



Kaplanmış Seramik Membranla Rekabetli Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Rejenerasyon Yöntemlerinin İncelenmesi

Competitive Heavy Metal Adsorption with Coated Ceramic Membrane and Investigation of Regeneration Methods

Niyazi Erdem Delikanlı ^{1*}, Muhammed Talha Aydın ², Nevzat Özgü Yiğit ²,
Bilgehan İlker Harman ², Tuğba Sardohan Köseoğlu ³, Mehmet Kitiş ², Hasan Köseoğlu ²

¹ Bartın Üniversitesi, Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bartın, TÜRKİYE

² Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta, TÜRKİYE

³ Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Isparta, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: edelikanli@bartin.edu.tr (*)

Geliş Tarihi / Received: 23.09.2019

Kabul Tarihi / Accepted: 12.10.2019

Atıf şekli/How to cite: DELİKANLI, N.E., AYDIN, M.T., YİÇİT, N.Ö., HARMAN, B.İ., SARDOHAN, KÖSEOĞLU, T., KİTİŞ, M., KÖSEOĞLU, H.(2020).

Kaplanmış Seramik Membranlı Rekabetli Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Rejenerasyon Yöntemlerinin İncelenmesi. DEUFMD 22(65), 527-540.

Araştırma Makalesi/Research Article

DOI: 10.21205/deufmd.2020226520

Öz

Yapılan çalışmada, ağır metal içerikli endüstriyel atıksuların seramik membranlarla arıtılabilirliğinin geliştirilebilmesi adına seramik membran aktif yüzeyi silika tabakası ve amin grupları ile modifiye edilmiştir. Geliştirilen membranın ayırma yetenekleri artarken, endüstriyel atıksulardaki metal iyonları için daha seçici hale gelmiştir. Modifiye edilen membranda SEM-EDX, membran yüzey yükü, XRF ölçümleri ile karakterizasyon işlemi yapılmıştır. Endüstriyel atıksu içerisinde bulunan ağır metallerin, kaplanan seramik membran üzerindeki afiniteleri ve giderim miktarları tekil, 3'lü ve 5'li karışım model çözeltilerle sabit konsantrasyon ve basınçta (6,5 mg/L, 2 bar) incelenmiştir. Daha sonra, kaplanmış seramik membran için 2 farklı rejenerasyon yöntemi denenmiştir. Denenen rejenerasyon yöntemiyle kaplanmış seramik membranın rejenerasyon kapasitesinin belirlenmesi adına 3 farklı konsantrasyonda (6,5, 64 ve 128 mg/L) ve 3 farklı basınçta (1, 2 ve 4 bar) bakır içeren model çözelti ve endüstriyel atıksu ile denemeler yapılarak rejenerasyon sonrasındaki temiz su akıları karşılaştırılmıştır. Tekil deneylerde giderim sıralaması $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+}$ olarak elde edilmiştir. Üçlü testlerde ise $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ ve $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ olarak bulunmuştur. Tüm metallerin birlikte olduğu giderim testinde ise giderim sıralaması literatürdeki çalışmaların sonuçlarına benzerlik gösteren $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Yapılan testler sonucunda kaplanmış seramik membranların rejenerasyon sonrasında ilk performanslarını geri kazanabildiği anlaşılmıştır. Kaplanmış membran deneyleri sonrası rejenerasyon sırasında rejeneranttan alınan numunelerde yapılan ICP-MS analiziyle rejenerantlarda 26,84-33,73 mg/L aralığında bakır bulunduğu tespit edilmiştir. Gelecekte yapılacak çok kanallı seramik membran testleriyle kaplamanın seramik membranlar üzerinde daha geniş bir yüzey kaplayarak adsorpsiyon prosesini güçlendireceği ve elde edilecek daha yüksek akılarla proses maliyetlerini düşüreceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Seramik membran, membran kaplama, endüstriyel atıksu, metal giderimi, bakır geri kazanımı

Abstract

In this study, active surface of ceramic membrane was modified with silica layer and amino groups in order to improve the treatability of industrial wastewater with heavy metal content. As the separation capabilities of the developed membrane increased, it became more selective for metal ions in industrial wastewaters. The modified membrane is characterized by SEM-EDX, membrane surface charge, and XRF measurements. The affinities and rejection capacities of heavy metals in industrial wastewater on the coated ceramic membrane were investigated at constant concentration and pressure (6.5 mg / L, 2 bar) with single, triple and 5-mixture model solutions. Then, 2 different regeneration methods were applied to the coated ceramic membrane. To determine the regeneration capacity of coated ceramic membrane with optimum regeneration method; 3 different pressures (1,2 and 4 bar) and 3 different concentrations (6,5, 64 and 128 mg / L) of copper containing model solution and industrial wastewater were tested and compared with the clean water flux after regeneration. In single experiments the removal order was obtained as $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+}$. In triple tests removal order of $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ and $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ was obtained. In the removal test where all metals are combined, the result was obtained as $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ which is similar to the results of the studies in the literature. As a result of the tests performed, coated ceramic membranes were able to recover their initial performance after regeneration. ICP-MS analysis of the samples taken from the regeneration stream after coated membrane experiments 26,84-33,73 mg/L copper was found. By the multi-channel ceramic membrane tests which will be conducted in future studies, it is expected that the coating will strengthen the adsorption process by covering a larger surface area on ceramic membranes and reduce the process costs with obtained higher fluxes.

Keywords: Ceramic membrane, membrane coating, industrial wastewater, metal removal, copper recovery

1. Giriş

Dünya, endüstriyellemenin yan etkisi olarak hızla kirlenmektedir. Metal iyonları, gerek doğaya gerek insan sağlığına verdikleri etkiler neticesinde sucül ortamda istenmezler [1-4]. Son zamanlarda ağır metaller ve bir takım kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zararlar gündemde olup bu ağır metallerin su kirlenmesindeki rolü de birçok araştırmanın konusu olarak karşımıza çıkmaktadır [1,4,5]. Bu ağır metaller arasında kadmiyum, krom, bakır, civa, kurşun, nikel, kalay ve çinko gibi metal elementler bulunur. Bu yüzden, ağır metallerin deşarj edilmeden önce sucül ortamdan ayrılması gerekmektedir. Ayrılan metallerin geri kazanılabilmesi endüstriyel anlamda sürdürülebilirlik ifade edebilmektedir.

Ağır metaller birçok endüstri kolunda hem ülkemizde hem de küresel ölçekte yaygın olarak kullanılan ve değışken yük değerlerinde çevresel ortamlara deşarjı devam eden bir kirleticidir [3,5]. Endüstrilerin artan üretim kapasiteleri sonucunda ağır metal deşarjlarının çevre üzerindeki artan baskısı ve giderek sıkılaşan mevzuatlar bu metallerin etkin arıtımını zorunlu kılmaktadır. Bununla birlikte hem entegre kirlilik önleme ve kontrolü (IPPC) yaklaşımları

hem de artan rekabet koşulları gereğince deşarj edilen suların ve değerli bileşenlerin yeniden kullanıma uygun hale getirilip proseslerde kullanımı ile su ve hammadde kullanım veriminin artırılması zorunluluğu, endüstrilerde membran proseslerinin etkin biçimde kullanılması gerekliliğine işaret etmektedir.

Ağır metallerin giderimi konusunda uygulanan etkili metodlar arasında kimyasal presipitasyon, iyon değiştirme, ters ozmos, elektrodiyaliz, membran filtrasyonu, koagölasyon, flokülasyon, flotasyon, sementasyon vardır [3,4,6,7]. Membran prosesleri içmesuyu arıtımının yanısıra endüstriyel atıksuların arıtımında da yaygın şekilde kullanılmaktadır [4,8]. Seramik membranlar sentezlendiği malzemeden kaynaklı olarak polimerik membranlara göre daha büyük por çapına sahiptir ve genellikle mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF) ve son zamanlarda üretilen nanofiltrasyon (NF) seramik membranlar olarak sınıflandırılırlar. Bununla birlikte, ticari olarak üretilebilen seramik membranlarda etkili moleküler elek mekanizmasının halen bulunmaması bu membranların farklı kirleticilerle kullanımını sınırlamaktadır. Seramik membranların

uygulama alanlarını arttıracak en önemli unsurlardan biri mevcut ayırma yeteneklerinin geliştirilmesidir. Bu bağlamda, endüstriyel atıksu içerisinde olması muhtemel kurşun, demir, nikel, çinko ve bakırın UF ham seramik membranların (HSM) yüzey modifikasyonları sonucunda adsorplanması sağlanmış ve kaplanmış seramik membranların (KSM) adsorpsiyon ve rejenerasyon proseslerinin etkinliği araştırılmıştır. KSM'ye uygulanan SEM-EDX, membran yüzey yükü, XRF ölçümleri ile membran modifikasyonu karakterize edilmiştir.

Park vd. (2016), Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} metalleri kullanarak susam samanı biyokömürü ile yapmış oldukları çalışmada, maksimum adsorpsiyon kapasitelerini (mg/g), tekil deneylerde Pb^{2+} (102) > Cd^{2+} (86) > Cr^{2+} (65) > Cu^{2+} (55) > Zn^{2+} (34) ve çoklu deneylerde Pb^{2+} (88) > Cu^{2+} (40) > Cr^{2+} (21) > Zn^{2+} (7) > Cd^{2+} (5) olarak elde etmişlerdir [9]. Kurşunun diğer metallere göre en çok tutulan katyon olduğunu bulmuşlardır. Mirzabe ve Keshtkar (2015), PVA/Fe₃O₄/SiO₂/APTES nanohibrit materyali yapmış oldukları çalışmada ağır metal adsorpsiyon afinitesini Pb^{2+} > Ni^{2+} > Th^{4+} > Cd^{2+} > U^{6+} > Cu^{2+} şeklinde elde etmişlerdir [10]. Hossain vd. (2014), yapmış oldukları çalışmada lahana atıkları bünyesinde bulunan karboksil, hidroksil ve amin gruplarının metal adsorpsiyonunda anahtar fonksiyonel grup olması sebebiyle adsorbent olarak lahana atıklarını seçmişlerdir [11]. Tekil adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyon afinitesini Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} şeklinde ve çoklu adsorpsiyon deneylerinde ise Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} şeklinde bulmuşlardır. Zheng vd. (2016), su sümbülü kökleri ile yapmış oldukları çalışmada Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonların ve protonların serbest bırakılması ile Cu^{2+} ve Cd^{2+} gideriminde su sümbülü köklerinin yüksek etkinlik gösterdiğini bulmuşlardır [12]. Metal adsorpsiyon prosesi sırasında Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi proton ve katyonların eşzamanlı salımı ve kadmiyuma göre bakır tercihli adsorpsiyonun, özellikle Cu^{2+} gibi metallerin amin ve oksijen bulunduran fonksiyonellere güçlü bağlandığı durumda, iyon değişim mekanizmasının baskın mekanizma olduğu doğrulanmıştır.

Oh vd., (2007) disk seramik membranda yüzey modifikasyonu ile adsorptif seramik membran (ASM) geliştirmiş ve giderim performans testlerinde yüzey modifikasyonlu MF seramik membran ile %87 bakır giderimi elde etmiştir [13]. Oh vd., (2007)'nin yapmış olduğu

çalışmada; disk seramik membranların yüzey modifikasyonu iki aşamada gerçekleştirilmiştir: (i) mezoporlu silika ile disk seramik membranların yüzeyi kaplanmıştır. Mezoporlu silikanın membran yüzeyine kaplanması hem porları daraltarak elek mekanizmasının gelişmesini sağlamış hem de yüzey alanının artmasını sağlamıştır. (ii) mezoporlu silika ile kaplanmasının bir sonucu olarak yüzey alanı artan seramik membrana amin grupları eklenerek bakırın adsorpsiyon mekanizması ile membran yüzeyine tutunması sağlanmıştır [13]. Oh vd., (2007) tarafından yapılan çalışmanın disk membranlar üzerine olması sebebi ile dead-end konfigürasyonda işletimin yapılması ve test edilen düşük bakır konsantrasyonu, geliştirilen membranın gerçek uygulamalarda kullanımını zorlaştırmaktadır. Çalışmamızda kullanılan ve dead-end filtrasyona göre daha az tıkanma özelliği gösteren çapraz akışlı membran konfigürasyonunda, model ve gerçek atıksular üzerinde yapılan çalışmalar ise uygulanan yöntemin gerçek boyutlarda etkisinin izlenmesi açısından kritik önem arz etmektedir.

Rejenerasyon metodunun belirlenmesinin ardından KSM'nin rejenerasyon kapasitesinin belirlenmesi adına 3 farklı konsantrasyon (6,5, 64 ve 128 mg/L) ve 3 farklı basınç (1, 2 ve 4 bar) değerlerini içeren kombinasyonlarda bakır içeren model çözelti ve endüstriyel atıksu ile denemeler yapılmıştır. Bu deneylerin devamında rejenerasyon sonrası temiz su akışı (TSA) deneyleri de gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon kapasitelerinin belirlenmesi kaplamanın morfolojisini anlama bakımından önemlidir. Rejenerasyon kapasitelerinin belirlenmesi adına yapılan deneylerde bakır içerikli model ve endüstriyel atıksular kullanılmıştır. Bu bağlamda, yüzeyine amin grupları bağlanarak modifiye edilen seramik membranın rejenerasyonunun sürdürülebilirliğinin belirlenmesi adına literatüre katkıda bulunulmuştur. Endüstriyel atıksu ile yapılan KSM deneyleri sonrası rejenerasyon sırasında, rejeneranttan alınan numunelerde yapılan ICP-MS analiziyle, rejenerantlardan elde edilen bakırın geri kazanılması ile endüstriyel sürdürülebilirlik anlamında proses fizibilitesine büyük bir katkı sağlanacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında yapılan seramik membran testlerinde, çapraz akışlı lab-ölçek filtrasyon

sistemi (TAMI Industries, Fransa) kullanılmıştır. Bu ünite ile ticari ölçekte kullanılan çapraz akışlı tübüler seramik membran modüllerini laboratuvar ortamında simüle etmek mümkün olmaktadır. Lab-ölçek seramik membran çalışmalarında, ticari Filtanium (TAMI Industries) UF seramik membranları (uzunluk 250 mm, dış çap 10 mm ve iç çap 6 mm, 37 cm² filtrasyon alanı) kullanılmıştır. Membranlar; 90 bar basınca dayanıklı, 0-14 pH aralığında ve 350°C sıcaklığa kadar işletilebilen solventlere dayanıklı TiO₂ destek tabakasına sahiptir.

Tablo 1. Isparta Organize Sanayi Bölgesi atıksu arıtma tesisi arıtma öncesi dengeleme havuzundan alınan atıksuyun ağır metal analiz sonuçları

Parametre	Birim	Analiz Sonuçları
pH	-	6,39
KOİ	mg/L	2060
AKM	mg/L	740
CaCO ₃	mg/L	660
Yağ-Gres	mg/L	131
Demir (Fe ²⁺)	mg/L	4,555
Cıva (Hg)	mg/L	0,18
Kadmiyum (Cd)	mg/L	<0,04
Bakır (Cu ²⁺)	mg/L	0,753
Kurşun (Pb ²⁺)	mg/L	0,256
Çinko (Zn ²⁺)	mg/L	3,371
Nikel (Ni ²⁺)	mg/L	0,456

Rekabetli adsorpsiyon testleri Isparta OSB simüle edilerek model atıksuda gerçekleştirilmiştir. Seramik membranların rejenerasyonunda gerçek endüstriyel atıksuların rejenerasyon üzerindeki etkinliğini inceleyebilmek adına Isparta OSB'den alınan endüstriyel atıksu kullanılmıştır. Matrisin bu yönde kurgulanmasının ana nedeni rekabetli adsorpsiyon testleri için karşılaştırılabilir bir çözelti karakterizasyonu sağlayabilmektir. Rejenerasyon testlerinde gerçek endüstriyel atıksu kullanılmasının sebebi ise endüstriyel atıksuda mevcut geri plan kirleticilerinin proses performansını nasıl etkilediğine dair bir bakış açısı sunabilmektir. Rejenerasyon deneylerinde kullanılan atıksuyun karakterizasyonu Tablo 1'de belirtilmiştir.

Deneyel matris Cu²⁺, Fe²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ ve Ni²⁺ metallerinin giderimlerinin ayrı ayrı ve birlikte incelenebileceği şekilde hazırlanmıştır. Rekabetli adsorpsiyon testleri kapsamında yapılan testleri içeren deneyel matris Tablo 2'de verilmiştir. Rekabetli adsorpsiyon testleri kapsamında seçilen diğer metal iyonları, çalışma kapsamında ele alınan temel iyon olan Cu²⁺'nin yanında Fe²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarıdır. Bu elementlerin seçilmesinin ana nedeni Isparta OSB'den alınan gerçek endüstriyel atıksu şartlarında bulunması en muhtemel metal iyonları olmasıdır. Her ne kadar endüstriyel atıksu kompozisyonu değişkenlik gösterebilse de seçilen metal iyonlarının rekabetli adsorpsiyon dinamiklerinin açıklanmasında yeterli veriyi sunabileceği değerlendirilmiştir.

Tablo 2. Rekabetli adsorpsiyon testlerinde uygulanan deneyel matris.

Deney No	Element	Konsantrasyon (mg/L)	Kullanılan Bileşik
1	3'lü karışım (Cu ²⁺ + Ni ²⁺ + Pb ²⁺)	Cu ²⁺ =6,5, Pb ²⁺ =6,5	Ni ²⁺ =6,5, CuSO ₄ , NiSO ₄ , PbSO ₄
2	3'lü karışım (Cu ²⁺ + Fe ²⁺ + Zn ²⁺)	Cu ²⁺ =6,5, Zn ²⁺ =6,5	Fe ²⁺ =6,5, CuSO ₄ , FeSO ₄ , ZnSO ₄
3	5'li karışım (Cu ²⁺ + Ni ²⁺ + Pb ²⁺ + Fe ²⁺ + Zn ²⁺)	Cu ²⁺ =6,5, Pb ²⁺ =6,5, Zn ²⁺ =6,5	Ni ²⁺ =6,5, Fe ²⁺ =6,5, CuSO ₄ , NiSO ₄ , PbSO ₄ , FeSO ₄ , ZnSO ₄
4	Tekil (Cu ²⁺)	Cu ²⁺ = 6,5	CuSO ₄
5	Tekil (Ni ²⁺)	Ni ²⁺ = 6,5	NiSO ₄
6	Tekil (Pb ²⁺)	Pb ²⁺ = 6,5	PbSO ₄
7	Tekil (Fe ²⁺)	Fe ²⁺ = 6,5	FeSO ₄
8	Tekil (Zn ²⁺)	Zn ²⁺ = 6,5	ZnSO ₄

Ölçümü yapılan ağır metal parametreleri ICP-MS cihazı (NexION 300X, Perkin Elmer) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm membran testleri sıcaklık kontrollü olarak 20 ± 2 °C'de gerçekleştirilmiştir. Tüm metaller, 6,5 mg/L besleme konsantrasyonu ve 2 bar basınç altında giderim testine tabi tutulmuştur. Çapraz akış hızı 1,41 m/s seçilmiştir. Her deney öncesi 1 saat membran şartlandırması yapılmıştır Her deney 12 saat boyunca devam etmiş ve belirli aralıklarla numuneler alınmıştır. Endüstriyel atıksu ile çalışılan deneyler için her giderim testi sonrasında sistem, membran çıkarılıp 15 dakika NaOCl çözeltisi ve sonrasında 15 dakika bir miktar saf su ile çalıştırılarak temizlenmiştir. Sistem temizliği, temizlik sonrası sirküle edilen saf su karakteristiklerine bakılarak teyit edilmiştir.

Rekabetli adsorpsiyon testlerinde, 2 bar basınç değeri seçilerek, orjinal çözelti pH değerlerinde çalışılmıştır. Benzer karakterdeki ağır metallerin tekil adsorpsiyon potansiyellerinin yanı sıra birbirleri ile olan potansiyel rekabetli adsorpsiyon derecesi tespit edilmeye çalışılmıştır. Membranlardan iyon taşınımı mekanizmaları incelendiğinde iyonların hidratlaşmış çaplarının ve hidrasyon enerjilerinin giderimde önemli bir rol oynadığı görülmektedir. İyonik çapları görece daha küçük olan iyonların daha büyük hidratlaşmış çaplara ulaştıkları ve hidratlaşmış hallerinin daha kararlı oldukları bir başka deyişle hidrasyon enerjilerinin yüksek olduğu vurgulanmaktadır [14]. Hidratlaşmış çaplarını yüksek sıyırma etkilerine maruz kaldıklarında dahi koruyabilen bu tip iyonların giderimi diğerlerine göre daha yüksek olmaktadır. Bakır iyonları (295-419 pm) çalışma kapsamında kullanılacak atıksuyun içinde mevcut olan demir (430 pm), kurşun (261-401 pm), nikel (404 pm) ve çinko (404-430 pm) iyonlarına benzer veya daha büyük hidratlaşmış iyonik çapa sahip olduğu için gideriminin yüksek olacağı öngörülmüştür (Tablo 3).

Ayrıca hidrasyon enerjisinin (-2160 kJ/mol) yukarıda verilen tüm iyonlardan daha yüksek olması kararlı halin muhafaza edilebileceğini ve giderimin artacağını göstermektedir. Ayrıca kaplanmış membranların yüzeyinde bulunan amin gruplarının bakır iyonu gibi +2 değerlikli ağır metallerle güçlü bir etkileşim oluşturduğu bilinmektedir [11,20]. Bu vurgular bakırın adsorpsiyonunun yüksek olacağı hipotezini

destekler nitelikte olsa da gerçek endüstriyel atıksu şartlarında yapılacak çalışmada farklı sonuçlar elde edilebilecektir. Bu kapsamda rekabetli adsorpsiyon testleri ile KSM'nin ortamda bulunan diğer metal iyonlarının varlığında bakıra olan afinitesinin test edilmesi önem arz etmektedir.

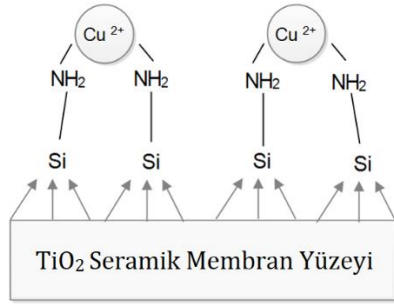
Tablo 3. Çalışılan metal iyonlarının iyonik ve hidratlaşmış çapları.

<i>Metal İyonu</i> <i>(iyonik çapı, pm)</i>	<i>Hidratlaşmış Çap</i> <i>(pm)</i>	<i>Referans</i>
Cu ²⁺	295	[15]
73	419	[16]
Fe ²⁺	430	[17]
64,5		
Pb ²⁺	261	[15]
119	401	[18]
Ni ²⁺	404	[19]
69		
Zn ²⁺	404	[19]
74	430	[18]

2.1. Seramik membranların kaplanması

Ham seramik membranlar (HSM), Oh vd.'nin (2007) yaptıkları çalışma referans alınarak geliştirilen yüzey modifikasyonuna hazır hale getirilmiştir. Yüzey modifikasyonu iki aşamadan oluşmaktadır: (i) silika ile membran yüzeyinin kaplanması (ikinci aşamanın etkinliği için gerekli olan yüzey alanı artışının sağlanması için) ve (ii) membran yüzeyine kaplanan silikaya divalent katyonları tuttuğu bilinen amin gruplarının eklenmesi.

Çalışma kapsamında temin edilecek seramik membranlar öncelikle mezopor silika ile kaplanıp membran yüzey alanının artması sağlanmıştır. Daha geniş yüzey alanına sahip olan silika ile KSM daha sonra 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) ile kaplanarak silika yüzeyine amin grupları eklenmiştir. Bu şekilde kaplanmış seramik membranlar oluşturulmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. KSM membran yüzeyine bakırın adsorpsiyon mekanizması.

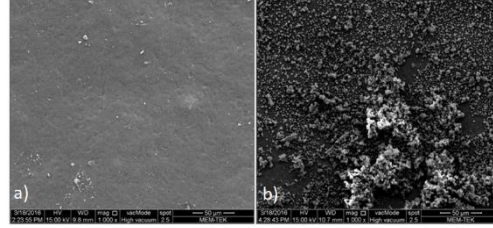
2.2. Membran karakterizasyonu

Modifiye membranların SEM-EDX, membran yüzey yükü, XRF ölçümleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. HSM ve KSM'nin aktif yüzeylerden 50 µm ölçeğindeki 1000 kez yakınlaştırmada elde edilen SEM görüntüleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Elde edilen görüntüler karşılaştırıldığında KSM'nin iç yüzeyine kaplanan silika partiküllerinin varlığı açıkça görülmektedir. HSM ve KSM'nin (Şekil 3) 25000 kez yakınlaştırılarak daha yakından elde edilen SEM görüntülerinde kaplanan silika partikülleri daha net görülmektedir. Bu görüntülerde silika partiküllerinin boyutunun 1,5 ile 3,5 µm boyutlarında olduğu görülmektedir (Şekil 3). Oh vd. (2007) yaptıkları çalışmada yüzeye silika partiküllerinin kaplanmasının membranın yüzey alanını arttırdığını belirlemiştir. Yüzey alanının artmasıyla membran yüzeyine daha fazla amin gruplarının eklenmesi ve adsorpsiyon mekanizması geliştirilmesi mümkün olmaktadır. HSM ve KSM'nin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında yüzeyde görünen silika partiküllerine dayanarak KSM'nin yüzey alanının arttığı söylenebilir.

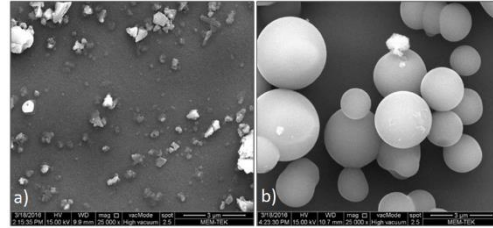
EDX taraması sonuçlarına bakıldığında EDX spektrasında, membranın üretilmiş olduğu malzemenin TiO₂ olması dolayısıyla Ti ve O pikleri baskındır (Tablo 4). Buna karşın KSM aktif yüzeyi SEM-EDX spektrasında hedeflenen kaplamanın gerçekleştiğini kanıtlar nitelikte Si piki görülmektedir. Bu düşüncüyü SEM görüntüleri de desteklemektedir. Membrana uygulanan kaplama sonucunda, yüzeyindeki Ti pikleri azalmış ve yüzeye kaplanan silikadan dolayı Si pikleri artış göstermiştir.

HSM ve KSM örneklerinde METEC-Spectro IQ-II cihazı ile yapılan XRF analiz sonucu elde edilen

kimyasal kompozisyonların ağırlıkça yüzdeleri Tablo 5'de verilmiştir. KSM'nin XRF analizi sonucu elde edilen kimyasal kompozisyonu incelendiğinde, uygulanan kaplama prosedürünün, membranın genel kimyasal kompozisyonunda bir değişmeye yol açmadığı görülmektedir. Membranların üretim malzemesi titanyum dioksit (TiO₂) olduğu için elde edilen sonuçlarda TiO₂ yüzdeleri HSM için %93,35 ve KSM için %93,12 oranlarındadır.



Şekil 2. a) HSM ve b) KSM aktif yüzey SEM görüntüsü (1000 X yakınlaştırma)



Şekil 3. a) HSM ve b) KSM aktif yüzey SEM görüntüsü (25000 X yakınlaştırma)

SEM-EDX taraması ile XRF sonucundaki elemental kompozisyon birbirinden farklıdır. SEM-EDX analizinde membranların yüzeylerinde tarama yapılırken, XRF analizinde HSM ve KSM'den 1'er gramlık numuneler alınıp parçalanarak agat havan içerisinde öğütülmüştür ve öğütülen numuneler kapsül içerisinde pelet haline getirilerek XRF cihazına verilmiştir. Aynı zamanda XRF taramasında HSM ile KSM arasındaki elemental kompozisyonda meydana gelen değişimlerin çok az olması ve beklenen SiO₂'nin görünmemesi; SEM görüntülerinde yüzeyde görünen kaplamanın ince bir tabaka halinde olması ve membranın birim hacim ağırlığının, kaplamaya nazaran çok daha yüksek olması nedeniyle, XRF analiz cihazının deteksiyon limitinin altında kalması ile açıklanabilir. Bu noktada, seramik membranların yüzey modifikasyonlarının tespitinde SEM-EDX analizlerinin XRF analizine göre daha avantajlı olduğu da anlaşılmaktadır.

Tablo 4. HSM ve KSM'nin aktif yüzeylerinden yüzeyssel elementel EDX taraması sonuçları (%Wt).

	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>
HSM	15,64	37,93	1,65	0,54	44,23
KSM	19,55	34,5	0,45	21,05	24,45

Tablo 5. HSM ve KSM'in XRF spektroskopisiyle elde edilen kimyasal kompozisyonları (%Wt).

	<i>Na₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>MnO</i>	<i>Ta₂O₅</i>	<i>Diğerleri</i>
HSM	1,94	0,85	0,99	93,35	0,35	1,58	0,94
KSM	2,24	0,93	1,11	93,12	0,27	1,79	0,54

2.3. Rejenerasyon metotları

Çalışma kapsamında kullanılan KSM'lerin her deney sonrasında harici rejenerasyonu yapılmaktadır. Çalışma kapsamında KSM rejenerasyonu için aşağıdaki iki metot da uygulanıp karşılaştırılması yapılmıştır. KSM rejenerasyon kapasitesinin belirlenmesi adına 3 farklı konsantrasyon (6,5, 64 ve 128 mg/L) ve 3 farklı basınç (1, 2 ve 4 bar) değerlerini içeren kombinasyonlarda bakır içeren model çözelti ve endüstriyel atıksu ile denemeler yapılmıştır. Bu deneylerden sonra kıyaslama yapılabilmesi açısından rejenerasyon sonrası TSA deneyleri sabit 2 bar basınç altında ve 20±2 °C besleme suyu sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon kapasitelerinin belirlenmesi adına yapılan deneylerde bakır içerikli model ve endüstriyel atıksular kullanılmıştır.

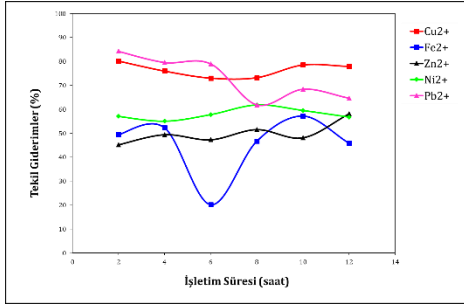
1)Yüzeyinde Cu²⁺ içeren kaplanmış membranlar 60°C sıcaklığa sahip 0,1 M EDTA çözeltisinde karıştırılarak bekletilmiştir. Ardından membranlar distile-deiyonize su (DDS) ile yıkanıp 100°C'de 2 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır.

2)Üretici firmanın önermiş olduğu ham membranlara uygulanan rejenerasyon metodudur. Yüzeyinde Cu²⁺ içeren kaplanmış membranlar 0,1 M HCl içinde 1 saat karıştırılarak bekletilmiştir. Ardından nötralizasyon için yine 0,1 M NaHCO₃ çözeltisinde 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Son olarak rejenere edilen membranlar distile-deiyonize su ile yıkanıp 100°C'de 2 saat boyunca kurutulup tekrar kullanım için hazır hale getirilmiştir.

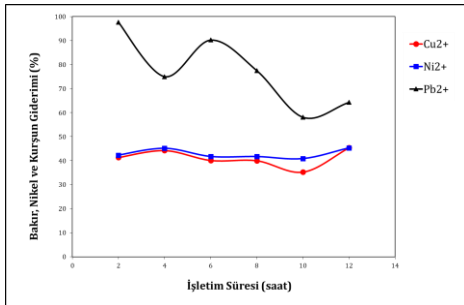
3. Bulgular

3.1. Rekabetli adsorpsiyon sonuçları

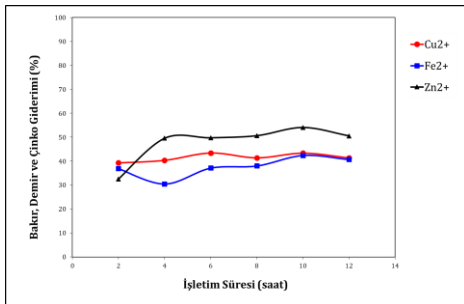
Yapılan deneyler sonucunda tekil testlerde ağır metal giderimleri ortalama olarak bakır için %76, nikel için %58, kurşun için %73, demir için %45 ve çinko için %50 oranındadır. Rekabetli adsorpsiyonda kullanılan işletim şartlarında KSM'lerin kullanıldığı model çözelti testlerinde ise ortalama bakır giderimi % 53 olmuştur. Tekil deneylerde teorik olarak vurgulanan etkin bakır giderimi mekanizmasının oluştuğu görülmüştür. Tekil deneylerdeki ağır metal giderimleri grafiği Şekil 4'te gösterilmiştir. Beklendiği üzere, yüzey modifikasyonu yapılan seramik membranın, HSM'ye göre ağır metal giderim verimliliği yüksektir. Aynı işletim şartlarında HSM ile yapılan model çözelti giderim testlerinde elde edilen bakır giderim verimi %31'dir. KSM ile model çözelti giderim testlerinde ise %53 giderim elde edilmiştir. Rekabetli adsorpsiyon testleri giderim testlerini doğrular niteliktedir. Tekil deneyler sonucunda sülfat giderimleri sırasıyla bakır, nikel, kurşun, demir ve çinko için sırasıyla %80, %63, %50, %69 ve %63 olarak bulunmuştur. Sülfatın sıvı fazdaki moleküler çapının 0,29 nm civarında [21] olması nedeni ile UF membranlar ile giderilmesi beklenmemektedir. Yapılan kaplamanın membran porlarını daraltmasının KSM'de sülfat gideriminin HSM'ye göre daha yüksek olmasına imkan tanıdığı değerlendirilmiştir. HSM model çözelti testlerinde aynı işletim şartlarında sülfat gideriminin %46 olduğu düşünüldüğünde artış daha anlaşılır olarak karşımıza çıkmaktadır.



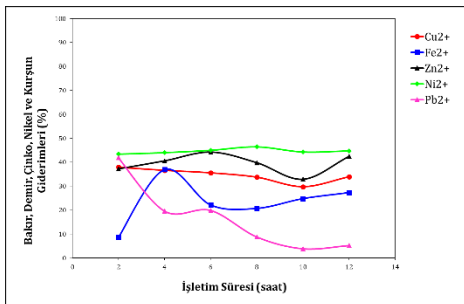
Şekil 4. Rekabetli adsorpsiyon deneyi tekil ağır metal (Cu²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺) giderimi



Şekil 5. Rekabetli adsorpsiyon deneyi 3'lü bakır, nikel ve kurşun giderimi



Şekil 6. Rekabetli adsorpsiyon deneyi 3'lü bakır, demir ve çinko giderimi



Şekil 7. Rekabetli adsorpsiyon deneyi 5'li bakır, nikel, kurşun, demir ve çinko giderimi

Ağır metallerin adsorpsiyon sırasındaki birbirleriyle olan rekabetlerini incelemek için yapılan üçlü ve beşli karışımlardaki giderimler Şekil 5-7'de gösterilmiştir. Bakır, nikel ve kurşunun birlikte kullanıldığı testte, ortalama %41 bakır, %43 nikel, %77 kurşun ve %43 sülfat giderimi gerçekleşmiştir (Şekil 5). Bakır, demir ve çinkonun birlikte gideriminin incelendiği testte ise ortalama %42 bakır, %38 demir, %48 çinko ve %70 sülfat giderimi gözlenmiştir (Şekil 6). Kullanılan tüm metallerin (bakır, nikel, kurşun, demir ve çinko) birlikte rekabetlerinin incelendiği deneyde ise ortalama %35 bakır, %45 nikel, %17 kurşun, %23 demir, %40 çinko ve %56 sülfat giderimi olmuştur (Şekil 7).

Tekil deneylerde giderim sıralaması Cu²⁺>Pb²⁺>Ni²⁺>Zn²⁺>Fe²⁺ olarak elde edilmiştir. Üçlü testlerde ise Pb²⁺>Ni²⁺>Cu²⁺ ve Zn²⁺>Cu²⁺>Fe²⁺ olarak bulunmuştur. Tüm metallerin birlikte olduğu giderim testinde Ni²⁺>Zn²⁺>Cu²⁺>Fe²⁺>Pb²⁺ olarak bulunmuştur. Buna karşın kurşun testleri incelendiğinde, kurşunun ilk saatlerde gideriminin yüksek olduğu daha sonra azalan bir trend izlediği görülmektedir. Kurşunun deneylerde kullanılan diğer metallerle göre (bakır, nikel, çinko, demir) amin grupları gibi organik bileşiklere afinitesinin yüksek olduğu literatürde belirtilmiştir [10,11,22,23]. Aynı zamanda kurşunun su içerisindeki çözünürlüğü azdır (Tablo 6) ve bu durum içerisinde diğer sülfatlı metalleri de ihtiva eden çözeltide ortak iyon etkisiyle çözünürlüğü az olan bileşiğin çözünürlüğünü daha da azaltır. Hali hazırda az miktarda çözünen kurşunun, bağlanabileceği kapasitedeki amin gruplarında adsorpsiyon ile bir miktar giderildiği, amin gruplarında adsorpsiyon kapasitesi tamamlandığında ise filtrasyon mekanizması ile giderimi azalarak da olsa devam ettiği düşünülmektedir. KSM'de bulunan ve membrana adsorpsiyon özelliği veren amin gruplarının kurşunu bağlama kapasitesi dolduktan sonra azalan bir trende geçtiği görülmektedir. Bu bağlamda tekil giderim testleri de düşünülerek sonuçlar tekrar yorumlandığında giderim sıralaması literatürdeki çalışmaların sonuçlarına benzerlik gösteren Pb²⁺>Ni²⁺>Zn²⁺>Cu²⁺>Fe²⁺ şeklinde olmalıdır [9-12].

Atıksu içerisinde yapılan karakterizasyon sonucunda 600-700 mg CaCO₃/L alkalinite tespit edilmiştir. Zheng vd. (2016), Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi katyonlar ve protonların iyon değişim

mekanizmasında etkin rol oynadığını belirtmişlerdir [12]. Bu bağlamda atıksuda bulunan CaCO_3 alkalinitesinin, atıksu ile yapılabilecek kaplanmış membran bakır giderim testlerinde atıksudaki metallerin amin grupları ile adsorpsiyonunda iyon değişimi mekanizmasını destekleyeceği öngörülmektedir.

Tablo 6. Rekabetli adsorpsiyon testlerinde kullanılan metallerin sudaki çözünürlükleri [24].

Kimyasal Madde	Formül	Çözünürlük*
1	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	32
2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	48
3	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	44,4
4	ZnSO_4	53,8
5	PbSO_4	0,003836

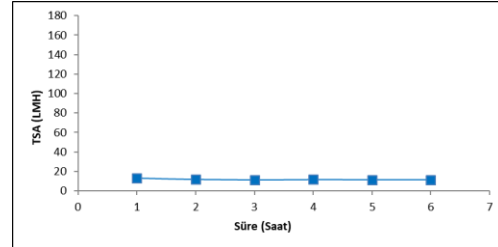
*1 atm basınç altında ve 20 °C'de, g/100g H_2O cinsinden.

Model çözelti ile rekabetli adsorpsiyon testlerinde, metallerin KSM'ye adsorpsiyon özelliği veren amin gruplarına afinitesi $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ olarak yorumlanmıştır. Yapılan karakterizasyon sonucu atıksu bünyesinde demir; 4,555 mg/L, çinko; 3,371 mg/L, bakır; 0,753 mg/L, nikel; 0,456 mg/L ve kurşun; 0,256 mg/L'dir. Bu bağlamda endüstriyel atıksudan KSM ile bakır giderim uygulamalarında atıksu içerisindeki baskın metallerin (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), bakırdan önce adsorpsiyona uğrayarak bakır giderimini azaltacağı düşünülmektedir.

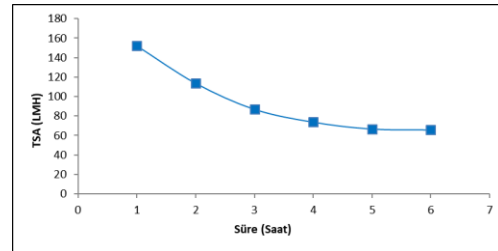
Kaplanan ve adsorpsiyon özelliği kazanan seramik membran üzerinde iki farklı rejenerasyon metodu denenmiştir. Rejenerasyon metodlarından ilkinde literatürde bakır rejenerasyonu konusunda etkinliği kanıtlanmış olan EDTA, bakıra afinitesinin yüksek olması sebebiyle rejenerant olarak kullanılmıştır [25]. Bakırın EDTA ile kolaylıkla bağ kurarak suda çözünen kompleksler oluşturması sebebiyle rejenerasyon metodunda, EDTA tercih edilmiştir. Bakır, membran yüzeyinde bağ yaptığı amin gruplarından ayrılarak EDTA ile suda çözünen kompleksler oluşturmuş ve kullanılmış KSM'nin azalan adsorpsiyon kapasitesi geri kazanılmıştır. İkinci metot ise üreticisi Filtanium (TAMI Industries) tarafından önerilen metottur.

3.2. Rejenerasyon metodlarının karşılaştırılması

Rekabetli adsorpsiyon testlerinde kullanılan KSM, birinci rejenerasyon metoduyla rejener edilmiştir. Yapılan TSA deneyi sonrasında akı stabil olduğunda elde edilen TSA yaklaşık 12 $\text{L}/\text{m}^2/\text{sa}$ (LMH)'tir (Şekil 8.). Daha sonra ikinci rejenerasyon metodu uygulanmış ve akı stabil hale ulaştıktan sonra yaklaşık 66 LMH TSA elde edilmiştir (Şekil 9). Ham membran TSA değerinin 76 LMH olduğu düşünüldüğünde, yapılan ikinci rejenerasyon metodunun akı bağlamında kaplamaya zarar vermiş olabileceği düşünülmektedir. Bu düşünceyi, ikinci rejenerasyon metodunun uygulanmasından sonra uygulanan pH 4, 64 mg/L model bakır çözeltisinden 2 bar basınç altında yapılan bakır giderim testi sonuçları desteklemektedir. Ham membranla aynı koşullar altında bakır giderimi %6 olarak belirlenmiştir. İkinci metotla rejenerasyonu yapılan membrana uygulanan bakır giderim testi sonunda aynı koşullardaki ham membran deneylerinde olduğu gibi yaklaşık %6 bakır giderimi tespit edilmiştir. Uygulanan ilk rejenerasyon metodunun yapılan testlerde bakır giderimlerini etkilememesi sonucunda KSM'nin rejenerasyonunda kullanılacak en etkin metot olduğunu göstermektedir.



Şekil 8. KSM'nin 1. Rejenerasyon metodundan sonraki TSA grafiği



Şekil 9. KSM'nin 2. Rejenerasyon metodundan sonraki TSA grafiği

3.3. Rejenerasyon kapasitelerinin belirlenmesi

Membranın adsorpsiyon kapasitesinin geri kazanılması için bölüm 2.3'te açıklanan metotlardan birinci rejenerasyon metodu uygulanmıştır. Uygulanan bu metotla membran yüzeyine tutunan bakırın rejenerant içerisine alınması sağlanmıştır. Literatürde bakır rejenerasyonu konusunda etkinliği kanıtlanmış olan EDTA, bakıra afinitesinin yüksek olması sebebiyle rejenerant olarak kullanılmıştır [25]. Bakırın EDTA ile kolaylıkla bağ kurarak suda çözünen kompleksler oluşturması sebebiyle rejenerasyon metodunda, EDTA tercih edilmiştir. Bakır, membran yüzeyinde bağ yaptığı amin gruplarından ayrılarak EDTA ile suda çözünen kompleksler oluşturmuş ve kullanılmış KSM'nin azalan adsorpsiyon kapasitesi geri kazanılmıştır. Rejenerasyon işlemi iki aşamadan oluşmaktadır: (i) yüzeyinde Cu^{2+} içeren membranlar 60 °C sıcaklığa sahip 0,1 M EDTA çözeltisinde karıştırılarak bekletilmiş, (ii) ardından DDS ile yıkanıp 100 °C'de 2 saat süreyle kurutmaya tabi tutulmuştur.

Yapılan testler sonucunda KSM'ler rejenerasyon sonrasında ilk performanslarını geri kazanabilmişlerdir. EDTA ile rejenere edilen KSM'nin tekrar deneylerinde benzer bakır

giderim performansı göstermesi kullanılan rejenerasyon metodunun bakırın membran yüzeyinden koparılmasının etkinliğini ve kaplamaya zarar verilmediğini ispatlamaktadır. Kaplanmış membran deneyleri sonrası rejenerasyon sırasında rejeneranttan alınan numuneler ICP-MS analiziyle ölçülmüştür. Membran yüzeyinden rejenerant ile kazanılan bakır, KSM deneylerindeki bakır giderim mekanizmasının silika kaplaması sırasında gelişen elek mekanizması ile beraber silika yüzeyine eklenen amin gruplarının bakırı adsorpsiyonla süzütüden ayırması olduğunu da kanıtlamaktadır. Bu bulgu kaplamanın adsorpsiyon yeteneğinin kanıtlanması bağlamında önemlidir.

Model atıksu arıtımı deneylerinde, içeriğinde bakır bulunduran metal endüstrisi atıksularının genel karakterizasyonunu simüle etmek için pH 4 değeri seçilmiştir. Gerçek endüstriyel atıksu ile yapılan deneylerde ise pH seviyesi atıksu karakterizasyonunu değiştirmemek adına orijinal pH değeri korunarak gerçekleştirilmiştir.

Endüstriyel atıksu ile yapılan KSM deneyleri sonrası rejenerasyon sırasında rejeneranttan alınan numunelerde yapılan ICP-MS analiziyle rejenerantlarda 26,84-33,73 mg/L aralığında bakır bulunduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7. KSM ile model atıksu arıtımı rejenerasyon sonrası TSA.

<i>Deney No</i>	<i>Besleme Çözeltisi</i>	<i>pH</i>	<i>Basınç (Bar)</i>	<i>Besleme Bakır Konsantrasyonu (mg/L)</i>	<i>Rej. Sonrası TSA (LMH)</i>
1	Model Çözelti	4	1	6,5	15
2	Model Çözelti	4	2	6,5	16
3	Model Çözelti	4	4	6,5	17
4	Model Çözelti	4	1	64	17
5	Model Çözelti	4	2	64	18
6	Model Çözelti	4	4	64	17
7	Model Çözelti	4	1	128	18
8	Model Çözelti	4	2	128	21
9	Model Çözelti	4	4	128	18

KSM ile model atıksu arıtımı deneylerinde Tablo 7.'de görüldüğü üzere KSM'de 6,5, 64 ve 128 mg/L bakır konsantrasyonlarında 1 bar basınç altında sırasıyla 15, 17 ve 18 LMH; 2 bar basınç

altında 6,5, 64 ve 128 mg/L bakır konsantrasyonlarında sırasıyla 18, 18 ve 21 LMH ve 4 bar basınç altındaysa sırasıyla 17, 17 ve 18 LMH TSA elde edilmiştir. TSA'larda aynı

basınçlar altında giderek artan bir trend izlediği göze çarpmaktadır. Yapılan ilk deneyden itibaren kaplama morfolojisinin akı üzerine etkisinin değişmekte olduğu görülmüştür. Yapılan testler sonucunda KSM'ler rejenerasyon sonrasında ilk performanslarını geri kazanabilmişlerdir. Rejenerasyon için yapılan denemeler 9 gün boyunca devam ettirilerek 9 adet test yapılmıştır. Bu testlerin sonucunda giderim ve akıda kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum kaplamanın etkinliğinin oldukça verimli şekilde devam ettiğinin göstergesidir. Bu bağlamda yapılan deneylerle birlikte ilk deneyden itibaren

kaplama yüzeyindeki bir takım safsızlıkların etkinliğinin kaybolduğu ve kaplama açıklıklarının etkin değerine ulaşarak TSA'ları artırdığı düşünülmektedir. Bu düşüncüyü 3. deneyden itibaren TSA'ların stabilleşmesi desteklemektedir. Farklı işletim koşulları sonrasında yapılan rejenerasyon sonunda elde edilen TSA değerlerinin birbiri ile yakın olması rejenerasyonun etkinliğine ve kaplamanın stabilitesine vurgu yapmaktadır. Bu bağlamda elde edilen sonuçlar olumludur ve giderim testlerindeki giderim verimliliğinin stabilitesi bağlamında öncü ipuçları taşımaktadır.

Tablo 8. KSM ile endüstriyel atıksu arıtımı rejenerasyon sonrası TSA.

<i>Deney No</i>	<i>Besleme Çözeltisi</i>	<i>pH</i>	<i>Basınç (Bar)</i>	<i>Besleme Bakır Konsantrasyonu (mg/L)</i>	<i>Rej. Sonrası TSA (LMH)</i>
1	Endüstriyel Atıksu	Orj.	1	6,5	18
2	Endüstriyel Atıksu	Orj.	2	6,5	14
3	Endüstriyel Atıksu	Orj.	4	6,5	11
4	Endüstriyel Atıksu	Orj.	1	64	11
5	Endüstriyel Atıksu	Orj.	2	64	10
6	Endüstriyel Atıksu	Orj.	4	64	11
7	Endüstriyel Atıksu	Orj.	1	128	10
8	Endüstriyel Atıksu	Orj.	2	128	9
9	Endüstriyel Atıksu	Orj.	4	128	10

KSM ile endüstriyel atıksu arıtımı deneylerinde Tablo 8.'de görüldüğü üzere KSM'de 6,5, 64 ve 128 mg/L bakır konsantrasyonlarında 1 bar basınç altında sırasıyla 18, 11 ve 10 LMH; 2 bar basınç altında 6,5, 64 ve 128 mg/L bakır konsantrasyonlarında sırasıyla 14, 10 ve 9 LMH ve 4 bar basınç altındaysa sırasıyla 11, 11 ve 10 LMH TSA elde edilmiştir. TSA'larda aynı basınçlar altında giderek azalan bir trend izlendiği göze çarpmaktadır. Süzüntü akısına doğrudan etki eden faktörler incelendiğinde, kaplamanın membran yüzeyindeki porları kısmen kaplayarak membranın akısını azaltmasının, endüstriyel atıksu kaynaklı membran tıkanmasından ileri gelen akı azalmasından daha az etkili olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla yapılan her deneyle birlikte membran yüzeyinde atıksu içeriğindeki

safsızlıklar nedeni ile rejenerasyon ile giderilemeyen birtakım tıkanmalar oluşmaktadır. Bununla birlikte kaplama yüzeyindeki birtakım safsızlıkların etkinliğinin kaybolması ve açıklıkları rahatlatarak TSA değerlerini arttırması da TSA üzerinde olumlu bir etki yapmaktadır. Bu bağlamda tablodaki TSA verileri yorumlandığında atıksu kaynaklı membran tıkanması, kaplama yüzeyindeki birtakım safsızlıkların etkinliğinin kaybolmasından daha etkili olmakta ve TSA üzerinde azaltıcı yönde bir etki yapmaktadır. Buna karşın KSM ile endüstriyel atıksu arıtımı deneylerinde kaplamanın bakır giderimi üzerine etkinliği sabit kalmıştır.

Bu bağlamda genel olarak TSA verileri incelendiğinde, membran kaplanması sonrasında ilk deneyden itibaren membran

yüzeyindeki bir takım safsızlıklar işletim esnasında uzaklaşarak açıklıkları rahatlatmış ve TSA üzerinde arttırıcı etki yapmıştır. Endüstriyel atıksu ile yapılan deneylerde, atıksu içeriğindeki muhtemel organik ve inorganik kirliliklerin kaplama yüzeyinde ve açıklıklarda meydana getirdiği tıkkama etkisi ile TSA'larda azaltıcı etki görülmüştür. Bu iki durumun dengelenmesi sonucu TSA'lar üçüncü deneylerden itibaren sabitlenmeye başlamıştır. Gelecekte yapılacak çok kanallı seramik membran testleriyle kaplamanın seramik membranlar üzerinde daha geniş bir yüzey kaplayarak adsorpsiyon prosesini güçlendireceği ve elde edilecek daha yüksek akırla proses maliyetlerini düşüreceği öngörülmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan çalışmada, ağır metal içerikli endüstriyel atıksuların seramik membranlarla arıtılabilirliğinde ağır metal iyonlarının afinitelerinin incelenmesi adına seramik membran aktif yüzeyi modifiye edilmiştir. Geliştirilen membranın ayırma yetenekleri artarken, endüstriyel atıksulardaki metal iyonları için daha seçici hale gelmiştir. KSM'nin özelliklerinin geri kazanılabilmesi için 2 farklı rejenerasyon yöntemi denenmiştir. Seçilen rejenerasyon yöntemiyle KSM'nin rejenerasyon kapasitesinin belirlenmesi adına 3 farklı konsantrasyonda (6,5, 64 ve 128 mg/L) ve 3 farklı basınçta (1,2 ve 4 bar) bakır içeren model çözelti ve endüstriyel atıksu ile denemeler yapılarak rejenerasyon sonrasındaki temiz su akıları (TSA) karşılaştırılmıştır.

Park vd. (2016), susam samanı biyokömürü ile yapmış oldukları çalışmada, maksimum adsorpsiyon kapasitelerini (mg/g), tekil deneylerde $Pb^{2+}>Cd^{2+}>Cr^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}$ olarak elde etmişlerdir [9]. Hossain vd. (2014), yapmış oldukları çalışmada lahana atıkları bünyesinde bulunan karboksil, hidroksil ve amin gruplarının metal adsorpsiyonunda anahtar fonksiyonel grup olması sebebiyle adsorbent olarak lahana atıklarını seçmişlerdir. Tekil adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyon afinitesini $Pb^{2+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}$ şeklinde bulmuşlardır [11]. Buna karşın aktif yüzeyi silika tabakası ve amin grupları ile modifiye edilen KSM ile yapılan ağır metal giderim testlerinde, tekil deneylerde giderim sıralaması $Cu^{2+}>Pb^{2+}>Ni^{2+}>Zn^{2+}>Fe^{2+}$ olarak elde edilmiştir. Üçlü testlerde ise

$Pb^{2+}>Ni^{2+}>Cu^{2+}$ ve $Zn^{2+}>Cu^{2+}>Fe^{2+}$ olarak bulunmuştur.

Park vd. (2016), çoklu deneylerde ağır metallerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerini $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cr^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}$ olarak elde etmişlerdir [9]. Mirzabe ve Keshtkar (2015), PVA/Fe₃O₄/SiO₂/APTES nanohibrit materyali yapmış oldukları çalışmada ağır metal adsorpsiyon afinitesini $Pb^{2+}>Ni^{2+}>Th^{4+}>Cd^{2+}>U^{6+}>Cu^{2+}$ şeklinde elde etmişlerdir [10]. Hossain vd. (2014), $Pb^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}$ şeklinde bulmuşlardır [11]. Genel olarak literatür çalışmalarında kurşunun diğer metallere göre en çok tutulan katyon olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte bu çalışmada, tüm metallerin birlikte olduğu giderim testinde $Ni^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}>Fe^{2+}>Pb^{2+}$ olarak bulunmuştur. Buna karşın kurşun testleri incelendiğinde, kurşunun ilk saatlerde gideriminin yüksek olduğu daha sonra azalan bir trend izlediği görülmektedir. KSM'de bulunan ve membrana adsorpsiyon özelliği veren amin gruplarının kurşunu bağlama kapasitesi dolduktan sonra azalan bir trende geçtiği görülmektedir. Bu bağlamda tekil giderim testleri de düşünülerek sonuçlar tekrar yorumlandığında giderim sıralaması literatürdeki çalışmaların sonuçlarına benzerlik gösteren $Pb^{2+}>Ni^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}>Fe^{2+}$ şeklindedir.

Etkili rejenerasyon 0,1 M EDTA ile elde edilmiştir ve KSM'ler rejenerasyon sonrasında ilk performanslarını geri kazanabilmişlerdir. Farklı işletme şartlarında çalışan KSM'nin rejenerasyon sonrası TSA'ları, 3. deneyden itibaren sabitlenmeye başlamıştır. Bu çalışmanın KSM'nin rejenerasyon kapasitesi ve kaplama morfolojisinin anlaşılması bağlamında literatüre büyük bir katkı sağladığı düşünülmektedir.

Membran yüzeyinden endüstriyel atıksuda rejenerant ile kazanılan bakır, 26,84-33,73 mg/L aralığında tespit edilmiştir. KSM deneylerindeki bakır giderim mekanizmasının silika kaplaması sırasında gelişen elek mekanizması ile beraber silika yüzeyine eklenen amin gruplarının bakırı adsorpsiyonla süzüntüden ayırması olduğunu da kanıtlamaktadır. Bu bulgu kaplamanın adsorpsiyon yeteneğinin kanıtlanması bağlamında önemlidir. Çalışmanın literatüre sağladığı en önemli çıktılar bakırın seramik membranlar ile arıtılabilirliğinin artırılması, rekabetli adsorpsiyon denemeleri ile endüstriyel atıksularda bulunabilecek ve hedef iyon

giderimini azaltabilecek diğer metal iyonlarının etkisinin açığa çıkarılması ve kaplamanın stabilitesinin test edildiği rejenerasyon testlerinin sonuçlarının olumlu çıkmasıdır. Tüm bunlara ilave olarak, rejenerant içerisinde elde edilen bakırın sementasyon gibi çeşitli metotlarla rejenerant içerisinden kolaylıkla geri kazanımı mümkün olmaktadır. Geri kazanılan bakırın endüstriyel anlamda öncelikle maliyet, sonra hammadde kaynaklarının planlı kullanımı bakımından sürdürülebilirliğe büyük bir artı sağlayacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmaya 114Y585 proje no ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Zhou, J., Liang, J., Hu, Y., Zhang, W., Liu, H., You, L., Zhang, W., Gao, M., Zhou, J. 2018. Exposure Risk of Local Residents to Copper Near the Largest Flash Copper Smelter in China, *Science of the Total Environment*, Cilt. 630, s. 453-461. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.02.211
- [2] Bost, M., Houdart, S., Oberli, M., Kalonji, E., Huneau, J. F., Margaritis, I. 2016. Dietary Copper and Human Health: Current Evidence and Unresolved Issues, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, Cilt. 35, s. 107-115. DOI:10.1016/j.jtemb.2016.02.006
- [3] Gök, O., Çimen Mesutoğlu, Ö. 2017. Ağır Metallerin Giderimi için Düşük Maliyetli Adsorban Olarak Pirina Kullanımı, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt. 32, Sayı 2, s. 507-516. DOI:10.17341/gazimmfd.322176
- [4] Delikanlı, N. E. 2019. Polimerik/Modifiye Hibrit Seramik Membran Prosesi ile Endüstriyel Atıksudan Bakır Giderimi ve Geri Kazanımı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 187s, Isparta.
- [5] Latorre, M., Troncoso, R., Uauy, R. 2019. Chapter 4 - Biological Aspects of Copper. ss 25-31. Kerker N., Roberts E.A., ed. 2018. *Clinical and Translational Perspectives on WILSON DISEASE*, Academic Press, Cambridge, Massachusetts, ABD, 502s.
- [6] Al-Saydeh, S. A., El-Naas, M. H., Zaidi, S. J. 2017. Copper Removal From Industrial Wastewater: A Comprehensive Review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt. 56, s. 35-44. DOI:10.1016/j.jiec.2017.07.026
- [7] Khulbe, K. C., Matsuura, T. 2018. Removal of Heavy Metals and Pollutants by Membrane Adsorption Techniques, *Applied Water Science*, Cilt. 8, Sayı 1, s. 1-30. DOI:10.1007/s13201-018-0661-6
- [8] Harman, B. İ. 2011. Hibrit Seramik Membran Prosesiyle Su Arıtımı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 308s, Isparta.
- [9] Park, J. H., Ok, Y. S., Kim, S. H., Cho, J. S., Heo, J. S., Delaune, R. D.; Seo, D. C. 2016. Competitive Adsorption of Heavy Metals onto Sesame Straw Biochar in Aqueous Solutions, *Chemosphere*, Cilt. 142, s. 77-83. DOI:10.1016/j.chemosphere.2015.05.093
- [10] Mirzabe, G. H., Keshtkar, A. R. 2015. Application of Response Surface Methodology for Thorium Adsorption on PVA/Fe₃O₄/SiO₂/APTES Nanohybrid Adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt. 26, s. 277-285. DOI:https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.11.040
- [11] Hossain, M. A., Ngo, H. H., Guo, W. S., Nghiem, L. D., Hai, F. L., Vigneswaran, S., Nguyen, T. V. 2014. Competitive Adsorption of Metals on Cabbage Waste from Multi-metal Solutions, *Bioresource Technology*, Cilt. 160, s. 79-88. DOI:10.1016/j.biortech.2013.12.107
- [12] Zheng, J.-C., Liu, H.-Q., Feng, H.-M., Li, W.-W., Lam, M. H.-W., Lam, P. K.-S., Yu, H.-Q. 2016. Competitive Sorption of Heavy Metals by Water Hyacinth Roots, *Environmental Pollution*, Cilt. 219, s. 837-845. DOI:10.1016/j.envpol.2016.08.001
- [13] Oh, S., Kang, T., Kim, H., Moon, J., Hong, S., Yi, J. 2007. Preparation of Novel Ceramic Membranes Modified by Mesoporous Silica with 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) and its Application to Cu²⁺ Separation in the Aqueous Phase, *Journal of Membrane Science*, Cilt. 301, Sayı 1-2, s. 118-125. DOI:10.1016/j.memsci.2007.06.006
- [14] Tansel, B. 2012. Significance of Thermodynamic and Physical Characteristics on Permeation of Ions During Membrane Separation: Hydrated Radius, Hydration Free Energy and Viscous Effects, *Separation and Purification Technology*, Cilt. 86, s. 119-126. DOI:10.1016/j.seppur.2011.10.033
- [15] Fanou, D., Yao, B., Siaka, S., Ado, G. 2007. Heavy Metals Removal in Aqueous Solution by Two Delta-diketones, *Jour. Of Applied Sciences*, Cilt. 7, s. 310-313. DOI: 10.3923/jas.2007.310.313
- [16] Herman, Ri. G., Bulko, J. B. 1980. Preparation of Copper(II)-Exchanged Y Zeolites from Sodium and Ammonium Y Zeolites, ss 177-186. William H. F. ed. 1980. *Adsorption and Ion Exchange with Synthetic Zeolites*, American Chemical Society, Washington, ABD, 293s.
- [17] Ohtaki, H., Radnai, T. 1993. Structure and Dynamics of Hydrated Ions, *Chemical Reviews*, Cilt. 93, Sayı 3, s. 1157-1204. DOI:10.1021/cr00019a014
- [18] Volkov, A. G., Paula, S., Deamer, D. W. 1997. Two Mechanisms of Permeation of Small Neutral

- Molecules and Hydrated Ions Across Phospholipid Bilayers, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, Cilt. 42, Sayı 2, s. 153-160.
DOI:10.1016/S0302-4598(96)05097-0
- [19] Nightingale, E. R. 1959. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions, *The Journal of Physical Chemistry*, Cilt. 63, Sayı 9, s. 1381-1387.
DOI:10.1021/j150579a011
- [20] Morozov, R., Krivtsov, I., Avdin, V.; Amghouz, Z., Gorshkov, A., Pushkova, E., Bol'shakov, O., Bulanova, A., Ilkaeva, M. 2018. Microporous Composite SiO₂-TiO₂ Spheres Prepared via the Peroxo Route: Lead(II) Removal in Aqueous Media, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Cilt. 497, s. 71-81.
DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.031
- [21] Hussain, A. A, Abashar, M. E. E., Al-Mutaz, I.S. 2006. Effect of Ion Sizes on Separation Characteristics of Nanofiltration Membrane Systems, *Engineering and Science*, Cilt. 19, s. 1-19. DOI: 10.1016/S1018-3639(18)30844-4
- [22] Mariussen, E., Johnsen, I. V., Strømseng, A. E. 2015. Selective Adsorption of Lead, Copper and Antimony in Runoff Water From a Small Arms Shooting Range with a Combination of Charcoal and Iron Hydroxide, *Journal of Environmental Management*, Cilt. 150, s. 281-287.
DOI:10.1016/j.jenvman.2014.10.019
- [23] Caylak, E. 2010. Lead Toxication and Oxidative Stress in Children and Antioxidant Effects of Thiol Compounds, *Tuberculin Skin Test in Children*, Cilt. 10, Sayı 1, s. 13-23.
DOI:10.5222/j.child.2010.013
- [24] Haynes, W. M. 2016. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (93. baskı). CRC Press, Boca Raton, Florida, 2664s.
- [25] Gong, J. L., Wang, X. Y., Zeng, G. M., Chen, L., Deng, J. H., Zhang, X. R., Niu, Q. Y. 2012. Copper (II) Removal by Pectin-Iron Oxide Magnetic Nanocomposite Adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, Cilt. 185-186, s. 100-107.
DOI:10.1016/j.cej.2012.01.050