

Hibrit mikrofiltrasyon proses ile sulardan nikel gideriminde akı düşüşünün istatistiksel yöntemlerle incelenmesi

Coşkun AYDINER*, Orhan İNCE

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Son yıllarda, çözülmüş organik ve inorganik safsızlıkların sulardan yenilikçi hibrit membran proseslerle giderimi yaygınlık kazanmıştır. Bu proseslerden membran-toz aktif karbon, membran biyoreaktör, vakum sürücülü membran-flotasyon, membran-ozonlama ve membran-elektrokoagülasyon prosesleri, özellikle dikkat çekici olanlardır. Membran proseslerin uygulamasında temel kriterlerin başında akı azalması gelmekte, buna sebep olan faktörler belirlenerek prosesin daha yüksek akı değerlerinde işletilebilmesi amaçlanmaktadır. Bu noktadan hareketle bu çalışmada, yüzey aktif madde destekli toz aktif karbon/çapraz akış mikrofiltrasyon hibrit prosesi kullanılarak sulu ortamdan nikel iyonlarının giderimi incelenmiştir. Proseste, membran türü ve gözenek boyutu, adsorban türü ve Yüzey Aktif Madde (YAM) türü olmak üzere 4 değişken için deneysel tasarıma göre gerçekleştirilmiş çalışmalar kapsamında, membran kirlenmesi ve akı azalması olayları analiz edilmiştir. Kek tabakasının parçacık çapı ve porozitesine, keke katılan YAM ve Toz Aktif Karbon (TAK) miktarlarına ve membran gözenek boyutuna bağlı olarak membran üzerinde dinamik bir kek tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Membrandaki kirlenmenin, membran üzerinde tutunan kütle ile orantılı olarak değişmediği ve keke katılan YAM miktarı ile TAK miktarı arasında ters orantılı bir ilişki bulunduğu tespit edilmiştir. Akı azalmasında etkili mekanizmanın, kısmen membranın iç kısımlarında ve özellikle membran üzerindeki kek tabakasında tutunan YAM miktarı ile ilişkili olduğu saptanmıştır. YAM türü, akı azalması üzerine en etkili parametre olarak belirlenmiştir. Azalan YAM miktarı ile kek tabakasındaki TAK miktarının arttığı, bunun da, proseste daha yüksek akı elde edilmesine imkân sağladığı saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Hibrit membran proses, nikel giderimi, membran kirlenmesi, akı azalması, faktöriyel tasarım.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Coşkun AYDINER. aydiner@gyte.edu.tr; Tel: (262) 605 32 20.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Hibrit mikrofiltrasyon teknolojisi ile sulu ortamdan nikel giderimi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.11.2006 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 09.01.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

The investigation of flux decline by statistical methods in the nickel removal from waters using hybrid microfiltration process

Extended abstract

Microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) processes are especially preferred by reason of low pressure requirement and flexible operation in various water and wastewater treatment applications. Despite the high efficiency achieved in solid-liquid separation, these membranes can not remove the soluble organics and inorganic impurities such as heavy metals. Nevertheless, both processes can be effectively used to remove soluble materials from wastewaters as a hybrid process combined with conventional treatment methods. Hybrid membrane processes compared with traditional membrane processes provide some advantages such as high quantity of treated wastewater, high removal efficiency, fouling control, low energy consumption and lower back-washing time. Among these processes, surfactant enhanced powdered activated carbon (PAC)/crossflow microfiltration (CFMF) hybrid process could be used as a promising technology to remove heavy metals from water environment. In this process, the adsorption capacity for metal ions on surfactant modified PAC could be higher than that for untreated PAC. The dispersed activated carbon would than be easily removed with lower energy consumption at lower pressures using MF process.

The purpose of the study was to explore the flux decline of surfactant enhanced PAC/CFMF hybrid process in the removal of nickel ions from aqueous solution. For this aim, the influence of system-component variables related to membrane material and pore size, adsorbent and surfactant types as input variables was investigated. Because surfactant-added hybrid PAC/CFMF process inherently involves a great number of independent variables which may affect the flux decline, the experiments were carried out at the base of the Taguchi experimental design. In this design, while membrane pore size was chosen as a two-level factor, the other system-component variables were embodied into the design at three levels by means of using "Idle Column Method". Process variables such as process time, crossflow velocity, transmembrane pressure, and characteristics of feed solution were chosen as constant levels for all experiments. To elaborately

assess the flux decline, the modified fouling index (MFI), specific cake resistance (α) and total dried solid mass of cake per unit membrane area (ω) as membrane fouling parameters and, non-steady state flux ($J(t)$) and steady state flux (J^*) values were taken into account. To interpret the influence of any input variable on membrane fouling and flux decline, analysis of variance (ANOVA) statistical technique was used.

$J(t)$ values exhibited different variations with time according to the each surfactant type. At the beginning of the process, especially in first 8-10 seconds, a considerable decrease in flux appeared for sodium dodecyl sulfate (SDS). The highest $J(t)$ values throughout the process were obtained by means of 1-hexadecanesulfonic acid sodium salt (HDSA). The optimum combinations of membrane, adsorbent, pore size, and surfactant types for the least of mass deposition and membrane fouling were established as "cellulose acetate, 89440, 0.45 μm and SDS" and "cellulose nitrate, C9157, 0.45 μm and HDSA", respectively. On the other hand, for the highest steady state flux, the optimum combination was found as "mixed cellulose ester, C9157, 0.2 μm and HDSA". This conclusion put forward that, a dynamic cake layer occurred on membrane considering various experimental conditions. Membrane fouling comprised a secondary membrane layer which formed by the surfactants micelles both on the membrane surface and within the membrane pores in addition to the PAC layer on membrane surface. According to the membrane fouling, membrane, adsorbent and surfactant types were determined as important variables, while membrane pore size performed the lowest effect. Effective parameters on flux decline were seen as surfactant type and membrane pore size owing to the blocking of membrane pores with free surfactant aggregates with or without nickel. While membrane type has no effect on steady-state flux, adsorbent type exhibited very little influence. As concluding remarks, with regard to the total influence of each variable on membrane fouling and flux decline, it can be said that surfactant type has the greatest total influence compared with the others. Adsorbent type and membrane pore size come thereafter. The influence of membrane type is the lowest compared with other three system-component variables.

Keywords: Hybrid membrane process, nickel removal, membrane fouling, flux decline, factorial design.

Giriş

Membran prosesler, su ve atıksu arıtımında ileri arıtım teknolojileri grubunda yer almaktadır. Yaklaşık 40 yıl öncesine kadar su ve atıksuların arıtımında önemli bir uygulama alanına sahip olmayan bu prosesler; günümüzde, birçok su ve atıksu arıtım problemine pratik çözümler getirmeleri dolayısıyla yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Membran prosesler, uygulama alanlarının geliştirilmesi çalışmaları halen devam etmekle birlikte, katı-sıvı ayırımında ve sulardan organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde oldukça etkili bir şekilde işletilebilmektedir (Akmil, 1999; Zhou ve Smith, 2002).

Ağır metallerin sulu çözeltilerden membran prosesler kullanılarak uzaklaştırılmasında, yaygın olarak, ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), elektrodializ (ED) ve misel büyütmeli ultrafiltrasyon (MBUF) prosesleri kullanılmaktadır (Yurlova vd., 2002; Qin vd., 2003). NF ve RO proseslerinde görülen başlıca problemler, membrandaki kirlenme ve düşük membran geçirgenliğidir. Yüksek enerji ve basınç gerektirmeleri dolayısıyla bu prosesler çoğunlukla ekonomik olmaktan uzak kalmaktadır (Lazaridis vd., 2004; Mavrov vd., 2004). Özellikle son 15 yılda gelişme göstermiş bulunan MBUF tekniği ile, metal iyonlarının yüzey aktif maddelerin (YAM) polar baş gruplarına elektrostatik olarak bağlanarak ultrafiltrasyon basınç aralığında su ortamından uzaklaştırılmaları sağlanmaktadır. Bu sayede proses, NF ve RO'a nazaran daha yüksek akı ve daha düşük işletme maliyetleri ile çalıştırılabilmektedir (Yurlova vd., 2002; Yoon vd., 2003).

Mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranlar kullanılarak su arıtımında yüksek seviyelerde katı-sıvı ayırma verimi elde edilmesine karşılık, bu tip membranlarla su ortamından çözülmüş organik ve inorganik safsızlıkların etkin bir şekilde giderimi sağlanamamaktadır (Watanabe vd., 1999). Son yıllarda yapılan çalışmalarda, düşük basınç seviyelerinde işletilebilmeleri sebebiyle kolaylık ve ekonomiklik sağlayan bu proseslerin, konvansiyonel arıtma prosesleri ile birleştirilerek hibrit uygulamalar şeklinde atıksulardan çözülmüş maddelerin ve safsızlıkların gideriminde uygulanabilecekleri

ortaya konmuştur. Bunlar arasından özellikle membran-toz aktif karbon (TAK), membran biyoreaktörler (biyomembranlar), vakum sürüçülü membran-flotasyon, membran-ozonlama ve membran-elektrokoagülasyon proseslerinin, su ve atıksu arıtımında önemli derecede dikkat çeken yenilikçi hibrit prosesler olduğu görülmektedir (Zhou ve Smith, 2002; Saarland University, 2004; Basar vd., 2006).

TAK-MF prosesinin yanı sıra YAM destekli TAK-MF uygulaması, yenilikçi bir hibrit proses olarak gündeme gelmektedir. Yüksek adsorblanma kapasitesine sahip olan YAM'lerin, hızlı bir proses ile katılar üzerine adsorblanabilmeleri nedeniyle bu maddeler, su ortamındaki kirleticilerin adsorpsiyon ile giderimlerinin artırılması amacıyla ilave malzeme olarak kullanılabilir (Esumi vd., 1999; Gonzalez-Garcia vd., 2002). Son yıllarda YAM'lerin su arıtımında kullanımı, özellikle metal iyonlarının ve diğer toksik maddelerin konsantrasyonunun ve su ortamından uzaklaştırılması üzerine odaklanmıştır (Cserhati vd., 2002; Stalikas, 2002). YAM destekli TAK-MF hibrit prosesinde, YAM adsorblanmış TAK ile, YAM adsorblanmamış TAK'na kıyasla daha yüksek metal iyonu adsorplama kapasitesi elde edilmektedir. Su ortamındaki aktif karbon, en düşük membran basınç aralığında işletilen MF uygulaması ile kolayca sudan uzaklaştırılmaktadır. Bu suretle de, su ortamındaki metal iyonlarının, dolaylı olarak düşük işletme maliyetleri içeren MF hibrit prosesinde arıtımı sağlanabilmektedir (Basar vd., 2006).

Membran proseslerin işletilmesinde dikkate alınan en önemli kriterlerin başında akı azalması gelmektedir. Akı azalması, kütle taşınımı olayına bağlı olarak, membranın gözenekleri veya yüzeyi üzerinde biriken malzemelerin, membran kirlenmesi olarak ortaya çıkardıkları, zamana bağlı olarak süzüntü akısı miktarındaki azalma olarak tanımlanmaktadır (Mulder, 1991). Bu olay, membrandaki kirlenmenin neticesi olarak ortaya çıkan proses performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu da, prosesin daha sık aralıklarla devre dışına alınarak, membranların daha kısa zaman aralıklarında temizlenmesine se-

bebiyet vermesi dolayısıyla işletme maliyetlerini artırmaktadır (Turano vd., 2002). Membran kirlenmesi, temizlenebilir ve temizlenemez kirlenme olarak iki grupta ele alınmaktadır. Akının zamana bağlı olarak hızla azalma gösterdiği noktada, membran yüzeyindeki kirlenme ve sınır tabakadaki konsantrasyon polarizasyonu olayına bağlı olarak membranda temizlenebilir kirlenme meydana gelmektedir. Ancak akının zamanla azalmasının oldukça yavaşladığı, buna karşılık sınır tabakadaki taşınım olayına karşı koyan dirençlerin oldukça arttığı noktada ise; yüzey kirlenmesi, adsorpsiyon, jel tabaka oluşumu, membran gözeneklerinin tıkanması veya daralması, membran üzerinde kek oluşumu ve parçacıkların membran üzerine tutunması olaylarının fonksiyonu olarak membranda temizlenemez kirlenme oluşmaktadır (Mulder, 1991; Cheryan, 1998).

Yüksek süzüntü akısı membran proseslerde arzulanan bir durum olmakla birlikte; akı azalması olayı, özellikle çapraz akış hızı, membran geçiş basıncı, membran türü (gözenek boyutu, kimyasal kompozisyonu, vb.) ve besleme çözeltisinin fizikokimyasal özelliklerinden etkilenmektedir. Besleme akımının kirlilik içeriğine bağlı olarak membrandaki kirlenme farklı mekanizmalarla meydana gelmekte ve zamanla farklı akı azalmaları gözlenmektedir. Bu durum, membran proseslerin arzu edilen seviyelerde işletilebilmeleri için akı azalması sebeplerinin anlaşılabilir seviyelerde tutulmasını gerekli kılmaktadır (Aydiner vd., 2005). Bu noktadan hareketle bu çalışmada, YAM destekli TAK/ÇAMF (Çapraz Akış Mikrofiltrasyon) hibrit prosesi kullanılarak sulu çözeltilerden nikel gideriminde akı azalması olayı ve sebepleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, membran türü ve gözenek boyutu, TAK ve YAM türleri olmak üzere prosese ait 4 farklı tür değişkenine bağlı olarak, membran kirlenmesi olayları açıklanmış ve akı azalmasıyla olan ilişkileri ortaya konmuştur. Her bir tür değişkeninin membran kirlenmesi ve akı azalması üzerine olan etkisi, ANOVA (varyans analizi (analysis of variance)) istatistiksel yöntemi kullanılarak birbirleriyle kıyaslamalı olarak belirlenmiştir.

Materyal ve yöntem

Materyal

Deneysel çalışmalar 3 farklı tipteki membran ve anyonik YAM türü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Membran malzeme olarak Schleicher & Schuell marka, 0.2 ve 0.45 µm gözenek boyutlarına sahip ve hidrofilik selüloz asetat (SA), selüloz nitrat (SN) ve karışık selüloz ester (KSE) kullanılmıştır. YAM olarak seçilen kimyasal maddeler, sodyum dodesil sülfat (SDS), sodyum dodesil benzen sülfonat (LAS) ve 1-hekzadekan sülfonik asit sodyum tuzu (HDSA)'dur. Tüm YAM'ler % 99 saflıkta olup, SDS Merck, LAS Sigma-Aldrich ve HDSA Alfa Aesar markadır. Her bir YAM'nin kimyasal formülü, molekül ağırlığı, sudaki çözünürlüğü ve kritik misel konsantrasyonu (KMK) Tablo 1'de verilmiştir.

TAK olarak, Sigma-Aldrich marka, C5510, 89440 ve C9157 ticari numaralı 3 farklı özellikte TAK kullanılmıştır. TAK'ların Brauner-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları sırasıyla 750, 750 ve 1000 m²/g olup her bir TAK'un sulu çözeltisi 6-8 arasında pH'ya sahip bulunmaktadır (Sigma, 2005). Ortalama parçacık çapları, 89440, C9157 ve C5510 için sırasıyla 370.1, 55.1 ve 45.2 µm'dir.

Yöntem

Deney düzeneği—Çalışmada kullanılan deneysel sistem, Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. 10 litre su kapasitesine sahip sistem, 5 bar'a kadar basınç altında çalışabilmektedir. Membran modül 40 cm × 15 cm × 10 cm boyutlarındaki Delrin® marka (DuPont, Wilmington, Delaware) asetal reçineden yapılmış çapraz akış filtrasyon ünitesidir. Membran modül içerisinde membran malzeme, 7.5 cm çaplı bir dış çerçeve içerisinde yer almaktadır. Membran kanal yüksekliği 0.2 cm olup; kullanılan membranın çapı 6.5 cm'dir.

Membran modülün devreye alınması öncesinde besleme çözeltisi, geri devir hattı üzerinden 20 dakika süreyle besleme tankına geri devrettirilmiştir. Sistem basıncı, hem geri devir esnasında hem de prosesin devreye alınması sonrasında 400 kPa'da sabit tutulmak suretiyle çalışmalar

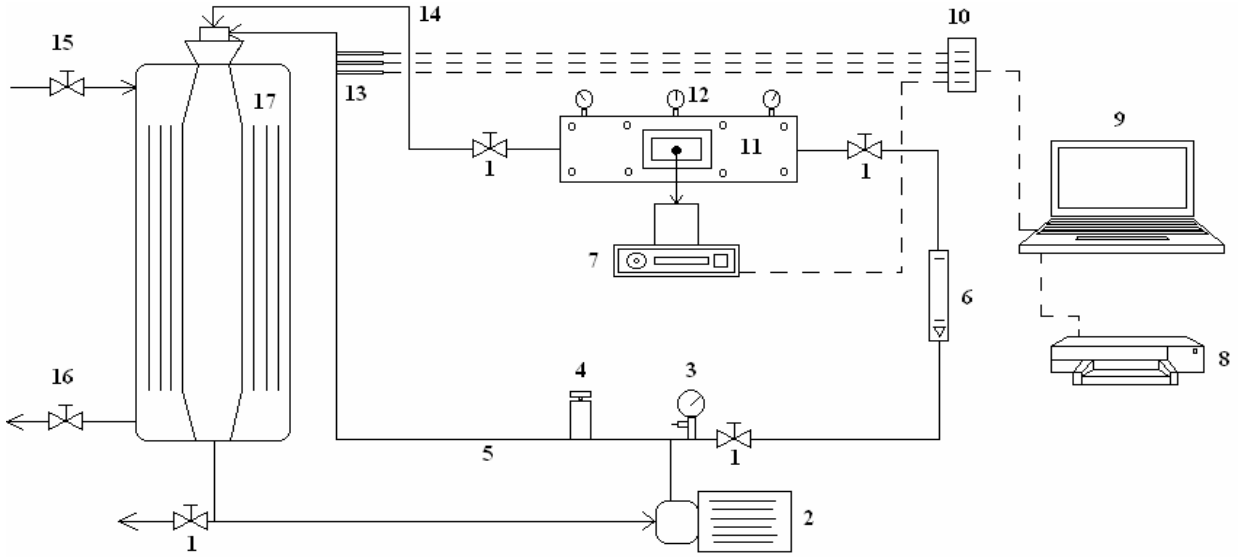
Tablo 1. Kullanılan yüzey aktif maddeler ve özellikleri

Özellik	Yüzey Aktif Maddeler		
	SDS	LAS	HDSA
Kimyasal formül	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$C_{18}H_{29}SO_3Na$	$C_{16}H_{33}SO_3Na$
Molekül ağırlığı, (g/mol)	288.40	348.48	328.49
Sudaki çözünürlük (g/L)	100	0.35	0.184
KMK, (mM) (30°C'de)	8.45 ^a	2.0 ^b	0.36 ^c

^a (Mokrushina vd., 2002).

^b (Akmil, 1999).

^c Bu değer, 30°C'de, farklı konsantrasyonlarındaki HDSA çözeltilerinin iletkenlik değerleri değişimlerinden belirlenmiştir (Aydiner, 2006).



Şekil 1. Çalışmada kullanılan deney düzeneği ((1) akış kontrol vanaları, (2) sıvı sirkülasyon pompası, (3) sistem basıncı izleme göstergesi, (4) sistem basıncı ayarlama vanası, (5) geri devir (by-pass) hattı, (6) akış hızı ayarlama cihazı, (7) hassas terazi, (8) yazıcı, (9) bilgisayar, (10) sürekli veri izleme ara bağlantı elemanı, (11) çapraz akış mikrofiltrasyon ünitesi, (12) membran ünitesi basınç izleme göstergeleri, (13) sürekli izleme probrları (pH, iletkenlik ve sıcaklık), (14) ana akış hattı, (15) soğutma suyu girişi, (16) soğutma suyu çıkışı, (17) serpantin soğutma sistemli besleme tankı

gerçekleştirilmiştir. 20 dakikalık geri devir işlemi sonrasında besleme çözeltisindeki TAK parçacıklarının ayırımı amacıyla, membran modül besleme hattındaki vana açılarak doğrudan membran filtrasyon aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada proses, 75 dakika süre ile çalıştırılmıştır. Membran modülün devreye alınması ile birlikte, modül çıkışında yer alan vana kısılarak membran geçiş basıncı ve akış hızı ayarlamaları yapılmıştır. Membran modülün devreye alınması sonrasında, süzüntü vanası açılarak membran modülden sıvı geçişi sağlanmış ve bilgisayara bağlı OHAUS-Explorer marka EP2102 model

hassas terazi ile veriler kayıt altına alınmıştır. 1 saniye zaman aralıklarıyla kaydedilen ağırlık değerlerinden hareketle süzüntü akışı değerleri hesap edilmiştir.

Deneysel tasarım–YAM destekli TAK/ÇAMF prosesinde akı azalmasını etkileyen birçok bağımsız proses değişkeninin olması ve prosesin karmaşık doğası sebebiyle deneysel çalışmalar, deneysel tasarım çerçevesinde planlanmıştır. Deneysel tasarım, membran türü (M_T), membran gözenek boyutu (M_{GB}), adsorban türü (A_T) ve YAM türü (YAM_T) olmak üzere 4 farklı tür de-

ğişkeni için ve 2 seviyeli değişkenlerin 3 seviyeli değişkenler ile beraber dikkate alınabildiği “Boş Sütun Yöntemi”ne göre gerçekleştirilmiştir (Ross, 1996). M_{GB} 'nin 2 seviyeli, M_T , A_T ve YAM_T parametrelerinin ise 3 seviyeli olarak dikkate alındığı deneylerde; proses süresi, çapraz akış hızı, membran geçiş basıncı ve besleme çözeltisinin özellikleri gibi proses değişkenlerinin tamamı, Tablo 2’de gösterildiği üzere orta (0) seviye değerlerinde sabit olarak alınarak deneyler yürütülmüştür. Tasarım deneyleri planı, Tablo 3’te gösterilmiştir.

Tablo 2. Tasarım deneyleri değişkenleri ve seviyeleri

Değişken	Birim	Seviye			
		Yüksek (+1)	Orta (0)	Düşük (-1)	
X1	M_T	-	SA	SN	KSE
X2	A_T	-	C5510	89440	C9157
X3	M_{GB}	μm	-	0.45	0.2
X4	YAM_T	-	LAS	SDS	HDSA
X5	t	dk	120	75	30
X6	t'	dk	40	20	0
X7	pH	-	7	5	3
X8	T	$^{\circ}\text{C}$	40	30	20
X9	C_{TAK}	g/L	4	2.05	0.1
X10	C_{YAM}	KMK*	3	2	1
X11	C_{Ni}	mg/L	300	155	10
X12	v	m/sn	0.6	0.35	0.1
X13	ΔP	kPa	300	200	100

* KMK: Kritik misel konsantrasyonu

Tür değişkenleri ve seviyelerinin membran kirlenmesi ve akı azalması üzerine etkileri, ANOVA istatistiksel yöntemi kullanılarak belirlenmiş, her bir değişkenin proses performansı üzerine olan etkisi birbirleriyle kıyaslamalı olarak elde edilmiştir (Ross, 1996).

Hesaplamalar–Hesaplamalar, kararsız ve kararlı hal akıları, uyarlanmış kirlenme indeksi (UKİ), spesifik kek direnci (α) ve membranda tutunan kuru katı kütlesi (ω) parametreleri dikkate alınarak yapılmıştır. Süzüntü akısı aşağıdaki gibi hesap edilmiştir (Mulder, 1991).

$$J \equiv \frac{1}{A_m} \frac{dV_s}{dt} \quad (1)$$

Tablo 3. Tasarım deneyleri planı

Deney No	Değişken			
	X1	X2	X3	X4
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	0	0	0
3	0	-1	0	0
4	0	0	-1	-1
5	0	0	0	0
6	0	+1	-1	+1
7	+1	0	-1	+1
8	+1	+1	0	0

Denklem (1)’de, J süzüntü akısını; A_m , etkili membran alanını; V_s , süzüntü hacmini ve t , filtrasyon süresini ifade etmektedir. Denklem (1)’in düzenlenmesinden, Denklem (2)’de verilen V' ye karşı t/V grafiği elde edilmektedir.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \cdot R_m}{\Delta P} + \frac{\mu \cdot \alpha \cdot C_b \cdot V}{2\Delta P} \quad (2)$$

Denklem (2)’de, V , etkili membran alanından geçen süzüntü hacmini (V_s/A_m); μ , sıvının viskozitesini; R_m , membran direncini; ΔP , membran geçiş basıncını; C_b , beslemedeki katı konsantrasyonunu ve α , spesifik kek direncini ifade etmektedir. Denklem (2)’deki doğrunun eğimi, uyarlanmış kirlenme indeksi (UKİ) parametresini vermektedir. UKİ’den hareketle spesifik kek direnci (α) parametresi hesap edilmektedir (Mulder, 1991). α , kek tabakasının birim kalınlığındaki direnç olarak Carmen-Kozeny denklemi ile ifade edilmektedir (Basar vd., 2006).

$$\alpha = 180 \frac{(1-n)^2}{d_p^2 \cdot n^3} \quad (3)$$

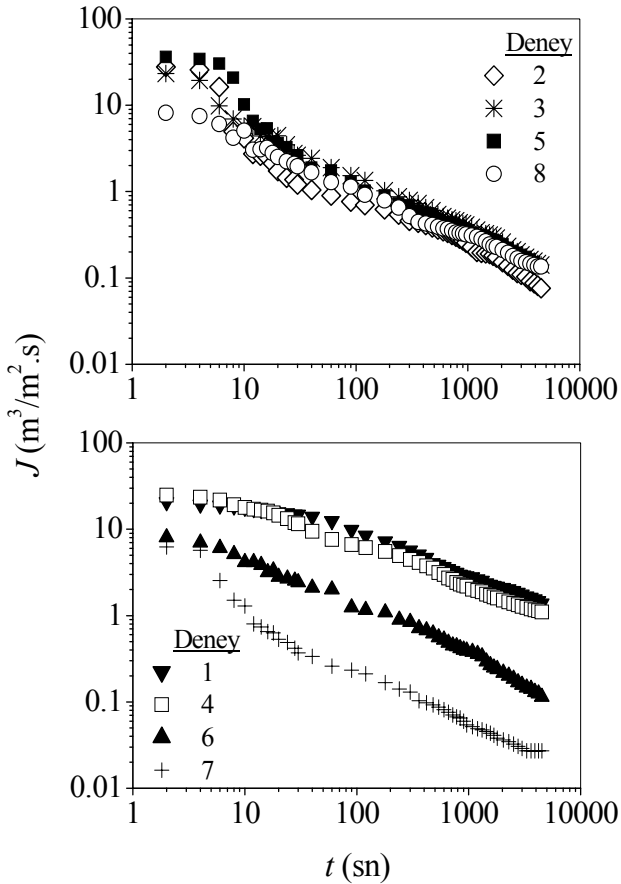
Denklem (3)’te verilen n ve d_p sırasıyla kek tabakasının porozitesi ve kek tabakasında tutunan ortalama parçacık çapı olarak tanımlanmaktadır. Parçacık çapının büyümesi ile kek tabakasının porozitesi artmaktadır. Bu bağlamda Denklem (3)’e göre parçacık çapı ve dolayısıyla porozitenin artması, membran üzerinde oluşan ikincil kek tabakasının spesifik direncini azaltmaktadır. Bu parametrelerin yanı sıra membran

kirlenmesi parametrelerinden ω parametresi, deney sonunda birim membran alanındaki kütle artışı olarak belirlenmiştir.

Deneysel çalışma sonuçları

Kararsız hal akı değişimleri

Tasarım deneyleri çerçevesinde, hibrit membran proresteki kararsız hal akı değişimleri Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Kararsız hal akı değişimleri

YAM türü olarak SDS kullanılan deneylerde (no: 2, 3, 5 ve 8) LAS (no: 6 ve 7) ve HDSA (no: 1 ve 4) ile yürütülen deneylere kıyasla daha farklı akı davranışları gözlenmiştir. SDS türü YAM ile gerçekleştirilen deneylerde özellikle, 8-10 saniye civarlarında akıda dikkate değer bir düşüş meydana gelmiştir. Bu durum, SDS misellerinin, prosesin hemen başlangıcında membran yüzeyi üzerinde TAK parçacıkları ile birlikte daha yoğun bir ikincil membran tabakası oluşturarak akıda önemli düşüşler meydana getirdiğini ortaya koymaktadır. SDS için ilk 8-10

saniye civarındaki akı azalışına benzer bir azalma, LAS türü YAM ile gerçekleştirilen 7 no'lu deneyde söz konusu olmuştur. Bu durum, SA türü membran ve 89440 türü TAK arasındaki etkileşimden; bunun da, YAM giderimine bağlı olarak membranda TAK'un yalnız başına oluşturduğuna nazaran daha yoğun bir kirlenmiş kek tabakası meydana getirmiş olmasından ileri gelmektedir. Proses süresi boyunca en yüksek akı değerleri, YAM türü olarak HDSA ile elde edilmiştir. Çünkü, ortama ilave edilen YAM miktarı YAM türüne göre değişmekte olup prosese en düşük kütleli miktarda ilave edilen YAM türü HDSA'dır.

Membran kirlenmesi ve kararlı hal akısı

ANOVA analizleri

Hibrit membran proreste meydana gelen akı azalmasının ve sebeplerinin daha detaylı yorumlanabilmesi amacıyla, membrandaki kirlenmenin analiz edilmesi ve akı ile olan ilişkisinin ortaya konması gerekmektedir. Bu bağlamda, Tablo 4'te verilmiş olan tasarım deneyleri için elde edilmiş membran kirlenmesi parametreleri sonuçları ve kararlı hal akısı değerlerinden hareketle; hibrit membran proses ile nikel gideriminde, membranda meydana gelen kirlenme ve bunun da sebep olduğu akı azalması ANOVA istatistiksel analiz yöntemi kullanılarak, tür değişkenleri ve seviyeleri için birbirleriyle kıyaslamalı olarak belirlenmiştir. ANOVA analizleri, MINITAB 14.0 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tür değişkenleri seviyelerinin etkileri—Tablo 4'te verilen tasarım deneyleri sonuçlarından hareketle, her bir tür değişkeni seviyesinin membrandaki kirlenme ve kararlı hal akısı üzerine etkileri ANOVA analizleri ile belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir.

Şekil 3'te UKİ ve α değerlerinin birbirine eşitlikte değişmesi, α değerlerinin UKİ değerlerinden hesap edilmesinden ve tür değişkenleri için aynı TAK besleme konsantrasyonu ve membran geçiş basıncı değerlerinde çalışılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu iki parametre için tür değişkenleri etkilerinin farklı değerlerde olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 3'e göre, UKİ, α , ω ve J^* parametreleri için or-

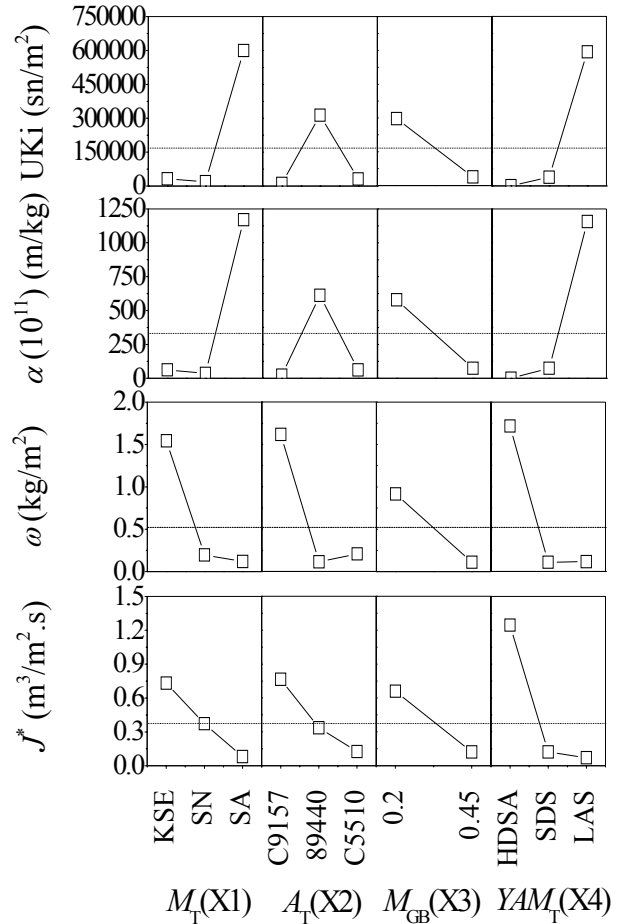
talama değerler olarak sırasıyla 167513 sn/m^2 , $327 \times 10^{11} \text{ m/kg}$, 0.513 kg/m^2 ve $0.39 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ olarak tespit edilmiştir. Bu parametreler için azami değişimler, sadece YAM türü değişkeninde olmak üzere sırasıyla 592747 sn/m^2 , $1157 \times 10^{11} \text{ m/kg}$, 1.608 kg/m^2 ve $1.175 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, membran kirlenmesi ve akı azalmasında en etkili parametrenin YAM türü olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durumun, ikincil membran tabakasında kesin olarak tutunuyor olmalarının yanı sıra, YAM monomer ve agregalarının membran içerisine geçişi ve buralarda da kısmen tutunabilmeleri sebebinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla, söz konusu hibrit proseste, KMK'sı düşük YAM kullanılarak daha az miktarda TAK kullanılması ve buna bağlı olarak prosesin daha yüksek akılarla daha uzun süre çalıştırılabilmesi imkânı ortaya çıkmaktadır.

Tablo 4. Membran kirlenmesi ve kararlı hal akısı sonuçları

Deney No	Sonuç			
	UKİ (sn/m^2)	α ($\times 10^{11}$) (m/kg)	ω (kg/m^2)	J^* ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
1	380	0.741	3.056	1.389
2	63811	124.509	0.030	0.076
3	22377	43.662	0.180	0.141
4	694	1.354	0.379	1.102
5	28210	55.04	0.019	0.135
6	24822	48.433	0.204	0.114
7	1161745	2266.82	0.027	0.027
8	38065	74.27	0.209	0.136

Membran üzerinde en az kütle tutunumu; membran, TAK, gözenek boyutu ve YAM türleri olarak sırasıyla “SA, 89440, $0.45 \mu\text{m}$ ve SDS” için tespit edilmiştir. Membranda en az kirlenme ise, “SN, C9157, $0.45 \mu\text{m}$ ve HDSA” türlerinde belirlenmiştir. Membrandaki kirlenme, membran üzerinde tutunan kütle ile orantılı olarak değişmemektedir. Bu durum, membran üzerinde farklı kirlenme olaylarına ve akı azalma davranışlarına sebebiyet veren dinamik bir kek tabakası oluşumuna işaret etmektedir. En yüksek kararlı hal akısı, “KSE, C9157, $0.2 \mu\text{m}$ ve HDSA” türlerinde belirlenmiştir. 89440 türü TAK ve LAS türü YAM'deki gibi SA türü membranda, diğer

tür çeşitlerine kıyasla kütle tutunumu düşük iken, en yüksek kirlenme durumu görülmüştür. Bu durum, membranın fiziko-kimyasal özelliklerine bağlı olarak membran, TAK ve YAM arasındaki etkileşimlerin farklı kirlenme mekanizmaları ile gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3. Tür değişkenleri seviyelerinin membran kirlenmesi ve kararlı hal akısı üzerine etkileri

Gözenek boyutunun küçülmesi ile membranda daha fazla kütle tutunmakta ve daha küçük çaplı parçacıklardan oluşan daha düşük poroziteli bir kek tabakası meydana gelmektedir. Bu olay, daha küçük gözenek boyutlu membranda daha çok kirlenme ve daha az akı kaybı görülmüş olması durumunu açığa kavuşturmuştur. Buna göre, küçük gözenekli membranda kek tabakasının parçacık çapı ve porozitesindeki azalmaya bağlı olarak, büyük gözenek boyutuna kıyasla, membranda tutunan kütle içerisindeki YAM miktarı azalmaktadır. Bir başka deyişle kek tabakasındaki yüzde TAK miktarı kütleli olarak

artmaktadır. Küçük gözenekli membranda, tutunan kütle miktarı ve kirlenme değerlerinin artmasına karşılık, akının azalmasıyla başlıca etkili parametre olan YAM türünün keke daha az katılımı dolayısıyla kirlenme ile orantılı olarak akı azalması meydana gelmemektedir.

SN türü membranda, düşük kütle tutunumu ve en az membran kirlenmesi meydana gelmiş, ortalama değere çok yakın bir akı değeri tespit edilmiştir. Büyük çaplı parçacıklardan oluşan daha poroz bir kek tabakası oluşmuştur. Diğer iki türe kıyasla C9157 türü TAK ile membranda en çok kütle tutunumu gerçekleşirken en az membran kirlenmesi söz konusu olmuş ve en yüksek akı değeri gözlenmiştir. Bu durum, daha büyük çaplı parçacıklardan oluşan daha poroz yapılı bir kek tabakası oluşumuna işaret etmektedir. Diğerlerine kıyasla en çok kütle tutunmasının ve akı değerinin görüldüğü HDSA'da en az membran kirlenmesinin meydana gelmesi, esasen bu YAM'nin düşük KMK'na sahip olması ve beslemede de düşük kütleli miktarda bulunmasıyla izah edilebilmektedir. Zira, membran yüzeyine besleme çözeltisinden bu YAM ile gelen kirlilik yükü daha düşüktür. Nitekim çalışılan şartlarda, % 50'lik bir YAM giderimi söz konusu olduğunda, besleme çözeltisinde kalan toplam HDSA miktarı yaklaşık 1.18 g iken, LAS ve SDS için bu değer sırasıyla 6.97 ve 24.37 g olarak ölçülmüştür.

Şekil 3'te verilen ANOVA sonuçları, tür değişkenlerinin bir değişken seviyesindeki deneylere ait sonuçların aritmetik ortalamasına göre hesaplanarak belirlenmiş genel etkilerdir. Bu sonuçlar, değişken seviyelerin sadece proses performansını artırıcı ya da azaltıcı etkilerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu sonuçların doğruluğu veya daha kesin sonuçların elde edilmesi, ANOVA yöntemi ile belirlenen F değerleri üzerinden yapılmaktadır. Aritmetik ortalamalara göre hesap edilen etkilerden farklı olarak sadece C9157 türü TAK için membranda daha çok kirlenmenin meydana geldiği belirlenmiştir. C9157-89440 ve 89440-C5510 türü TAK'lar için ANOVA analizi UKİ parametresi F değerleri sırasıyla 0.82 ve 594.81 olarak hesaplanmıştır. Söz konusu değerler, C9157 türü

TAK'la membranda oluşan kirlenmenin, Şekil 3'ten farklı ve daha doğru olarak daha büyük değerlerde (89440 türü TAK için belirlenmiş kirlenme değerine yakın fakat biraz daha düşük seviyede) olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre, gerçekte C9157 türü TAK ile membran üzerinde, daha küçük parçacıklardan oluşan ve daha düşük poroziteli bir kek tabakası oluşmaktadır.

Tür değişkenlerinin etkileri– Tablo 4'teki verilerden hareketle ANOVA istatistiksel analiz yöntemi kullanılarak, tür değişkenlerinin membran kirlenmesi ve kararlı hal akısı üzerine etkileri birbirleriyle kıyaslamalı olarak belirlenmiştir. Sonuçlar UKİ, α , ω ve J^* parametreleri için topluca Şekil 4'te gösterilmiştir. Şekil 4'e göre, membran kirlenmesi ve kararlı hal akısı bazında tür değişkenleri rölatif etki sıralamaları aşağıdaki gibidir:

[UKİ ve α]:

$$M_T(X1) \cong A_T(X2) \cong YAM_T(X4) > M_{GB}(X3) \quad (4)$$

[ω]:

$$YAM_T(X4) > A_T(X2) > M_T(X1) > M_{GB}(X3) \quad (5)$$

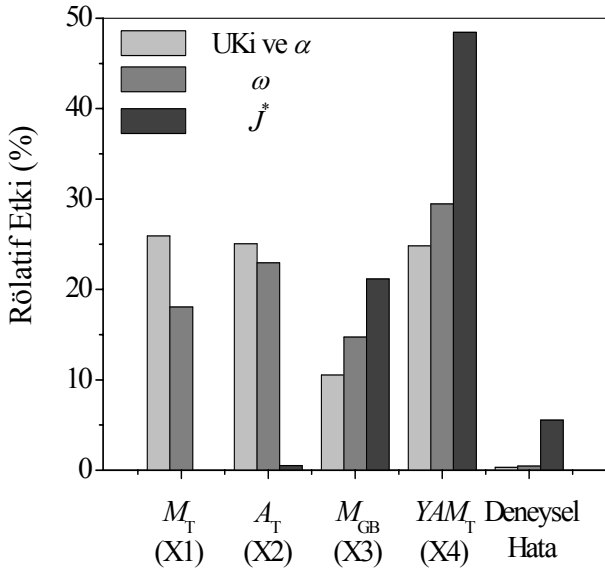
[J^*]:

$$YAM_T(X4) > M_{GB}(X3) \gg A_T(X2) \quad (6)$$

($M_T(X1) = 0$)

Denklem (4), (5) ve (6), tür değişkenlerinin membran kirlenmesi üzerine etkilerini birbirleriyle kıyaslamalı olarak sunmaktadır. Membran kirlenmesi ve oluşan kek direnci açısından M_T , A_T ve YAM_T , kirlenmede başlıca etkili parametreler olup; birbirlerine çok yakın etki seviyeleri göstermektedir. Membran türünün önemi, YAM ve TAK arasındaki fiziko-kimyasal etkileşimlerden ileri gelmekte, her bir cins membranın her bir çeşit TAK ve YAM'ye olan seçiciliği, yüzey yüklerine bağlı etkileşimler ve adsorbsiyon süreç ve mekanizmaları birbirinden farklı olarak gerçekleşmektedir. TAK türü, oluşan ikincil kek tabakasının kalınlığı veya kütlesi itibarıyla önem kazanmaktadır. YAM'nin TAK'la adsorbsiyona dayalı etkileşimi kek tabakasının özelliklerini (parçacık çapı ve porozitesi) etkilemekte, membranla olan adsorbsiyona dayalı

etkileşimi ise TAK'un parçacık büyüklüğünün gözenek boyutundan daha büyük olması dolayısıyla membran gözenek boyutunun da membran kirlenmesi açısından etkili bir parametre olmasına sebep olmaktadır. Elde edilen bu sonuçlardan, membran içerisinde tutunan nikel bağlamış ya da bağlamamış YAM'lerin de, membranın iç kısımlarının kirlenmesine sebep olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4. Tür değişkenlerinin membran kirlenmesi ve kararlı hal akısı üzerine rölatif etkileri

Membranda tutunan katı kütlesi, özellikle, YAM ve TAK türlerinden etkilenmektedir. Bu durum, kek tabakasındaki parçacık sayısı ve YAM miktarının, söz konusu türlere bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Şekil 3'e göre proseste KMK seviyesi baz alındığında, kütlece daha düşük miktarda olan YAM türü kullanıldığında (HDSA türü YAM), membranda tutunan katı kütlesi önemli düzeyde artış göstermektedir. Bu durum, kek tabakasında sadece parçacık boyutu ve porozitesi ile ilgili bir değişimin değil, aynı zamanda besleme çözeltisinde daha az miktardaki YAM mevcudiyetine bağlı olarak daha çok TAK'un membran üzerinde tutunması olarak yorumlanabilmektedir. Bir başka deyişle, proseste YAM miktarının kütlece artması, kısmen membran içerisinde olmak üzere membran üzerindeki kek tabakasında tutunan YAM monomer ve agregaları dolayısıyla, keke katılan TAK miktarını azaltmaktadır. Tutunan katı

kütlesi bakımından en az etkili parametreler, membran türü ve gözenek boyutudur. Membran türünün kararlı hal akısı üzerine herhangi bir etkisinin olmaması da, bu sonucu desteklemektedir.

Yürütülen bu çalışma koşullarında, proseste akı azalması üzerine etkili parametreler sırasıyla YAM türü ve membran gözenek boyutu olarak belirlenmiştir. YAM konsantrasyonu, tasarım deneyleri ışığında YAM türleri için KMK değeri baz alınarak çalışıldığından; membranda tutunan YAM miktarının kütlece değişmesi, proseste akı azalmalarının YAM türlerine bağlı olarak farklı düzeylerde olmasına sebep olmaktadır. Keke katılan YAM miktarının azalması kekteki TAK kütlesini artırdığından, bu durumda proseste daha düşük akı azalmaları meydana gelmektedir. Bu da gerçekleştirilen ANOVA analizleri neticesinde, akı azalmasındaki en etkili mekanizma olarak belirlenmiştir. Membran gözenek boyutu akı azalması üzerine ikinci etkili parametre olarak belirlenmiştir. YAM türündeki mekanizma aynı şekliyle membran gözenek boyutu için de söz konusu olmaktadır. Şekil 3'e göre, küçük gözenekli membranda tutunan kütle içerisindeki TAK miktarının daha çok olması dolayısıyla, kararlı hal akısındaki azalma daha düşük seviyelerde olmaktadır. Membran türünün kararlı hal akısı üzerine herhangi bir etkisi tespit edilmemiş olmakla birlikte, TAK türünün YAM ve membran gözenek boyutu tür değişkenlerine kıyasla çok az etkisinin mevcut olduğu belirlenmiştir.

Sonuçlar

YAM destekli TAK/ÇAMF hibrit prosesi kullanılarak sudan nikel gideriminde, membran türü ve gözenek boyutu, TAK ve YAM türleri olmak üzere 4 tür değişkeninin membranda oluşan kirlenme ve akı azalması üzerine etkilerinden hareketle, proseste akı azalması ile ilgili aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Seçicilik ve yarışmalı adsorbsiyona bağlı olarak membran üzerinde dinamik bir kek tabakası oluşmaktadır. Bu tabakanın parçacık çapı ve porozitesine, keke katılan YAM ve TAK miktarlarına ve membran gözenek

boyutuna bağlı olarak farklı akı azalma davranışları ortaya çıkmaktadır.

- Membran kirlenmesi açısından membran, TAK ve YAM türleri önemli tür değişkenleri olmakta, membran gözenek boyutunun kirlenme üzerine etkisi bu üç tür değişkenine kıyasla çok daha düşük seviyelerde kalmaktadır.
- Akı azalması üzerine etkili parametreler sırasıyla YAM türü ve membran gözenek boyutudur. TAK türünün kararlı hal akısı üzerine etkisi çok az olup, membran türünün herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.
- Akı azalmasında etkili mekanizma, membranın iç kısımlarında tutunan ve kek tabakasına katılan YAM miktarı ile ilişkilidir. Keke katılan YAM miktarı ile TAK miktarı arasında ters orantılı bir ilişki bulunmaktadır. Besleme çözeltilisinde azalan YAM miktarına bağlı olarak kek tabakasına katılan TAK miktarı artmakta, bu da, prosesle daha yüksek akı elde edilmesine imkân sağlamaktadır.
- YAM türü, membrandaki kirlenme ve akı azalması üzerine en etkili parametredir. Diğer tür değişkenlerinin etkileri, adsorban türü, membran gözenek boyutu ve membran türü sırasında birbirlerine yakın seviyelerde belirlenmiştir.

Semboller

α	: Spesifik kek direnci (m/kg)
A_m	: Etkili membran alanı (m^2)
A_T	: Adsorban türü
C_b	: Beslemedeki katı konsantrasyonu (g/l)
C_{Ni}	: Nikel konsantrasyonu (mg/l)
C_{TAK}	: Toz aktif karbon konsantrasyonu (g/l)
C_{YAM}	: Yüzey aktif madde konsantrasyonu (mM)
d_p	: Kek tabakasında tutunan parçacıkların ortalama çapı (μm)
ΔP	: Membran ve kek üzerindeki ortalama geçiş basıncı (kPa)
F	: F istatistik
J	: Süzüntü akısı ($m^3/m^2 \cdot s$)
$J(t)$: Kararsız hal süzüntü akısı ($m^3/m^2 \cdot s$)
J^*	: Kararlı hal süzüntü akısı ($m^3/m^2 \cdot s$)
KMK	: Kritik misel konsantrasyonu (mM)
M_{GB}	: Membran gözenek boyutu (μm)
M_T	: Membran türü
μ	: Süzüntü viskozitesi (Pa·sn)

n	: Kek tabakasının porozitesi (%)
ω	: Birim membran alanında tutunan kuru katı kütlesi (kg/m^2)
pH	: Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması (-)
R_m	: Membran direnci (1/m)
t	: Filtrasyon süresi (sn)
t'	: Geri devir süresi (dk)
T	: Sıcaklık ($^{\circ}C$)
UKI	: Uyarlanmış kirlenme indeksi (sn/m^2)
v	: Çapraz akış hızı (m/sn)
V	: Etkili membran alanından geçen süzüntü hacmi (m^3/m^2)
V_S	: Süzüntü hacmi (m^3)
X	: Değişken
YAM_T	: Yüzey aktif madde türü
$-1, 0, +1$: Deneysel tasarımıdaki değişkenlerin sırasıyla düşük, orta ve yüksek seviyeleri

Kaynaklar

- Akmil, C., (1999). Yüzey aktif madde dispersiyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu ile desteklenmiş çapraz akış mikrofiltrasyonu, *Doktora tezi*, Atatürk Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi, Erzurum.
- Aydiner, C., Demir, I. ve Yildiz, E., (2005). Modeling of flux decline in crossflow microfiltration using neural networks: the case of phosphate removal, *Journal of Membrane Science*, **248**, 53–62.
- Aydiner, C., (2006). Hibrit mikrofiltrasyon teknolojisi ile sulu ortamdan nikel giderimi, *Doktora tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi, İstanbul.
- Basar, C.A., Aydiner, C., Kara, S. ve Keskinler, B., (2006). Removal of CrO_4 anions from waters using surfactant enhanced hybrid PAC/MF process, *Separation and Purification Technology*, **48**, 270–280.
- Cheryan, M., (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, Technomic Publishing Co., Inc., Technomic Publishing, Pennsylvania-USA.
- Cserhati, T., Forgacs, E. ve Oros, G., (2002). Biological activity and environmental impact of anionic surfactants, *Environment International*, **28**, 337–348.
- Esumi, K., Yoshida, K., Torigoe, K. ve Koide, Y., (1999). Sorption of 2-naphthol and copper ions by cationic surfactant-adsorbed laponite, *Colloid and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **160**, 247–250.
- Gonzalez-Garcia, C.M., Gonzalez-Martin, M.L., Gallardo-Moreno, A.M., Gomez-Serrano, V., La-

- bajos-Broncano, L. ve Bruque, J.M., (2002). Removal of an ionic surfactant from wastewater by carbon blacks adsorption, *Separation Science and Technology*, **37**, 12, 2823–2837.
- Lazaridis, N.K., Blöcher, C., Dorda, J. ve Matis, K.A., (2004). A hybrid MF process based on flotation, *Journal of Membrane Science*, **228**, 83–88.
- Mavrov, V., Erwe, T. ve Chmiel, H., (2004). Selective separation of heavy metals from industrial wastewater streams by means of heavy metal bonding agents, *Water, Air and Soil Pollution*, **4**, 147–155.
- Mokrushina, L., Churyusova, T., Savchuk, K., Morozova, Y. ve Smirnova, N., (2002). Critical micelle concentration and phase behavior of aqueous mixtures of dodecylsulfates and sodium ethoxydodecylsulfate, *Fluid Phase Equilibria*, **194–197**, 1077–1087.
- Mulder, M., (1991). *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers. Netherlands.
- Qin, J.J., Oo, M.H., Wai, M.N., Ang, C.M., Wong, F.S. ve Lee, H., (2003). A dual membrane UF/RO process for reclamation of spent rinses from a nickel-plating operation—a case study, *Water Research*, **37**, 3269–3278.
- Ross, P.J., (1996). *Taguchi techniques for quality engineering*, McGraw-Hill. New York.
- Saarland University-Department of Process Technology, (2004). State of the art in the removal of toxic metals and the Metassep Project: selective separation of toxic metals from specific industrial wastewater streams for water and metals reuse – overview, The Project Report for 5th Framework Programme of The European Commission, Saarbrücken, Germany.
- Sigma, (2005). Product informations for C5510 (Activated charcoal), 89440 (Acid washed activated charcoal) and C9157 (Activated charcoal cell culture tested), Saint Louis, Missouri, USA, <http://sigma-aldrich.com>.
- Stalikas, C.D., (2002). Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, **21**, 5, 343–355.
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V. ve Iori, G., (2002). An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater, *Journal of Membrane Science*, **209**, 519–531.
- Watanabe, Y., Kimura, K. ve Suzuki, T., (1999). Membrane application to water purification process in Japan—development of hybrid membrane system, International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management, 28–37, Tokyo, Japan.
- Yoon, J., Yoon, Y., Amy, G., Cho, J., Foss, D. ve Kim, T.H., (2003). Use of surfactant modified ultrafiltration for perchlorate removal, *Water Research*, **37**, 9, 2001–2012.
- Yurlova, L. Kryvoruchko, A. ve Kornilovich, B., (2002). Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, *Desalination*, **144**, 1–3, 255–260.
- Zhou, H. ve Smith, D.W., (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment, *Journal of Environmental Engineering and Science*, **1**, 247–264.