık değerlerinde ise % 91.7 – 98.8 arasında azalma gözlenmiştir

Projede yağlı atıksularla yapılan denemeler incelendiğinde hem seramik mikrofiltrasyon hem de seramik destek membranlarının atıksuların kirlilik parametre değerlerini ciddi düzeyde düşürdüğü gözlenmiştir. Bu yağlı atıksuların arıtımında seramik membranların performanslarının yüksek olmasına karşın, su geçirgenlikleri ile karşılaştırıldığında atıksu akıları çok düşük bulunmuştur. Destek membranlarının MF membranlarından çok daha büyük gözenek boyutuna sahip olmasına rağmen MF membranlarının performansına yakın performanslar sergilemesinin, atıksu içerisinde bulunan lipid ve türevlerinin, mumsu ve yapışkan maddelerin membran yüzeyine kaplanarak, her iki tipte membranın da neredeyse ultrafiltrasyon membranı gibi davranmasına sebep olması yüzünden olabileceği düşünülmektedir.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılarak üretilmiş tübüler seramik destek ve MF membranlar ile Porland Porselen ve Bien Seramik fabrikalarına ait 4 farklı seramik atıksuyunun (her atıksu için üçer numune olmak üzere toplamda 12 atıksu numunesi) arıtımı gerçekleştirilmiştir. Tüm atıksuların, 3 atıksu kirlilik parametresi (KOİ, AKM ve pH) üzerinden karakterizasyonları yapılmıştır. Arıtma işleminin hemen öncesinde de arıtımı gerçekleştirilecek olan atıksuların, ham atıksu değerleri 4 atıksu kirlilik parametresi (KOİ, AKM, pH ve iletkenlik) üzerinden ölçülmüş ve atıksular kaba süzgeç kağıdından geçirilerek ön filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Gerçekleştirilen arıtma işlemlerinde kullanılan membranların performans parametreleri olan saf su akıları, atıksu akıları ve kirlilik (KOİ, AKM ve iletkenlik) giderme verimleri belirlenmiş ve membran performans parametrelerine, membran kullanım

sayılarının, atıksu kirlilik yüklerinin ve 2, 4 ve 6 bar olmak üzere farklı sistem basınçlarının etkisi araştırılmıştır. Ayrıca farklı sistem basınçlarına bağlı olarak, atıksu arıtımlarına ait işlem sürelerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Seramik üretim prosesleri incelendiğinde seramik atıksularına ait AKM değerlerinin bu denli yüksek olmasına, özellikle çamur ve sır proseslerinde gerçekleştirilen yıkama işlemlerinin sebep olduğu düşünülmektedir. Bu proseslerde yüksek katı madde içeriğine sahip malzemeler kullanıldığından, kullanılan malzemelerden kopan ve ya dökülen katı partiküllerin, yıkama vb. işlemler ile birlikte atıksuya geçmesi sonucu, atıksuya ait AKM değerleri de yükselmiş olabilir. Ayrıca atıksuların KOİ değerlerinin de yüksek oluşu, sulara karışan partiküllerin inorganik içeriğinin yanında, hatırı sayılır bir organik içeriğe sahip olduğunu da göstermektedir. Bien Seramik'e ait arıtma giriş ve masse hazırlama atıksularının KOİ değerleri birbirine yakın olsa da, Porland Porselen'in sır hazırlama hattından gelen atıksuyun KOİ değerleri, üretim hattı atıksuyuna ve Bien Seramik atıksularına ait KOİ değerlerinden oldukça yüksektir. Bu da Porland Porselen'e ait sır hazırlama hattından gelen atıksuyun, organik madde içeriğinin diğerlerine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte Porland Porselen'e ait sırlama hattı atıksuyunun, AKM değerleri de diğer atıksulara göre daha yüksek çıkmıştır. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında Porland Porselen'in sırlama prosesinde hem organik hem de katı madde içeriğine sahip malzeme kullanımlarının fazla olduğu düşünülebilir.

Porland Porselen ve Bien Seramik fabrikalarının atıksularına ait destek ve MF membran akı değerleri ve değişimleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Desteğin sırlama hattı akı değişimi 3 farklı TMP değeri için 793 ile 2421 L/m²h aralığında ve üretim hattı için 679-2200 L/m²h aralığındadır. MF membranın ise üretim hattı akı değişimi 3 farklı TMP değeri için 659 ile 2043 L/m²h aralığında ve üretim hattı için ise 684-1918 L/m²h aralığındadır.

Bien Seramik atıksularına ait destek ve MF membran akı değerleri ve değişimleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Desteğin arıtma giriş hattı akı değişimi 3 farklı TMP değeri için 427 ile 1689 L/m²h aralığında ve masse hazırlama hattı için 141-580 L/m²h aralığındadır. Masse hattı atıksuları destek membran üzerinde kek oluşturmuş, akının oldukça düşmesine yol açmıştır. Bu tıkanıklığın geridönüştürülebilir tıkanıklık olduğu söylenebilir. Temizlenmiş destek membranda %27 akı düşmesi saptanmıştır. MF membranının ise arıtma giriş hattı akı değişimi 3 farklı TMP değeri için 584 ile 1697 L/m²h aralığında ve üretim hattı için 573-1335 L/m²h aralığındadır.

Porland seramik sırlama hattı MF sonrası kümülatif % tutma AKM'de %99.98, iletkenlikte %49.92, KOİ'de %95.18 seviyesindedir. Porland seramik üretim hattı MF sonrası kümülatif %tutma AKM'de %99.96, iletkenlikte %36.32, KOİ'de %84.23 seviyesindedir.

Bien seramik arıtma giriş hattı MF sonrası kümülatif % tutma AKM'de %99.96, iletkenlikte %59.90, KOİ'de %89.45 seviyesindedir. Bien seramik masse hazırlama hattı MF sonrası kümülatif % tutma AKM'de %99.99, iletkenlikte %56.73, KOİ'de %92.10 seviyesindedir.

MF membranları ile gerçekleştirilen atıksu arıtmaları sonucunda elde edilen değerlere bakıldığında, atıksularda kalan AKM miktarlarının seramik atıksuları için belirtilen deşarj standartlarına uygun olduğu, ancak kalan KOİ miktarlarının standart değerlerin biraz üzerinde çıktığı görülmüştür. S.K.K.Y.'de iletkenlik parametresi ile ilgili bir standart değer belirtilmediği için bu konuda bir yargıya varılamamıştır. Tüm bu sonuçlar; tübüler seramik MF membranların, seramik atıksularının her 3 kirlilik parametresi üzerinde de etkisinin olduğunu göstermiştir. Özellikle AKM parametresi bakımından elde edilen sonuçlar oldukça tatmin edici bulunmuştur.

Proje önerisinin amaç ve hedefler bölümünde proje çalışmalarına yönelik aşağıda listelenen beş ana hedef belirtilmiştir:

1) Basit geometride tek kanallı tübüler membran desteklerinin ekstrüzyonla hazırlanması deneyiminin önerilen projeye oluşturulup uzun vadede yüksek yüzey alanı/hacim geometrilerine sahip komplike desteklerin hazırlanabilmesi becerilerinin geliştirilmesi,

2) Hazırlanan bu destekler üzerinde kontrollü kalınlıkta seçici $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, böhmit, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ katmanların nanotasarımı ve hazırlanması konusunda bilimsel ve teknik bilgi birikimini oluşturmak,

3) Bu nanogözenekli amorf/kristalin katmanların yapılarına nadir-toprak ve geçiş elementleri katkılarının etkileri ve bunun sıvı fazda 300 Da molekül ağırlığından küçük bileşikler tutma ve gaz fazda bileşikler ayırmaya etkilerini araştırmak,

4) Endüstriden alınan su örnekleri ile atıksu arıtma pilot ölçekli çalışmaları sürdürmek ve su geri kullanım olasılıklarını değerlendirmek,

5) Uzun vadede de hazırlanan membranları çeşitli endüstriyel ve çevresel olarak önemli ayırma süreçlerinde kullanmak.

Proje çalışmalarından bugüne değin elde edilen sonuçlarla bu hedeflerden ilk dördü ile ilgili önemli bir bilgi birikimi edindiğimiz düşüncesindeyiz. Beşinci hedef ise laboratuvarlarımızda uzun soluklu sürdüreceğimiz seramik nanofiltrasyon membranlarının çeşitli ayırım süreçlerine ilişkin araştırmalarda kullanımlarına yönelik bir hedeftir. Proje çalışmaları ile tübüler seramik membran hazırlama süreçleri/ekstrüzyonu konusunda önemli bir yetkinlik kazanılmıştır. Katkılı özgün seçici NF katmanlarının faz yapısı/ısı davranışları konusunda önemli bilgiler edinilmiştir. Tüm bunların yanısıra destek hamurlarının vidalı ekstrüderde hazırlanması/homojenizasyonu sırasında giderilemeyen ve hamurda kalan gaz

içeriği kaynaklı olduğunu düşündüğümüz destek iç yüzeyinde bulunan hatalar/pürüzlülük seçici katmanların homojen ve hatasız oluşturulmasında sorunlar yaşamamıza neden olmuştur. Bu sorunların giderimine yönelik çalışmaların sonuçları Atıksu-5'te elde edilen başarılı tutma seviyelerini ortaya çıkarmıştır. Membran iç yüzeylerinde bulunan yapı hatalarının SEM ile tespitinde membranın kırılması gerekmektedir. Bu nedenle bulunan az sayıdaki yapısal hatanın tespiti zorlaşmaktadır. Hamurların gaz içeriğinin minimuma indirilmesi için yakın gelecekte destek hamurlarının hazırlanmasında halihazırda kullandığımız vidalı ekstrüzyonun yanısıra süspansiyonlardan basınçlı filtrasyonla hamur hazırlanması seçeneği değerlendirilecektir. Önümüzdeki aylar içerisinde gerçekleşecek bu çalışmalarla daha yetkin NF seçici katmanlarının oluşturulmasına yönelik çalışmalarımız sürdürülecektir. Bu araştırmaların çıktılarının ilk dört hedefe daha başarılı bir biçimde ulaşmamızı sağlayacağı görüşündeyiz.

Konsantre yönetimi ve su geri kullanımı ile ilgili çalışmalarımız hedeflenen düzeyde olmamıştır ve bulunduğumuz yıl içerisinde bu konuda işletmelerdeki teknik personelle görüşmelerimiz sürdürülecektir.

KAYNAKLAR

- Adams, M. J., Briscoe, B. J. and Sinha, S. K. 1995. Interfacial and bulk rheological characterisations of paste materials in extrusion flow. In 27th International SAMPE Technical Conference.
- Ahmad, A. L., Ismail, S. ve Bhatia S. 2005. "Membrane treatment for palm oil mill effluent: Effect of transmembrane pressure and crossflow velocity", *Desalination* **179**(1–3): 245-255.
- Alford, N. M., Birchall, J. D. ve Kendall, K. 1987. "High-strength ceramics through colloidal control to remove defects", *Nature* **330**(6143): 51-53.
- Allègre, C., Moulin, P., Maisseu M. ve Charbit, F. 2006. "Treatment and reuse of reactive dyeing effluents", *Journal of Membrane Science* **269**(1–2): 15-34.
- Alp Aktaş , B., 1997. İnorganik Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulaması. Yüksek Lisans Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi.
- Alventosa-deLara, E., Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda M. I. ve Iborra-Clar, M. I. 2012. "Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: Optimization of membrane performance", *Journal of Hazardous Materials* **209–210**(0): 492-500.
- Ananthakumar, S., Manohar, P. ve Warriar, K. G. K. 2004. "Effect of boehmite and organic binders on extrusion of alumina", *Ceramics International* **30**(6): 837-842.
- Ananthakumar, S., Menon, A. R. R., Prabhakaran K. ve Warriar, K. G. K. 2001. "Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder", *Ceramics International* **27**(2): 231-237.
- Ananthakumar, S., Raja , V. ve Warriar, K. G. K. 2000. "Effect of nanoparticulate boehmite sol as a dispersant for slurry compaction of alumina ceramics", *Materials Letters* **43**(4): 174-179.
- Azzolini, A., Sglavo, V. ve Downs, J. 2014. "Novel method for the identification of the maximum solid loading suitable for optimal extrusion of ceramic pastes", *Journal of Advanced Ceramics* **3**(1): 7-16.
- Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M. I., Iborra-Clar A. ve Mendoza-Roca, J. A. 2010. "Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration", *Desalination* **250**(2): 623-628.
- Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., Iborra-Clar M. I. ve Mendoza-Roca, J. A. 2012. "Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters", *Chemical Engineering Journal* **192**(0): 211-218.
- Bayer, R. and Lang, M. 2012. "High-strength and Corrosion-resistant Alumina Tubes through Extrusion- Part 1." *Process Engineering ceramic forum international cfi/Ber. DKG 89, No.5.*
- Bengisu M. 2001. "Engineering Ceramic", Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Benbow J. And Bridgwater J. 1993. "Paste Flow and Extrusion", Oxford series on advanced manufacturing.
- Benko, K., Drewes, J., Xu, P. ve Cath, T. 2012. Use of Ceramic Membranes for Produced Water Treatment, National Water Research Institute. USA, National Water Research Institute.
- Boch P., Nièpce J. C. 2007. "Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications", ISTE Ltd. UK and USA.
- Burggraaf, A. J. ve Keizer K. 1992. Synthesis of Inorganic Membranes." *Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications*, Springer Netherlands: 10-63.
- Cancino-Madariaga, B. ve J. Aguirre, 2011. "Combination treatment of corn starch wastewater by sedimentation, microfiltration and reverse osmosis", *Desalination* **279**(1–3): 285-290.

- Cao, Y., Zhao, Z. Yi, J. Ma, C., Zhou, D., Wang, R., Li C. ve Qiu, J. 2013. "Luminescence properties of Sm³⁺-doped TiO₂ nanoparticles: Synthesis, characterization, and mechanism", *Journal of Alloys and Compounds* **554**(0): 12-20.
- Capar, G., U. Yetis ve L. Yilmaz, 2007. "The most effective pre-treatment to nanofiltration for the recovery of print dyeing wastewaters", *Desalination* 212(1–3): 103-113
- Capar, G., Yilmaz L. ve Yetis, U. 2008. "A membrane-based co-treatment strategy for the recovery of print- and beck-dyeing textile effluents", *Journal of Hazardous Materials* **152**(1): 316-323.
- Carter C. B., Norton M. G., (2013), "Ceramic Materials: Science and Engineering", Springer Science & business Media, 978-1-4614-3522-8.
- Casani, S., Rouhany, M. ve Knöchel, S. 2005. "A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry", *Water Research* **39**(6): 1134-1146.
- L. S. Clescerl, A. E. Greenberg, A. D. Eaton (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Debik, E., Kaykioglu, G., Coban A. ve Koyuncu, I. 2010. "Reuse of anaerobically and aerobically pre-treated textile wastewater by UF and NF membranes", *Desalination* **256**(1–3): 174-180.
- Decloux, M., Lameloise, M.L., Brocard, A., Bisson, E., Parmentier M. ve Spiraers, A. 2007. "Treatment of acidic wastewater arising from the refining of vegetable oil by crossflow microfiltration at very low transmembrane pressure", *Process Biochemistry* **42**(4): 693-699.
- Deratani A., Palmeri J., Moliner-Salvador R. ve Sánchez E. 2012. "Use of Nanofiltration Membrane Technology for Ceramic Industry Wastewater Treatment", Qualicer'12, Spain.
- Dinçer, A. R. ve Kargı, F., "Seramik endüstrisi atıksularının özellikleri ve biyolojik arıtılabilirliği", *Çevre Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1 (1): 24-28 (2000).
- Drioli, E. ve Giorno, L. 2010. Introduction. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. Oxford, Elsevier: xi-xvi.
- DSİ. (2012). "Devlet Su İşleri Toprak ve Su Kaynakları." erişim 2013, <http://www.dsi.gov.tr/toprak-ve-su-kaynaklari>.
- Duscher, S. 2012. *Ceramic Nanofiltration Membranes: Applications and Markets*. IFAT-International Trade Fair for Environment, Waste Water and Waste Disposal: Water, Sewage, Refuse and Recycling, Munich, IFAT.
- Duvarci, Ö. Ç., 2009. Rheological behavior of nanocrystalline/ submicron ceramic powder dispersions Doktora tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Duvarci, Ö. Ç. ve Çiftçioğlu, M. 2012. "Preparation and characterization of nanocrystalline titania powders by sonochemical synthesis", *Powder Technology* **228**(0): 231-240.
- EC. 2010. *Membrane technologies for water applications. Highlights from a selection of European research projects*. B-1049 Brussels, General for Research Communication Unit. **Directorate I — Environment**.
- EC. 2007. "Reference document on best available techniques in the ceramic industry", *Institute for Prospective Technological Studies*, Seville
- Erdem, İ., 2009. Investigation of effects of microstructural and surface properties of ultrafiltration/ nanofiltration ceramic membranes on their performance. PhD, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Erdem, İ., Çiftçioğlu M. ve Harsa, Ş. 2006. "Separation of whey components by using ceramic composite membranes", *Desalination* **189**(1–3): 87-91.

- Fährnich, A., Mavrov V. ve Chmiel, H. 1998. "Membrane processes for water reuse in the food industry", *Desalination* **119**(1–3): 213-216.
- Fersi, C. ve Dhahbi,M. 2008. "Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse", *Desalination* **222**(1–3): 263-271.
- Fersi, C., Gzara L. ve Dhahbi,M. 2009. "Flux decline study for textile wastewater treatment by membrane processes", *Desalination* **244**(1–3): 321-332.
- Fontes, S. R., Queiroz,V. M. S., Longo E. ve Antunes,M. V. 2005. "Tubular microporous alumina structure for demulsifying vegetable oil/water emulsions and concentrating macromolecular suspensions", *Separation and Purification Technology* **44**(3): 235-241.
- Gillot, J. 1992. "The Developing Use of Inorganic Membranes: A Historical Perspective. Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications", Springer Netherlands: 1-9.
- Gönüllü, T.2004. "Endüstriyel Kirlenme Kontrolü 1. Cilt", **Birsen Yayınevi**, İstanbul.
- Guillen, G. R. ve Hoek E. M. V. 2010. Development and Testing of "Smart" Nanofiltration Membranes. USA, National Water Research Institute.
- Handle F. 2007. Extrusion in Ceramics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 978-3-540-27100-0.
- Hanaor, D. A. H., Triani G. ve Sorrell,C. C. 2011. "Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films", *Surface and Coatings Technology* **205**(12): 3658-3664.
- Hanaor, D. H. ve Sorrell C. 2011. "Review of the anatase to rutile phase transformation", *Journal of Materials Science* **46**(4): 855-874.
- Horrobin D. J. and Nedderman R. M. (1998), "Die entry pressure drops in paste extrusion", *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, No. 18, pp. 3215-3225.
- Hua, F. L., Wang,Y. J. Tsang,Y. F., Chan,S. Y., Sin, S. N. ve Chua, H. 2007. "Study of microfiltration behaviour of oily wastewater", *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **42**(4): 489-496.
- Huang, C., You,W., Dang,L., Lei,Z., Sun Z. ve Zhang, L. 2006. "Effect of Nd³⁺ Doping on Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Water Decomposition to Hydrogen", *Chinese Journal of Catalysis* **27**(3): 203-209.
- Kayacı, K. 2007 "Karaköy (Bilecik) yöresi mikrogranitinin jeolojisi ve seramik bünyelerde kullanım olanaklarının araştırılması", Doktora Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul.
- Khan A. U., Briscoe B. J. and Luckman P.F. 2001. "Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes", *Journal of the European Ceramic Society*, 21, pp. 483-491.
- Kılıç, A. 2003 "Doğal seramik ham maddelerden porselen dış yapımı ve metal-seramik arayüzey karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul.
- Koseoglu-Imer, D. Y., 2013. "The determination of performances of polysulfone (PS) ultrafiltration membranes fabricated at different evaporation temperatures for the pretreatment of textile wastewater", *Desalination* **316**(0): 110-119.
- Kumar, C. S., Hareesh,U. S., Pai,B. C., Damodaran A. D. ve Warriar,K. G. K. 1998. "Aqueous extrusion of alumina–Zirconia (12 mol% ceria) composite using boehmite as extrusion aid", *Ceramics International* **24**(8): 583-587.
- Kurt, E., Koseoglu-Imer, D. Y., Dizge,N., Chellam S. ve Koyuncu, I. 2012. "Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater", *Desalination* **302**(0): 24-32.

- Li, F. B., Li, X. Z., ve Hou, M. F. 2004. "Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La^{3+} - TiO_2 suspension for odor control", *Applied Catalysis B: Environmental* **48**(3): 185-194.
- Li K. 2007, "Ceramic Membranes for Separation and Reaction", John Wiley & Sons Ltd, 978 0 470 01440 0.
- Liu, F.-J. and Chou, K.-S. 2000. "Determining critical ceramic powder volume concentration from viscosity measurements." *Ceramics International* [26], 159-164.
- Macedo, A., Duarte E. ve Pinho, M. 2011. "The role of concentration polarization in ultrafiltration of ovine cheese whey", *Journal of Membrane Science* **381**(1–2): 34-40.
- Majewska-Nowak, K. M. 2010. "Application of ceramic membranes for the separation of dye particles", *Desalination* **254**(1–3): 185-191.
- Miller M., Haber R.A, 1991. "The use of montmorillonite as extrusion aids for alumina" *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 12, pp. 13–48.
- Mooney, M. 1931. Explicit Formulas for Slip and Fluidity. *Journal of Rheology*, 2, 210-222
- Nagaoka, T., Duran, C., Isobe T., Hotta, Y. ve Watari, K. 2007. "Hydraulic Alumina Binder for Extrusion of Alumina Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* **90**(12): 3998-4001.
- Nath Das, R., Madhusoodana C. D. ve Okada, K. 2002. "Rheological studies on cordierite honeycomb extrusion", *Journal of the European Ceramic Society* **22**(16): 2893-2900.
- Peter-Varbanets, M., Zurbrügg, C., Swartz C. ve Pronk, W. 2009. "Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology", *Water Research* **43**(2): 245-265.
- Potdar, A., Shukla, A., Kumar, A. 2002. "Effect of gas phase modification of analcime zeolite composite membrane on separation of surfactant by ultrafiltration" *Journal of Membrane Science*. 210: 209-225.
- Prüss-Üstün, A. ve Corvalán C. 2006. Preventing Disease Through Healthy Environments. "Towards an estimate of the environmental burden of disease", Switzerland, World Health Organization.
- Richard J. Ciora, J. ve Liu, P. K. T. 2003. "Ceramic Membranes for Environmental Related Applications", *Fluid/Particle Separation Journal* **15**(1): 51-60.
- Richerson D. W. 2005. "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design" CRC Press.
- Šárka, E., V. Pour, Veselá A. ve Bubník, Z. 2009. "Possibilities for the use of membrane processes for the pre-treatment of wastewater from the production of dried potato purée", *Desalination* **249**(1): 135-138.
- Sarkar, B., Chakrabarti, P. P., Vijaykumar A. ve Kale, V. 2006. "Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse", *Desalination* **195**(1–3): 141-152.
- Schrank, S. G., Santos, J. N. R. d., Souza D. S. ve Souza, E. E. S. 2007. "Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H_2O_2 /UV process", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **186**(2–3): 125-129.
- Simate, G. S., Cluett, J. Iyuke, S. E. Musapatika, E. T. Ndlovu, S. Walubita L. F. ve Alvarez, A. E. 2011. "The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art", *Desalination* **273**(2–3): 235-247.

- Sparks, T. 2012. "Foods: Filtration fulfils important role in starch production", *Filtration + Separation* **49**(3): 16-21.
- SKKY (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği). 2004. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004 Resmi Gazete Sayısı: 25687
- Tang, C. ve Chen,V. 2002. "Nanofiltration of textile wastewater for water reuse", *Desalination* **143**(1): 11-20.
- Templin, T. L., Johnston,D. B. Singh,V. Tumbleson,M. E. Belyea R. L. ve Rausch, K. D. 2006. "Membrane separation of solids from corn processing streams", *Bioresource Technology* **97**(13): 1536-1545.
- Terpstra R.A, Pex, P. P. A. C., de Vries, A. 1995. "Ceramic Processing", Chapman & Hall, 0-412-59830-2
- Topuz, B. 2009. The use and characterization of composite alumina-titania-zirconia-silica-ceramic membranes for gas separation Doktora Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Topuz, B. ve Çiftçioğlu,M. 2010. "Preparation of particulate/polymeric sol–gel derived microporous silica membranes and determination of their gas permeation properties", *Journal of Membrane Science* **350**(1–2): 42-52.
- Topuz, B. ve Çiftçioğlu,M. 2010. "Sol–gel derived mesoporous and microporous alumina membranes", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **56**(3): 287-299.
- Topuz, B. ve Çiftçioğlu,M. 2011. "Preparation and characterization of diphasic sol-gel derived unsupported mullite membranes", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **58**(1): 6-11.
- Tsuru, T. 2001. "Inorganic Porous Membranes for Liquid Phase Separation", *Separation & Purification Reviews* **30**(2): 191-220.
- Tsuru, T. 2008. "Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **46**(3): 349-361.
- TÜİK. 2010. "TÜRKİYE İSTATİSTİK KURUMU İmalat Sanayi Su Göstergeleri." (erişim 2013, http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1019
- TS EN 872 Su kalitesi- 2007.Askıdaki katı maddelerin tayini- Cam elyaf süzgeçler kullanılarak süzme yöntemi.
- UN. 2009. "United Nation Water Documents Istatistics." Retrieved Temmuz, erişim 2013, http://www.unwater.org/statistics_res.html.
- Uzal, N., Yılmaz L. ve Yetis,U. 2009. "Microfiltration/ultrafiltration as pretreatment for reclamation of rinsing waters of indigo dyeing", *Desalination* **240**(1–3): 198-208.
- Uzal, N., Yılmaz L. ve Yetis,U. 2010. "Nanofiltration and Reverse Osmosis for Reuse of Indigo Dye Rinsing Waters", *Separation Science and Technology* **45**(3): 331-338.
- Van der Bruggen, B., Mänttäre M. ve Nyström,M. 2008. "Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review", *Separation and Purification Technology* **63**(2): 251-263.
- Van Gestel, T., Kruidhof,H. D., Blank H. A. ve Bouwmeester,H. J. M. 2006. "ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation: Part 1. Preparation and characterization of a corrosion-resistant ZrO₂ nanofiltration membrane with a MWCO < 300", *Journal of Membrane Science* **284**(1–2): 128-136.
- Vrijenhoek, E.M., Elimelech, M. 2001. "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes" *Journal of Membrane Science* . 188: 115-128.
- Yang, C., Zhang,G. Xu N. ve Shi, J. 1998. "Preparation and application in oil-water separation of ZrO₂/α-Al₂O₃ MF membrane", *Journal of Membrane Science* **142**(2): 235-243.

- Yemişçiöğlü F., Özdikicierler O., Gümüşkesen A. S., Sönmez A. E. 2013. Bitkisel Yağ Rafinasyon Artıklarının Değerlendirilmesi, *Gıda*, 38, 6, 367-374.
- Yıldız, A., Bağcı, M., Dumlupınar, İ. ve Başaran, C. 2014 "Afyonkarahisar ilinin seramik sektörü ham madde potansiyeli", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14: 553-564.
- Yılmaz, B. 2006. "Na-CMC polielektrolit ilavesinin puzolanlı çimento özelliklerine etkisi", *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11: 143-154.
- Yoldas, B., 1975. "Alumina sol preparation from Alkoxide" American Ceramic Society Bulletin. 513: 289-290.
- Yurtsever, H. A. ve Çiftçiöğlü M. 2017. "The effect of rare earth element doping on the microstructural evolution of sol-gel titania powders", *Journal of Alloys and Compounds* **695**: 1336-1353.
- Zeidler, S., Puhfürß, P., Kätzel, U. ve Voigt, I. 2014. "Preparation and characterization of new low MWCO ceramic nanofiltration membranes for organic solvents", *Journal of Membrane Science* **470**(0): 421-430.
- Zhong, Z., Li,D. Zhang B. ve Xing,W. 2012. "Membrane surface roughness characterization and its influence on ultrafine particle adhesion", *Separation and Purification Technology* **90**(0): 140-146.
- Zhong, Z., Xing W. ve Zhang,B. 2013. "Fabrication of ceramic membranes with controllable surface roughness and their applications in oil/water separation", *Ceramics International* **39**(4): 4355-4361.
- Zhou, J.-e., Chang,Q. Wang,Y. Wang J. ve Meng,G. 2010. "Separation of stable oil–water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO₂ modified Al₂O₃ microfiltration membrane", *Separation and Purification Technology* **75**(3): 243-248.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. MUHSİN ÇİFTÇİOĞLU
Proje No:	113Y344
Proje Başlığı:	Seramik Tübüleri MF-UF-NF Membran Modüllerinin Mikro/Nanotasarımı ve Endüstriyel Atıksu Yönetiminde Kullanılmalarının Araştırılması
Proje Türü:	1003 - Öncelikli Alanlar (2. Aşama)
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	ALİ EMRAH ÇETİN, SELÇUK ÖZCAN, FATMA BURCU ALP, MÜŞERREF TÜRKMEN EBİL
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/06/2014 - 01/12/2016
Onaylanan Bütçe:	614088.0
Harcanan Bütçe:	556476.22
Öz:	<p>Temiz suyun erişilebilirliği dünyamızdaki yaşam, sürdürülebilir büyüme, ve sağlıklı ekosistemler için hayati bir öneme sahiptir. İvmelenerek artan dünya nüfusu, değişen bir iklimin varlığı, yoğun tarımsal faaliyetler ve şehirleşme hiç şüphesiz olarak öngörebildiğimiz yıllar boyunca suyun azlığı olgusunun küresel bir öncelik olmasına neden olmaya devam edecektir. Tüm bunlar endüstriyel atık suların yeniden kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Su arıtma ve büyüyen bir kapsamdaki arıtma ve ayırma problemlerine membranların ekonomik çözümler üretme potansiyeline sahip oldukları artık yaygın bir biçimde kabul edilmiş durumdadır. Günümüzde su arıtımında ağırlıklı olarak polimerik membranlar kullanılmasına karşın üstün ısıl/kimyasal/mekanik özellikleri ve uzun kullanım ömürleri nedeniyle seramik membranların kullanımları artmaktadır.</p> <p>Projenin temel amacını tek kanallı tübüler seramik MF-UF-NF membranlarının hazırlanması ve İzmir, Adana ve Bilecik yörelerinden seçilen tekstil, gıda ve seramik fabrikalarının atıksularının arıtımında performanslarının belirlenmesi oluşturmaktadır.</p> <p>Tübüleri seramik destekleri piston ekstrüzyonu ile hazırlanmıştır. γ-alümina bazlı seramik hamurlarının reolojik karakterizasyonu ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimize edilen hamurların Benbow-Bridgwater modeline göre irdelenmesi ile hamurların ekstrüzyon için uygun olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan yüksek mukavemetli desteklerin iç yüzeylerinde kararlı γ-Al₂O₃, böhmit, ve TiO₂ kolloidal/polimerik solları kullanılarak daldırılmalı kaplama ile MF-UF-NF seçici katmanları oluşturulmuştur.</p> <p>Titanya NF öncüllerine Zr/Nd katkılamasının faz evrimi ve büzülme davranışı üzerine etkilerinin dilatometre/XRD verileri ile analizi katkıların amorf/kristal faz geçiş sıcaklıklarını önemli oranda ötelediğini göstermektedir. Bu olgu halen araştırılmakta olup NF seçici katmanlarının nanoyapısının tasarımı ve ayırma kapasitelerinin artırılması yönünde arzulanan olumlu sonuçları ortaya çıkarabilir.</p> <p>Tekstil, gıda, ve seramik sanayii atıksularının arıtılması ortak çalışan üç üniversitede çapraz-akış geri dönüşüm modunda araştırılmıştır. Süzüntü/Alıkonan özellikleri askıda katı madde, renk, ve yağ içeriklerinde %90'ları aşan tutmaların elde edildiğine işaret etmektedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Tübüleri seramik membran, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, atıksu arıtma.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır