



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**NANOFİLTRASYON İLE PROSES SULARINDAN
ORGANİK MADDELERİN GERİ KAZANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

**Çevre Yük.Müh. Yasemin KAYA
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Prof.Dr. Semiha ARAYICI**

Kasım, 2007

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**NANOFİLTRASYON İLE PROSES SULARINDAN
ORGANİK MADDELERİN GERİ KAZANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

**Çevre Yük.Müh. Yasemin KAYA
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Prof.Dr. Semiha ARAYICI**

Kasım, 2007

İSTANBUL

Bu çalışma 01/11/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Semiha ARAYICI (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Esmâ TÜTEM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Nilgün BALKAYA
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Bülent KESKİNLER
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Orhan İNCE
İstanbul Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-459/25062004 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca ve tez çalışmam sırasında gösterdiği her türlü ilgi, destek ve yardımlarından dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Hulusi BARLAS'a en içten dileklerle teşekkür ederim. Prof. Dr. Hulusi BARLAS'ın emekli olması ile tez danışmanlığımı kabul ettiği ve çalışmama her aşamada değerli görüşleriyle katkıda bulunduğu için sevgili hocam Prof. Dr. Semiha ARAYICI'ya ilgi ve desteğinden dolayı çok teşekkür ederim. Membran teknolojileri konusundaki değerli bilgi ve önerileriyle tez çalışmama önemli katkıları olan sevgili hocam Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e ilgi ve desteği için çok teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca her zaman yanımda olan, yardım ve dostluklarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. İlda VERGİLİ ve Araş. Gör. Z.Beril ÖZCELEP'e çok teşekkür ederim. Karşılaştığım teknik sorunlarda büyük yardımlarını aldığım Bilgisayar Mühendisliği Bölümü'nden Araş. Gör. Selçuk SEVGİN'e ve Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü'nden Araş. Gör. Yasin ÖZCELEP'e teşekkür ederim.

Çalışmama yön vermeleri açısından çok fazla desteğini aldığım Evyap Yağ, Sabun ve Gliserin Sanayi A.Ş.'ye teşekkür ederim. Tez çalışmama yapmış olduğu yorumlar ile katkıda bulunan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Araş. Gör. Dr. Coşkun AYDINER'e çok teşekkür ederim. AFM ölçümlerini yapma fırsatı bulduğum Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne ve ölçümleri büyük bir titizlikle yapan Adem ŞEN'e çok teşekkür ederim.

Membran cihazı ile karşılaştığım sorunları çözmemde yardımcı olan Say Su Arıtma San. ve Tic. Ltd. Şti. çalışanlarına ve özellikle de yöneticisi Kimya Yüksek Mühendisi Faruk DEMİRAY'a çok teşekkür ederim. Ayrıca Hydac San. ve Tic. Ltd. Şti. ve fakültemiz atölye çalışanlarına da teşekkürü borç bilirim.

Yüzey aktif maddeler konusundaki değerli fikirlerini paylaşma fırsatı bulduğum Prof. Dr. Melda TUNÇAY'a çok teşekkür ederim. Gösterdikleri ilgi ve destek için Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki değerli hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle bana güç veren, ilgi ve sabırlarını benden esirgemeyen canım annem ve ağabeylerime ve çalışmam sırasında manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim sevgili eşim Ender KAYA'ya çok teşekkür ederim.

Kasım, 2007

Yasemin KAYA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	İ
İÇİNDEKİLER	İİ
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	XII
SEMBOL LİSTESİ	XV
KISALTMALAR LİSTESİ	XVII
ÖZET	XVIII
SUMMARY	XIX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	5
2.1. ATIKSU ARITIMINDA MEMBRAN TEKNOLOJİLERİNİN ÖNEMİ	5
2.2. MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ.....	7
2.2.1. Tarihçe	7
2.2.2. Membran Filtrasyonu ve Mekanizması	9
2.2.3. Membran Performansı	10
2.2.4. Membran Performansını Etkileyen Faktörler	12
2.2.4.1. Basınç.....	12
2.2.4.2. Konsantrasyon	12
2.2.4.3. Sıcaklık	12
2.2.4.4. Yatay Hız.....	12
2.2.5. Membran Karakteristikleri.....	12
2.2.6. Membranların Yapısı	14
2.2.6.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma.....	14
2.2.6.2. Morfolojilerine Göre Sınıflandırma.....	15
2.2.6.3. Geometrilerine Göre Sınıflandırma.....	16
2.2.6.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma.....	16
2.2.7. Membran Teknolojileri/Basınç Sürücülü Membranlar	19
2.2.8. Mikrofiltrasyon (MF)	20

2.2.9. Ultrafiltrasyon (UF)	22
2.2.10. Nanofiltrasyon (NF)	23
2.2.11. Ters Ozmoz (Reverse Osmosis) (RO).....	28
2.2.12. Membran Filtrasyon Teknikleri	31
2.2.13. Membranlarda Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme.....	33
2.2.13.1. Konsantrasyon Polarizasyonu	33
2.2.13.2. Kirlenme.....	36
2.2.13.3. Membran Temizlenmesi	38
2.3. YÜZEY AKTİF MADDELER.....	39
2.3.1. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri	39
2.3.2. Kritik Misel Konsantrasyonu (Kmk) Ve Misel Boyutunu Etkileyen Faktörler	42
2.3.2.1. Hidrokarbon Zincirinin Uzunluğu ve Yapısı.....	42
2.3.2.2. Polar Baş Grubun Yapısı	42
2.3.2.3. Katkı Maddelerinin Etkisi	42
2.3.2.4. Sıcaklığın Etkisi	43
2.3.3. Yüzey Aktif Madde Misellerinin Yapısı.....	43
2.3.4. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	44
2.3.4.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler.	44
2.3.4.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	46
2.3.4.3. Nonyonik Yüzey Aktif Maddeler... ..	48
2.3.4.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler.....	48
2.4. YÜZEY AKTİF MADDELERİN İNSAN VE ÇEVRE ÜZERİNE ETKİLERİ	49
2.5. YÜZEY AKTİF MADDELERİN GİDERİM YÖNTEMLERİ	52
2.5.1. Yüzey Aktif Madde İçeren Atıksuların Arıtımında Membran Teknolojisi.....	54
3. MALZEME VE YÖNTEM	64
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MADDELER	65
3.1.1. Yüzey Aktif Maddeler	65
3.1.2. Boyarmadde.....	66
3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN MEMBRANLAR.....	67
3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR	68
3.4. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR.....	69

3.5. ANALİZ YÖNTEMLERİ	69
3.5.1. pH	69
3.5.2. İletkenlik.....	69
3.5.3. Anyonik Yüzey Aktif Madde Tayini	69
3.5.4. Nonyonik Yüzey Aktif Madde Tayini	70
3.5.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	70
3.5.6. Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK ₂₅₄)	70
3.5.7. Renklilik Sayısı (RES) Ölçümü	70
3.5.7.1. Ölçümün Gerçekleştirilmesi.....	71
3.5.7.2. Değerlendirme.	71
3.5.8. Klorür Tayini	72
3.5.9. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Ölçümleri	72
3.5.10. Temas Açısı Ölçümleri	72
3.6. ÇALIŞMA DÜZENİ	73
3.7. AKI, HACİM AZALMA FAKTÖRÜ (VRF) VE GİDERİM VERİMİNİN HESAPLANMASI	76
4. BULGULAR	78
4.1. CIP ATIKSUYU KARAKTERİZASYONU ÇALIŞMALARI	78
4.1.1. CIP Atıksuyunda Anyonik Yüzey Aktif Maddelerin Belirlenmesi ...	78
4.1.2. CIP Atıksuyunda Nonyonik Yüzey Aktif Maddelerin Belirlenmesi.....	79
4.1.3. CIP Atıksuyunda Boyarmaddenin Belirlenmesi.....	80
4.1.4. CIP Atıksuyunda NaCl'nin Belirlenmesi.....	81
4.2. SAF SU İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	81
4.3. MEMBRAN SEÇİMİ ÇALIŞMALARI	84
4.3.1. 500 mg/L LABS, 200 mg/L SLES ve 50 mg/L NPE İle Yapılan Çalışmalar	86
4.3.2. Karışım Çözeltisi İle Yapılan Çalışmalar	93
4.3.3. Membranlarda Temas Açısı ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Analizleri.....	101
4.4. MODEL CIP ATIKSUYU İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	104
4.4.1. CIP 10 Atıksuyu İçin Uygun pH'nın Belirlenmesi.....	105
4.4.2. CIP 10 Atıksuyu İçin Uygun Sıcaklığın Belirlenmesi	127
4.4.3. Farklı Basınç Değerlerinde CIP 10 Atıksuyu İle Yapılan Deneyler..	137

4.4.4. LABS, SLES ve NPE'nin Farklı Kombinasyonları İle Yapılan Deneyler.....	147
4.4.5. CIP 5 ve CIP 20 Atıksuları İle Yapılan Deneyler.....	150
4.4.6. CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 Model Atıksularının Süzüntü Kalitesini İyileştirme Çalışmaları.....	165
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	176
KAYNAKLAR	187
ÖZGEÇMİŞ	198

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1:	Membran akımlarının şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.2:	Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri.....	14
Şekil 2.3:	Membran malzeme kesitlerinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.4:	Organik membranların kimyasal yapıları.....	18
Şekil 2.5:	Mikrofiltrasyon membranlarında por büyüklüğü dağılımı.....	21
Şekil 2.6:	Ozmoz prensibi.....	28
Şekil 2.7:	Ters ozmoz prosesini sınırlayan faktörler.....	29
Şekil 2.8:	Klasik ve çapraz akış filtrasyonunda akı azalması ve kek kalınlığının zamanla değişimi (a) Klasik filtrasyon (b) Çapraz akış filtrasyonu.....	31
Şekil 2.9:	Membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara etki eden kuvvetler.....	32
Şekil 2.10:	Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri.....	34
Şekil 2.11:	Membran yüzeyinde konsantrasyon profili.....	34
Şekil 2.12:	Akı azalmasının şematik gösterimi.....	37
Şekil 2.13:	Monomer ve misel türlerinin konsantrasyon değişimi.....	41
Şekil 2.14:	Yüzey aktif madde monomer ve misellerinin şematik gösterilmesi.....	43
Şekil 2.15:	Lineer alkil benzen sülfonatın (LAS) çevrede yayılımı	50
Şekil 2.16:	Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranlarında yüzey aktif madde monomer ve misellerinin tutulması.....	55
Şekil 2.17:	Nonyonik yüzey aktif maddelerin nanofiltrasyonunda akıyı etkileyen faktörler.....	57
Şekil 2.18:	Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin pH'ya bağlı olarak membran yüzeyinde adsorpsiyonu.....	59
Şekil 3.1:	Membran sistemi.....	74
Şekil 3.2:	Membran sisteminin şematik çizimi.....	75
Şekil 4.1:	LABS, SLES ve LABS+SLES için konsantrasyon-0.0004 M Hyamine sarfiyatı ilişkisi.....	79
Şekil 4.2:	LABS için konsantrasyon-SAK ₂₅₄ ilişkisi.....	79
Şekil 4.3:	NPE için konsantrasyon-0,0005 M Sodyum tetrakis (4-florofenol) borat sarfiyatı ilişkisi.....	80
Şekil 4.4:	Boyarmadde için konsantrasyon-RES ₄₃₆ ilişkisi.....	80
Şekil 4.5:	FM NP010 membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi.....	82
Şekil 4.6:	FM NP010 membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi.....	82
Şekil 4.7:	XN 45 membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi.....	83

Şekil 4.8:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından 500 mg/L LABS çözeltisi geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	86
Şekil 4.9:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından 200 mg/L SLES çözeltisi geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi...	86
Şekil 4.10:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından 50 mg/L NPE çözeltisi geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi...	87
Şekil 4.11	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında LABS'ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	88
Şekil 4.12:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	88
Şekil 4.13:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında NPE'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	89
Şekil 4.14:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında LABS'ın zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	90
Şekil 4.15:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında SLES'in zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	90
Şekil 4.16:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında NPE'nin zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	91
Şekil 4.17:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından Karışım çözeltisi geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	94
Şekil 4.18:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisi için Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki.....	94
Şekil 4.19:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde LABS'ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	96
Şekil 4.20:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	96
Şekil 4.21:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde NPE'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	97
Şekil 4.22:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde LABS'ın zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	98
Şekil 4.23:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde SLES'in zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	99
Şekil 4.24:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde NPE'nin zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	99
Şekil 4.25:	Temiz ve Karışım çözeltisi geçirilmiş kirli membranlarda AFM görüntüleri (a) FM NP010 (b) FM NP030 (c) XN 45.....	102
Şekil 4.26:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından LABS içeren çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	105
Şekil 4.27:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından SLES içeren çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	106
Şekil 4.28:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından NPE içeren çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	106
Şekil 4.29:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından TARTRAZİN içeren çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi....	107

Şekil 4.30:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından NaCl içeren çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	107
Şekil 4.31:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında LABS'ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	109
Şekil 4.32:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	110
Şekil 4.33:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	111
Şekil 4.34:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	111
Şekil 4.35:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında LABS'ın zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	112
Şekil 4.36:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında SLES'in zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	113
Şekil 4.37:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında TARTRAZİN'in zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	113
Şekil 4.38:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında NaCl'nin zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	114
Şekil 4.39:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından CIP 10 atıksuyu geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	116
Şekil 4.40:	Farklı pH değerlerinde CIP 10 atıksuyu için FM NP010 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki.....	116
Şekil 4.41:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	119
Şekil 4.42:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	119
Şekil 4.43:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	120
Şekil 4.44:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	121
Şekil 4.45:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	122
Şekil 4.46:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	122
Şekil 4.47:	Farklı pH değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranında AFM görüntüleri (a) pH:3 (b) pH:5 (c) pH:7 (d) pH:10.....	124
Şekil 4.48:	FM NP010 Membranında pH 3, 5, 7 ve 10'da CIP 10 atıksuyunda toplam akı kaybı, R_{rms} ve temas açısı değerleri.....	125
Şekil 4.49:	FM NP010 Membranında pH 3, 5, 7 ve 10'da CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES ve NPE'nin deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri.....	126

Şekil 4.50:	FM NP010 Membranında pH 3, 5, 7 ve 10'da CIP 10 atıksuyunda NaCl ve TARTRAZİN'in deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri.....	126
Şekil 4.51:	Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranından CIP 10 atıksuyu geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	128
Şekil 4.52:	Farklı sıcaklık değerlerinde CIP 10 atıksuyu için FM NP010 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki.....	128
Şekil 4.53:	Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	131
Şekil 4.54:	Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	132
Şekil 4.55:	Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	132
Şekil 4.56:	FM NP010 membranında 40°C'de 617 mg/L NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	133
Şekil 4.57:	Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	134
Şekil 4.58:	Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	135
Şekil 4.59:	Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı giderim verimi değişimi.....	135
Şekil 4.60:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından CIP 10 atıksuyu geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	138
Şekil 4.61:	Farklı basınç değerlerinde CIP 10 atıksuyu için FM NP010 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki.....	138
Şekil 4.62:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	141
Şekil 4.63:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	142
Şekil 4.64:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	143
Şekil 4.65:	FM NP010 membranında 8, 12, 16 ve 20 barda CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES ve NPE'nin deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri.....	144
Şekil 4.66:	FM NP010 membranında 8, 12, 16 ve 20 barda CIP 10 atıksuyunda NaCl ve TARTRAZİN'in deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri.....	144
Şekil 4.67:	12 ve 20 barda CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 20 bar.....	146

Şekil 4.68:	LABS+NPE, SLES+NPE ve LABS+SLES+NPE çözeltilerinin FM NP010 membranından geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	148
Şekil 4.69:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından CIP 5 atıksuyu geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	151
Şekil 4.70:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından CIP 20 atıksuyu geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi.....	151
Şekil 4.71:	Farklı basınç değerlerinde CIP 5 atıksuyu için FM NP010 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki.....	152
Şekil 4.72:	Farklı basınç değerlerinde CIP 20 atıksuyu için FM NP010 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki.....	152
Şekil 4.73:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	155
Şekil 4.74:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 20 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	155
Şekil 4.75:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	156
Şekil 4.76:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 20 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	156
Şekil 4.77:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	158
Şekil 4.78:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 20 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	158
Şekil 4.79:	FM NP010 membranında 1234 mg/L NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi.....	159
Şekil 4.80:	FM NP010 membranında 8, 12, 16 ve 20 barda CIP 5 ve CIP 20 atıksularında LABS+SLES ve NPE'nin deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri.....	160
Şekil 4.81:	FM NP010 membranında 8, 12, 16 ve 20 barda CIP 5 ve CIP 20 atıksularında NaCl ve TARTRAZİN'in deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri.....	161
Şekil 4.82:	(1) 12 ve 20 barda CIP 5 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 20 bar (2) 12 ve 20 barda CIP 20 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 20 bar.....	163
Şekil 4.83:	CIP 5 kompozit süzüntüsü için FM NP030 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki.....	166
Şekil 4.84:	CIP 10 kompozit süzüntüsü için FM NP030 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki.....	166
Şekil 4.85:	CIP 20 kompozit süzüntüsü için FM NP030 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki.....	167

Şekil 4.86:	12 ve 40 barda CIP 5 kompozit süzütüsü geçirilmiş FM NP030 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 40 bar.....	171
Şekil 4.87:	12 ve 40 barda CIP 10 kompozit süzütüsü geçirilmiş FM NP030 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 40 bar.....	172
Şekil 4.88:	12 ve 40 barda CIP 20 kompozit süzütüsü geçirilmiş FM NP030 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 40 bar.....	172
Şekil 4.89:	FM NP010 ve FM NP030 membranlarında LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl'nin konsantre ve süzütü konsantrasyonu değerleri (a) CIP 5 (b) CIP 10 (c) CIP 20.....	174

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1:	Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri.....	16
Tablo 2.2:	Membran proseslerinin kullandıkları sürücü kuvvete göre sınıflandırılması.....	19
Tablo 2.3:	Basınç sürücülü membran proseslerinin özellikleri.....	20
Tablo 2.4:	Nanofiltrasyon prosesi ön arıtım alternatifleri ve ihtiyaç duyulduğu durumlar.....	26
Tablo 2.5:	Nanofiltrasyon membranlarının karakterizasyon metodları.....	27
Tablo 2.6:	Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması.....	44
Tablo 2.7:	Katyonik yüzey aktif maddelerin kullanım alanları.....	47
Tablo 3.1:	Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddelerin özellikleri.....	66
Tablo 3.2:	Çalışmada kullanılan boyarmaddenin özellikleri.....	66
Tablo 3.3:	Nanofiltrasyon membranı FM NP010'un teknik özellikleri.....	67
Tablo 3.4:	Nanofiltrasyon membranı FM NP030'un teknik özellikleri.....	67
Tablo 3.5:	Nanofiltrasyon membranı XN 45'in teknik özellikleri.....	68
Tablo 3.6:	Akı azalmasının değerlendirilmesi.....	77
Tablo 4.1:	Sıvı bulaşık deterjanının ve CIP atıksuyunun karşılaştırılması.....	81
Tablo 4.2:	Membranların saf su akıları (J_{0t}).....	83
Tablo 4.3:	Membranların saf su için geçirimsizlik katsayıları (L_{p0}).....	83
Tablo 4.4:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında 500 mg/L LABS, 200 mg/L SLES ve 50 mg/L NPE çözeltileri için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri.....	87
Tablo 4.5:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında 500 mg/L LABS, 200 mg/L SLES ve 50 mg/L NPE çözeltileri için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi.....	92
Tablo 4.6:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisi için Hacim Azalma Faktörleri (VRF).....	95
Tablo 4.7:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisi için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri.....	95
Tablo 4.8:	FM NP010, FM NP030 ve XN 45 Membranlarında Karışım Çözeltisi için Kompozit Süzüntü Kalitesinin Değerlendirilmesi.....	100
Tablo 4.9:	Temiz ve kirli membranların temas açıları.....	101
Tablo 4.10:	Temiz ve Karışım çözeltisi geçirilmiş FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarının AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri.....	103
Tablo 4.11:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri.....	108
Tablo 4.12:	Farklı pH değerlerinde LABS, SLES, NPE, TARTAZİN ve NaCl çözeltisi geçirilmiş FM NP010 membranının temas açıları.....	109

Tablo 4.13:	Farklı pH değerlerinde FM NP0105 membranında CIP 10 atıksuyunda bulunan LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl'nin tekli çözeltileri için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi.....	115
Tablo 4.14:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için Hacim Azalma Faktörleri (VRF).....	117
Tablo 4.15:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri.....	117
Tablo 4.16:	Farklı pH değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranının temas açıları.....	118
Tablo 4.17:	Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi.....	123
Tablo 4.18:	Farklı pH değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranının AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri.....	125
Tablo 4.19:	Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için Hacim Azalma Faktörleri (VRF).....	129
Tablo 4.20:	Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri.....	129
Tablo 4.21:	Farklı sıcaklık değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranının temas açıları.....	130
Tablo 4.22:	Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi.....	136
Tablo 4.23:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için Hacim Azalma Faktörleri (VRF).....	139
Tablo 4.24:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri.....	139
Tablo 4.25:	Farklı basınç değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranının temas açıları.....	140
Tablo 4.26:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi.....	145
Tablo 4.27:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından geçirilen CIP 10 atıksuyu için LABS+SLES, NPE, TARTRAZİN, NaCl ve KOİ'nin giderim verimleri.....	145
Tablo 4.28:	12 ve 20 barda CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranının AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri	146
Tablo 4.29:	FM NP010 membranında LABS+NPE, SLES+NPE ve LABS+SLES+NPE çözeltileri için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri.....	148
Tablo 4.30:	LABS, SLES ve NPE'nin tekli ve farklı kombinasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin iletkenlik değerleri.....	149
Tablo 4.31:	FM NP010 membranında LABS+NPE, SLES+NPE ve LABS+SLES+NPE çözeltileri için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi.....	149
Tablo 4.32:	CIP 5 ve CIP 20 model atıksularının içeriği.....	150
Tablo 4.33:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 ve CIP 20 atıksuları için Hacim Azalma Faktörleri (VRF).....	153

Tablo 4.34:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 ve CIP 20 atıksuları için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri.....	153
Tablo 4.35:	Farklı basınç değerlerinde CIP 5 ve CIP 20 atıksuları geçirilmiş FM NP010 membranının temas açıları.....	154
Tablo 4.36:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 atıksuyu için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi.....	161
Tablo 4.37:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 20 atıksuyu için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi.....	162
Tablo 4.38:	Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından geçirilen CIP 5 ve CIP 20 atıksuları için LABS+SLES, NPE, TARTRAZİN, NaCl ve KOİ'nin giderim verimleri.....	162
Tablo 4.39:	12 ve 20 barda CIP 5 ve CIP 20 atıksuları geçirilmiş FM NP010 membranının AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri.....	164
Tablo 4.40:	Farklı basınç değerlerinde FM NP030 membranında CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzüntüleri için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri.....	168
Tablo 4.41:	Farklı basınç değerlerinde CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzüntüleri geçirilmiş FM NP030 membranının temas açıları.....	169
Tablo 4.42:	Farklı basınç değerlerinde FM NP030 membranında CIP 5 kompozit süzüntüsünden elde edilen kompozit süzüntülerin kalitesinin değerlendirilmesi.....	169
Tablo 4.43:	Farklı basınç değerlerinde FM NP030 membranında CIP 10 kompozit süzüntüsünden elde edilen kompozit süzüntülerin kalitesinin değerlendirilmesi.....	170
Tablo 4.44:	Farklı basınç değerlerinde FM NP030 membranında CIP 20 kompozit süzüntüsünden elde edilen kompozit süzüntülerin kalitesinin değerlendirilmesi.....	170
Tablo 4.45:	12 ve 40 barda CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzüntüleri geçirilmiş FM NP010 membranının AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri	173
Tablo 4.46:	FM NP010 ve FM NP030 membranlarında LABS+SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl'nin toplam giderim verimleri.....	175

SEMBOL LİSTESİ

A	:Absorbans
A₂₅₄	:254 nm dalga boyunda su numunesinin absorbansı
B	:Çözünmüş madde geçirimsizlik katsayısı
C_{A,S}	:Süzüntü akımındaki anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu
C_{A,B}	:Besleme akımındaki anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu
C_{B,S}	:Süzüntü akımındaki boyar madde konsantrasyonu
C_{B,B}	:Besleme akımındaki boyar yüzey aktif madde konsantrasyonu
C_{NaCl,S}	:Süzüntü akımındaki sodyum klorür konsantrasyonu
C_{NaCl,B}	:Besleme akımındaki sodyum klorür konsantrasyonu
C_{N,S}	:Süzüntü akımındaki nonyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu
C_{N,B}	:Besleme akımındaki nonyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu
C_b	:Besleme suyu konsantrasyonu
C_m	:Membran yüzeyindeki konsantrasyon
C_m/C_b	:Konsantrasyon polarizasyon modülü
C_p	:Süzüntü konsantrasyonu
C_s	:Süzüntü akımı konsantrasyonu
d	:Küvet kalınlığı
D	:Difüzyon katsayısı
E_λ	:Ekstinksiyon (belirli dalga boyunda)
f	:Spektral Absorpsiyon Katsayısı SAK ₂₅₄ ü m ⁻¹ olarak ifade etmek için kullanılan birim dönüşüm faktörü
J_T	:T sıcaklığındaki süzüntü akısı
J_{0t}	:Temiz membranın saf su akısı
J	:Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı
J_f	:Atıksu geçirilmiş (kirlenmiş)membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen akı
J_s	:Membrandan geçen çözünmüş madde akısı
J₂₅	:25°C'deki süzüntü akısı
k	:Kütle transfer katsayısı
L_{p0}	:Saf su için geçirimsizlik katsayısı
L_p	:Su veya çözücü geçirimsizlik katsayısı
L_d	:Çözünmüş madde geçirimsizlik katsayısı
p	:Membran yüzey alanındaki ölçüm yapılan noktaların sayısı
pH	:Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
P_{giriş}	:Giriş basıncı (besleme tarafı)
P_{çıkış}	:Çıkış basıncı (konsantre tarafı)
P_{süzüntü}	:Süzüntü basıncı (süzüntü tarafı)
Q_b	:Besleme suyu debisi
Q_k	:Konsantre kısmın debisi
Q_s	:Süzüntü kısmın debisi
R	:Giderme verimi

R_a	:Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülük değeri	(Denklem 3.4)
R_a	:Adsorpsiyon direnci	
R_{cp}	:Konsantrasyon polarizasyon direnci	
R_g	:Gerçek giderme verimi	(Denklem 2.4)
R_g	:Jel tabaka direnci	
R_m	:Membrandaki hidrolik direnç	
R_p	:Por tıkanma direnci	
R_o	:Gözlenen giderme verimi	
R_{rms}	:Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması	
R_z	:Membran yüzeyindeki en yüksek beş ve en düşük beş noktanın ortalaması	
R_A	:Anyonik yüzey aktif madde giderim verimi	
R_B	:Boyar madde giderim verimi	
R_{NaCl}	:Sodyum klorür giderim verimi	
R_N	:Nonyonik yüzey aktif madde giderim verimi	
V_f	:Başlangıçtaki besleme hacmi	
V_r	:Deney sonundaki besleme hacmi	
y	:Membranda geri kazanım	
z_{cu}	:Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yükseklik	
z_{av}	:Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yüksekliklerin ortalaması	
ΔC	:Konsantrasyon farkı	
ΔE	:Elektriksel potansiyel farkı	
ΔP	:Basınç farkı	
ΔT	:Sıcaklık farkı	
$\Delta \pi$:Ozmotik basınç farkı	
μ	:Akışkanın dinamik vizkozitesi	
σ	:Refleksiyon katsayısı	
α	:Spektral absorpsiyon değeri	
θ°	:Membranın temas açısı	
λ	:Dalga boyu	
δ	:Konsantrasyon polarizasyonu sınır tabakası kalınlığı	

KISALTMALAR LİSTESİ

ABS	:Alkil benzen sülfonatlar
AFM	:Atomik kuvvet mikroskopu
CA	:Selüloz asetat
CTA	:Selüloztriasetat
CIP	:Cleaning-in-Place (CIP)-Yerinde Yıkama
CIP 5	:5 kat seyrelmiş CIP atıksuyu için kullanılan kısaltma
CIP 10	:10 kat seyrelmiş CIP atıksuyu için kullanılan kısaltma
CIP 20	:20 kat seyrelmiş CIP atıksuyu için kullanılan kısaltma
ESCA	:X ışınları foto elektron spektrofotometresi-XPS
ESR	:Elektron spin rezonans spektrofotometresi
FEM	:Alan emisyon mikroskopu
FTIR-ATR	:Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi-azaltılmış toplam yansıma
KMK	:Kritik misel konsantrasyonu
KOİ	:Kimyasal oksijen ihtiyacı
LABS	:Lineer alkilbenzen sülfonik asit
LAS	:Lineer alkil benzen sülfonatlar
LC₅₀	:Hedef organizmanın yaklaşık %50'sini öldüren hava, su veya yiyecekteki madde konsantrasyonu.
MF	:Mikrofiltrasyon
MWCO	:Molecular Weight Cut Off-Ayırma Sınırı
NF	:Nanofiltrasyon
NMR	:Nükleer manyetik rezonans spektrofotometresi
NOM	:Doğal organik madde
NPE	:Nonil fenol etoksilat
PA	:Poliamid
PAN	:Poliakrilonitril
PC	:Polikarbonat
PES	:Polietersülfon
PP	:Polipropilen
PS	:Polisülfon
PTFE	:Politetrafloroetilen
PVA	:Polivinil alkol
PVC	:Polivinilklorür
PVDF	:Poliviniliden florür
RES	:Renklilik sayısı
RO	:Ters ozmoz
SAK₂₅₄	:Spektral Absorpsiyon Katsayısı-254 nm
SEM	:Taramalı elektron mikroskopu
SLES	:Sodyum lauriletersülfat
TMP	:Transmembran basıncı
UF	:Ultrafiltrasyon
VRF	:Hacim azalma faktörü

ÖZET

NANOFİLTRASYON İLE PROSES SULARINDAN ORGANİK MADDELERİN GERİ KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

Bu çalışmada sıvı bulaşık deterjanı üretimi yapılan tankların Cleaning-in-Place (CIP) Yerinde Yıkınması sonucu oluşan atıksulardan “Nanofiltrasyon” prosesi ile üretimde kullanılan maddelerin ve proses suyunun geri kazanılması amaçlanmıştır. Çalışmanın amacına yönelik olarak yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde içeren CIP atıksuyunun membranda oluşturacağı akı kayıplarının nedenleri de araştırılmıştır. Bunun için membranlarda “Kirlenme” den ve “Konsantrasyon Polarizasyonu” ndan kaynaklanan akı kayıpları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Membranlarda meydana gelen kirlenme “Temas Açısı” ve “Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)” ölçümleri ile değerlendirilmiştir.

Sıvı bulaşık deterjanı üretimi yapılan tankların yıkınması sonucu oluşan CIP atıksuyunda ve bu atıksuyun alındığı şarjda üretilen sıvı bulaşık deterjanındaki yüzey aktif madde, boyar madde ve tuz konsantrasyonları oranlanarak, CIP işlemi sonrası tankta kalan maddelerin 10 kat seyreltiği bulunmuştur. Atıksuda yüksek miktarda bulunan anyonik ve nonyonik yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonu (KMK) değerlerinin altındaki konsantrasyonlarda hazırlanan model atıksular kullanılarak membran seçimi yapılmıştır. Bunun için üç farklı membranın hidrofilik/hidrofobik özellikleri, kimyasal yapısı, yüzey özellikleri ve MWCO değerlerinin, yüzey aktif maddelerin akı kaybı ve giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

10 kat seyrelme oranı ile model olarak hazırlanan CIP atıksuyu ile yapılan deneylerde, nanofiltrasyon membranlarında önemli işletme parametreleri olan pH, sıcaklık ve basıncın etkileri incelenmiş ve atıksuda bulunan maddelerin giderim verimleri ve membranlarda meydana gelen akı kayıplarına etkileri ortaya konmuştur. Atıksuda bulunan farklı özellikteki yüzey aktif maddelerin birbirleri ile olası etkileşimleri de araştırılmıştır. Sıvı bulaşık deterjan üretiminde kullanılan maddelerin CIP işlemi sonrasında farklı oranlarda da (5 ve 20 kat) seyreltilmesi durumunda, atıksuda bulunan maddelerin nanofiltrasyon membranında gösterdiği değişiklikler araştırılmıştır. Çalışmanın sonunda 5, 10 ve 20 kat seyrelme oranları ile yapılan deneylerde en fazla geri kazanımın sağlandığı basınçta elde edilen süzüntüler farklı bir nanofiltrasyon membranından geçirilmiş ve daha iyi kalitede süzüntüler elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda, yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde içeren CIP atıksuyunun nanofiltrasyon membranında ciddi kirlenmelere neden olmadığı görülmüş ve iki adımlı nanofiltrasyon prosesi ile geri kazanımının mümkün olduğu ortaya konulmuştur.

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF ORGANIC MATTER RECOVERY FROM PROCESS WATER BY NANOFILTRATION

In this study, recovery of product and process water from rinsing water “Cleaning in Place-(CIP)” of liquid dish detergent by using nanofiltration process was investigated. According to objective of study, the effects of CIP wastewater which contain higher concentration of surface active matter on the flux decline were also revealed. Flux decline caused by “Fouling” and “Concentration Polarization” was calculated individually. Membrane fouling was evaluated of with “Contact Angle” and “Atomic Force Microscopy (AFM)” measurements.

Surface active matter, dye and salt concentrations in the CIP wastewater obtained from washing at liquid dish detergent tanks and in liquid dish detergent obtained from this production were compared. It was determined that the residue after CIP washing were diluted 10 times. Model wastewaters that used in membrane screening were prepared under the critical micelle concentration of anionic and nonionic surface active matters. Experimental investigations were performed with three different membranes. In the membrane screening, the effect of hydrophobic/hydrophilic characteristics, chemical structures, surface properties and MWCO values of the membranes on the flux decline and retention performance were investigated.

Variable operating conditions (pH, temperature, transmembrane pressure) which are important parameters for nanofiltration membranes were studied with 10 times diluted model CIP wastewater. The effects of these parameters on the flux declines of membranes and on the removal efficiencies of contaminants in the wastewater were revealed. Also the interactions between the surface active matters that have different characteristics were investigated. The components that are used in the production of liquid detergent can be diluted with various rates (5 times and 20 times). So the effects of components that have been in wastewater in this situation on nanofiltration membrane were studied. At the end of the study, the permeates that produced from 5, 10 and 20 times diluted CIP wastewater and obtained with pressure that provided best recovery of pollutants were treated by different a nanofiltration membrane. A more high quality permeates were achieved using two stage nanofiltration process. At the end of the experimental studies it was determined that CIP wastewater contain high concentration of surface active matter did not cause serious fouling on the nanofiltration membrane. Finally it can be concluded that two stage nanofiltration process is technically feasible for recovery of CIP wastewater.

1. GİRİŞ

Son yıllarda çevre kirlenmesinin önlenmesi konusunda ortaya çıkan yeni bakış açılarına bağlı olarak atık oluşturmama fikri önem kazanmıştır. Bu çerçevede işletmelerde teknolojilerin iyileştirilmesi ve işletme içi madde çevrimleri öne çıkmakta, atıksu oluşumunun en aza indirilmesi, değerli maddelerin kazanılması ve suların tekrar kullanımı gündeme gelmektedir.

Endüstrileşmenin ve nüfus artışının büyük bir hız kazandığı dünyamızda, su kaynakları giderek azalmakta ve kirlenmektedir. Pek çok işletme son 10 yılda dünya gündemine gelen “sürdürülebilir kalkınma”, “atıkların kaynağında önlenmesi”, “ISO 14000” ve son olarak da “IPPC-Direktifi” kavramlarının etkisiyle atıksularını oluşturmamaya, en aza indirmeye ve oluşanı tekrar kullanmaya çalışmaktadırlar. İstanbul ve çevresindeki işletmeler için öncelikle atıksuların deşarjı ile ilgili yönetmelikler büyük önem taşımaktadır. Dolaylı deşarj için “İSKİ Kanala Deşarj Yönetmeliği” ve doğrudan deşarj için “SKKY” geçerlidir. Avrupa Birliğine Uyumlu Çevre Mevzuatı çerçevesinde de esas olarak atıksuların kaynağında önlenmesi ve an aza indirilmesi öne çıkmış bulunmaktadır. Suyun rasyonel kullanımı sayesinde temiz su ve atıksu için iç ve dış maliyetler (atıksu ödemeleri, işletme içi alt yapı, atıksu ön arıtımı, bertaraf maliyetleri) en aza indirilebilmektedir.

Endüstriyel üretim kaçınılmaz olduğuna göre, oluşacak kirlilik kaynaklı zararların en aza indirilmesi için yeni teknolojilere başvurulması gerekmektedir. Su arıtımı ve atık geri kazanımının gün geçtikçe önem kazanması ile birçok endüstride membran teknolojisinin kullanımı gündeme gelmiş ve membran teknolojisi ileri arıtma teknolojileri arasındaki yerini almıştır.

Şampuan, sıvı bulaşık deterjanı, duş jeli, sıvı sabun gibi deterjan ürünlerinin üretildiği tankların yıkanması sonucu yüksek miktarda yüzey aktif madde içeren proses atıksuları oluşmaktadır. Her üretim sonrasında, ürün kirliliğini engellemek amacıyla üretimin

yapıldığı tanklar temizlenmek zorundadır. Yapılan bu temizleme işlemine, “Cleaning-in-Place (CIP)-Yerinde Yıkama” adı verilmektedir. Bu tip atıksularda üretilen ürünün bileşimine bağlı olarak tuz, boyarmadde, parfüm, koruyucu maddeler, nemlendirici maddeler de bulunabilmektedir. Bu atıksular, ön bir arıtım uygulanmaksızın doğrudan biyolojik arıtma tesisine verildiğinde, arıtma tesisinin yükü artmakta ve biyolojik olarak zor parçalanan yüzey aktif maddeler sorun oluşturabilmektedirler. Bundan dolayı bu proses atıksularının tesis içi önlemlerle arıtılması yoluna gidilmelidir.

Deterjan ürünlerinin üretiminde CIP temizleme işlemi, üretim tesisine entegre edilen yıkama tertibatı yardımıyla yarı otomatik olarak yapılmaktadır. Tanklarda CIP işlemi iki kademeli olarak gerçekleşmektedir. 1. adımda tank sıcak suyla yıkanmakta ve ürün kalıntıları 60-70°C sıcak musluk suyu ile çözülmektedir. Bu işlemin arkasından yapılan 2. adımda ise tank, tesisi steril tutmak için deiyonize su ile yıkanmaktadır. Her iki temizleme adımında da su ve ürün kaybı ortaya çıkmaktadır. Özellikle 1. yıkama adımında ortaya çıkan aşırı kirlenmiş atıksular yüksek miktarda KOİ (30000-40000 mg/L) içermektedir. Ekonomik olarak değerli olan bu atıksuların arıtma maliyetleri de oldukça yüksektir. Tesisteki toplam arıtma maliyetinde bir azalma sağlamak için öncelikle CIP işleminin 1. adımında ortaya çıkan atıksuyun geri kazanımı gerekmektedir. CIP işleminin 2. adımında ortaya çıkan atıksu ise nispeten düşük KOİ yükü (50-150 mg/L) nedeniyle, 1. adımda yıkama suyu amaçlı olarak kullanılmaktadır. Deterjan üretimi sonrası oluşan CIP proses atıksuları ayrı toplanarak depolanıyorsa, membran prosesleri kullanılarak konsantre halde ürün kazanımı mümkün olabilmektedir. Membranlardan elde edilen süzüntü ise üretimde ya da tankların yıkanması amaçlı kullanılabilir.

Literatürde, deterjan üretimi sonrası ortaya çıkan CIP atıksuyunun geri kazanımı ile ilgili sayılı araştırma bulunmakta ve öncelikli olarak bu çalışmalarda ultrafiltrasyon prosesinin kullanıldığı dikkati çekmektedir. Söz konusu bu proses ile elde edilen konsantrede, ürün geri kazanımının sağlandığı ve fakat iyi kalitede süzüntüler elde edilemediği, yüzey aktif maddeler dışında atıksuda bulunan boyarmadde ve tuz gibi diğer maddelerin ise dikkate alınmadığı görülmüştür. Yapılmış olan çalışmalar ışığında eksiklikleri gidermek ve ultrafiltrasyon prosesine alternatif olmak üzere; çalışmamızda sıvı bulaşık deterjanı üretimi yapılan tankların Yerinde Yıkaması sonucu oluşan CIP

atıksuyundan “Nanofiltrasyon” prosesi ile üretimde kullanılan maddelerin ve proses suyunun geri kazanılması amaçlanmıştır.

Kapsama yönelik olarak:

- Yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde içeren CIP atıksuyunun membranda oluşturacağı akı kayıplarının nedenleri araştırılacak, “Kirlenme” den ve “Konsantrasyon Polarizasyonu” ndan kaynaklanan kısımları ayrı ayrı hesaplanacaktır. Yanısıra “Temas Açısı” ve “Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)” ölçümleri ile membranların hidrofilik/hidrofobik özelliği ve yüzey özellikleri belirlenecektir.
- CIP atıksuyunun karakterizasyonu yapılarak, üretimde kullanılan yüzey aktif madde (anyonik ve nonyonik), boyarmadde ve NaCl konsantrasyonlarının yıkama sonrasında ne kadar seyreltiği saptanacaktır.
- CIP atıksuyuna uygun nanofiltrasyon membranının seçimi için, yüzey aktif madde misellerinin nanofiltrasyon membranında tutulacağı, monomerlerin süzüntüye geçebileceği düşünülerek, yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonu (KMK) değerlerinin altındaki konsantrasyonlarda hazırlanan model atıksular kullanılacaktır. Böylece yüzey aktif madde miselleri ile birlikte monomerlerin de en iyi gideriminin ve düşük akı kayıplarının sağlanacağı membran seçilecektir.
- Bir sonraki adımda, CIP atıksuyunda bulunan maddelerin gerçek konsantrasyon değerlerinde hazırlanan model atıksularla yapılacak denemeler ile nanofiltrasyon membranında pH, sıcaklık ve basınç etkileri araştırılacaktır. Yüzey aktif maddelerin birbirleri ile olası etkileşimi ve bu etkileşimin membran üzerindeki etkisi de farklı kombinasyonlarda hazırlanan yüzey aktif madde çözeltiler ile incelenecektir.
- CIP işlemi sonrasında üretimde kullanılan maddelerin farklı oranlarda seyrelbileceği düşünülerek, nanofiltrasyon prosesinde meydana gelebilecek değişiklikler, farklı seyrelme oranlarında tekrarlanacak deneyler ile belirlenecektir.

- Gerekli olursa süzüntü kalitesi ikinci bir nanofiltrasyon membranı kullanılarak iyileştirilecektir. Böylece renksiz, anyonik ve nonyonik yüzey aktif madde miktarı düşük süzüntüler elde edilmeye çalışılacaktır.

Yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde içeren CIP atıksuyunun nanofiltrasyon membranında oluşturacağı kirlenme mekanizmaları araştırılacak ve uygun membran ve işletme koşullarının belirlenmesi ile söz konusu atıksudaki maddeler geri kazanılacaktır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ATIKSU ARITIMINDA MEMBRAN TEKNOLOJİLERİNİN ÖNEMİ

Çevre kirliliği oluşturan en büyük potansiyel, endüstri tesisleridir. Hızlı endüstrileşme ile birlikte çevre sorunları ve kirliliği de artmaktadır. Endüstriyel üretim esnasında ve sonrasında çevre kirliliğine neden olan değişik özellikte atıklar oluşmaktadır. Çevrenin korunmasına yönelik getirilen yasal düzenlemeler ve işletmelerde su ihtiyacının giderek artması nedeniyle teknolojilerin iyileştirilmesi ve işletme içi madde çevrimleri öne çıkmaktadır. Buna bağlı olarak atıksu oluşumunun en aza indirilmesi, değerli maddelerin kazanılması ve suların tekrar kullanımı gündeme gelmektedir. Bu nedenle endüstriyel gelişme ve üretime paralel olarak, oluşacak atıkların kaynağında azaltılması ve geri kazanılması için yeni teknolojilere ve ileri arıtım tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Klasik iki kademeli arıtmadan çıkan suların “üçüncü kademe,, arıtımı, başka bir deyişle “ileri arıtımı,, son yıllarda sıkça gündeme gelmektedir. Bir yandan deşarj standartlarının daraltılması, diğer yandan suların tekrar kullanılma ihtiyacı üçüncü kademe arıtım tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Konvansiyonel arıtma tesislerinde, uzaklaştırılmayan veya parçalanamayan dayanıklı (persistent) maddelerin zararsız hale getirilmesi için uygulanan yöntemlere ileri arıtım teknikleri adı verilmektedir.

Ülkemizde endüstriyel atıksuların yeniden kullanımı çok su tüketen endüstri kollarında atıksuların geri devrettirilmesi şeklinde olmaktadır. Özellikle İstanbul ve çevresindeki tesislerde yeterli suyun bulunmaması ve atıksu ücretlerindeki hızlı artışlar, endüstriyel atıksuların yeniden kullanımını teşvik etmektedir. Bu yüzden bazı fabrikalar, bir kısım atıksularını arıtarak yeniden kullanmaya başlamıştır. Yeniden kullanılan atıksu oranını artırmak amacıyla varolan arıtma tesislerinin geliştirildiği, genişletildiği ya da atıksularını önceden kanala deşarj eden tesislerin de atıksularını arıtarak yeniden kullanmayı planladıkları görülmektedir.

Endüstriyel atıksular, genellikle farklı bölümlerden gelen proses suları olup kirlilik yükleri oldukça farklıdır. Endüstrilerde işletmelerin gerek üretim tipi, gerekse de üretimde kullandığı teknoloji, kimyasal maddeler ve su miktarı değişkenlik göstermektedir. Üretimde kullanılan su miktarına bağlı olarak da kirlilik yüklerinin değişim aralığı artmaktadır. Tüm endüstrilere her zaman önerildiği gibi kullanılan su miktarının ve kimyasal maddelerin azaltılması, kaynakta kirliliğin kontrol altına alınması ve suların proseste tekrar kullanılabilir düzeyde arıtılması çevre kirliliğinin kontrol altına alınmasında en ideal durumdur.

Atıksulardan suyun geri kazanılması veya atıksuların tekrar kullanımı, atıksuların bertaraf edilmesini oldukça kolaylaştırmaktadır. Böylece dünyada var olan su rezervleri de hem temiz tutulmuş hem de gelecek nesillere saklanmış olacaktır.

Altmışlı yıllarda çok sayıda yöntem, teknik ve ekonomik uygulanabilirliği açısından ileri arıtım amacıyla denenmiştir. Bugün bunların yarısından fazlası çeşitli şekillerde ileri arıtım için uygulama alanı bulmaktadır. Suların ileri arıtımında kullanılan teknolojilerden önemlileri aşağıda verilmektedir:

- Membran Prosesleri
- İyon Değiştirici Prosesleri
- Adsorpsiyon Prosesleri
- Ozonlama
- UV/Ozon/H₂O₂ Kombinasyonları
- Fenton Yöntemi
- Azot ve Fosfor Giderim Teknolojileri

Membran teknolojileri ilk defa 1950'li yılların sonlarına doğru geliştirilmeye başlanmıştır. Bu yıllarda membranlar sadece birkaç laboratuvar ve kısıtlı olarak çok özel uygulamalarda kullanılmıştır. Membranlarda akının düşük olması, seçicilik problemleri ve pahalı olmaları bu sistemlerin gelişmelerini engellemiştir. Son 30 yılda bu problemler kısmen çözülmüş ve membran teknolojileri büyük ilgi görmeye başlamıştır. Su arıtımı ve atık geri kazanımının gün geçtikçe önem kazanması ile membran teknolojileri bir çok endüstride kullanılmaya başlanmış ve ileri arıtma

teknolojileri arasındaki yerini almıştır. Atıksuların ileri arıtılması amacıyla membran teknolojileri diğer arıtma proseslerine tercih edildiği görülmektedir. Bunun en önemli nedenleri şu şekilde sıralanabilir (Mulder, 1996, Barlas, 2002) :

1. Sistemlerin tasarımları basittir
2. Modüler olarak tasarımları yapılabilir ve fazla yer kaplamazlar
3. Klasik sistemlere göre daha az enerji kullanırlar
4. Potansiyel olarak daha düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahiptirler
5. Sürekli çalışabilme özelliği ve otomasyon kolaylığı sağlarlar
6. Düşük bakım maliyeti gerektiren az sayıda hareketli parça içerirler
7. Kirleticilerin kimyasal yapıları veya biçimine etki etmezler
8. Hiçbir kimyasal ilavesi gerektirmezler
9. Su veya atıksuyun özelliklerindeki değişikliklerden fazla etkilenmezler
10. Sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmezler
11. Yüksek saflıkta ürün ortaya koyabilirler

2.2. MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

2.2.1. Tarihçe

İlk belgeli membran-difüzyon deneyi 1748 yılında Fransız Abbe Nollet tarafından gerçekleştirildi: Nollet bir şarap fiçisinin ağzına bir hayvan derisi gerdi (Fıçı şarapla doluydu). Sonra fiçiyi bu haliyle suya batırdı. Hayretle gördü ki su fiçiyi girdiği halde, şarap kesinlikle deriden geçip dışarı çıkamıyordu Nollet böylece OZMOZ'u keşfetmiş oldu. 1855 yılında Fick tarafından nitroselülozdan ilk sentetik membran yapıldı. Daha sonraki 20 yıl içerisinde, değişik malzemelerden sentetik membranlar üretildi. 1907 yılında Bechold, membran üzerindeki boşluk miktarının kontrol edildiği bir membran üretme sistemi geliştirdi ve ultrafiltrasyon terimi ilk olarak kullanılmaya başlandı.

İkinci Dünya Savaşı sırasında ilk Hemodiyaliz=yapay böbrek cihazı yapılarak (Hollandalı W. Kolff) membranların tıp alanındaki ilk uygulaması geliştirilmiş oldu. Savaştan hemen sonra çeşitli büyük şirketler sistematik olarak membran geliştirme çalışmalarına başladılar. Göttingen'de Sartorius firması kirlenmiş (kontamine olmuş) suların analizi için selülozasetat (CA) membranları üretmeye başladı. Amerikan ordusu

kimyasal bölümü, Kaliforniya Teknoloji Enstitüsünden Alexander Goetz'ü biyolojik silahların identifikasyonu için bir membran geliştirmekle görevlendirdi. Goetz'ün elde ettiği başarılı sonuçlar üzerine, John H. Bush ilk amerikan membran firmasını kurdu: Millipore Corporation. 1950'li yılların başlarında başlayan çalışmalar çerçevesinde yeni geliştirilen metotlarla su ve atıksu arıtımının yanı sıra birçok ayırma prosesinde membranların etkin bir şekilde kullanımına yönelik araştırmalar başladı. 1950'lerin sonlarına doğru, Kaliforniya Üniversitesi'nden Sidney Loeb ve S. Sourirajan ile Florida Üniversitesi'nden Charles Reid, deniz suyunu demineralize etmek amacıyla selüloz asetat membranı ve ters ozmoz geliştirdiler. O zamanlarda membranın oldukça kalın olması sebebiyle denemeler isteniliği kadar başarılı olmadı.

Membran teknolojisiyle ilgili ilk başarı, Loeb ve Sourirajan'ın ilk "anizotrop=asimetrik membranı,, üretmesiyle kazanıldı. Burada çok ince, dolayısıyla filtre direnci çok düşük bir membran, basınca dayanabilecek kalınlıkta fakat büyük porlara sahip bir desteğe tutturulmuştu. Akı değerleri ($L/m^2.h$) Reid tarafından yapılan membrana göre 10 defa daha yüksekti. Tuz tutma oranı ise % 95 civarındaydı. Bundan kısa bir süre sonra MIT'den Alan Michales ultrafiltrasyon membranlarını geliştirdi ve hemen Amican Corporation'u kurdu. Bu firma şu anda laboratuvar ultrafiltrasyon membranları alanında dünyanın en büyük üreticisidir. Michales'in membranları oldukça büyük porlara sahipti ve özellikle proteinlerin ve kolloidlerin ayrılmaları için idealdiler.

Özellikle 1960'lı yıllardan sonra membran uygulamalarının önemi daha iyi anlaşılmiş ve membran konusunda bilimsel çalışmalar artmıştır. 1980'li yıllarda organik membranların yanı sıra inorganik membranlar üretilmeye başlandı. 1980'li yılların sonlarında özellikle gaz ayırımında başarı gösteren nanofiltrasyon membranları geliştirildi. 2000'li yıllara gelindiğinde, farklı özelliklerde membranların üretilmesi ve membran teknolojilerinde meydana gelen gelişmeler, birçok endüstride membran teknolojilerinin kullanımını yaygınlaştırmıştır (Kaya ve Barlas, 2003, Cheryan, 1998).

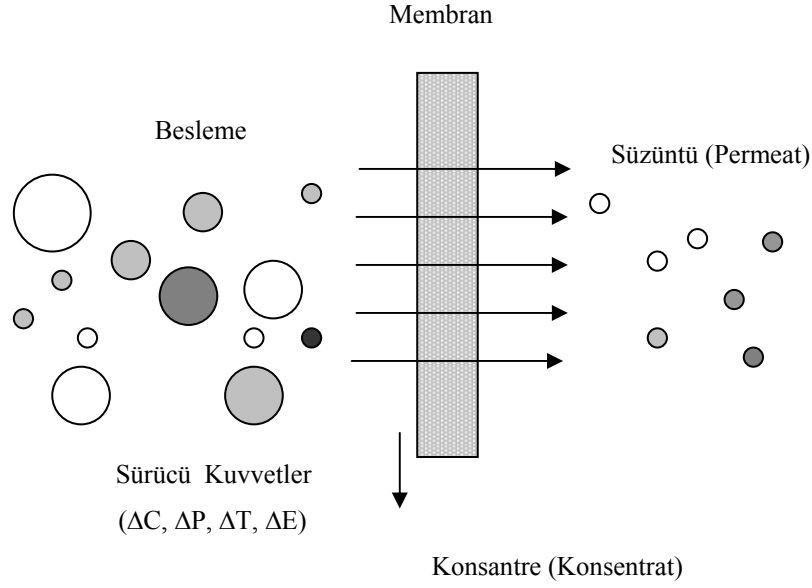
2.2.2. Membran Filtrasyonu ve Mekanizması

Membran, iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan, belirli türlerin hareketini kısıtlayan, metal, anorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yarı geçirgen bir malzemedir ve gaz ayırımı, katı/sıvı ve sıvı/sıvı ayırımı gibi amaçlar için kullanılır. Membran filtrasyonda, doğada bir yarı geçirgen membrandan basınç farkı nedeniyle molekül taşınımında gerçekleşip duran fiziksel prensipten yararlanır. Burada moleküller veya partiküller; büyüklükleri, ağırlıkları ya da yapıları nedeniyle membranda tutulurlar. Membran; por büyüklüğü, porların yüzeyde dağılımı, membran yüzeyinde m^2 başına porların sayısı, membran yükü ve kimyasal yapısı ile tanımlanır. Bu faktörler ve filtrasyonda oluşan örtü tabakası (kek), membran filtrasyonu sırasındaki madde taşınımını ve verimi, kapasiteyi, geri kazanım oranını etkileyerek membran filtrasyonunun ekonomikliğini de belirler.

Membranlar, karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacı ile kullanılır. Ayırma işlemi iki ana grupta toplanır. Birincisi, çözünmüş maddelerin ayırımı, ikincisi ise tutulmak istenen partiküler maddelerin ayrılmasıdır. Membranlar genel olarak;

1. Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partiküllerin filtrasyonu
2. Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı
3. Sadece iyonik türlerin ayırımı
4. Sulardan veya diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı
5. Konsantrasyonun elde etmek gibi amaçlar için kullanılır.

Membranlarda ayırma işleminde, sürücü kuvvetlerin etkisiyle besleme akımı iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım “süzüntü”, geçemeyen akım ise “konsantrasyon” olarak adlandırılır. Şekil 2.1’de bu akımların şematik gösterimi verilmiştir. Membranlar sürücü kuvvetlerine göre basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklılığı olmak üzere dört grupta toplanmaktadır (Koyuncu, 2001).



Şekil 2.1: Membran akımlarının şematik gösterimi

2.2.3. Membran Performansı

Membranların performansı, akı, alıkoyma veya seçicilik terimleriyle ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Akı, $m^3/m^2.gün$ veya $L/m^2.saat$ birimleriyle ifade edilir. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik (alıkoyma) ile yüksek akı istenir. Membrandan geçen akım, membrana uygulanan basınç (ΔP) ile doğru orantılıdır. Akı miktarı Darcy kanununa göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır ;

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (2.1)$$

J : Akı

ΔP : Membrandaki basınç farkı

μ : Akışkanın dinamik vizkositesi

R_m : Membrandaki hidrolik direnci göstermektedir.

Akı ve basınç arasında doğrusal bir ilişki vardır. Membrana sabit bir basınç uygulandığında, kararlı hal meydana geldikten sonra sabit bir akım söz konusu olmaktadır. Bu ilişki;

$$Akı (J) = Geçirimsizlik katsayısı (L_p) \times Basınç \quad (2.2)$$

eşitliği ile ifade edilir. Geçirimsizlik katsayısı (L_p), besleme çözeltisindeki bileşenlerin membrandan hangi hız ile transfer edileceğini belirler. L_p , membran sisteminin fizikokimyasal yapısına bağlı olarak, sıcaklık, basınç ve çözeltinin konsantrasyonuna göre değişmektedir (Mulder, 1996).

Giderme verimi, membran tarafından alıkoyulan kısmın ölçüsüdür. Membranın giderme verimi “R” ile ifade edilmektedir. R birimsiz bir büyüklüktür ve 0-1 arasında değişir. “0” değeri, bütün çözülmüş maddelerin membrandan geçtiğini, “1” değeri ise membranın hiçbir madde geçişine izin vermediğini gösterir. Membran sisteminde, gözlenen giderme verimi (R_o) ve gerçek giderme verimi (R_g) olmak üzere iki çeşit giderme verimi vardır. Gözlenen giderme verimi, süzüntü akımı konsantrasyonunun besleme akımı konsantrasyonuna oranını ifade eder (Denklem 2.3). Gerçek giderme verimi ise süzüntü akımı konsantrasyonu ile çözeltinin membran yüzeyindeki konsantrasyonundan yola çıkılarak hesaplanan giderim verimini ifade etmektedir (Denklem 2.4).

$$R_o(\%) = \frac{C_b - C_s}{C_b} = 1 - \frac{C_s}{C_b} \quad (2.3)$$

$$R_g(\%) = \frac{C_m - C_s}{C_m} = 1 - \frac{C_s}{C_m} \quad (2.4)$$

C_s : Süzüntü akımı konsantrasyonu

C_b : Besleme suyu konsantrasyonu

C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyon

Membranda geri kazanım (y), süzüntü akımının, besleme akımına oranıdır. Geri kazanım değeri aşağıdaki ifade ile gösterilir:

$$y = \frac{Q_b - Q_k}{Q_b} = \frac{Q_s}{Q_b} \quad (2.5)$$

Q_b : Besleme suyu debisi

Q_k : Konsantre kısmın debisi

Q_s : Süzüntü kısmın debisi

2.2.4. Membran Performansını Etkileyen Faktörler

Membran üreticileri, standart şartlar altında sodyum klorür çözeltisi ile yaptıkları performans ölçümleri ile membranların giderme verimi kapasitelerini belirlemektedirler. Membranların performansı, membran tertip tarzına ve besleme suyu kalitesine göre değişmektedir. Ayrıca, basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve çapraz akış hızının da membran performansı üzerinde etkisi bulunmaktadır.

2.2.4.1. Basınç

Denklem 2.1'den de görüldüğü gibi, basınç ve akı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Basıncın artması ile süzüntü suyunun konsantrasyonu da azalmaktadır.

2.2.4.2. Konsantrasyon

Besleme suyu konsantrasyonunun da membran performansı üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Giriş konsantrasyonu arttıkça, ozmotik basınç artacağından dolayı membrana uygulanan net basınç azalmakta, bunun sonucunda giderme verimi düşmektedir.

2.2.4.3. Sıcaklık

Sıcaklık, su akımını ve ozmotik basıncı etkilemektedir. Geçirgenlik katsayısı, sıcaklık ile artmaktadır. Sıcaklıktaki her 1°C'lik artış, akı değerini % 3 civarında arttırmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak akıdaki düzeltme,

$$J_T = J_{25} \cdot (1.03)^{(t-25)} \quad (2.10)$$

ifadesi ile yapılmaktadır.

2.2.4.4. Çapraz Akış Hızı

Çapraz akış hızı, membran performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının direnci ve konsantrasyon polarizasyonu tabakasının kalınlığı hızın artırılmasıyla azalabilmektedir (Koyuncu, 2001).

2.2.5. Membran Karakteristikleri

Kullanılacak membran tipi belirlenirken göz önünde bulundurulması gereken bir çok değişken bulunmaktadır. Bunlar;

Sıcaklığa Dayanıklılık: Sıcaklık, membran performansını etkileyen başlıca faktörlerden biridir. En çok kullanılan membran türü olan ve maliyeti diğerlerine göre daha düşük olan selüloz asetat membranlarının 35-40°C'ye kadar dayanıklılığı vardır. Diğer bir membran türü olan seramik membranlara uygulanan sıcaklık, 800°C'ye kadar çıkabilmektedir.

Kimyasal Uygunluk: Membran polimerleri kimyasal olarak uygulanacak çözeltiliye karşı dayanıklı olmalıdır. Çözelti içindeki kimyasal maddelere göre, membranda performans düşüklüğü meydana gelir. Selüloz asetat özellikle kloro karşı dayanıksızdır. Bu sebepten bu tip membranların besleme suyunda klor olmamalıdır.

Basınca Dayanıklılık: Her bir membran türü için ayrı basınçlar uygulanmaktadır. Düşük basınçtan yüksek basınca doğru membran prosesler; mikrofiltrasyon (< 2 bar), ultrafiltrasyon (1-10 bar), nanofiltrasyon (5-30 bar), ters ozmoz (10-100 bar) olarak sınıflandırılır. Normalden yüksek basınç uygulamaları, membranların yapılarını bozmaktadır.

pH'ya Dayanıklılık: Asitlik ve bazikliğin bir belirtisi olan pH, membranın ömrü ve performansı açısından önemlidir. Genelde kullanılan pH aralığı 2-8'dir. Selüloz asetat membranları pH'ya çok hassastırlar ve kullanılan pH aralığı 4-6'dır. Yüksek pH'larda membran kullanımı sınırlıdır.

Mekanik Kararlılık: Kırılgan membran yüzeyinin yüksek basınçlardan minimum şekilde etkilenmesi için, yüksek basınçların kullanıldığı membranların mekanik dayanıklılığının da yüksek olması gerekir.

Ekonomik Özellikler: Genel olarak membranlar yüksek geçirgenlik, iyi seçicilik, kararlı işletme özelliğine sahip olmalı ve düşük maliyet gerektirmelidir. Ekonomik özellikler membran seçiminde önemlidir (Barlas, 2002).

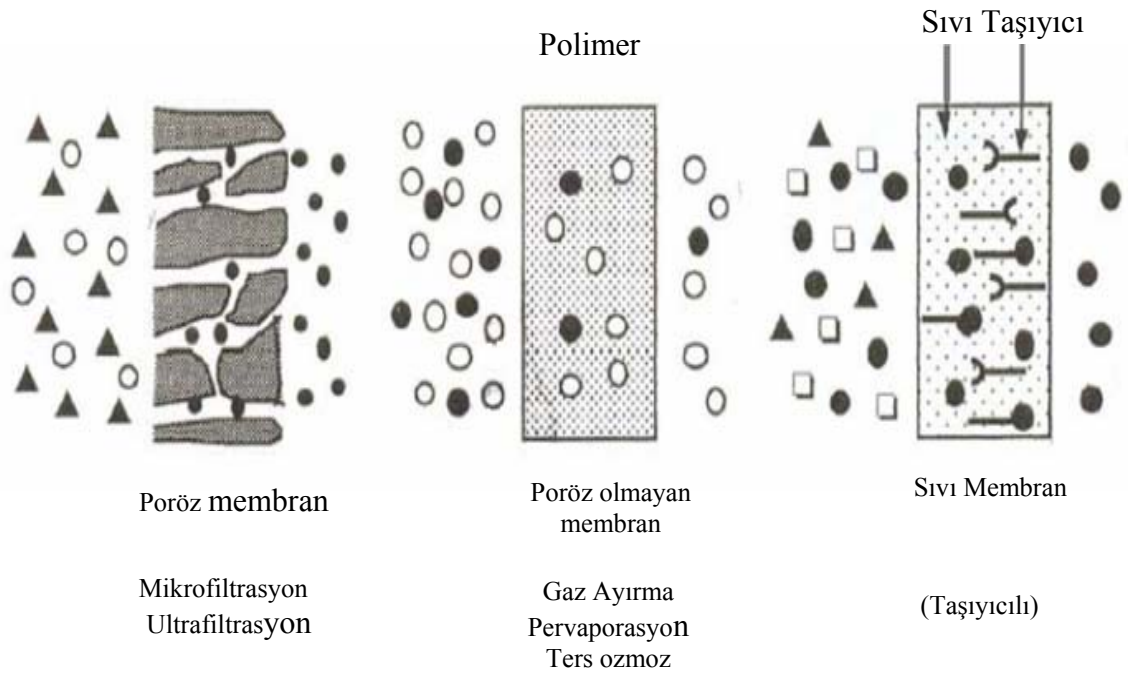
2.2.6. Membranların Yapısı

Membran proseslerde kullanılan membranlar ayırma mekanizmalarına, morfolojilerine, geometrilerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Kullanılan membran tipine göre, membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir.

2.2.6.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma

Su ve atıksu arıtımında katı ve sıvı olmak üzere iki tip membran kullanılmaktadır. Uygulamalarda 3 ayrı tip membran söz konusudur. Bunlar, poröz (gözenekli), poröz olmayan (gözeneksiz) ve sıvı membranlardır. Ayırma işlemi poröz membranlarda eleme mekanizması, poröz olmayan membranlarda ise çözünme-difüzyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. Sıvı membranlarda ise elektrokimyasal etkiler söz konusu olmaktadır.

Poröz ve sıvı membran tipleri çevre uygulamalarında su ve atıksu arıtımında, poröz olmayanlar ise gazların saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Poröz membranlarda, düşük moleküler ağırlıklı maddeler içeren çözeltiler ile çeşitli hidrolik sıvı akımları membranın gözeneklerinden geçebilmekte, yüksek moleküler ağırlıklı madde içeren çözeltiler ise geçiş yapamamaktadır. Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri Şekil 2.2’de verilmiştir (Mulder, 1996, Aydın, 2006).

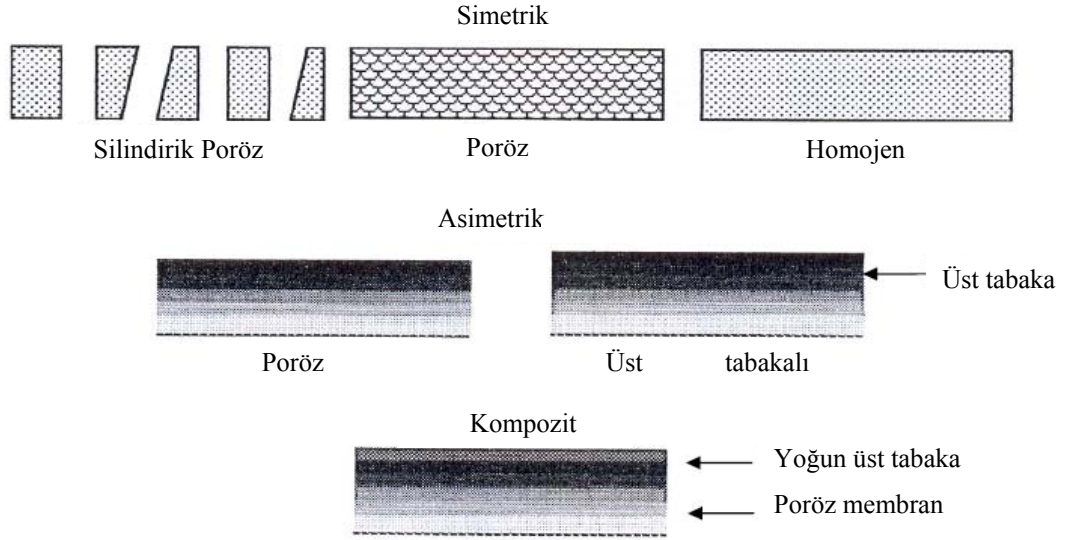


Şekil 2.2: Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri

2.2.6.2. Morfolojilerine Göre Sınıflandırma

Membranlar morfolojilerine göre simetrik, asimetrik ve ince filmli kompozit membranlar olarak üçe ayrılmaktadır. Simetrik membranların (boşluklu ve boşluksuz) kalınlıkları 10-200 μm arasında değişmektedir. Bir asimetrik membranın kalınlığı yaklaşık olarak 10-200 μm arasında değişmekte olup, bu membranlar 50-150 μm arasında gözenekli bir alt tabaka ile desteklenen 0.5 μm kalınlığında oldukça yoğun bir üst katmandan oluşur. Asıl ayırma işlemini gerçekleştiren bu üst tabakadır. Daha fazla akı özelliğine sahip olan asimetrik membranlar, endüstriyel uygulamalarda simetrik membranların yerini almıştır. İnce filmli kompozit membranlar ise asimetrik membranların en üst kısmına, ince bir tabakanın yerleştirilmesiyle oluşturulur. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının % 1'i kadardır.

Membran prosesin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın yapısı ve morfolojisi ile ilgilidir. Kullanılan membranın türüne göre membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir. Özellikle asimetrik membranların geliştirilmesiyle, su ve atıksu arıtımında membranların kullanımı yaygınlaşmıştır. Membran malzemelerin kesitleri Şekil 2.3'de şematik olarak gösterilmiştir (Mulder, 1999).



Şekil 2.3: Membran malzeme kesitlerinin şematik gösterimi

2.2.6.3. Geometrilerine Göre Sınıflandırma

Membranlar geometrilerine göre tabaka ve silindirik tarzlı olmak üzere sınıflandırılırlar. Tabaka membranlar, spiral sarım ve plaka-çerçeve, silindirik membranlar ise boru ve boşluklu elyaf şeklinde bulunmaktadır. Plaka-çerçeve tip membranlar genelde küçük ölçekli uygulamalarda kullanılırlar. Spiral sarım membranlar, plaka-çerçeve membranların rulo halinde sarılması ile elde edilirler. Boru şeklindeki membranların iç çapı 3 mm'den büyük ve boşluklu elyaf membranların ise 3 mm'den küçüktür.

2.2.6.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Membranlar kimyasal yapılarına göre organik ve anorganik olarak sınıflandırılabilirler. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir. Yaklaşık 130 adet polimer, membran üretimi için kullanılabilir. Ancak membran ömrü ve proses ihtiyaçları düşünüldüğünde belli sayıda polimer, membran üretimi için kullanılmaktadır. Tablo 2.1'de ticari olarak üretilen organik membran türlerinin listesi verilmektedir.

Tablo 2.1: Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri (Cheryan, 1998)

Malzeme	Uygulama Alanı		
	Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon	Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz
Alumina	X		
Selüloz esterler	X		
Selüloz nitrat	X		
Poliamid, alifatik (nylon)	X		
Polikarbonat	X		
Polyester	X		
Polipropilen	X		
Politetrafloroetilen (PTFE)	X		
Polivinilklorür (PVC)	X		
Sinterlenmiş paslanmaz çelik	X		
Selüloz	X	X	
Seramik bileşikleri	X	X	
Poliakrilonitril (PAN)	X	X	
Polivinil alkol (PVA)	X	X	
Polisülfon (PS)	X	X	X
Polietersülfon (PES)	X	X	X
Selüloz asetat (CA)	X	X	X
Selüloztriasetat (CTA)	X	X	X
Poliamid (PA)	X	X	X
CA ve CTA karışımı	X	X	X

Selülozasetat membranları hidrofilitirler ve bu özelliklerinden dolayı kirlenmeye karşı dayanıklıdır. Selüloz asetat membranlarının üretimi oldukça kolaydır ve fiyatları da oldukça düşüktür. Fakat bu membranlar su içinde bulunan kloro karşı dayanıksızdır. 40°C'den yüksek sıcaklıklarda kullanılırsa yapısında bozulmalar görülebilmektedir. Bu membranlar ayrıca pH'ya karşı hassastır ve depolanma ömürleri oldukça kısadır. Poliamid membranlar pH ve kloro karşı hassas olmalarına karşın selüloz asetat membranlarından daha iyi seçiciliğe ve termal dayanıklığa sahiptirler. Polisülfon ve polietersülfon membranları geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu membranlar yüksek sıcaklıklarda (75-125°C) ve geniş pH aralığında (1-13) kullanılabilirler. Alifatik hidrokarbonlar, halojenli hidrokarbonlar, alkoller ve asitlere karşı iyi kimyasal dayanıklılık gösterirler. Bu membranların en önemli dezavantajı hidrofobik olmaları ve nemden fazla etkilenmeleridir. Politetrafloroetilen, Poliviniliden florür, polipropilen ve polikarbonat gibi membranlar hidrofobik olmalarına rağmen kimyasal ve termal dayanıklılık gösterirler (Cheryan, 1998, Schäfer ve diğ., 2005, Boussu ve diğ., 2006, Kwon ve Leckie, 2006). Aşağıda Şekil 2.4'de bazı organik membranların kimyasal yapıları verilmektedir.

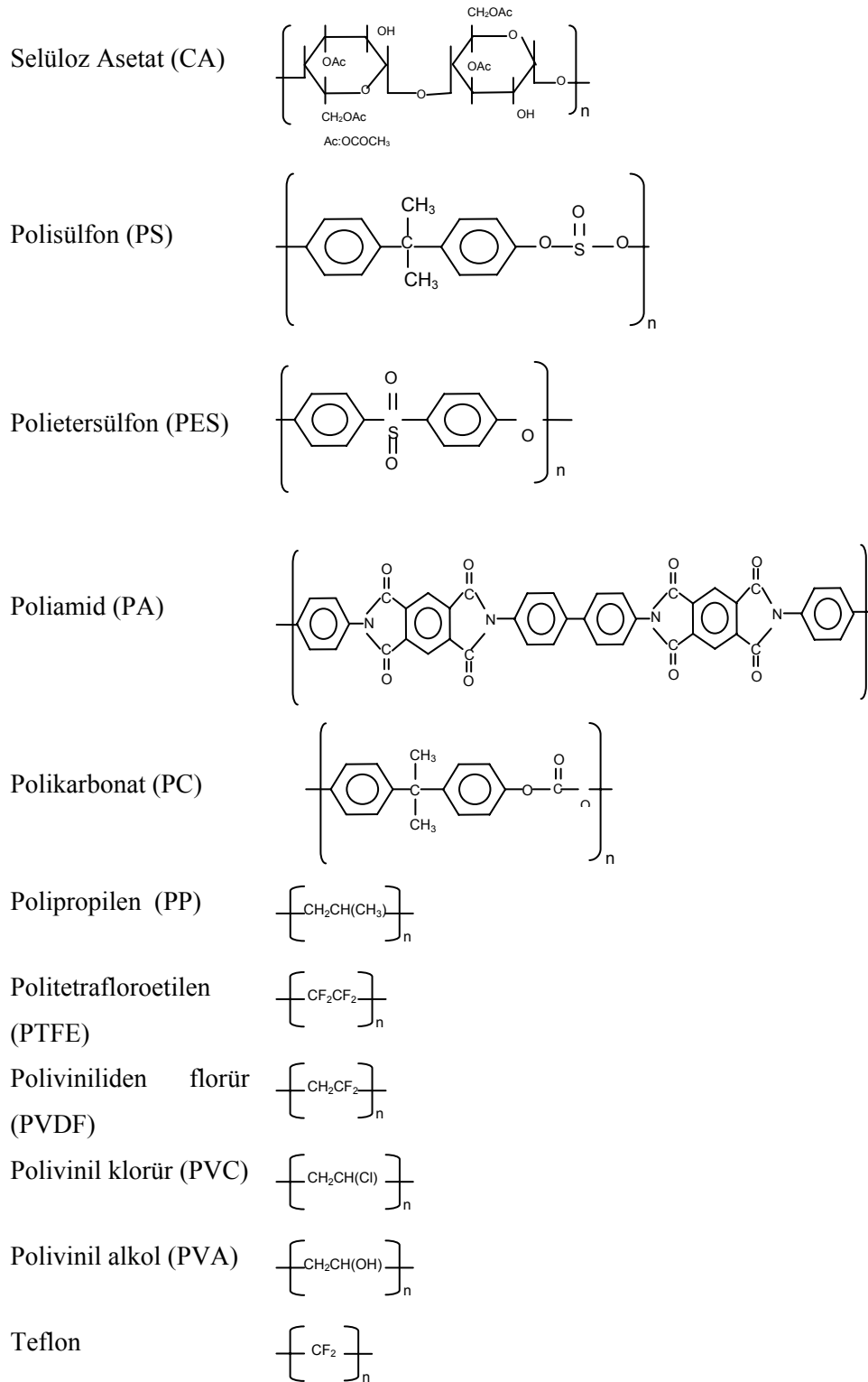
Anorganik membranlar, kimyasal ve termal olarak organik membranlara göre daha iyi dayanıklılık gösterirler. Ana yapı maddelerine göre anorganik membranlar, seramik, cam ve metalik membranlar olarak sıralanabilir. Bu membranların avantaj ve dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

Avantajları:

1. Sıcaklık aralığı geniştir, 800°C'ye kadar uygulanabilmektedirler
2. pH aralıkları geniştir (1-13)
3. Yüksek basınca karşı dayanıklıdır
4. Kullanım süreleri uzundur
5. İşletme basıncından daha yüksek basınç değerlerinde geri yıkama yapılabilir

Dezavantajları:

1. Ters ozmoz prosesi için çok fazla uygun değildir
2. Maliyetleri organik membranlara göre daha yüksektir (Koyuncu, 2001).



Şekil 2.4: Organik membranların kimyasal yapıları (Mulder, 1996, Cheryan, 1998, Matsuura, 2000)

2.2.7. Membran Teknolojileri/ Basınç Sürücülü Membranlar

Membranlarla arıtma işlemi sürücü kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşir. Sürücü kuvvetler, akımın membranın bir tarafından diğer tarafına geçişini sağlar. Bu sürücü kuvvetler iki faz arasındaki basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farklarıdır. Tablo 2.2’de çeşitli membran prosesleri ve etkin sürücü kuvvetleri verilmektedir.

Tablo 2.2: Membran proseslerinin kullandıkları sürücü kuvvete göre sınıflandırılması
(Mulder, 1996)

Membran Prosesi	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters Ozmoz	Basınç farkı
Pervaporasyon Gaz ayırma Diyaliz Buhar geçişi	Konsantrasyon farkı
Membran destilasyonu Termo-ozmoz	Sıcaklık farkı
Elektrodiyaliz	Elektriksel potansiyel farkı

Basınç sürücülü membran prosesleri, diğer membran proseslerinden endüstriyel alanda daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Basınç sürücülü membran prosesleri, por büyüklüklerine göre sırasıyla Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Ozmoz (RO) olarak dört gruba ayrılırlar. Tablo 2.3’de basınç sürücülü membran proseslerinin özellikleri gösterilmektedir.

Transmembran basıncı (TMP), basınç sürücülü membran proseslerine sürücü kuvvet olarak rol oynamakta ve aşağıdaki şekilde gösterilmektedir:

$$TMP = \frac{(P_{giriş} + P_{çıkış})}{2} - P_{süzüntü} \quad (2.6)$$

$P_{giriş}$: Giriş basıncı (besleme tarafı)

$P_{çıkış}$: Çıkış basıncı (konsantre tarafı)

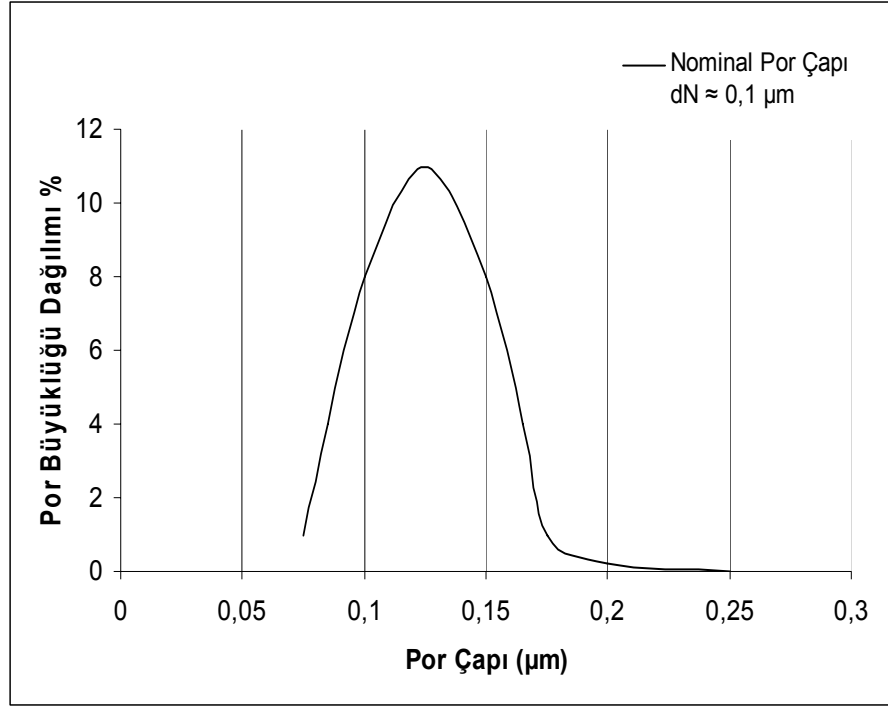
$P_{süzüntü}$: Süzüntü basıncı (süzüntü tarafı)

Tablo 2.3: Basınç sürücülü membran proseslerinin özellikleri (Mulder, 1996)

Membran Prosesi	Ayırma Büyüklüğü	Transmembran Basıncı (Bar)	Ayırma Mekanizması	Akı
Mikrofiltrasyon	0.05-10 μm (mikropartiküller)	0-2	Eleme	Yüksek
Ultrafiltrasyon	1-100 nm (makromoleküller)	1-10	Eleme	Yüksek
Nanofiltrasyon	0.5-5 nm (moleküller)	5-30	Çözünme-Difüzyon	Orta
Ters Ozmoz	< 1 nm (moleküller)	10-100	Çözünme-Difüzyon	Düşük

2.2.8. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon (MF) bilinen en eski membran teknolojisidir. Ayırma mekanizması tanecik büyüklüğüne bağlı olarak gerçekleşmektedir. MF genel bir ifadeyle 0,6 μm 'den daha büyük partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. MF prosesinde ayırma, eleme mekanizması ile gerçekleşir. Membran por büyüklüğünden daha büyük boyuta sahip olan partiküllerin daha çok membran yüzeyinde birikmesiyle meydana gelen eleme mekanizmasına “yüzey filtrasyonu” adı verilir ve mikrofiltrasyon proseslerinde en çok karşılaşılan durumlardan birisidir. Partikül boyutunun membran bor büyüklüğünden daha küçük olduğu durumlarda, partiküller membran içine geçebilmekte ve membranın porlarında tutulabilmektedirler. Bu tip filtrasyona ise “derin filtrasyon” adı verilmektedir. Her iki tip filtrasyonda, süzüntü akısında azalma görülmektedir. MF uygulamalarında karşılaşılan en büyük problem zamanla akıda meydana gelen azalmadır. Bunun sebebi por içlerinde ve membran yüzeyinde çözelti içinde bulunan maddelerin birikmesi sonucunda oluşan konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmadır. Bu etkileri azaltmak için çapraz akış hızını değiştirme, ultrasonik ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar ve benzeri çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Davis, 1992, Aydın, 2006). MF’de sadece porlu membranlar kullanılır. Mikrofiltrasyon membranları “Nominal Por Çapı” ile karakterize edilirler. Nominal por çapı, por büyüklüğü dağılımında en çok sayıda bulunan por büyüklüğüdür. Şekil 2.5’de 0,1 μm nominal por çapına sahip, kullanımı yaygın bir mikrofiltrasyon membranının por dağılımı görülmektedir.



Şekil 2.5: Mikrofiltrasyon membranlarında por büyüklüğü dağılımı

Por büyüklüğünün uygunluğundan dolayı MF’de asimetric membranlara esas olarak ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden mikrofiltrasyon membranlarının büyük çoğunluğu simetric yapıdadır. MF membranlarının üretimi için daha çok PP (polipropilen), PTFE (politetrafloretilen), polikarbonat malzeme kullanılır. Ayrıca birkaç yıldan beri anorganik (seramik, alüminyum, çelik, elyafla güçlendirilmiş karbon) membranlar da kullanılmaya başlanmış bulunmaktadır. Anorganik malzeme öncelikle yüksek mekanik özellikler, yüksek termik ve kimyasal dayanıklılık istendiğinde tercih nedeni olmaktadır. MF membranları 0-2 bar basınç farkı ile işletilirler. MF’de akım, membran yüzeyine paralel olarak uygulanmakta membrandan geçemeyen konsantrasyon kısmı membran yüzeyinde birikmektedir. Zamanla membran yüzeyinde oluşan direnç artmaktadır. Membran filtrasyonu ekonomik olmayan bir konuma geldiği zaman, yani akı değeri azaldığı zaman membran temizlenmekte ya da değiştirilmektedir.

MF genellikle, partiküllerin, kolloidal maddelerin ve bulanıklığın giderilmesi amacıyla diğer membran proseslerinden önce ön arıtım prosesi olarak kullanılır. Ayrıca MF prosesi, boyarmadde içeren atksulardan renk gideriminde (Porter ve Gomes, 2000, Porter, 2000a), yağ içeren atksuların arıtılmasında (Cheryan ve Rajagopalan, 1998, Hua ve diğ., 2006), meyva suyu endüstrisi atksularının arıtılmasında (Chmiel ve diğ. 2003),

suların dezenfeksiyonunda (Madaeni ve diğ., 1995, Wittmann ve diğ., 2002) ve sulardan doğal organik madde (NOM) gideriminde (Schäfer ve diğ.,2000, Fan ve diğ., 2001) kullanılmaktadır.

2.2.9. Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon (UF) 1-100 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Membranlardaki ayırma işlemi partikül boyutlarına bağlı olmakla birlikte molekül ve kolloid şekilleri, membran ve tutulan maddeler arasındaki ilişkilere de bağlıdır. UF işletme açısından MF'e benzemektedir.

UF membranlarında por büyüklüğü dağılımını belirlemek pahalı olduğu ve ayrıca ultrafiltrasyonda ayrılacak maddelerin partikül ölçüleri genellikle bilinemediği için burada karakteristik ayırma büyüklüğü olarak “molekül ağırlığı” kullanılır. Bir membran filtrasyonunda moleküllerin % 90-95'inin tutulduğu molekül ağırlığı alanı “MWCO (Molecular Weight Cut Off) = Ayırma Sınırı” olarak verilmektedir. Fakat bu molekül ayırma işlemi, membran ve tutulan madde arasındaki etkileşimler nedeniyle söz konusu membranın ayırma sınırı için mutlak bir ölçü gibi algılanmamalıdır. Daha çok belirli bir ayırma sorunu için membran seçiminde yardımcı olan kalitatif bir büyüklük olarak değerlendirilmelidir. UF membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1.000-100.000 D (Dalton)=kg/kmol arasındadır (Rautenbach, 1997). UF membranları da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilmektedir. Çapraz akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. UF membranlarıyla 1-10 bar basınç farkı arasında çalışılır. UF'de de MF'de olduğu gibi sadece porlu membranlar kullanılır. Ultrafiltrasyon membranlarının üretiminde de mikrofiltrasyon membranları için kullanılan aynı malzemeler kullanılmaktadır. UF membranları, bir aktif ve bir destek tabakasından oluşan asimetrik yapıdadırlar (Barlas, 2002, Kaleli, 2006).

UF başlıca, tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması ve boyarmadde geri kazanımında (Mignani ve diğ., 1999, Ciardelli ve diğ., 2001, Schoeberl ve diğ. 2005), kağıt endüstrisi atıksularının arıtılmasında (Afonso ve Norberta De Pinho, 1991, Nordin ve Jönsson, 2006), metal endüstrisinde yağ emülsiyonlarının konsantre edilmesi ve atıksu geri kazanımında (Hu ve diğ., 2002, Lin ve Gomez, 2005)), deri endüstrisi atıksularının

arıtılmasında ve geri kazanımında (yağ, protein ve metal) (Alve ve Pinho, 2000, Cassano ve diğ., 2002) kullanılmaktadır.

2.2.10. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon (NF) membranları ilk olarak 1970'li yılların başlarında üretilmeye başlanmıştır. NF, genelde sulardan çok değerlikli iyonları ve düşük molekül ağırlıklı organik maddeleri gidermek amacıyla kullanılmaktadır. NF kavramı, 200 kg/kmol molekül ağırlığı ve buna ait 1 nm (10 angstrom) büyüklük ile ilgilidir. NF membranlarının MWCO değerleri genelde 200-1000 D (Dalton) arasındadır. Tek değerlikli tuzların büyük bir kısmı bu proses ile tutulamamaktadır. Daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu dirençten dolayı, MF ve UF'den daha yüksek basınçlarda işletilirler. NF membranları ile genellikle 5-30 bar arasında çalışılır. NF prosesi ters ozmoz (RO) prosesine göre daha düşük işletme basınçlarında çalışmaktadır. Ters ozmoz'dan farklı olarak yüksek tuz konsantrasyonlarında ve daha düşük basınçlarda bile yüksek akı sağlanabilmektedir. Fakat tuz giderme verimi ters ozmoz membranlarından oldukça düşüktür. UF ile karşılaştırıldığında ise NF ile daha yüksek miktarlarda organik madde giderimi gerçekleşmektedir (Eriksson, 1988, Raman ve diğ., 1994).

NF membranlarının önemli ve farklı bir özelliği de iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan büyük oranda geçerler. Fakat sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar önemli oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilirliği önemli oranda anyonun değerliğine bağlılık gösterir. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır:

Katyonlar : H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

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

Buna göre örnek olarak bakır, kalsiyuma göre daha çok, kalsiyum da sodyuma göre daha çok tutulmaktadır.

NF membranlarının bu seçimliliği, membrandaki negatif yük gruplarından kaynaklanmaktadır. Bunlar elektrostatik etkileşimlerle çok değerlikli anyonların membrandan geçişini engellemektedirler. Buradaki yük gruplarına örnek olarak $-\text{COOH}$ veya $-\text{SO}_3\text{H}$ verilebilir. Membran üretiminde bu yük grupları aşağıdaki yollarla oluşturulur :

- Membran polimeri kimyasal işlemlere sokularak
- Yüklü bir polimer ilave edilerek
- Yüklü bir monomer polimerize edilerek

Organik bileşiklerin elektrikçe nötral sulu çözeltileri sözkonusu olduğunda nanofiltrasyon membranlarındaki akı ve seçimlilik, RO membranları için geliştirilmiş olan “Çözünme-Difüzyon Modeli,, ile açıklanabilir ve bu modelden çıkarılan eşitliklere uyar.

NF membranları ile bir ve çok değerlikli anyonları içeren çözeltilerin tuz gideriminde çok ilginç bir etki ortaya çıkmaktadır: Bir NaCl çözeltisindeki sodyum ve klorürün NF ile tutulmaları denenirken çözeltiliye basamaklı olarak Na_2SO_4 ekleniyor. Bu durumda 3 iyonlu bir sistem oluşmuş oluyor (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}). Sodyum sülfat ilavesi ile iki değerlikli sülfat konsantrasyonu arttıkça, bir değerlikli klorür iyonu tutulma oranı düşmeye başlamaktadır. Yani klorür, daha büyük oranlarda membrandan geçmeye başlıyor. Hatta tutma oranı negatif (eksi) değerler alabiliyor. Yani süzüntüdeki klorür konsantrasyonu, besleme çözeltisindeki klorür konsantrasyonunu bile aşıyor (Membran yüzeyi yakınındaki yoğun klorür tutma bölgesinden yoğun geçişler nedeniyle). Bu olaya “Donnan Etkisi” adı verilmektedir. Suların yumuşatılması ve çözeltilerden tuzların giderilmesi gibi proseslerde anyonların geçişi hızlanacağı için Donnan Etkisi önemli yararlar sağlamaktadır ve tercih edilen bir durum olmaktadır (Rautenbach ve Gröschil, 1990, Barlas, 2002).

NF membranlarının özellikleri, aşağıdaki tipik kullanım alanlarını oluşturmaktadır :

1. Bir değerlikli iyonlar geçerken çok değerlikli anyonların tutulması :
 - Proses ve içme sularının yumuşatılması.
 - İyon değiştirici veya RO tesisleri için ön arıtma olarak.
2. Bir değerlikli tuzlar geçerken organik bileşiklerin tutulması :
 - İçme suyu arıtımı
 - Tekstil ve kağıt endüstrisi atıksularından renk giderimi
 - Peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin tutulması
 - Yüzey aktif madde içeren atıksulardaki tuzların giderimi
3. Sulu çözeltilerdeki düşük ve yüksek moleküllü maddelerin birbirinden ayrılması :
 - Şarabın alkolünün giderimi
 - Biyolojik arıtma basamağından önce, atıksudaki zor parçalanmış maddelerin ayrılması

NF prosesi ile sulardan sertlik ve pestisit giderilmesi (Bruggen ve diğ., 1998, Schaep ve diğ., 1998, Wittmann ve diğ., 1998.), tekstil endüstrisinde atıksuların arıtılması ve boyarmadde geri kazanımı (Schafer ve diğ., 1999, Chakraborty ve diğ., 2003), gıda endüstrisinde üretim yapılan tankların yıkanması sonucu oluşan atıksuların (CIP atıksuları) geri kazanımı (Fritsch ve diğ., 1998), kağıt endüstrisinde atıksuların arıtılması ve geri kazanılması (Afonso ve diğ., 1997, Manttari ve diğ., 1997, Ahn ve diğ., 1998), metal kaplama endüstrisinde asidik çözeltilerden metal iyonlarının ayrılması, makina yıkama sularının arıtılması ve geri kazanılması (Hilal ve diğ., 2004, Mohammad ve diğ., 2004, Tanninen ve diğ., 2006) alanlarında yapılmış çalışmalar bulunmaktadır.

NF prosesinden önce, ön arıtım metodlarının uygulanması gerekebilmektedir. NF’de çözülmüş inorganik tuzlar, kolloidler, oksidanlar, partiküler maddeler, çözülmüş organik maddeler ve mikroorganizmalar önemli kirleticilerdir. Uygun membran tipi ve materyali, uygun modül seçimi ve filtrasyon parametreleri (akı, basınç ve sıcaklık vb.) ile kirlenme kontrol altına alınabilmektedir. Filtrasyon koşullarını optimize edebilmek için genelde uygun bir ön arıtmaya ihtiyaç duyulmaktadır. NF prosesinden önce ön arıtımın ihtiyaç duyulduğu durumlar ve uygulama alanları aşağıda Tablo 2.4’de verilmektedir.

Tablo 2.4: Nanofiltrasyon prosesinde ön arıtım alternatifleri ve uygulama alanları (Schäfer ve diğ., 2005)

Ön Arıtma	Çözülmüş tuzlar	Kolloidler	Partiküler maddeler	Mikro-organizma	Oksidan	Organik madde
pH Ayarlama	•	•				
Antiskalant	•	•				
İyon Değişirme	•	•				
Kireç-Soda ile Yumuşatma	•					
Desaturasyon Ünitesi	•					
Kompakt Hızlandırılmış Çöktürme Yumuşatması (CAPS)	•	•				
Filtrasyon		•	•			
Oksidasyon-Filtrasyon		•				
Koagülasyon		•				•
Koagülasyon ve Flokülasyon		•	•			•
Mikrofiltrasyon/ Ultrafiltrasyon		•	•			•
Kartuş Filtre		•	•			
Klorlama				•		
Deklorlama					•	
Biyosidler ile Şok Arıtma				•		
Dezenfeksiyon				•		
Granüler Aktif Karbon				•	•	•
Biyolojik Arıtma		•				•
Elektromanyetik Arıtma	•	•	•			

NF membranları, performans, morfoloji ve yük parametrelerine göre karakterize edilirler (Riedl ve diğ., 1998, Brant ve Childress, 2002). Aşağıda Tablo 2.5’de NF membranlarının karakterizasyon metodları verilmektedir.

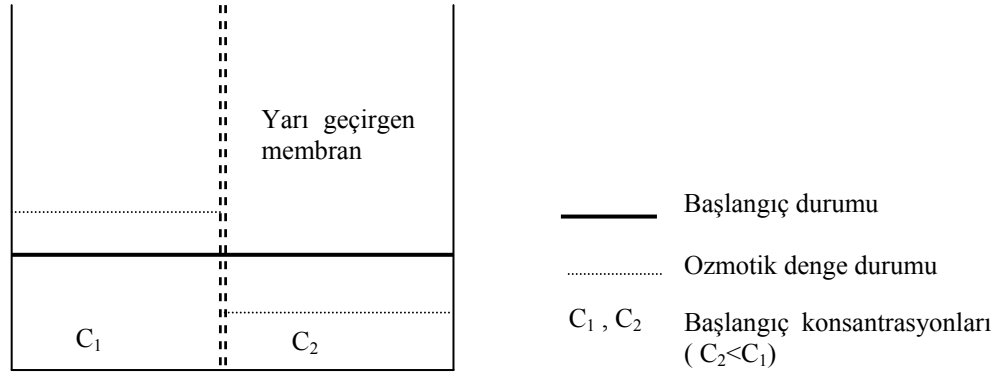
Tablo 2.5: Nanofiltrasyon membranlarının karakterizasyon metodları (Schäfer ve diğ., 2005)

	Metod	Özellik
<i>Performans Parametreleri</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Yüklü moleküller ile giderim denemeleri • Yüksüz moleküller ile giderim denemeleri • Su geçirgenliği ölçümleri;geçirgenlik katsayısı • Çözücü (solvent) geçirgenliği ölçümleri;geçirgenlik katsayısı 	<p>Yüzey yükü; mesh-por boyutu</p> <p>Mesh-por boyutu</p> <p>Membran direnci</p> <p>Membran direnci</p>
<i>Morfoloji Parametreleri</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Gaz adsorpsiyon/desorpsiyon • Permporometre • Mikroskopi <p>Alan emisyon mikroskopi (FEM)</p> <p>Taramalı elektron mikroskopi (SEM)</p> <p>Atomik kuvvet mikroskopi (AFM)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Spektroskopi <p>Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi-azaltılmış toplam yansıma (FTIR-ATR)</p> <p>Elektron spin rezonans spektroskopisi-(ESR)</p> <p>Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi-(NMR)</p> <p>Raman spektroskopisi</p> <p>X ışınları foto elektron spektroskopisi-XPS (ESCA)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Temas açısı <p>Sessile drop metodu</p> <p>Captive (air) bubble metodu</p>	<p>Por boyutu, yüzey alanı</p> <p>Por boyutu/porozite</p> <p>Por boyutu/porozite</p> <p>Yüzey pürüzlülüğü, por boyutu, porozite</p> <p>Kimyasal yapı</p> <p>Hidrofilik/hidrofobik</p>
<i>Yük Parametreleri</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Elektro-kinetik ölçümler • Titrasyon • İmpedance spektroskopisi 	<p>Zeta potansiyeli, yüzey yükü</p> <p>İyon değiştirme kapasitesi/toplam yük</p> <p>İyonik iletkenlik</p>

2.2.11. Ters Ozmoz (Reverse Osmosis) (RO)

Ters ozmoz (RO) düşük molekül ağırlıklı maddelerin (inorganik tuzlar) ve organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. RO prosesinde yüksek hidrodinamik direnç gösteren yoğun membranlar kullanıldığı için yüksek basınç altında çalıştırılırlar. (Mulder, 1996).

Ters ozmozun anlayabilmek için doğada sürekli olarak gerçekleşip duran ozmoz olayının esaslarını bilmek gerekir: Farklı tuz konsantrasyonlarındaki iki çözeltinin, ideal durumda sadece çözücü (su) geçiren fakat çözülmüş maddeleri geçirmeyen “yarı geçirgen” bir membran ile ayrılması durumunda, çözücü (su) her iki çözeltinin konsantrasyonunu eşitlemek için membrandan geçmeye başlar. Membrandan geçen su, konsantrasyonu yüksek tarafın seyrelmesine ve konsantrasyonu düşük tarafın derişik hale gelmesine neden olur. Aynı zamanda su seviyeleri değişir ve seyrelen tarafta su yüksekliği artarken, konsantrasyonu artan tarafta düşer (Şekil 2.6). Bu durumda oluşan hidrostatik basınç ile daha fazla seyrelme engellenir. Bu dinamik denge durumunda görülen basınç farkı, çözeltinin saf çözücüye karşı ozmotik basıncına (ya da iki farklı konsantrasyondaki çözeltilerin ozmotik basınç farklarına) karşılık gelir ($\Delta\pi$).



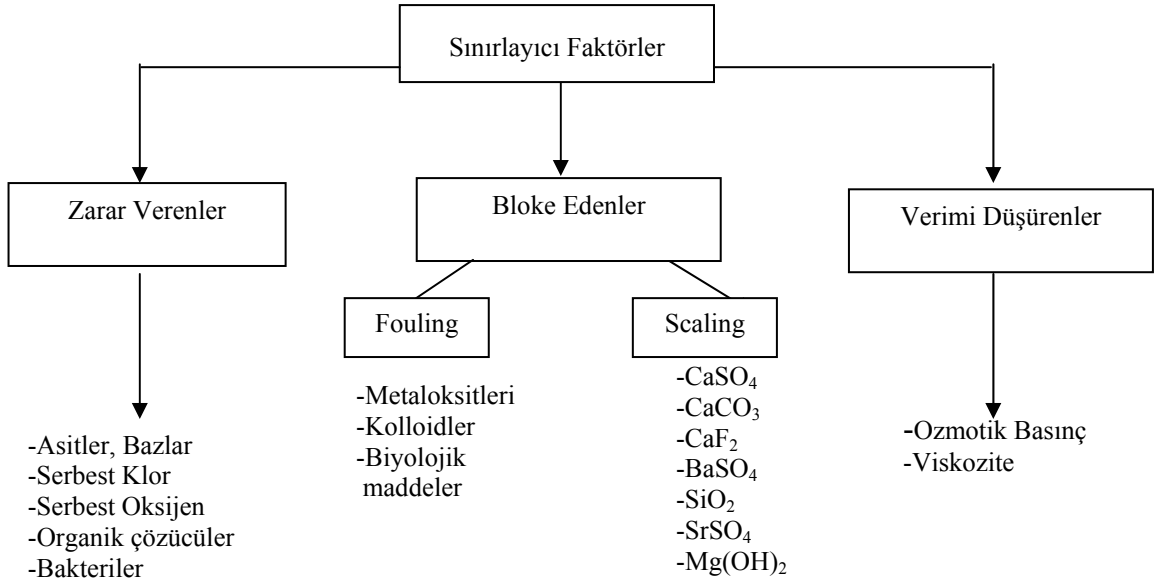
Şekil 2.6: Ozmoz prensibi

Suların ve atıksuların arıtımında, içinde sayısız istenmeyen iyon ve molekül bulunan konsantre ham suların seyrelmesi elbetteki amaç olamaz. Bunun için konsantre çözelti tarafına ozmotik basıncı aşacak miktarda bir basınç uygulanarak su membrandan filtrelenebilir. RO’da, konsantre çözeltiye çözeltinin ozmotik basıncından daha yüksek basınç uygulanmasıyla ortaya çıkan kütle transfer olayıdır. Böylece su konsantre çözeltilerden ayrılıp saf su tarafına akar ve aralarında konsantrasyon farkı bulunan iki faz

meydana gelmiş olur. RO membranları bütün çözünmüş organik ve inorganik türleri ayırabilmektedir. RO olayının teorisi, solvent ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözüldüğü ve difüze olduğu “Çözünme-Difüzyon Modeli”ne dayandırılmaktadır. RO membranlarında 10-100 bar arasında değişen yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir. Son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı RO membranları da kullanılmaya başlamıştır. Uygulanan basınç, besleme suyuna bağlı olarak 7 bar’a kadar düşürülebilmektedir (Koyuncu, 2001). Ters ozmoz aşağıdaki teknolojilerle rekabet halinde bulunmaktadır:

- Termik yöntemler (Ters ozmoz daha az enerji kullanır)
- İyon Değiştirici Yöntemler (Ters ozmoz daha az kimyasal madde kullanır)

Genel olarak kullanılan RO membranları asimetrik ve kompozit yapıdadır. Kullanılan membranlar, kimyasal ve biyolojik etkilere, yüksek sıcaklık ve geniş pH aralıklarına, uzun çalışma sürelerine ve yüksek klor değerlerine dayanıklı olmalıdır. RO prosesini sınırlayabilecek faktörler ise aşağıda verilmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Ters ozmoz prosesini sınırlayan faktörler (Barlas, 2002)

RO proseslerinde geri dönüş oranı ve akı değeri; konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve pH değişkenlerine bağlıdır. Membrandan geçen suyun (çözücünün) akışı, membrana karşı uygulanan ΔP hidrolik basıncından, $\Delta\pi$ besleme ve süzüntü arasındaki ozmotik basınç farkının çıkarılması ile elde edilen denklem 2.7’de gösterildiği gibi ifade edilebilir.

$$J = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.7)$$

Burada,

J : Membrandan geçen su akısı

L_p : Membran geçirgenliği

ΔP : Basınç farkı

$\Delta \pi$: ozmotik basınç farkı

Denklem 2.7 hiçbir çözünmüş maddenin membrandan geçmediği ideal durumları gösterir. Ancak pratikte RO membranı düşük molekül ağırlıklı maddeleri bir miktar geçirir. Bu durum, gerçek ozmotik basınç farkı $\Delta \pi$ 'nin σ gibi bir refleksiyon katsayısı (geri dönüşüm katsayısı) ile çarpılmasıyla hesaplanır. Tutma oranı $R < \% 100$ olduğunda, $\sigma < 1$ ' dir. Bu durumda gerçek su akısı;

$$J = L_p \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad \text{şeklindedir.} \quad (2.8)$$

Membrandaki gerçek ozmotik basınç farklılığı refleksiyon katsayısı (σ) ile tespit edilir. Membranın su veya çözücü geçirimsizlik katsayısı olan L_p , membranın yapısına ve diğer bazı parametrelere bağlıdır. RO için bu değer $3 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{saat} \cdot \text{bar}$ arasında değişmektedir. Membrandan geçen çözünmüş madde akısı J_s , konsantrasyon gradyanına bağlı olup aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$J_s = L_d \cdot \Delta C \quad (2.9)$$

L_d : Çözünmüş madde geçirimsizlik katsayısı

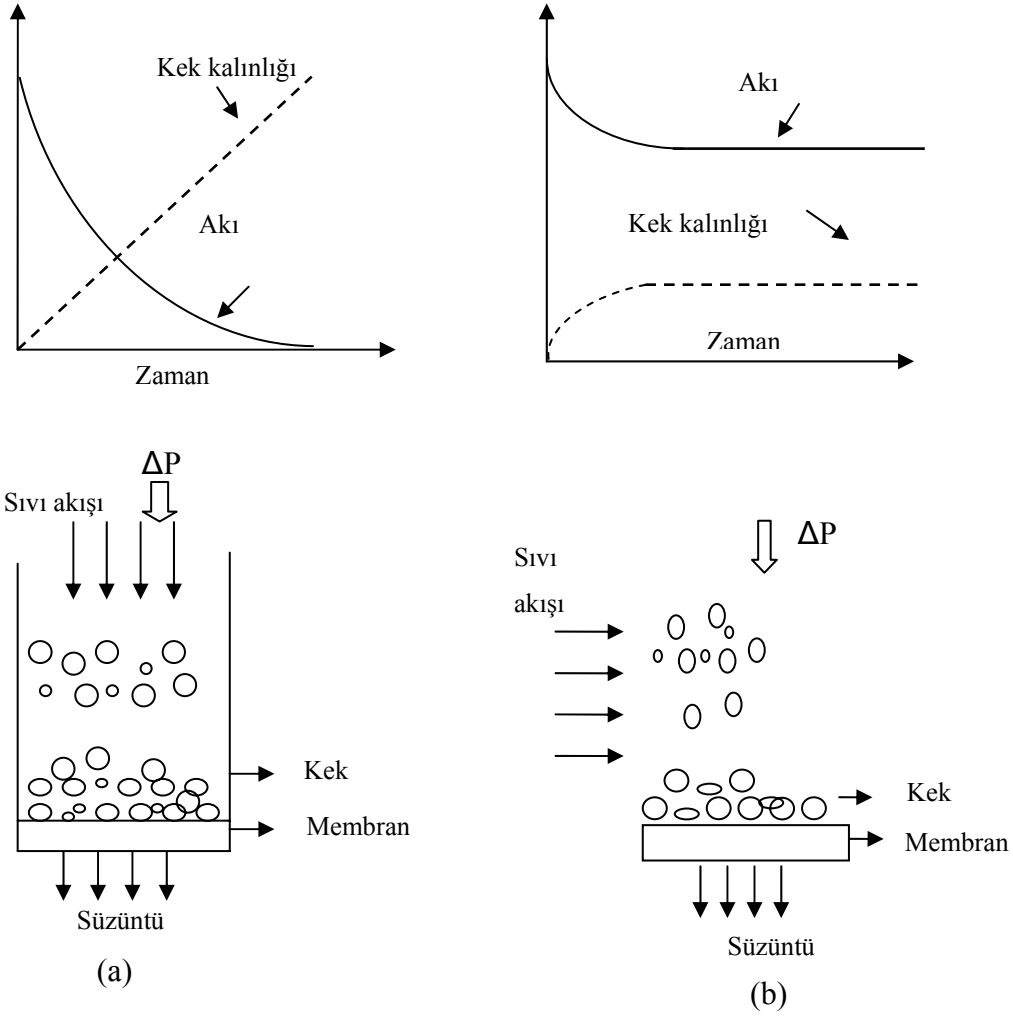
ΔC : Konsantrasyon farkı

L_d katsayısı, RO' da $5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4} \text{ m/saat}$ arasında değişmektedir (Scott, 1995).

RO prosesi, deniz suyundan tatlı su üretimi (Moss ve Gill, 1999, Matsuura, 2001) tekstil ve kağıt endüstrisi atıksularından renk giderimi (Koyuncu ve diğ., 1999, Goatley ve diğ., 2002, Allègre ve diğ., 2005), metal kaplama endüstrisi atıksularının arıtılması ve geri kazanımında (Benito ve Ruíz, 2002, Qin ve diğ. 2002.), süt endüstrisinde geri kazanımında (Re ve diğ., 1998, Sarkar ve diğ., 2006), tarımsal drenaj sularının arıtılması ve geri kazanılmasında (Lee ve diğ., 2003, Oron ve diğ., 2006) kullanılmaktadır.

2.2.12. Membran Filtrasyon Teknikleri

Basınç sürüclü membran prosesleri iki farklı şekilde işletilirler: Klasik filtrasyon ve çapraz akış filtrasyonu. Bu iki filtrasyon türüne ait şematik gösterim Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8: Klasik ve çapraz akış filtrasyonunda akı azalması ve kek kalınlığının zamanla değişimi (a) Klasik filtrasyon (b) Çapraz akış filtrasyonu (Keskinler, 1997)

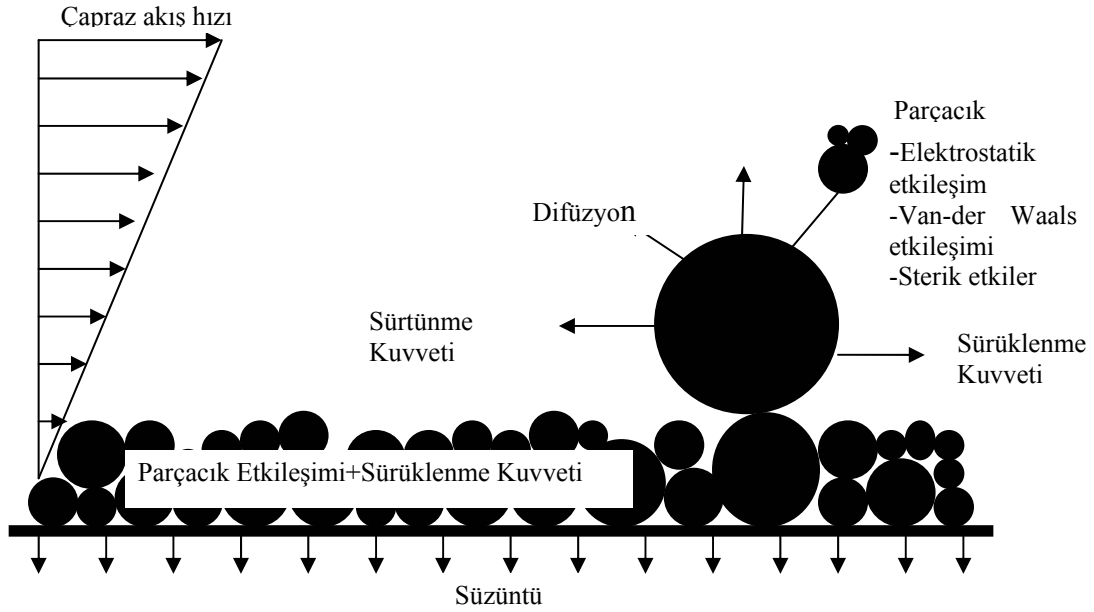
Klasik filtrasyon uygulamaları;

- Filtrasyona artan ölçekte direnç gösteren parçacık oluşumu
- Süzüntü akış hızında zamanla azalma meydana gelmesi
- Sistemin kesikli olarak çalıştırılma zorunluluğu (geri yıkama sebebiyle periyodik olarak sistemin durdurulma gereği)

sebeplerinden dolayı uygulamada bazı problemler göstermektedir. Çapraz akış filtrasyonda ise aşağıdaki hususlar çerçevesinde bu olumsuzluklar giderilebilmektedir:

- Tanımlanamaz bir kek tabakası oluşumu söz konusu olmayıp kek tabakasının kalınlığı kontrol edilebilir
- Göreceli olarak daha yüksek akı değerleri elde edilebilir ve sistem daha uzun zaman periyotlarında çalıştırılabilir (Aydiner, 2006).

Çapraz akış filtrasyonunda membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara bir çok kuvvet etki etmektedir. Bu kuvvetlerin belirlenmesi, membran kirlenmesi, akı kaybı ve giderme veriminin değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır. Çapraz akış filtrasyonunda membran yüzeyi üzerinde tutunan parçacıklara etki eden kuvvetler Şekil 2.9'da gösterilmektedir (Ripperger ve Altmann, 2002).



Şekil 2.9: Membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara etki eden kuvvetler

Her ne kadar çapraz akış filtrasyonu, membran yüzeyi boyunca membrana paralel olarak akan bir sıvı için tasarlanmış ve klasik filtrasyondaki gibi membran üzerinde daha kalın bir kek tabakası oluşmasını önüyor ise de; bu sistemde akı azalması, membran yüzeyine çok yakın sınır tabakasındaki konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesi sebebiyle halen sakınılan bir durum içermektedir.

2.2.13. Membranlarda Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme

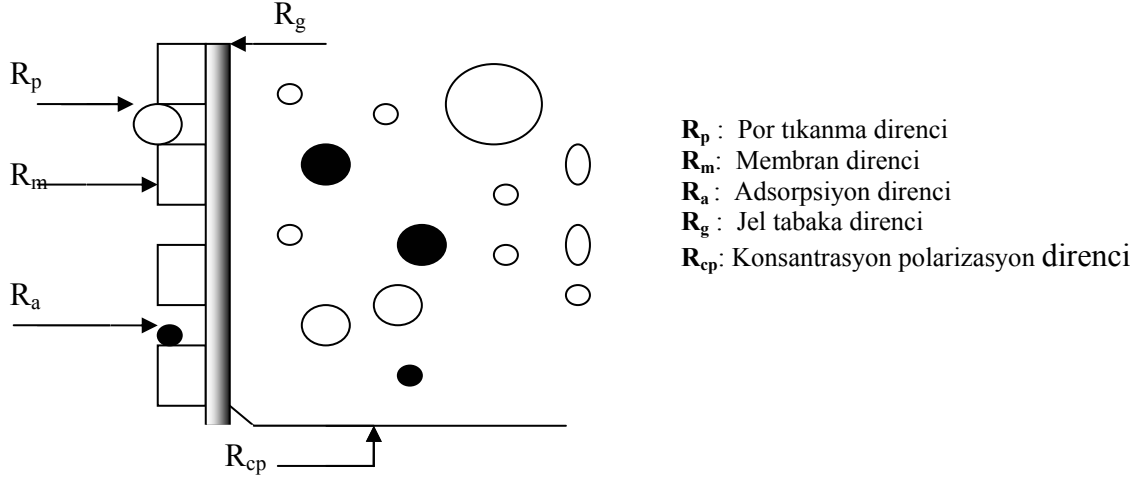
2.2.13.1. Konsantrasyon Polarizasyonu

Membran filtrasyonunda, membrandan geçemeyen maddelerin zamanla membran üzerinde birikmesi sonucunda, membrana yakın bölgelerde besleme çözeltisinden çok daha yüksek konsantrasyona sahip bir ortam oluşur. Bu konsantrasyon membrana yaklaştıkça artarak, membran üzerinde maksimuma ulaşır. Bu durum membran yüzeyinden besleme çözeltisine bir geri akım oluşturur. Bu olaya “Konsantrasyon Polarizasyonu” adı verilir. Konsantrasyon polarizasyonunun etkileri:

1. Membran yüzeyinde ozmotik basıncın artması ve akının azalması
2. Membran yüzeyindeki konsantrasyon artışıyla membran porlarının tıkanması ve akının azalması
3. Membran arıtma veriminin değişmesi (Membranda tutunma oranı artabilir ya da azalabilir, Örn: membran yüzeyinde çözülmüş madde konsantrasyonu arttığında, tuz gibi düşük molekül ağırlıklı maddelerin tutunma oranı azalır)
4. Membran kirlenmesi olarak sıralanabilir (Mulder, 1996, Yalçın, 1998).

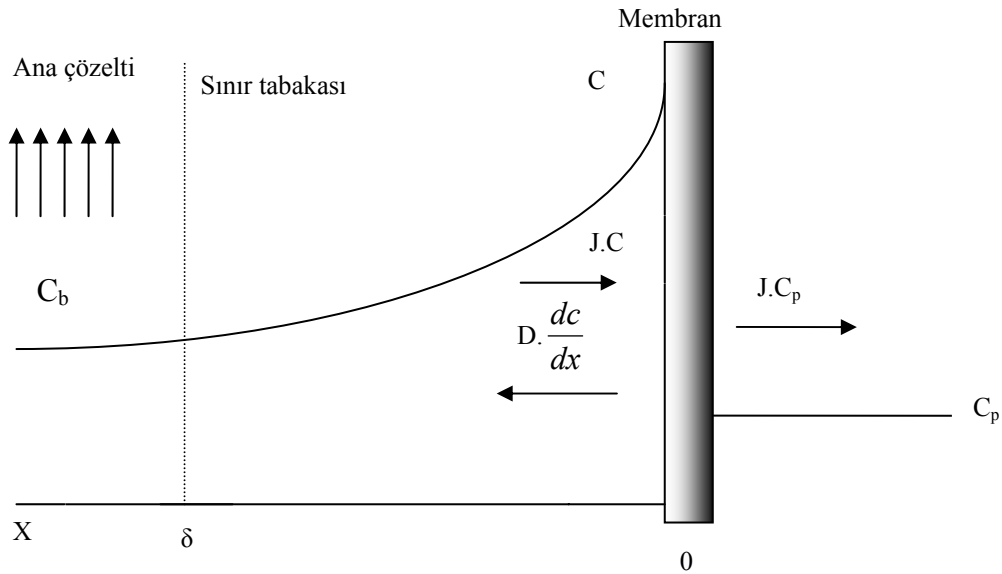
Konsantrasyon polarizasyonunda, yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler membran üzerinde tutunarak membran yüzeyinde ikinci bir tabaka oluştururlar. Bu durumda düşük molekül ağırlıklı maddelerin membranda tutunma oranı da artar. Konsantrasyon polarizasyonu esas olarak adsorpsiyon, jel tabakası oluşumu ve porların tıkanması gibi nedenlerden ötürü meydana gelebilir. Bütün bu faktörler membran içerisindeki taşınım sırasında besleme tarafında ek dirençler meydana getirir (Mulder, 1996, Cheryan, 1998). İdeal bir durumda akışkana karşı oluşan tek direnç, R_m ile ifade edilen membran direncidir. Membran, çözelti içindeki çözülmüş maddeleri geri çevirdiğinden, membran yakınında çözülmüş madde konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. Bu da konsantrasyon polarizasyonu direnci (R_{cp}) olarak adlandırılan ek bir dirence sebep olmaktadır. Zamanla membran kenarında meydana gelen konsantrasyon artışı daha da yükselmektedir. Bunun sonucu jel tabaka (R_g) olarak adlandırılan bir direnç daha oluşmaktadır. Diğer bir direnç türü özellikle boşluklu membranlarda membran porlarının tıkanmasıyla oluşan por tıkanma direncidir (R_p). Son olarak oluşan direnç membran boşlukları üzerinde kirleticilerin adsorblanması ile oluşmaktadır. Aynı

zamanda membran delikleri üzerinde konsantrasyon artışı boşluk çapının daralmasına da sebep olmaktadır. Bu da (R_a) ile gösterilmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri (Mulder, 1996)

Konsantrasyon polarizasyonu, filtrasyonun ilerleyen aşamalarında daha da yoğunlaşarak adeta bir kek tabakası gibi davranmaya başlar ve membranın bir parçası gibi ayırma prosesine önemli oranda katkıda bulunur. Bir süre sonra membran yüzeyindeki konsantrasyon birikmesi geri difüze olmaya başlar. Durum daha kararlı hal alır ve iki yöndeki difüzyon birbirine eşitlenir. Böylece, membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon profili, sınır tabakası içinde gözlemlenir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Membran yüzeyinde konsantrasyon profili (Mulder, 1996)

Membrandan δ kadar mesafede, C_b konsantrasyonlu, tam karışimli akım olduğu varsayılırsa, membrana doğru yaklaştıkça, sınır tabakası oluşumu gözlenecektir. Konsantrasyon bu sınır tabakası içinde, membran yüzeyine yaklaştıkça tam karışimli olan C_b konsantrasyon değerinden bir maksimuma, C_m konsantrasyon değerine çıkar. Bu tabaka içinde akışın yükü $J.C$ ile belirtilir. Çözelti içindeki maddelerin hepsinin membran tarafından % 100 tutulması halinde, membrandan geçen akışın yükü $J.C_p$ ile ifade edilir. Membran yüzeyinde meydana gelen birikme, geriye doğru difüzyon akımının oluşmasını sağlar. Kararlı durumda membrandaki kütle denklemi;

$$J.C + D \frac{dC}{dX} = J.C_p \quad (2.11)$$

ile belirtilir. Sınır şartlarında,

$$X=0 \dots\dots\dots C = C_m$$

$$X= \delta \dots\dots\dots C = C_b$$

olur. 2.11 denkleminin tekrar düzeltilmesi ve integrasyonu sonucunda;

$$J(C_p - C) = D \frac{dC}{dX} \quad (2.12)$$

$$\int_0^{\delta} J.dX = D \int_{C_b}^{C_m} \frac{dC}{C_p - C} \quad (2.13)$$

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = e^{-\frac{J.\delta}{D}} \quad (2.14)$$

bağıntısı elde edilir. Burada, difüzyon katsayısı (D) ile, sınır tabakası kalınlığı (δ) arasındaki oran, (k) kütle transfer katsayısını verir.

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (2.15)$$

ile ifade edilir. Gerçek giderme verimi (R_g);

$$R_g = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (2.16)$$

ile ifade edilirse, denklem 2.14;

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_g + (1 - R_g) \cdot \exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (2.17)$$

halini alır. Burada, C_m ve C_b sırasıyla membran yüzeyinin ve besleme çözeltisinin konsantrasyonlarını temsil etmektedir. C_m/C_b oranı konsantrasyon polarizasyonu modülü olarak adlandırılmaktadır. Bu oran, artan giderme verimi (R_g) ve azalan kütle transfer katsayısı ile artar. Yüksek k değeri, konsantrasyon polarizasyonunun düşük olduğunu gösterir. C_p ise süzüntü akımındaki konsantrasyondur.

Çözelti içindeki bütün maddelerin membran tarafından tutulduğu ideal durumda ($R=1$ ve $C_p=0$) denklem 2.17;

$$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (2.18)$$

halini alır. Bu hal, kararlı durumu ifade eder. Burada, C_m/C_b oranı, sınır tabakası kalınlığı ve akı ile eksponansiyel olarak artar ve artan çözünmüş madde difüzyonu azalır. Buradan yüksek geçirgenliğe sahip membranlarda polarizasyon oluşumunun daha zor olduğu anlaşılmaktadır.

Konsantrasyon polarizasyonu genelde giderilebilir özelliktedir. Konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak ve kütle transferini arttırmak için, membran yüzeyine yakın bölgede iyi bir karışım sağlanmalıdır. Bu karışımı sağlamak için, besleme kanalında hız artırılmalı ve türbülanslı akımlar oluşturulmalıdır (Kural, 2000, Sablani, 2001).

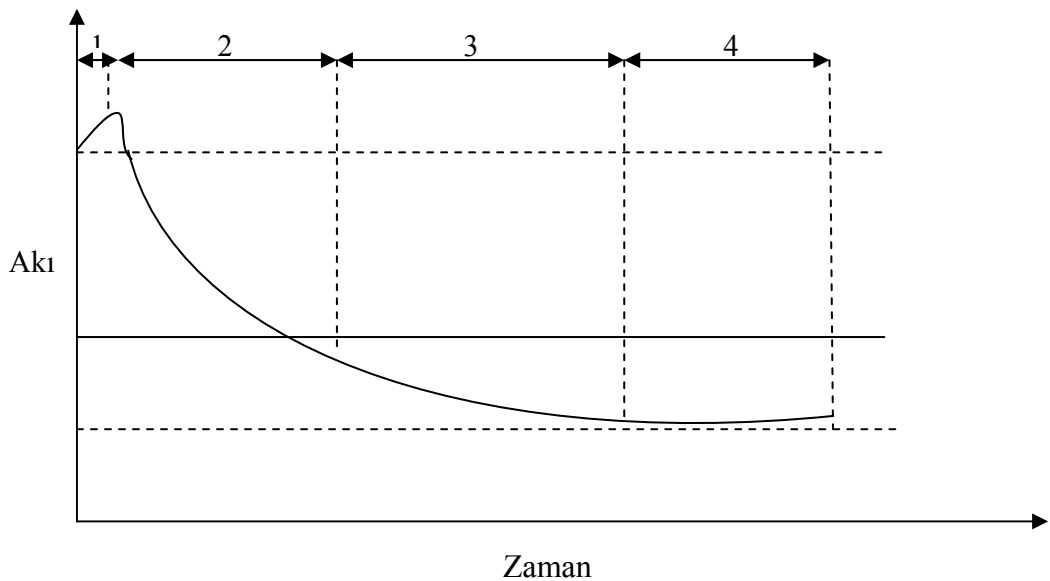
2.2.13.2. Kirlenme

Kirlenme (fouling), yüzeylerde istenmeyen birikintiler oluşmasını tanımlayan genel bir kavramdır. Anorganik tuzların çökmesi ile oluşan yüzey birikimlerine “anorganik kirlenme (scaling)” adı verilmektedir. Ayrıca organik maddeler ile meydana gelen kirlenme için “organik kirlenme (organik fouling)” ve mikroorganizmaların neden olduğu kirlenme için “biyokirlenme (biyofouling)” ifadeleri kullanılmaktadır. Aslında bir çok kirlenme türü aynı anda ortaya çıkmaktadır. Aşağıda membranların kirlenme kaynakları verilmektedir:

- Çözünürlük sınırı aşan maddelerin membran yüzeyinde çökmesi
- Süspans ve koloidal maddelerin membran yüzeyinde ve porlarında birikmesi
- Membranın sınır tabakasında çözeltinin kimyasal reaksiyonu
- Membran polimeri ile çözeltinin kimyasal etkileşimi
- Membran yüzeyinde düşük molekül ağırlıklı maddelerin adsorpsiyonu
- Makromoleküler maddelerin membran yüzeyinde jel tabaka oluşturması
- Mikroorganizmaların membran polimeri ile hidrofobik etkileşimde bulunması

Membran porlarında veya yüzeyinde meydana gelen kirlenmeler, geri yıkama yapılarak akının geri kazanılması işlemi üzerine 2 farklı etkiye sahiptir. Membran porlarında meydana gelen kirlenme, geri yıkama suyunda temizleyici maddeler kullanılmadıkça, “*giderilemez (temizlenemez) kirlenme*” dir. Bu tip membran kirlenmesi, akının süreli azalmasını da beraberinde getirmektedir. Ancak akı kaybı bir yüzey kekinin oluşması sebebiyle meydana geliyor ise, kirlenme büyük ölçüde “*giderilebilir (temizlenebilir) kirlenme*” olmaktadır (Schäfer ve diğ., 2005, Aydın, 2006).

Akı kaybına yol açan konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme olaylarını birbirinden ayırmak mümkün değildir. Çünkü kirlenme olayı, konsantrasyon polarizasyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Zamanla membrandan geçen akının azalması, örnek olarak Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Akı azalmasının şematik gösterimi

Şekil 2.12’de görüldüğü gibi, akı azalması dört kademedeyne meydana gelmektedir. 1. kademedeyne, su içerisindeki maddelerin depolanması nedeniyle oluşan membran yüzeyinin modifikasyonu veya prosesin geçişi nedeniyle akı yükselmesi görülür. 2. kademe ise suyun yapısına göre saniyeler veya dakikalar içerisinde meydana gelir ve konsantrasyon sınır tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu kademedeyne hızlı bir akı azalması gözlenir. 2. kademedeyne ortaya çıkan akı azalması, membranın geri yıkanması veya kimyasal temizleyiciler yardımıyla giderilebilir. 3. kademedeyne oluşan akı azalması ise yavaş akı azalması periyodu olarak bilinmekte olup membran üzerinde jel tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu aşamadan sonraki akı azalmaları “giderilemez kirlenme” sonucunda oluşur. Membran üzerindeki jel tabakasının zamanla sabitleşmesi nedeniyle, membranın bir parçası gibi davranan ikinci bir katman oluşur. 4. ve son aşamada ise akı, çok yavaş bir şekilde azalır. Bu hale ulaşmış membran filtrasyonu kararlı halde kabul edilir (Akmil, 1999).

Membranların kirlenmesi bir çok faktöre bağlıdır: membran malzemesi, besleme çözeltisinin konsantrasyonu, pH ve işletme parametreleri (transmembran basıncı, çapraz akış hızı, sıcaklık). Membran kirliliğini anlamak için, kirlenici maddeler ile membran arasındaki etkileşimin iyi bilinmesi gerekmektedir. Membran kirlenmesini önleyecek önemli faktörler ise;

- pH ayarlanması, klorlama, aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal çöktürme gibi metotların kullanılması ile membran prosesinden önce besleme çözeltisinden kirlenicilerin azaltılması
- Besleme çözeltisinin özelliğine bağlı olarak doğru membran seçiminin yapılması
- Uygun modül tipinin seçilmesi
- Membranların temizlenmesi olarak sıralanabilir (Fane ve diğ., 2000, Çapar, 2005).

2.2.13.3. Membran Temizlenmesi

Membranların temizlenmesi işlemi, fiziksel temizleme yöntemleri ve kimyasal temizleme maddeleri kullanılarak yapılmaktadır. Fiziksel temizleme işleminde, kirliliklerin giderilmesi için şu metotlar kullanılmaktadır: Ters yıkama ve düz yıkama yapmak, titreşim ve ses dalgası oluşturmak. Ayrıca süzüntü akımı kullanılarak yapılan ters yıkama ile de fiziksel temizleme işlemi yapılabilmektedir (Chen ve diğ., 2003).

Membranların kimyasal maddeler ile temizlenmesi, temizleyici maddelerin membran kirleticilerine ve membran uygunluğuna bağlılık gösterir. Bu nedenle kirliliğin bileşiminin bilinmesi büyük önem taşır. Anorganik kirliliklerin giderilmesi için asidik ürünlerle yıkanması tavsiye edilmektedir. Organik kirlilik tabakaları için ise bazik yıkayıcılar daha uygundur. Mikroorganizmalar ile kirlenme durumunda dezenfektanlar kullanılmalıdır.

Endüstride genellikle membranların temizlenmesi, akıda belirli bir oranda azalma meydana geldiğinde yapılmaktadır. Membranlarda en fazla izin verilebilen akı kaybı miktarı % 10-30'dur. Prosesin kirlenme durumuna bağlı olarak örneğin haftada bir kez uygun bir temizleme işlemi de yapılabilir.

2.3. YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktif maddeler, çok az miktarlarıyla, çözüldüğü bir sıvının yüzey veya ara yüzey özelliğini belirgin bir şekilde değiştiren maddelerdir. Yüzey aktif maddeler, suda çözünebilen (hidrofilik) ve suda çözünemeyen (hidrofobik) iki ayrı yapısal grubu aynı molekülde içeren organik bileşiklerdir. Yüzey aktif maddenin hidrofobik kısmı uzun bir hidrokarbon zinciridir. Hidrofilik kısımda sodyum, klorür veya bromür gibi anyon veya kationlar bulunur (Baykut ve Biran, 1986). Yüzey aktif maddeler günlük yaşantımızda önemli rol oynamaktadırlar. Yüzey aktif maddeler bir çok endüstri dalında (deterjan, tekstil, kağıt, deri, boya, ilaç, gıda, polimer), kişisel bakım ürünlerinde (sabun, şampuan, kozmetik vb.) ve ev temizlik ürünlerinde (bulaşık, çamaşır vb.) kullanılmaktadırlar. Yüzey aktif maddeler dünyada en çok kullanılan kimyasallardan biridir (Yıllık üretimi dünyada 1.000.000 ton civarındadır) (Ding ve diğ., 1999, Khuu ve diğ., 2000, Meesters ve Schröder, 2004, Chiu ve James, 2006, Khan ve Zareen, 2006, Kowalska ve diğ., 2006, Lara-Martin ve diğ., 2006).

2.3.1. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri

Yüzey aktif maddelerin bağlı olduğu teoriler, ara yüzey olayları ile ilgili olmayan bir çok görüşü de kapsar. Yüzey aktif maddeler ile diğer çözünmüş maddeler arasındaki fark, özel bir kolloidal çözelti tipi oluşturmasıyla karakterize edilebilen çözeltilerin iç yapılarındaki bazı özelliklerinden kaynaklanır. Yüzey aktif maddelerin çözeltileri

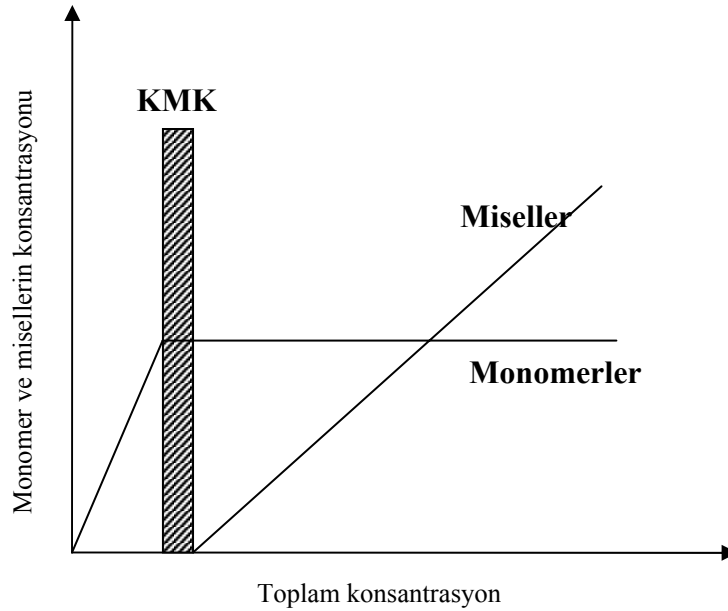
alışılmamış fiziksel özellikler gösterirler. Seyreltik çözeltiler normal elektrolit gibi (yalın molekül: monomer durumu) davranırken belli bir konsantrasyonda çeşitli fiziksel (ozmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilim gibi) ve elektriksel özelliklerinde ani bir değişme ve normalden sapma görülür. Yüzey aktif madde konusunun en önemli araştırmacılarından Mc. Bain, bu aykırı davranışların yüzey aktif madde moleküllerinin ve iyonların çözeltide yığılması veya “misel” oluşurmasıyla açıklanabileceğini belirtmiştir. Yüzey aktif maddeler konusu, moleküllerin diğer etkileriyle de ilgilenir. Moleküllerin ikincil etkileri; ıslatma, deterjan etkisi, yayılma, dağılma, hidrotropi, emülsiyonlaşma, köpüklenme özelliklerinden ileri gelen ve teknoloji bakımından önemli olan etkilerdir. Moleküllerin birincil fiziksel etkileri ise yüzey gerilim, yüzey viskozitesi ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farklarında ölçülebilen özelliklerdir.

Yüzey aktif maddelerin teknikte önemli olan özelliklerinin çoğu, saf yüzey etkilerinden çok, onların yığınsal özelliklerinden ileri gelir. Bu maddelerin yüksek derişimlerde, ozmotik basınç, iletkenlik, bulanıklık ve yüzey gerilim gibi fiziksel özelliklerinde ani değişiklik oluşur. Ozmotik basıncın konsantrasyonla artış hızı anormal olarak düşer ki bu kümeleşmenin meydana geldiğini belirtir. Buna karşılık iyonik yüzey aktif maddelerin yüksek derişimlerdeki elektriksel iletkenliğinin değişimi, ozmotik basınç, donma noktası alçalması ve buhar basıncı alçalması gibi ozmotik etkilerdeki değişimle paralel gitmez. İletkenlik değeri bağıl olarak yüksekte kalmaya devam eder. İletkenliğin gözlenen değerleri ozmotik davranışlara göre beklenenden çok daha fazladır. Bu da iyonik dissosiyasyonun hala güçlü olduğunu gösterir.

Ozmotik basınç ve iletkenlik etkileri arasındaki bu uyumsuzlukları ve diğer fiziksel davranışlardaki kural dışı durumları açıklayabilmek için Mc.Bain kolloidal partiküllerin veya misellerin oluşumuyla ilgili bir hipotez ortaya attı. Mc.Bain, yüzey aktif iyonlarının hidrofobik yapıdaki hidrokarbon zincirlerinin içeriye doğru yönlendiği ve hidrofilik grubun sulu ortamla temasını sürdürerek dışarıda kalacak şekilde kümelendiklerini ileri sürerek bu şekilde oluşan kolloidal büyüklükteki partikülleri de misel olarak tanımladı. Bu terim bugün de geçerliliğini sürdürmektedir.

Misel oluşumunun hissedilmeye başlandığı konsantrasyona “Kritik Misel Konsantrasyonu-(KMK)” denilmektedir. KMK’dan büyük konsantrasyonlarda çözeltiliye yüzey aktif madde ilave edilmesi, monomerlerin sayısını arttırmayıp ek misellerin oluşmasına katkıda bulunmaktadır (Şekil 2.13). Miseli oluşturan yalın birimler yüklü ise misel oldukça büyük bir yük taşır. Miselin oluşması için elektrik yükünün olması her zaman gerekli değildir.

İyonik olmayan çözeltilerde de misel varlığı bilinmektedir. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler sadece nötr miselleri oluşturur. İyonik yüzey aktif maddelerde misel oluşması, misel oluşumuna karşı bir etki olan, benzer yüklü polar baş gruplar arasındaki elektrostatik itmelerle karşı bir iş yapmak demektir. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerde ise misel oluşumuna karşı olması beklenen elektriksel kuvvetler bulunmadığından, miseller iyonik olanlara göre daha düşük konsantrasyonlarda oluşurlar. Bu tür yüzey aktif maddelerde misel oluşumuna karşı kuvvetler, baş grupların çözünme değişikliklerinden, eğilebilir hidrofil zincirlerinin miselde bir araya geldiklerindeki entropi etkilerinden kaynaklanabilir (Baykut ve Biran, 1986, Atıcı, 1991).



Şekil 2.13: Monomer ve misel türlerinin konsantrasyon değişimi

2.3.2. Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK) ve Misel Boyutunu Etkileyen Faktörler

2.3.2.1. Hidrokarbon Zincirinin Uzunluğu ve Yapısı

Aynı baş grubu içeren bileşiklerden hidrokarbon zinciri uzun olanlarda, kısa zincir içerenlere göre daha düşük konsantrasyonda miseller oluşur. Yüksüz bir molekülün misel içine geçmesi, elektriksel iş gerektirmediğinden aynı uzunlukta hidrokarbon zinciri içeren iyonik olmayan yüzey aktif maddeler, iyoniklerden daha düşük konsantrasyonlarda miseller oluştururlar. Hidrokarbon zincirinde baş grubun durumu da KMK'yı etkiler. Baş grup zincirin ortasına yaklaştıkça zincirin iki tarafı kısmen birbirini koruduğundan KMK yükselir. Baş grup ortaya geldiğinde arayüzey enerjisinin etkisi en az olur, böylece miselleşmede baş grubun zincirin başında olduğu zamankinden daha az enerji bulunur.

2.3.2.2. Polar Baş Grubun Yapısı

Polar baş grupların misel oluşumundaki rolü sadece sulu çözeltideki kümeleri korumak değil, oluşan kümelerin boyutlarını da sınırlamaktır. İyonik yüzey aktif maddelerin, misel ağırlıkları hayli değişiklik gösterdiği halde KMK değerleri birbirine oldukça yakındır ve her bir miseldeki molekül sayısı 50 ile 60 arasında değişir. Farklı iyonik grupların bu özellikler üzerine etkisi çok fazla bulunmamaktadır. Bir molekülün içerdiği iyonik grupların sayısı da KMK'yı etkiler. İyonik grup sayısı arttıkça, misel oluşturmak için gerekli elektriksel iş arttığından KMK yükselir.

2.3.2.3. Katkı Maddelerinin Etkisi

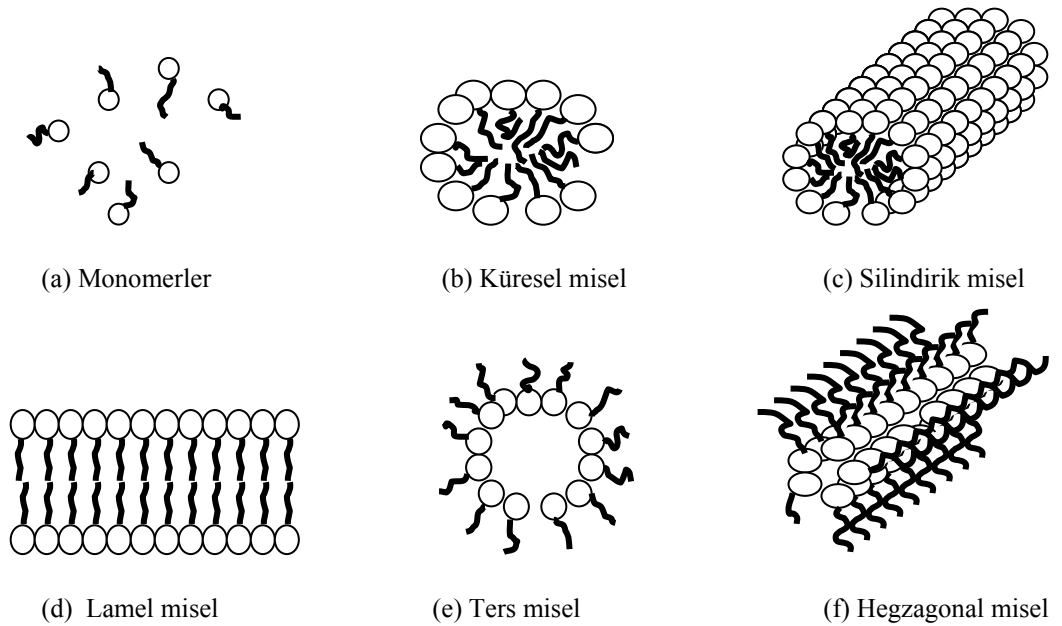
Basit elektrolitlerin perdeleme etkisi polar baş gruplar arasındaki itici kuvvetleri azalttığından ve misel oluşumu için daha az enerji gerektiğinden dolayı, iyonik yüzey aktif madde çözeltilerine tuz katılması KMK'yı düşürür. Tuz konsantrasyonunun artması elektriksel itmeleri azaltarak misel boyutunun bağımlı olduğu kuvvetlerin dengesini de etkilediğinden, misel boyutlarının büyümesine neden olur. İyonik olmayan yüzey aktif madde çözeltilerine de tuz ilavesi, KMK'yı düşürmekte ve misel boyutunun büyümesine neden olmaktadır. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerde tuzun bu etkisi, yalın moleküllerdeki hidratasyon suyunu azaltması nedeniyle olabilir. Bu azalma molekülün hidrofobikliğini artırması ve böylece onları miselleşmeye yöneltmesi ile açıklanabilir.

2.3.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık arttıkça oluşan termik karışma, yalın moleküller arasındaki adhezyonu azalttığından KMK'nın artması beklenir. Böylece denge yalın tür yönüne kayar. Bu durum, iyonik yüzey aktif maddelerde yüksek sıcaklıklarda da geçerlidir. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerde ise, sıcaklığın artması ile KMK azalır. İyonik yüzey aktif maddelerin misel boyutu sıcaklık ile azalmakta, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerinki artmaktadır (Baykut ve Biran, 1986).

2.3.3. Yüzey Aktif Madde Misellerinin Yapıları

Yüzey aktif madde çözeltileri ile yapılan çalışmalar sonucu misellerin küresel yapıda olduğu ve bu yapının yaklaşık 50-100 molekülden oluştuğu kabul edilmiştir. Son yıllarda modern tekniklerin kullanılması ile misellerin yapıları hakkında daha detaylı araştırmalar yapılmış ve misellerin sabit yapıda olmadıkları bilgisine ulaşılmıştır. Yüzey aktif maddeler, suda bulunduğu konsantrasyona ve hidrofilik grubunun yapısı ile boyutuna bağlı olarak değişik yapılarda olabilmektedirler. Yüzey aktif maddenin hangi yapıda olduğunu belirlemeye yarayan önemli parametrelerden birisi, hidrofobik zincirin toplam alanının, hidrofilik kısmın toplam alanına oranıdır. Bu oran 1:1 ise miselin lamel, 1:2 ise silindirik, 3:1 ise küresel yapıda olduğu kabul edilir. Aşağıda Şekil 2.14'de yüzey aktif maddelerin yapıları şematik olarak gösterilmektedir (Myers, 1999).







Şekil 2.14: Yüzey aktif madde monomer ve misellerinin şematik gösterilmesi

2.3.4. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler genel olarak hidrofilik ilk grubun yapısına göre anyonik, katyonik, nonyonik ve amfoterik olmak üzere dört grupta sınıflandırılır (Tablo 2.6). Yüzey aktif maddelerin hidrofobik kısmı (R), 12-18 karbondan oluşan bir hidrokarbon zinciridir.

Tablo 2.6:Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

Yüzey Aktif Madde	Sembol	Örnek
Anyonik Yüzey Aktif Madde		$\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$
Katyonik Yüzey Aktif Madde		$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3 \text{M}^-$
Nonyonik Yüzey Aktif Madde		$\text{RC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2 \text{OH}$
Amfoterik Yüzey Aktif Madde		$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

2.3.4.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Anyonik yüzey aktif maddelerdeki hidrofilik kısım, negatif yüklü polar bir gruptur. Bu polar grup karboksilat, sülfonat, sülfat veya fosfat grubudur. Yapılarında katyon olarak Na^+ , NH_4^+ , K^+ , H^+ , Ca^{2+} ve Ba^{2+} kullanılır. Üretilen anyonik yüzey aktif maddelerin % 96'sını karboksilat ve sülfonatlar oluşturmaktadır.

Karboksilatların ticari olarak kullanılan iki önemli grubu sabunlar ve aminokarboksilatlardır. Sabunlar, yağ asitlerinin alkalilerle verdiği tuzlardır. Genel formülleri RCOO^- şeklindedir. Sabunların çözünürlüğü yumuşak sularda çok iyi olmasına karşın sert sularda sabun, çözünmeyen tuz haline geçer ve çöker. Aminokarboksilatlar özel olarak ve az miktarda üretilirler. Sabunlara göre sert sularda daha verimlidirler. Yapılarında bulunan amid bağlarının hidrofilik eğilimleri sayesinde, sert sularda bulunan Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların yüzey aktif maddede bulunan karboksilat iyonlarının aktifliğini azaltmalarına engel olurlar.

Sülfonatlar, R biyolojik olarak bozunabilen veya bozunamayan hidrokarbon zinciri olmak üzere RSO_3^- genel formülüne sahiptirler. Bu grupta bulunan yüzey aktif

maddeler çok fazla üretilirler. Sülfonatlar genellikle serbest asit olarak üretilir ve daha sonra alkali metal tuzları, toprak alkali metal tuzları veya amin tuzları ile nötralize edilirler. Sülfonatlar yedi gruba ayrılırlar:

- Alkil benzen sülfonatlar
- Petrol sülfonatlar
- Dialkil sülfoksinatlar
- Naftalen sülfonatlar
- N-açıl-N-alkil tauratlar
- Yağ asidi β -sülfoesterleri
- α -olefin sülfonatlar

Alkil benzen sülfonatlar ($RC_6H_4SO_3^-$) (ABS), kimyasal olarak kararlı yüzey aktif maddelerdir. Dallanmış yapısının biyolojik parçalanmaya uğramaması ve geriye kalıcı bir atık bırakmasından dolayı bu maddeler yerini, lineer alkil benzen sülfonatlara (LAS) bırakmıştır. ABS'ye göre daha kolay parçalanabilen LAS, son yıllarda deterjan üretiminde en çok kullanılan ham maddelerden biri haline gelmiştir. LAS, sıvı deterjanlarda, kozmetik ürünlerinde ve kuru temizleme ürünlerinde yaygın olarak kullanılır. Petrol sülfonatlar ($R_2C_6H_3SO_3^-$; R: $C_{10}H_{21}$ - $C_{14}H_{29}$), alkil aromatik hidrokarbon sülfonatlarıdır ve kalsiyum, baryum ve sodyum tuzu olarak üretilirler. Suda çözünen tipi disülfattır ve yeşil sabun olarak isimlendirilirler. Yağda ve suda çözünen tipi ise Mahogany sabunu olarak isimlendirilir. Mahogany sabunları, temizleme, korozyon engelleyici ve emülsifikasyon temini gibi amaçlar için kullanılır. Düşük inorganik tuz içeren sistemlerde kuvvetli ıslatıcı, koruyucu ve çözüdürücü olarak çok etkili olan Dialkil sülfoksinatlar $R'OOCCH_2CH(SO_3)COOR$; R ve R': C_6H_{13} - C_8H_{17}) simetrik diesterlerdir. Naftalen sülfonatlar ($RC_{10}H_6SO_3$) suda hem çok kolay hem de yüksek oranda çözünürler. Islatıcı ve dispers sistemlerde çözünme ve süspansiyon etmede etkilidirler. N-açıl-N-alkil tauratlar ($RCON(R')CH_2CH_2SO_3^-$; R: C_{11-17} , R': CH_3)'ın fiyatları yüksektir ve özel uygulamalarda kullanılırlar. Yağ asidi β -sülfoesterleri ($RCOOCH_2CH_2SO_3^-$) düşük köpük oluşturma ve iyi ıslatma özelliğine sahiptirler. α -olefin sülfonatlar ($RCH=(CH_2)_nSO_3^-$; R: C_{14-18})'ın biyolojik parçalanabilirliği LAS'dan daha iyidir, fakat üretiminin pahalı olması geniş ölçüde kullanımına engel olmakta ve sınırlamaktadır.

Sülfatlar, ROSO_3^- genel formülüne sahiptirler. Sülfonatlardan farklı olarak hidrofobik grubun karbonu oksijen atomuna bağlıdır. Oksijen ilavesi sülfatları sülfonatlardan daha kuvvetli çözünebilir grup yapar. Ayrıca sülfatların C-O-S bağı, sülfonatların C-S bağından daha kolay hidroliz olur. Sülfatlar dört alt gruba ayrılırlar:

- Sülfatlanmış alkoller (alkil sülfatlar)
- Sülfatlanmış tabii yağlar
- Sülfatlanmış amid ve esterler
- Sülfatlanmış alkil (polioksietilen) fenol ve alkoller

Sülfatlanmış alkoller (alkil sülfatlar) (ROSO_3^-), temizleme ürünlerinde kullanılan ilk sentetik yüzey aktif maddelerdir. Hidrofob grubu yağ asitleri veya esterlerin indirgenmesiyle elde edilir. Sert sularda oldukça kararlıdır ve kuvvetli köpük verme özelliğine sahiptirler. Şampuanlarda ve diş macunlarında köpük ve temizleme reaktifi ve tekstil işlemlerinde temizleme ve ıslatma reaktifi olarak kullanılırlar. Sülfatlanmış tabii yağlar, ıslatma reaktifi, koruyucu, yumuşatıcı ve emülsifiye edici olarak kullanılırlar. Sülfatlanmış amidler ($\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$; R: $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$) temizleyici ve tekstil yardımcı formülasyonlarında oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Sülfatlanmış esterlerin tekstilde ıslatıcı madde olarak kullanımı yaygındır. Sülfatlanmış alkil (polioksietilen) fenoller ($\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3^-$), yumuşak ve sert sularda köpük oluşturabilmektedirler. Kuvvetli ıslatıcı ve emülsifiye edici madde olarak kullanılırlar. En fazla sıvı bulaşık deterjanlarında kullanılırlar. Sülfatlanmış alkil (polioksietilen) alkoller ($\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$) temizleme, ıslatma ve emülsifiye etme reaktifleridir. Şampuanlarda, emülsiyon polimerizasyonunda ve tekstil alanında oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler.

Fosfatlar genellikle ıslatma, emülsiyon etme, korozyon önleyici, tekstil yağlama maddesi ve disperse etme maddesi olarak kullanılırlar. ROPO_3^- genel formülüne sahiptirler. Kozmetik ürünlerde, susuz el temizleyici deterjanlarda ve metal kesme veya yağ alma sıvısının bileşiminde bulunurlar.

2.3.4.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik yüzey aktif maddeler bir hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik gruptan meydana gelirler. Yapılarında anyon olarak Cl^- , Br^- , CH_3COO^- ve $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$

kullanılır. Katyonik yüzey aktif maddelerin tüm bileşikleri kuvarterner azot veya aminden oluşmaktadır. Tablo 2.7’de katyonik yüzey aktif maddelerin kullanım alanları verilmektedir. Katyonik yüzey aktif maddeler dört alt gruba ayrılırlar:

- Oksijen içermeyen aminler
- Oksijen içeren aminler
- Amid içeren aminler
- Kuvarterner amonyum tuzları

Oksijen içermeyen aminler alifatik mono, di ve poliamidlerdir. Uzun zincirli yağ asitlerinden elde edilirler. Kuvvetli asidik çözeltilerde iyi çözünürlüğe sahiptirler. pH 7’ nin üzerinde yüksüz olurlar ve suda çözünmezler. Oksijen içeren aminler $[(RCONHCH_2-CH_2)_2NH]$, sıvı bulaşık deterjanlarında köpük yardımcısı, ıslatıcı, emülsiyede edici ve korozyon önleyici olarak kullanılırlar. Amid içeren aminler $(RN(CH_2CH_2O)_nH)_2$, di-veya poli-aminle bir karboksilli asitin reaksiyonu ile elde edilirler. Suda çok iyi çözünürler. Korozyon önleyici, herbisit ve boyalarda emülsiyede edici olarak kullanılırlar. Kuvarterner amonyum tuzları $(RN^+(CH_3)_3)$ oldukça hidrofilitirler. Bu yüzey aktif maddeler temizleme amaçlı kullanılmazlar, bakteriostatik ve kumaş yumuşatıcısı olarak kullanılırlar.

Tablo 2.7: Katyonik yüzey aktif maddelerin kullanım alanları (Rosen, 2004)

Yüzey	Kullanım alanı
Doğal ve sentetik elyaflar	Yumuşatıcı, tekstil yardımcı maddeleri, durgun elektrik giderici
Yapay gübre	Topraklanma önleyici
Yabani otlar	Herbisit
Agregatlar	Asfaltta yapışma destekleyicisi
Metal	Korozyon önleyici
Boyarmadde	Dağıtıcı
Plastik	Durgun elektrik giderici
Saç	Yumuşatıcı
Mikroorganizma	Dezenfektan
Maden cevheri	Yüzdürücü

2.3.4.3. Nonyonik Yüzey Aktif Maddeler

Nonyonik yüzey aktif maddeler çözüdüğü zaman yüklü tanecik oluşturmazlar. Uzun bir alkil grup ile yüksek polariteli nötral bir grup veya gruplardan oluşurlar. Nonyonik yüzey aktif maddeler dört alt gruba ayrılırlar:

- Alkil fenol etoksilatlar
- Alifatik alkol etoksilatlar
- Karboksilik esterler
- Karboksilik amidler

Alkil fenol etoksilatlardan ($RC_6H_4(OC_2H_4)_nOH$) en çok kullanılan nonil ve dodesil fenol etoksilatlarıdır. Bu yüzey aktif maddeler ıslatıcı ve temizleme maddesi, köpük kesici, insektisit ve herbisitlerde emülsiyeye edici, polimer üretiminde antioksidan ve fenolik iyon değiştirici üretiminde ısı ayarlayıcı olarak kullanılmaktadırlar. Alifatik alkol etoksilatlar ($R(OC_2H_4)_nOH$), alkil fenol etoksilatlarından daha kolay biyolojik parçalanmaya uğrayabilmektedirler. Emülsiyeye edici olarak kullanılırlar. Karboksilik esterler ($RCOO(CH_2CH_2)_nOCH_2HOCH_2HOCH_2$), diğer nonyonik yüzey aktif maddelere göre daha iyi emülsiyeye edici özelliğe sahiptirler. Asit ve alkalilerde kolay hidrolize olurlar. Köpük oluşturma özellikleri diğer nonyonik yüzey aktif maddelerden daha azdır. Karboksilik amidler mono ($RCONHC_2H_4OH$) ve di ($RCON(C_2H_4OH)_2$) alkanolamid olarak üretilirler. Sıvı bulaşık deterjanlarında ve şampuanlarda köpük kontrol edici ve viskozite artırıcı olarak sıkça kullanılırlar.

2.3.4.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Amfoterik yüzey aktif maddeler yapılarında hem asidik hem de bazik hidrofilik grubu içerirler. Bu yüzey aktif maddeler emülsiyeye edici, ıslatıcı, yumuşatıcı ve köpük verici olarak kullanılırlar. Amfoterik yüzey aktif maddeler pH'ya karşı duyarlı ve pH'ya karşı duyarsız olmak üzere ikiye ayrılırlar. pH'ya karşı duyarlı olan amfoterik yüzey aktif maddeler ortamın pH'sına göre anyonik ya da katyonik yüzey aktif madde özelliği gösterirler. pH'ya duyarlı amfoterik yüzey aktif maddelere örnek olarak alkildimetil betainler ($RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$) ve alkilaminopropiyonatlar ($RNH_2^+CH_2CH_2COO^-$) verilebilir. pH'ya duyarsız amfoterik yüzey aktif maddeler tüm pH değerlerinde amfoterik özellik gösterirler. Bu grubu sülfobetainler ($RN^+(CH_3)_2(CH_2)_nSO_3^-$) oluşturmaktadır (Atıcı, 1991, Önder, 2001, Venhuis ve Mehrvar, 2002, Rosen, 2004).

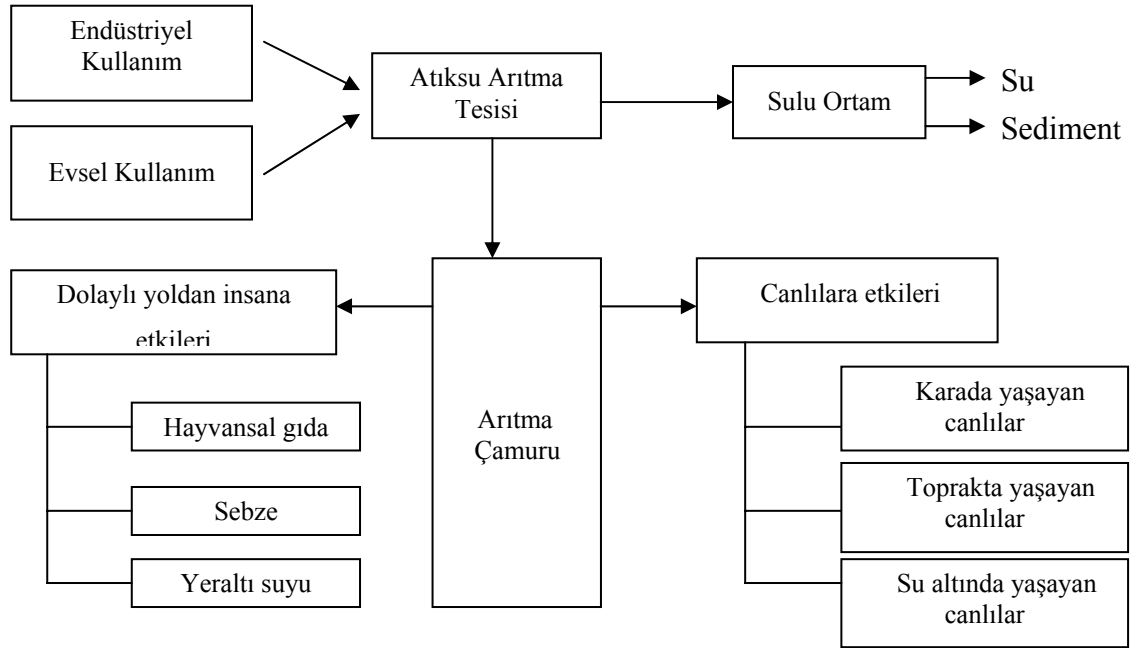
2.4. YÜZEY AKTİF MADDELERİN İNSAN VE ÇEVRE ÜZERİNE ETKİLERİ

Yüzey aktif madde içeren evsel ve endüstriyel atıksular, direkt veya dolaylı olarak içme ve kullanma suyuna geçerek canlı yaşamını olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Ayrıca alıcı ortamlarda köpük oluşmasına ve ortamın oksijen dengesinin bozulmasına neden olmaktadır. Yüzey aktif madde içeren arıtma tesisi çamurlarının tarımsal amaçlı kullanılması sonucunda da bu maddeler yeraltı suyu, sediment ve toprak gibi ortamlara ulaşabilmektedirler. Yüzey aktif maddelerin derin sulara ulaşması özellikle kanalizasyon sisteminin bulunmadığı kırsal bölgelerde sık rastlanan bir durumdur. Kanalizasyon sistemi olmadığında evsel ve endüstriyel atıksular, septik çukurlardan veya birikinti sularından toprağa sızmaktadır. Yeraltı sularından yararlanmak için açılan kuyulardan da yüzey aktif maddeler insan, hayvan ve bitkilere ulaşabilmektedir. Genel olarak anyonik ve nonyonik yüzey aktif maddeler belli ölçüler içinde toksik değildir. Katyonik yüzey aktif maddeler ise daha fazla toksik etkiye sahiptirler.

Yüzey aktif maddeler insan vücudunda toksik semptomlara, göz ve deride de tahrişlere neden olurlar. Yüzey aktif maddeler biyolojik yaşam üzerinde de bir çok olumsuz etkiye sahiptir. Sucul hayvanlar üzerinde patolojik, fizyolojik ve biyokimyasal etkiler yaparken sucul bitki türlerinde büyümenin gecikmesine ve hücre ölümüne neden olmaktadır. Balıkların kronik olarak düşük dozlarda yüzey aktif maddeye maruz kalmaları bile onların ölümüne neden olabilmektedir. Suda devamlı fakat az miktarda yüzey aktif madde bulunması balıkların metabolizmasını bozmakta ve kuluçka süresinin gerilemesine yol açmaktadır. Yüzey aktif maddeler bu şekilde gıda zinciri ile insan vücuduna geçerek zararlı olabilmektedirler. Fosfatlı yüzey aktif maddeler göl ve nehirlerde ötrofikasyona neden olurlar ve canlı yaşamını önemli ölçüde etkilerler (Berger, 1997, Önder, 2001, Cserhati ve diğ., 2002). Yüzey aktif maddeler arıtma tesislerinde de bir takım sorunlar yaratmaktadır. Suyun yüzey gerilimini azaltmasından dolayı suda bulunan partiküller maddeler çökmeyip, süspansiyon halinde suyun yüzeyinde kalırlar. Bu durum biyolojik ve kimyasal arıtma tesislerinde sorunlar yaratmaktadır (Zor, 1996).

Yüzey aktif maddeler arasında en fazla kullanıma sahip olan grup anyoniklerdir. Lineer alkil benzen sülfonatlar (LAS), anyonik yüzey aktif maddelerin en çok kullanılan

sınıfını oluşturmaktadır. LAS aerobik şartlarda kolay parçalanabilmesine karşın anaerobik şartlarda oldukça dayanıklıdır. LAS'ın anaerobik parçalanması ile mono ve dikarboksilik sülfonil asitler oluşmaktadır. Bu ara ürünler arıtma tesisinden sulara ulaşabilmektedirler. Kimerle ve Swisher (1977) tarafından yapılan bir çalışmada sülfonilkarboksilik asitin LC_{50} değerinin LAS'dan % 120-240 daha yüksek olduğu bulunmuştur. LAS'ın nehir sularında aerobik parçalanma yarılanma süresi 3 günden azdır. Deniz suyunda ise bu süre daha uzundur. Atıksular tarafından kirlenmiş yeraltı sularında LAS'ın biyolojik parçalanma hızı çözünmüş oksijenin artmasıyla hızlanmaktadır. Atıksu arıtma tesisi çamurlarında LAS miktarı oldukça yüksektir. Aerobik arıtma tesisi çamurunda LAS miktarı 100-500 mg/kg iken anaerobik arıtma tesisi çamurunda 5000-15000 mg/kg'dır. LAS'ın aerobik toprakta yarılanma süresi 7-33 gündür. LAS'ın çevrede yayılımı ve etkileri Şekil 2.15'de gösterilmektedir.



Şekil 2.15: Lineer alkil benzen sülfonatin (LAS) çevrede yayılımı
(Wolf ve Feijetel, 1998)

Sülfatlanmış alkoller en hızlı biyolojik parçalanmaya uğrayan yüzey aktif maddelerdir. Aerobik ve anaerobik şartlarda da kolaylıkla parçalanabilmektedirler. Atıksu arıtma tesislerinde tamamen giderilebilmektedirler ve alıcı ortamlara ulaşma olasılıkları oldukça düşüktür.

Kuvarterner amonyum bileşikleri, kullanımı giderek artan katyonik yüzey aktif maddelerdir. Bu maddeler atıksu arıtma tesislerinde aerobik şartlarda biyolojik olarak parçalanabilirler. Ayrıca katyonik yüzey aktif maddelerin genellikle negatif yüklü olan askıda katı maddelere ve çamura kolaylıkla adsorbe olduğu bilinmektedir. Kuvarterner amonyum bileşiklerinde metil grubu arttıkça anaerobik olarak parçalanma hızı da artar. Anaerobik olarak bu yüzey aktif maddelerin parçalanabilirliği oldukça düşüktür.

Alkil fenol etoksilat nonyonik yüzey aktif madde sınıfına giren nonil fenol etoksilatlar dünyada en fazla kullanılan nonyonik yüzey aktif maddelerdir (500 kton/yıl). Bu yüzey aktif maddeler toksik madde sınıfına girmemekle birlikte evsel atıksu arıtma tesislerinde biyolojik olarak parçalanabilmektedir ve parçalanma sonunda zincir uzunluğu daha kısa olan bir veya iki etoksilat grubuna sahip kısa zincirli yan ürünler oluşmaktadır. Oluşan bu yan ürünler oldukça toksik özellik göstermektedirler. Ahel ve diğ. (1994) tarafından yapılan bir çalışmada atıksu arıtma tesisine verilen nonil fenol etoksilatların yaklaşık % 60-65'inin kısa zincirli yan ürünler olarak alıcı ortama deşarj edildiği belirtilmiştir. Alkil fenol etoksilatlarında etoksilat sayısı arttıkça toksisitesi artmaktadır. Ayrıca etoksilat sayısı azaldıkça biyolojik parçalanmaları daha kolay olmaktadır. Anaerobik olarak nonyonik yüzey aktif maddelerin parçalanması sınırlıdır. Anaerobik arıtma tesisi çamurunda alkil fenol etoksilat miktarı 900-1100 mg/kg iken, aerobik arıtma tesisi çamurunda 0.3 mg/kg dır. Alifatik alkol etoksilatlar aerobik ve anaerobik şartlar altında da kolaylıkla parçalanabilmektedirler. Bu sınıfa giren nonyonik yüzey aktif maddelerin biyolojik parçalanması sonucu oluşan kısa zincirli yan ürünleri çok fazla toksik değildir. Alkil fenol etoksilat ve alifatik alkol etoksilatlar ile yapılan laboratuvar testlerinde ağız ve deri yolu ile insan vücuduna alındığında toksik etkisinin çok fazla olmadığı görülmüştür (Kibbey ve Hayes, 2000, Scott ve Jones, 2000, Campbell, 2002, González ve diğ., 2004, Ying, 2005, Petrovic ve diğ., 2007).

Yüzey aktif maddelerin insan ve canlılar üzerinde yaptığı etkiler göz önüne alındığında bazı yasal düzenlemelerin yapılması gerekliliği şüphesiz ortadadır. Ülkemizde 10 Kasım 1980 tarih ve 17156 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan Bakanlar Kurulu Kararnamesi ile deterjanların toplam aktif madde miktarının en az % 50'sinin parçalanabilir cinsten olması zorunluluğu getirilmiştir. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı 1987 yılında Türkiye'de üretilen deterjanlarda, % 100 LAS kullanılmasına karar bağlamıştır.

TS 266 İçme Suyu Standardında izin verilebilir anyonik yüzey aktif madde miktarı 0,5 mg/L ve maksimum miktar 1 mg/L olarak sınırlanmıştır. İSKİ'nin Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği'ne göre biyolojik olarak parçalanmayan anyonik yüzey aktif maddelerin deşarjını yasaklanmıştır. Bu yönetmelikte kanalizasyona ve alıcı ortama verilecek anyonik yüzey aktif madde miktarı 0,4 mg/L olarak sınırlanmıştır. 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde, anyonik yüzey aktif madde alıcı ortam ve deşarj limitleri getirilmiştir. 0,05 mg/L, 0,2 mg/L, 1 mg/L ve >1,5 mg/L anyonik yüzey aktif madde içeren sular kalitesine göre sırasıyla 1. sınıf, 2. sınıf, 3. sınıf ve 4. sınıf olarak kabul edilmiştir. Rekreasyon amacıyla kullanılan kıyı ve deniz sularının sağlanması gereken standart değerlerde anyonik yüzey aktif madde miktarının 0,3 mg/L'den küçük olması gerekmektedir. Yönetmelikte ayrıca biyolojik olarak parçalanmayan yüzey aktif madde içeren atıksuların deşarjı ve derin deniz deşarjı yasaklanmış ve deterjan üretimi yapan endüstrilerde atıksuların alıcı ortama deşarj edilebilmesi için yüzey aktif madde miktarı 2 saatlik kompozit numunede maksimum 10 mg/L ve 24 saatlik kompozit numunede maksimum 5 mg/L olacak şekilde standart getirilmiştir (İSKİ, 2003, SKKY, 2004, TS 266, 2005).

2.5. YÜZEY AKTİF MADDELERİN GİDERİM YÖNTEMLERİ

Yüzey aktif maddelerin evsel ve endüstriyel kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Çevre açısından olumsuz etkilerinden ve yasal sınırlamaların getirilmesinden dolayı yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılması oldukça büyük önem taşımaktadır. Yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılmasında şu yöntemler kullanılmaktadır :

- Biyolojik arıtma
- Adsorpsiyon
- Flotasyon
- Kimyasal oksidasyon
- Elektrokimyasal arıtım
- Kimyasal çöktürme
- Membran prosesleri

Biyolojik arıtma, kolay parçalanabilir yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılmasında etkili bir yöntemdir. Uygun şartlar altında konvensiyonel biyolojik arıtma tesislerinde yüzey aktif maddelerin % 90-95'den fazlası giderilebilmesine rağmen deşarj edilen atıksuda önemli miktarda (genellikle mg/L seviyelerinde) yüzey aktif madde bulunmaktadır (Petrovic ve diğ., 2007). Ayrıca biyolojik olarak parçalanması zor olan yüzey aktif maddelerin varlığında biyolojik arıtma etkili olamamaktadır. Arıtım için uzun süreye ihtiyaç duyulması ve yüksek miktarda çamur oluşumu beraberinde maliyet artışını getirmektedir. Yüzey aktif maddelerin bir bölümü de biyosit (ve bu nedenle toksik) özellik göstermekte, arıtma tesislerinde mikroorganizma aktivitesini engellemektedirler. Yüzey aktif maddeler anaerobik aktif çamur sistemlerinde de inhibitör etkisi göstermekte ve metan oluşumunu engellemektedir (Salanitro ve Diaz, 1995, Liwarska-Bizokoje ve diğ., 2005).

Adsorpsiyon yüksek konsantrasyonda yüzey aktif madde içeren atıksular için uygun olmayan bir arıtma yöntemidir. Yüzey aktif maddelerin giderilmesinde adsorbent olarak genellikle aktif karbon, alümina, zeolit ve silika kullanılmaktadır. Yüzey aktif maddenin türü ve adsorbentin yüzey yükü bu proseste önemli parametrelerdir. Adsorbentlerin rejenerasyonu için de ek kimyasal maliyeti bulunmaktadır (Khu, 1997, Adak ve diğ., 2005).

Flotasyon da yüksek miktarda yüzey aktif madde içeren atıksular için uygun olmayan bir yöntemdir. Yüzey aktif madde misel formunda ise bu yöntem ekonomik olmamaktadır.

Ozon ile oksidasyon ise dayanıklı yüzey aktif maddelerin parçalanması için uygun bir yöntem olmasına rağmen oldukça pahalıdır. Bununla birlikte yüzey aktif maddelerin ozon ile parçalanması sonucunda daha toksik ara ürünler de oluşabilmektedir (Goers ve diğ., 2003, Ultrilla ve diğ., 2006). Fenton reaktifi (H_2O_2/Fe^{2+}) ile dayanıklı yüzey aktif maddeler kolaylıkla parçalanabilmektedir ve ozon ile oksidasyondan daha ucuzdur. Bununla birlikte Fenton prosesinde çamur oluşumu ek bir arıtım maliyetini beraberinde getirmektedir (Lin ve diğ., 1999, Acarbabacan, 2002).

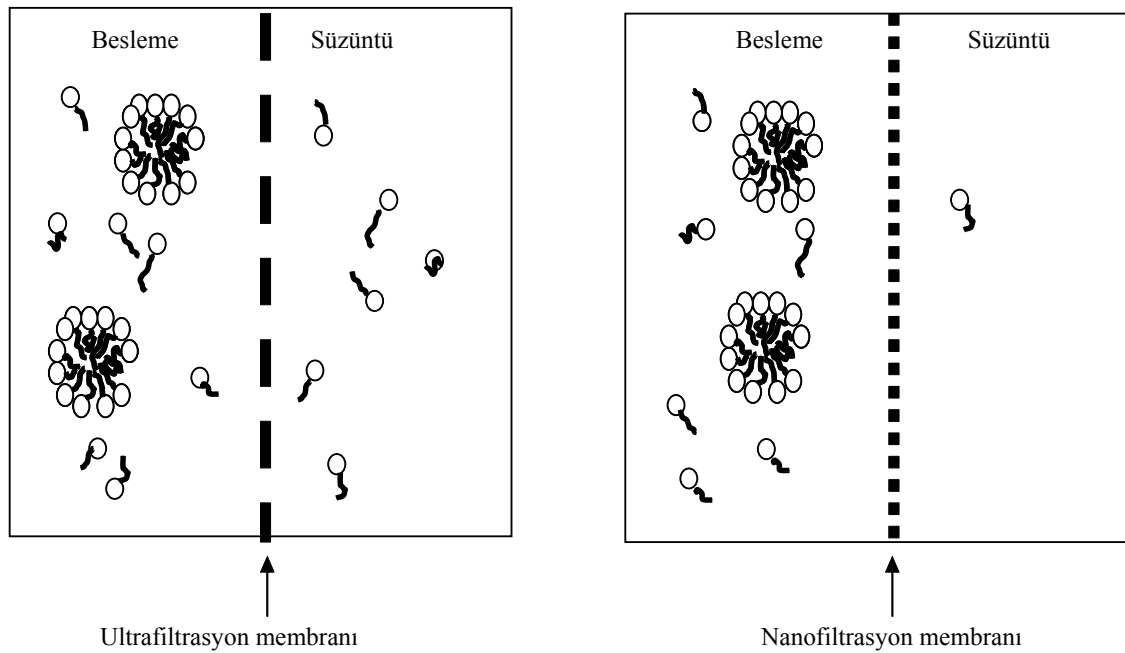
Yüzey aktif maddelerin elektrokimyasal arıtımı için genellikle üç yöntem kullanılır. Bu yöntemler, elektrokimyasal yükseltgeme, elektrokimyasal çöktürme ve elektrokimyasal yüzdürmedir. Elektrokimyasal yükseltgeme ile yüzey aktif maddelerin anotta yükseltgenmesi gerçekleşir. Yükseltgenme kinetik sınırlamalardan dolayı yavaş gerçekleşir. Elektrokimyasal çöktürme yönteminde anot ve katot içeren bir reaktöre yüzey aktif madde içeren atıksu verilir. Yüzey aktif maddeler elektrik akımı ile sudan çöktürülerek uzaklaştırılır. Elektrokimyasal yüzdürme yönteminde ise, yüzey aktif maddeler sıvı ortamına verilen gaz kabarcıklarına tutunmakta ve ortamdan köpük şeklinde yüzeyde toplanarak sıyırılmaktadırlar. Bu yöntem genellikle düşük konsantrasyonlarda (KMK'nın altında) yüzey aktif madde içeren atıksular için uygundur ve ilave elektrolite ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrokimyasal arıtmanın en büyük dezavantajı elektrik kullanımının fazla olması ve maliyetinin yüksek olmasıdır (Önder, 2001, Boonyasuwat ve diğ., 2003).

Kimyasal çöktürme yüksek molekül ağırlıklı yüzey aktif madde içeren suların arıtılmasında uygun bir yöntem olmasına karşın çamur oluşumu ek arıtma maliyeti oluşturmaktadır. Yüzey aktif maddelerin çökeltme hızları düşük olduğundan dolayı büyük çöktürme havuzlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal çöktürme prosesinde kullanılan koagülantın türü, atıksuda bulunan yüzey aktif maddenin yükü ve yüzey aktif madde ile koagülantın etkileşimi önemli parametrelerdir (Golob ve diğ., 2005).

2.5.1. Yüzey Aktif Madde İçeren Atıksuların Arıtımında Membran Teknolojisi

Sularda yüzey aktif maddelere, yüzey aktif madde ve deterjan üretimi yapılan endüstrilerin atıksularında, çamaşırhane atıksularında, yüzey aktif madde kullanılan proseslerde (maden endüstrisinde metal giderilmesinde ve kirli toprakların yüzey aktif maddeler ile yıkanmasında vb.) sıkça rastlanmaktadır. Membran teknolojileri, yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılması, atıksu ve yüzey aktif maddenin geri kazanımı ve tekrar kullanılması amacıyla kullanılmaktadırlar. Ultrafiltrasyon, 1970'li yılların başlarında yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılmasında kullanılmış olan ilk membran prosesidir. Literatürde yüzey aktif madde içeren atıksuların membran teknolojileri kullanılarak arıtılması konusunda yapılan çalışmalarda özellikle mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membran teknolojilerinin bu alanda öncelikle kullanıldığı dikkati çekmektedir.

Nanofiltrasyon ise, son yıllarda önem kazanan bir membran teknolojisidir. Literatürde nanofiltrasyonun yüzey aktif madde gideriminde kullanımıyla ilgili sayılı araştırma mevcuttur (Xiarchos ve diğ., 2003). Yapılan çalışmalarda genellikle yüzey aktif madde konsantrasyonunun KMK'nın üzerinde (misel formunda) bulunduğu atıksularda ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon, KMK'nın altında (monomer formunda) bulunduğu atıksularda ise nanofiltrasyon prosesinin uygulandığına dikkat çekilmiştir. Aşağıda Şekil 2.16'da ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranlarında monomer ve misellerin davranış şekilleri gösterilmektedir.



Şekil 2.16: Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranlarında yüzey aktif madde monomer ve misellerinin tutulması

Yüzey aktif madde içeren atıksuların membran teknolojileri ile arıtılmasında önemli olan faktörler arasında membran prosesinin tipi, membranların MWCO değerleri, yüzey pürüzlülüğü ve yapısı, yükleri, kimyasal özellikleri (hidrofobik/hidrofilik) ve kimyasal yapısı ile yüzey aktif maddenin türü ve su da bulunan konsantrasyonu bulunmaktadır. Bu özelliklerin öne çıktığı çalışmalardan önemli olanlara ve çalışmaya yön verici olduğu düşünülenlere aşağıda yer verilmiştir:

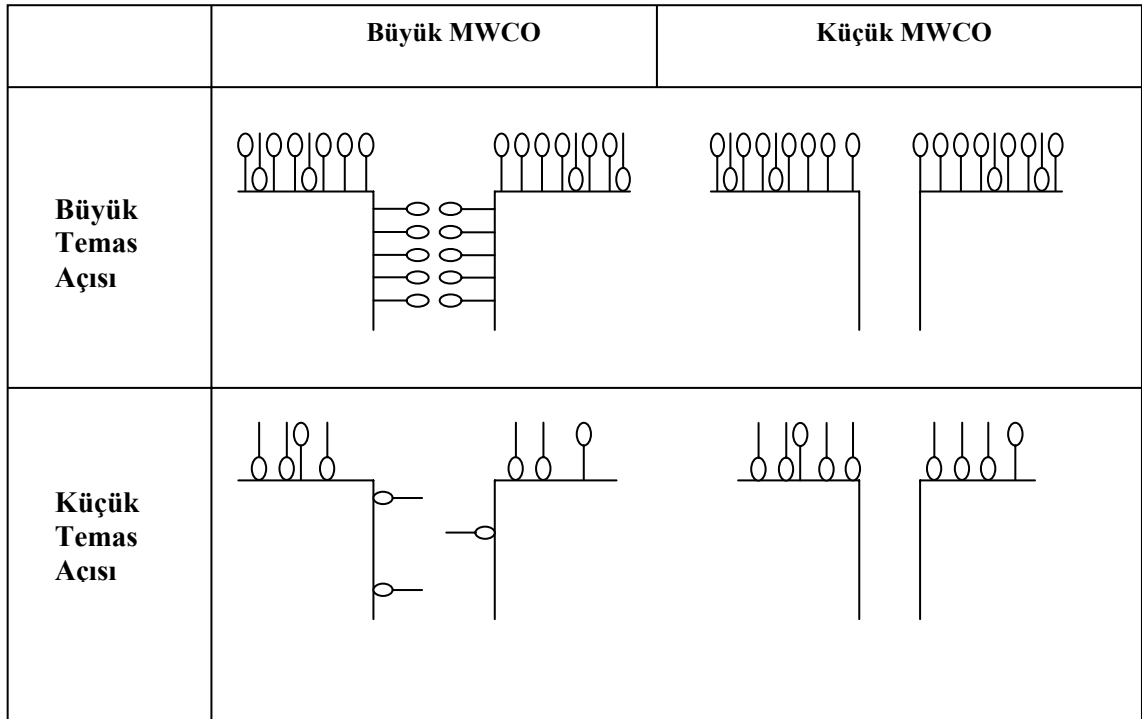
Jönsson ve Jönsson (1991) hidrofilik (selüloz asetat) ve hidrofobik polisülfon (PS) ve poliviniliden florür (PVDF) ultrafiltrasyon membranları kullanarak nonyonik yüzey

aktif madde giderimini araştırmışlardır. Nonyonik yzzey aktif maddenin KMK değerinin altında ve uestundeki konsantrasyonlarında yapılan deneylerde, hidrofobik membranların akısında ani bir azalma meydana gelmiştir. Bu etki ozellikle KMK'nın uestundeki konsantrasyonlarda daha fazla gorulmuştur. Hidrofilik membranda da, nonyonik yzzey aktif maddenin KMK değerinin altında ve uestundeki konsantrasyonlarında yapılan deneylerde akıda azalma meydana gelmiştir. Fakat hidrofilik membranda meydana gelen akı kaybı, diğer membranlara oranla daha duşuk bulunmuştur. Sonuç olarak bu çalışmada nonyonik yzzey aktif maddenin gideriminin membran yuıkunden bağımsız olduğu ve nonyonik yzzey aktif madde ile membran arasında elektrotatik etkileşim değil hidrofilik/hidrofobik etkileşim olduğu sonucuna varılmıştır. Hidrofobik membranlarda nonyonik yzzey aktif maddenin hidrofobik kısmının, hidrofilik membranlarda ise nonyonik yzzey aktif maddenin hidrofilik baş grubunun membran ile etkileşime girdiği vurgulanmıştır. Fakat her iki durumda da akı da kayıplar meydana geldiği gorulmuştur.

Peuchot ve diğ. (1996) tarafından yapılan bir çalışmada, yağ alma banyolarında kullanılan nonyonik bir yzzey aktif maddenin (alifatik alkol poliglikol eter) mikrofiltrasyon ile giderimi araştırılmıştır. Deneylerde nonyonik yzzey aktif maddenin KMK değerinin altındaki konsantrasyonunda hazırlanan sentetik atıksular kullanılmıştır. Deney sonucunda, membran akısının hızla duştuğu gorulmuştur. ozelti geçirilmiş membrandan tekrar saf su geçirilerek yzzey aktif maddenin membranda oluşturduğu etki belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçta temiz membranın saf su akı değeri ile deney sonrası olulen saf su akı değeri karşılaştırılmış ve akıda ciddi bir kayıp olduğu gorulmuştur. Akıda meydana gelen bu azalmaya nonyonik yzzey aktif maddenin hidrofobik kısmının membranın porlarında adsorplanmasının neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Cornelis ve diğ. (2005) nonyonik yzzey aktif maddelerin nanofiltrasyon ile giderilmesinde membranın MWCO ve temas açısının akı kaybında ki onemini araştırmışlardır. Deneylerde beş farklı nanofiltrasyon membranı ve nonyonik yzzey aktif maddenin KMK değerinin altındaki konsantrasyonunda sentetik olarak hazırlanan ozeltiiler kullanılmıştır. Bu membranlardan iki tanesi hidrofobik ve buyuk MWCO'ya sahip, diğer u tanesi hidrofilik ve kucuk MWCO'ya sahiptir. Kullanılan nonyonik

yüzey aktif maddenin molekül ağırlığı ise tüm membranların MWCO değerlerinden büyüktür. Küçük MWCO'ya sahip ve hidrofilik membranlar ile yapılan deneyler sonucunda akı kaybı, büyük MWCO'ya sahip ve hidrofobik membranlardan daha az, giderim verimi de daha yüksek bulunmuştur. Yapılan deneyler sonucunda nonyonik yüzey aktif maddelerin büyük MWCO'ya sahip ve hidrofobik membranların porlarında ve yüzeyinde hidrofobik olarak etkileşimde bulunduğu, küçük MWCO'ya sahip ve hidrofilik membranlarda ise nonyonik yüzey aktif madde ile membran arasında hidrofilik etkileşim olduğu görülmüştür. Çalışmada dikkat çekilen önemli bir nokta ise, nonyonik yüzey aktif maddenin molekül ağırlığı çalışılan tüm membranların MWCO değerlerinden büyük olmasıdır. Bu durumda nonyonik yüzey aktif maddenin tüm membranlarda % 100 giderilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Ancak bu durum, nonyonik yüzey aktif maddelerin uzun zincirli kısmının membran ile etkileşime girebilmesi ve yüzey aktif maddenin membranın porlarının içine geçebilmesi ile açıklanmıştır. Aşağıda Şekil 2.17'de nanofiltrasyon membranı ile nonyonik yüzey aktif maddelerin etkileşim mekanizması ve akı kaybında etkili faktörler şematik olarak gösterilmektedir.

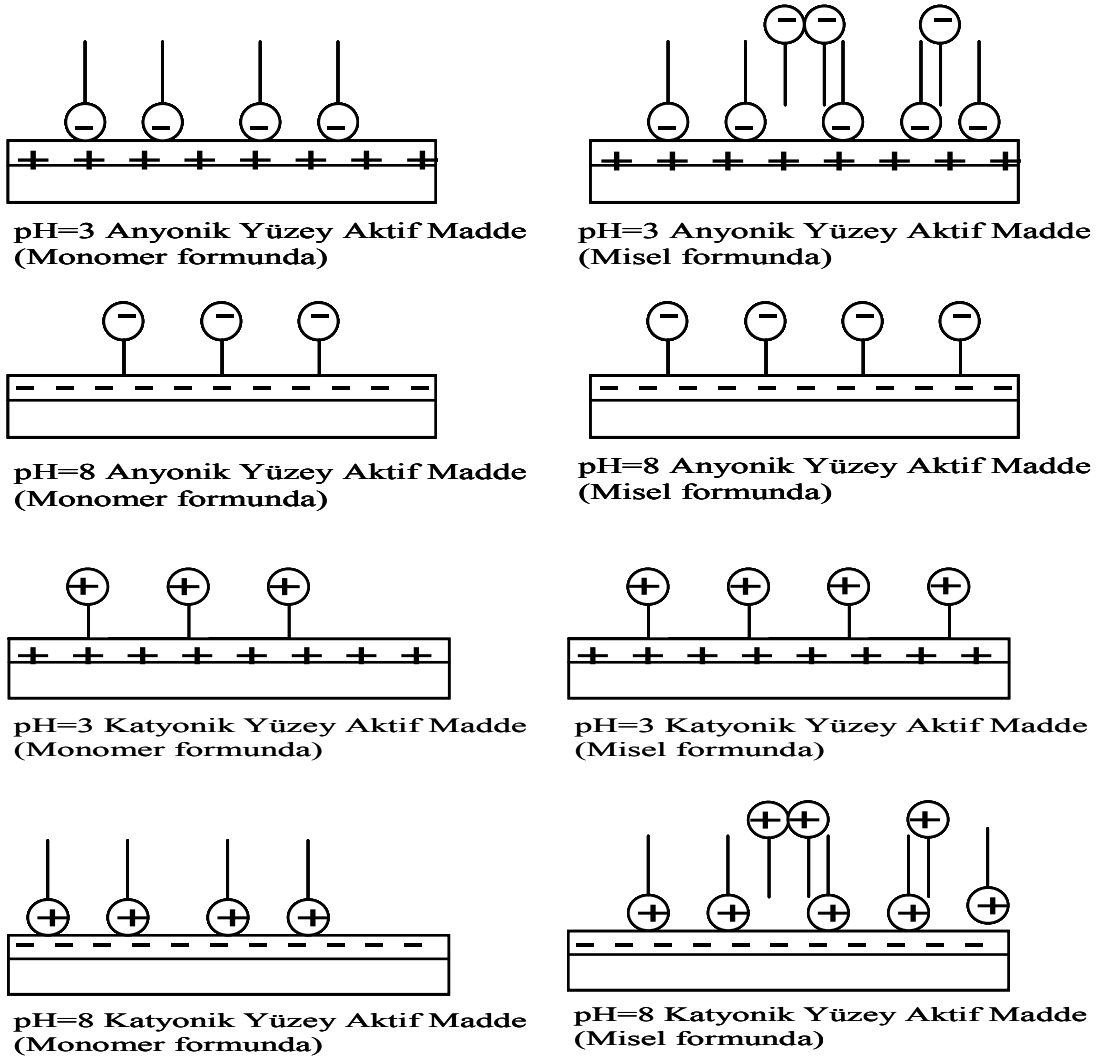


Şekil 2.17: Nonyonik yüzey aktif maddelerin nanofiltrasyonunda akıyı etkileyen faktörler (Cornelis ve diğ., 2005)

Archer ve diğ. (1999) anyonik yüzey aktif maddenin (sodyum dodesil eter sülfat) negatif yüklü nanofiltrasyon membranı ile giderimini araştırmışlardır. Deneylede model atıksu kullanılmış ve atıksu farklı yüzey aktif madde konsantrasyonu aralığında hazırlanmıştır (20-6000 mg/L) ve üç farklı sıcaklık değerinde (14°C, 20°C ve 37°C) çalışılmıştır. Yüzey aktif maddenin KMK değerinin (300 mg/L) altındaki konsantrasyonunda (20 mg/L) yapılan deneyde akıda azalma görülmüş ve bu durum yüzey aktif madde monomerlerinin membran yüzeyinde adsorpsiyonu ile açıklanmıştır. 300-1200 mg/L yüzey aktif madde konsantrasyonları ile yapılan deneylerde ise, konsantrasyon arttıkça akının da arttığı görülmüştür. Bu akı değerleri aynı zamanda 20 mg/L ile yapılan deneyde elde edilen akı değerinden de daha yüksek bulunmuştur. Akıda meydana gelen bu artış, misellerin membran yüzeyinden taşınması, serbest yüzey aktif madde moleküllerinin birleşmesi ve konsantrasyon polarizasyonunun membran yüzeyinde daha az molekülün adsorbe olması ile sürekli olarak ortadan kalkması ile açıklanmıştır. 1200-6000 mg/L yüzey aktif madde konsantrasyonları ile yapılan denemelerde ise 300-1200 mg/L ile yapılan deneylere göre akıda daha fazla azalma görülmüştür. Bu durum besleme konsantrasyonu arttıkça membran yüzeyinde büyük spiral misellerin oluşması ve jel tabaka meydana gelmesi ile açıklanmıştır. Sıcaklık arttığında ise tüm konsantrasyon değerlerinde akı artmış ve bu durum viskozitenin azalması ile açıklanmıştır. Anyonik yüzey aktif maddenin en düşük giderim verimi ise 20 mg/L ile yapılan deneyde bulunmuş ve bu durumun yüzey aktif maddenin tamamen çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Misellerin serbest yüzey aktif madde molekülleri için bir engel oluşturması ile özellikle 1200-1600 mg/L deneylerinde ise giderim verimi % 100'e kadar ulaşmıştır. Sıcaklık arttığında ise tüm deneylerde yüzey aktif madde monomerlerinin difüzyonu arttığından dolayı giderim verimi düşmüştür.

Childress ve Elimelech (2000) poliamid yapıda bir nanofiltrasyon membranı ile anyonik ve katyonik yüzey aktif madde etkileşimini araştırmışlardır. Bu çalışmada özellikle farklı pH değerlerinde membranın yüzey yükünün değişmesi ile yüzey aktif maddelerin farklı davranış özelliği gösterdiğine dikkat çekilmiştir. Deneylede kullanılan poliamid membranının yükünün pH 3.2'nin altında pozitif ve bu pH değerinden sonra ise negatif yüklü olduğu yapılan zeta ölçümleri ile belirlenmiştir. pH 8'de anyonik yüzey aktif maddenin, membran ile hidrofobik etkileşime girmesi ve yüzeyde adsorbe olduğu için membranın zeta potansiyeli değerinin orijinal membranın

zeta potansiyeli değerine göre azaldığı sonucuna varılmıştır. pH 3’de ise anyonik yüzey aktif madde membran ile elektrostatik etkileşime girmektedir. Bu pH değerinde anyonik yüzey aktif madde misel formunda olduğunda ise membranın zeta potansiyelinde azalma görülmüştür. Katyonik yüzey aktif madde ise membranın normalde pozitif yüklü olduğu pH 3’de yapılan deneyde membran ile hidrofobik etkileşime girmiş ve membran daha fazla pozitif yüklü hale gelmiş ve membranın zeta potansiyeli artmıştır. pH 8’de ise membran negatif yüklü olacağı için, katyonik yüzey aktif madde membran ile elektrostatik etkileşime girerek adsorbe olmuş ve membranın zeta potansiyeli azalmıştır. Aşağıda Şekil 2.18’de, membranın yüküne bağlı olarak anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin membran ile etkileşiminin nasıl meydana geldiği şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.18: Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin pH'ya bağlı olarak membran yüzeyinde adsorpsiyonu (Childress ve Elimelech, 2000)

Goers ve diğ (2000) ultrafiltrasyon ile sıvı deterjan üretimi yapılan tankların üretim sonrası yıkanması ile oluşan atıksuyun (CIP atıksuyu) arıtılması ve atıksudan yüzey aktif madde geri kazanımını araştırmışlardır. Atıksu anyonik ve nonyonik yüzey aktif madde ile birlikte tuz, boyarmadde ve parfüm içermektedir. Deneylerde ise tuz, boyarmadde ve parfüm miktarı dikkate alınmamıştır ve sentetik atıksu kullanılmıştır. Sentetik çözeltiler yüzey aktif maddelerin KMK değerlerinin üstündeki konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Süzüntü ayrı bir kaptan toplanırken konsantre akım sürekli olarak besleme tankına geri devir ettirilmiştir. Böylece yüzey aktif maddelerin konsantre hale gelmesi amaçlanmıştır. Nonyonik yüzey aktif maddenin ultrafiltrasyonunda akı değeri membranın saf su akısına göre oldukça düşmüştür. Nonyonik yüzey aktif maddenin konsantre hale gelmesi ile daha da artan besleme konsantrasyonu, akı kaybının daha yüksek olmasına neden olmuştur. Akı kaybının yüksek olmasına, çözünürlüğü düşük olan nonyonik yüzey aktif maddenin membranın yüzeyinde ve porlarında adsorbe olmasının neden olduğu düşünülmüştür. Anyonik yüzey aktif madde ile yapılan deneylerde ise, akı değerinde deneyin ilk başlarında çok fazla azalma görülmemiş, zamanla besleme konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak hızlı bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum membran yüzeyinde jel tabaka oluşması ile açıklanmıştır. Çalışma sonunda ise ultrafiltrasyon prosesi ile iyi kalitede süzüntü elde edilemediği belirtilmiştir.

Wendler ve diğ. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada anyonik yüzey aktif madde ve NaCl'nin nanofiltrasyonu araştırılmıştır. Anyonik yüzey aktif maddenin KMK değerinin altındaki konsantrasyonunda tekli ve tuz çözeltisi ile birlikte bulunduğu ikili sentetik çözeltileri hazırlanmıştır. Deneylerde konsantre akım besleme tankına geri devir ettirilmiş ve süzüntü ayrı bir kaptan toplanmıştır. Besleme tankında yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça akı azalmış ve süzüntüde yüzey aktif madde miktarı artmaya başlamıştır. Fakat süzüntüde yüzey aktif madde miktarı KMK'nın oldukça altında bulunmuştur. Anyonik yüzey aktif madde ve tuz çözeltisinin birlikte hazırlandığı çözelti ile yapılan deneyde ise daha kötü kalitede süzüntü elde edilmiştir. Ayrıca deney süresince NaCl'nin süzüntü konsantrasyonu besleme konsantrasyonunun üzerine çıkmış ve negatif giderim verimi sağlanmıştır. Bu durum "Donan Etkisi" ile açıklanmıştır.

Kowalska ve diğ. (2006) anyonik yüzey aktif maddelerin ultrafiltrasyon prosesi ile giderilmesinde farklı kimyasal yapıya sahip membranlar (polietersülfon, polisülfon, selüloz asetat, poliamid ve rejenere edilmiş selüloz) kullanmış ve sıcaklığın (25°C, 40°C ve 55°C) giderim verimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada anyonik yüzey aktif maddenin KMK değerinin altındaki konsantrasyonunda hazırlanan sentetik çözeltiler kullanılmıştır. Deneylerde sıcaklık arttığında akının da arttığı, giderim veriminin ise azaldığı görülmüştür. Tüm sıcaklık değerlerinde en yüksek akı poliamid membranında, en düşük akı ise polisülfon membranında görülmüştür. Poliamid membranı diğer membranlardan daha hidrofilik olduğu için akı daha yüksek bulunmuştur. Anyonik yüzey aktif maddenin giderim verimi ise çalışılan sıcaklık değerlerinde en yüksek polisülfon membranında (% 57-60), en düşük poliamid membranında (% 20-37) sağlanmıştır. Ultrafiltrasyon ile anyonik yüzey aktif madde gideriminde membran malzemesi ile yüzey aktif maddenin hidrofobik etkileşimde bulunduğu ve eleme mekanizmasının rol oynadığına dikkat çekilmiştir. Yapılan deneyler sonrasında, KMK'nın altındaki konsantrasyonlarda anyonik yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılmasında ultrafiltrasyon prosesinin çok fazla etkili olmadığına dikkat çekilmiş ve bu tür atıksular için nanofiltrasyon prosesi önerilmiştir.

Boussu ve diğ (2007) tarafından yapılan bir çalışmada anyonik yüzey aktif maddelerin nanofiltrasyonunda, membranın elektriksel yükünün önemine dikkat çekilmiştir. Çalışmada 4 farklı membran kullanmışlar ve bu membranların farklı pH değerlerinde sahip oldukları zeta potansiyeli değerlerini hesaplamışlardır. Membranların pH 4'ün altında pozitif yüklü olduğunu, üstünde ise negatif yüklü olduğunu belirtmişlerdir. pH 3'de yaptıkları deneylerde membranlar ile anyonik yüzey aktif madde arasında elektrostatik etkileşim meydana geldiği kabul edilmiştir. Buna karşılık pH 6 ve 10'da yaptıkları deneylerde ise anyonik yüzey aktif maddenin hidrofobik kuyruğu ve membranların arasında bir hidrofobik etkileşim olacağı düşünülmüştür. Bu çalışmada özellikle dikkat çekilen bir konu ise, membranların pH 6 ve 10'da sahip oldukları zeta potansiyeli değerlerinin derecesinin önem taşıdığıdır. Şekil 2.18'de gösterildiği gibi, özellikle hidrofilik ve yüksek negatif yüke sahip membranlarda anyonik yüzey aktif maddenin kuyruğu membran yüzeyinde dik olarak tutunmaktadır. Bu çalışmada ise hidrofilik ve düşük negatif yüke sahip membranlarda bu bağlanmanın paralel olarak

gerçekleşeceğinden dolayı porların daha fazla tıkanacağı ve membranda kirlenmenin daha fazla olacağı vurgulanmıştır.

Membranların veriminin düşmesine ve kullanım ömrünün azalmasına neden olan en önemli sorunlardan birisi kirlenmedir (fouling). Son yıllarda membran kirlenmesi ve kirliliğin önlenmesi ile ilgili bir çok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalarda membranların yüzey pürüzlülüğü ve hidrofilik/hidrofobik yapısının membranların işletme verimleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür (Vrijenhoek ve diğ. 2001). Membranların hidrofobik ya da hidrofilik yapıda olup olmadığı temas açısı ölçümleri ile belirlenmektedir. Temas açısı azaldığında membranın hidrofilik olma özelliği artmaktadır. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), membranların yüzey pürüzlülüğü, por boyut dağılımı ve filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz ile yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Singh ve diğ. 1998). Membranların yüzey pürüzlülüğü ve hidrofilik/hidrofobik yapısına bağlı olarak membranların yüzeyinde meydana gelebilecek kirlenmenin, AFM ve temas açısı ölçümleri ile yorumlandığı bazı çalışmalara aşağıda örnek olarak yer verilmiştir:

Vrijenhoek ve diğ. (2001) yaptıkları bir araştırmada, koloidal maddelerin poliamid ve selüloz asetat nanofiltrasyon membranlarında akı kaybına neden olduğunu görmüşlerdir. Deneysel sonuçlarından poliamid nanofiltrasyon membranında akı kaybının selüloz asetat yapıdaki nanofiltrasyon membranına oranla daha çok olduğu belirlenmiş ve bu durum iki farklı kimyasal yapıdaki membranın AFM görüntüleri yardımıyla doğrulanmıştır. AFM görüntülerinden poliamid membranın yüzeyinin pürüzlü, selüloz asetat membranının yüzeyinin daha düz yapıda olduğu açıkça görülmüş ve pürüzlü poliamid membranında bu yüzden daha fazla akı kaybı meydana geldiğine dikkat çekilmiştir.

Wendler ve diğ. (2002a) nonyonik bir yüzey aktif maddenin ultrafiltrasyon ile giderilmesinde bu süreçte kullanılan farklı özellikteki membranlarda meydana gelen akı kaybına neden olan faktörleri araştırmışlardır. Nonyonik yüzey aktif maddenin membranların yüzeyinde ve porlarında adsorbe olması ile akının azaldığını belirtmişlerdir. Temiz ve kirli membranlarda ayrı ayrı temas açısı ölçümü yapmışlardır.

Temas açısı en küçük olan membranda (hidrofilik membran) akı kaybı en az görülmüş ve temas açısında da çok fazla bir değişme görülmemiştir.

Boussu ve diğ. (2005) poliamid, polipiperazinamid ve polietersülfon nanofiltrasyon membranlarının yüzey pürüzlülüklerinin AFM ile belirlendiği bir çalışma yapmışlardır. Poliamid membranların diğer membranlara göre daha pürüzlü bir yapıda olduğu bu çalışmada da doğrulanmıştır. Polietersülfon membranların yüzeylerinin oldukça düz olduğu, polipiperazinamid membranının yüzeyinin çok az pürüzlü olduğu görülmüştür.

Boussu ve diğ. (2006) yaptıkları diğer bir çalışmada ise poliamid, polipiperazinamid ve polietersülfon nanofiltrasyon membranlarının temas açılarını da ölçerek membranların yüzey pürüzlülüklerini karşılaştırmışlardır. Temas açısı ölçümü sonucunda poliamid yapıdaki nanofiltrasyon membranının diğer membranlardan daha hidrofilik yapıda olduğu bulunmuştur. Polietersülfon membranlarının ise düz bir yüzeye sahip olmalarına rağmen poliamid membranından daha hidrofobik olduğu görülmüştür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada sıvı bulaşık deterjanı üretimi yapılan tankların Cleaning-in-Place (CIP)-Yerinde Yıkınması sonucu oluşan atıksulardan nanofiltrasyon prosesi ile üretimde kullanılan maddelerin ve proses suyunun geri kazanılması araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar aşağıdaki bölümlerden oluşmaktadır:

- Çalışmanın ilk bölümünde deterjan, sabun ve kişisel bakım ürünleri üretimi yapan bir fabrikadan, sıvı bulaşık deterjanı üretimi yapılan tankların yüksek sıcaklıkta musluk suyu ile temizlenmesi sonucu oluşan CIP atıksuyundan numune alınmış ve bu atıksuda, yüzey aktif madde (anyonik ve nonyonik), boyarmadde ve NaCl ölçümü yapılmıştır. Fabrikadan alınan bilgiler doğrultusunda son ürün sıvı bulaşık deterjanı örneğindeki değerler ile atıksuda ölçülen değerler oranlanarak CIP işleminden sonra tankta kalan maddelerin kaç kat seyreltiği belirlenmiştir. Deneyselerde, CIP atıksuyunda bulunan maddeler ile hazırlanan model atıksular kullanılmıştır.
- Çalışmanın ikinci bölümünde CIP atıksuyu için uygun nanofiltrasyon membranının seçimi yapılmıştır. Membran seçiminde, CIP atıksuyunda bulunan yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonu “KMK” değerlerinin altındaki konsantrasyonlarda tek tek ve birlikte bulunduğu model atıksular hazırlanmış ve bu atıksular üç farklı nanofiltrasyon membranından geçirilmiştir. Membran seçimi sırasında temiz ve atıksu geçirilmiş membranlarda temas açısı ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ölçümleri yapılmıştır.
- Çalışmanın üçüncü bölümünde ise CIP atıksuyunda bulunan maddelerin atıksuda ölçülen konsantrasyon değerlerinde hazırlanan tek tek çözeltileri ve daha sonra da bu maddelerin birlikte bulunduğu model atıksu (CIP 10) farklı pH (3, 5, 7 ve 10) değerlerinde uygun olarak seçilen nanofiltrasyon membranından geçirilmiştir. CIP atıksuyunda bulunan maddelerin farklı pH değerlerinde tek tek ve birlikte bulduklarında membranda nasıl davranış gösterdikleri ve akıda meydana getirdikleri değişimler incelenmiştir. pH seçiminde de membranlarda temas açısı ve

Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ölçümleri yapılmıştır. pH seçiminden sonra CIP 10 model atıksuyu farklı sıcaklık değerlerinde nanofiltrasyon membranından geçirilmiş ve sıcaklık seçimi yapılmıştır. Bu bölümde ayrıca CIP 10 model atıksuyu, uygun olarak belirlenen pH ve sıcaklıkta farklı basınç değerlerinde nanofiltrasyon membranından geçirilmiştir. Basıncın CIP atıksuyunda bulunan maddelerin konsantre edilmesi ve iyi kalitede kompozit süzüntü elde edilmesine olan etkisinin yanında, membranda ortaya çıkan akı kayıplarının nedenleri de incelenmiştir. Ayrıca CIP atıksuyunda bulunan yüzey aktif maddelerin farklı kombinasyonları ile deneyler yapılmış ve yüzey aktif maddelerin kendi aralarındaki etkileşimleri araştırılmıştır.

- Çalışmanın dördüncü bölümünde sıvı bulaşık deterjanı üretiminde kullanılan maddelerin CIP işleminden sonra farklı oranlarda da seyrelmesi durumunda nanofiltrasyon membranında meydana gelebilecek değişiklikler de araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, farklı seyrelme oranları ile farklı basınçlarda deneyler yapılmış, membranlarda temas açısı ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.
- Çalışmanın beşinci ve son bölümünde CIP atıksuyu ile üç farklı seyrelme oranında yapılan deneylerde elde edilen süzüntülerin kalitesini iyileştirme çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, üç farklı seyrelme oranında en fazla geri kazanımın sağlandığı ve en iyi kalitede süzüntünün elde edildiği basınçta yapılan deneylerde elde edilen süzüntüler ayrı bir kaptan toplanmıştır. Bu süzüntüler daha sonra farklı basınç değerlerinde düşük MWCO'ya sahip bir nanofiltrasyon membranından geçirilmiştir. Bu bölümde de membranlarda temas açısı ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ölçümleri yapılmıştır.

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MADDELER

3.1.1. Yüzey Aktif Maddeler

Çalışmada iki tane farklı anyonik yüzey aktif madde (sodyum lauriletarsülfat-SLES ve lineer alkilbenzen sülfonik asit-LABS) ve bir tane nonyonik yüzey aktif madde (nonil fenol etoksilat-NPE) kullanılmıştır. Bu yüzey aktif maddeler Cognis Kimya A.Ş.'den analiz sertifikaları ile birlikte temin edilmiştir. Yüzey aktif maddelerin özellikleri aşağıda Tablo 3.1'de verilmiştir.

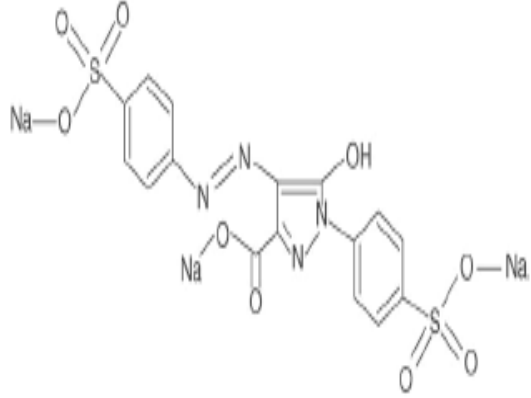
Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddelerin özellikleri

Yüzey Aktif Madde	Türü	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	KMK (mg/L)
LABS (Lineer alkilbenzen sülfonik asit)	Anyonik	$R-C_6H_4SO_3H$ $R= C_{10-13}$	322	640
SLES (Sodyum lauriletersülfat)	Anyonik	$R-O-(CH_2CH_2O)_n-SO_3Na$ $R= C_{12-14} (n=2)$	384	300
NPE (Nonil fenol etoksilat)	Nonyonik	$C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_nOH$ ($n=9-10$)	645	60

3.1.2. Boyarmadde

Çalışmada ticari ismi Tartrazin olan boyarmadde kullanılmıştır. Bu boyarmadde CIP atıksuyunun alındığı fabrikadan analiz sertifikası ile temin edilmiştir. Boyarmaddenin özellikleri aşağıda Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan boyarmaddenin özellikleri

Boyarmadde	Tartrazin
Color Index No	19140
Color Index İsmi	Food Yellow 4
Kimyasal Formül	$C_{16}H_9N_4O_9S_2Na_3$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	534.4
Molekül Yapısı	

3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN MEMBRANLAR

Çalışmada kullanılan toplam alanı 80 cm² olan plaka tipi (flat sheet) nanofiltrasyon membranları FM NP010 ve FM NP030 Microdyn-Nadir GmbH'dan, XN 45 Trisep Corporation'dan temin edilmiştir. Membranların teknik özellikleri Tablo 3.3-3.5'de verilmektedir.

Deneyleerde kullanılan membranlar mikroorganizma büyümesini önlemek amacıyla % 0.5'lik sodyumbisülfid içinde saklanmıştır.

Tablo 3.3: Nanofiltrasyon membranı FM NP010'un teknik özellikleri

Membran Malzemesi	Hidrofilik polietersülfon
Saf Su Akısı	> 200 L/m ² h
pH Aralığı	0-14
Maks. Sıcaklık	95 ⁰ C
Maks. İşletme Basıncı (Bar)	40
MWCO (Dalton)	1000
*Giderme Verimi (%)	
NaCl (% 0,5)	5-15
Na ₂ SO ₄ (% 0,5)	25-55
Laktoz (% 4)	25-45

*Test şartları: 40 bar, 20⁰C, hareketli hücre (700 rpm)

Tablo 3.4: Nanofiltrasyon membranı FM NP030'un teknik özellikleri

Membran Malzemesi	Hidrofilik polietersülfon
Saf Su Akısı	> 40 L/m ² h
pH Aralığı	0-14
Maks. Sıcaklık	95 ⁰ C
Maks. İşletme Basıncı (Bar)	40
MWCO (Dalton)	400
*Giderme Verimi (%)	
NaCl (% 0,5)	25-35
Na ₂ SO ₄ (% 0,5)	80-95
Laktoz (% 4)	70-90

*Test şartları: 40 bar, 20⁰C, hareketli hücre (700 rpm)

Tablo 3.5: Nanofiltrasyon membranı XN 45'in teknik özellikleri

Membran Malzemesi	Poliamid
pH Aralığı	3-11
Maks. Sıcaklık	45 ⁰ C
Maks.İşletme Basıncı (Bar)	21
MWCO (Dalton)	200
Giderme Verimi (%)	
MgSO ₄ (2000 ppm)	95
NaCl (2000 ppm)	25

*Test şartları: 7 bar, 25⁰C, pH:8, 30 dakika.

3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR

NaCl (Merck)

Disülfin mavisi (Merck)

Dimidyum bromür (Merck)

Victoria blue (Fluka)

KOH (Merck)

Hyamine 1622 (Merck)

Sodyum tetrakis (4-florofenol) borat (Fluka)

H₂SO₄ (Merck)

Ag₂SO₄ (Carlo Erba)

(NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O (Carlo Erba)

K₂Cr₂O₇ (Merck)

HgSO₄ (Lachema)

FeSO₄.7H₂O (Lachema)

1.10 Fenantrolin monohidrat (Lachema)

HNO₃ (Merck)

Kloroform (Lachema)

Etanol (Lachema)

1,2 Dikloretan (Lachema)

3.4. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR

Laboratuvar ölçekli membran sistemi (OSMOTA)

Gonyimetre (KSV Instruments, CAM 101 Model-Bilgisayar bağlantılı ve temas açısını otomatik belirleyen yazılım destekli)

AFM cihazı (NanoScope IV)

Masaüstü bilgisayar

1 mL hacimli mikro şırınga

Terazi (Precisa 320 XB-1200 C)

Terazi (GEC AVERY)

Spektrofotometre (Pharmacia LKB Novospec II)

KOI seti (Electromag elektrikli ısıtıcı ve şilifli soğutucular)

UV/Vis Spektrofotometre (Jenway 6105)

İyon Analizör (Jenway 3040)

Manyetik Karıştırıcı (VELP Scientifica)

Küvet: 10 mm kalınlığında, kuvars.

3.5. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Aşağıda çalışmada kullanılan analiz yöntemleri verilmiştir.

3.5.1. pH

Çözeltilerin pH ölçümleri, Jenway 3040 tipi iyon analizörde yapılmıştır.

3.5.2. İletkenlik

Çözeltilerin iletkenlik ölçümleri için WTW InoLab Level 3 İletkenlik Ölçer cihazı kullanılmıştır.

3.5.3. Anyonik Yüzey Aktif Madde Tayini

Anyonik yüzey aktif maddelerin ölçümleri, 0.0004 M Hyamine 1622 çözeltisi ile çift fazlı titrasyon yöntemine göre yapılmıştır (ASTM Standarts, 2003).

3.5.4. Nonyonik Yüzey Aktif Madde Tayini

Nonyonik yüzey aktif madde ölçümü, 0.0005 M Sodyum tetrakis (4-florofenol) borat çözeltisi ile çift fazlı titrasyon yöntemine göre yapılmıştır (Cullum, 1994).

3.5.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

KOİ deneyleri, 5220 B (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yöntem (open reflux) göre yapılmıştır.

3.5.6. Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK₂₅₄)

SAK₂₅₄ (Spektral Absorpsiyon Katsayısı) parametresi organik madde tayini için kullanılmaktadır. SAK₂₅₄ parametresi su içindeki UV-ışınımını absorplayan maddeleri kapsar. SAK₂₅₄ analizleri DIN 38404–C3 Normu'na göre yapılmıştır. Spektral Absorpsiyon Katsayısı SAK₂₅₄ şu eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$SAK_{254} = \frac{A_{254}}{d} f \quad (3.1)$$

Burada;

A₂₅₄ : 254 nm dalga boyunda su numunesinin absorbansı.

d : Küvetin kalınlığı, mm.

f : Birim dönüştürme faktörü, spektral absorpsiyon katsayısını m⁻¹ olarak ifade etmek için, burada f :1000.

3.5.7. Renklilik Sayısı (RES) Ölçümü

Renk ölçümleri, RES (Renklilik Sayısı) parametresi ile yapılmıştır (Avrupa Normu EN ISO 7887). Ölçüm yöntemi aşağıda verilmiştir (Barlas, 1999):

1) Reaktifler

Optikçe saf su: 0,1 µm por büyüklüğüne sahip bir bakteriyolojik filtre destile veya deiyonize su içinde yaklaşık 1 saat tutulur. Yaklaşık 1 litre destile veya deiyonize su bu filtreden geçirilir. İlk 50 mL atılır. Taze destile edilmiş veya deiyonize edilmiş, belirli bir ekstinksiyon göstermeyen su varsa, yukarıdaki işlemlere gerek yoktur.

2) Cihaz: Görünür bölgede (330-780 nm arasında) kesikli ya da sürekli ölçüm yapabilen spektrofotometre. Cihaz, 436 nm, 525 nm ve 620 nm'de ölçümlere uygun olmalıdır.

3)Membran Filtrasyon Cihazı: Por genişliği 0.1 µm ve 0.45 µm olan filtrelere sahip.

3.5.7.1. Ölçümün Gerçekleştirilmesi

Spektrofotometre işletmeye alınır. Su numunesi ölçümden önce 0.45 µm membran filtreden süzülür. Koyu renge sahip atıksular durumunda “optikçe saf su” ile seyreltme yapılır (seyreltme, gerektiğinde filtrasyondan sonra da yapılabilir). Sonuçların belirlenmesi sırasında seyreltme suyu hacmi dikkate alınmalıdır. Su numunesi, spektrofotometre küvetine konur. Karşılaştırma küvetine de, optikçe saf su konur. Doğal sular, 436 nm’de optikçe saf suya karşı ölçülürler. Doğal sular gerektiğinde, endüstriyel atıksular ise mutlaka 525 nm ve 620 nm’de de ölçülürler. Avrupa Normuna göre belirlenen limitler, 436 nm için 7 m⁻¹, 525 nm için 5m⁻¹, 620 nm için 3 m⁻¹’dir. 436 nm sarı, 525 nm kırmızı ve 620 nm mavi renge karşılık gelmektedir.

3.5.7.2. Değerlendirme

Spektral Absorpsiyon değeri α (λ), aşağıdaki şekilde hesaplanır (EN ISO 7887):

$$\alpha = \frac{A}{d} f \quad (3.2)$$

A : λ dalga boyunda su numunesinin ekstinksiyonu (Absorbans)

d : Numunenin kalınlığı (küvet genişliği, mm)

f : Spektral Absorpsiyon değerini m⁻¹ biriminde elde etmek için faktör,
burada f :1000

Yukarıdaki ifadelerden bir renk parametresi olan RES elde edilmiştir:

$$RES=100.(E_{\lambda}/d) \quad (3.3)$$

E_{λ} : Ekstinksiyon (belirli dalga boyunda)

d : Su numunesi kalınlığı (cm)

Bu durumda RES birimi m⁻¹ olmaktadır. Tüm bu ifadelerde Lambert-Beer Kanunu geçerlidir.

3.5.8. Klorür Tayini

Klorür ölçümleri 4500 B (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yöntem (Mohr) göre yapılmıştır.

3.5.9. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Ölçümleri

Nanofiltrasyon membranlarının yüzey pürüzlülüklerini belirlemek için Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler NanoScope IV model (Digital Instruments, USA) “Kontakt Mod”da çalışan (Contact Mode) AFM cihazında gerçekleştirilmiştir. AFM ölçümleri ile membran pürüzlülüğü hakkında yorum yapmamızı sağlayan R_a , R_{rms} ve R_z parametreler elde edilmiştir:

$$R_a = \frac{1}{p} \sum_{i=0}^p |z_{cu} - z_{av}| \quad (3.4)$$

R_a (nm) : Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülük değeri

p : Membran yüzey alanındaki ölçüm yapılan noktaların sayısı

z_{cu} (nm) : Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yükseklik

z_{av} (nm) : Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yüksekliklerin ortalaması

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum (z_{cu} - z_{av})^2}{p}} \quad (3.5)$$

R_{rms} (nm) : Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması

R_z (nm) : Membran yüzeyindeki en yüksek beş ve en düşük beş noktanın ortalaması

3.5.10. Temas Açısı Ölçümleri

Membranların hidrofilik/hidrofobik özelliklerini gösteren temas açıları (θ°), KSV CAM 101 Model Gonyimetre cihazında “Sessile Drop” metodu kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüm yöntemi şu şekildedir: membran önce saf su ile ıslatılır ve Gonyimetre cihazına yerleştirilir. Mikro şırınga ile membranın üzerine yaklaşık 2 μ L saf su damlatılır. Su damlası ile membranın yaptığı sağ ve sol açı, yazılım desteği ile bilgisayarda otomatik olarak ölçülür. Bu iki açının ortalaması membranın “Temas Açısı” değerini verir.

3.6. ÇALIŞMA DÜZENİ

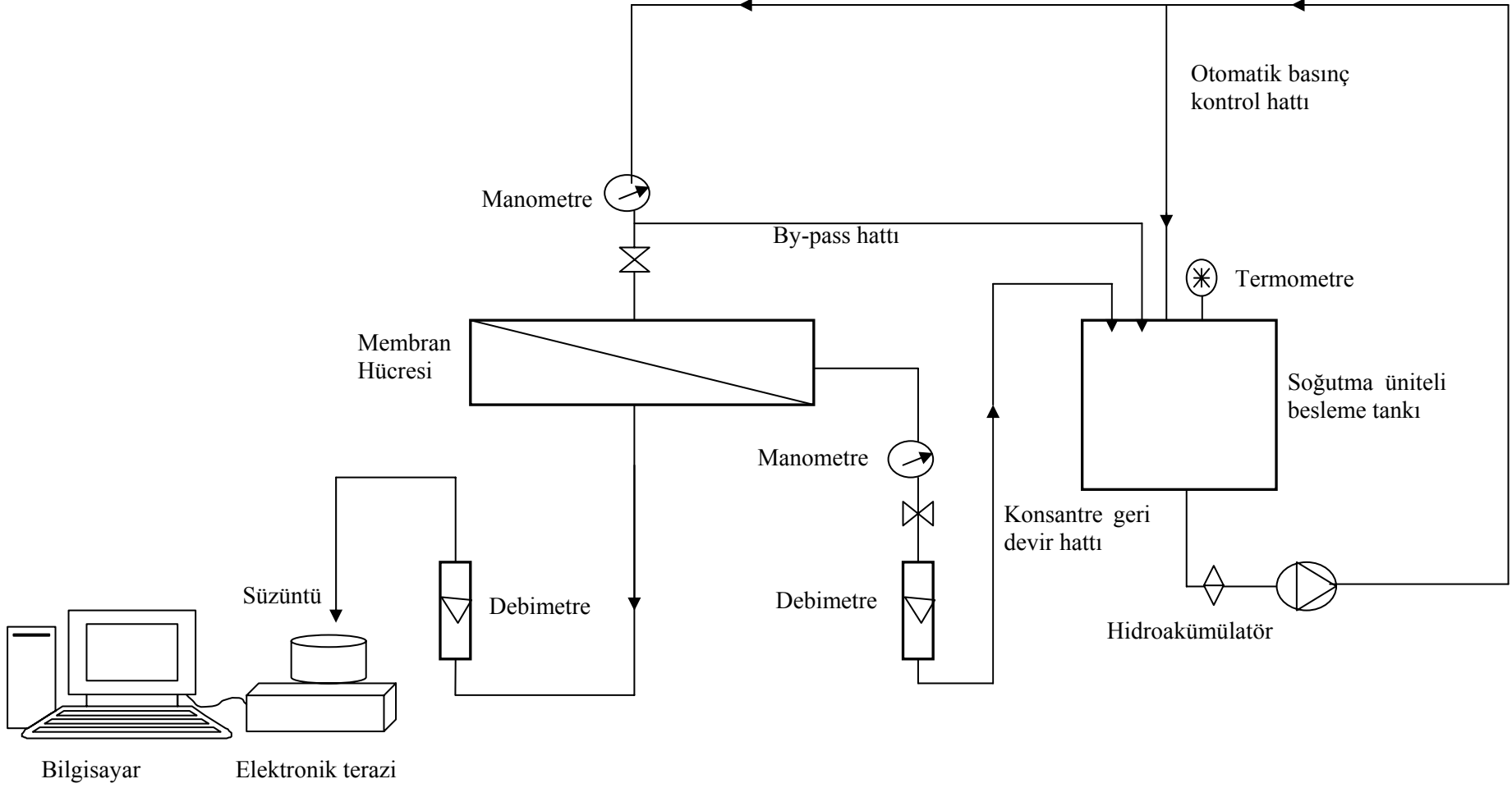
Çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli membran sistemi, OSMOTA firmasından temin edilmiştir. Bu membran tesisi ile mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz prosesleri ayrı ayrı uygulanabilmektedir. Şekil 3.1-3.2’de membran sisteminin resmi ve şematik çizimi verilmektedir.

Paslanmaz çelikten imal edilen sistem, yüksek basınç pompası, membran hücresi, membrana girişte ve çıkışta olmak üzere iki adet manometre, süzüntü (permeat) ve konsantre miktarının ölçüldüğü iki adet debimetre, hidroakümülatör, soğutma sistemi ve besleme tankı ünitelerinden meydana gelmektedir. Membran hücresinin üst ve alt kapağının uzunluk, genişlik ve yüksekliği sırasıyla, 250x98x24 mm ve 224x98x18 mm’dir. Membranın konulduğu kısmın boyutları ise 224x59,8x20 mm’dir. Sistemde kullanılan plaka tipi membranların uzunluğu 200 mm, genişliği 40 mm olup, etkili membran alanı 80 cm²’dir. Sistem el ile kontrol edilebilmektedir. Konsantre hattında bulunan basınç ayar vanası, sistem ilk çalıştırıldığında açık durumda bırakılarak basıncın sıfır olması sağlanmaktadır. Daha sonra vana kısılarak membrana uygulanan basınç artırılmakta ve basınç istenen değere geldiğinde vana o konumda bırakılmaktadır. Yüksek basınç pompası üç fazlı akım ile çalışmaktadır ve 64 bar’a kadar basınç elde edilebilmektedir. Sistemde konsantre girişinde bulunan debimetrenin salınımlarını düzenlemek için bir adet hidroakümülatör bulunmaktadır.

Besleme suyu tankı 10 Litre hacminde ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Besleme tankı soğutma ceketli olup, soğutma suyu olarak musluk suyu kullanılmış ve besleme çözeltisinin sıcaklığının sabit kalması sağlanmıştır. Besleme tankının kapağına monte edilmiş termometre yardımı ile sıcaklık sürekli olarak izlenebilmiştir. Deneyler çapraz akış düzeninde ve konsantrasyon modunda gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon modunda çalışan sistemde, süzüntü ayrı bir kaptan toplanırken, konsantre besleme tankına geri devir ettirilmiştir.



Şekil 3.1: Membran sistemi



3.7. AKI, HACİM AZALMA FAKTÖRÜ (VRF) ve GİDERİM VERİMİNİN HESAPLANMASI

Süzüntü akısının belirlenmesi için bilgisayara bağlı Precisa 320 XB-1200 C model 0.01 gr hassasiyetli terazi kullanılmıştır. Terazi bilgisayara bağlanmış ve üzerine konulan kaptaki süzüntü toplanarak, dakikada bir alınan tartım sonucu bir yazılım programı ile otomatik olarak bilgisayara gönderilmiştir. Bilgisayarda toplanan veriler gr/dakika cinsinden olup, deney sonunda elde edilen tüm değerler Excel programında düzenlenmiştir. Bu düzenleme ile akı, L/m².saat birimine dönüştürülmüştür. Akı, suyun yoğunluğu 1000 kg/m³ ve membran alanı 0,008 m² alınarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$Akı (J) (L/m^2.saat) = \frac{g / dak \times 0,001L / g \times 60dak / saat}{0,008m^2} \quad (3.6)$$

Geçirimsizlik katsayısı (L_p)'nin hesaplanmasında eşitlik 3.7'de gösterilen denklem kullanılmıştır.

$$L_p (L / m^2 .saat.bar) = \frac{Akı(J)(L / m^2 .saat)}{Basınç (Bar)} \quad (3.7)$$

Deneysel süzüntünün sürekli olarak besleme çözeltisinden ayrılmasından dolayı, besleme hacmi giderek azalmış ve besleme çözeltisi konsantre hale gelmiştir. Besleme hacminde meydana gelen azalma, akıda sürekli bir azalma ve ayırma performansında azalma veya artmaya neden olabilmektedir. Bu sebeple konsantrasyon modunda çalışıldığından dolayı yapılan deneylerin sonunda VRF (Hacim Azalma Faktörü) hesaplanmıştır:

$$VRF = V_f / V_r \quad (3.8)$$

V_f: Başlangıçtaki besleme hacmi

V_r: Deney sonundaki besleme hacmi

Deneysel kullanılan kirli membranlardan tekrar saf su geçirilerek, membranlarda meydana gelen akı kaybının kirlenmeden ve konsantrasyon polarizasyonundan

kaynaklanan kısımları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar aşağıdaki gibi yapılmıştır:

J_{0t} : Temiz membranın saf su akısı

J : Membranda deney sonunda elde edilen atıksu akısı

J_f : Atıksu geçirilmiş (kirlenmiş) membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen akı

Tablo 3.6: Akı azalmasının değerlendirilmesi

Hesaplama (%)	Değerlendirme
$J_{0t} - J / J_{0t}$	Toplam akı kaybı
$J_{0t} - J_f / J_{0t}$	Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı
$J_f - J / J_{0t}$	Konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı

Deneysel çalışmalar kapsamında anyonik yüzey aktif madde, nonyonik yüzey aktif madde, boyarmadde ve sodyum klorür giderim verimleri aşağıda verilen bağıntılar ile hesaplanmıştır:

$$R_A (\%) = 1 - \frac{C_{A,S}}{C_{A,B}} \quad (3.9)$$

$$R_N (\%) = 1 - \frac{C_{N,S}}{C_{N,B}} \quad (3.10)$$

$$R_B (\%) = 1 - \frac{C_{B,S}}{C_{B,B}} \quad (3.11)$$

$$R_{NaCl} (\%) = 1 - \frac{C_{NaCl,S}}{C_{NaCl,B}} \quad (3.12)$$

Bu denklemlerde;

$C_{A,S}, C_{A,B}$; $C_{N,S}, C_{N,B}$; $C_{B,S}, C_{B,B}$ ve $C_{NaCl,S}, C_{NaCl,B}$ sırasıyla süzüntü ve besleme akımlarındaki anyonik yüzey aktif madde, nonyonik yüzey aktif madde, boyarmadde ve sodyum klorür konsantrasyonunu ifade etmektedir.

4. BULGULAR

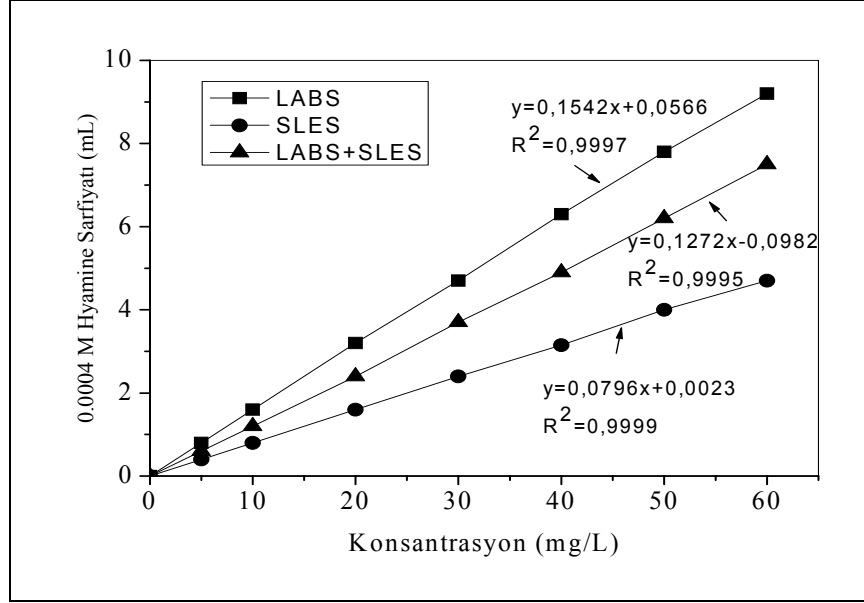
4.1. CIP ATIKSUYU KARAKTERİZASYONU ÇALIŞMALARI

Çalışmanın ilk bölümünde deterjan, sabun ve kişisel bakım ürünleri üretimi yapan bir fabrikadan sıvı bulaşık deterjanı üretimi yapılan tankların temizlenmesi sonucu oluşan atıksudan numune alınmış ve bu atıksuda yüzey aktif madde (anyonik ve nonyonik), boyarmadde ve NaCl ölçümü yapılmıştır. Fabrikadan alınan bilgiler doğrultusunda son ürün sıvı bulaşık deterjanı örneğindeki değerler ile atıksuda ölçülen değerler oranlanarak CIP işleminden sonra tankta kalan maddelerin kaç kat seyreltiği belirlenmiştir.

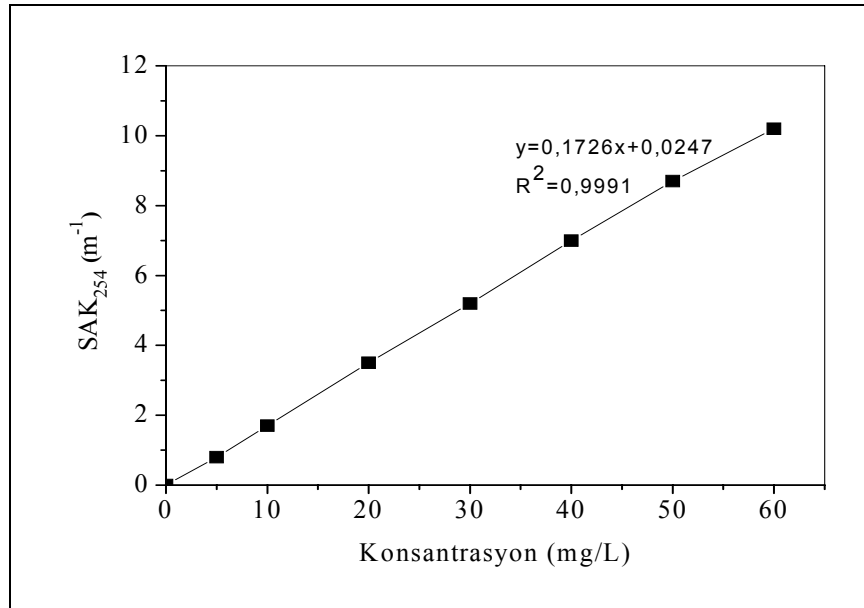
4.1.1. CIP Atıksuyunda Anyonik Yüzey Aktif Maddelerin Belirlenmesi

CIP atıksuyunda bulunan anyonik yüzey aktif maddeler lineer alkilbenzen sülfonik asit (LABS) ve sodyum lauriletarsülfat (SLES)'in farklı konsantrasyonlarda tekli ve birlikte bulunduğu ikili çözeltileri hazırlanmış ve 0.0004 M Hyamine 1622 ile titrasyon yapılarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Aynı şekilde hazırlanan bu tekli ve ikili çözeltilerde konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.1-4.2). Yapılan ölçümler sonucunda LABS'in SAK₂₅₄ parametresine uyduğu görülmüş ve LABS konsantrasyonu SAK₂₅₄ parametresi ile de tayin edilebilmiştir.

LABS ve SLES'in ikili çözeltilisinden toplam olarak bulunan anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonundan, SAK₂₅₄ parametresi ile tayin edilen LABS konsantrasyonu çıkarılarak SLES miktarı hesaplanmıştır. Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde LABS ve SLES'in birlikte bulunduğu tüm deneylerde aynı yöntem izlenmiştir.



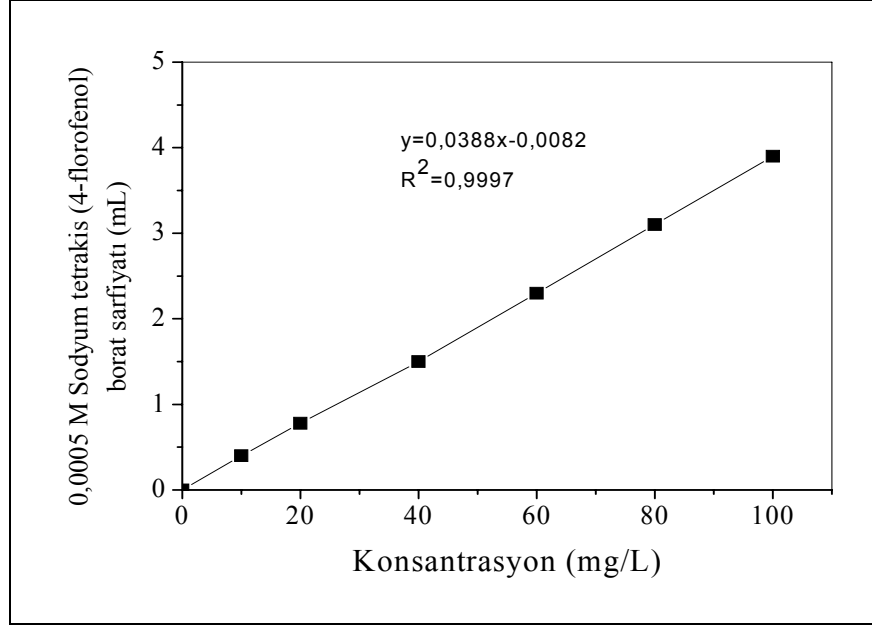
Şekil 4.1: LABS, SLES ve LABS+SLES için konsantrasyon-0.0004 M Hyamine sarfiyatı ilişkisi



Şekil 4.2: LABS için konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisi

4.1.2. CIP Atıksuyunda Nonyonik Yüzey Aktif Maddenin Belirlenmesi

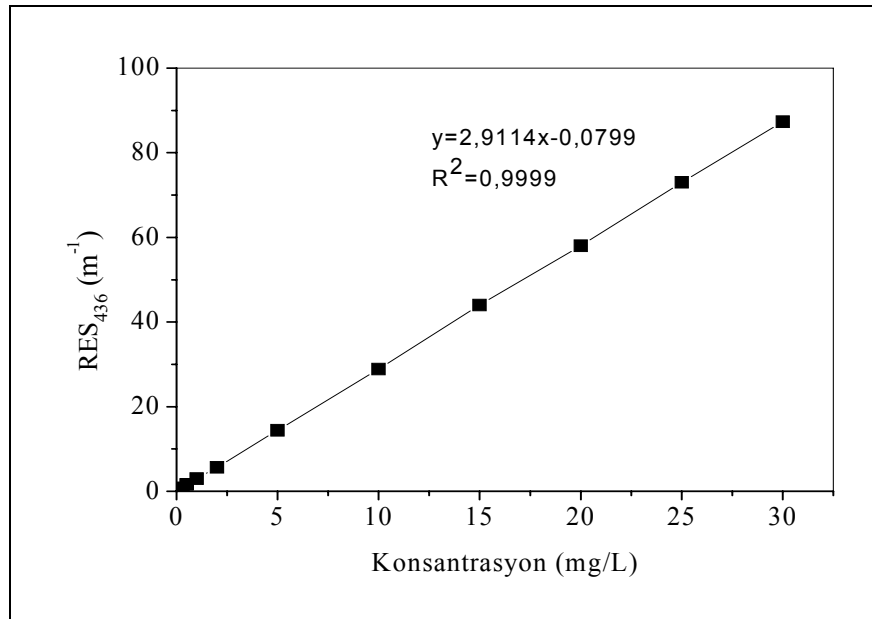
CIP atıksuyunda bulunan nonyonik yüzey aktif madde nonil fenol etoksilat (NPE)'ın farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve sodyum tetrakis (4-florofenol) borat çözeltisi ile titrasyon yapılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.3). NPE'nin hazırlanan bu çözeltilerinde ayrıca SAK₂₅₄ parametresi ile ölçümü yapılmıştır. Ölçümler sonucunda NPE'nin SAK₂₅₄ parametresine uymadığı görülmüştür.



Şekil 4.3: NPE için konsantrasyon-0,0005 M Sodyum tetrakis (4-florofenol) borat sarfiyatı ilişkisi

4.1.3. CIP Atıksuyunda Boyarmaddenin Belirlenmesi

Boyarmadde Tartrazin koyu sarı renge sahip olduğundan dolayı 436 nm’de RES ölçümü yapılmıştır. Tartrazin’in farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin 436 nm’de absorbansları okunarak RES_{436} değerleri hesaplanmış ve konsantrasyon- RES_{436} grafiği çizilmiştir (Şekil 4.4). Bu grafikten elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımı ile CIP atıksuyundaki boyarmadde konsantrasyonu hesaplanmıştır.



Şekil 4.4: Boyarmadde için konsantrasyon- RES_{436} ilişkisi

4.1.4. CIP Atıksuyunda NaCl'nin Belirlenmesi

CIP atıksuyundaki klorür miktarı Mohr yöntemi ile belirlenmiştir. NaCl miktarının belirlenmesinde ise aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır :

$$\text{mg NaCl/L} = (\text{mg Cl}^-/\text{L}) \times 1.65 \quad (4.1)$$

Yapılan tüm analizler sonucunda CIP atıksuyunun karakterizasyonu belirlenmiştir. Yüzey aktif madde (anyonik ve nonyonik), boyarmadde ve NaCl'nin sıvı bulaşık deterjandaki miktarları ile atıksuda ölçülen değerleri oranlanmış ve CIP yıkama sonrasında tankta kalan maddelerin kaç kat seyreltiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar aşağıda Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1: Sıvı bulaşık deterjanının ve CIP atıksuyunun karşılaştırılması

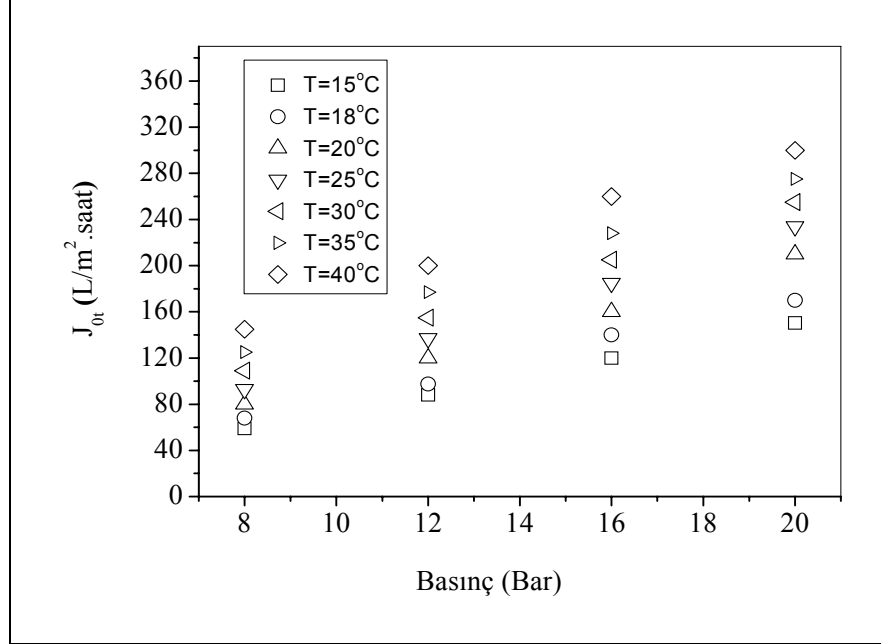
Madde	CIP Atıksuyu	Sıvı Bulaşık Deterjanı
LABS (mg/L)	10000	≈100000
SLES (mg/L)	2000	≈20000
NPE (mg/L)	2000	20000
TARTRAZİN (mg/L)	23	≈237
NaCl (mg/L)	617	6400

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi, CIP atıksuyunda oldukça yüksek miktarda anyonik ve nonyonik yüzey aktif madde bulunmaktadır. Tablo 4.1'deki değerlere baktığımızda CIP işleminden sonra sıvı bulaşık deterjanı bileşimindeki maddelerin yaklaşık 10 kat seyreltiğini söyleyebiliriz. CIP atıksuyunda KOİ ve pH ölçümleri de yapılmıştır. CIP atıksuyunun pH değeri 7, KOİ değeri ise 30000 mg/L olarak bulunmuştur.

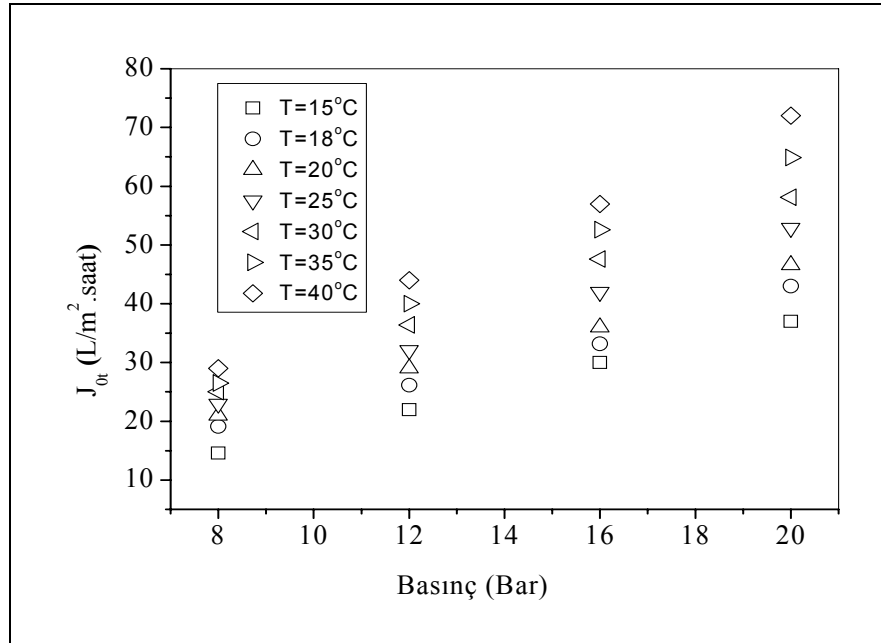
4.2. SAF SU İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Çalışmanın bu bölümünde deneylerde kullanılan membranların farklı basınç ve sıcaklıklardaki saf su akıları belirlenmiştir. Membranlar ile çalışmaya başlamadan önce, membranın gözeneklerini açmak, membranı kararlı hale getirmek ve normal işletme şartlarına hazırlamak için ürün bilgilerinde verilen maksimum basınç değerlerinde membranlardan saf su geçirilmiştir. Bu işlem çalışmada kullanılan membranlar için yaklaşık 1.5-2 saat sürmüştü ve bu süre sonunda permeat akısı sabit hale gelmiştir. Bu işlemden sonra membranların farklı basınç ve sıcaklık değerlerinde saf su akıları (J_{0t}) ve saf su için geçirimsizlik katsayıları (L_{p0}) hesaplanmıştır. Membranların basınca ve

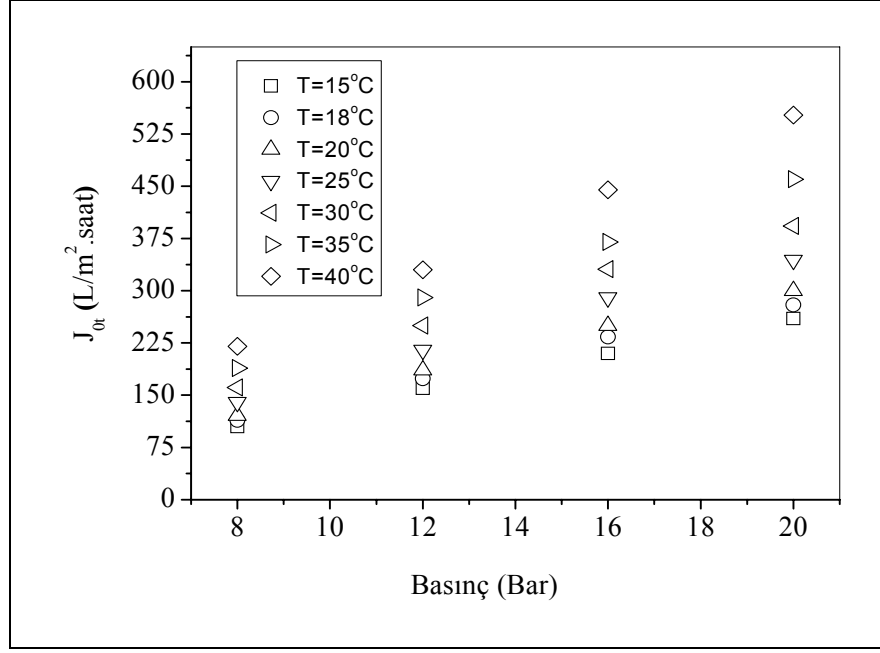
sıcaklığa bağlı akı grafikleri Şekil 4.5-4.7’de, akı değerleri ise Tablo 4.2’de verilmektedir. Tablo 4.3’de de membranların farklı sıcaklık değerlerinde sahip oldukları saf su geçirimsizlik katsayıları (L_p0) verilmektedir.



Şekil 4.5: FM NP010 membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi



Şekil 4.6: FM NP030 membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi



Şekil 4.7: XN 45 membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi

Tablo 4.2: Membranların saf su akıları (J_{0t})

Membran	Basınç (bar)	J_{0t} (L/m ² .saat)						
		15°C	18°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
FM NP010	8	59	68	80	93	109	125	145
	12	88	97,5	120	137	155	190	218
	16	120	140	160	185	205	255	296
	20	150,5	190	210	234	255	315	368
FM NP030	8	14,6	19	21	23	25	26,5	29
	12	22	26	29	32	36,5	40	44
	16	30	33	36	42	47,5	52,6	57
	20	37	43	47	53	58	64,9	72
XN 45	8	105	114	121	140	161	189	220
	12	160	173,8	186,5	215	250	290	330
	16	210	233	250	290	331	370	445
	20	260	280	300	344	393	460	552

Tablo 4.3: Membranların saf su için geçirimsilik katsayıları (L_{p0})

Membran	L_{p0} (L/m ² .saat.bar)						
	15°C	18°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
FM NP010	7,5	8,8	10,1	11,5	13	15,7	18,3
FM NP030	1,85	2,1	2,4	2,7	3	3,3	3,6
XN 45	13,2	14	15,3	17,6	20,3	23,5	27,5

Sıcaklığın artması ile membranların akı değerlerinde artış görülmüştür. Aynı sıcaklık farklı basınç değerlerinde ise membranların geçirimsizlik katsayılarında benzer değerler bulunmuş ve geçirimsizlik katsayıları hesaplanırken bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Tablo 4.2-4.3’de görüldüğü gibi membranlar saf su akısı ve saf su geçirimsizliklerine göre XN 45> FM NP010> FM NP030 şeklinde sıralanmaktadır.

4.3. MEMBRAN SEÇİMİ ÇALIŞMALARI

CIP atıksuyunda bulunan anyonik (LABS ve SLES) ve nonyonik (NPE) yüzey aktif maddeler ile membran seçimi deneyleri yapılmıştır. Membran seçiminde kimyasal yapısı polietersülfon (FM NP010 ve FM NP030) ve poliamid (XN 45) olan nanofiltrasyon membranları kullanılmıştır.

Deneylerde, CIP atıksuyunda bulunan anyonik (LABS ve SLES) ve nonyonik (NPE) yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonu “KMK” değerlerinin altındaki konsantrasyonlarda hazırlanan model atıksular kullanılmıştır. Gerçek CIP atıksuyunda ise anyonik ve nonyonik yüzey aktif maddelerin konsantrasyonları KMK’dan oldukça yüksek olarak bulunmuştu. KMK’dan yüksek değerlerde yüzey aktif maddelerin misel formunda olduğu ve miseller ile birlikte monomerlerin de dengede olduğu bilinmektedir (Şekil 2.14). KMK’nın üzerinde yüzey aktif madde içeren suların arıtılmasında mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membran proseslerinin uygulanması sonucu miseller membranda tutulurken, monomerler membrandan geçmekte ve süzüntü akımı KMK’ya yakın değerlerde yüzey aktif madde içermektedir. KMK’nın altında ve üstünde yüzey aktif madde içeren suların nanofiltrasyonu sonucunda ise hem miseller hem de monomerler membranda tutulabilmektedirler.

Membran seçiminde de yüzey aktif madde misellerinin nanofiltrasyon membranında tutulacağı, monomer yapıdaki yüzey aktif maddelerin ise bir kısmının süzüntüye geçebileceği düşüncesiyle model atıksular yüzey aktif maddelerin KMK değerlerinden düşük konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. LABS için 500 mg/L, SLES için 200 mg/L ve NPE için 50 mg /L değerleri seçilmiştir.

Membran seçimi deneylerinde, basınç 12 bar, sıcaklık 18°C, debi 3 L/dak, çapraz akış hızı 0,16 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 7 litre olarak alınmıştır. Hazırlanan çözeltilerin ölçülen gerçek pH değerlerinde deneyler yürütülmüştür. LABS, SLES, NPE ile LABS+SLES+NPE'den oluşan Karışım çözeltileri için pH değerleri sırasıyla, 3.0, 5.7, 5.8 ve 3.0 olarak ölçülmüştür.

Yapılan bir çalışmada FM NP010 ve FM NP030 membranlarının zeta potansiyeli pH 4.2'de "0" olarak bulunmuştur. Yapılan ölçümler sonrasında bu iki membranın pH 4.2'nin altında pozitif yüklü, üstünde ise negatif yüklü olduğu görülmüştür (Koschuh ve diğ., 2005). Ayrıca bu iki membranın pozitif ve negatif yüklü olması durumunda da yük yoğunluklarının çok fazla olmadığı yapılan başka bir çalışmada belirtilmiştir (Afonso, 2006).

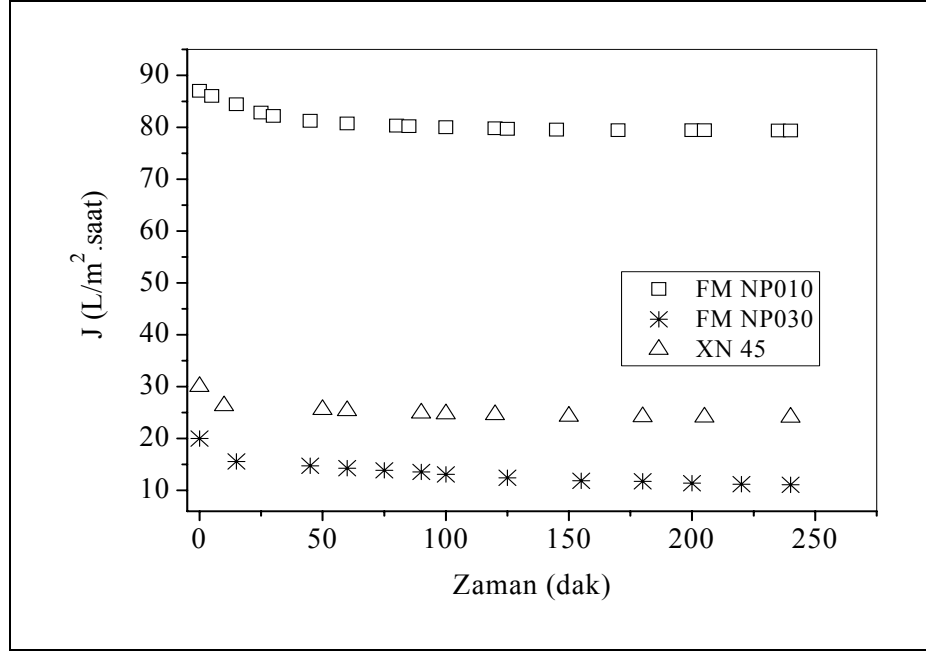
Trisep Corporation'dan alınan bilgiler doğrultusunda XN 45 membranının pH 4'ün üzerindeki tüm değerlerde düşük yoğunlukta negatif yüke sahip olduğu, bu pH değerinin altında ise pozitif yüklü olduğu öğrenilmiştir (Waring ile yapılan görüşme, 2003).

Bu durumda LABS ve Karışım çözeltilerinin pH değerleri 3.0 olduğundan dolayı, bu çözeltiler ile yapılan deneylerde, FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranları pozitif yüklü olmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddeler ile pozitif yüklü membranlar arasında, hidrofobik etkileşimden çok elektrostatik kuvvetlerin etkili olduğu da bilinmektedir. Anyonik yüzey aktif maddeler ve negatif yüklü membran arasında ise hidrofobik etkileşim meydana gelmektedir (Childress ve Elimelech, 2000).

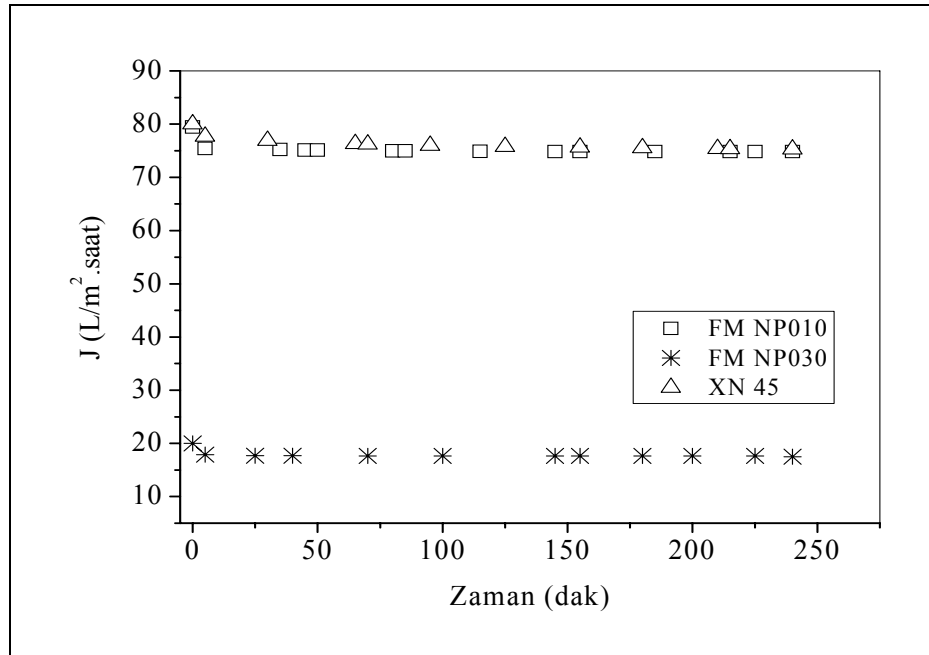
Tüm deneylerde belli zaman aralıklarında süzüntüden ve besleme tankından alınan numunelerde yüzey aktif madde ölçümleri yapılmıştır. 4 saat süren deney süresince toplanan süzüntüler ayrı bir kaptan toplanmış ve kompozit numuneler oluşturulmuştur. Bu kompozit numunelerde ayrıca KOİ analizi yapılmıştır. Membranlarda meydana gelen akı kaybı, membranların saf su akı değerlerine (J_{ot}) göre hesaplanmıştır. Karışım çözeltisi geçirilen membranlardan ayrıca tekrar saf su geçirilmiş, kirlenmeden ve konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kayıpları belirlenmiştir.

4.3.1. 500 mg/L LABS, 200 mg/L SLES ve 50 mg/L NPE İle Yapılan Çalışmalar

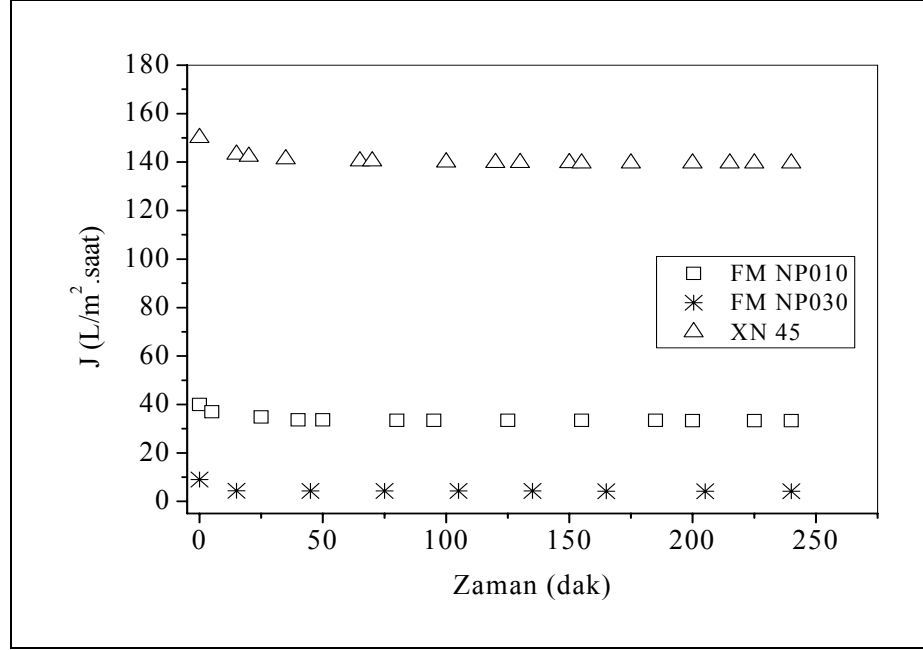
LABS, SLES ve NPE çözeltileri sırasıyla FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından geçirilmiştir. Şekil 4.8-4.10'da membranlarda meydana gelen zamana göre akı değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.8: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından 500 mg/L LABS çözeltisi geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi



Şekil 4.9: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından 200 mg/L SLES çözeltisi geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi



Şekil 4.10: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından 50 mg/L NPE çözeltisi geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi

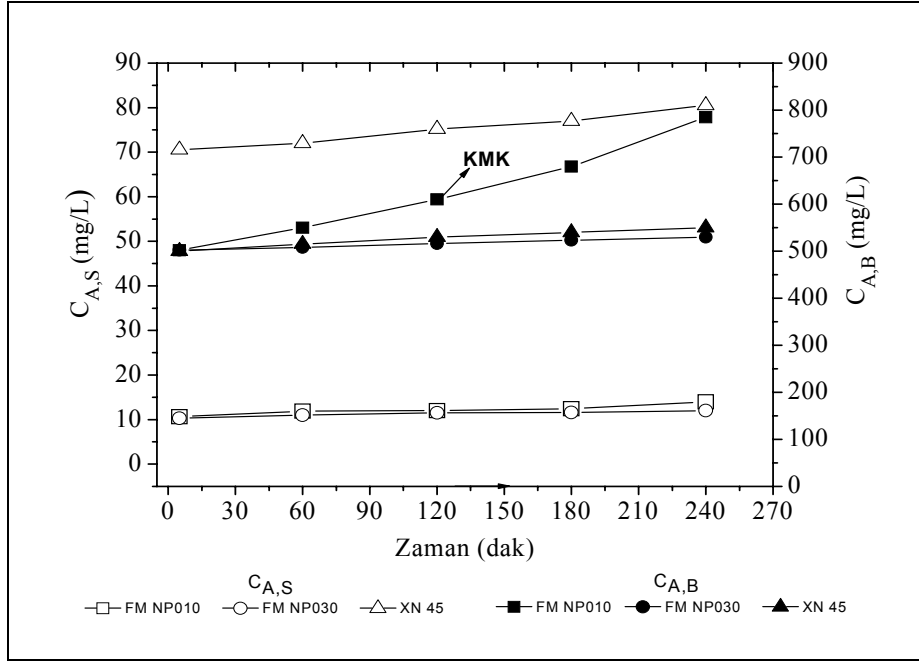
500 mg/L LABS çözeltisi geçirilen FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) sırasıyla 79, 11 ve 24,1 L/m².saat'tir. 200 mg/L SLES çözeltisi geçirilen FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) sırasıyla 74,5; 17,5 ve 75,3 L/m².saat, 50 mg/L NPE çözeltisi geçirilen FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) sırasıyla 33,4; 4,25 ve 139,5 L/m².saat olarak bulunmuştur.

Tablo 4.4'de membranlarda saf su akılarına göre meydana gelen akı kaybı değerleri ve geçirimsizlik katsayıları verilmektedir.

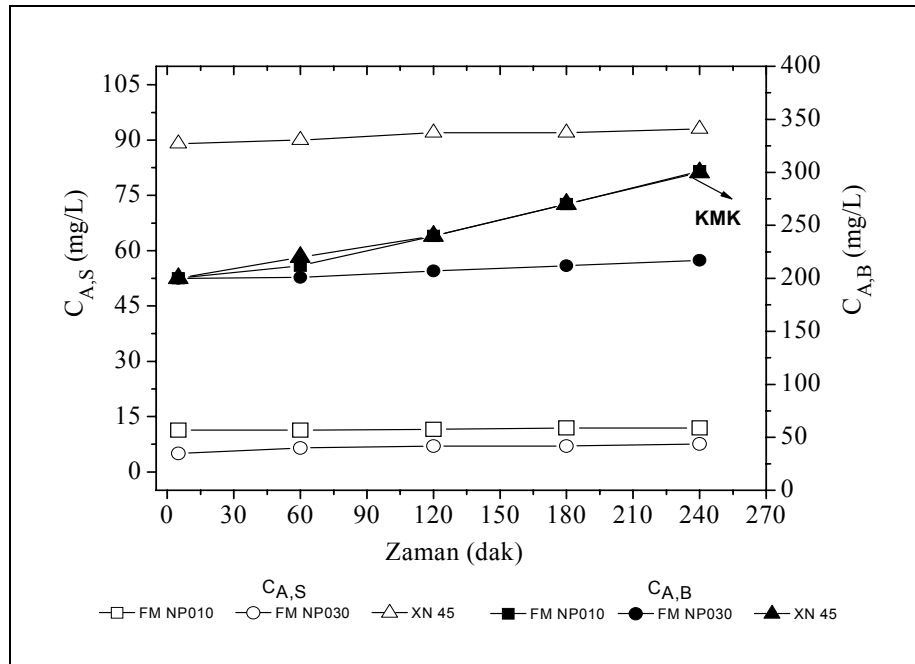
Tablo 4.4: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında 500 mg/L LABS, 200 mg/L SLES ve 50 mg/L NPE çözeltileri için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri

Çözelti	Membran					
	FM NP010		FM NP030		XN 45	
	J _{0t} :97,5 L/m ² .saat L _{p0} :8,8 L/m ² .saat.bar		J _{0t} :26 L/m ² .saat L _{p0} :2,1 L/m ² .saat.bar		J _{0t} :173,8 L/m ² .saat L _{p0} :14 L/m ² .saat.bar	
	Akı Kaybı (%) J _{0t} -J/J _{0t}	L _p	Akı Kaybı (%) J _{0t} -J/J _{0t}	L _p	Akı Kaybı (%) J _{0t} -J/J _{0t}	L _p
LABS	18,9	6,6	57,6	0,9	86	2
SLES	23,5	6,2	32,6	1,45	56,6	6,3
NPE	65,7	2,8	83,6	0,35	19,7	11,6

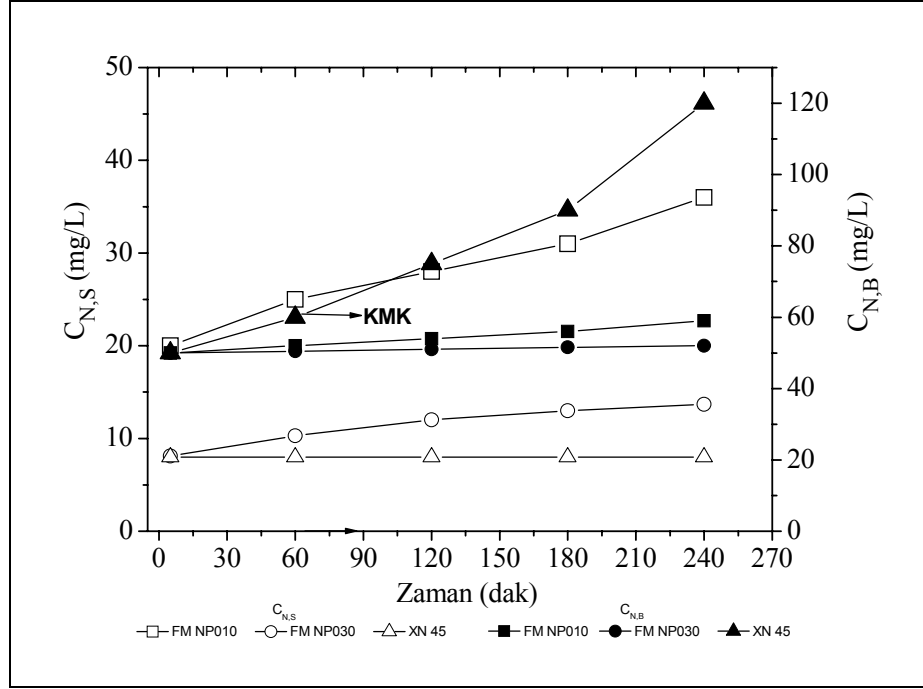
Membranlardan LABS, SLES ve NPE çözeltilerinin geçirilmesinde, deney süresince belli zaman aralıklarında süzütüden ve besleme tankından alınan numunelerde yüzey aktif madde ölçümleri yapılmıştır. Yüzey aktif maddelerin konsantrasyonunda meydana gelen zamana bağlı değişim Şekil 4.11-4.13’de verilmektedir.



Şekil 4.11: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında LABS’ın zamana bağlı süzütü ve besleme konsantrasyonunun değişimi



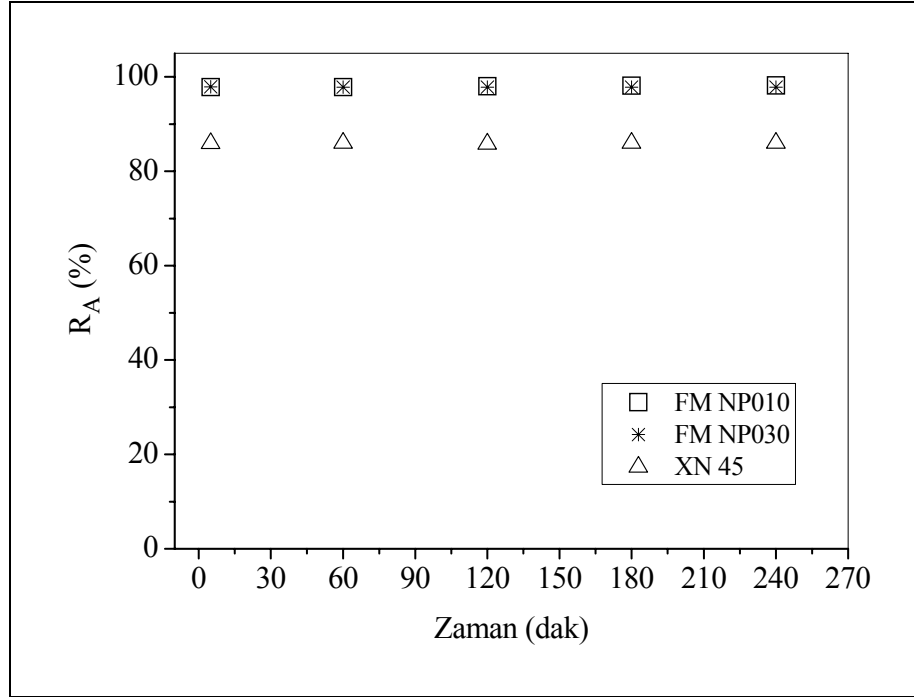
Şekil 4.12: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında SLES’ın zamana bağlı süzütü ve besleme konsantrasyonunun değişimi



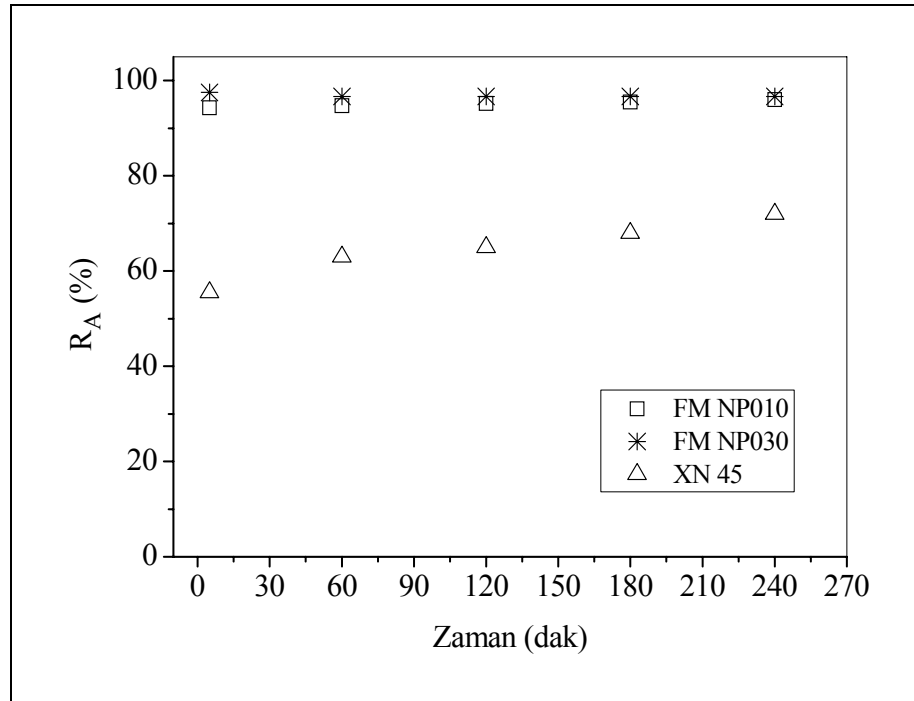
Şekil 4.13: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında NPE'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranları ile yapılan deneyler süresince LABS, SLES ve NPE'nin besleme konsantrasyonunda zamanla artış meydana gelmiştir (Şekil 4.11-4.13). Besleme konsantrasyonunun artışına bağlı olarak membranlardan elde edilen süzüntülerde de LABS, SLES ve NPE konsantrasyonu deney süresince artmıştır. FM NP010 membranında 120 dakika sonra besleme tankında LABS miktarı KMK'nın üzerine çıkmıştır. FM NP010 ve XN 45 membranlarında SLES'in besleme konsantrasyonu deney sonunda KMK değerine ulaşmıştır. XN 45 membranında NPE'nin besleme konsantrasyonu 60 dakika sonra KMK değerinin üzerine çıkmıştır.

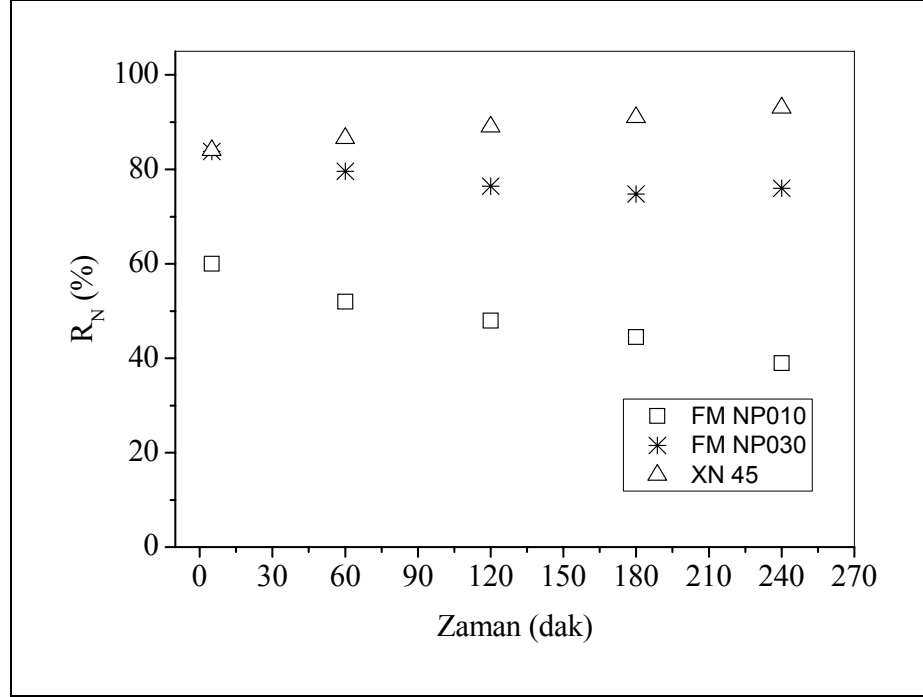
Membranlarda zamana bağlı yüzey aktif madde giderim verimleri Şekil 4.14-4.16'da gösterilmektedir.



Şekil 4.14: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında LABS'in zamana bağlı giderim verimi değişimi



Şekil 4.15: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında SLES'in zamana bağlı giderim verimi değişimi



Şekil 4.16: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında NPE'nin zamana bağlı giderim verimi değişimi

LABS ve SLES'in besleme konsantrasyonunda meydana gelen artışa rağmen süzüntü konsantrasyonlarında fazla bir değişim olmamasına bağlı olarak giderim verimleri her üç membranda da zamanla artış göstermiştir. FM NP010 ve FM NP030 membranlarında

LABS'in giderim verimi oldukça yüksek (% 97,8-98,2), XN 45 membranında ise daha düşük bulunmuştur (% 83) (Şekil 4.14). Aynı şekilde FM NP010 ve FM NP030 membranlarında % 96-96,7 oranında SLES giderimi sağlanırken, XN 45 membranında bu oran % 72'dir (Şekil 4.15). XN 45 membranında diğer membranlara göre NPE'nin giderim verimi oldukça yüksek (% 93) bulunmuştur.

LABS ve SLES'ten farklı olarak FM NP010 ve FM NP030 membranlarında Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi NPE'nin giderim verimi zamanla azalmıştır. Giderim verimi FM NP010 membranında % 60'dan % 39'a, FM NP030 membranında ise % 84'den % 76'ya düşmüştür.

Aşağıda Tablo 4.5'te FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranları kullanılarak 500 mg/L LABS, 200 mg/L SLES ve 50 mg/L NPE ile yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin içeriği hakkında bilgi verilmektedir.

Tablo 4.5: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında 500 mg/L LABS, 200 mg/L SLES ve 50 mg/L NPE çözeltileri için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi

Çözelti	Parametre	Giriş	Kompozit süzüntü		
			FM NP010	FM NP030	XN 45
LABS	Yüzey aktif madde (mg/L)	500	12,5	11,2	75
	SAK ₂₅₄ (m ⁻¹)	75,7	2,0	1,8	10,7
	KOİ (mg/L)	1080	30	25,2	176
SLES	Yüzey aktif madde (mg/L)	200	11,5	6,8	91
	KOİ (mg/L)	390	25	17,5	180
NPE	Yüzey aktif madde (mg/L)	50	28	11,5	8
	KOİ (mg/L)	97	60	25	17,5

Tablo 4.5'de görüldüğü gibi FM NP010 ve FM NP030 membranlarından elde edilen kompozit süzüntülerde LABS ve SLES konsantrasyonu birbirine yakın değerlerde bulunmuştur. XN 45 membranında elde edilen kompozit süzüntülerde ise LABS ve SLES konsantrasyonu oldukça yüksektir. Buna karşılık kompozit süzüntülerde NPE konsantrasyonu XN 45 membranında en düşük bulunmuştur. Bu sonuçlar, membranların yüzey aktif madde giderim verimleri değerleri ile uyum içerisindedir (Şekil 4.14-4.16).

Anyonik yüzey aktif maddeler LABS ve SLES'in tekli çözeltileri ile yapılan deneyler sonrasında, FM NP010 ve FM NP030 membranlarında XN 45 membranına oranla daha düşük akı kaybı görülmüştür. FM NP030 membranında, LABS ile yapılan deneyde meydana gelen akı kaybı SLES'in neden olduğu akı kaybından daha yüksek bulunmuştur (Tablo 4.4). Bu duruma çözeltilerin pH değerine bağlı olarak membran ile anyonik yüzey aktif madde LABS'in polar baş grubu arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimden (çekimden) kaynaklanan adsorpsiyon neden olmuştur. Buna karşılık FM NP010 membranı ile yapılan deneylerde LABS'in neden olduğu akı kaybı ise SLES'den daha düşük bulunmuştur (Tablo 4.4). Burada besleme tankındaki LABS konsantrasyonu, deneyin 120. dakikasından itibaren KMK değerinin üzerine çıkmış ve misel oluşumu başlamıştır (Şekil 4.11). Anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu

KMK'ya eşit ya da çok az üzerinde olduğunda misel oluşmaya başladığı için serbest yüzey aktif madde monomerleri membran üzerinde daha az birikmekte, oluşan miseller de membranın geçirgenliğini arttırmaktadır (Fernandez ve diğ., 2005). LABS ile FM NP010 membranında çalışılırken meydana gelen KMK oluşumu da böyle bir durumun ortaya çıkmasına neden olmuş ve bu yüzden akı kaybı daha düşük bulunmuştur.

Özellikle SLES ile yapılan deneylerde her iki membranın da hidrofilik yapıda ve çözeltinin pH değerine bağlı olarak negatif yüklü olmasından dolayı, bu anyonik yüzey aktif maddenin membran yüzeyinde birikmemesi ve akı kaybının olmaması gerekirdi. Bu iki membranın düşük yük yoğunluğundan dolayı, SLES'in hidrofobik kısmı membranların yüzeyinde paralel olarak bağlanmış ve tam olarak yüzeyden uzaklaşmamıştır. Bu da akının azalmasına yol açmıştır.

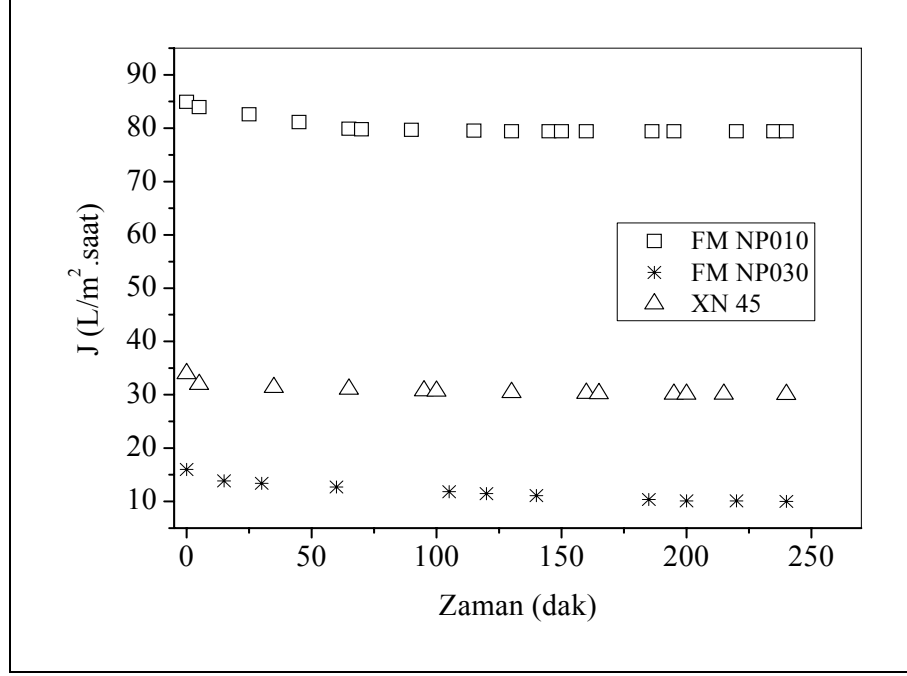
Poliamid yapıdaki XN 45 membranı ile yapılan deneylerde LABS, bu membranda % 86 gibi çok yüksek akı kaybına neden olmuştur (Halbuki LABS, FM NP010 membranında % 18,9 ve FM NP030 membranında % 57,6 akı kaybına neden olmuştu). LABS çözeltisinin pH değeri 3 olduğundan dolayı XN 45 membranının bu pH değerinde pozitif yüklü olması, anyonik yüzey aktif maddenin membran ile elektrostatik etkileşime girmesine neden olmuştur. XN 45 membranı ve SLES arasında ise hidrofobik etkileşim meydana gelmiştir (membran hafif negatif yüklü). XN 45 membranı oldukça hidrofilik olmasına rağmen SLES ile yapılan çalışma sonrasında da membranda % 56,6 oranında akı kaybı görülmüştür.

Nonyonik yüzey aktif madde NPE ise FM NP030 membranında en yüksek akı kaybına (% 83,6), XN 45 membranında ise en düşük akı kaybına (% 19,7) neden olmuştur. FM NP030 membranında NPE ile yapılan deney sonrasında membranın geçirgenliği de, akı kaybında olduğu gibi membranın kullanılmamış temiz haline kıyasla oldukça düşük bulunmuştur.

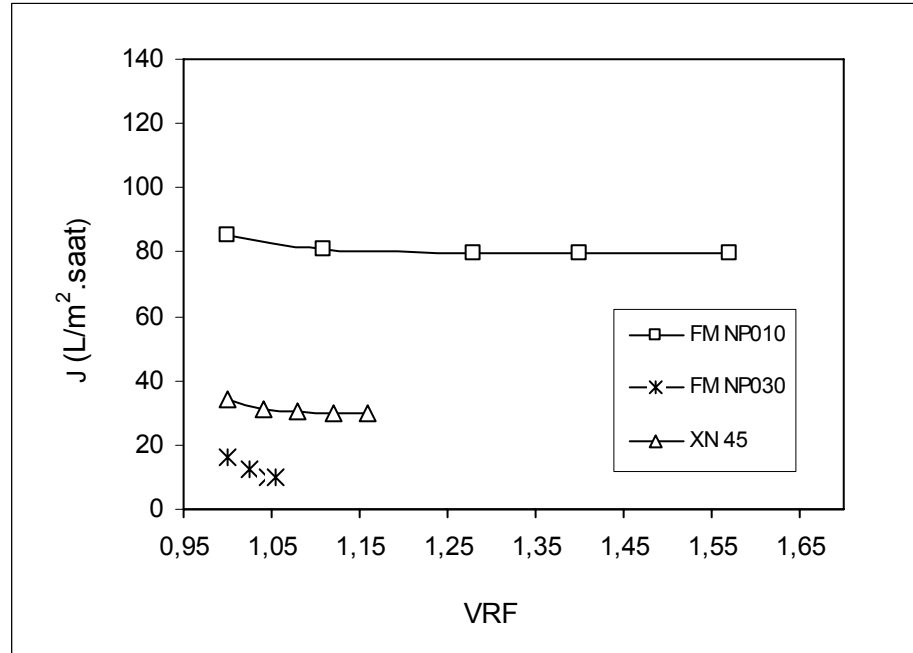
4.3.2. Karışım Çözeltisi İle Yapılan Çalışmalar

500 mg/L LABS, 200 mg/L SLES ve 50 mg/L NPE içeren Karışım çözeltisi sırasıyla FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından geçirilmiştir. Şekil 4.17'de

membranlarda meydana gelen zamana göre akı değişimleri gösterilmektedir. Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.17: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından Karışım çözeltisi geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi



Şekil 4.18: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisi için Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki

Karışım çözeltisi geçirilen FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) sırasıyla 80, 10 ve 30 L/m².saat olarak bulunmuştur.

Membranlarda akı, VRF artmasına rağmen belli bir zaman sonra sabit kalmıştır (Şekil 4.18). Membranların deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Tablo 4.6'da verilmektedir.

Tablo 4.6: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisi için Hacim Azalma Faktörleri (VRF)

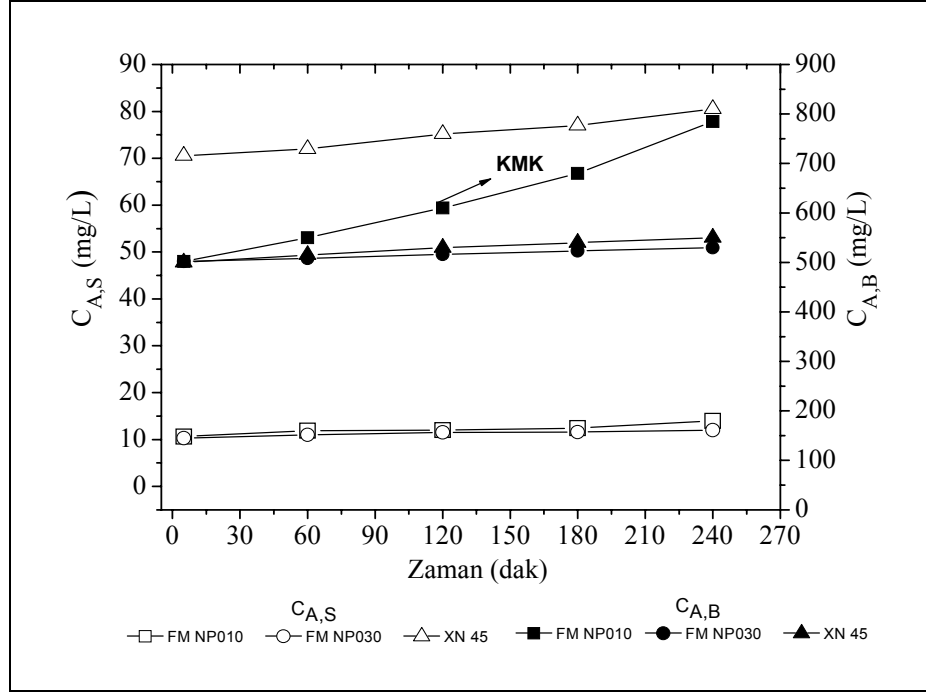
Membran	Başlangıç besleme hacmi (mL) (V _i)	Deney sonunda besleme hacmi (mL) (V _r)	VRF (V _i /V _r)
FM NP010	7000	4450	1,57
FM NP030	7000	6640	1,05
XN 45	7000	6020	1,16

Karışım çözeltisi geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarının J_f akı değerleri sırasıyla 90,8; 18 ve 60 L/m².saat'dir. J_{0t}, J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri ve geçirimsizlik katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 4.7).

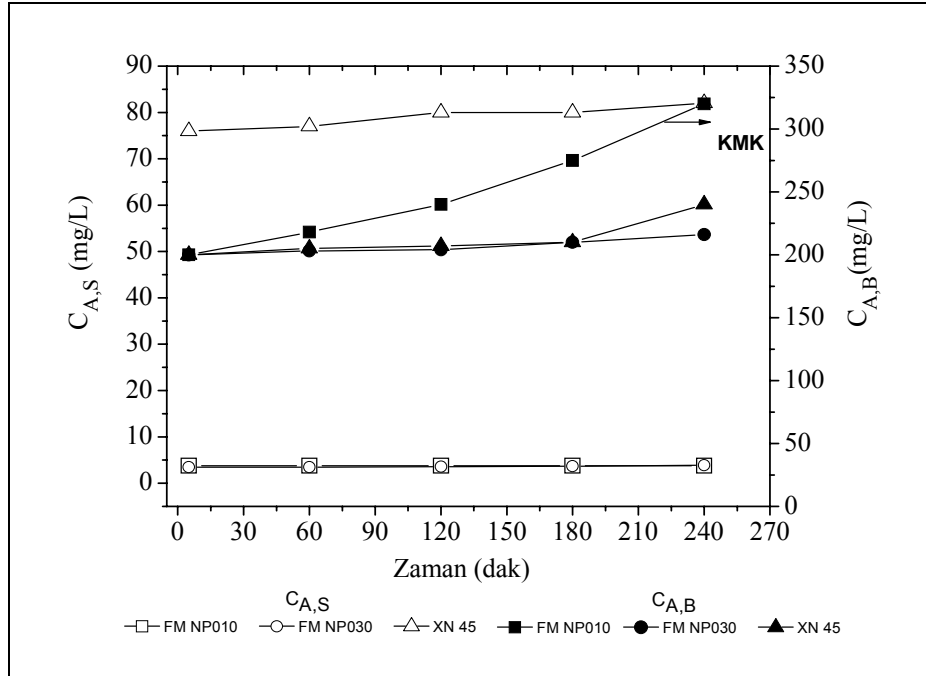
Tablo 4.7: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisi için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri

Membran	Akı Kaybı (%)			L _p (L/m ² .saat.bar)	
	Toplam (J _{0t} -J/J _{0t})	Konsantrasyon Polarizasyonu (J _f -J/J _{0t})	Kirlenme (J _{0t} -J _f /J _{0t})	Deney sonrası	Deney+saf su sonrası
FM NP010	18	11,8	6,2	6,66	7,56
FM NP030	61,5	30,7	30,8	0,83	1,5
XN 45	83	17,3	65,5	2,5	5,83

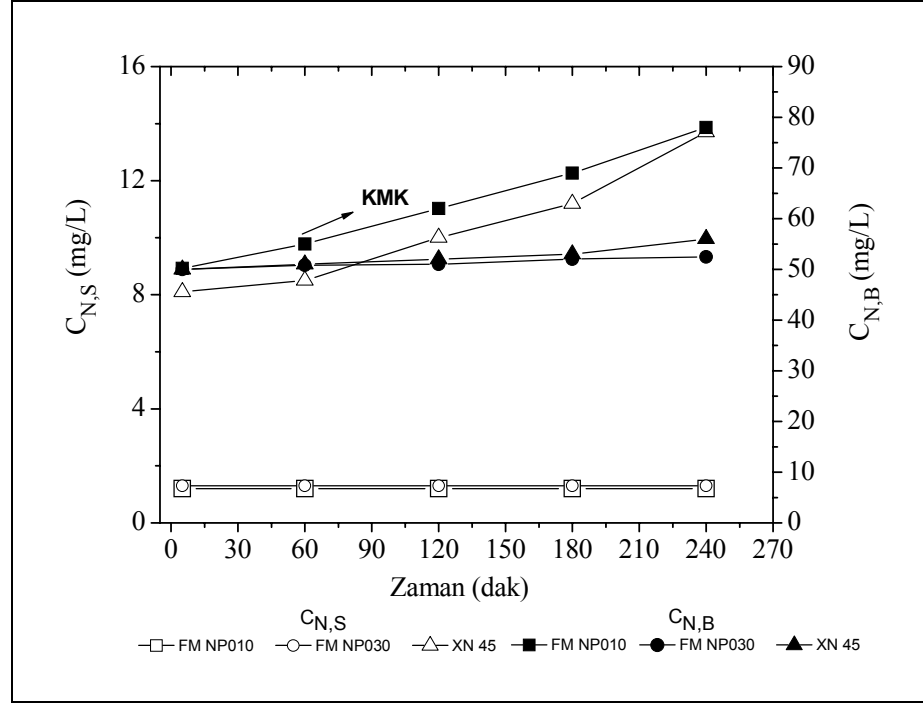
Membranlardan Karışım çözeltisi geçirilmesinde, deney süresince belli zaman aralıklarında süzütüden ve besleme tankından alınan numunelerde yüzey aktif madde ölçümleri yapılmıştır. Yüzey aktif maddelerin süzütü ve besleme konsantrasyonlarında meydana gelen zamana bağlı değişimi aşağıda Şekil 4.19-4.21'de verilmektedir.



Şekil 4.19: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde LABS'ın zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.20: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi



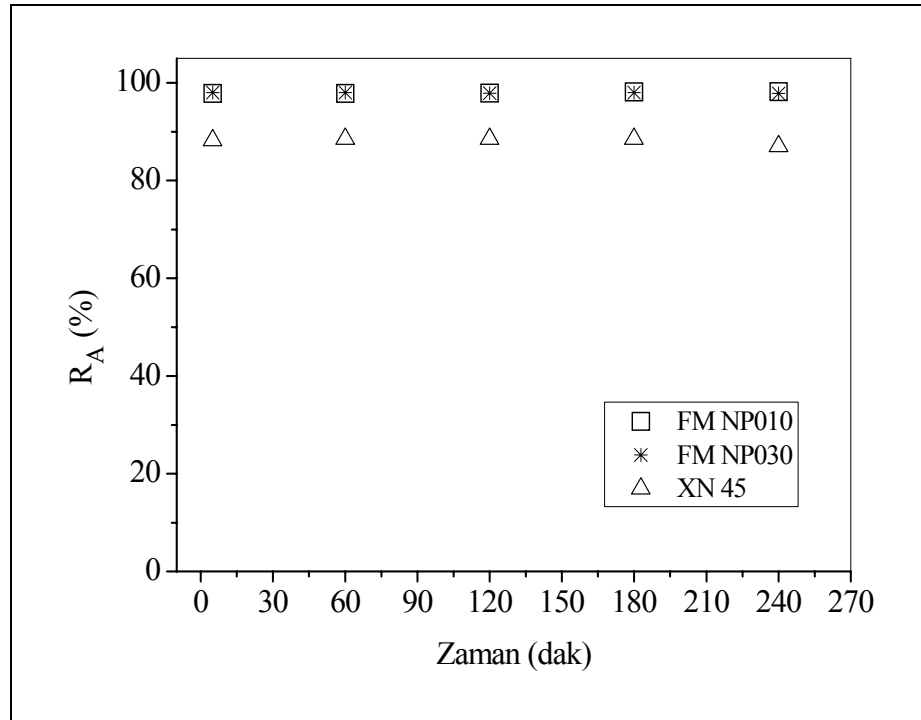
4.21: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde NPE'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

Karışım çözeltisinin geçirildiği FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında LABS, SLES ve NPE'nin besleme konsantrasyonu deney süresince zamanla artmıştır (Şekil 4.19-4.21). Konsantrasyon artışına bağlı olarak FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarından elde edilen süzüntülerde de LABS, SLES ve NPE konsantrasyonunda artış meydana gelmiştir. FM NP010 membranında, tekli LABS deneyinde olduğu gibi 120. dakikadan sonra besleme tankında LABS konsantrasyonu KMK'nın üzerine çıkmıştır. SLES konsantrasyonu, tekli SLES deneyi ile benzer şekilde deney sonunda besleme tankında KMK değerine ulaşmıştır. FM NP010 membranında tekli NPE çözeltisi ile yapılan deneyde besleme konsantrasyonunda KMK değerine ulaşamazken, karışım çözeltisi ile yapılan deneyde NPE'nin besleme konsantrasyonu 60 dakika sonra KMK değerinin üzerine çıkmıştır.

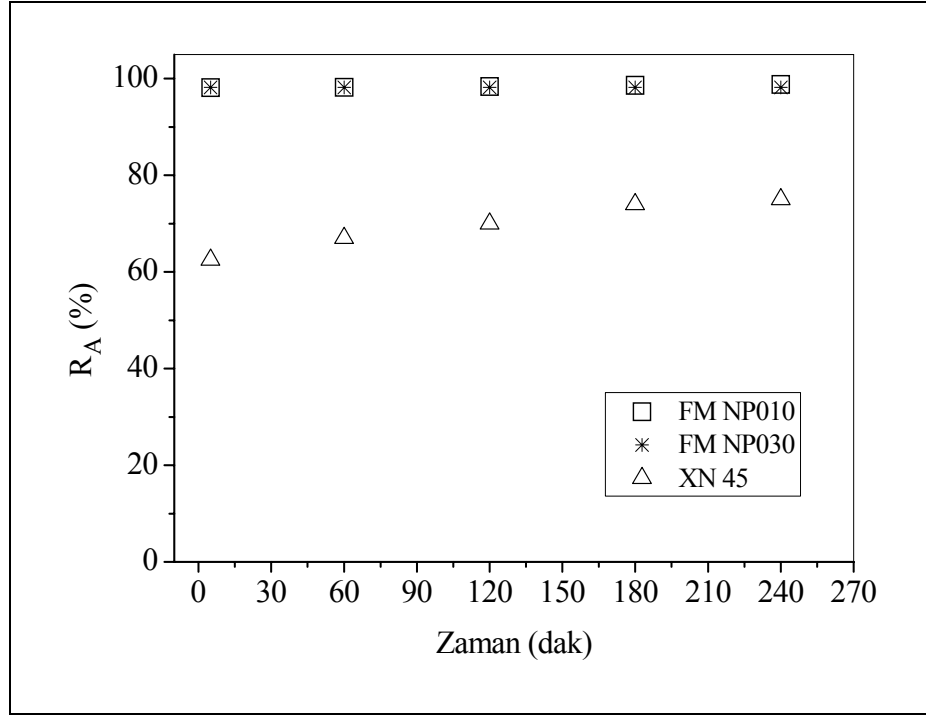
Karışım çözeltisi ile yapılan deneylerde en düşük akı kaybı FM NP010 membranında, en yüksek akı kaybı ise XN 45 membranında görülmüştür (Tablo 4.7). Bu durum, FM NP010 membranı ile yapılan deneyde Karışım çözeltisinde bulunan tüm yüzey aktif maddelerin konsantrasyonunun, tekli LABS çözeltisinde olduğu gibi KMK'nın üzerine

çıkması ile akının artması şeklinde açıklanabilir. Karışım çözeltisinin pH değeri 3.0 olduğundan bu deneyde de XN 45 membranı pozitif yüklü olmuş ve membran ile anyonik yüzey aktif maddeler arasında elektrostatik etkileşim meydana gelmiştir. Bu durum akı kaybının oldukça yüksek olmasına neden olmuştur (% 83). XN 45 membranından Karışım çözeltisi geçirildikten sonraki membranın su geçirgenliği de saf su geçirgenliğine göre oldukça düşük bulunmuştur. FM NP030 membranında da meydana gelen akı kaybı, FM NP010 membranına göre oldukça yüksektir (% 61,5). FM NP010 membranında konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı, toplam akı kaybının büyük kısmını oluşturmaktadır. FM NP030 membranında ise kirlenme ve konsantrasyon polarizasyonu, akı kaybında aynı oranlarda etkili olmuşlardır. XN 45 membranında ise kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı oldukça yüksektir.

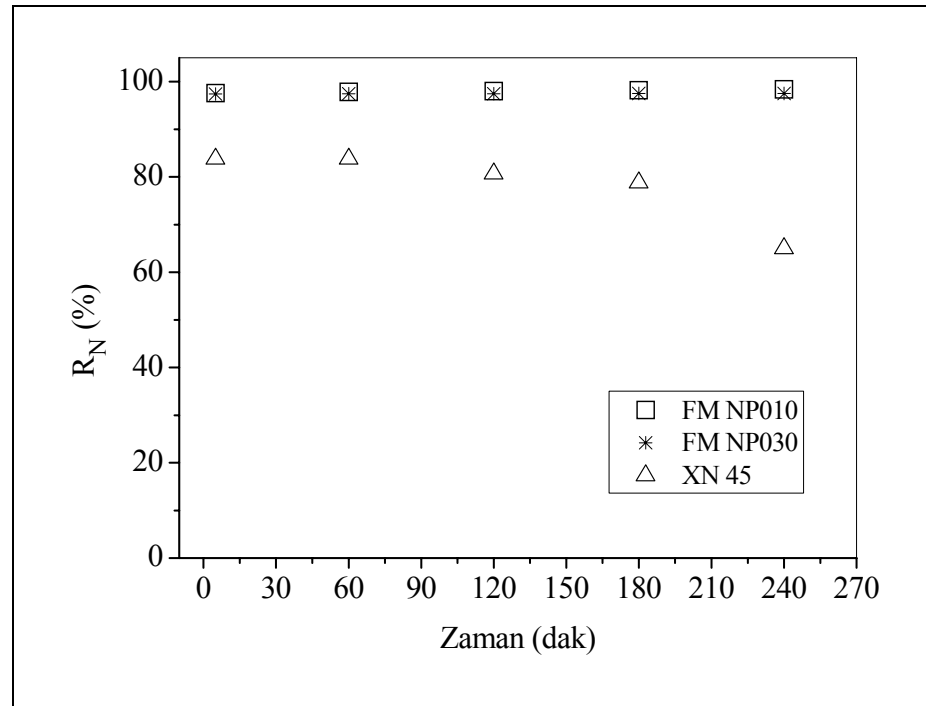
Membranlarda zamana bağlı yüzey aktif madde giderim verimleri Şekil 4.22-4.24'de gösterilmektedir.



Şekil 4.22: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde LABS'ın zamana bağlı giderim verimi değişimi



Şekil 4.23: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde SLES'in zamana bağlı giderim verimi değişimi



Şekil 4.24: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisinde NPE'nin zamana bağlı giderim verimi değişimi

FM NP010 ve FM NP030 membranlarında Karışım çözeltisinde LABS'ın giderim verimi oldukça yüksek olmasına rağmen (% 97,8-98,2), XN 45 membranında bu değer % 86 olarak bulunmuştur. XN 45 membranında SLES'in giderim verimi % 65, diğer iki membranda ise bu değer % 98'dir (Şekil 4.23). XN 45 membranında Şekil 4.24'de gösterildiği gibi NPE'nin giderim verimi zamanla azalmış ve % 84'den % 65'e düşmüştür. Tekli NPE çözeltisinde ise bu membranda misel oluşumu meydana gelmiş ve % 93 gibi oldukça yüksek oranda giderim verimi sağlanmıştı. Karışım çözeltisi ile yapılan denemede ise NPE konsantrasyonunun KMK'nın üzerine çıkmamasının ve membran yüzeyinde serbest monomer sayısının daha fazla olmasının, bu yüzey aktif maddenin giderim veriminin daha düşük bulunmasına neden olduğu düşünülmektedir.

FM NP010 ve FM NP030 membranlarında NPE'nin giderim verimi ise, tekli NPE çözeltisi ile yapılan deneylerde bulunan giderim verimlerinin aksine oldukça yüksek bulunmuştur (% 98).

Aşağıda Tablo 4.8'de FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranları kullanılarak Karışım çözeltisi ile yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin içeriği hakkında bilgi verilmektedir.

Tablo 4.8: FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarında Karışım çözeltisi için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi

Parametre	Giriş	Kompozit süzüntü		
		FM NP010	FM NP030	XN 45
Yüzey aktif madde (LABS) (mg/L)	500	12,2	10,4	61,5
Yüzey aktif madde (SLES) (mg/L)	200	3,8	3,6	79
Yüzey aktif madde (NPE) (mg/L)	50	1,2	1,3	10,3
SAK ₂₅₄ (m ⁻¹)	75,7	1,8	1,6	9,7
KOİ (mg/L)	1560	36,5	32,5	320

Tablo 4.8'de görüldüğü gibi FM NP010 ve FM NP030 membranlarından elde edilen kompozit süzüntülerde LABS, SLES ve NPE konsantrasyonları birbirine yakın ve düşük değerlerdedir. XN 45 membranında elde edilen kompozit süzüntüde ise LABS ve SLES konsantrasyonu, bu yüzey aktif maddelerin tekli çözeltilerinde olduğu gibi oldukça yüksektir. FM NP010 membranında deney sonunda bulunan VRF değeri diğer membranlara göre daha yüksektir ve besleme çözeltisindeki yüzey aktif maddelerin

hepsi KMK'nın üzerine çıkmıştır (Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21). Buna karşılık karışım çözeltisi geçirilmesi ile FM NP010 membranında elde edilen kompozit numune, FM NP030 membranında elde edilen kompozit süzüntü ile hemen hemen aynı özelliktedir.

FM NP010 ve FM NP030 membranları ile yapılan NPE'nin tekli çözelti deneylerinde kompozit süzüntüde nonyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu oldukça yüksek bulunmasına rağmen (Tablo 4.5), Karışım çözeltisi ile yapılan deneylerde ise bunun tam tersi bir durum görülmüştür (Tablo 4.8).

4.3.3. Membranlarda Temas Açısı ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Analizleri

Temiz ve LABS, SLES, NPE ile Karışım çözeltileri geçirilmiş kirli membranlarda temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9: Temiz ve kirli membranların temas açıları

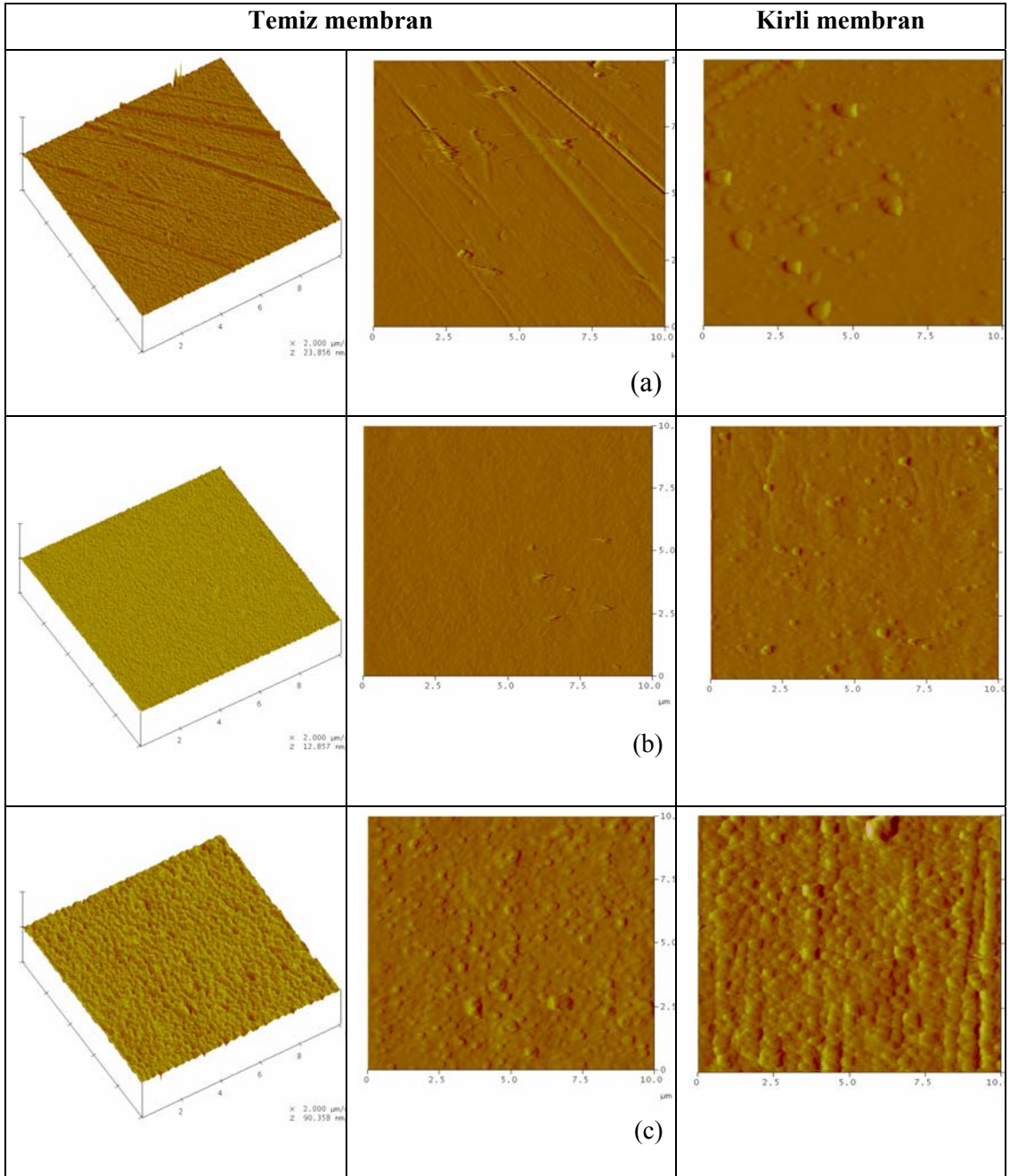
Membran	Temas Açısı (θ°)				
	Temiz Membran	Çözelti			
		LABS	SLES	NPE	KARIŞIM
FM NP010	28,5	37	40,5	54,5	39,5
FM NP030	31	35,5	32,5	52,5	39
XN 45	20	72,5	65,5	31,5	67,5

Tablo 4.9'da görüldüğü gibi temiz poliamid yapıdaki XN 45 membranının temas açısı diğer membranlardan daha küçük bulunmuştur. Benzer kimyasal malzemenin (polietersülfon) üretilmiş olan FM NP010 ve FM NP030 membranlarının temas açıları da birbirine yakın ölçülmüştür.

Temas açısı azaldığında membranın hidrofilik olma özelliği artmaktadır. Bu durumda membranların hidrofiliklik sıralaması XN 45>FM NP010>FM NP030 şeklindedir. Membranların saf su geçirimsizlikleri ile temas açısı sıralamaları aynı özelliktedir (Tablo 4.3). XN 45 membranında tekli NPE çözeltisi ile yapılan deney hariç diğer bütün deneyler sonrasında membranın temas açısı temiz membrana oranla oldukça artmıştır ve membran hidrofilik özelliğini kaybetmiştir. FM NP010 ve FM NP030 membranlarında ise tekli NPE çözeltisi ile yapılan deney sonrasında membranların temas açıları, diğer

deneylerde kullanılan membranlarda ölçülen temas açlarına göre daha yüksek bulunmuştur.

Temiz ve Karışım çözeltisinin geçirildiği kirli FM NP010, NF NP030 ve XN 45 membranlarında AFM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Membranların AFM görüntüleri aşağıda Şekil 4.25’de verilmektedir.



Şekil 4.25: Temiz ve Karışım çözeltisi geçirilmiş kirli membranlarda AFM görüntüleri
(a) FM NP010 (b) FM NP030 (c) XN 45

AFM ölçümlerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10: Temiz ve Karışım çözeltisi geçirilmiş FM NP010, FM NP030 ve XN 45 membranlarının AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri

Membran	Temiz Membran			Kirli Membran		
	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	R_z (nm)	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	R_z (nm)
FM NP010	0,239	0,442	2,335	1,844	3,732	21,531
FM NP030	0,139	0,189	0,841	1,531	2,343	12,908
XN 45	2,019	2,979	15,537	5,525	7,157	32,145

Membranın yüzey pürüzlülüğünü belirlemede R_a ve R_z , R_{rms} kadar doğru sonuçlar vermemektedir. Bu yüzden membranların pürüzlülüğünü belirlemede R_{rms} 'in kullanılması tercih edilmektedir (Boussu ve diğ., 2005).

Şekil 4.25'de görüldüğü gibi en düz yapıdaki membran FM NP030, en pürüzlü membran ise XN 45'dir. Tablo 4.10'da verilen R_{rms} değerleri de bunu doğrulamaktadır. Poliamid membranların iyi hidrofilik özellik göstermelerine rağmen pürüzlü bir yapıya sahip oldukları bilinmektedir (Frager, 2004).

AFM görüntülerine baktığımızda yüzey aktif maddelerin membranların yüzeyinde farklı boyut ve yoğunlukta dağıldığını görmekteyiz (Şekil 4.25). Temiz ve kirli membranların AFM görüntülerinden elde edilen R_{rms} değerlerinden de anlaşılacağı gibi yüzeyde meydana gelen kirlenme en fazla FM NP030, en az XN 45 membranında görülmüştür. Oysa Karışım çözeltisinde bulunan anyonik ve yüzey aktif maddelerin konsantrasyonlarının KMK değerlerinin üzerine çıktığı tek membran FM NP010'dur. Bu membranın yüzeyinde daha yoğun bir yüzey aktif madde birikimi beklenirken tersi bir durum ortaya çıkmıştır. XN 45 membranında meydana gelen akı kaybının büyük bir kısmı kirlenmeden kaynaklanmaktadır (Tablo 4.7). AFM görüntülerinden elde edilen R_{rms} değerlerine göre en az kirlenme bu membranda meydana gelmiş gibi gözükse de, membranın pürüzlü bir yapıya sahip olmasından dolayı yüzey aktif maddelerin membran yüzeyindeki çukurları doldurarak kalıcı bir kirlenmeye neden olduğu düşünülmektedir. Membranlardan saf su geçirildikten sonra yapılan temas açısı ölçümleri de XN 45 membranın yüzeyinde ki kirlenmenin kalıcı olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, FM NP010 membranında tekli NPE çözeltisi ile yapılan deney hariç diğer tüm deneylerde düşük akı kayıpları görülmüştür. Bu membranda yüzey aktif maddelerin giderim verimi ise, yine tekli NPE çözeltisi dışında diğer membranlara oranla daha yüksek değerlerde bulunmuştur. CIP atıksuyunda yüzey aktif maddeler birlikte bulunduğundan dolayı, Karışım çözeltisi ile yapılan deneyler göz önüne alındığında en düşük akı kaybı ve yüzey aktif maddelerin en yüksek giderim verimi FM NP010 membranında görülmüştür. Bu membranda konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı da, toplam akı kaybının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ise diğer membranlardan daha düşüktür.

Ayrıca Karışım çözeltisi ile yapılan deneylerde, FM NP010 membranında en yüksek VRF değeri elde edilmiştir (Tablo 4.6). Yüksek VRF değerine ulaşılması, Karışım çözeltisinde bulunan maddelerin bu membranda daha fazla konsantre olacağı anlamına gelmektedir.

Sıvı deterjan üretimi sonunda ortaya çıkan CIP atıksuyunda bulunan anyonik ve nonyonik yüzey aktif maddeler, NaCl ve boyarmadde konsantrasyonları dikkate alınarak hazırlanacak model atıksular ile yapılacak deneylerde FM NP010 membranının kullanılması uygun görülmektedir.

4.4. MODEL CIP ATIKSUYU İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

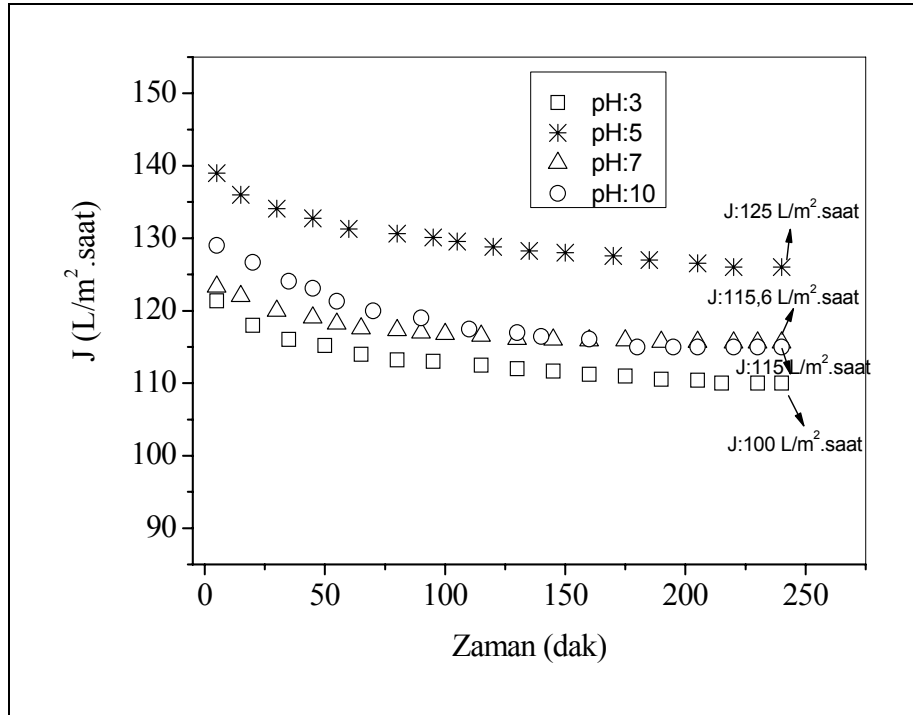
Sıvı bulaşık deterjanı örneğindeki anyonik yüzey aktif madde, nonyonik yüzey aktif madde, boyarmadde ve tuz miktarı ile bu maddelerin CIP atıksuyunda ölçülen miktarları kıyaslanarak CIP yıkama sonrası tankta kalan maddelerin 10 kat seyreltiği bulunmuştur (Tablo 4.1). Çalışmanın bu bölümünde CIP 10 adı verilen model atıksu ile deneyler yapılmıştır.

4.4.1. CIP 10 Atıksuyu İçin Uygun pH'nın Belirlenmesi

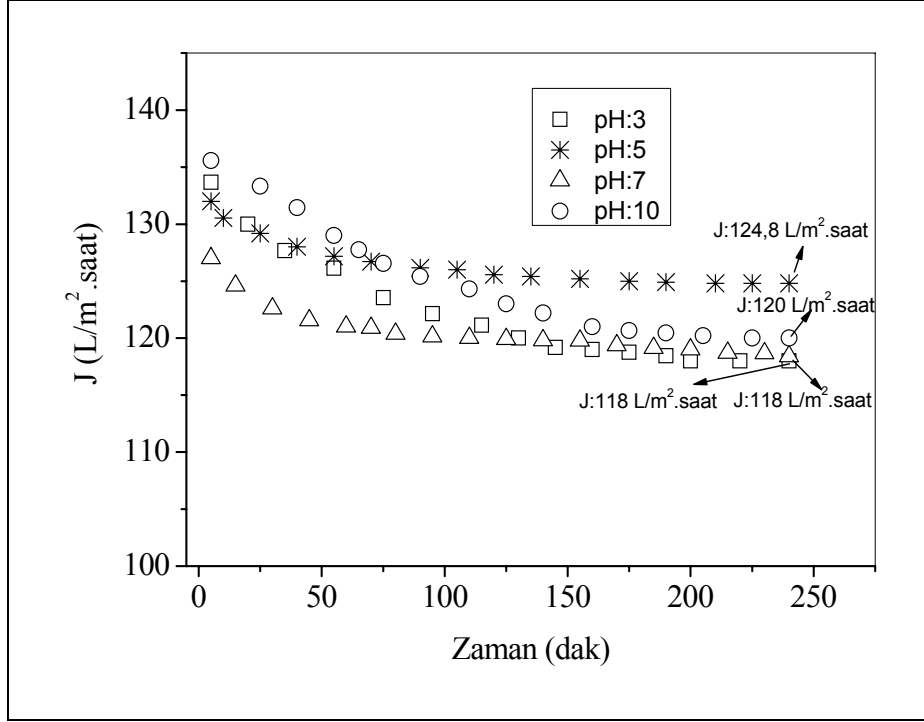
CIP atıksuyunda bulunan maddelerin tekli ve birlikte bulunduğu çözeltileri pH 3, 5, 7 ve 10'da FM NP010 membranından geçirilmiş ve CIP 10 atıksuyu için uygun pH seçimi yapılmıştır. Deneyleerde basınç 12 bar, sıcaklık 25°C, debi 3 L/dak, çapraz akış hızı 0,16 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 7 litre olarak alınmıştır.

Tek tek 10000 mg/L LABS, 2000 mg/L SLES, 2000 mg/L NPE, 23 mg/L TARTRAZİN, 617 mg/L NaCl çözeltileri ve daha sonra da bu maddelerin birlikte bulunduğu CIP 10 model atıksuyu pH 3, 5, 7 ve 10'da FM NP010 membranından geçirilmiştir.

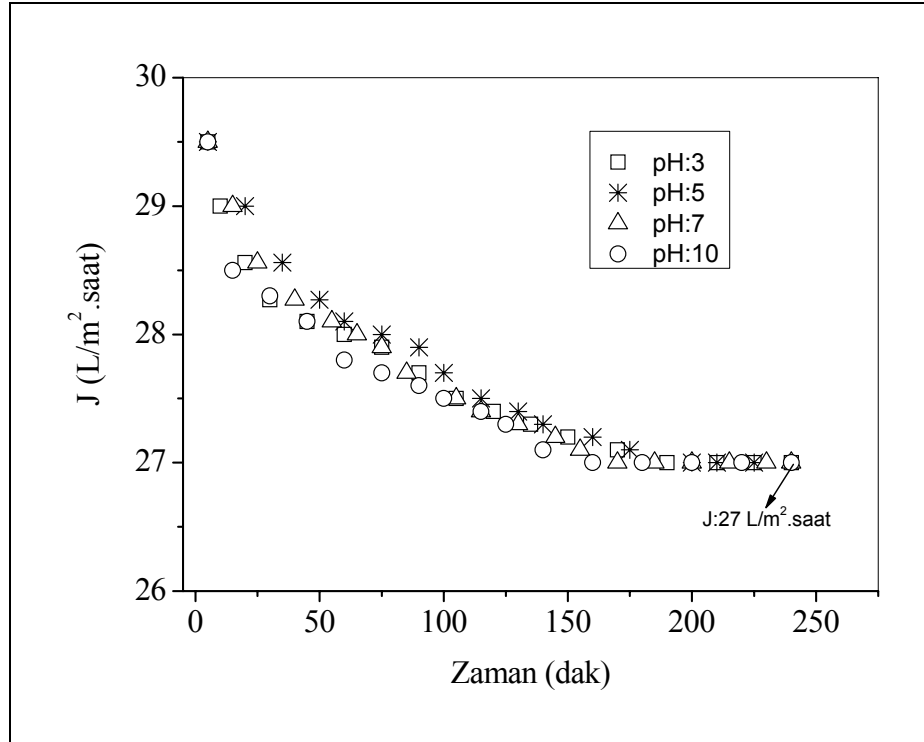
Aşağıda Şekil 4.26-4.30'da membranda meydana gelen zamana göre akı değişimleri gösterilmiştir.



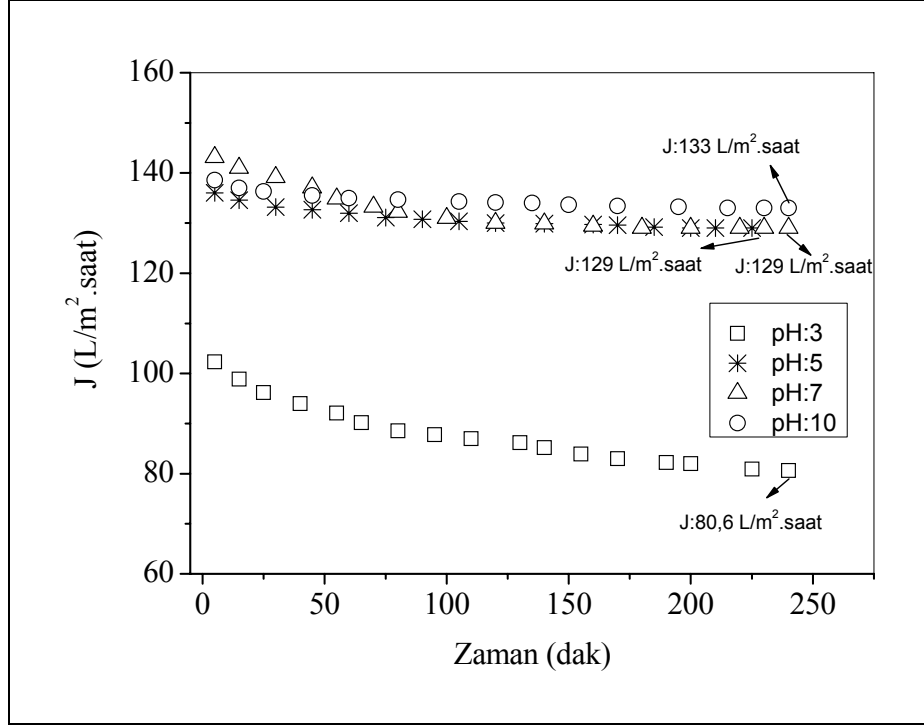
Şekil 4.26: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından LABS içeren çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi



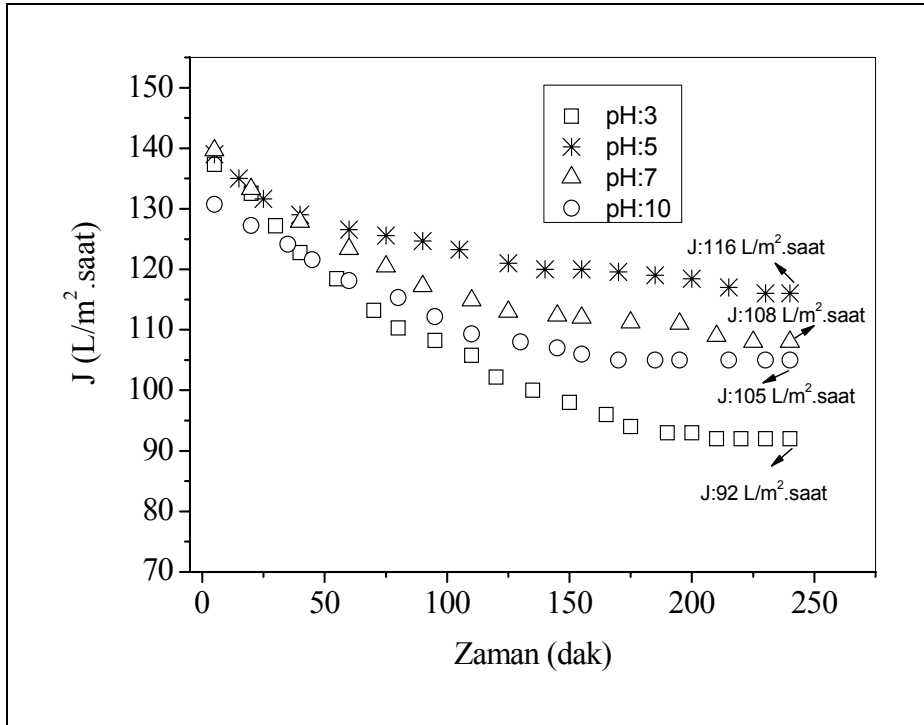
Şekil 4.27: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından SLES içeren çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi



Şekil 4.28: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından NPE içeren çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi



Şekil 4.29: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından TARTRAZİN içeren çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi



Şekil 4.30: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından NaCl içeren çözelti geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi

Tablo 4.11’de saf su akısına göre membranda meydana gelen toplam akı kaybı değerleri ve geçirimsizlik katsayıları verilmiştir.

Deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) Şekil 4.26-4.30’da ayrıca gösterilmiştir.

Tablo 4.11: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri

Çözelti	$J_{ot}:137 \text{ L/m}^2.\text{saat}$ $L_{p0}:11,5 \text{ L/m}^2.\text{saat.bar}$							
	pH:3		pH:5		pH:7		pH:10	
	Akı Kaybı (%) ($J_{ot}-J/J_{ot}$)	L_p	Akı Kaybı (%) ($J_{ot}-J/J_{ot}$)	L_p	Akı Kaybı (%) ($J_{ot}-J/J_{ot}$)	L_p	Akı Kaybı (%) ($J_{ot}-J/J_{ot}$)	L_p
LABS	19,7	9,2	10	10,4	15,6	9,6	16	9,6
SLES	14	9,8	9	10,4	14	9,8	12,4	10
NPE	80	2,2	80	2,2	80	2,2	80	2,2
TARTRAZİN	41,1	6,7	6	10,7	8	10,8	3	11
NaCl	27	8,3	15,3	9,7	21	9	23,3	8,75

LABS, SLES, TARTRAZİN ve NaCl çözeltileri ile yapılan deneylerde, FM NP010 membranında en yüksek akı kaybı pH 3’de meydana gelmiştir. NPE ise tüm pH değerlerinde membranda oldukça yüksek akı kaybına (% 80) neden olmuş ve membranın su geçirgenliği saf su geçirgenliğine göre oldukça düşmüştür. LABS, SLES ve NaCl, pH 7 ve pH 10’da birbirine yakın değerlerde akı kaybına neden olurken, pH 5’de bu maddelerin neden oldukları akı kayıpları daha düşük bulunmuştur. TARTRAZİN ise pH 5, 7 ve 10’da, pH 3’e göre membranda oldukça düşük miktarlarda akı kaybı oluşturmuştur.

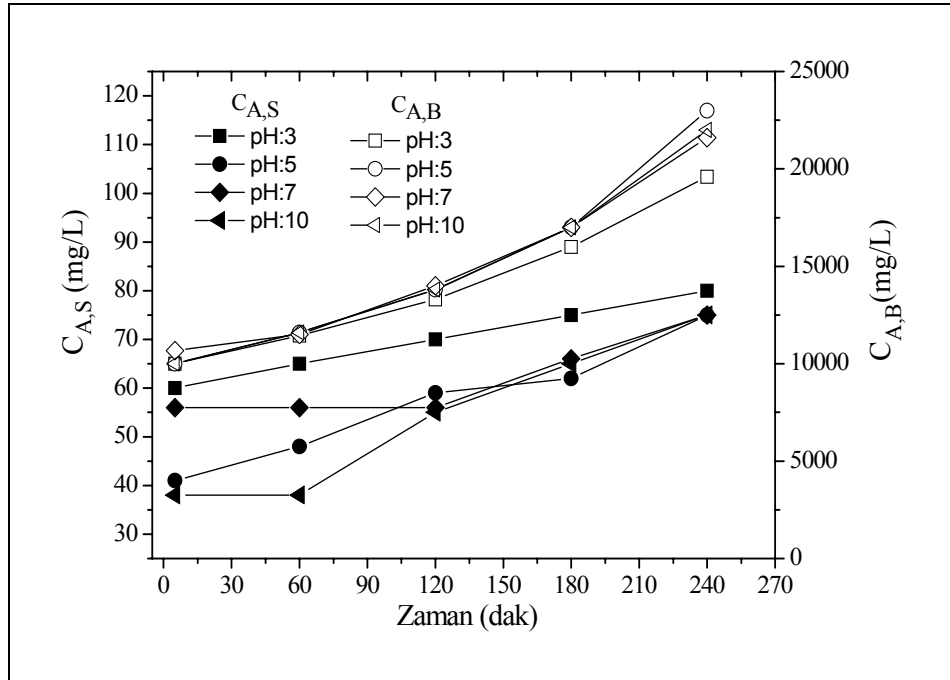
CIP 10 atıksuyunda bulunan maddelerin farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından geçirilmesi sonucunda membranda ölçülen temas açısı değerleri aşağıda verilmektedir (Tablo 4.12).

Tablo 4.12. Farklı pH değerlerinde LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl için FM NP010 membranının temas açıları

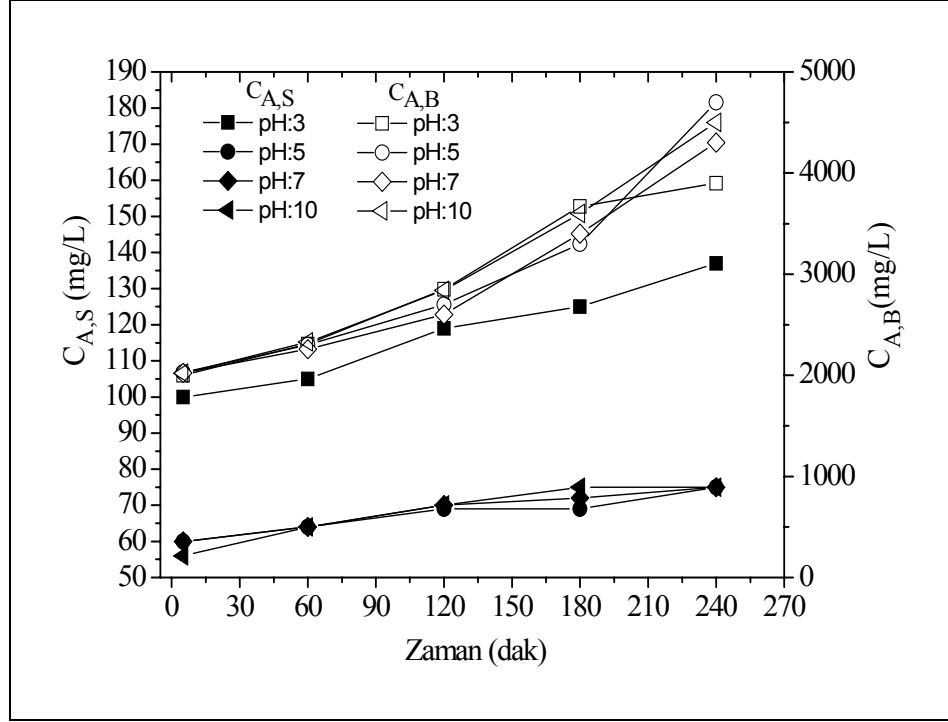
Çözelti	Temas Açısı (θ °)			
	pH:3	pH:5	pH:7	pH:10
LABS	51	46	48	48
SLES	49	44	47	47
NPE	70	70	70	70
TARTRAZİN	62,5	40	40	35
NaCl	42,5	38,5	41	41

LABS ve SLES çözeltileri ile farklı pH değerlerinde yapılan deneylerde FM NP010 membranında temas açısı en yüksek pH 3'de, en düşük pH 5'de bulunmuştur. pH 3, 5, 7 ve 10'da NPE ile yapılan deneylerde membranda ölçülen temas açısı oldukça yüksektir.

FM NP010 membranından LABS, SLES, TARTRAZİN ve NaCl çözeltilerinin geçirilmesinde, deney süresince belli zaman aralıklarında süzüntüden ve besleme tankından alınan numunelerde yüzey aktif madde, boyarmadde ve klorür ölçümleri yapılmıştır. LABS, SLES, TARTRAZİN ve NaCl'nin süzüntü ve besleme konsantrasyonunda meydana gelen zamana bağlı değişim aşağıda Şekil 4.31-4.34'de verilmektedir.



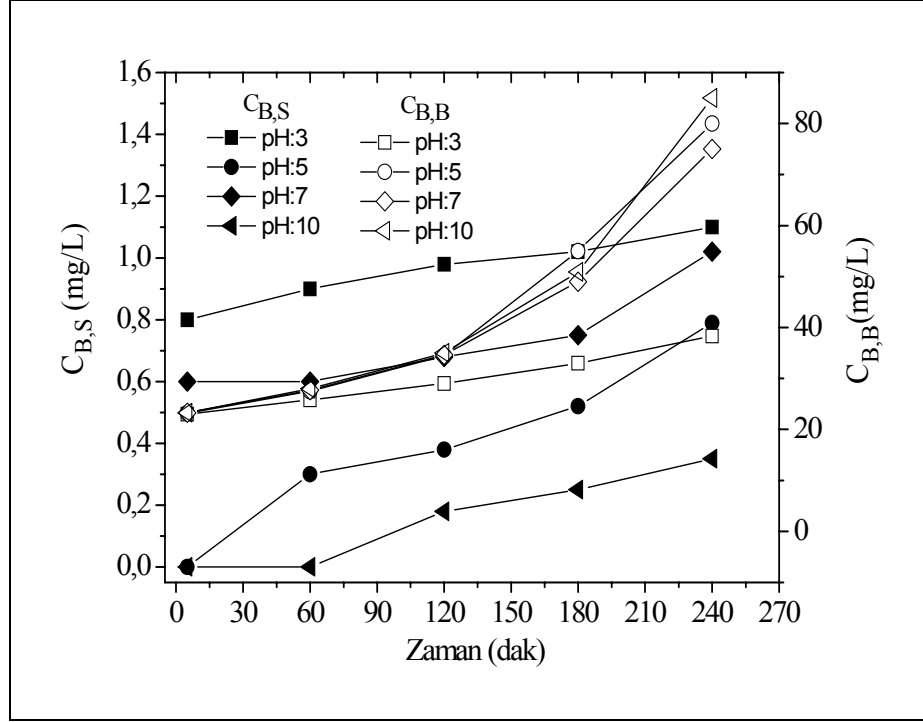
Şekil 4.31: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında LABS'ın süzüntü ve besleme konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi



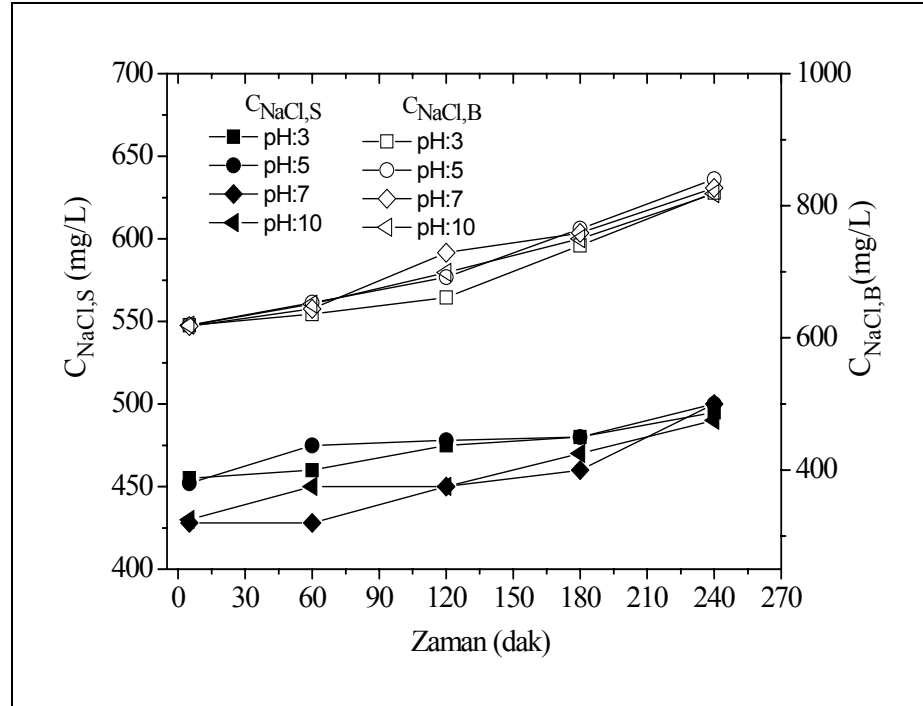
Şekil 4.32: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında SLES'in süzüntü ve besleme konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi

Çalışılan tüm pH değerlerinde LABS ve SLES'in besleme konsantrasyonu 4 saat süren deney süresince zamanla artmıştır. LABS ve SLES'in deney sonunda besleme konsantrasyonu en yüksek pH 5'de (sırasıyla 23000 ve 4700 mg/L), en düşük pH 3'de (sırasıyla 19600 ve 3900 mg/L) bulunmuştur. pH 7 ve 10'da ise deney sonunda LABS ve SLES'in besleme konsantrasyonları birbirine yakın değerlerdedir (pH:7'de 21600-22000 mg/L ve pH:10'da 4300-4500 mg/L).

Besleme konsantrasyonlarının artmasına bağlı olarak, süzüntüde de LABS ve SLES konsantrasyonu deney süresince artmıştır. Şekil 4.31-4.32'de görüldüğü gibi, pH 3'de LABS ve SLES'in besleme konsantrasyonları diğer pH değerlerine göre daha az artmasına rağmen, süzüntü konsantrasyonları deney sonunda yüksek değerlere ulaşmıştır.



Şekil 4.33: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

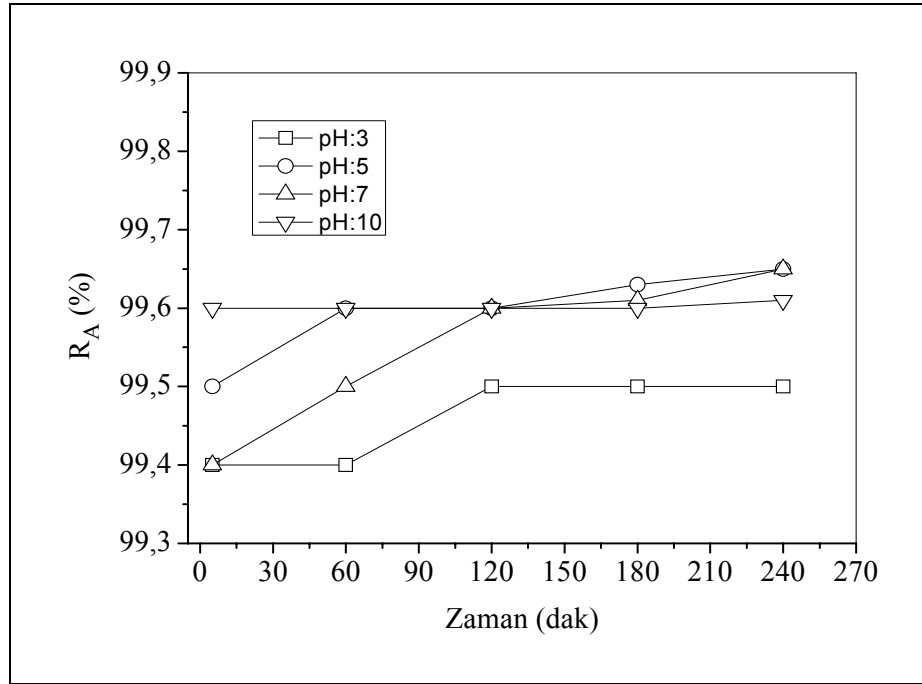


Şekil 4.34: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

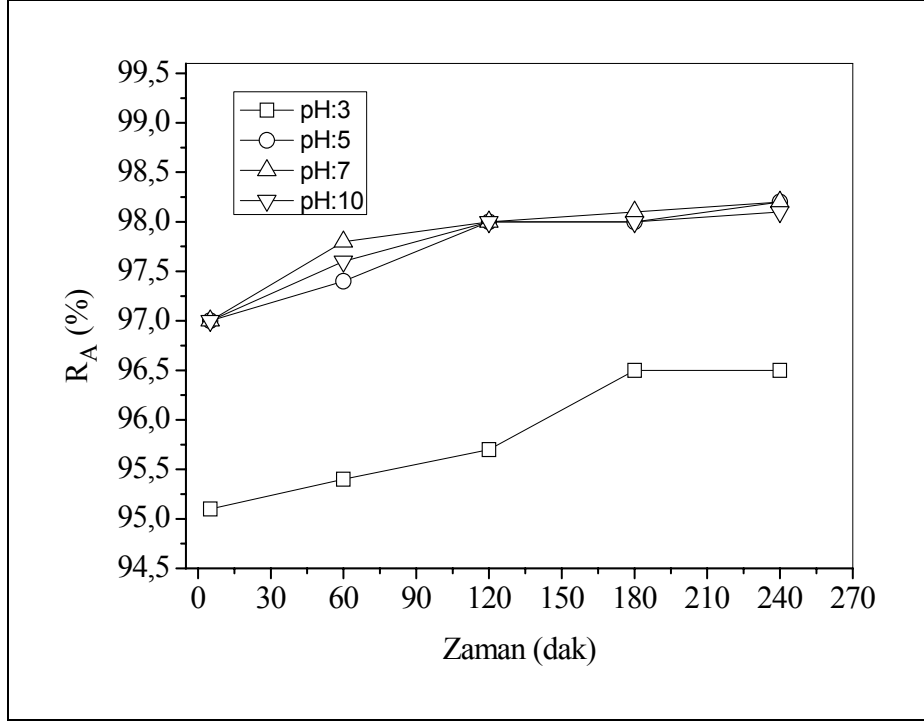
Şekil 4.33’de görüldüğü gibi deney sonunda TARTRAZİN’in besleme konsantrasyonu pH 5, 7 ve 10’da yakın değerlerdedir. En düşük süzüntü konsantrasyonu ise pH 10 değerinde bulunmuştur (0,35 mg/L). pH 3’de ise deney sonunda TARTRAZİN’in besleme konsantrasyonu 38,3 mg/L değerine ulaşılmış, süzüntü konsantrasyonu ise 1,1 mg/L olarak bulunmuştur.

pH 3, 5, 7 ve 10’da NaCl’nin deney sonunda hem besleme ve hem de süzüntü konsantrasyonları birbirine yakın değerlerde bulunmuştur (Şekil 4.34).

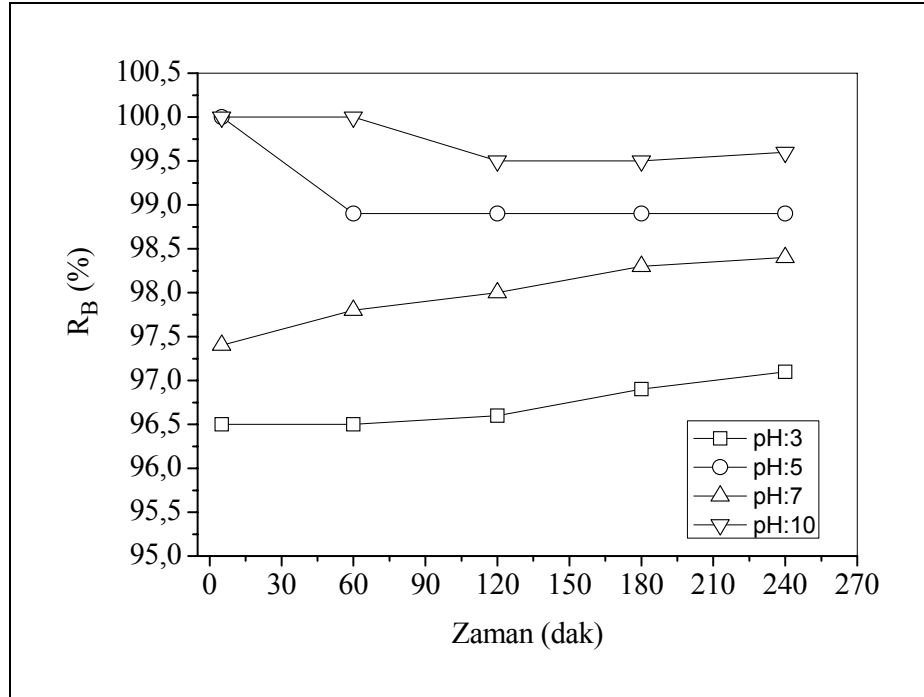
Membranlarda zamana bağlı yüzey aktif madde, boyarmadde ve NaCl giderim verimi değerleri Şekil 4.35-4.38’de gösterilmektedir.



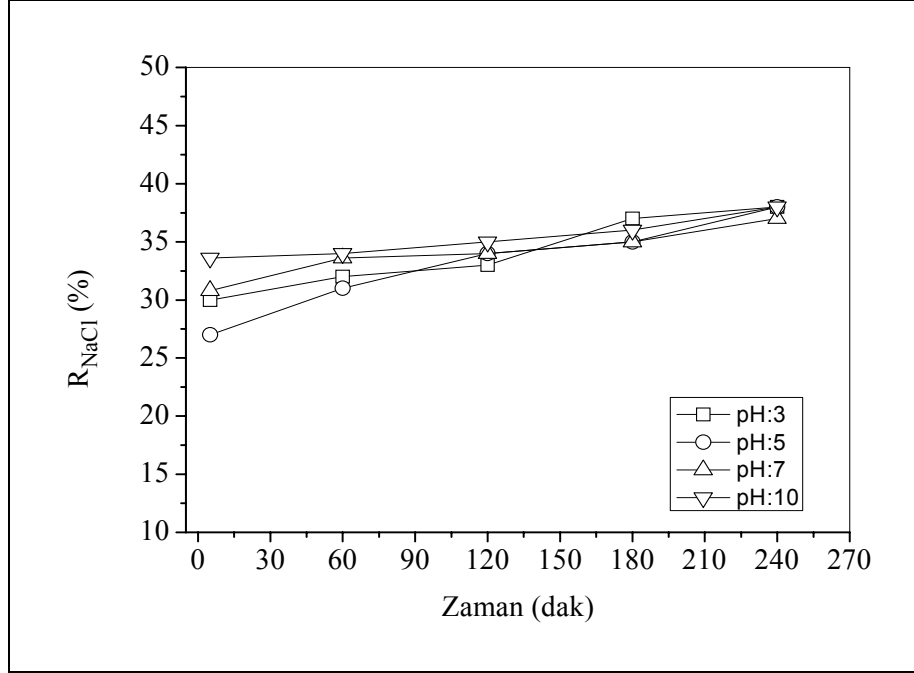
Şekil 4.35: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında LABS’ın zamana bağlı giderim verimi değişimi



Şekil 4.36: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında SLES'in zamana bağlı giderim verimi değişimi



Şekil 4.37: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında TARTRAZİN'in zamana bağlı giderim verimi değişimi



Şekil 4.38: Farklı pH değerlerinde FM NP10 membranında NaCl'nin zamana bağlı giderim verimi değişimi

Besleme konsantrasyonlarında meydana gelen artış ve bu artışa bağlı olarak süzüntü konsantrasyonlarında fazla bir değişimin olmaması nedeniyle LABS ve SLES'in giderim verimleri zamanla artış göstermiştir. Deney sonunda LABS ve SLES için en düşük giderim verimi pH 3'de elde edilmiştir (% 99,5 ve % 96,5). Bu pH değerinde pozitif yüklü membran ile anyonik yüzey aktif maddeler arasında meydana gelen kuvvetli elektrostatik etkileşim, yüzey aktif maddelerin membran porlarından süzüntüye daha kolay geçmesine neden olmuştur. LABS ve SLES'in diğer pH değerlerinde giderim verimleri birbirine yakın değerlerdedir (% 99,6 ve % 98,1).

pH 3'de TARTRAZİN, diğer pH değerlerine oranla daha az konsantre hale gelmesine karşılık süzüntü konsantrasyonu sürekli olarak artmıştır (Şekil 4.33). Buna bağlı olarak TARTRAZİN'in deney sonunda bulunan giderim verimi, diğer pH değerlerinde bulunan giderim verimi değerlerinden düşük kalmıştır (% 97,1). Anyonik yüzey aktif maddelerde olduğu gibi, pH 3'de membran ile boyarmadde arasında meydana gelen kuvvetli elektrostatik etkileşimden dolayı TARTRAZİN, membran porlarından süzüntüye daha kolay geçmiş ve giderim verimi daha düşük bulunmuştur (Şekil 4.37). pH 10'da ise TARTRAZİN'in süzüntü konsantrasyonu ilk 60 dakikada 0 mg/L iken, zamanla besleme konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak deney sonunda 0,35 mg/L'ye

ulaşmıştır (Şekil 4.33). En yüksek besleme konsantrasyonu değerinin ve en düşük süzüntü konsantrasyonu değerinin elde edildiği pH 10'da deney sonunda TARTRAZİN'in giderim verimi oldukça yüksektir (% 99,6). TARTRAZİN'in pH 5 ve 7'de bulunan giderim verimi değerleri ise birbirine yakındır (% 98,9 ve % 98,4).

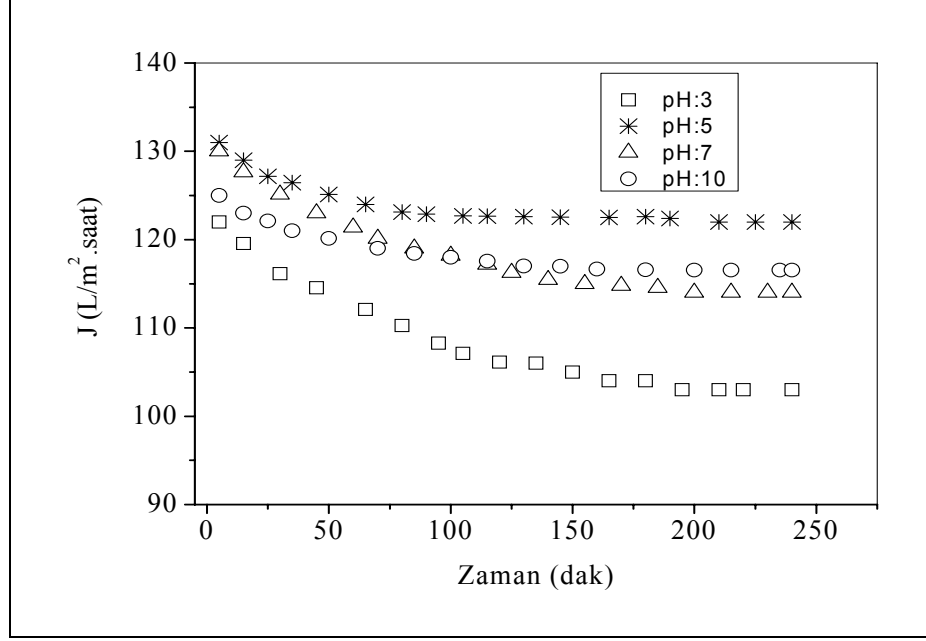
NaCl'nin 4 saat süren deney sonunda giderim verimi ve süzüntü konsantrasyonu tüm pH değerlerinde birbirine yakın değerlerde bulunmuştur (% 37-38; 500 mg/L). NPE ile yapılan deneylerde ise tüm pH değerlerinde, deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu 2000 mg/L'den 2160 mg/L'ye çıkmıştır. Tüm pH değerlerinde elde edilen kompozit süzüntülerde NPE konsantrasyonunun (900 mg/L), NPE'nin KMK değerinden çok yüksek olması (60 mg/L), NPE'nin süzüntüye misel formunda geçtiğini göstermektedir. NPE'nin giderim verimi de tüm pH değerlerinde deney sonunda % 58 olarak bulunmuştur.

Aşağıda Tablo 4.13'de FM NP010 membranı kullanılarak LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl çözeltileri ile yapılan tekli deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin içeriği hakkında bilgi verilmektedir.

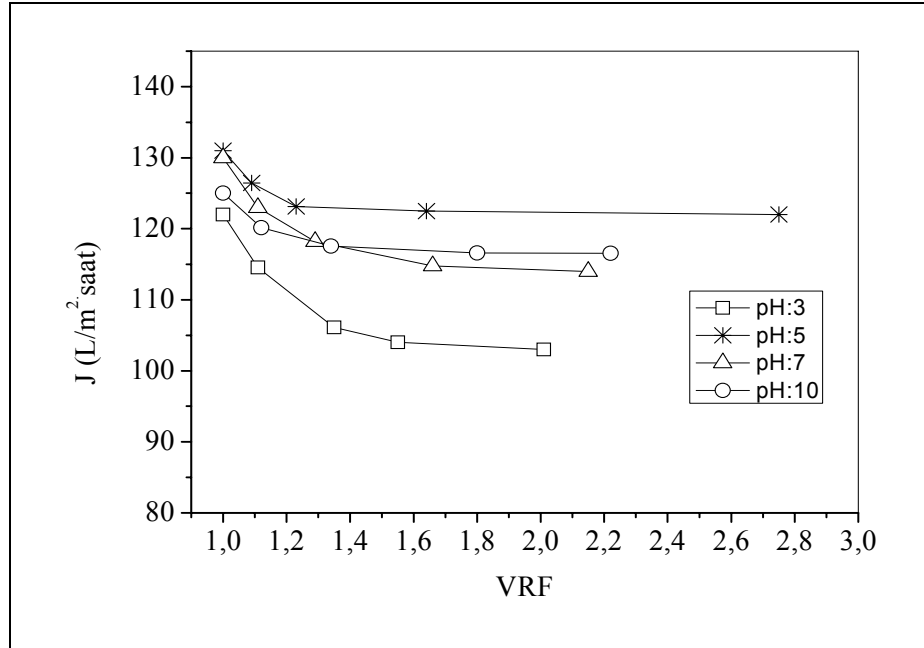
Tablo 4.13: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda bulunan LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl'nin tekli çözeltileri için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi

Çözelti	Parametre	Giriş	Kompozit süzüntü			
			pH:3	pH:5	pH:7	pH:10
LABS	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	10000	70	57	62	54
	KOİ (mg/L)	21800	145	100	120	100
SLES	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	2000	117	67	60	62
	KOİ (mg/L)	3900	230	130	120	120
NPE	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	2000	900	900	900	900
	KOİ (mg/L)	3800	1800	1800	1800	1800
TARTRAZİN	RES ₄₃₆ (m ⁻¹)	66,8	2,2	1,08	1,34	0,38
	Boyarmadde(mg/L)	23	0,8	0,4	0,49	0,16
	KOİ (mg/L)	30	5 <	5 <	5 <	5 <
NaCl	Cl ⁻ (mg/L)	374	274	286	270	270
	NaCl (mg/L)	617	450	470	445,5	445

CIP 10 atıksuyunun pH 3, 5, 7 ve 10'da FM NP010 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri Şekil 4.39'da, FM NP010 membranından CIP 10 atıksuyunun geçirildiği farklı pH değerlerinde bulunan Hacim Azalma Faktörü (VRF) değerleri ve akı arasındaki ilişki Şekil 4.40'da verilmiştir.



Şekil 4.39: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından CIP 10 atıksuyu geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi



Şekil 4.40: Farklı pH değerlerinde CIP 10 atıksuyu için FM NP010 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki

CIP 10 atıksuyu geçirilen FM NP010 membranında pH 3, 5, 7 ve 10'da deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) sırasıyla 109, 122, 114 ve 116,5 L/m².saat olarak bulunmuştur.

Membranların deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Tablo 4.14'de verilmektedir.

Tablo 4.14: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için Hacim Azalma Faktörleri (VRF)

pH	Başlangıç besleme hacmi (mL) (V _f)	Deney sonunda besleme hacmi (mL) (V _r)	VRF (V _f /V _r)
3	7000	3500	2
5	7000	2550	2,75
7	7000	3250	2,15
10	7000	3150	2,22

CIP 10 atıksuyu ile pH 5'de yapılan deney sonunda en yüksek VRF değeri elde edilmiştir. Tüm pH değerlerinde VRF artmasına rağmen, akıda meydana gelen azalma hemen hemen sabit kalmıştır.

CIP 10 atıksuyu geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. FM NP010 membranının pH 3, 5, 7 ve 10'da J_f akı değerleri sırasıyla 112, 128, 122,5 ve 124,5 L/m².saat'dir. J_{0t}, J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri ve geçirimsizlik katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 4.15).

Tablo 4.15: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri

pH	Akı Kaybı (%)			L _p (L/m ² .saat.bar) L _{p0} :11,5	
	Toplam (J _{0t} -J/J _{0t})	Konsantrasyon Polarizasyonu (J _f -J/J _{0t})	Kirlenme (J _{0t} -J _f /J _{0t})	Deney sonrası	Deney+saf su sonrası
3	20,5	2,6	18,2	9,08	9,33
5	11	4,3	6,5	10,1	10,66
7	17	6,2	10,8	9,5	10,2
10	15	5,8	9,2	9,7	10,37

pH 3’de CIP 10 atıksuyunun FM NP010 membranından geçirilmesi sonrasında membranda yüksek akı kaybı (% 20,5) görülmüştür. CIP 10 atıksuyu pH 5’de ise membranda düşük akı kaybına neden olmuştur (% 11). pH 3’de kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı toplam akı kaybının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. pH 5’de ise toplam akı kaybının büyük bir kısmı konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanmaktadır. Membranın saf su geçirgenliği de, deney ve deney+saf su sonrası en fazla pH 3’de azalırken, en az değişim pH 5’de görülmüştür.

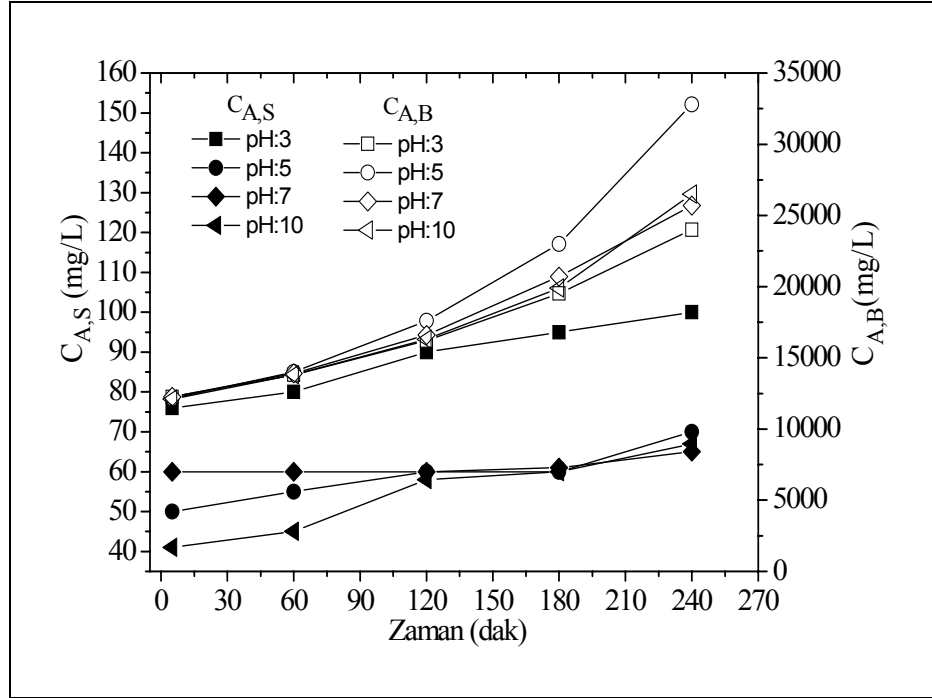
CIP 10 atıksuyunun farklı pH değerlerinde FM NP010 membranından geçirilmesi sonucunda membranda ölçülen temas açısı değerleri aşağıda verilmektedir (Tablo 4.16).

Tablo 4.16: Farklı pH değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranının temas açıları

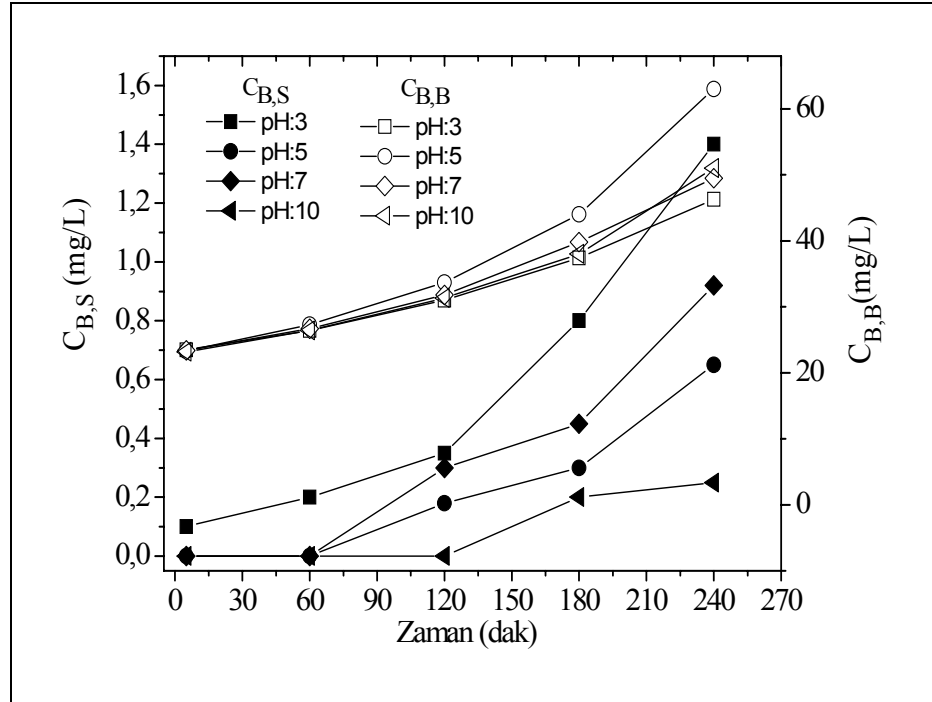
Atıksu	Temas Açısı (θ °)			
	pH:3	pH:5	pH:7	pH:10
CIP 10	53	47	48	48

CIP 10 atıksuyu ile yapılan deneyler sonrası, FM NP010 membranında temas açısı değeri en yüksek pH 3’de, en düşük pH 5’de bulunmuştur. pH 7 ve 10’da ise membranın temas açıları aynı değerdedir.

FM NP010 membranından CIP 10 atıksuyunun geçirilmesinde, deney süresince belli zaman aralıklarında süzütüden ve besleme tankından alınan numunelerde yüzey aktif madde, boyarmadde ve klorür ölçümleri yapılmıştır. LABS, SLES, TARTRAZİN ve NaCl’nin süzütü ve besleme konsantrasyonunda meydana gelen zamana bağlı değişim aşağıda Şekil 4.41-4.45’de verilmektedir.



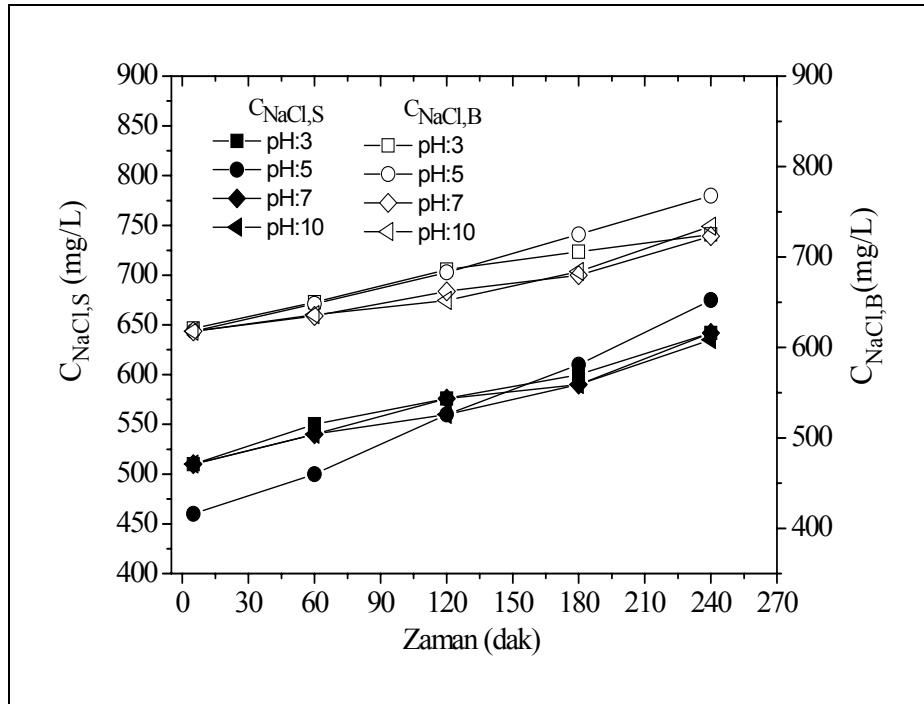
Şekil 4.41: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.42: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

CIP 10 atıksuyunda bulunan anyonik yüzey aktif maddeler LABS+SLES'in 4 saat süren deney sonunda besleme konsantrasyonu, bu maddelerin tekli çözeltilerinde olduğu gibi en yüksek pH 5'de 32800 mg/L (LABS: 27500 mg/L; SLES: 5300 mg/L), en düşük pH 3'de 24000 mg/L (LABS: 20000 mg/L; SLES: 4000 mg/L) bulunmuştur. LABS+SLES'in besleme konsantrasyonu deney sonunda pH 7'de 25700 mg/L (LABS: 21300 mg/L; SLES: 4400 mg/L), pH 10'da 26500 mg/L (LABS: 22000 mg/L; SLES: 4500 mg/L)'ye ulaşmıştır. Besleme konsantrasyonlarının artmasına bağlı olarak, membran çıkışında elde edilen süzüntülerde de tüm pH değerlerinde LABS ve SLES konsantrasyonu deney süresince artmıştır. Şekil 4.41'de görüldüğü gibi, tekli LABS ve SLES ile yapılan deneylerde de olduğu gibi, pH 3'de CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in deney sonunda elde edilen süzüntü konsantrasyonu diğer pH değerlerine göre oldukça yüksek bulunmuştur (100 mg/L).

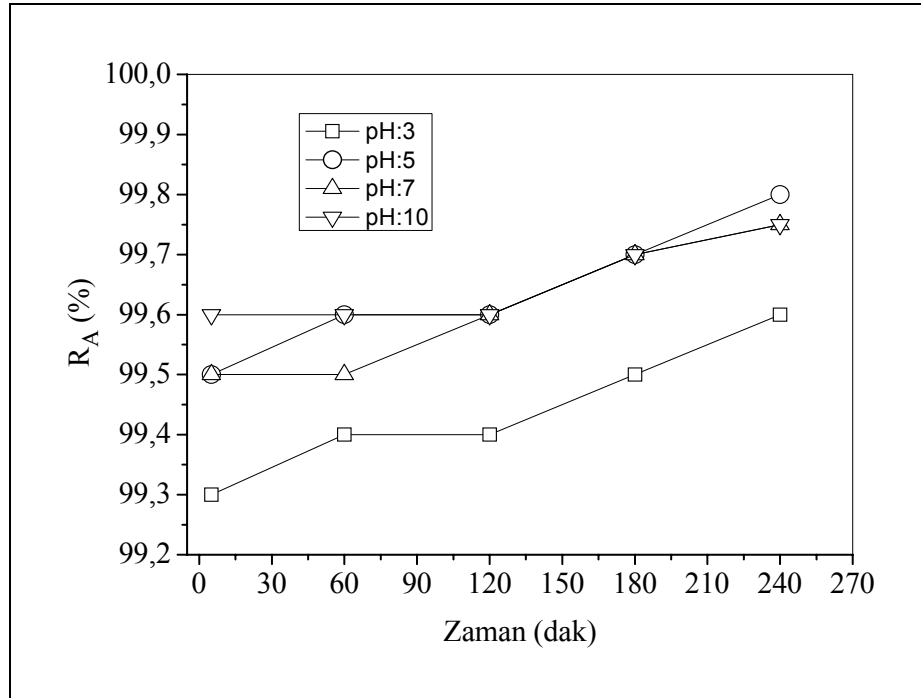
Şekil 4.42'de görüldüğü gibi deney sonunda TARTRAZİN'in besleme konsantrasyonu en yüksek pH 5'de bulunmuştur (63 mg/L). pH 3'de ise TARTRAZİN'in deney sonunda besleme konsantrasyonu 46,3 mg/L değerine ulaşmış ve süzüntü konsantrasyonu 1,4 mg/L'ye kadar çıkmıştır.



Şekil 4.43: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

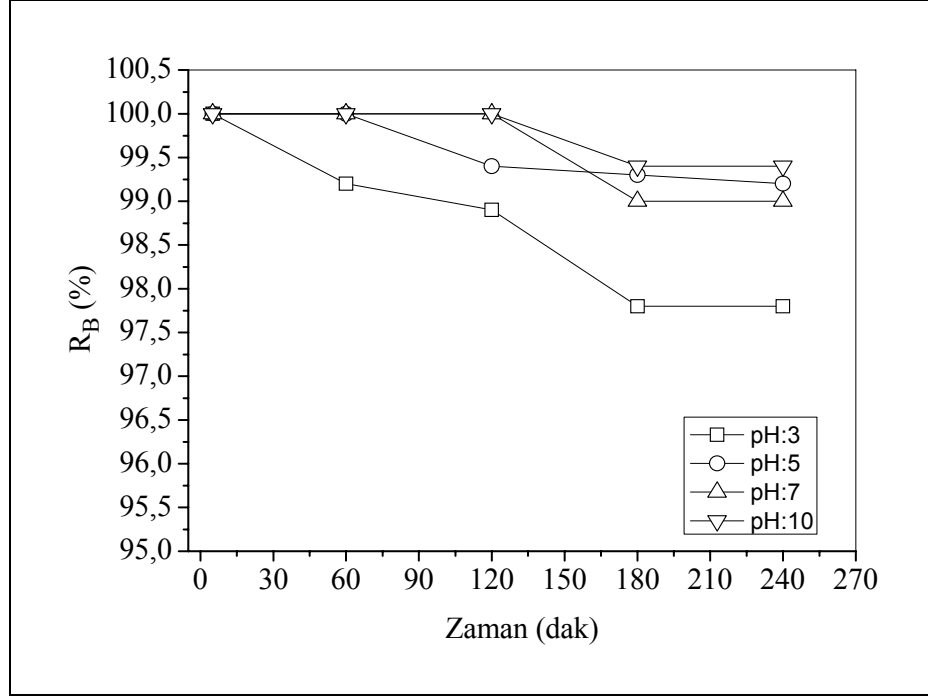
pH 3, 5, 7 ve 10'da NaCl'nin deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonları birbirine yakın değerlerde (sırasıyla 725, 768, 723 ve 724 mg/L) bulunmuştur. 4 saat süren deney sonunda NaCl'nin süzüntü konsantrasyonu pH 3 ve 7'de 642 mg/L, pH 5 ve 10'da ise sırasıyla 675 ve 635 mg/L'dir.

Membranlarda zamana bağlı yüzey aktif madde, boyarmadde ve NaCl giderim verimi değerleri Şekil 4.44-4.46'da gösterilmektedir.

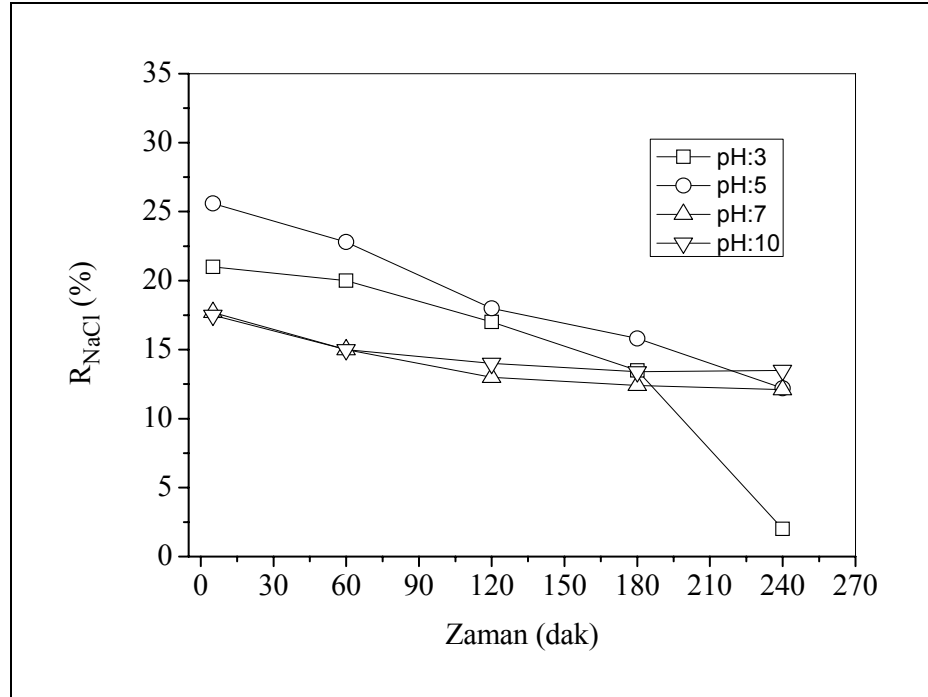


Şekil 4.44: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı giderim verimi değişimi

Besleme konsantrasyonlarının deney süresince artması ve bu artışa bağlı olarak süzüntü konsantrasyonlarında fazla değişim olmaması nedeniyle LABS+SLES'in giderim verimleri zamanla artış göstermiştir (Şekil 4.44). Deney sonunda LABS ve SLES için elde edilen en düşük giderim verimi pH 3'de elde edilmiştir (% 99,6). LABS+SLES'in diğer pH değerlerinde giderim verimleri birbirine yakın değerlerdedir (% 99,8).



Şekil 4.45: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı giderim verimi değişimi



Şekil 4.46: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı giderim verimi değişimi

TARTRAZİN'in tekli çözeltisinde olduğu gibi, CIP 10 atıksuyunda da TARTRAZİN'in giderim verimi zamanla azalmış ve deney sonunda % 97,8 bulunmuştur. TARTRAZİN'in giderim verimi pH 10'da % 99,4'e ulaşırken, pH 5 ve 7'de yakın değerlerde bulunmuştur (% 99,2).

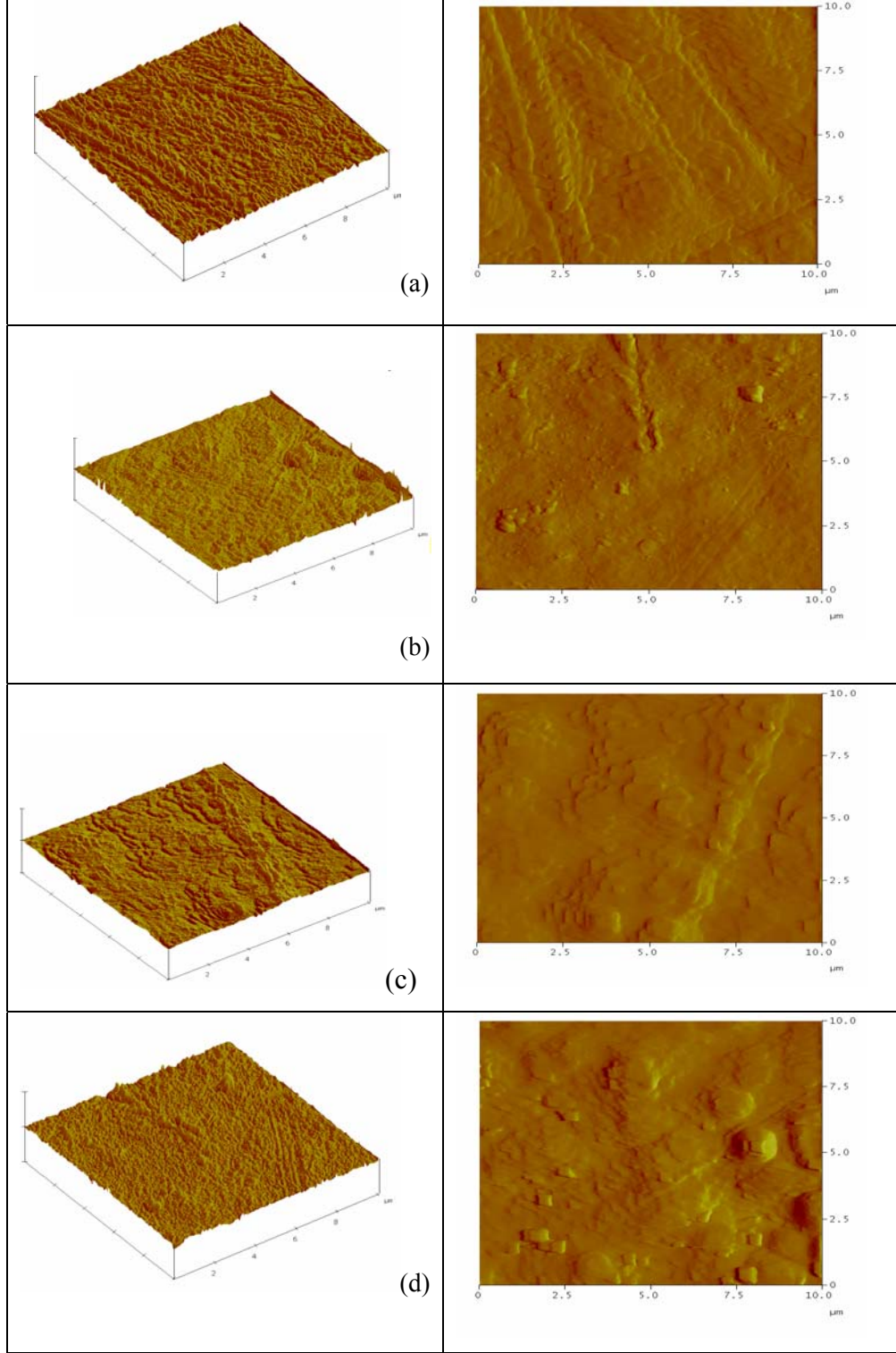
Şekil 4.46'da görüldüğü gibi NaCl'nin 4 saat süren deney sonunda giderim verimi en yüksek pH 10'da (% 13,5), en düşük pH 3'de (% 2) bulunmuştur. pH 5 ve 7'de ise NaCl'nin giderim verimi yakın değerlerdedir (% 12,2). Tekli NaCl çözeltisi ile farklı pH değerlerinde yapılan deneylerin aksine, CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin giderim verimi tüm pH değerlerinde zamanla azalmış ve daha düşük değerlere ulaşmıştır.

CIP 10 atıksuyu ile yapılan tüm pH değerlerinde NPE'nin deney süresince süzüntü konsantrasyonu 30 mg/L olarak sabit kalmıştır. Tekli NPE çözeltisinde NPE'nin besleme konsantrasyonu deney sonunda tüm pH değerlerinde aynı değere ulaşırken (2160 mg/L), CIP 10 atıksuyunda ise deney sonunda NPE'nin besleme konsantrasyonu pH 3, 5, 7 ve 10'da sırasıyla 4000 mg/L, 5400 mg/L, 4200 mg/L ve 4400 mg/L'ye çıkmıştır. CIP 10 atıksuyunda NPE'nin giderim verimi de tüm pH değerlerinde deney sonunda yaklaşık % 99 olarak bulunmuştur. Aşağıda Tablo 4.17'de FM NP010 membranı kullanılarak CIP 10 atıksuyu ile yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin içeriği hakkında bilgi verilmektedir.

Tablo 4.17: Farklı pH değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi

CIP 10 Atıksuyu	Parametre	Giriş	Kompozit süzüntü			
			pH:3	pH:5	pH:7	pH:10
LABS +SLES	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	12000	88	60	61	55
NPE	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	2000	30	30	30	30
TARTRAZİN	RES ₄₃₆ (m ⁻¹)	66,8	0,79	0,5	1,35	0,22
	Boyarmadde(mg/L)	23	0,6	0,2	0,3	0,1
NaCl	Cl ⁻ (mg/L)	374	351	341	347	344
	NaCl (mg/L)	617	579	562	572,5	567,5
-	KOİ (mg/L)	29600	248	185	185	178

Farklı pH değerlerinde CIP 10 atıksuyunun geçirildiği FM NP010 membranında AFM ölçümleri yapılmıştır. Membranın AFM görüntüleri aşağıda Şekil 4.47’de ve AFM ölçümlerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri aşağıda Tablo 4.18’de verilmiştir.



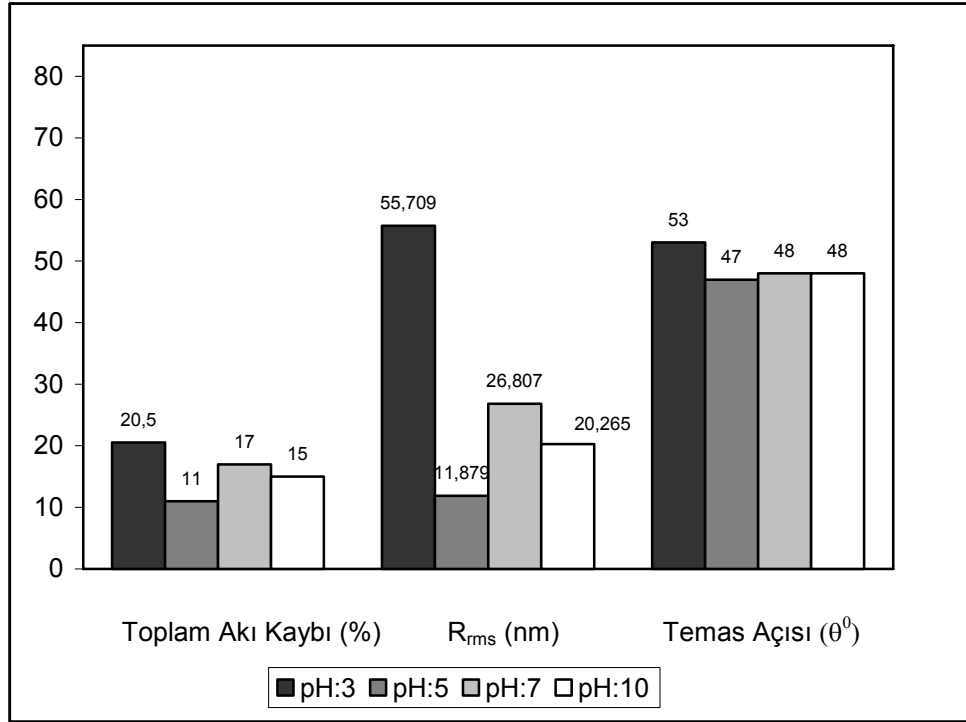
Şekil 4.47: Farklı pH değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranında AFM görüntüleri (a) pH:3 (b) pH:5 (c) pH:7 (d) pH:10

Tablo 4.18: Farklı pH değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranının AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri

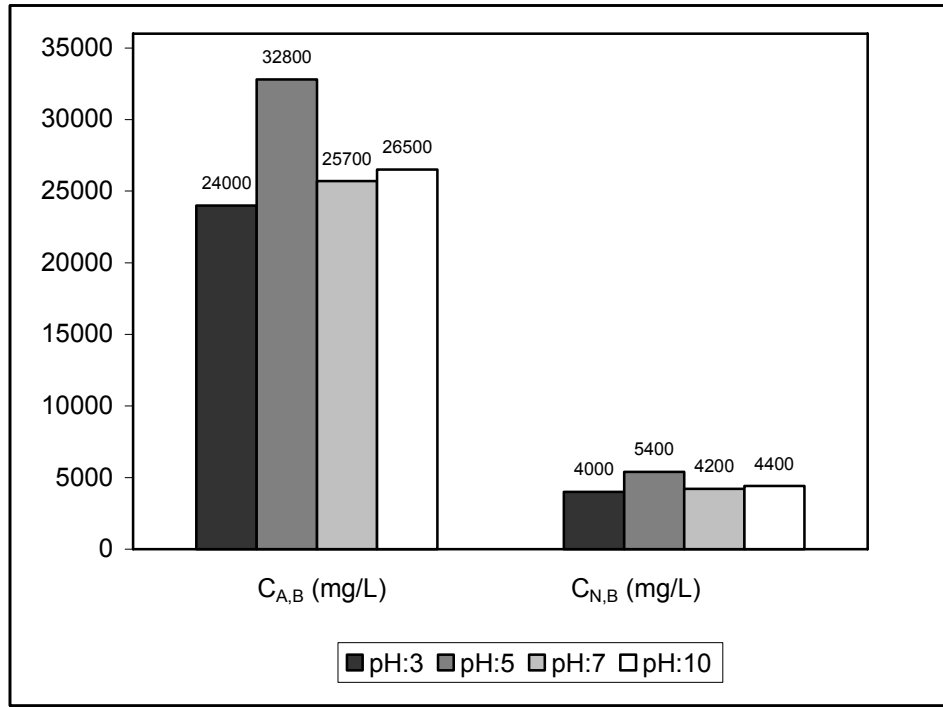
pH	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	R_z (nm)
3	37.202	55.709	130.25
5	8.948	11.879	59.344
7	19.443	26.807	126.87
10	16.087	20.265	86.980

Tablo 4.18’de görüldüğü gibi kirli FM NP010 membranında en yüksek R_{rms} değeri pH 3’de, en düşük R_{rms} değeri ise pH 5’de bulunmuştur. pH 7 ve 10’da ise R_{rms} değerleri birbirine yakındır.

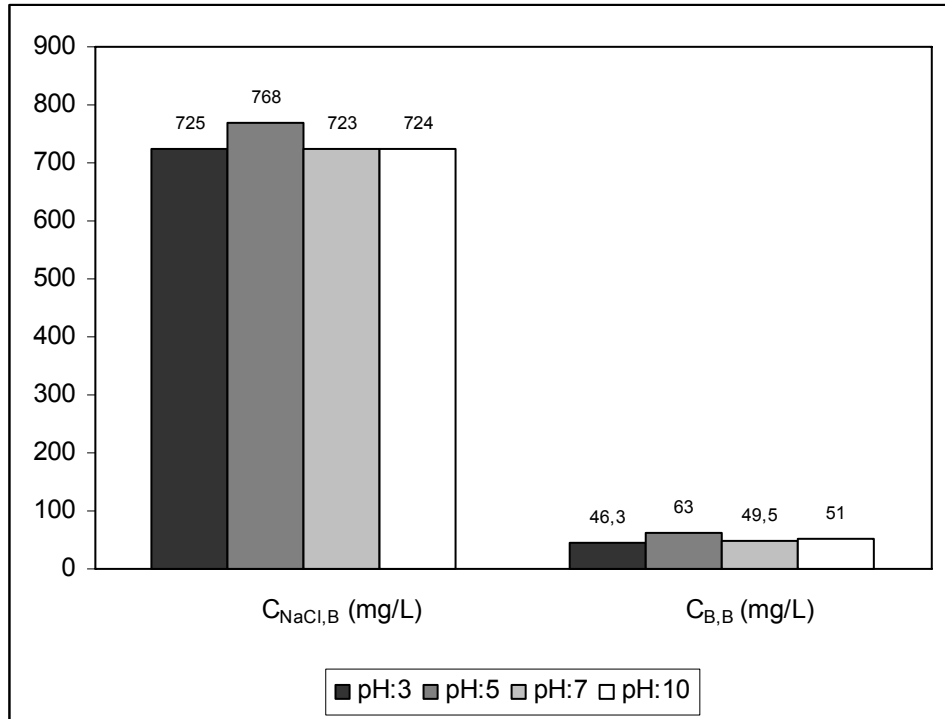
Aşağıda Şekil 4.48-4.50’de FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için uygun pH seçiminin belirlenmesinde dikkate alınan değerler verilmektedir.



Şekil 4.48: FM NP010 Membranında pH 3, 5, 7 ve 10’da CIP 10 atıksuyunda toplam akı kaybı, R_{rms} ve temas açısı değerleri



Şekil 4.49: FM NP010 membranında pH 3, 5, 7 ve 10'da CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES ve NPE'nin deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri



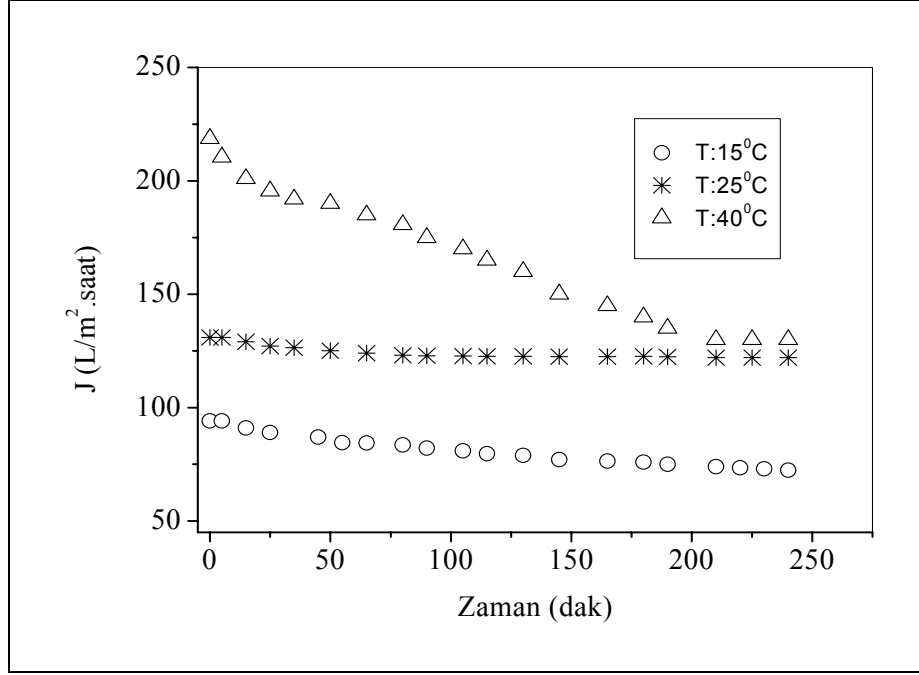
Şekil 4.50: FM NP010 Membranında pH 3, 5, 7 ve 10'da CIP 10 atıksuyunda NaCl ve TARTRAZİN'in deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri

Sonuçları genel olarak değerlendirirsek, pH 5’de CIP 10 model atıksuyunun geçirildiği FM NP010 membranında % 11 gibi oldukça düşük bir akı kaybı meydana gelmiştir. Bu % 11’lik akı kaybının büyük bir kısmı konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanmaktadır (Tablo 4.15). Membranın AFM ölçümlerinden elde edilen en küçük R_{rms} değeri pH 5’de bulunmuştur (Tablo 4.18). Temiz membranın R_{rms} değerine (0,442 nm) göre ise bu değer oldukça yüksektir. AFM görüntülerine baktığımızda membranların yüzeyinde bir kirlenme olduğu gözükse de, membranların temas açılarının çok fazla artmaması (temiz membrana oranla), membran yüzeyinde biriken yüzey aktif madde misellerinin membranın hidrofiliğini çok fazla değiştirmedini göstermektedir. Özellikle bu etki en fazla pH 5’de bulunmuştur. FM NP010 membranının CIP 10 atıksuyu için VRF değerinin en yüksek bulunduğu pH değeri de 5’dir (Tablo 4.14). CIP 10 atıksuyunda bulunan LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl’nin deney sonunda besleme tankında ölçülen konsantrasyonlarının en yüksek (en fazla konsantre olduğu) bulunduğu pH değeri de 5’dir. CIP 10 çözeltisinde bulunan LABS, SLES, NPE ve TARTRAZİN, VRF ile orantılı olarak yaklaşık 2.75 kat konsantre olmuşlardır. CIP 10 atıksuyunun FM NP010 membranından geçirilmesi ile LABS+SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl deney sonunda en fazla pH 5’de konsantre olmalarına rağmen, pH 5’de CIP 10 atıksuyu için elde edilen kompozit süzüntü pH 7 ve 10’da elde edilen kompozit süzüntü ile hemen hemen aynı özelliktedir. CIP 10 atıksuyu için en kötü kompozit süzüntü kalitesi ise pH 3’de bulunmuştur (Tablo 4.17). FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için uygun pH değeri 5 olarak gözükmektedir.

4.4.2. CIP 10 Atıksuyu İçin Uygun Sıcaklığın Belirlenmesi

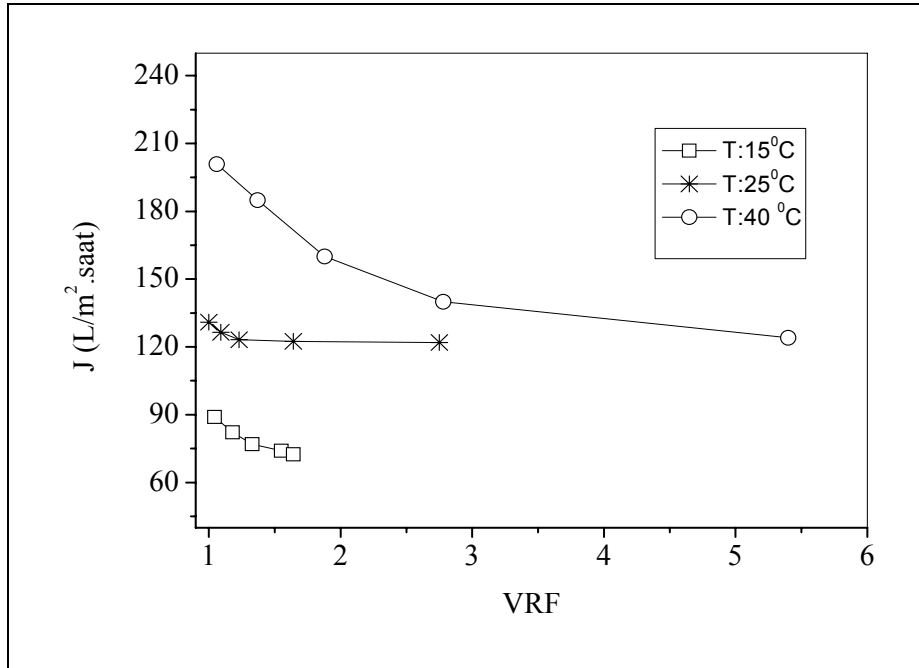
Bu bölümde CIP 10 atıksuyu üç farklı sıcaklık değerinde (15°C, 25°C ve 40°C) FM NP010 membranından geçirilmiş ve uygun sıcaklık seçimi yapılmıştır.

Deneyleerde basınç 12 bar, pH 5, debi 3 L/dak, çapraz akış hızı 0,16 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 7 litre olarak sabit alınmıştır. CIP 10 atıksuyunun 15°C, 25°C ve 40°C’de FM NP010 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri ile Hacim Azalma Faktörü (VRF) değerleri ve akı arasındaki ilişki Şekil 4.51-4.52’de verilmiştir.



Şekil 4.51: Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranından CIP 10 atıksuyu geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi

15°C, 25°C ve 40°C'de CIP 10 atıksuyu geçirilen FM NP010 membranında deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) sırasıyla 72.5, 122 ve 130 L/m².saat olarak bulunmuştur.



Şekil 4.52: Farklı sıcaklık değerlerinde CIP 10 atıksuyu için FM NP010 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki

Membranların deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Tablo 4.19’da verilmektedir.

Tablo 4.19: Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için Hacim Azalma Faktörleri (VRF)

Sıcaklık (°C)	Başlangıç besleme hacmi (mL) (V_f)	Deney sonunda besleme hacmi (mL) (V_r)	VRF (V_f/V_r)
15	7000	4260	1,64
25	7000	2550	2,75
40	7000	1280	5,46

Şekil 4.52’de görüldüğü gibi FM NP010 membranından 15°C, 25°C ve 40°C’de CIP 10 atıksuyunun geçirilmesi ile elde edilen akı değerleri VRF’nin artmasına rağmen belli bir noktadan sonra sabit hale gelmiştir.

Üç farklı sıcaklıkta CIP 10 atıksuyu geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. FM NP010 membranının 15°C, 25 °C ve 40 °C’de J_f akı değerleri sırasıyla 78, 128 ve 145,5 L/m².saat’dir. J_{0t} , J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri ve geçirimsizlik katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 4.20).

Tablo 4.20: Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri

		T :15 °C J_{0t} :88 L/m ² .saat L_{p0} :7,5 L/m ² .saat.bar	T:25 °C J_{0t} :137 L/m ² .saat L_{p0} :11,5L/m ² .saat.bar	T:40 °C J_{0t} :218 L/m ² .saat L_{p0} :18,3 L/m ² .saat.bar
Akı Kaybı (%)	Toplam ($(J_{0t}-J)/J_{0t}$)	17,6	11	40,5
	Konsantrasyon Polarizasyonu ($(J_f-J)/J_{0t}$)	6,2	4,3	7,1
	Kirlenme ($(J_{0t}-J_f)/J_{0t}$)	11,4	6,5	33,2
L_p (L/m ² .saat.bar)	Deney sonrası	6	10,1	10,8
	Deney+saf su sonrası	6,5	10,66	12,1

40°C’de CIP 10 atıksuyunun geçirildiği FM NP010 membranında en yüksek toplam akı kaybı (% 40,5) görülmüştür. 15°C ve 25°C’de ise membranda meydana gelen toplam akı kaybı daha düşük değerlerde bulunmuştur (% 17,6-11).

40°C’de membranda meydana gelen kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, toplam akı kaybının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. 15°C ve 25°C’de konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme, toplam akı kaybına hemen hemen aynı oranlarda etki etmişlerdir. Membranın saf su geçirgenliği de, deney ve deney+saf su sonrası en fazla 40°C’de azalırken, 25°C’de en az değişim görülmüştür. Şekil 4.51’de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile akı kendi içerisinde artmıştır. Sıcaklık arttığında çözeltinin viskozitesi azalmakta, membranın geçirgenliği ve akı artmaktadır. Fakat membranda en fazla akı kaybı 40°C’de görülmüştür. Düşük sıcaklık değerlerinde de nanofiltrasyon membranlarının por çapının küçüldüğü ve akının azaldığı bilinmektedir (Koyuncu, İ., 2002). 15°C’de akının düşük olmasında bu durumun rol oynadığı düşünülmektedir (Şekil 4.51).

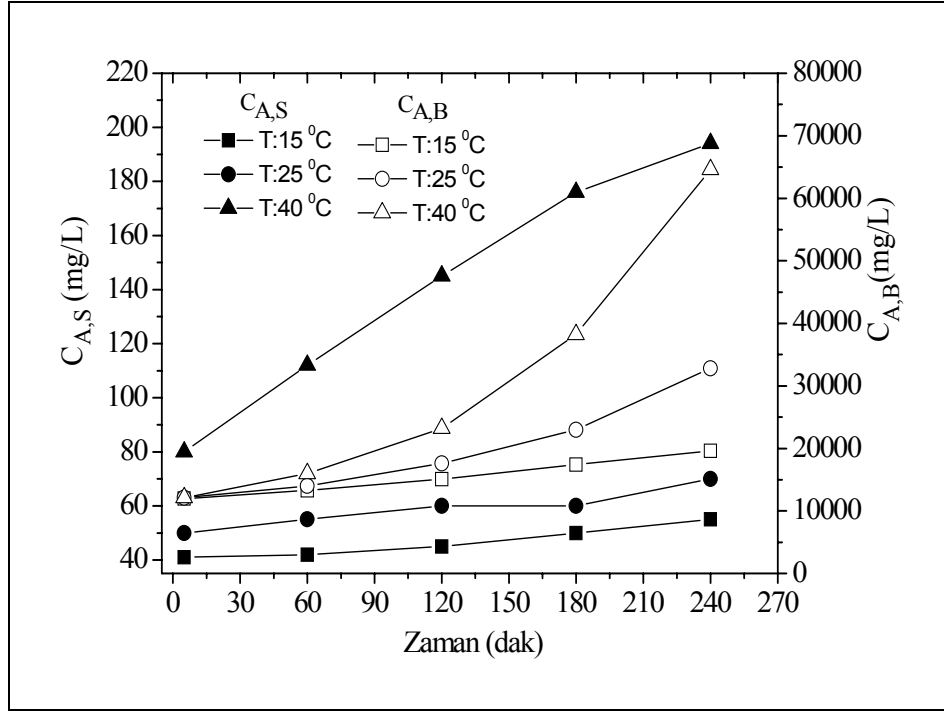
CIP 10 atıksuyunun farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranından geçirilmesi sonucunda membranda ölçülen temas açısı değerleri aşağıda verilmektedir (Tablo 4.21).

Tablo 4.21: Farklı sıcaklık değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranının temas açıları

Atıksu	Temas Açısı (θ °)		
	T:15°C	T:25°C	T:40°C
CIP 10	47	47	51

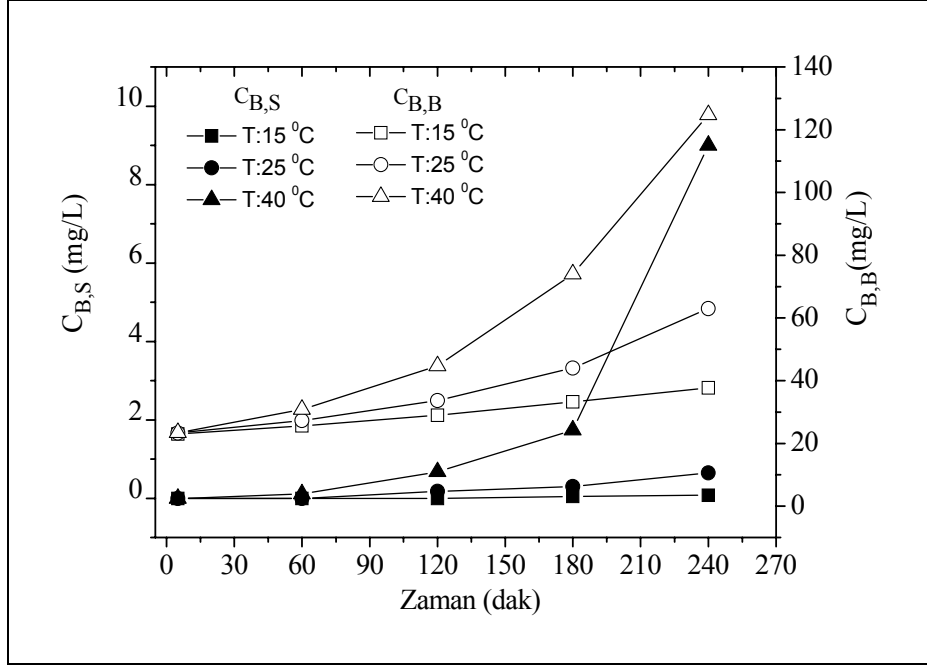
Tablo 4.21’de görüldüğü gibi, FM NP010 membranında temas açısı değeri en yüksek 40°C’de bulunmuştur. 15°C ve 25°C’de ise membranın temas açıları yakın değerlerdedir.

FM NP010 membranından farklı sıcaklıklarda CIP 10 atıksuyu geçirilmesinde, deney süresince belli zaman aralıklarında süzütüden ve besleme tankından alınan numunelerde yüzey aktif madde, boyarmadde ve klorür ölçümleri yapılmıştır. LABS, SLES, TARTRAZİN ve NaCl’nin süzütü ve besleme konsantrasyonunda meydana gelen zamana bağlı değişim aşağıda Şekil 4.53-4.55’de verilmektedir.

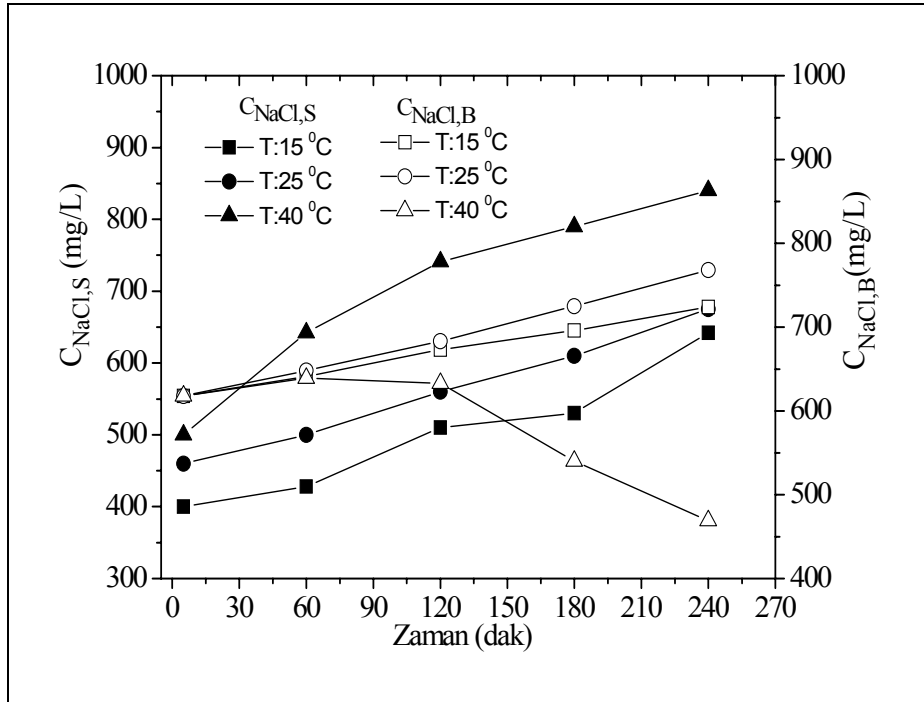


Şekil 4.53: Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

CIP 10 atıksuyunda bulunan anyonik yüzey aktif maddeler LABS+SLES'in besleme konsantrasyonu 4 saat süren deney sonunda, 15°C'de 19600 mg/L (LABS:16300 mg/L; SLES:3300 mg/L), 25°C'de 32800 mg/L (LABS: 27500 mg/L; SLES: 5300 mg/L) ve 40°C'de 64600 mg/L (LABS: 54200 mg/L; SLES: 10400 mg/L) bulunmuştur. Üç farklı sıcaklıkta yapılan deneylerde LABS+SLES'in besleme konsantrasyonlarında meydana gelen artışa bağlı olarak, elde edilen süzüntülerde de LABS+SLES konsantrasyonu deney süresince artmıştır. Fakat 40°C'de LABS+SLES'in süzüntü konsantrasyonu diğer sıcaklık değerlerine göre çok daha fazla artış göstermiştir. Şekil 4.53'de görüldüğü gibi LABS+SLES'in besleme konsantrasyonu 25°C'de 180. dakikada 23000 mg/L iken, 40°C'de 120. dakikada 23200 mg/L'dir. Aynı şekilde LABS+SLES'in süzüntü konsantrasyonları 25°C'de 180. dakikada 60 mg/L iken, 40°C'de 120. dakikada 145 mg/L'dir. LABS+SLES'in 40°C'de yapılan deney süresince süzüntü konsantrasyonun diğer sıcaklık değerlerine göre fazla olmasının nedeni, besleme konsantrasyonunda meydana gelen artıştan daha çok sıcaklık ile ilgili bir durumdan kaynaklanmaktadır.



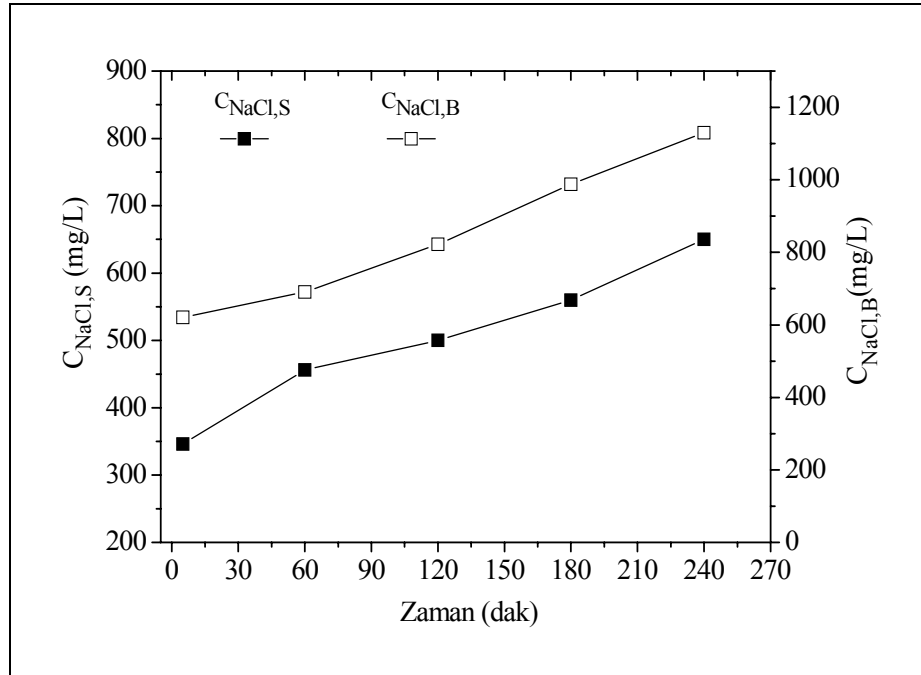
Şekil 4.54: Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.55: Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

TARTRAZİN'in deney sonunda 40°C'de besleme ve süzüntü konsantrasyonu diğer sıcaklık değerlerine göre oldukça yüksek bulunmuş, deney sonunda besleme

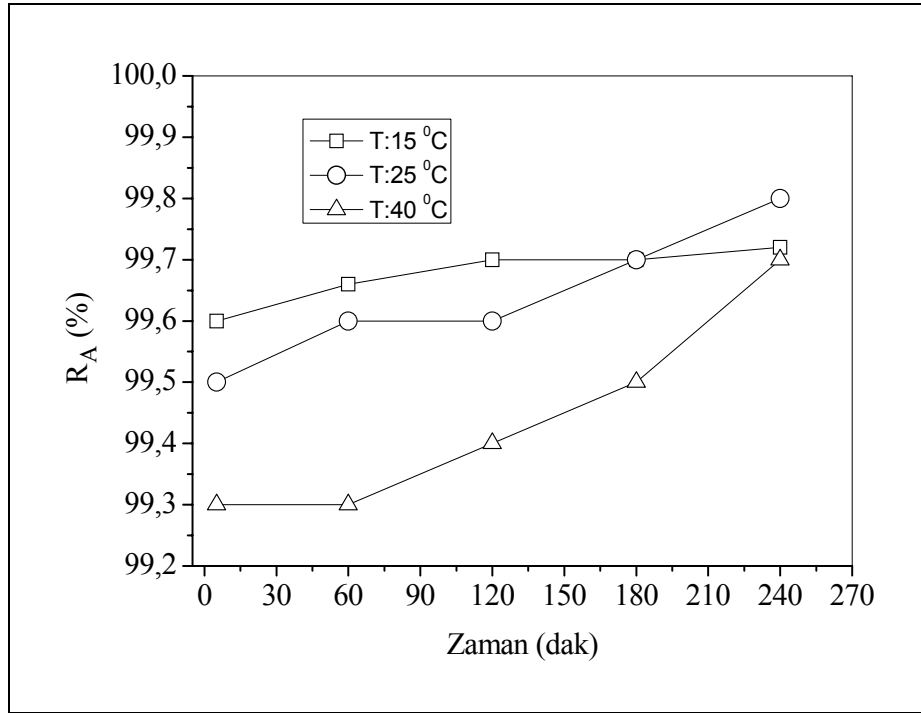
konsantrasyonu 124,8 mg/L'ye, süzüntü konsantrasyonu 9 mg/L'ye kadar çıkmıştır (Şekil 4.54). 15°C'de ise TARTRAZİN'in deney sonunda bulunan besleme ve süzüntü konsantrasyonu 25°C ve 40°C'de bulunan değerlerden daha düşüktür (37,7 mg/L-0,08 mg/L). Şekil 4.54'de görüldüğü gibi TARTRAZİN'in besleme konsantrasyonu 25°C'de 180. dakikada 44 mg/L, 40°C'de ise 120. dakikada 44,7 mg/L'dir. Süzüntü konsantrasyonu ise 25°C'de 180. dakikada 0,3 mg/L ve 40°C'de 120. dakikada 0,7 mg/L'dir. LABS+SLES'de olduğu gibi, TARTRAZİN'in 40°C'de süzüntü konsantrasyonunun deney süresince daha fazla artmasında, besleme konsantrasyonunda meydana gelen artıştan daha çok sıcaklık ile ilgili bir durumun neden olduğu açıktır. 15°C ve 25°C'de NaCl'nin besleme konsantrasyonu deney sonunda birbirine yakın değerlerdeyken (sırasıyla 724 ve 768 mg/L), 40°C'de oldukça düşük bulunmuştur (469 mg/L). 4 saat süren deney sonunda NaCl'nin süzüntü konsantrasyonu 15°C, 25°C ve 40°C'de sırasıyla 642, 675 ve 840 mg/L'dir (Şekil 4.55). 40°C'de NaCl giderim verimi sağlanamamıştır. Bu duruma sıcaklığın ya da atıksuda bulunan diğer maddelerin etkisinin olup olmadığını anlamak için, 40°C'de ve 12 barda CIP 10 atıksuyunda bulunan 617 mg/L NaCl çözeltisi ile tekli deney yapılarak elde edilen süzüntü ve besleme konsantrasyonunda meydana gelen zamana bağlı değişim ve aşağıda Şekil 4.56'da verilmektedir.



Şekil 4.56: FM NP010 membranında 40°C'de 617 mg/L NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

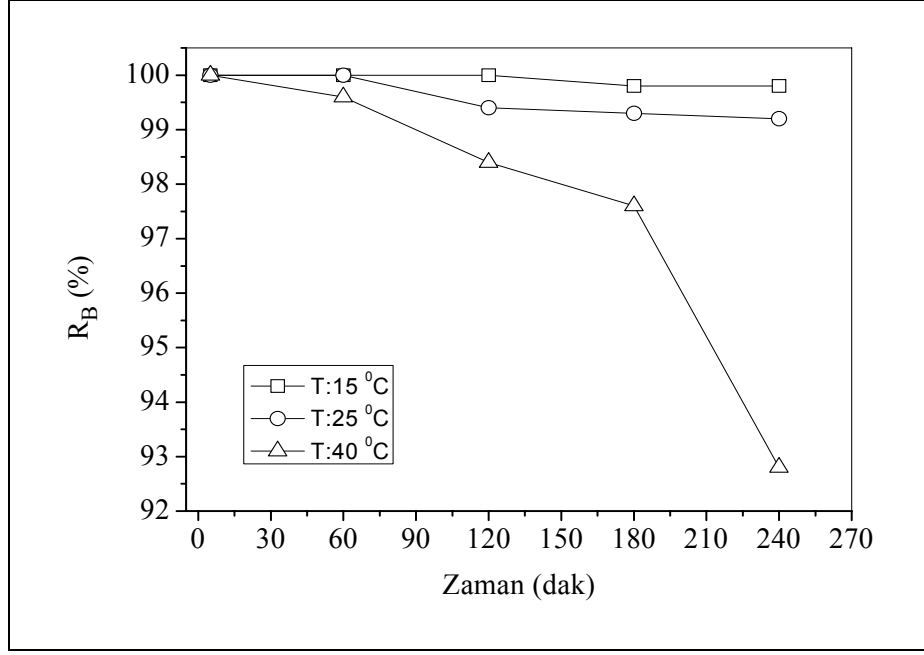
Şekil 4.56'da görüldüğü gibi NaCl'nin süzüntü konsantrasyonu, 40°C'de CIP 10 çözeltisi ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçların aksine artan besleme konsantrasyonuna bağlı olarak artış göstermiştir. CIP 10 atıksuyunda bulunan diğer maddelerin yüksek sıcaklık değerlerinde NaCl giderimine negatif olarak etki yaptığı açıktır.

Membranda zamana bağlı yüzey aktif madde, boyarmadde ve NaCl giderim verimi değerleri Şekil 4.57-4.58'de gösterilmektedir.



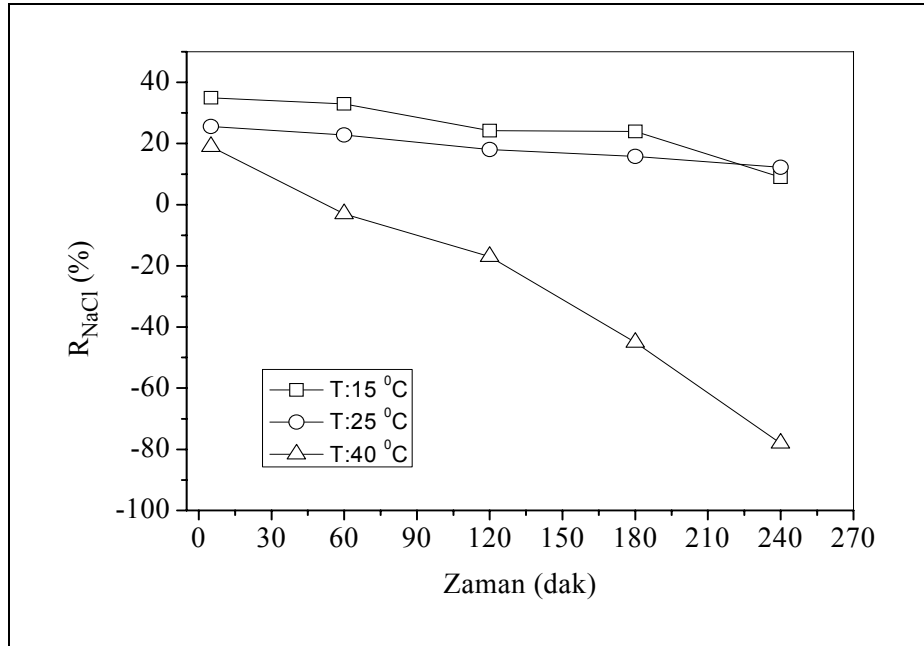
Şekil 4.57: Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı giderim verimi değişimi

LABS+SLES'in 15°C, 25°C ve 40°C'de giderim verimleri, besleme konsantrasyonlarında meydana gelen artış ve bu artışa bağlı olarak süzüntü konsantrasyonlarında fazla bir değişimin olmamasına bağlı olarak zamanla artış göstermiştir.



Şekil 4.58: Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı giderim verimi değişimi

15°C'de TARTRAZİN'in % 100'e yakın giderimi sağlanmıştır. 40°C'de ise besleme ve süzüntü konsantrasyonunda meydana gelen artışa bağlı olarak TARTRAZİN'in giderim verimi % 100'den % 92,8'e kadar düşmüştür (Şekil 4.58).



Şekil 4.59: Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı giderim verimi değişimi

Şekil 4.59’da görüldüğü gibi 40°C’de NaCl’in giderim verimi 60. dakikadan sonra eksi (-) değerlere düşmüş, deney sonunda % -78 oranında giderim verimi görülmüştür. Bu duruma, NaCl’in süzüntü konsantrasyonunun deney süresince besleme konsantrasyonundan daha fazla olması neden olmuştur. 15°C ve 25°C’de ise deney sonunda elde edilen NaCl giderim verimi yakın değerlerdedir (% 9-12,2).

CIP 10 atıksuyu ile farklı sıcaklık değerlerinde yapılan deneylerde, NPE’nin deney süresince süzüntü konsantrasyonu 15°C ve 25°C’de 30 mg/L, 40°C’de 45 mg/L olarak sabit kalmıştır. NPE’nin deney sonunda besleme konsantrasyonu 15°C, 25°C ve 40°C’de sırasıyla 3200 mg/L, 5400 mg/L ve 10700 mg/L’ye çıkmıştır. CIP 10 çözeltisinde NPE’nin giderim verimi 15°C, 25°C ve 40°C’de deney sonunda yaklaşık % 99-99,5 olarak bulunmuştur.

Aşağıda Tablo 4.22’de FM NP010 membranı kullanılarak CIP 10 atıksuyu ile üç farklı sıcaklık değerinde yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin içeriği hakkında bilgi verilmektedir.

Tablo 4.22: Farklı sıcaklık değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi

CIP 10 Atıksuyu	Parametre	Giriş	Kompozit süzüntü		
			T:15°C	T:25°C	T:40°C
LABS +SLES	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	12000	50	60	141
NPE	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	2000	30	30	45
TARTRAZİN	RES ₄₃₆ (m ⁻¹)	66,8	0,008	0,5	7,2
	Boyarmadde(mg/L)	23	0,03	0,2	2,5
NaCl	Cl ⁻ (mg/L)	374	306	341	426
	NaCl (mg/L)	617	503	562	703
-	KOİ (mg/L)	29600	170	185	400

Sonuçları genel olarak değerlendirecek olursak, CIP 10 atıksuyu için FM NP010 membranında en yüksek akı kaybı 40°C’de meydana gelmiştir (% 40,5). Bu % 40,5’lik akı kaybının büyük bir kısmı ise kirlenmeden kaynaklanmaktadır (Tablo 4.20). 15°C ve 25°C’de ise membranda meydana gelen akı kayıpları yakın değerlerdedir (% 17,6-11).

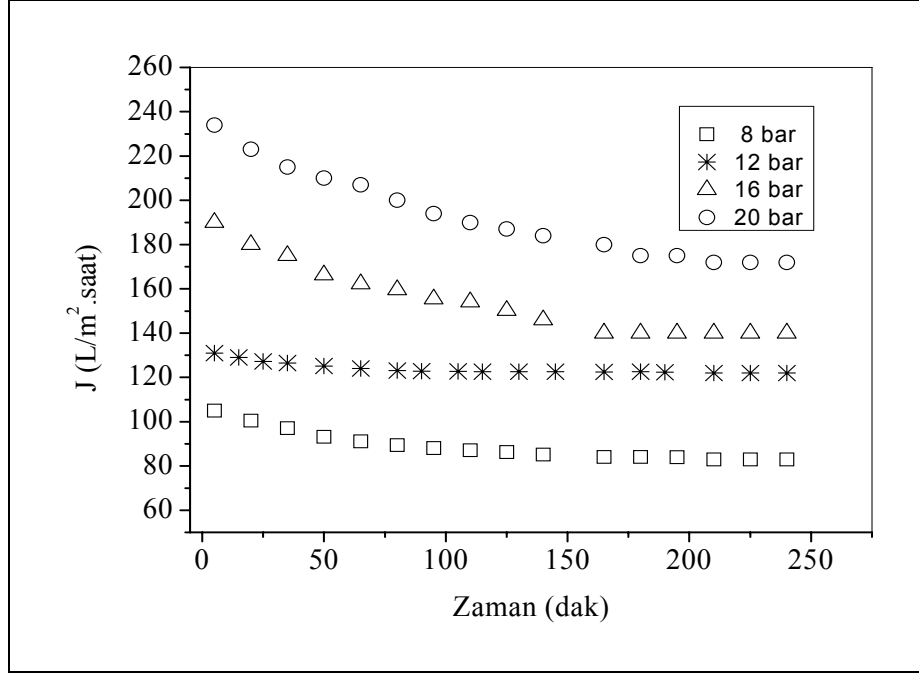
FM NP010 membranının temas açısı 40°C'de oldukça yüksek bulunmuştur (Tablo 4.21). CIP 10 atıksuyu için VRF değerinin en yüksek bulunduğu sıcaklık değeri de 40°C'dir (Tablo 4.19). 40°C'de, CIP 10 atıksuyunda bulunan LABS, SLES, NPE ve TARTRAZİN, deney sonunda besleme tankında ölçülen konsantrasyonlarına göre VRF ile orantılı olarak yaklaşık 5,4 kat konsantre olmuştur. Buna karşılık deney süresince NaCl'nin süzüntü konsantrasyonunun besleme konsantrasyonundan fazla bulunmasından dolayı 40°C'de NaCl'nin giderimi sağlanamamıştır. FM NP010 membranında 40°C'de CIP 10 atıksuyu için elde edilen kompozit süzüntülerde LABS+SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl'nin konsantrasyonu oldukça yüksektir. 15°C ve 25°C'de ise hemen hemen aynı kalitede kompozit süzüntüler elde edilmiştir (Tablo 4.22).

Çalışmada, CIP10 atıksuyunda bulunan maddeleri konsantre etmek kadar iyi kalitede kompozit süzüntü elde etmek de amaçlanmıştır. Bu açıdan 40°C'de elde edilen kompozit süzüntünün yüksek miktarda anyonik yüzey aktif madde, nonyonik yüzey aktif madde, boyarmadde ve tuz içermesi ve membranda kirlenmeden kaynaklanan akı kaybının oldukça yüksek olması, bu sıcaklık değeri ile çalışmanın uygun olmadığını göstermektedir. 15°C ve 25°C'de ise elde edilen kompozit süzüntü kalitesi ve CIP 10 atıksuyunda bulunan maddelerin 25°C'de yaklaşık 3 kat, 15°C'de ise yaklaşık 1,6 kat konsantre olmaları dikkate alındığında, bu atıksu için uygun sıcaklık değeri olarak 25°C belirlenmiştir.

4.4.3. Farklı Basınç Değerlerinde CIP 10 Atıksuyu İle Yapılan Deneyler

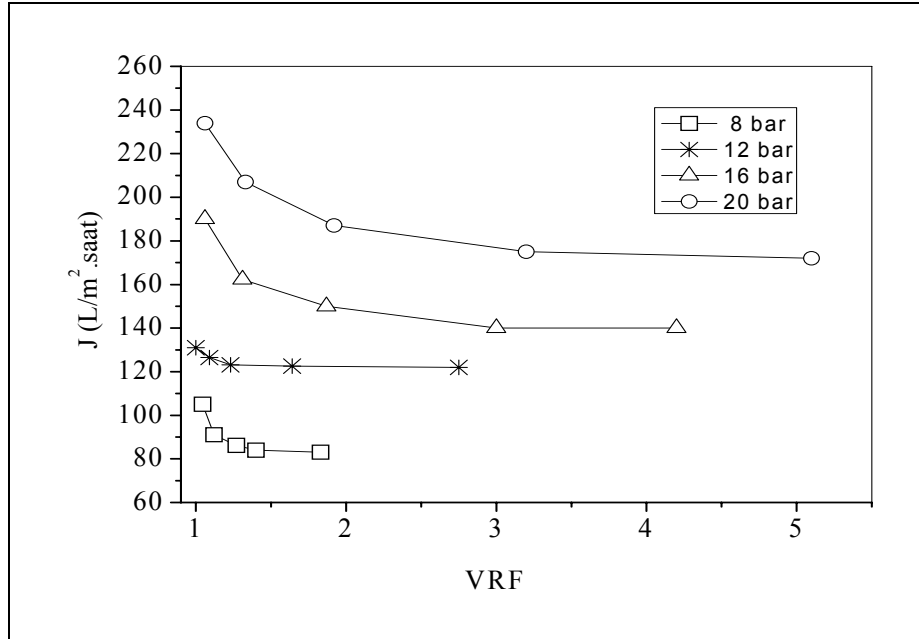
Bu bölümde CIP 10 atıksuyu dört farklı basınç değerinde (8, 12, 16 ve 20 bar) FM NP010 membranından geçirilmiştir. CIP 10 atıksuyunda bulunan maddelerin konsantre edilmesi ve iyi kalitede bir kompozit numune elde edilmesi sırasında membranda ortaya çıkan akı kayıplarının nedenlerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Deneylerde sıcaklık 25°C, pH 5, debi 3 L/dak, çapraz akış hızı 0,16 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 7 litre olarak sabit alınmıştır. CIP 10 atıksuyunun 8, 12, 16 ve 20 barda FM NP010 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri ile Hacim Azalma Faktörü (VRF) değerleri ve akı arasındaki ilişki Şekil 4.60-4.61'de verilmiştir.



Şekil 4.60: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından CIP 10 atıksuyu geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi

Farklı basınç değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilen FM NP010 membranında 8, 12, 16 ve 20 barda çalışılarak deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) sırasıyla 83, 122, 140 ve 172 L/m².saat olarak bulunmuştur.



Şekil 4.61: Farklı basınç değerlerinde CIP 10 atıksuyu için FM NP010 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki

Membranların deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Tablo 4.23’de verilmektedir.

Tablo 4.23: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için Hacim Azalma Faktörleri (VRF)

Basınç (Bar)	Başlangıç besleme hacmi (mL) (V_f)	Deney sonunda besleme hacmi (mL) (V_r)	VRF (V_f/V_r)
8	7000	3800	1,83
12	7000	2550	2,75
16	7000	1650	4,2
20	7000	1400	5

Şekil 4.61’de görüldüğü gibi 8, 12, 16 ve 20 barda akı değerleri VRF’nin artmasına rağmen belli bir noktadan sonra sabit hale gelmiştir.

Dört farklı basınçta CIP 10 atıksuyu geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. FM NP010 membranının 8, 12, 16 ve 20 barda J_f akı değerleri sırasıyla 87, 128, 158 ve 195 L/m².saat’dir. J_{0t} , J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri ve geçirimsizlik katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 4.24).

Tablo 4.24: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri

Basınç (Bar)	Akı Kaybı (%)			L_p (L/m ² .saat.bar) $L_{p0}:11,5$	
	Toplam ($J_{0t}-J/J_{0t}$)	Konsantrasyon Polarizasyonu (J_f-J/J_{0t})	Kirlenme ($J_{0t}-J_f/J_{0t}$)	Deney sonrası	Deney+saf su sonrası
8 (J_{0t} : 93 L/m ² .saat)	10,7	4,3	6,4	10,4	10,87
12 (J_{0t} : 137 L/m ² .saat)	11	4,3	6,5	10,1	10,66
16 (J_{0t} : 185 L/m ² .saat)	24,3	9,7	14,6	8,75	9,87
20 (J_{0t} : 234 L/m ² .saat)	26,5	10,2	16,6	8,6	9,75

16 ve 20 barda CIP 10 atıksuyunun FM NP010 membranından geçirilmesi sonucunda membranda % 24,3-26,5'lık akı kaybı meydana gelmiştir. 8 ve 12 barda yapılan deneylerde de membranda meydana gelen toplam akı kaybı yakın değerlerde bulunmuştur (% 10,7-11).

8 ve 12 barda yapılan deneylerde konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, toplam akı kaybına hemen hemen aynı oranlarda etki etmiştir. 16 ve 20 barda ise membranda meydana gelen kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, konsantrasyon polarizasyonuna oranla toplam akı kaybının daha büyük kısmını oluşturmaktadır.

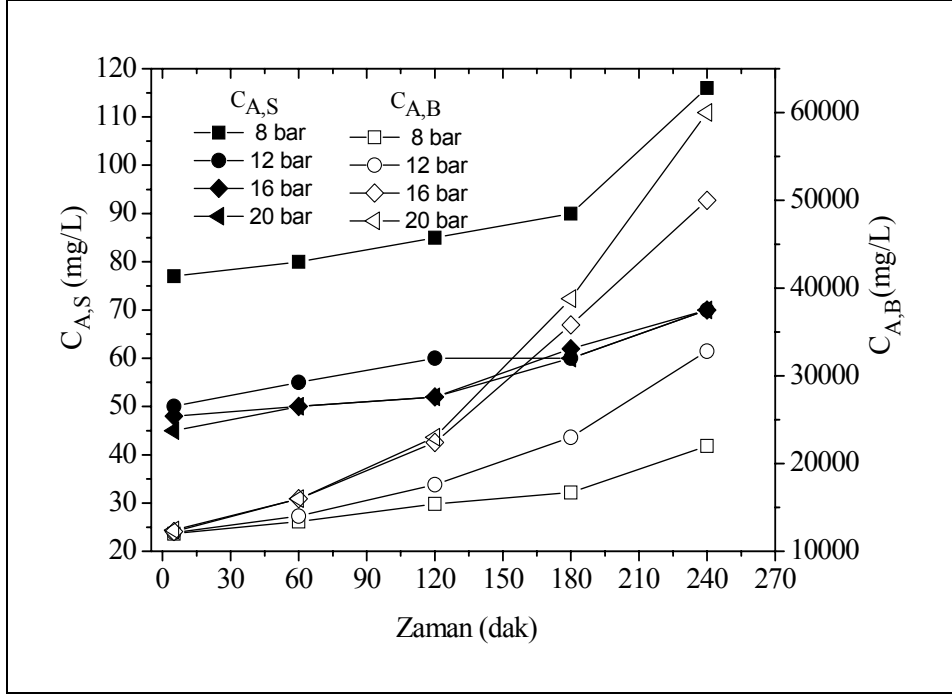
CIP 10 atıksuyunun farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından geçirilmesi sonucunda membranda ölçülen temas açısı değerleri aşağıda verilmektedir (Tablo 4.25).

Tablo 4.25: Farklı basınç değerlerinde CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranının temas açıları

Atıksu	Temas Açısı (θ°)			
	8 bar	12 bar	16 bar	20 bar
CIP 10	47	47	51	51

Tablo 4.25'de görüldüğü gibi, CIP 10 atıksuyu ile yapılan deneyler sonrası FM NP010 membranında temas açısı değeri en yüksek 16 ve 20 barda bulunmuştur. 8 ve 12 barda ise membranın temas açıları daha düşüktür ve aynı değerdedir (47°).

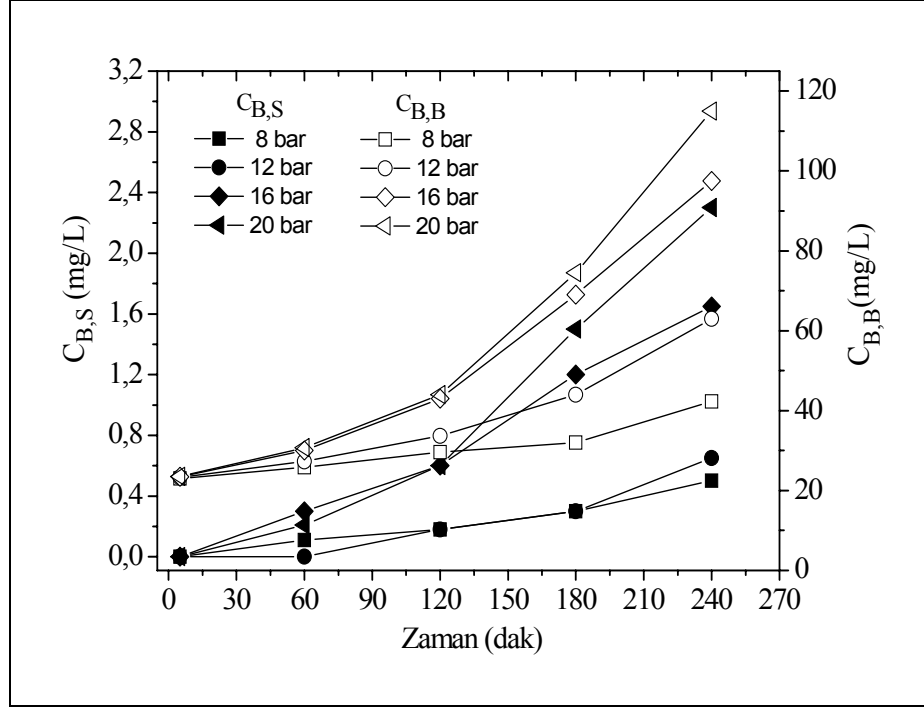
FM NP010 membranından farklı basınç değerlerinde CIP 10 atıksuyunun geçirilmesinde, deney süresince belli zaman aralıklarında süzüntüden ve besleme tankından alınan numunelerde yüzey aktif madde, boyarmadde ve klorür ölçümleri yapılmıştır. LABS, SLES, TARTRAZİN ve NaCl'nin süzüntü ve besleme konsantrasyonunda meydana gelen zamana bağlı değişim aşağıda Şekil 4.62-4.64'de verilmektedir.



Şekil 4.62: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

CIP 10 atıksuyunda bulunan anyonik yüzey aktif maddeler LABS+SLES'in besleme konsantrasyonu 4 saat süren deney sonunda 20 barda 60000 mg/L (LABS: 50000 mg/L; SLES:10000 mg/L), 16 barda 50500 mg/L (LABS: 41900 mg/L; SLES: 8600 mg/L) ve 12 barda 32800 mg/L (LABS: 27500 mg/L; SLES: 5300 mg/L) olarak bulunmuştur. En düşük basınç değeri 8 barda ise LABS+SLES'in besleme konsantrasyonu deney sonunda 22000 mg/L (LABS:18400 mg/L; SLES: 3600 mg/L)'ye çıkmıştır (Şekil 4.62).

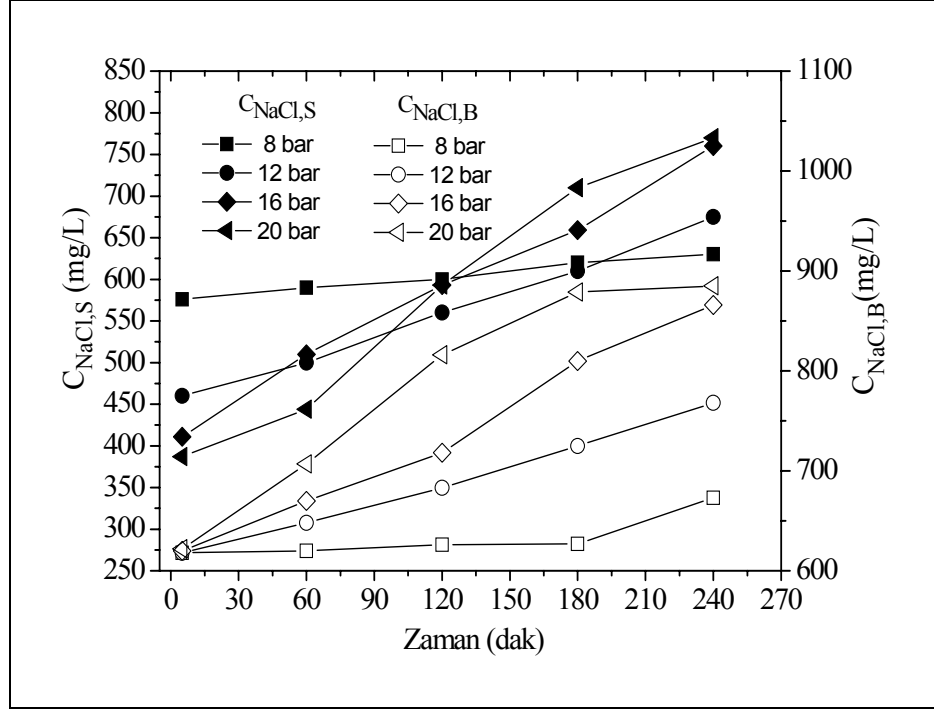
8 barda yapılan deney süresince LABS+SLES'in besleme konsantrasyonlarında meydana gelen artış çok fazla olmamıştır. 8 barda deneyin başlangıcından itibaren süzüntüdeki LABS+SLES konsantrasyonu diğer basınç değerlerinde elde edilen LABS+SLES süzüntü konsantrasyonlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Diğer basınç değerlerinde ise LABS+SLES'in süzüntü konsantrasyonu Şekil 4.62'de görüldüğü gibi hemen hemen aynı değerlerde bulunmuştur. 20 barda deney süresince LABS+SLES'in besleme konsantrasyonu diğer basınç değerlerine göre daha fazla artmasına rağmen süzüntü konsantrasyonunun çok fazla değişmediği görülmüştür.



Şekil 4.63: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

20 barda, TARTRAZİN'in deney sonunda besleme konsantrasyonu 115 mg/L'ye ve süzüntü konsantrasyonu 2,5 mg/L'ye kadar çıkmıştır (Şekil 4.63). 8 barda ise TARTRAZİN'in deney sonunda bulunan besleme ve süzüntü konsantrasyonu, diğer basınç değerlerinde bulunan besleme ve süzüntü konsantrasyonlarından daha düşüktür (42,3 mg/L-0,5 mg/L).

Şekil 4.63'de görüldüğü gibi 20 barda yapılan deneyde 60. dakikada TARTRAZİN'in besleme konsantrasyonu yaklaşık 30 mg/L ve süzüntü konsantrasyonu 0,2 mg/L'dir. 8 barda ise 120. dakikada TARTRAZİN'in besleme konsantrasyonu 29,6 mg/L ve süzüntü konsantrasyonu 0,2 mg/L'dir. Bu sonuçlara göre süzüntü konsantrasyonuna basıncın etkisi çok fazla bulunmamaktadır.

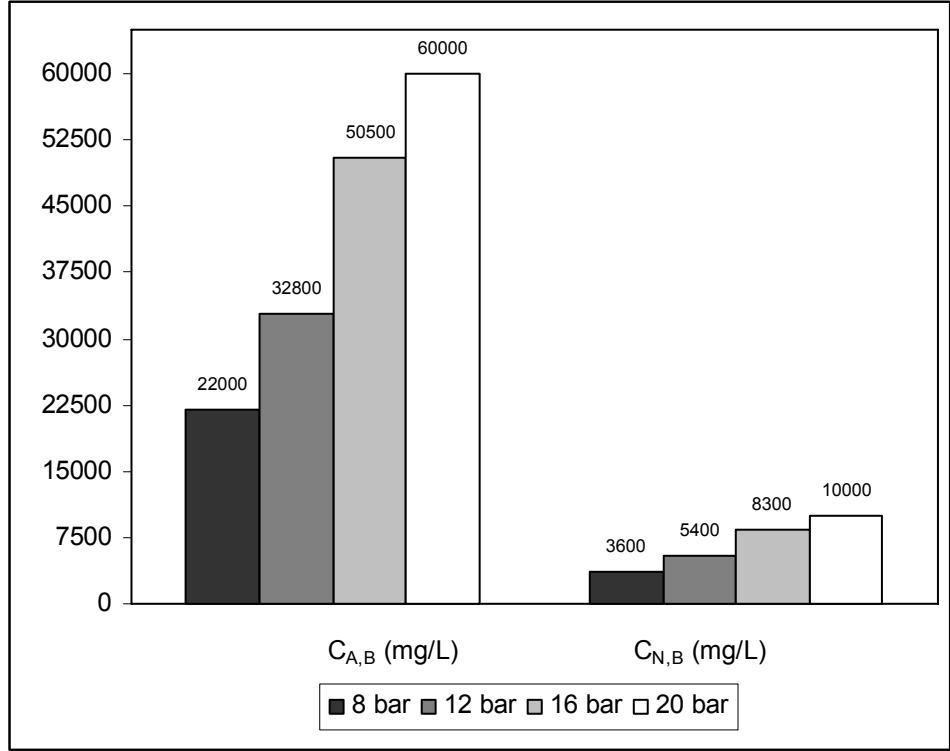


Şekil 4.64: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

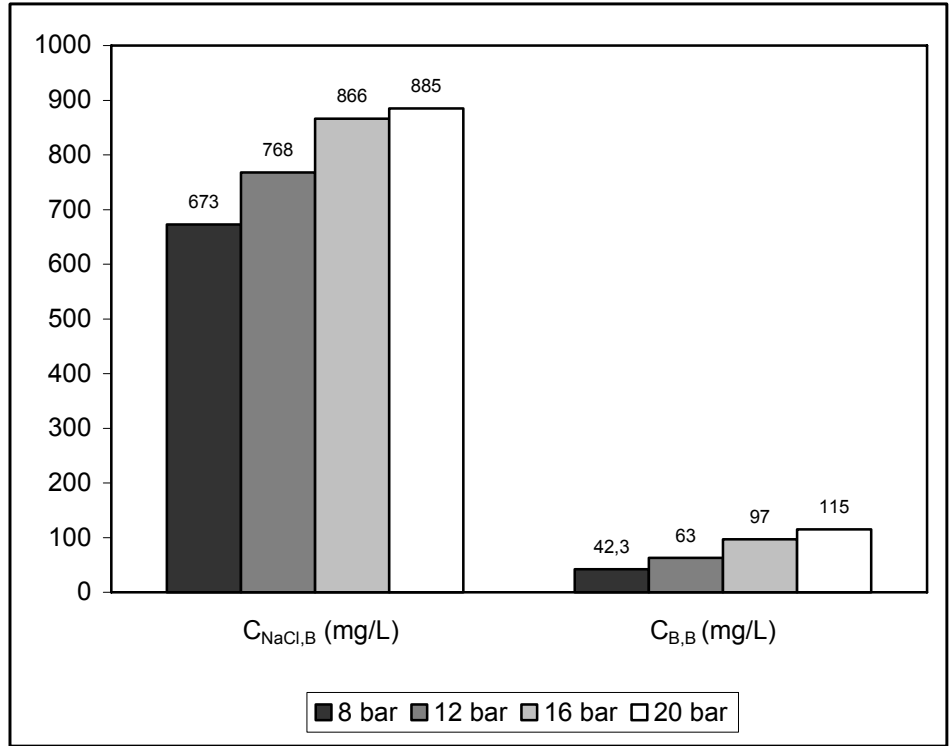
16 ve 20 barda yapılan deneylerin sonunda NaCl'nin besleme konsantrasyonu birbirine yakın değerlerde (sırasıyla 866 ve 885 mg/L) bulunmuştur. 8 barda ise NaCl'nin besleme konsantrasyonu deney sonunda oldukça düşük kalmıştır (673 mg/L). 4 saat süren deney sonunda NaCl'nin süzüntü konsantrasyonu 8, 12, 16 ve 20 barda sırasıyla 630, 675, 760 ve 770 mg/L olarak bulunmuştur.

CIP 10 atıksuyu ile farklı basınç değerlerinde yapılan deneylerde, NPE'nin deney süresince süzüntü konsantrasyonu 8 barda 76 mg/L, 12 ile 16 barda 30 mg/L ve 20 barda 22 mg/L olarak sabit kalmıştır. NPE'nin besleme konsantrasyonu 8, 12, 16 ve 20 barda sırasıyla 3600 mg/L, 5400 mg/L, 8300 mg/L ve 10000 mg/L'ye çıkmıştır.

Aşağıda Şekil 4.65-4.66'da CIP 10 atıksuyunda bulunan LABS+SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl'nin 8, 12, 16 ve 20 barda 4 saat süren deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonları verilmektedir.



Şekil 4.65: FM NP010 membranında 8, 12, 16 ve 20 barda CIP 10 atıksuyunda LABS+SLES ve NPE'nin deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri



Şekil 4.66: FM NP010 membranında 8, 12, 16 ve 20 barda CIP 10 atıksuyunda NaCl ve TARTRAZİN'in deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri

Aşağıda Tablo 4.26’da FM NP010 membranı ve CIP 10 atıksuyu ile dört farklı basınç değerinde yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin içeriği hakkında bilgi verilmektedir. CIP 10 atıksuyunda bulunan tüm maddelerin başlangıç besleme konsantrasyonları ve kompozit numunedeki miktarları göz önüne alınarak giderim verimleri hesaplanmış ve Tablo 4.27’de gösterilmiştir.

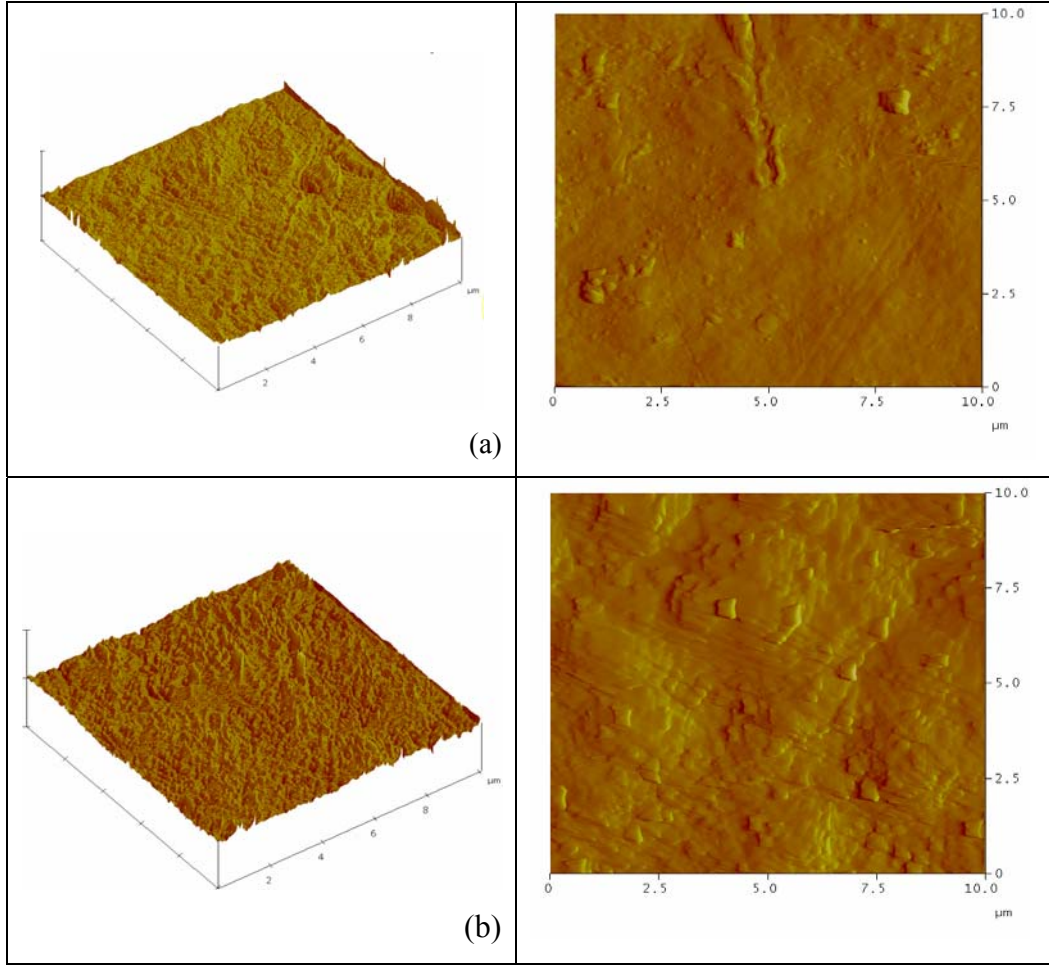
Tablo 4.26: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 10 atıksuyu için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi

CIP 10 Atıksuyu	Parametre	Giriş	Kompozit süzüntü			
			8 bar	12 bar	16 bar	20 bar
LABS +SLES	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	12000	89	60	56,5	55,2
NPE	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	2000	76	30	30	22
TARTRAZİN	RES ₄₃₆ (m ⁻¹)	66,8	0,51	0,5	1,95	2,5
	Boyarmadde (mg/L)	23	0,22	0,2	0,7	0,9
NaCl	Cl ⁻ (mg/L)	374	365	341	355	352
	NaCl (mg/L)	617	602	562	586	581
-	KOİ (mg/L)	29600	345	185	175	152

Tablo 4.27: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından geçirilen CIP 10 Atıksuyu için LABS+SLES, NPE, TARTRAZİN, NaCl ve KOİ’nin giderim verimleri

Basınç (Bar)	R (%)				
	LABS+SLES	NPE	TARTRAZİN	NaCl	KOİ
8	99,2	96,2	99	2,2	98,8
12	99,5	98,5	99,1	9	99,3
16	99,5	98,5	96,9	5	99,4
20	99,5	98,9	96	5,9	99,5

12 ve 20 barda CIP 10 atıksuyunun geçirildiği FM NP010 membranında AFM ölçümleri yapılmıştır. Membranın AFM görüntüleri Şekil 4.67’de ve AFM ölçümlerinden elde edilen R_a, R_{rms} ve R_z değerleri Tablo 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.67: 12 ve 20 barda CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 20 bar

Tablo 4.28: 12 ve 20 barda CIP 10 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranının AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri

Basınç (Bar)	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	R_z (nm)
12	8.948	11.879	59.344
20	13.530	17.028	64.573

Tablo 4.26’da görüldüğü gibi CIP 10 atıksuyu için FM NP010 membranında TARTRAZİN ve NaCl hariç en iyi kalitede süzüntü 20 barda yapılan deney sonunda elde edilmiştir. 20 barda TARTRAZİN ve NaCl’nin daha fazla konsantrasyonuna bağlı olarak süzüntü konsantrasyonları da sürekli olarak artmıştır (Şekil 4.63-4.64). 20 barda deney sonunda ölçülen LABS+SLES ve NPE’nin besleme konsantrasyonu diğer basınç değerlerinde elde edilen besleme konsantrasyonlarına göre daha fazla olmasına rağmen, kompozit süzüntü konsantrasyonları diğer basınçlarda bulunan değerlerden daha düşüktür (Tablo 4.26).

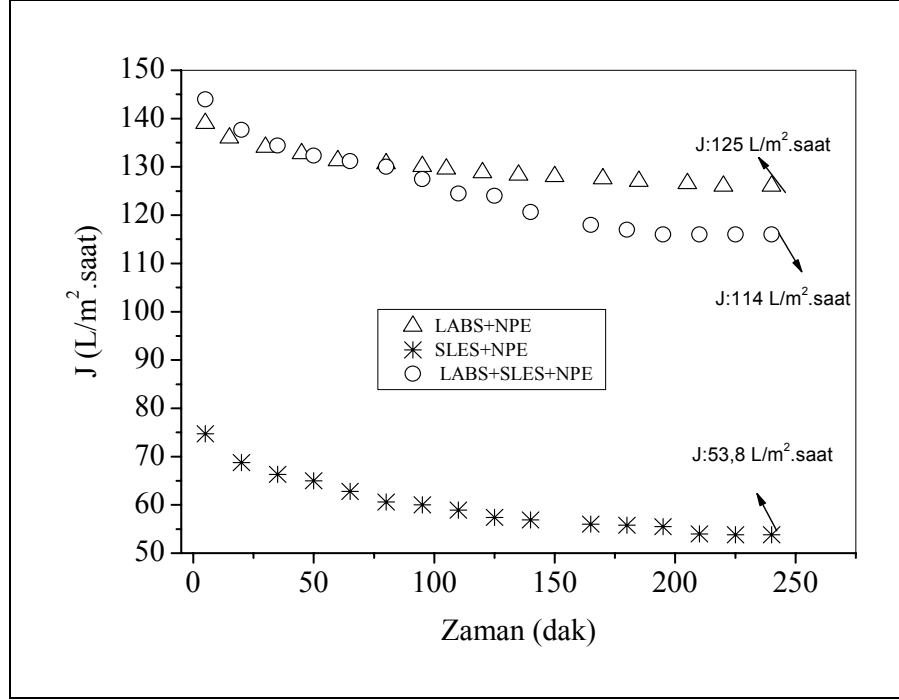
Membranda en yüksek akı kaybı 20 barda görülmüştür (% 26,5). 20 barda membranda kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı diğer basınç değerlerinde göre, toplam akı kaybının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. 20 barda AFM ölçümlerinden elde edilen R_{rms} değeri de, 12 barda ölçülen R_{rms} değerinden büyüktür. Temas açısı ölçümlerinden ise 20 barda membranın yüzeyinde meydana gelen kirlenmenin 12 bara göre çok az arttığı görülmektedir (Tablo 4. 25). 20 barda CIP 10 atıksuyunda bulunan LABS, SLES, NPE ve TARTRAZİN, VRF ile orantılı olarak yaklaşık 5 kat konsantre olmuştur (Şekil 4.65). 20 barda yapılan deney sonrası membranda meydana gelen akı kaybının yüksek bulunmasında, CIP 10 atıksuyunda bulunan maddelerin daha fazla konsantre olması ve yüzeyde daha fazla kirlenmenin meydana gelmesi etkili olmuştur.

20 barda CIP 10 atıksuyunda bulunan maddelerin gerçek sıvı bulaşık deterjanına göre 10 kat seyreltiği de göz önüne alındığında, LABS, SLES, NPE ve TARTRAZİN'in 5 kat konsantre olduğu bir çözelti ve daha iyi kalitede kompozit süzüntü elde edilmiştir.

4.4.4. LABS, SLES ve NPE'nin Farklı Kombinasyonları İle Yapılan Deneyler

Membran seçimi ve CIP 10 çözeltisi ile yapılan pH seçimi çalışmalarında, NPE'nin tekli çözeltisi ve diğer maddeler ile birlikte bulunduğu çözeltiler ile yapılan deneyler arasında oldukça farklı sonuçlar bulunmuştu. NPE'nin tekli çözeltilerinde FM NP010 membranında meydana gelen akı kaybı oldukça yüksek bulunurken, giderim verimi de düşük değerlerde kalmıştı. Buna karşılık NPE, anyonik yüzey aktif maddeler LABS ve SLES ile birlikte bulunduğu, giderim verimi oldukça yüksek değerlere çıkmış ve membranda meydana gelen akı kaybında ciddi oranlarda azalma görülmüştü. Bu sonuçlardan NPE ile LABS ve SLES arasında bir etkileşim olduğu anlaşılmıştır. Bu etkileşimi açıklayabilmek için CIP 10 atıksuyunda bulunan değerler dikkate alınarak, LABS, SLES ve NPE ile farklı kombinasyonlarda deneyler yapılmıştır: LABS+NPE, SLES+NPE ve LABS+SLES+NPE.

Deneylerde basınç 12 bar, sıcaklık 25°C, pH 5, debi 3 L/dak, çapraz akış hızı 0,16 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 7 litre olarak sabit alınmıştır. LABS+NPE, SLES+NPE ve LABS+SLES+NPE çözeltilerinin FM NP010 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri Şekil 4.68'de verilmiştir.



Şekil 4.68: LABS+NPE, SLES+NPE ve LABS+SLES+NPE çözeltilerinin FM NP010 membranından geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi

Tablo 4.29’da saf su akısına göre membranda meydana gelen akı kaybı değerleri ve geçirimsilik katsayıları verilmiştir. Deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) Şekil 4.68’de ayrıca gösterilmiştir.

Tablo 4.29: FM NP010 membranında LABS+NPE, SLES+NPE ve LABS+SLES+NPE çözeltileri için akı kaybı ve geçirimsilik katsayısı değerleri

Çözelti	$J_{0t} : 137 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat}$ $L_{P0} : 11,5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat} \cdot \text{bar}$	
	Akı Kaybı (%) ($J_{0t} - J/J_{0t}$)	L_P
LABS +NPE	12	10
SLES+NPE	60,7	4,5
LABS+SLES+NPE	15	9,7

KMK’nın altında tekli NPE çözeltisi ile yapılan membran seçimi deneylerinde FM NP010 membranında % 65,7 oranında akı kaybı meydana gelmiş ve KMK’nın üstünde tekli NPE çözeltisi ile yapılan pH seçimi deneylerinde de FM NP010 membranında yine oldukça yüksek miktarda akı kaybı görülmüştü (% 80). Tablo 4.29’da görüldüğü gibi SLES+NPE ile yapılan deney sonrasında da membranda oldukça yüksek oranda akı kaybı görülmüştür (% 60,7). Buna karşılık NPE’nin LABS ve

LABS+SLES ile birlikte bulunduğu çözeltiler ile yapılan deneylerde ise akı kaybı düşük değerlerde kalmıştır (% 12-15).

LABS, SLES ve NPE arasında meydana gelebilecek olası etkileşimi açıklayabilmek için bu yüzey aktif maddelerin tekli ve farklı kombinasyonlarında hazırlanan çözeltilerinin iletkenlik değerleri ölçülmüştür ve sonuçlar Tablo 4.30'da verilmektedir.

Tablo 4.30: LABS, SLES ve NPE'nin tekli ve farklı kombinasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin iletkenlik değerleri

Çözelti	İletkenlik (µs/cm)
LABS (10000 mg/L)	4650
SLES (2000 mg/L)	431
NPE (2000 mg/L)	4,4
LABS+NPE (10000 mg/L+2000 mg/L)	5190
SLES+NPE (2000 mg/L+2000 mg/L)	450
LABS+SLES+NPE (10000 mg/L+2000 mg/L + 2000 mg/L)	5280

Nonyonik yüzey aktif madde NPE'nin tekli çözeltisinin iletkenlik değeri çok küçüktür. Anyonik yüzey aktif maddeler LABS ve SLES'in tekli çözeltilerinin iletkenlik değerlerine göre bunların NPE ile birlikte bulunduğu çözeltilerinin iletkenlik değerleri daha yüksek bulunmuştur. Özellikle bu artış LABS+NPE kombinasyonunda daha fazladır (Tablo 4.30).

Aşağıda Tablo 4.31'de FM NP010 membranı kullanılarak LABS+NPE, SLES+NPE ve LABS+SLES+NPE çözeltileri ile yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin içeriği hakkında bilgi verilmektedir.

Tablo 4.31: FM NP010 membranında LABS+NPE, SLES+NPE ve LABS+SLES+NPE çözeltileri için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi

Parametre	Kompozit Süzüntü		
	LABS+NPE	SLES+NPE	LABS+SLES +NPE
Yüzey aktif madde (LABS) (mg/L)	53	-	60
Yüzey aktif madde (SLES) (mg/L)	-	70	6
Yüzey aktif madde (NPE) (mg/L)	30	90	30

Tablo 4.31’de görüldüğü LABS+NPE ve LABS+SLES+NPE kombinasyonları ile yapılan deneylerde elde edilen kompozit numunede NPE miktarı aynı değerlerdedir. SLES+NPE kombinasyonunda ise NPE’nin süzüntü konsantrasyonu bu nonyonik yüzey aktif maddenin KMK değerinin üzerindedir. Tekli NPE ile yapılan deneylerde ise elde edilen kompozit numunelerde oldukça yüksek miktarda nonyonik yüzey aktif madde bulunmuştu (Tablo 4.5 ve Tablo 4.13). pH 5’de yapılan tekli LABS ile LABS+NPE deneylerinde kompozit numunedeki LABS konsantrasyonu hemen hemen aynı değerlerdedir. SLES+NPE kombinasyonunda da aynı durum SLES için söz konusudur (Tablo 4.13 ve Tablo 4.31).

NPE’nin her iki anyonik yüzey aktif madde ile etkileşimde olduğu yapılan farklı kombinasyon deneyleri ile de anlaşılmıştır. Fakat SLES+NPE ile yapılan deneyde membranda meydana gelen akı kaybı, LABS+NPE ile yapılan deneyde elde edilen akı kaybından oldukça yüksektir.

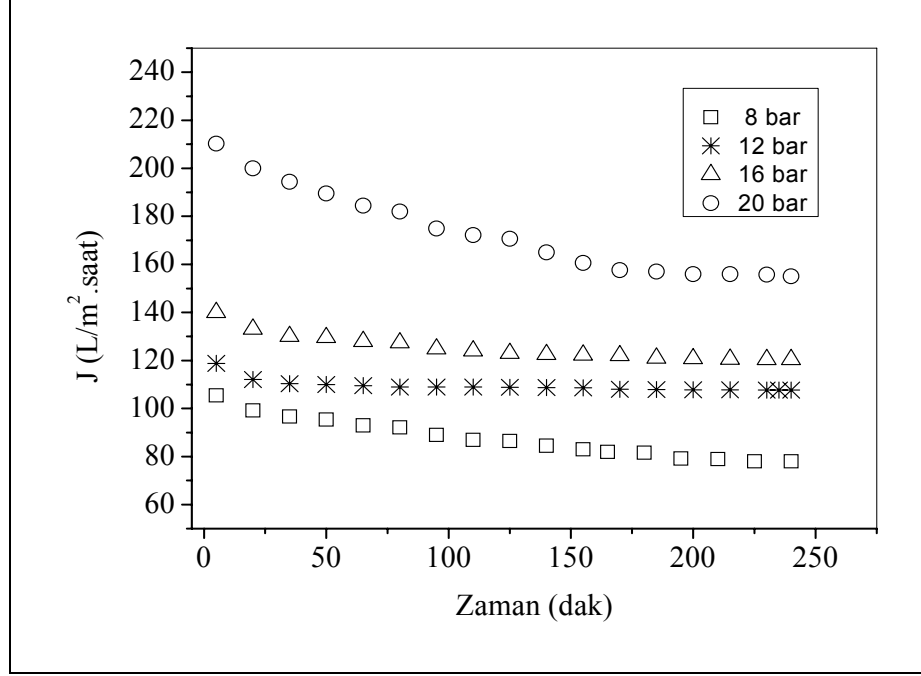
4.4.5. CIP 5 ve CIP 20 Atıksuları İle Yapılan Deneyler

Sıvı bulaşık deterjanında bulunan maddelerin CIP işleminden sonra 5 ve 20 kat seyrelbilmesi durumunda, CIP 5 ve CIP 20 adı verilen model atıksular ile deneyler yapılmıştır (Tablo 4.32). Deneylerde sıcaklık 25°C, pH 5, debi 3 L/dak, çapraz akış hızı 0,16 m/sn, deney süresi 4 saat ve besleme hacmi 7 litre olarak alınmıştır. CIP 5 ve CIP 20 atıksuları dört farklı basınç değerinde (8,12,16 ve 20 bar) FM NP010 membranından geçirilmiştir. CIP 5 ve CIP 20 atıksularının 8, 12, 16 ve 20 barda FM NP010 membranından geçirilmesi ile elde edilen akı grafikleri ile Hacim Azalma Faktörü (VRF) değerleri ve akı arasındaki ilişki Şekil 4.69-4.72’de verilmiştir.

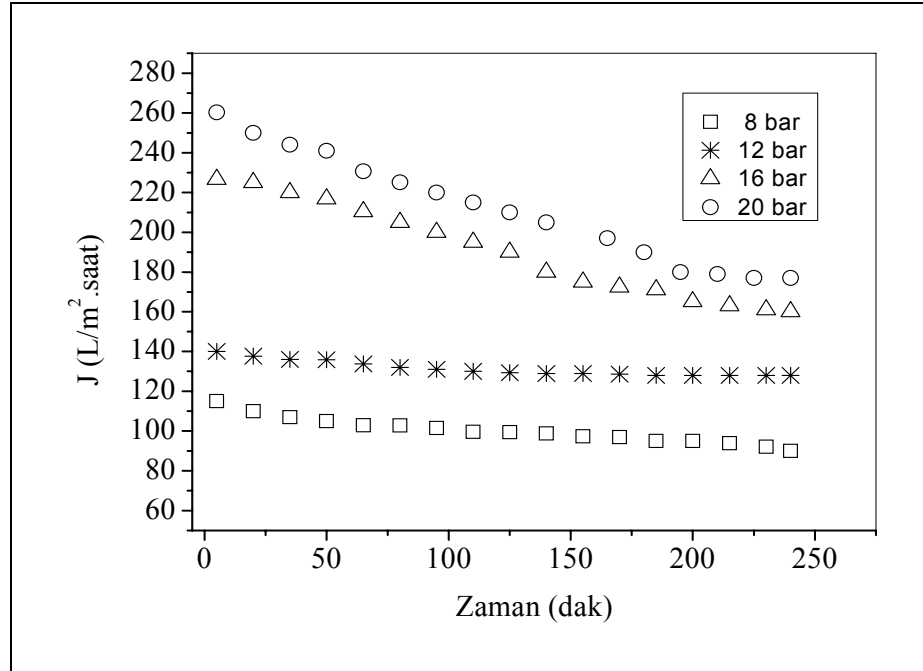
Tablo 4.32: CIP 5 ve CIP 20 model atıksularının içeriği

Madde	CIP 5 Atıksuyu	CIP 20 Atıksuyu
LABS (mg/L)	20000	5000
SLES (mg/L)	4000	1000
NPE (mg/L)	4000	1000
TARTRAZİN(mg/L)	46	11,5
NaCl (mg/L)	1234	308,5

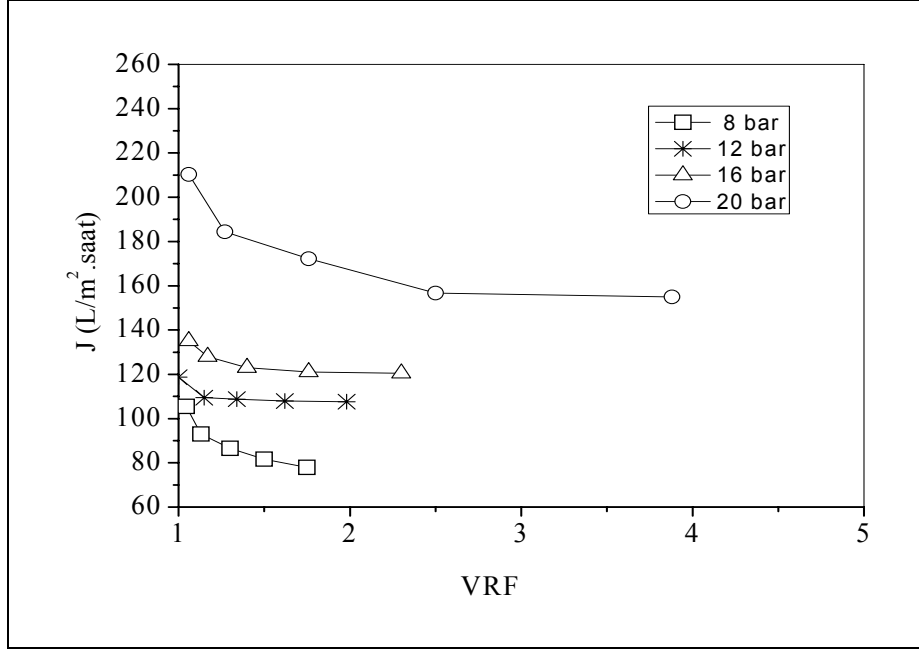
CIP 5 atıksuyunun KOİ değeri 60000 mg/L, CIP 20 atıksuyunun KOİ değeri ise 14900 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4.69: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından CIP 5 atıksuyu geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi

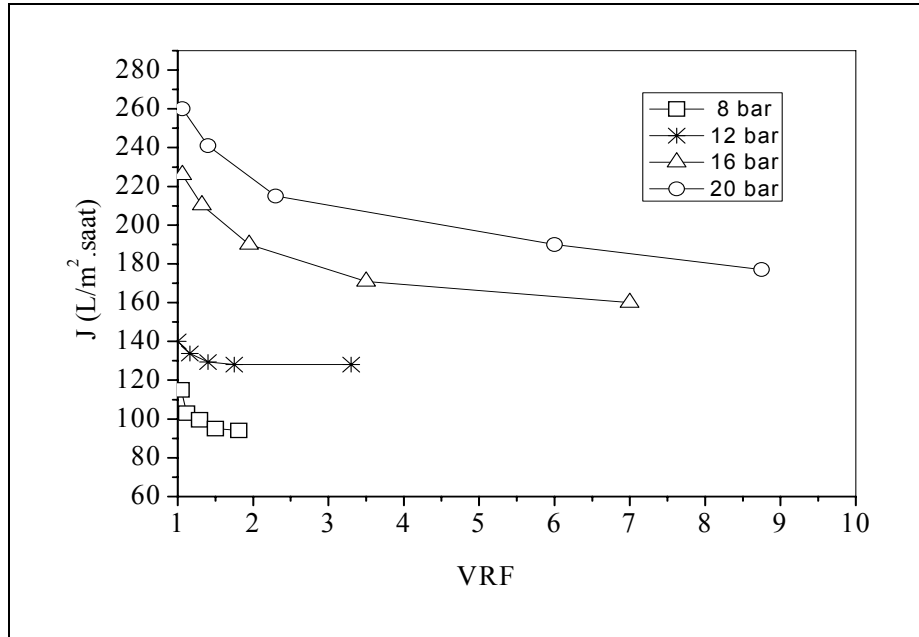


Şekil 4.70: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından CIP 20 atıksuyu geçirilmesi sonucunda zamana bağlı akı değişimi



Şekil 4.71: Farklı basınç değerlerinde CIP 5 atıksuyu için FM NP010 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki

Farklı basınç değerlerinde CIP 5 ve CIP 20 atıksuları geçirilen FM NP010 membranında 8, 12, 16 ve 20 barda deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) sırasıyla CIP 5 atıksuyu için 78, 107.5, 120.5 ve 150 L/m².saat, CIP 20 atıksuyu için 88, 128, 160 ve 177 L/m².saat olarak bulunmuştur.



Şekil 4.72: Farklı basınç değerlerinde CIP 20 atıksuyu için FM NP010 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki

Membranlarda deney sonunda hesaplanan VRF değerleri Tablo 4.33’de verilmektedir.

Tablo 4.33: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 ve CIP 20 atıksuları için Hacim Azalma Faktörleri (VRF)

Atıksu	Basınç (Bar)	Başlangıç besleme hacmi (mL) (V_f)	Deney sonunda besleme hacmi (mL) (V_r)	VRF (V_f/V_r)
CIP 5	8	7000	4000	1,75
	12	7000	3520	2,15
	16	7000	3070	2,3
	20	7000	1800	3,9
CIP 20	8	7000	3850	1,81
	12	7000	3050	3,3
	16	7000	1000	7
	20	7000	800	8,75

Şekil 4.71-4.72’de görüldüğü gibi CIP 5 ve CIP 20 atıksuları için 8,12,16 ve 20 barda akı değerleri VRF’nin artmasına rağmen belli bir noktadan sonra hemen hemen sabit hale gelmiştir. Dört farklı basınçta CIP 5 ve CIP 20 atıksuları geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değeri bulunmuştur. CIP 5 atıksuyu için FM NP010 membranının 8, 12, 16 ve 20 barda J_f akı değerleri sırasıyla 85, 120, 140 ve 175 L/m^2 .saat ve CIP 20 çözeltisi için 8, 12, 16 ve 20 barda J_f akı değerleri sırasıyla 90,5, 132, 169 ve 198 L/m^2 .saat bulunmuştur. J_{0t} , J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri ve geçirimsizlik katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 4.34).

Tablo 4.34: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 ve CIP 20 atıksuları için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri

Atıksu	Basınç (Bar)	Akı Kaybı (%)			L_p (L/m^2 .saat.bar) $L_{p0}:11,5$	
		Toplam ($J_{0t}-J/J_{0t}$)	Konsantrasyon Polarizasyonu (J_f-J/J_{0t})	Kirlenme ($J_{0t}-J_f/J_{0t}$)	Deney sonrası	Deney+saf su sonrası
CIP 5	8 ($J_{0t}: 93 L/m^2$.saat)	16	7,5	8,5	9,75	10,6
	12 ($J_{0t}: 137 L/m^2$.saat)	21,5	9	12,5	8,95	10
	16 ($J_{0t}: 185 L/m^2$.saat)	34,9	10,5	24,4	7,5	8,75
	20 ($J_{0t}: 234 L/m^2$.saat)	35,9	10,7	25,2	7,5	8,75
CIP 20	8 ($J_{0t}: 93 L/m^2$.saat)	5,3	2,7	2,6	11	11,3
	12 ($J_{0t}: 137 L/m^2$.saat)	6,5	2,9	3,6	10,7	11
	16 ($J_{0t}: 185 L/m^2$.saat)	13,5	4,8	8,7	10	10,56
	20 ($J_{0t}: 234 L/m^2$.saat)	24,3	9	15,3	8,85	9,9

Tablo 4.34’de görüldüğü gibi dört basınç değerinde de CIP 5 atıksuyu FM NP010 membranında, CIP 20 atıksuyundan daha yüksek akı kayıplarına neden olmuştur. Tablo 4.24’de bulunan değerlere baktığımızda CIP 10 atıksuyunun da CIP 20 atıksuyundan daha yüksek akı kayıplarına neden olduğunu görmekteyiz. Buradan CIP atıksuyunun içerdiği maddelerin konsantrasyonu arttıkça membranda meydana gelen akı kaybının arttığı sonucu çıkmaktadır.

CIP 5 ve CIP 20 atıksuları ile 8 ve 12 barda yapılan deneylerde membranda meydana gelen kirlenme ve konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı, toplam akı kaybına hemen hemen aynı oranlarda etki etmiştir. 16 ve 20 barda ise membranda kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları, toplam akı kaybının büyük bir kısmını oluşturmaktadır.

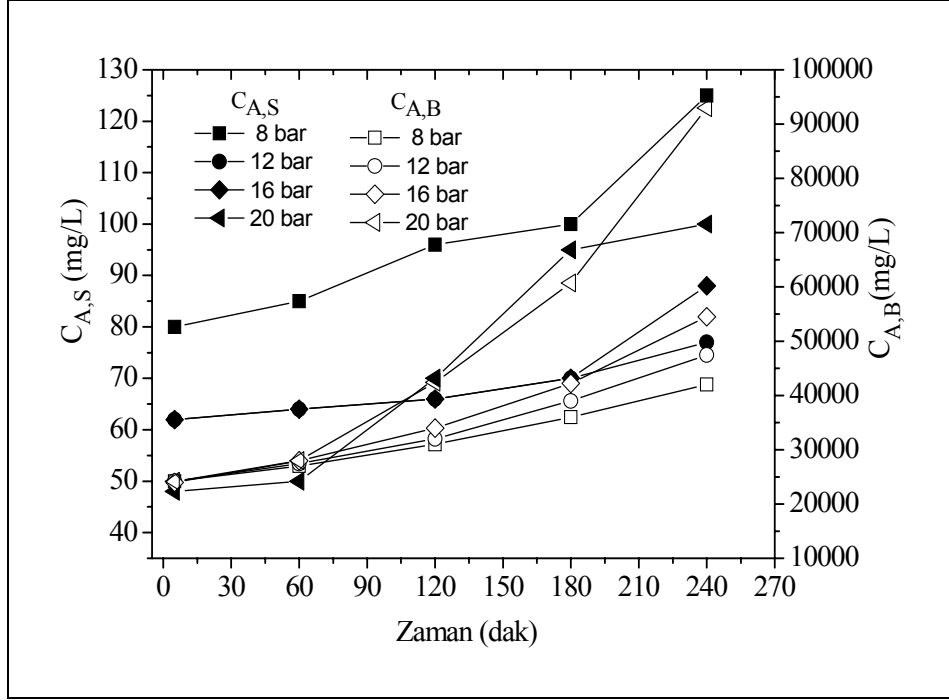
CIP 5 ve CIP 20 atıksularının farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından geçirilmesi sonucunda membranda ölçülen temas açısı değerleri aşağıda verilmektedir (Tablo 4.35).

Tablo 4.35: Farklı basınç değerlerinde CIP 5 ve CIP 20 atıksuları geçirilmiş FM NP010 membranının temas açıları

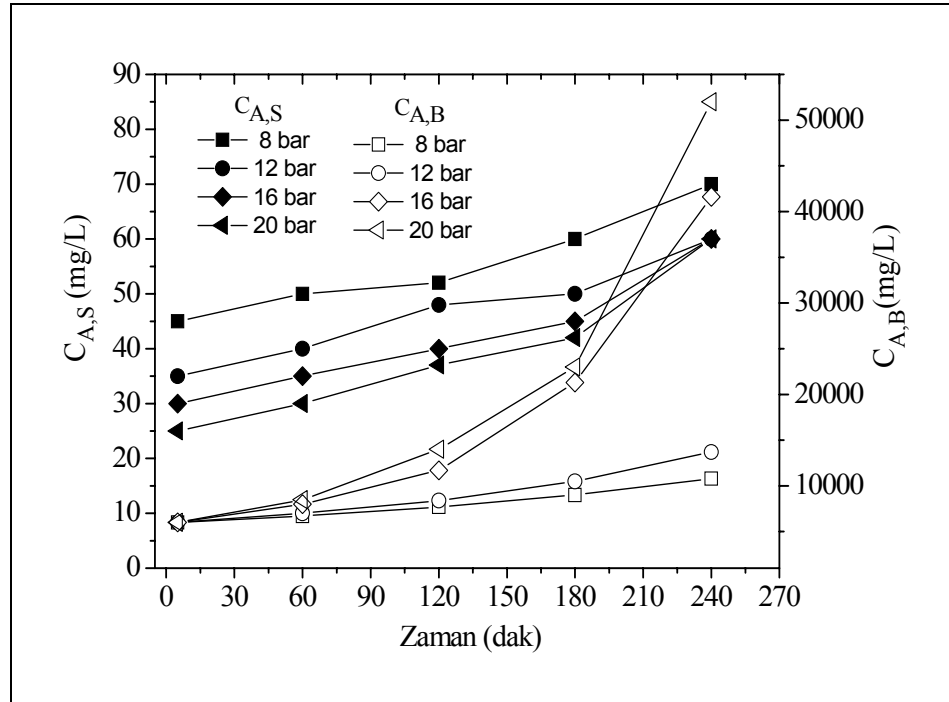
Atıksu	Temas Açısı (θ °)			
	8 bar	12 bar	16 bar	20 bar
CIP 5	52	53	57	57
CIP 20	46	46	49	49

8, 12, 16 ve 20 barda yapılan deneylerde CIP 5 atıksuyu FM NP010 membranında, CIP 20 atıksuyuna oranla daha yüksek değerlerde temas açısı oluşturmuştur.

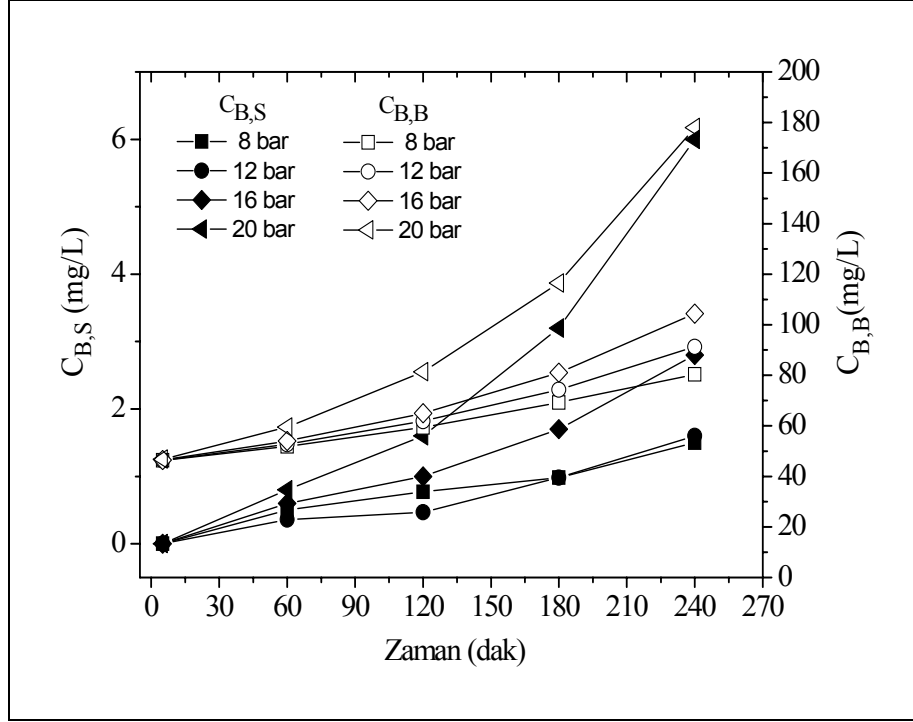
FM NP010 membranından farklı basınç değerlerinde CIP 5 ve CIP 20 atıksularının geçirilmesinde, deney süresince belli zaman aralıklarında süzüntüden ve besleme tankından alınan numunelerde yüzey aktif madde, boyarmadde ve klorür ölçümleri yapılmıştır. LABS, SLES, TARTRAZİN ve NaCl’nin süzüntü ve besleme konsantrasyonunda meydana gelen zamana bağlı değişim aşağıda Şekil 4.73-4.78’de verilmektedir.



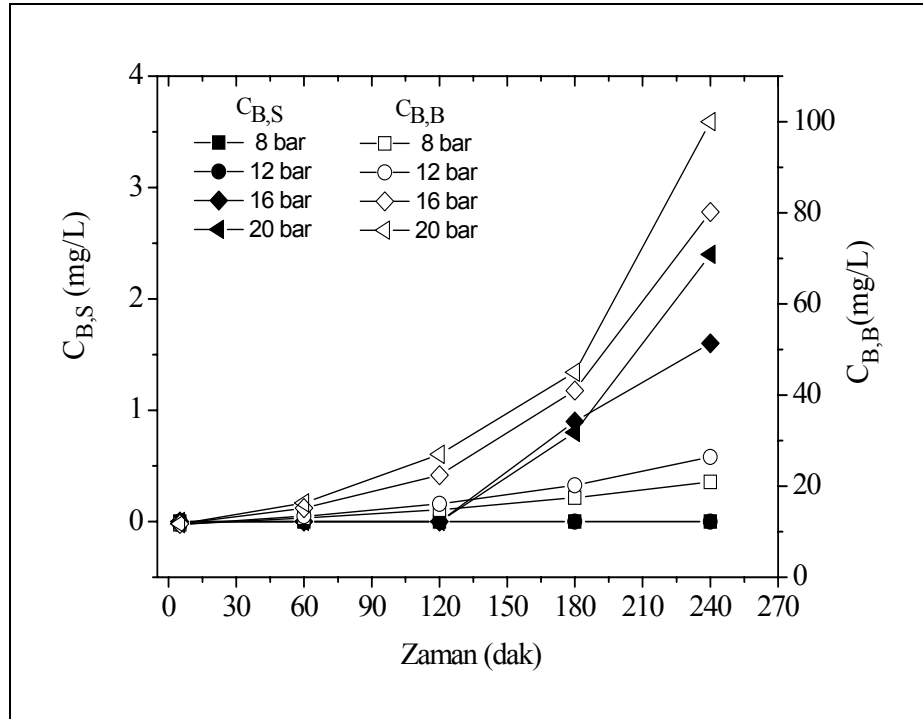
Şekil 4.73: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.74: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 20 atıksuyunda LABS+SLES'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.75: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 atıksuyunda zamana bağlı TARTRAZİN'in süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi



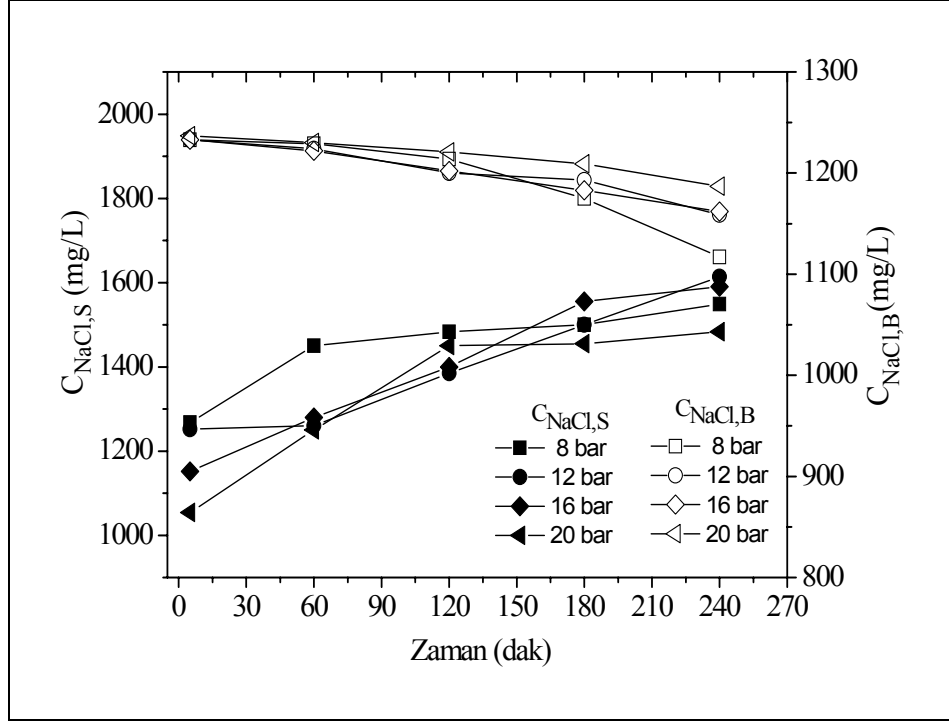
Şekil 4.76: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 20 atıksuyunda TARTRAZİN'in zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

CIP 5 ve CIP 20 atıksularında bulunan anyonik yüzey aktif maddeler LABS+SLES'in besleme konsantrasyonu 20 barda yapılan 4 saat süren deney sonunda sırasıyla 93000 mg/L (LABS: 77500 mg/L; SLES: 15500 mg/L) ve 52000 mg/L (LABS: 43500 mg/L; SLES: 8500 mg/L)'ye çıkmıştır (Şekil 4.73-4.74).

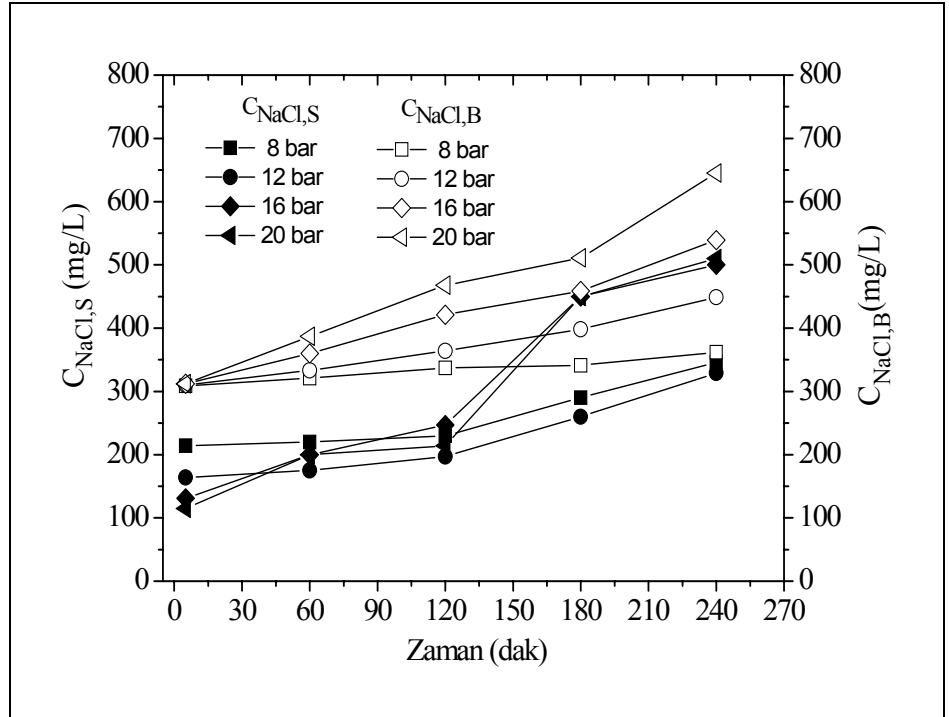
Şekil 4.73'de görüldüğü gibi CIP 5 atıksuyu ile 20 barda yapılan deneyde, LABS+SLES'in süzüntü konsantrasyonu ilk 60 dakikadan sonra besleme konsantrasyonunda meydana gelen artışa bağlı olarak hızlı bir şekilde artmış, 12 ve 16 barda ölçülen LABS+SLES'in süzüntü konsantrasyonlarından daha yüksek değerlere çıkmıştır. CIP 20 atıksuyunda da 8 barda LABS+SLES'in besleme konsantrasyonlarında meydana gelen artış çok fazla olmamasına rağmen deneyin başlangıcından itibaren süzüntüde LABS+SLES konsantrasyonu yüksek bulunmuştur.

CIP 5 atıksuyunda bulunan TARTRAZİN'in 20 barda yapılan deney sonunda besleme konsantrasyonu 178 mg/L'ye kadar çıkmıştır. Besleme konsantrasyonunda meydana gelen artışa bağlı olarak TARTRAZİN'in deney sonunda süzüntü konsantrasyonu 6 mg/L bulunmuştur (Şekil 4.75). 8 barda ise TARTRAZİN'in deney sonunda besleme ve süzüntü konsantrasyonu diğer basınç değerlerinde bulunan besleme ve süzüntü konsantrasyonlarından daha düşük (80,4 mg/L-1,5 mg/L) bulunmuştur.

CIP 20 atıksuyunda da 20 barda TARTRAZİN'in deney sonunda besleme ve süzüntü konsantrasyonu yüksek değere ulaşırken (100 mg/L-2,4 mg/L), 8 ve 12 barda TARTRAZİN'in deney süresince besleme konsantrasyonu artmasına rağmen süzüntü konsantrasyonu 0 mg/L olarak bulunmuştur (Şekil 4.76). TARTRAZİN'in süzüntü konsantrasyonuna basıncın etkisi bulunmamakta, besleme konsantrasyonunda meydana gelen artışa bağlı olarak süzüntü konsantrasyonu değişmektedir.



Şekil 4.77: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

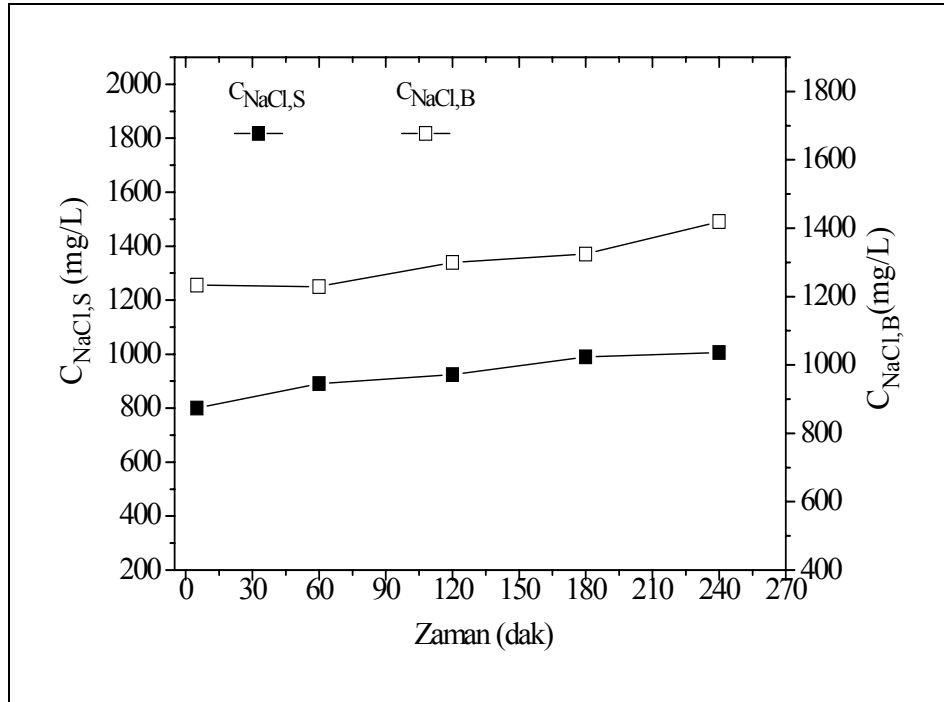


Şekil 4.78: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 20 atıksuyunda NaCl'nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

Şekil 4.77’de görüldüğü gibi CIP 5 atıksuyu ile yapılan deneylerde NaCl’nin süzüntü konsantrasyonu zamanla artmasına rağmen, besleme konsantrasyonunda azalma görülmüştür. 8, 12, 16 ve 20 barda yapılan deneylerde NaCl’nin süzüntü konsantrasyonu deney süresince besleme konsantrasyonundan daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu durumda CIP 5 atıksuyunda NaCl giderimi sağlanamamıştır.

CIP 20 atıksuyu ile 8, 12, 16 ve 20 barda yapılan deneylerde NaCl’nin besleme konsantrasyonu deney sonunda sırasıyla 362, 449, 539 ve 645 mg/L olarak bulunmuştur. 16 ve 20 barda NaCl’nin besleme konsantrasyonunda daha fazla artış meydana gelmesine bağlı olarak NaCl’nin süzüntü konsantrasyonu da, 8 ve 12 barda elde edilen değerlerden (346-329 mg/L) daha yüksek bulunmuştur (500-510 mg/L).

CIP 5 atıksuyunda bulunan diğer maddelerin NaCl gideriminde etkili olup olmadığını anlamak için, 12 barda CIP 5 atıksuyunda bulunan 1234 mg/L NaCl çözeltisi ile tekli deney yapılmıştır. Aşağıda Şekil 4.79’da NaCl’nin süzüntü ve besleme konsantrasyonunda meydana gelen zamana bağlı değişim verilmektedir.

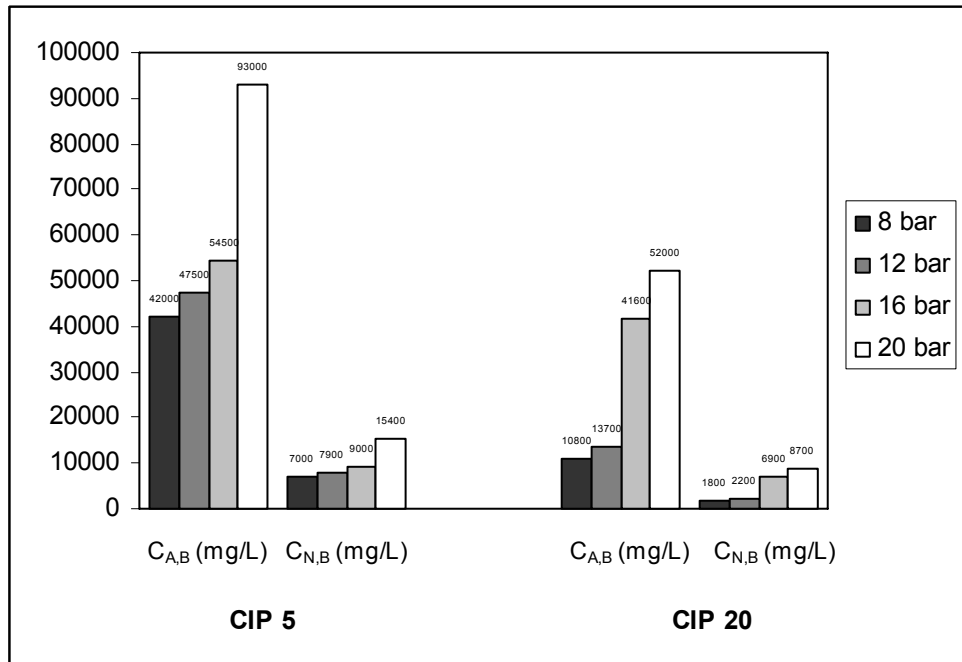


Şekil 4.79: FM NP010 membranında 1234 mg/L NaCl’nin zamana bağlı süzüntü ve besleme konsantrasyonunun değişimi

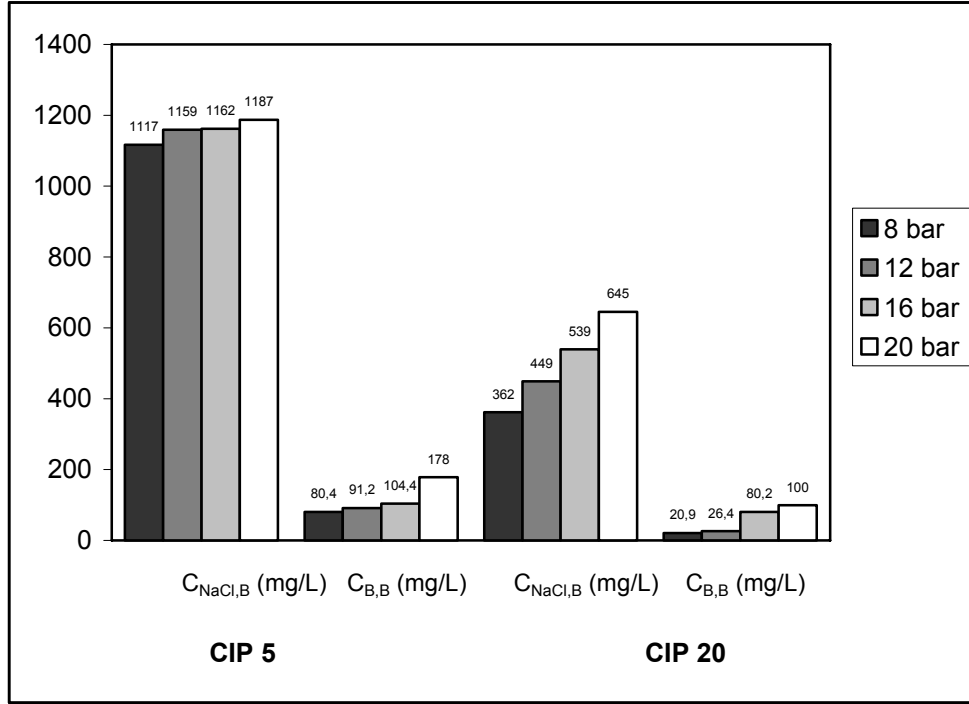
Şekil 4.79’da görüldüğü gibi NaCl’nin süzüntü konsantrasyonu CIP 5 atıksuyunda elde edilen sonuçların aksine, artan besleme konsantrasyonuna bağlı olarak artış göstermiştir. CIP 5 atıksuyunda oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunan anyonik ve nonyonik yüzey aktif maddeler ile boyarmaddenin NaCl gideriminde negatif olarak etkisi olduğu açıktır.

CIP 5 atıksuyu ile farklı basınç değerlerinde yapılan deneylerde, NPE’nin deney süresince süzüntü konsantrasyonu 8 barda 90 mg/L, 12 barda 75 mg/L ve 16 ile 20 barda 50 mg/L olarak sabit kalmıştır. NPE’nin besleme konsantrasyonu 8, 12, 16 ve 20 barda yapılan deneyler sonrasında sırasıyla 7000 mg/L, 7900 mg/L, 9000 mg/L ve 15400 mg/L’ye çıkmıştır. CIP 20 atıksuyu ile yapılan deneylerde ise, NPE’nin deney süresince süzüntü konsantrasyonu 8, 12 ve 16 barda 12 mg/L, 20 barda ise 8 mg/L olarak sabit kalmıştır. NPE’nin besleme konsantrasyonu 8, 12, 16 ve 20 bar basınçta sırasıyla 1800 mg/L, 2200 mg/L, 6900 mg/L ve 8700 mg/L olarak bulunmuştur.

Aşağıda Şekil 4.80-4.81’de CIP 5 ve CIP 20 atıksuyunda bulunan LABS+SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl’nin 4 saat süren deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonları verilmektedir.



Şekil 4.80: FM NP010 membranında 8, 12, 16 ve 20 barda CIP 5 ve CIP 20 atıksularında LABS+SLES ve NPE’nin deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri



Şekil 4.81: FM NP010 membranında 8, 12, 16 ve 20 barda CIP 5 ve CIP 20 atıksularında NaCl ve TARTRAZİN'in deney sonunda elde edilen besleme konsantrasyonu değerleri

Aşağıda Tablo 4.36-4.37'de FM NP010 membranı kullanılarak CIP 5 ve CIP 20 atıksuları ile dört farklı basınç değerinde yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin içeriği hakkında bilgi verilmektedir.

Tablo 4.36: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 5 atıksuyu için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi

CIP 5 Atıksuyu	Parametre	Giriş	Kompozit süzüntü			
			8 bar	12 bar	16 bar	20 bar
LABS +SLES	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	24000	97	68	70	70
NPE	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	4000	90	75	50	50
TARTRAZİN	RES ₄₃₆ (m ⁻¹)	134	0,93	1,89	3,46	7,3
	Boyarmadde (mg/L)	46	0,35	0,68	1,22	2,54
NaCl	Cl ⁻ (mg/L)	748	879	838	856	811
	NaCl (mg/L)	1234	1450	1382,5	1412	1318
-	KOİ (mg/L)	60000	390	286	239	239

Tablo 4.37: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranında CIP 20 atıksuyu için kompozit süzüntü kalitesinin değerlendirilmesi

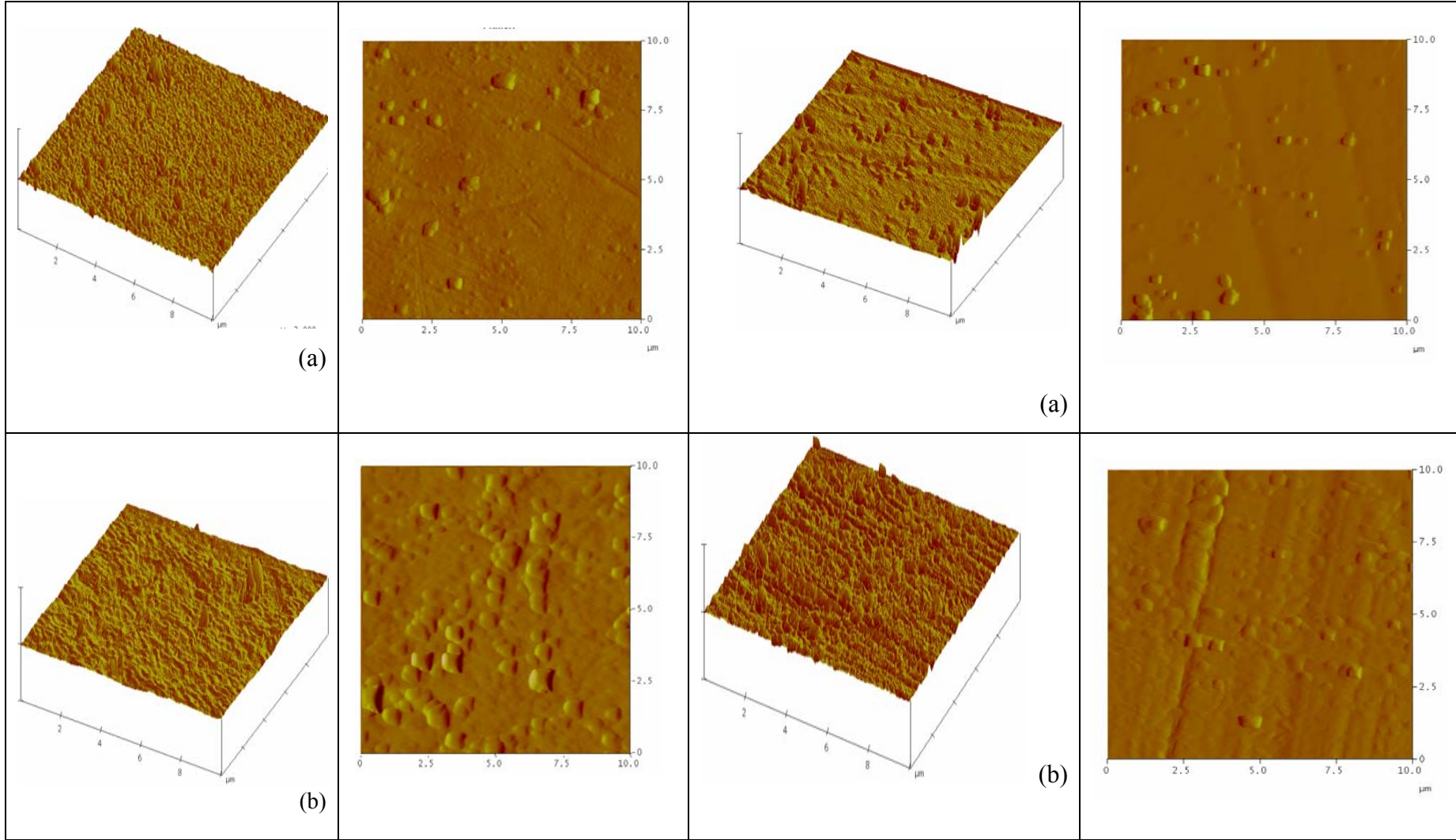
CIP 20 Atıksuyu	Parametre	GİRİŞ	Kompozit süzüntü			
			8 bar	12 bar	16 bar	20 bar
LABS+SLES	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	6000	55	44	42	39
NPE	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	1000	12	12	12	8
TARTRAZİN	RES ₄₃₆ (m ⁻¹)	33,6	0	0	1,35	1,66
	Boyarmadde (mg/L)	11,5	0	0	0,5	0,6
NaCl	Cl ⁻ (mg/L)	187	157	136	175	179
	NaCl (mg/L)	308,5	260	225	289	295
-	KOİ (mg/L)	14900	130	120	120	90

CIP 5 ve CIP 20 atıksularında bulunan tüm maddelerin başlangıç besleme konsantrasyonları ve kompozit numunedeki miktarları göz önüne alınarak giderim verimleri hesaplanmış ve Tablo 4.38’de gösterilmiştir.

Tablo 4.38: Farklı basınç değerlerinde FM NP010 membranından geçirilen CIP 5 ve CIP 20 atıksuları için LABS+SLES, NPE, TARTRAZİN, NaCl ve KOİ’nin giderim verimleri

Atıksu	Basınç (Bar)	R (%)				
		LABS+SLES	NPE	TARTRAZİN	NaCl	KOİ
CIP 5	8	99,5	97,7	99,2	-	99,3
	12	99,7	98,1	98,5	-	99,5
	16	99,7	98,75	97,3	-	99,6
	20	99,7	98,75	94,4	-	99,6
CIP 20	8	99	98,8	100	15,7	99,1
	12	99,3	98,8	100	27	99,2
	16	99,3	98,8	95,6	6,3	99,2
	20	99,4	99,2	94,7	4,5	99,4

12 ve 20 barda CIP 5 ve CIP 20 atıksularının geçirildiği FM NP010 membranında AFM ölçümleri yapılmıştır. Membranın AFM görüntüleri aşağıda Şekil 4.82-4.83’de ve AFM ölçümlerinden elde edilen R_a, R_{rms} ve R_z değerleri aşağıda Tablo 4.39’da verilmiştir.



Şekil 4.82: (1)- 12 ve 20 barda CIP 5 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 20 bar
 (2)- 12 ve 20 barda CIP 20 atıksuyu geçirilmiş FM NP010 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 20 bar

Tablo 4.39: 12 ve 20 barda CIP 5 ve CIP 20 atıksuları geçirilmiş FM NP010 membranının AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri

Basınç (Bar)	CIP 5			CIP 20		
	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	R_z (nm)	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	R_z (nm)
12	10.545	12.456	64.579	4.585	5.300	10.737
20	15.456	17.699	66.599	5.555	6.282	17.349

CIP 5 atıksuyu ile yapılan deneylerde dört basınç değerinde de NaCl'nin süzüntü konsantrasyonu deney süresince besleme konsantrasyonundan daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Elde edilen kompozit numunelerde de NaCl konsantrasyonu, NaCl'nin giriş besleme konsantrasyonunun üzerinde bulunmuştur. FM NP010 membranı ile CIP 5 atıksuyunda bulunan NaCl'nin giderimi sağlanamamıştır.

CIP 5 ve CIP 20 atıksuları için (TARTRAZİN ve NaCl hariç) en iyi kalitede süzüntü 20 barda elde edilmiştir. TARTRAZİN 20 barda her iki çözeltide de daha fazla konsantre olduğu için süzüntü konsantrasyonları da sürekli olarak artmıştır (Şekil 4.75-4.76). CIP 5 ve CIP 20 atıksuları ile 20 barda yapılan deney sonunda LABS+SLES ve NPE'nin besleme konsantrasyonu, diğer basınçlarda yapılan deneylerde elde edilen besleme konsantrasyonlarından daha fazla bulunmuştur. Buna karşılık 20 barda elde edilen kompozit süzüntülerde ise LABS+SLES ve NPE daha düşük konsantrasyonlarda ölçülmüştür (Tablo 4.36-4.37).

CIP 5 ve CIP 20 atıksularında 20 barda yapılan deneyler sonrasında membranda yüksek akı kayıpları görülmüştür (% 35,9-24,3). 20 barda CIP 5 ve CIP 20 atıksularının geçirildiği FM NP010 membranında yapılan AFM ölçümlerinden elde edilen R_{rms} değerleri de, 12 barda ölçülen R_{rms} değerlerinden daha büyüktür (Tablo 4.39). Temas açısı sonuçlarından ise 20 barda membranın yüzeyinde meydana gelen kirlenmenin 12 bara göre çok az arttığı görülmektedir (Tablo 4.36). CIP 5 atıksuyunda bulunan LABS, SLES, NPE ve TARTRAZİN, 20 barda deney sonunda besleme tankında ölçülen konsantrasyonlarına göre VRF ile orantılı olarak yaklaşık 4 kat konsantre hale gelmişlerdir. Aynı şekilde CIP 20 atıksuyunda da bulunan bu maddeler VRF ile orantılı olarak 20 barda yaklaşık 9 kat konsantre olmuşlardır (Şekil 4.80-4.81). 20 barda yapılan

deneylerde membranda meydana gelen akı kaybının yüksek bulunmasında, CIP 5 ve CIP 20 atıksularında bulunan maddelerin daha fazla konsantre olması ve membran yüzeyinde daha fazla kirlenme meydana gelmesi neden olmuştur.

CIP 5 atıksuyunda bulunan maddelerin gerçek sıvı bulaşık deterjanına göre 5 kat seyreltiği göz önüne alındığında, 20 barda yapılan deney sonunda LABS, SLES, NPE ve TARTRAZİN'in 4 kat konsantre olduğu bir çözelti ve daha iyi kalitede kompozit süzüntü elde edilmiştir. Aynı şekilde CIP 20 atıksuyu ile 20 barda yapılan deney sonunda LABS, SLES, NPE ve TARTRAZİN'in yaklaşık 9 kat konsantre olduğu bir çözelti ve iyi bir süzüntü ortaya çıkmıştır.

4.4.6. CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 Model Atıksularının Süzüntü Kalitesini İyileştirme Çalışmaları

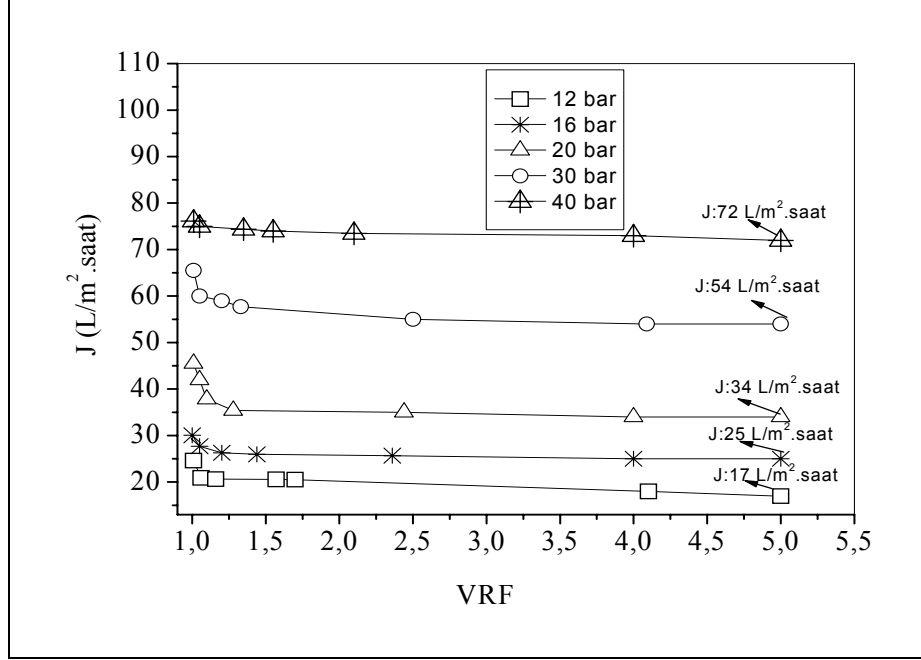
Çalışmanın son bölümünde üç farklı seyrelme oranında model CIP atıksuyu ile yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntülerin kalitesini iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 atıksuları için en iyi kalitede süzüntünün ve geri kazanım oranının elde edildiği 20 barda yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntüler ayrı bir kaptan toplanmış ve düşük MWCO'ya sahip FM NP030 nanofiltrasyon membranından geçirilmiştir.

Deneylerde sıcaklık 25°C, pH 5, debi 3 L/dak ve çapraz akış hızı 0,16 m/sn olarak alınmıştır. Deneylerde esas amaç süzüntü kalitesini iyileştirmek olduğu için membranın maksimum işletme basınç değerine kadar çıkılmış, 12, 16, 20, 30 ve 40 bar basınç değerlerinde çalışılmıştır.

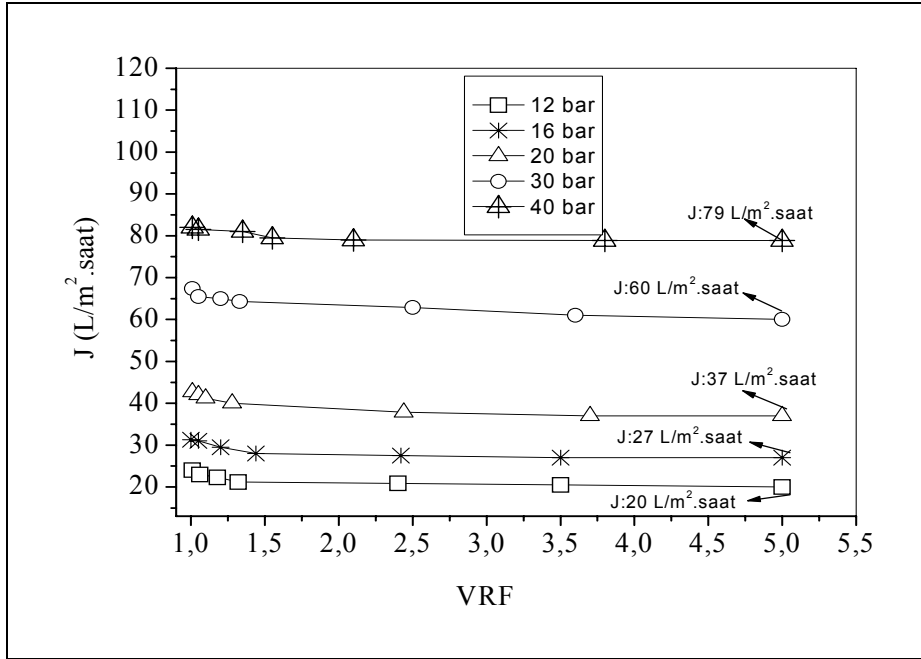
Deney süresi olarak belli bir zaman dilimi alınmamış ve çalışılan tüm basınç değerlerinde aynı miktarda süzüntü elde edilene kadar başka bir ifadeyle aynı VRF değerine kadar deneyler sürdürülmüştür. Bu durumda CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 için VRF değeri 5 olarak alınmıştır.

CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 atıksularından 20 barda elde edilen toplam süzüntü miktarları sırasıyla 5200 mL, 5600 mL ve 6200 mL'dir (Tablo 4.23-Tablo 4.33). Bu süzüntülerin 12, 16, 20, 30 ve 40 barda FM NP030 membranından geçirilmesi ile elde edilen Hacim

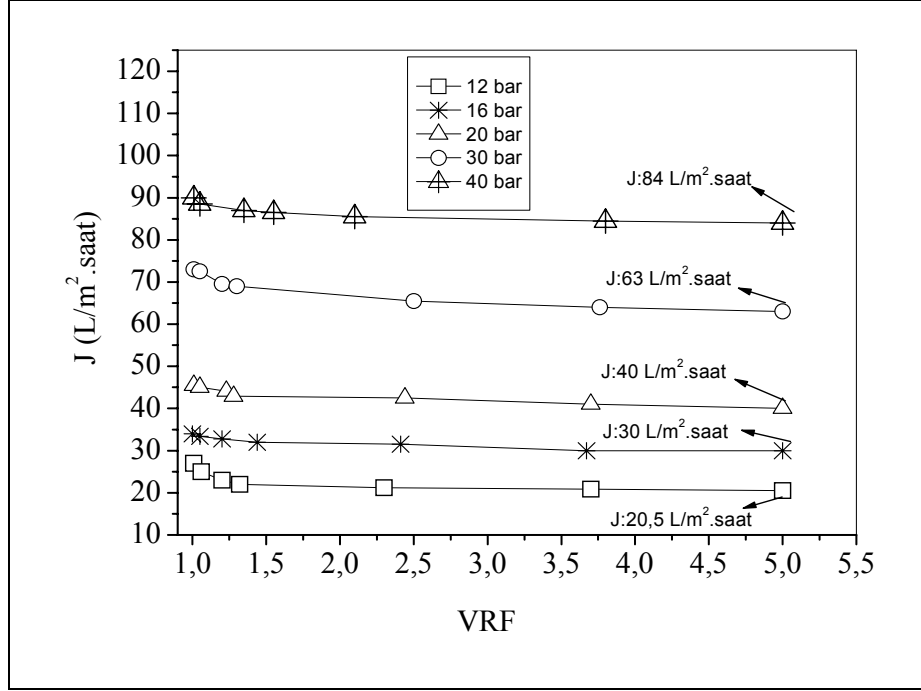
Azalma Faktörü (VRF) değerleri ve akı arasındaki ilişki Şekil 4.84-4.86’da verilmiştir. Deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) Şekil 4.83-4.85’de ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 4.83: CIP 5 kompozit süzütüsü için FM NP030 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki



Şekil 4.84: CIP 10 kompozit süzütüsü için FM NP030 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki



Şekil 4.85: CIP 20 kompozit süzöntüsü için FM NP030 membranında Hacim Azalma Faktörü (VRF) ve akı arasındaki ilişki

Şekil 4.83-4.85’de görüldüğü gibi CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzöntülerinin geçirildiği FM NP030 membranında 12, 16, 20, 30 ve 40 barda akı değerleri, VRF’nin artmasına rağmen belli bir noktadan sonra sabit hale gelmiştir. 12, 16, 20, 30 ve 40 barda, CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzöntüleri için VRF 5 olduğunda deney sonunda besleme çözeltilerinin hacimleri sırasıyla 1040 mL, 1120 mL ve 1240 mL olarak bulunmuştur.

Beş farklı basınçta CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzöntülerinin geçirildiği membranlardan tekrar saf su geçirilmiş ve J_f akı değerleri bulunmuştur. CIP 5 kompozit süzöntüsü için FM NP030 membranının 12, 16, 20, 30 ve 40 barda J_f akı değerleri sırasıyla 25, 35, 47, 73 ve 97 L/m².saat, CIP 10 kompozit süzöntüsü için FM NP010 membranının 12, 16, 20, 30 ve 40 barda J_f akı değerleri sırasıyla 27, 36,5, 49, 75,5 ve 99 L/m².saat ve CIP 20 kompozit süzöntüsü için FM NP030 membranının 12, 16, 20, 30 ve 40 barda J_f akı değerleri sırasıyla 27, 39, 51, 78 ve 103,5 L/m².saat olarak bulunmuştur. J_{ot} , J ve J_f akılarından, membranlarda meydana gelen akı kaybı değerleri ve geçirimsizlik katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 4.40). Çalışmanın başında saf su ile yapılan denemelerde eksik kalan FM NP030 membranının 30 ve 40 barda saf su akı değerleri sırasıyla 81 L/m².saat ve 107,5 L/m².saat olarak bulunmuştur.

Tablo 4.40: Farklı basınç değerlerinde FM NP030 membranında CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzüntüleri için akı kaybı ve geçirimsizlik katsayısı değerleri

Kompozit Süzöntü	Basınç (Bar)	Akı Kaybı (%)			L_p ($L/m^2 \cdot \text{saat} \cdot \text{bar}$) $L_{p0}: 2,7$	
		Toplam ($J_{0t} - J/J_{0t}$)	Konsantrasyon Polarizasyonu ($J_f - J/J_{0t}$)	Kirlenme ($J_{0t} - J_f/J_{0t}$)	Deney sonrası	Deney+saf su sonrası
CIP 5	12 ($J_{0t}: 32 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	47	25	22	1,4	2,08
	16 ($J_{0t}: 42 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	40,5	23,8	16,7	1,56	2,18
	20 ($J_{0t}: 53 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	36	24,5	11,5	1,7	2,35
	30 ($J_{0t}: 81 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	33,4	23,4	10	1,8	2,43
	40 ($J_{0t}: 107 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	33	23,3	9,7	1,8	2,43
CIP 10	12 ($J_{0t}: 32 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	37,5	21,8	15,7	1,67	2,25
	16 ($J_{0t}: 42 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	35,7	20,2	15,5	1,69	2,28
	20 ($J_{0t}: 53 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	30,2	22,6	7,6	1,85	2,45
	30 ($J_{0t}: 81 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	26	19	7	2	2,5
	40 ($J_{0t}: 107 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	26	18,7	6,3	2	2,48
CIP 20	12 ($J_{0t}: 32 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	35,9	20,3	15,6	1,7	2,25
	16 ($J_{0t}: 42 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	28,5	21,4	7,1	1,87	2,3
	20 ($J_{0t}: 53 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	24,5	20,7	3,8	2	2,55
	30 ($J_{0t}: 81 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	21,5	18,5	3	2,1	2,6
	40 ($J_{0t}: 107 L/m^2 \cdot \text{saat}$)	21,5	18,3	3,2	2,1	2,59

FM NP030 membranında görülen en yüksek akı kayıplarına CIP 5 kompozit süzöntüsü neden olmuştur. Özellikle 12 barda yapılan deneyde membranda meydana gelen kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, diğer basınç değerlerinde elde edilen kirlenme kaynaklı akı kayıplarına oranla daha yüksek bulunmuştur. CIP 20 süzöntüsü ise CIP 5 ve CIP 10 süzöntülerine oranla membranda daha az akı kayıplarına yol açmıştır. Üç kompozit süzöntü de, özellikle 30 ve 40 barda membranda çok fazla kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları oluşturmamıştır.

CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzütülerinin farklı basınç değerlerinde FM NP030 membranından geçirilmesi sonucunda membranda ölçülen temas açısı değerleri aşağıda verilmektedir (Tablo 4.41).

Tablo 4.41: Farklı basınç değerlerinde CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzütüleri geçirilmiş FM NP030 membranının temas açıları

Kompozit Süzütü	Temas Açısı (θ°)				
	12 bar	16 bar	20 bar	30 bar	40 bar
CIP 5	35,5	34	33,5	32	32
CIP 10	33,5	33	32	32	32
CIP 20	33,5	33	32,5	32,5	32,5

Temiz FM NP030 membranın temas açısı değeri göz önüne alındığında (31°), her üç kompozit süzütünün de özellikle 30 ve 40 barda membranın temas açısını çok fazla değiştirmedeği görülmektedir (Tablo 4.41).

FM NP030 membranından farklı basınç değerlerinde CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzütülerinin geçirilmesi işlemi VRF değeri 5 olana kadar sürdürülmüştür. Beş farklı basınçta yapılan deneyler süresince toplanan süzütüler ayrı bir kapta toplanmış ve kompozit numuneler elde edilmiştir. Bu kompozit süzütülerde ve deney sonunda besleme tankında kalan çözeltilerde yüzey aktif madde, boyarmadde ve klorür ölçümleri yapılmıştır. Aşağıda Tablo 4.42-4.44'de bu deneylerden elde edilen kompozit süzütülerin içeriği hakkında bilgi verilmektedir.

Tablo 4.42: Farklı basınç değerlerinde FM NP030 membranında CIP 5 kompozit süzütüsünden elde edilen kompozit süzütülerin kalitesinin değerlendirilmesi

CIP 5 Kompozit Süzütüsü	Parametre	Giriş	Kompozit Süzütü				
			12 bar	16 bar	20 bar	30 bar	40 bar
LABS +SLES	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	70	40	37	29	20,5	10,1
NPE	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	50	12,5	7,5	7,5	5,5	2,1
TARTRAZİN	RES ₄₃₆ (m^{-1})	7,3	-	-	-	-	-
	Boyarmadde (mg/L)	2,54	-	-	-	-	-
NaCl	Cl ⁻ (mg/L)	811	600	570	590	480	320
	NaCl (mg/L)	1318	988	940,5	973,5	792	528
-	KOİ (mg/L)	239	100	80	65	50	21

Tüm basınç değerlerinde CIP 5 kompozit süzütüsünde VRF değeri 5 olduğunda besleme tankında ölçülen LABS+SLES, NPE ve TARTRAZİN miktarı sırasıyla 345, 240 ve 13 mg/L'dir. NaCl konsantrasyonu ise 12,16, 20, 30 ve 40 barda sırasıyla 2805, 2904, 2970, 3069 ve 3300 mg/L olarak bulunmuştur.

Tablo 4.43: Farklı basınç değerlerinde FM NP030 membranında CIP 10 kompozit süzütüsünden elde edilen kompozit süzütülerin kalitesinin değerlendirilmesi

CIP 10 Kompozit Süzütüsü	Parametre	Giriş	Kompozit Süzütü				
			12 bar	16 bar	20 bar	30 bar	40 bar
LABS +SLES	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	55,2	33	33	28	15	7,5
NPE	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	22	7,5	5,5	2,9	-	-
TARTRAZİN	RES ₄₃₆ (m ⁻¹)	2,5	-	-	-	-	-
	Boyarmadde (mg/L)	0,9	-	-	-	-	-
NaCl	Cl ⁻ (mg/L)	352	190	190	160	125	110
	NaCl (mg/L)	581	313,5	313,5	264	206	181,5
-	KOİ (mg/L)	152	80	71,5	60,5	25	< 10

CIP 10 kompozit süzütüsünde ise tüm basınç değerlerinde VRF değeri 5 olduğunda besleme tankında ölçülen LABS+SLES, NPE ve TARTRAZİN miktarı sırasıyla 270, 112 ve 3,5 mg/L'dir. NaCl konsantrasyonu ise 12,16, 20, 30 ve 40 barda sırasıyla 1221, 1254, 1534, 1578 ve 1617 mg/L olarak bulunmuştur.

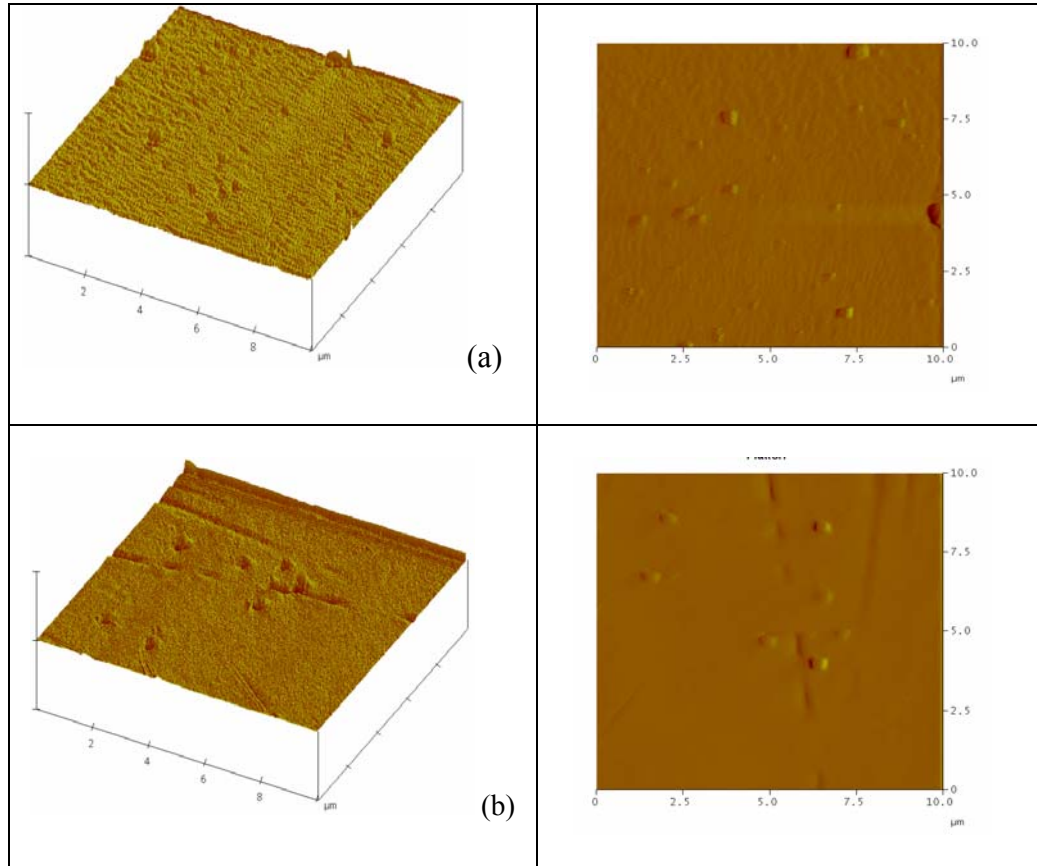
Tablo 4.44: Farklı basınç değerlerinde FM NP030 membranında CIP 20 kompozit süzütüsünden elde edilen kompozit süzütülerin kalitesinin değerlendirilmesi

CIP 20 Kompozit Süzütüsü	Parametre	Giriş	Kompozit Süzütü				
			12 bar	16 bar	20 bar	30 bar	40 bar
LABS +SLES	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	39	20	19,5	14	6,5	4,5
NPE	Yüzey Aktif Madde (mg/L)	8	-	-	-	-	-
TARTRAZİN	RES ₄₃₆ (m ⁻¹)	1,66	-	-	-	-	-
	Boyarmadde (mg/L)	0,6	-	-	-	-	-
NaCl	Cl ⁻ (mg/L)	179	100	85	65	55	55
	NaCl (mg/L)	295	165	140	107	90,7	90,7
-	KOİ (mg/L)	90	35	35	24,5	< 10	< 10

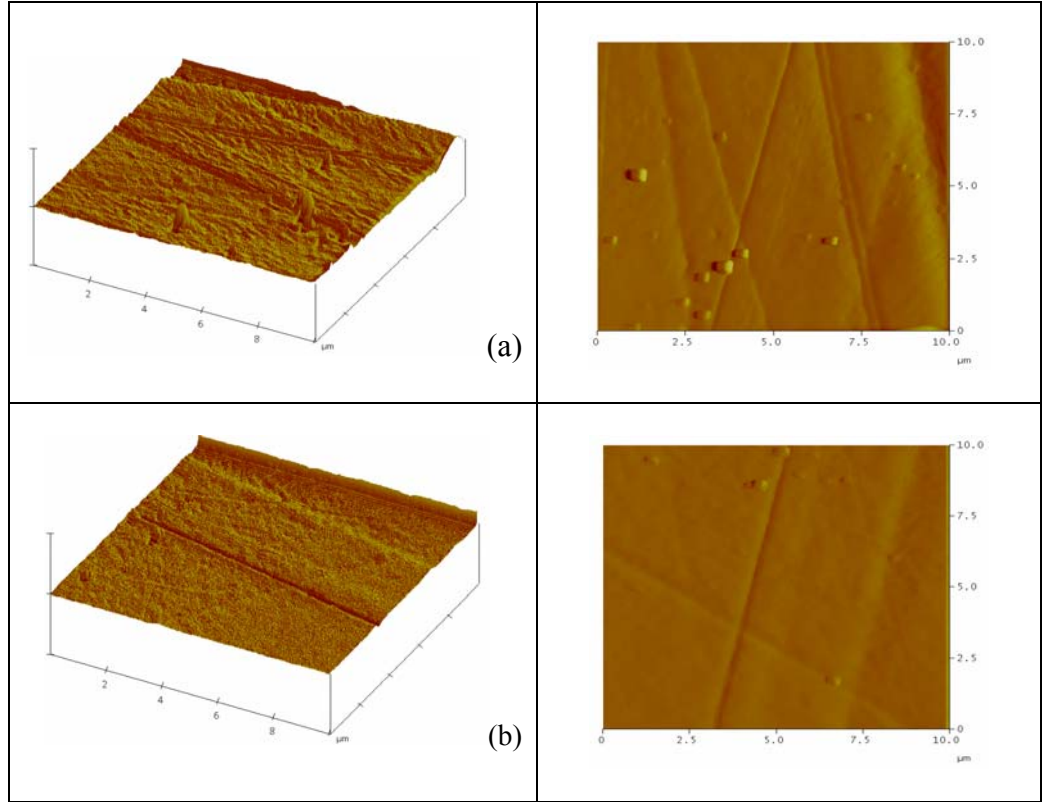
CIP 20 kompozit süzütüsünde de çalışılan tüm basınç değerlerinde VRF değeri 5 olduğunda besleme tankında ölçülen LABS+SLES, NPE ve TARTRAZİN miktarı sırasıyla 190, 41 ve 3,2 mg/L'dir. NaCl konsantrasyonu ise 12,16, 20, 30 ve 40 barda sırasıyla 1187, 1253, 1384, 1448 ve 1500 mg/L olarak bulunmuştur.

Tablo 4.41-4.43'de görüldüğü gibi FM NP030 membranı ile CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzütülerinden 40 barda, diğer basınç değerlerine göre daha iyi kalitede kompozit süzütüler elde edilmiştir. 5 farklı basınçta elde edilen kompozit süzütüler tamamen renksiz ve boyarmadde konsantrasyonu "0" mg/L'dir.

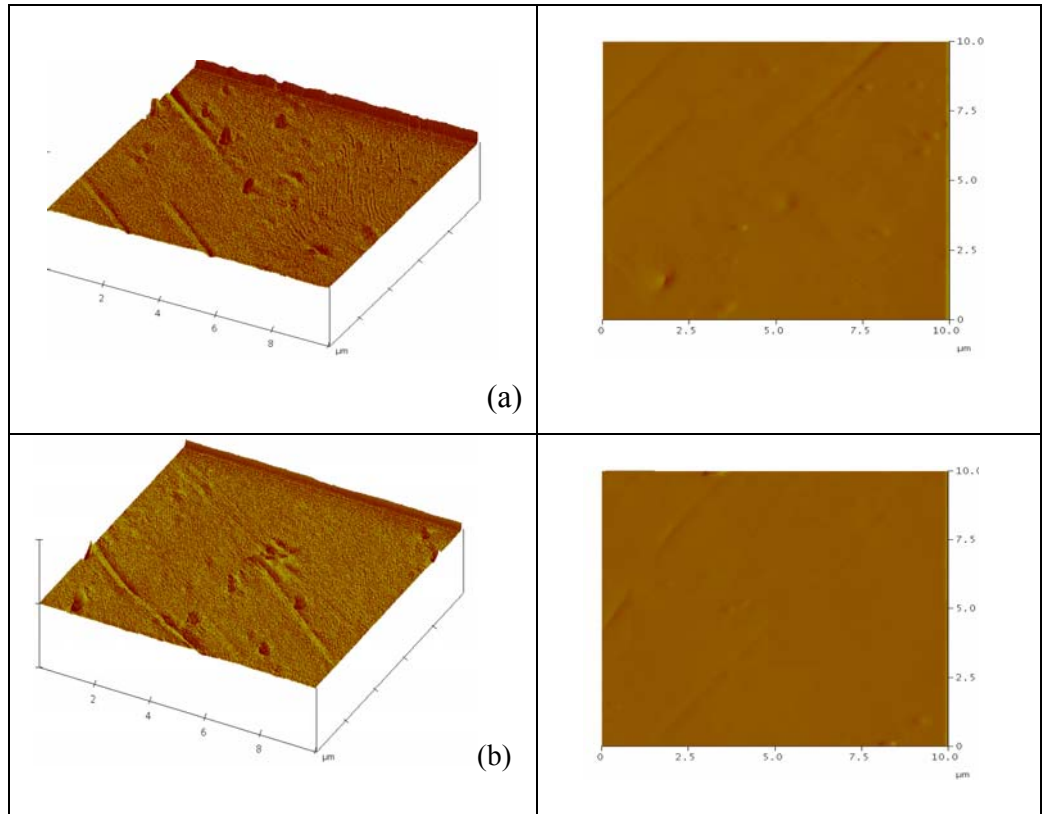
12 ve 40 barda CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzütülerinin geçirildiği FM NP030 membranında AFM ölçümleri yapılmıştır. Membranın AFM görüntüleri aşağıda Şekil 4.86-4.88'de ve AFM ölçümlerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri Tablo 4.45'de verilmiştir.



Şekil 4.86: 12 ve 40 barda CIP 5 kompozit süzütüsü geçirilmiş FM NP030 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 40 bar



Şekil 4.87: 12 ve 40 barda CIP 10 kompozit süzütüsü geçirilmiş FM NP030 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 40 bar



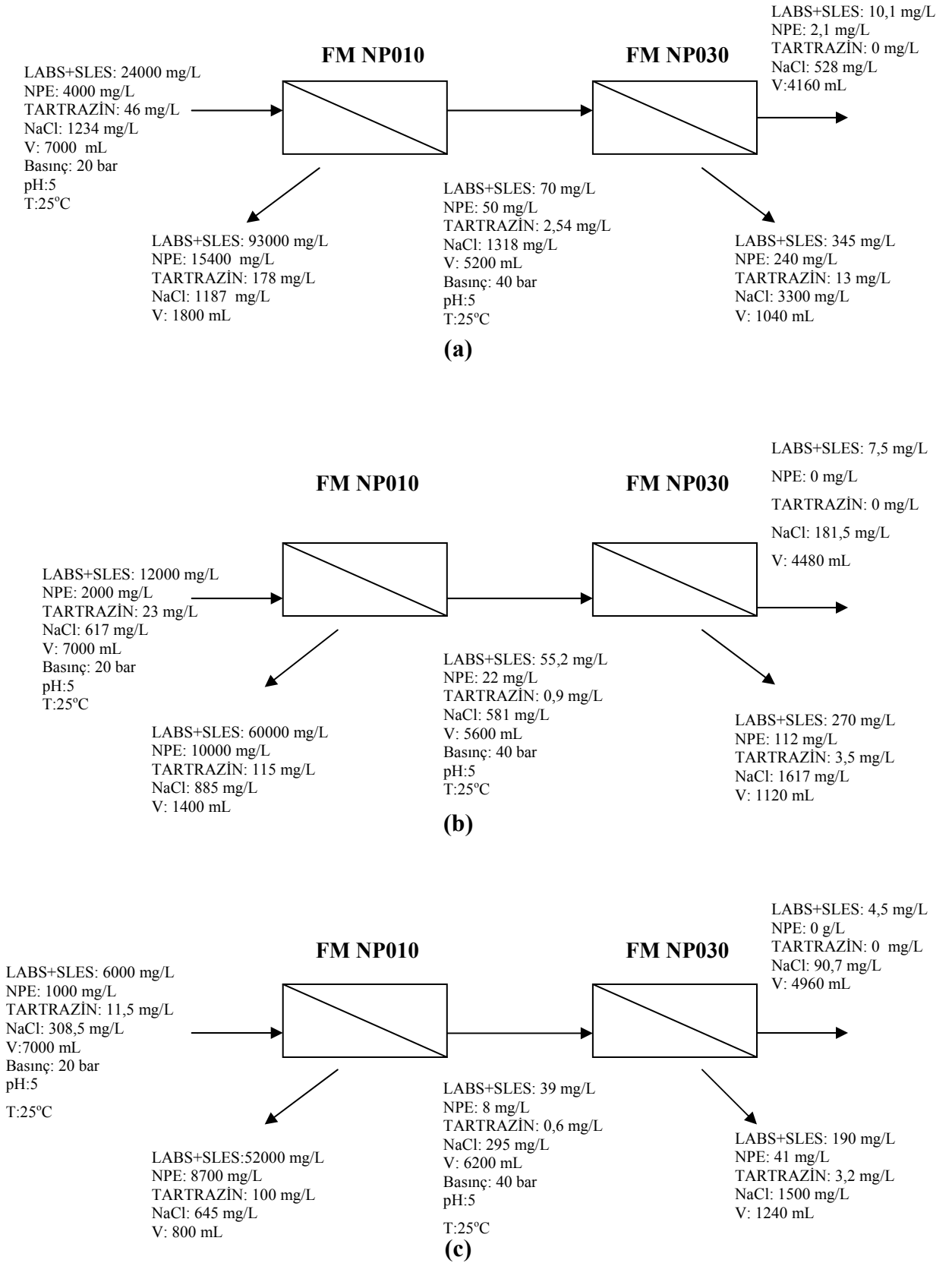
Şekil 4.88: 12 ve 40 barda CIP 20 kompozit süzütüsü geçirilmiş FM NP030 membranında AFM görüntüleri (a) 12 bar (b) 40 bar

Tablo 4.45: 12 ve 40 barda CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzüntüleri geçirilmiş FM NP010 membranının AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_{rms} ve R_z değerleri

Basınç (Bar)	CIP 5 Kompozit Süzüntü			CIP 10 Kompozit Süzüntü			CIP 20 Kompozit Süzüntü		
	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	R_z (nm)	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	R_z (nm)	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	R_z (nm)
12	0.176	0.239	1.184	0.171	0.225	1.159	0.155	0.200	1.160
40	0.165	0.226	1.120	0.164	0.209	1.110	0.149	0.200	1.149

CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzüntüleri VRF 5 değerine ulaşana kadar 12, 16, 20, 30 ve 40 barda FM NP030 membranından geçirilmişlerdir. VRF 5 olduğunda her üç kompozit süzüntünün bütün basınç değerlerinde besleme tankında kalan konsantrasyonda ölçülen LABS+SLES, NPE ve TARTRAZİN konsantrasyonları da eşit bulunmuştur. Bu yüzden besleme konsantrasyonunun akı kaybında, temas açısı ve AFM ölçümlerinden elde edilen R_{rms} değerleri üzerinde bir etkisi bulunmamaktadır. Bu durumda üç kompozit süzüntünün geçirildiği FM NP030 membranında basınç arttığında akı kaybı, temas açısı ve R_{rms} değerleri azalmaktadır. Üç kompozit süzüntü çözeltisi için 40 barda elde edilen membranın R_{rms} değerleri, temiz FM NP030 membranının R_{rms} değerine (0,189 nm) çok yakındır. Özellikle membranlarda ölçülen temas açısı sonuçlarından da görüldüğü gibi (Tablo 4.41), CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzüntüleri FM NP030 membranında çok fazla kirlenmeye neden olmamışlardır.

CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 model atıksularının FM NP010 membranından 20 barda geçirilmesi ile üç farklı kompozit süzüntü elde edilmiştir. Bu kompozit süzüntülerin de kalitesini iyileştirmek ve yeniden kullanıma uygun hale getirmek için FM NP030 membranı kullanılmıştır. Özellikle bu kompozit süzüntülerin 40 barda FM NP030 membranından geçirilmesi ile iyi kalitede kompozit süzüntüler elde edilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl'nin konsantrasyon ve süzüntü konsantrasyonu değerleri Şekil 4.89'da şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.89: FM NP010 ve FM NP030 membranlarında LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl'nin konsantre ve süzüntü konsantrasyonu değerleri
(a) CIP 5 (b) CIP 10 (c) CIP 20

CIP 10 ve CIP 20 model atıksularında bulunan LABS, SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl'nin FM NP010 membranına giriş değerleri ve FM NP030 membranından elde edilen son kompozit süzüntülerin çıkış değerleri göz önüne alınarak toplam giderim verimleri hesaplanmıştır. Şekil 4.89'da (a), (b) ve (c)'de gösterilen değerler dikkate alınmış ve Tablo 4.46'da giderim verimleri gösterilmiştir.

Tablo 4.46: FM NP010 ve FM NP030 membranlarında LABS+SLES, NPE, TARTRAZİN ve NaCl'nin toplam giderim verimleri

Çalışma	R (%)			
	LABS+SLES	NPE	TARTRAZİN	NaCl
a	99,95	99,94	100	57,2
b	99,93	100	100	70,5
c	99,92	100	100	70,6

Tablo 4.46'da görüldüğü gibi CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 model atıksuları ile iki adımlı membran prosesi kullanılarak bu atıksularda bulunan anyonik yüzey aktif madde, nonyonik yüzey aktif madde ve boyarmaddenin % 100'e yakın giderimi sağlanmıştır. NaCl'nin giderimi ise % 57-70,6 arasında kalmıştır. FM NP010 membranından CIP 5, model atıksuyunun geçirilmesi ile elde edilen besleme çözeltisinde yapılan ölçümler sonucunda LABS+SLES, NPE ve TARTRAZİN'in yaklaşık 4 kat konsantre olduğu görülmüştür. CIP sonrası tankta kalan bu maddelerin 5 kat seyreltiği CIP 5 model atıksuyundan FM NP010 membranı ile hemen hemen deterjan bileşimine yakın değerlerde LABS+SLES, NPE ve TARTRAZİN içeren bir konsantre elde edilmiştir. CIP 10 ve CIP 20 model atıksularının FM NP010 membranından geçirilmesi ile elde edilen besleme çözeltisinde ise LABS+SLES, NPE ve TARTRAZİN sırasıyla yaklaşık 5 ve 9 kat konsantre olmuştur. Çalışmada amaç CIP sonrası sıvı deterjan üretiminde kullanılan maddeleri konsantre etmek kadar nanofiltrasyon sonrası elde edilen süzüntüyü de değerlendirmektir. Bundan dolayı CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 model atıksularının FM NP010 membranından 20 barda geçirilmesi ile elde edilen üç farklı kompozit süzüntü FM NP030 membranından geçirilmiştir. 40 barda yapılan deneyler sonrasında FM NP030 membranından elde edilen kompozit süzüntüler tamamen renksiz, anyonik yüzey aktif madde ve nonyonik yüzey aktif madde miktarı ise FM NP010 membranına giriş değerlerine göre oldukça düşüktür.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada sıvı bulaşık deterjanı üretimi yapılan tankların Cleaning-in-Place (CIP)-Yerinde Yıkınması sonucu oluşan atıksulardan nanofiltrasyon prosesi ile üretimde kullanılan maddelerin ve proses suyunun geri kazanılması araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ve değerlendirmeleri bölümler şeklinde aşağıda verilmektedir:

1. LABS, SLES ve NPE yüzey aktif maddelerini tek tek içeren model atıksular ile ve daha sonra da üçünü birden içeren model atıksular ile yapılan membran seçimi deneylerinde, membranların MWCO değerlerinin, kimyasal yapılarının, yüklerinin, hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin, yüzey özelliklerinin ve yüzey aktif maddelerin türünün membranlarda ortaya çıkan akı kaybı ve yüzey aktif madde giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Bulgularda da belirtildiği gibi tekli LABS ve SLES çözeltileri ile yapılan deneylerde, çözeltinin pH değerine bağlı olarak bu anyonik yüzey aktif maddelerin membranlar ile farklı etkileşimlere girdiği sonucuna varılmıştır. Özellikle anyonik yüzey aktif maddelerin giderim verimleri üzerinde bu etkileşimler önemli rol oynamıştır. Aynı etkiler Karışım çözeltisi için de söz konusu olmuştur.

Anyonik yüzey aktif maddeler LABS ve SLES ile yapılan deneylerde FM NP010 membranında daha düşük akı kayıpları meydana gelmiştir (Tablo 4.4). LABS ve SLES çözeltisi geçirilmiş membranlarda yapılan temas açısı ölçümlerinde FM NP010 membranında elde edilen açılar, FM NP030 membranında elde edilen açılardan daha büyük bulunmuştur (Tablo 4.9). Söz konusu yüzey aktif maddelerin geçirilmesi sonucunda FM NP010 membranı daha hidrofobik karakter kazanmış, yani yüzeyinde daha fazla yüzey aktif madde birikimi olmuştur. Bu durumda FM NP010 membranında daha fazla akı kaybı olması gerekirken tam tersi bir sonuçla karşılaşmıştır. Burada FM NP030 membranının, FM NP010'a göre daha küçük MWCO değerine sahip olması

(400 D ve 1000 D) nedeniyle, LABS ve SLES'in FM NP030 membranının porlarında birikerek akıyı daha fazla azalttığı düşünülmektedir.

XN 45 membranının oldukça pürüzlü bir yapıya sahip olduğu AFM ölçümlerinden de görülmektedir (Şekil 4.25). Bu durum anyonik yüzey aktif maddelerin membran yüzeyinde daha kolay birikmesine ve yüksek akı kayıpları görülmesine neden olmuştur. Membranda ölçülen temas açıları sonuçları da yüzeyde meydana gelen kirlenmeyi yansıtmaktadır (Tablo 4.9).

FM NP010 membranına göre daha küçük MWCO'ya sahip FM NP030 membranında NPE'nin giderim verimi ve akı kaybı daha yüksek bulunmuştur. NPE monomerleri, küçük MWCO'ya sahip ve hidrofilik FM NP030 membranı ile hidrofilik etkileşim içinde olmuş, bu etkileşim sonucunda membranın akı kaybı yüksek bulunmuştur (Şekil 2.17'de belirtildiği gibi). Büyük MWCO değerine sahip FM NP010 membranında ise daha az miktarda NPE monomerleri membran ile hidrofilik etkileşimde bulunarak ve membran porlarında çok fazla birikmeyerek sürekli olarak süzüntüye geçmişlerdir. FM NP010 membranında bundan dolayı daha düşük akı kaybı görülmüş ve giderim verimi zamanla azalmıştır.

XN 45 membranında ise NPE'nin neden olduğu akı kaybı diğer iki membrana oranla daha düşük bulunmuştur. Akı kaybının en düşük ve giderim veriminin en fazla bulunduğu bu membranda, temas açısının ve MWCO değerinin önemi ortaya çıkmıştır (Şekil 2.17). Diğer iki membrana göre daha hidrofilik olan XN 45 membranı üzerinde NPE birikimi daha az ve bunun sonucu olarak akı kaybı daha düşük olmuştur. Bununla birlikte XN 45 membranında NPE konsantrasyonu KMK'nın üzerine çıkmış ve membran yüzeyinde serbest monomer sayısı da azalmıştır (Şekil 4.13). Giderim veriminin yüksek bulunmasında nonyonik yüzey aktif madde misellerinin oluşumu da etkili olmuştur. Bu sonuçlardan membran ile nonyonik yüzey aktif madde arasında meydana gelen etkileşimde membranın MWCO değeri ve temas açısı değerinin rol oynadığı bir kez daha görülmüştür.

Karışım çözeltisi ile yapılan deneylerde en düşük akı kaybı FM NP010 membranında, en yüksek akı kaybı ise XN 45 membranında görülmüştür (Tablo 4.7). FM NP010

membranında, Karışım çözeltisinde bulunan yüzey aktif maddelerin konsantrasyonlarının, KMK değerlerinin üzerine çıkması ve oluşan misellerin membranın geçirgenliğini arttırması akı kaybının düşük bulunmasına neden olduğu düşünülmektedir. Küçük MWCO değerine sahip FM NP030 membranında ise hem yüzey aktif madde monomerlerinin membranın porlarını tıkaması hem de Karışım çözeltisinin pH değeri 3.0 olduğundan dolayı anyonik yüzey aktif maddelerin pozitif yüklü membran ile elektrostatik etkileşimde bulunması, bu membranda akı kaybının yüksek bulunmasına yol açmıştır. Aynı durum XN 45 membranı için de geçerli olmuş, pozitif yüklü membran ile anyonik yüzey aktif maddeler arasında elektrostatik etkileşim meydana gelmiştir. Bu durum pürüzlü bir yapıya sahip olan bu membranda akı kaybının oldukça yüksek olmasına neden olmuştur.

Karışım çözeltisinde nonyonik yüzey aktif madde NPE'nin, FM NP010 ve FM NP030 membranlarında oldukça yüksek oranda giderimi sağlanmıştır (% 98). Tekli NPE çözeltisinde ise nonyonik yüzey aktif madde giderim verimi her iki membranda da çok daha düşük bulunmuştu. Bu sonuçlardan Karışım çözeltisinde bulunan anyonik yüzey aktif maddeler ile NPE arasında bir etkileşim olduğu anlaşılmaktadır.

Membran seçiminde CIP atıksuyuna benzer şekilde Karışım çözeltisini esas aldığımızda, membran proseslerinde en önemli sorunlardan birisi olan kirlenmeden kaynaklanan akı kaybının en az görüldüğü membran FM NP010'dur. Pürüzlü bir yapıya sahip XN 45 membranında ise akı kaybı oldukça yüksek bulunmuştur. Düşük MWCO'ya sahip olan ve bu yüzden porlarda meydana gelen tıkanmalara hassasiyet gösteren FM NP030 membranında da kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı da toplam akı kaybının önemli bir kısmını oluşturmaktadır (Tablo 4.7).

2. FM NP010 membranında CIP atıksuyu ile farklı pH değerlerinde (3, 5, 7 ve 10) deneyler yapılmış ve bu atıksu için uygun pH değeri belirlenmiştir.

Tekli LABS, SLES, TARTRAZİN ve NaCl çözeltileri ile yapılan deneylerde, membranda en fazla akı kaybı pH 3'de görülmüştür (Tablo 4.11). pH 3'de yapılan deneylerde membran, çözeltinin pH'sına bağlı olarak pozitif yüklüdür. pH 3'de LABS ve SLES'in membranda meydana getirdiği akı kayıplarının diğer pH değerlerine göre

daha yüksek olmasına, membran ile anyonik yüzey aktif maddeler arasında meydana gelen elektrostatik etkileşim sonucu membranın hidrofobitesinin artması gösterilebilir. Membranda ölçülen temas açısı sonuçları da bu durumu desteklemektedir (Tablo 4.12). pH 5, 7 ve 10'da yapılan deneylerde ise membran, çözeltinin pH'sına bağlı olarak negatif yüklüdür. Membranın izoelektrik noktasından uzaklaştıkça, polietersülfon membran polimerindeki yüklü gruplar arasında meydana gelen elektrostatik itmeden dolayı uzun zincirler oluşmakta ve membranın por büyüklüğü azalmaktadır. Membranın por büyüklüğünde meydana gelen bu değişikliğe bağlı olarak akı da düşmektedir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde ozmotik basıncın artması, membrana uygulanan net basıncı azaltmakta ve akının düşmesine neden olmaktadır (Childress ve Elimelech, 2000, Kilduff ve diğ., 2004). Özellikle pH 7 ve 10'da LABS ve SLES'in pH 5'e göre daha fazla akı kaybına neden olmasında, literatürde belirtilen bu etkilerin rolünün olduğu düşünülmektedir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu ve bu noktaya yakın pH değerlerinde, membranın por boyutu ve geçirgenliği artmakta, membran yüzeyinde ozmotik basınç azalmaktadır. Bütün bu etkiler ise membranda akının artmasına neden olmaktadır (Childress ve Elimelech, 2000). FM NP010 membranın zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH 4.2 değerine yakın olan pH 5'de bu nedenle, LABS ve SLES düşük akı kaybına (% 9-10) neden olmuştur.

Anyonik boyarmadde TARTRAZİN ile farklı pH değerlerinde yapılan deneylerde de, membranda en fazla akı kaybı pH 3'de ortaya çıkmıştır (% 41,1). Pozitif yüklü membran ve anyonik boyarmadde arasında kuvvetli bir iyonik etkileşim gerçekleşmesi yüksek akı kayıplarına neden olmaktadır (Akbari ve diğ., 2002). pH 3'de de membranın pozitif yüklü olmasından dolayı böyle bir durum ortaya çıkmıştır. Özellikle membranın bu pH değerinde temas açısının daha yüksek bulunması ($62,5^\circ$), bu etkileşimi doğrulamaktadır. Membranın negatif yüklü olduğu pH 5, 7 ve 10'da ise akı kayıpları düşük aralıkta kalmıştır (% 3-8). Akının bu pH değerlerinde düşük kalmasına, aynı yüke sahip membran ve boyarmaddenin arasında meydana gelen itme kuvveti neden olmuş, boyarmadde membran üzerinde çok fazla birikmemiştir. Membranın temas açısının bu pH değerlerinde çok fazla artmaması da bu durumu desteklemektedir (Tablo 4.12).

FM NP010 membranında NaCl giderim verimi tüm pH değerlerinde oldukça düşük bulunmuştur (Şekil 4.38). Nanofiltrasyon ile tuz gideriminde membranın yükü kadar

MWCO değerinin de önemli olduğu bilinmektedir (Schäfer, 2005). FM NP010 membranının oldukça büyük MWCO değerine ve düşük yük yoğunluğuna sahip olması, NaCl'nin giderilmesini engellemiştir.

Model CIP 10 atıksuyu ile pH 3, 5, 7 ve 10'da yapılan deneylerde de pH 3'de membranda en fazla akı kaybı, pH 5'de ise en az akı kaybı görülmüştür. CIP 10 atıksuyunun geçirildiği membranlarda belirlenen akı kayıpları, özellikle LABS'ın tekli çözeltisi ile yapılan deneylerde membranda elde edilen akı kayıpları sonuçlarına benzerlik göstermektedir (Tablo 4.11-4.15). Tüm pH değerlerinde CIP 10 atıksuyunda bulunan LABS ve SLES'in membran ile etkileşiminin, bu yüzey aktif maddelerin tekli çözeltilerindeki gibi gerçekleştiği düşünülmektedir. CIP 10 atıksuyunda nonyonik yüzey aktif madde NPE'nin giderim verimi ise tekli NPE çözeltisine oranla tüm pH değerlerinde oldukça yüksek bulunmuştur (% 99). Membran seçimi çalışmasında olduğu gibi, NPE ile anyonik yüzey aktif maddeler arasında etkileşim meydana geldiği sonucu bir kez daha ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda CIP 10 atıksuyunda bulunan LABS, SLES, NPE ve TARTRAZİN arasında da farklı etkileşimler meydana geldiği düşünülmektedir. CIP 10 atıksuyunda bulunan LABS, SLES ve TARTRAZİN'in giderim veriminin, bu maddelerin tekli çözeltilerine göre daha yüksek ve kompozit süzüntü konsantrasyonlarının daha düşük bulunması bu düşüncüyü doğrulamaktadır. NaCl'de ise tam tersi bir durum ortaya çıkmıştır (Tablo 4.13-4.17). CIP 10 atıksuyunda bulunan diğer maddelerin varlığı, zamanla NaCl'nin membranda tutulmamasına ve büyük bir kısmının süzüntüye geçmesine neden olmuştur (Şekil 4.46).

Aynı yüke sahip anyonik boyarmadde ve anyonik yüzey aktif maddenin hidrofilik gurupları arasında itici elektrostatik kuvvetlerin, nonyonik yüzey aktif madde ve anyonik boyarmadde arasında da hidrofobik etkileşimin etkili olduğu bilinmektedir (Nowak ve diğ., 2006). CIP 10 atıksuyunda da TARTRAZİN'in giderim veriminin tekli çözeltisine göre tüm pH değerlerinde yüksek olmasında, anyonik ve nonyonik yüzey aktif maddeler arasında bu tür bir etkileşimin meydana geldiği düşünülmektedir.

CIP 10 atıksuyu pH 5'de FM NP010 membranında en düşük akı kaybına neden olmuştur. Özellikle pH 3'de meydana gelen akı kaybının büyük bir kısmını kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı oluşturmaktadır (Tablo 4.15). AFM ve temas açısı

ölçümlerinden de, membran üzerinde en az kirlenmenin meydana geldiği pH değeri 5 olarak bulunmuştur.

Özellikle pH seçiminde dikkat çeken bir konu ise, CIP 10 atıksuyunda KMK değerlerinden yüksek konsantrasyonlarda bulunan anyonik yüzey aktif maddelerin tekli ve karışım halinde bulunduğu FM NP010 membranında oluşturduğu akı kayıplarının, bu yüzey aktif maddelerin KMK değerlerinden düşük konsantrasyonlarda oluşturduğu akı kayıplarından daha düşük ya da yakın değerlerde bulunmasıdır (Tablo 4.4-4.11-4.15). Özellikle KMK'nın üzerinde LABS ve SLES ile yapılan deneylerde de akı kaybının çok fazla olmamasında, oluşan misellerin ikinci bir membran gibi davranarak toplam geçirgenliği arttırdığı düşünülmektedir.

3. CIP 10 atıksuyu farklı sıcaklıklarda (15°C, 25 °C ve 40 °C) FM NP010 membranından geçirilerek uygun sıcaklık seçimi yapılmıştır. 40°C'de CIP 10 atıksuyunun geçirildiği FM NP010 membranında en yüksek akı kaybı (% 40,5) görülmüştür. 15°C ve 25°C'de ise membranda meydana gelen akı kaybı daha düşük değerlerde bulunmuştur (% 17,6-11). 40°C'de membranda meydana gelen kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, toplam akı kaybının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. 15°C ve 25°C'de konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme, toplam akı kaybına hemen hemen aynı oranlarda etki etmişlerdir (Tablo 4.20).

Özellikle 40°C'de LABS ve SLES'in süzüntü konsantrasyonunun diğer sıcaklık değerlerine göre daha fazla artmış, bu durumun besleme konsantrasyonunda meydana gelen artıştan daha çok sıcaklık ile ilgili bir durum olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklığın artması ile anyonik yüzey aktif maddelerin KMK değerleri yükselmekte ve buna bağlı olarak serbest monomer konsantrasyonları da artmaktadır (Kowalska ve diğ., 2004, Kowalska ve diğ., 2006). Yüksek sıcaklık değerlerinde çözeltide bulunan organik ve inorganik maddelerin difüzyon hızı artmakta ve giderim verimi azalmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttığında nanofiltrasyon membranlarının porlarının da genişlediği literatürde verilmiştir (Manttari ve diğ., 1997, Archer ve diğ., 1999, Manttari ve diğ., 2002, Sharma ve diğ., 2003). 40°C'de serbest LABS ve SLES monomer konsantrasyonunun ve difüzyon hızlarının artması ile birlikte membranın porlarının genişlemesi, bu anyonik yüzey aktif maddelerin membrandan daha hızlı geçmesine ve süzüntü

konsantrasyonlarının yüksek olmasına neden olmuştur. Aynı durum TARTRAZİN için de geçerli olmuş, 40°C’de sıcaklığın artması ile genişleyen membran porlarından boyarmadde molekülleri daha hızlı geçmeye başlamış ve süzüntü konsantrasyonu yüksek bulunmuştur.

40°C’de NaCl’nin giderimi ise sağlanamamıştır. 40°C’de CIP 10 atıksuyunda bulunan 617 mg/L NaCl çözeltisi ile tekli deney de yapılmış, NaCl giderimi sağlanabilmiştir (Şekil 4.56). 40°C’de NaCl’nin giderim veriminin negatif olmasında, sıcaklıktan çok atıksuda bulunan diğer maddelerin etkisi olduğu sonucu çıkmıştır. Bu durumda NaCl’nin giderim veriminin negatif olması “Donnan Etkisi” ile açıklanabilir. Özellikle anyonik yüzey aktif maddeler membranda çok iyi tutunurken, küçük Cl⁻ anyonları besleme tarafında konsantrasyonun artması ile daha hızlı bir şekilde süzüntüye geçmektedirler.

4. pH ve sıcaklık seçiminden sonra, CIP 10 atıksuyu dört farklı basınç değerinde (8, 12, 16 ve 20 bar) FM NP010 membranından geçirilmiştir. 16 ve 20 barda akıda meydana gelen azalma daha hızlı gerçekleşmiştir (Şekil 4.60). Yüksek basınç değerlerinde konsantrasyon polarizasyonu artmakta ve akı hızlı azalmaktadır. Akıda meydana gelen bu azalmaya, besleme çözeltisinde bulunan maddelerin daha fazla konsantre olması neden olmaktadır (Manttari ve diğ., 1997). 16 ve 20 barda LABS, SLES, TARTRAZİN, NPE ve NaCl’nin daha fazla konsantre olması konsantrasyon polarizasyonuna neden olmuş ve akı kayıpları yüksek bulunmuştur.

8 barda yapılan deney süresince LABS+SLES’in besleme konsantrasyonlarında meydana gelen artış çok fazla olmamasına rağmen, deney süresince LABS+SLES’in süzüntü konsantrasyonu diğer basınç değerlerine göre daha yüksek bulunmuştur. Buna karşılık LABS+SLES’in en iyi süzüntü kalitesi 20 barda elde edilmiştir (Şekil 4.62). TARTRAZİN’in süzüntü konsantrasyonu ise besleme konsantrasyonunda meydana gelen artışa bağlı olarak artmış, basıncın çok fazla etkisi olmamıştır (Şekil 4.63). Yüksek basınç değerlerinde membran yüzeyinde oluşan yüksek konsantrasyon farklarından dolayı süzüntü kalitesinin kötüleştiği bilinmektedir (Wendler ve diğ., 2002). TARTRAZİN’in özellikle 20 barda süzüntü konsantrasyonunun diğer basınç değerlerine göre daha yüksek bulunmasında bu durumun etkisi bulunmaktadır. Buna

karşılık LABS ve SLES’de böyle bir durumun görülmemesinde ise, misellerin membran yüzeyinde birikmesi ve ikincil bir membran gibi davranması neden olmuştur. Böylelikle LABS ve SLES’in giderim verimi de yüksek basınç değerlerinde daha iyi bulunmuştur (Tablo 4.27). NaCl’nin süzüntü konsantrasyonu da, besleme konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak deney süresince artmıştır. LABS ve SLES’de olduğu gibi NPE’nin de süzüntü konsantrasyonu basınç arttıkça azalmıştır.

20 barda CIP 10 atıksuyunun geçirildiği membranda ölçülen temas açısı 8 ve 12 barda ölçülen değerlerden yüksek bulunmuştur. AFM ölçümlerinden elde edilen R_{rms} değeri de, 12 barda ölçülen R_{rms} değerinden büyüktür. 20 barda yapılan deney sonrası membranda meydana gelen akı kaybına R_{rms} ve temas açısı değerinin yüksek olmasına CIP 10 atıksuyunda bulunan maddelerin daha fazla konsantre olması neden olmuştur. CIP 10 atıksuyu için FM NP010 membranında TARTRAZİN ve NaCl hariç en iyi kalitede süzüntü 20 barda yapılan deney sonunda elde edilmiştir.

5. LABS, SLES ve NPE ile farklı kombinasyonlarda deneyler yapılarak aralarındaki etkileşim açıklanmaya çalışılmıştır.

SLES ve NPE kombinasyonunda membranda % 60,7 oranında bir akı kaybı meydana gelirken, LABS+NPE kombinasyonunda bu değer % 12 olarak bulunmuştur (Tablo 4.29). LABS’ın, SLES’e göre daha düşük çözünürlüğe sahip olduğu bilinmektedir (Myers, 1999). Anyonik yüzey aktif maddenin çözünürlüğünün düşük olması da, nonyonik yüzey aktif madde ile olan hidrofobik etkileşimini arttırdığı belirtilmiştir (Azzam, 2001). Bu literatür bilgilerinden çıkılarak, LABS ve NPE’nin kuyrukları arasında daha kuvvetli bir hidrofobik etkileşim meydana gelmesi ile ortamda serbest NPE monomer ve misel miktarının azaldığı düşünülebilir. Nitekim bu kombinasyonda akı kaybı daha küçük bulunmuştur. Buradan CIP atıksuyunda da NPE’nin SLES’e oranla LABS ile daha fazla hidrofobik etkileşime gireceği sonucu çıkmaktadır. Yüzey aktif maddelerin tekli ve farklı kombinasyonlarında hazırlanan çözeltilerinde ölçülen iletkenlik sonuçları da bu düşünceyi desteklemektedir. LABS+NPE çözeltisinin iletkenlik değeri, tekli LABS çözeltisinden daha yüksek bulunurken, SLES+NPE çözeltisinin iletkenlik değeri tekli SLES çözeltisine çok yakındır (Tablo 4.30). LABS ve NPE’nin SLES’e göre daha çok hidrofobik etkileşimde bulunarak misel sayısının

artması, bu kombinasyonda iletkenlik değerin de daha yüksek bulunmasına neden olmuştur.

6. Sıvı bulaşık deterjanında bulunan maddelerin CIP sonrası 5 ve 20 kat seyreltilmesi durumunu incelemek amacıyla CIP 5 ve CIP 20 adı verilen model atıksular ile deneyler yapılmıştır.

CIP 5 atıksuyu CIP 20 atıksuyuna göre membranda yüksek akı kayıplarına neden olmuştur (Tablo 4.33). CIP 10 atıksuyu ise CIP 20 atıksuyuna oranla membranda daha yüksek akı kayıpları meydana getirmiştir (Tablo 4.24). Dolayısıyla CIP atıksuyunun içerdiği maddelerin konsantrasyonu arttıkça membranda meydana gelen akı kaybı da artmıştır. Membranda 8, 12, 16 ve 20 bar için CIP atıksuyunda meydana gelen akı kaybı sıralaması CIP 5>CIP 10>CIP 20 şeklindedir. CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 atıksularının geçirildiği membranlarda yapılan temas açısı ölçümlerinden ve AFM görüntülerinde de, membranda meydana gelen kirlenmenin atıksuyun konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı anlaşılmaktadır (Tablo 4.25-4.34 ve Şekil 4.67-4.82-4.83).

CIP 5 ve CIP 20 atıksuları için 16 ve 20 barda akıda meydana gelen azalma daha hızlı gerçekleşmiştir (Şekil 4.69-4.70). CIP 10 atıksuyunda olduğu gibi, bu atıksularda da yüksek basınç değerlerinde akıda meydana gelen bu azalmaya besleme çözeltisinde bulunan maddelerin daha fazla konsantre olması neden olmuştur.

CIP 5 atıksuyu ile 8, 12, 16 ve 20 barda yapılan deneylerde, NaCl'nin süzüntü konsantrasyonu zamanla artmasına rağmen, besleme konsantrasyonunda azalma görülmüştür (Şekil 4.77). NaCl'nin süzüntü konsantrasyonu deney süresince besleme konsantrasyonundan daha yüksek değerlere ulaşmıştır. CIP 10 atıksuyu ile 40°C'de yapılan deneylerde de olduğu gibi NaCl'nin giderim veriminin negatif olması "Donnan Etkisi" ile açıklanabilir.

Oldukça yüksek KOİ değerlerine sahip CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 atıksularında % 100'e yakın KOİ giderimi sağlanabilmiştir.

7. Çalışmanın son bölümünde CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 atıksuları için en iyi kalitede süzütünün ve geri kazanım oranının elde edildiği 20 barda yapılan deneylerde elde edilen kompozit süzüntüler ayrı bir kaptan toplanmış ve düşük MWCO'ya sahip FM NP030 nanofiltrasyon membranından geçirilmiştir.

FM NP030 membranında en yüksek akı kayıplarına CIP 5 kompozit süzütüsü neden olmuştur. Üç kompozit süzüntü için de, basınç arttığında membranda meydana gelen akı kaybı azalmıştır. Özellikle 30 ve 40 barda, membranda çok fazla kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları görülmemiştir (Tablo 4.39).

40 barda yapılan deneyler sonrasında FM NP030 membranında daha iyi kalitede kompozit süzüntüler elde edilmiştir (Tablo 4.41-4.43). 5 farklı basınçta elde edilen kompozit süzüntüler tamamen renksiz ve boyarmadde konsantrasyonu "0" mg/L'dir. Her üç kompozit süzüntüde için de FM NP030 membranında basınç arttığında membranın temas açısı ve R_{rms} değerlerinin azaldığı görülmüştür (4.40-4.44). Üç kompozit süzüntü çözeltisi için 40 barda elde edilen membranın R_{rms} değerleri, temiz FM NP030 membranının R_{rms} değerine çok yakındır (Tablo 4.10). Sonuçlardan da görüldüğü gibi, CIP 5, CIP 10 ve CIP 20 kompozit süzüntüleri FM NP030 membranının yüzeyinde çok fazla kirlenmeye neden olmamışlardır. Temiz FM NP030 membranın temas açısı değeri göz önüne alındığında da (31^0), her üç kompozit süzütünün de özellikle 30 ve 40 barda membranın temas açısını çok fazla değiştirmedeği görülmektedir (Tablo 4.40).

Sonuç olarak bu tez kapsamında yürütülen çalışmalar ile:

- Özellikle düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarında, membranda meydana gelen adsorpsiyon kaynaklı kirlenmeler ile ilgili literatürde bilgiler bulunmaktadır. Çalışmada ise yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde içeren CIP atıksularının membranları kirleteceği ve akı kayıplarının yüksek olacağı düşüncesi ortadan kaldırılmıştır. Tam aksine, elde edilen sonuçlar yüzey aktif maddelerin membran üzerinde temizleyici bir etki yapabileceklerini göstermektedir.
- Nanofiltrasyon prosesinde CIP atıksuyunda bulunan maddelerin akı üzerindeki etkilerini de ortaya koyabilmek için, bu maddelerin tekli, farklı kombinasyonlarda

ve karışım halinde bulduklarında membranda göstermiş oldukları davranışları da incelenmiştir. Nanofiltrasyon prosesi ile CIP atıksuyunda bulunan maddelerin kantitatif olarak geri kazanımı sağlanabilmiştir. Bu atıksudan 1. adım nanofiltrasyon prosesi ile elde edilen konsantre çözeltiler üretimde tekrar değerlendirilebilir duruma getirilmiştir.

- CIP atıksuyunda bulunan yüzey aktif maddeler ve boyarmaddenin geri kazanılmasının yanı sıra elde edilen su doğrudan yıkama suyu olarak kullanılabilceği gibi ikincil bir nanofiltrasyon işlemi ile tesisin diğer üretimlerinde proses suyu olarak da kullanılabilir.

Yapılan çalışmalar ışığında:

- Uygulamanın pilot ölçekli çalışmalar ile doğrulanarak ilgili endüstride uygulanmasına
- Söz konusu endüstrinin diğer üretimlerine ait CIP atıksuları için yinelenmesine
- Farklı anyonik ve nonyonik yüzey aktif maddeler ile boyarmadde karışımlarının nanofiltrasyon membranındaki davranışlarının incelenmesine

yönelik çalışmaların yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

ACARBABACAN, Ş., 2002, *Reaktif boyarmaddeleri içeren atıksuların fenton prosesi ile renk giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ADAK, A., BANDYOPADHYAY, M., PAL, A., 2005, Removal of anionic surfactants from wastewater by alumina: a case study, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 254, 165–171.

AFONSO, M.D., NORBERTA DE PINHO, M., 1991, Nanofiltration of bleaching pulp and paper effluents in tubular polymeric membranes, *Separation Science Technology*, 32, 2641–2658.

AFONSO, M.D. and PINHO, M.N., 1997, Membrane separation processes in the pulp and paper industry, *Desalination*, 85 (1), 53–58.

AFONSO, M.D., 2006, Surface charge on loose nanofiltration membranes, *Desalination*, 191, 262–272.

AHEL, M., GIGER, W., KOCH, M., 1994, Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. occurrence and transformation in sewage treatment, *Water Research*, 8, 1131–114.

AHN, K-H., CHA, H-Y., YEOM, I-T., SONG, K-G., 1998, Application of nanofiltration for recycling of paper regeneration wastewater and characterization of filtration resistance, *Desalination* 119, 169–176

AKBARI, A., REMIGY J. C., APTEL, P., Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane, *Chemical Engineering and Processing*, 41, 601-609.

AKMİL, C., 1999, *Yüzey aktif dispersiyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu ile desteklenmiş çapraz akış mikrofiltrasyonu*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ALVES, A.M.B., PINHO, M.N., 2000, Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters, *Desalination*, 130 (2), 147–154.

ALLÈGRE, C., MOULIN, M., MAISSEU, M., CHARBIT, F., 2005, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *Journal of Membrane Science*, 269 (1–2), 15–34.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARTS, 2003, *Standart test method for synthetic anionic ingredinet by cationic titration*, D 3049–89, 11.01.

APHA-AWWA-WEF, 1995, *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, New York.

ARCHER, A.C., MENDES, A.M., BOAVENTURA, R.R., 1999, Separation of an anionic surfactant by nanofiltration, *Environmental Science Technolgy*, 33, 2758–2764.

ATICI, G.O., 1991, *Yüzey Aktif Maddeler*, İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul.

AYDINER, C., 2006, *Hibrit sistem toz aktif karbon/çapraz akış mikrofiltrasyon teknolojisi ile sulu ortamdan ağır metal giderimi ve modellenmesi*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

AZZAM, E.M.S., 2001, Effect of alkyl groups in anionic surfactants on solution properties of anionic-nonionic surfactant system, *Journal of Surfactants and Detergents*, 4 (3) 293–296.

BARLAS, H., 1999, Endüstriyel atıksular için renk parametresi önerisi, *Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, Tubitak-GYTE. 14–15 Ekim, 213–220.

BARLAS, H., 2002, *Suların arıtımında ileri teknolojiler ders notları*, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.

BAYKUT, B. ve BİRAN, M., 1986, *Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası*, İstanbul Üniversitesi Yayınları Sayı: 3385, Mühendislik Fakültesi Sayı:68

BENITO, Y. and RUÍZ, M.L., 2002, Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater, *Desalination*, 142 (3), 229–234.

BERGER, H., 1997, Environmentally compatible surfactants for the cosmetic industry, *International Journal of Cosmetic Science*, 19, 227–237.

BOONYASUWAT, S., CHAVADEJ, S., MALAKUL, P., SCAMEHORN, J.F., 2003, Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator, *Chemical Engineering Journal*, 93, 241–252.

BOUSSU, K., VANDECASTEELE, C. and VAN DER BRUGGEN, B., 2006, Study of the characteristics and the performance of self-made nanoporous polyethersulfone membranes, *Polymer*, 47, 3464–3476.

BOUSSU, B., VAN DER BRUGGEN, B., VOLODIN, A., SNAUWAERT, J., HAESSENDONCK, C.V., VANDECASTEELE, C., 2005, Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (2), 632–638.

BOUSSU, B., VAN DER BRUGGEN, B., VOLODIN, A., HAESSENDONCK, C.V., DELCOUR, P., MEEREN, V.D. and VANDECASTEELE, C., 2006, Characterization

of commercial nanofiltration membranes and comparison with self-made polyethersulfone membranes, *Desalination*, 191 (1-3), 245–253.

BOUSSU, B., KINDSTS, C., VANDECASTEELE, C., VAN DER BRUGGEN, B., 2007, Surfactant fouling of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms, *ChemPhyChem*, (Baskıda)

BRANT, J.A. and CHILDRESS, A.E., 2002, Assessing short-range membrane-colloid fouling or reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 203 (1–2), 257–273.

CAMPBELL, P.M., 2002, Alternatives to nonylphenol ethoxylates, review of toxicity, biodegradation and technical-economic aspects, *ToxEcology Environmental Consulting LTD.*, Final Report.

CASSANO, A., MOLINARI, R., ROMANO, M., DRIOLI, E., 2002, Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes A review, *Journal of Membrane Science*, 181, 111–126.

CHEN, P.H., 1997, Adsorption of organic compounds in water using a synthetic adsorbent, *Environment International*, 23(1), 63–73.

CHEN, J.P., KIM, Y. S., TING, Y. P., 2003, Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach, *Journal of Membrane Science*, 219 (1–2), 27–45.

CHERYAN, M., 1998, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Co., Inc., Pennsylvania- USA, 1–56676–598–6.

CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N., 1998, Membrane processing of oily streams, wastewater treatment and waste reduction, *Journal of Membrane Science*, 151, 13–28.

CHILDRESS, A. E. and ELIMELECH, M., 2000, Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environmental Science Technology*, 34, 3710–3716.

CHIU, T.Y. and JAMES, A.E., 2006, Microfiltration of amphoteric surfactant using ceramic membranes, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 280, 58–65.

CHMIEL, H., KASCHEK, M., BLOCHER, C., NORONHA, M., MAVROV, V., 2003, Concepts for the treatment of spent process water in the food and beverage industries, *Desalination*, 152 (1–3), 307–14.

CIARDELLI, G., CORSI, L., MARCUCCI, M., 2001, Membrane Separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resources, Conservation and Recycling*, 31 (2), 189–197.

CORNELIS, G., BOUSSU, K., VAN DER BRUGGEN, B., DEVREESE, I., VANDECASTEELE, C., 2005, Nanofiltration of nonionic surfactants : effects of the molecular weight cutoff and contact angle on flux behavior, *Industrial&Engineering Chemistry Reserach*, 44, 7652–7658.

CSERHATI, T., FORGACS, E., OROS, G., 2002, Biology activity and environmental impact of anionic surfactants, *Environmental International*, 28, 337–348.

CULLUM, D.C., 1994, *Introduction to Surfactant Analysis*, 1 st ed., Chapman&Hall, Glasgow, 0–7514–0025–4.

ÇAPAR, G., 2005, *Development of a membrane based treatment scheme for water recovery from textile effluents*, Doktora Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

DAVIS, R. H., 1992, *Membrane Handbook*, Chapman&Hall, New York,0–412–98871–2.

DIN 38404-C3, 2003, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)- Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung; Spektraler Absorptionskoeffizient (C3)*, Beuth Verlag, Berlin.

DING, W-H., TZING, S-H., LO, J-H., 1999, Occurrence and concentrations of aromatic surfactants and their degradation products in river waters of Taiwan, *Chemosphere*, 38, 2597–2606.

GOERS, B., MEY, J., WOZNY, G., 2000, Optimised product and water recovery from batch-production rinsing waters, *Waste Management*, 20, 651–658.

ERIKSSON, P., 1988, Nanofiltration extends the range of membrane filtration, *Environmental Progress*, 7 (1), 58–62.

FAN, L., HARRIS, J.L., RODDICK, F.A., BOOKER, N.A., 2001, Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes, *Water Research*, 35 (18), 4455–4463.

FANE, A.G, BEATSON, P., LI, H., 2000, Membrane fouling and its control in environmental applications, *Water Science&Technology*, 41 (10–11), 303–308.

FERNANDEZ, E., BENITO, J. M., PAZOS, C., COCA, J., 2005, Ceramic membrane ultrafiltration of anionic an nonionic surfactant solution, *Journal of Membrane Science*, 246, 1-6.

FRAGER, V., 2004, Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes: an atomic force microscopy study, *Enviromental Science and Technolgy*, 38, 3168–3175.

FRITSCH, J., ZIMMERMANN, B., 1998, Recycling of caustic cleaning solution with nanofiltration, *F&S Filtration& Separation*, 12, 248–253.

GOATLEY, K.T., BUCKLEY, C. A., GROVES, G. R., 2002, Reverse osmosis treatment and reuse of textile dyehouse effluents, *Desalination*, 47 (1–3), 313–320.

GOERS, B., MEY, J., WOZNY, G., 2000, Optimised product and water recovery from batch-production rinsing waters, *Waste Management*, 20, 651–658.

GOLOB, V., VINDER, A., SIMONIC, M., 2005, Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents, *Dyes and Pigments*, 67, 93–97.

GONZÁLEZ, S, PETROVIC, M, BARCELO, D., 2004, Simultaneous extraction and fate linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal water and sediments in the Catalonian area (NE Spain), *Journal of Chromatography A*, 105, 111–120.

HILAL, N., BUSCA, G., HANKINS, N., MOHAMMAD, A.W., 2004, The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes in the treatment of metal-working fluids, *Desalination*, 167, 227–238.

HUA, F.L., TSANG, Y.F., WANG, J.W., CHAN, S.Y., CHUA, H., SIN, S.N., 2006, Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, Baskıda.

HU, X., MOLNAR, E.B., VATAI, G., 2002, Study of ultrafiltration behaviour of emulsified metalworking fluids, *Desalination*, 149 (1–3), 191–197.

İSKİ Atıksuların kanala deşarj yönetmeliği, [online], <http://www.iski.gov.tr/dosya/yonetmelikler/AKSDYNT.pdf> [Ziyaret Tarihi: 23 Aralık 2006].

JONSSON, A. and JONSSON, B., 1991, The influence of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 56, 49–76.

KALELİ, B., 2006, *Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

KAYA, Y. ve BARLAS, H., 2003, Kimya endüstrisinde atık yönetimi amaçlı membran uygulamaları, *XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, 8–11 Eylül, İstanbul, 386.

KESKİNLER, B., 1997, Çevre teknolojilerinde yeni yaklaşımlar ve membran proseslerinin önemi, *Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Bülteni*, 1–5.

KHAN, M. N. and ZAREEN, U., 2006, Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water, *Journal of Hazardous Materials*, 33 (1–3), 269–275.

KHUU, S.M., RODRIGUEZ, J.A., ROMAGNOLI, J.A., NGIAN, K.F., 2000, Optimisation and control of an industrial surfactant reactor, *Computer & Chemical Engineering*, 24 (2–7), 863–870.

KIBBEY, T.C.G. and HAYES, K.F., 2000, Effects of surfactant concentration and sorbent properties on the sorption and transport of ethoxylated nonionic surfactant mixtures, *Journal of Contaminant Hydrology*, 41, 1–22.

KILDUFF, J.E., MATTARAJ, S., BELFORT, G., 2004, Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability and cake formation, *Journal of Membrane Science*, 239, 39–53

KIMERLE, R.A. and SWISHER, R.D., 1977, Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation, *Water Research*, 2, 31–37.

KOSCHUH, W., THANG V.H., KRASTEVA S., NOVALIN S., KULBE K.D., 2005, Flux and retention behaviour of nanofiltration and fine ultrafiltration membranes in filtrating juice from a green biorefinery: A membrane screening, *Journal of Membrane Science*, 261 (1–2), 121–128.

KOYUNCU, İ., YALCIN, F. and ÖZTURK, İ., 1999, Color removal of high strength paper and fermentation industry effluents with membrane technology, *Water Science and Technology*, 40 (11–12), 241–248.

KOYUNCU, İ., 2001, *Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

KOYUNCU, İ., 2002, Effect of operating conditions on the separation of ammonium and nitrate ions with nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Journal of Environmental Science and Health, Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, (37) 7, 1347–1359.

KOWALSKA, I., K., KABSACH-KORBUTOWICZ, M., MAJEEWSKA-NOWAK, K., WINNICKI, T., 2004, Separation of anionic surfactants on ultrafiltration membranes, *Desalination*, 162, 33–40.

KOWALSKA, I., MAJEEWSKA-NOWAK, K., KABSACH-KORBUTOWICZ, M., 2006, Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration, *Desalination*, 198, 124–131.

KURAL, E., 2000, *Tekstil boyahane atıksularının nanofiltrasyon membranları ile geri kazanımı ve renk giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

KWON, Y-N. and LECKIE, J.O., 2006, Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes I. Changes in chemical/morphological properties, *Journal of Membrane Science*, 283 (1–2), 21–26.

LARA-MARTIN, P.A., PETROVIC, M., GÓMEZ-PARRA, A., BARCELÒ, D., GONZÁLEZ-MAZO, E., 2006, Presence of surfactants and their degradation intermediates in sediment cores and grabs from the Cadiz Bay area, *Environmental Pollution*, 144, 483–491.

LEE, R.W., GLATER, J., COHEN, Y., MARTÍN, C., KOVAC, K., MILOBAR, M.N., BARTEL, D.W., Low-pressure RO membrane desalination of agricultural drainage water, *Desalination*, 155 (2), 109–120.

LIN, S.H., LIN, C.M. and LEU, H.G., 1999, Operating characteristics and kinetics studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, *Water Research*, 33 (7), 1735–1741.

LIN, S.W. and GOMEZ, H.E., 2005, Development of energy-saving spinning membrane system and negatively charged ultrafiltration membranes for recovering oil from waste machine cutting fluid, *Desalination*, 174 (2), 109–123.

LIWARSKA-BIZOKOJC, E., MIKSCH, K., MALACHOWSKA-JUTSZ, A. and KALKA, J., 2005, Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants, *Chemosphere*, 58, 1249–1253.

MADAENI, S.S., FANE, A.G., GROHMANN, G.S., 1995, Virus removal from water and wastewater using membranes, *Journal of Membrane Science*, 102, 65–75.

MANTTARI, M., NUORTILA-JOKINEN, J., NYSTROM, M., 1997, Influence of filtration conditions on the performance of NF membranes in the filtration of paper mill total effluent, *Journal of Membrane Science*, 137, 187–199

MANTTARI, M., PIHLAJAMAKI, A., KAIPAINEN, E., NYSTROM, M., 2002, Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes, *Desalination*, 145, 81–86.

MATSUURA, T., 2000, *Synthetic membranes and membrane separation processes*, CRC press, Florida, 0–8493–4202–3.

MATSUURA, T., 2001, Progress in membrane science and technology for seawater desalination a review, *Desalination*, 134, 47–54.

MEESTERS, R.J.W. and SCHRODER, H. F., 2004, Perfluorooctane sulfonate- a quite mobile anionic anthropogenic surfactant, ubiquitously found in the environment, *Water Science and Technology*, 50 (5), 235–242.

MIETTON-PEUCHOT, M., RANISIO, O., PEUCHOT, C., 1996, Study of behaviour of membrane in the presence of anionic or nonionic surfactants, *7 th. World filtration congress in Budepest, Hungary*, 1–4.

MIGNANI, M., NOSENZO, G., GUALDI, A., 1999, Innovative ultrafiltration for wastewater reuse, *Desalination*, 14 (1–3), 287–292.

- MOHAMMAD, A.W., OTHAMAN, R., HILAL, N., 2004, Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating, *Desalination*, 168, 241–252.
- MOSS, P. and GIL, J.M.L., 1999, Twenty-five years of desalination in the Canary Islands: an historical review of the application of reverse osmosis using case studies and operational experience, *Desalination*, 125, 17–23.
- MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 0–923–4248–8.
- MYERS, D., 1999, *Surfaces, Interfaces and Colloids*, John Wiley & Sons, Canada, 0–471–33060.
- NORDIN, A.K. and JONSSON, A.S., 2006, Case study of an ultrafiltration plant treating bleach plant effluent from a pulp and paper mill, *Desalination*, 201 (1–3), 277–289.
- NOWAK, K.M., KOWALSKA, I., KORBUTOWICZ, M.K., 2006, Ultrafiltration of aqueous solutions containing a mixture of dye and surfactant, *Desalination*, 198, 149–157.
- QIN, J.J., WAI, M.N., Oo, M.H., WONG, F.S., 2002, A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating, *Journal of Membrane Science*, 208 (1–2), 213–221.
- ORON, G., GILLERMAN, L., BICK, A., BURIAKOVSKY, N., MANOR, Y., YITSHAK, E.B., KATZ, L., HAGIN, J., 2006, A two stage membrane treatment of secondary effluent for unrestricted reuse and sustainable agricultural production, *Desalination*, 187 (1–3), 335–345.
- ÖNDER, E., 2001, *Yüzey Aktif Maddelerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Sudan Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- PETROVIC, M., GEHRINGER, P., ESCHWEILER, H., BARCELO, D., 2007, Radiolytic decomposition of multi-class surfactants and their biotransformation products in sewage treatment plant effluents, *Chemosphere*, 66, 114–122.
- PORTER, J.J., GOMES, A.C., 2000, The rejection of anionic dyes and salt from water solutions using a polypropylene microfilter, *Desalination*, 128 (1), 81–90.
- PORTER, J.J., PORTER, S.R., 2000a, Filtration studies of selected anionic dyes using asymmetric titanium dioxide membranes on porous stainless-steel tubes, *Journal of Membrane Science*, 101 (1–2), 67–81.
- RAUTENBACH, R., 1997, *Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer, Germany, 3–540–61573–3.

- RAMAN, L.P., CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N., 1994, Consider nanofiltration for membrane separations, *Chemical Engineering Progress*, 68–74.
- RAUTENBACH, R. and GROSCHIL, A., 1990, Separation Potential of Nanofiltration Membranes, *Desalination*, 77, 73–84.
- RE, G. D., GIOCOMO, G. D., ALOISIO, L., TERRERI, M., 1998, RO treatment of waste waters from dairy industry, *Desalination*, 119 (1–3), 205–206.
- RIEDL, K., GIRARD, B. and LENCKI, R.W., 1998, Influence of membranes structure on fouling layer morphology during apple juice clarification, *Journal of Membrane Science*, 139 (2), 155–156.
- RIPPERGER, S. and ALTMANN, J., 2002, Crossflow microfiltration-state of art, *Separation Purification. Technology*, 6, 19–31.
- ROSEN, M. J., 2004, [*Surfactants and Interfacial Phenomena*](#), John Wiley & Sons, U.S., 0471–478180,
- SABLANI, S.S., GOOSEN, M.F.A., AL-BELUSHI, R., WILF, M., 2001, Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, *Desalination*, 141, 105, 269–289.
- SALANITRO, J.P., DIAZ, L.A., 1995, Anerobic biodegradability testing of surfactants, *Chemosphere*, 30 (5), 813–830.
- SARKAR, B., CHAKRABARTI, P.P., VIJAYKUMAR, A., KALE, V., 2006, Wastewater treatment in dairy industries-possibility of reuse, *Desalination*, 195 (1–3), 141–152.
- SCHAEP, J., VAN DER BRUGGEN, B., UYTTERHOEVEN, S., CROUX, R., VANDECASTEELE, C., WILMS, D., VANHOUTTE, E., VANLERBERGHE, F., 1998, Removal of hardness from groundwater by nanofiltration, *Desalination* 119, 295–302
- SCHÄEFER, T., GROSS, R., JANITZA, J., TRAUTER, J., 1999, Nanofiltration of dye wastewater, *F&S Filtration& Separation*, 13, 9–16
- SCHÄFER, A.I., SCHWICKER, U., FISCHER, M. M., FANE, A.G., WAITE, T.D., 2000, Microfiltration of colloids and natural organic matter, *Journal of Membrane Science*, 171, 151–172.
- SCHÄFER, A.I., FANE, A.G., WAITE, T.D., 2005, *Nanofiltration principles and applications*, Elsevier LTD, UK, 1–85617–405–0.
- SCHOEBERL, P., BRIK, M., BRAUN, R., FUCHS, W., 2005, Treatment and recycling of textile wastewater-case study and development of a recycling concept, *Desalination*, 171 (2), 173–183.

SCOTT, M.J. and JONES, M.N., 2000, The biodegradation of surfactants in the environment, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1508, 235–251.

SHARMA, R. R., AGRAWAL, R., CHELLAM, S., 2003, Temperature effects on sieving characteristics of thin-film composite nanofiltration membranes: pore size distributions and transport parameters, *Journal of Membrane Science*, 223, 69–87.

SINGH, S., KHULBE, K.C., MATSUURA, T., RAMAMURTHY, P., 1998, Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science*, 142, 11–127.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği [online],

<http://www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25687.doc> [Ziyaret Tarihi: 23 Aralık 2006].

TANNINEN, J., MÄNTTÄRI, M., NYSTROM, M., 2006, Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions, *Desalination*, 189 (1–3), 92–96.

TS 266 İçme Suyu Standardı [online], <https://www.tse.org.tr> [Ziyaret Tarihi: 23 Aralık 2006].

ULTRILLA, J.R., DIAZ, J. M., POLO, M.S., GARCIA, M.A.F, TOLEDO, I.B., 2006, Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O₃ and O₃/H₂O₂, *Water Research*, 40, 1717–1725.

VAN DER BRUGGEN, B., SCHAEF, J., MAES, W., WILMS, D., VANDECASTEELE, C., 1998, Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters, *Desalination*, 117, 139–147

VENHUIS, S.H and MEHRVA, M., 2002, Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water, *International Journal of Photoenergy*, 6, 115–125.

VIOLLEAU, D., ESSIS-TOME, H., HABAROU, H., CROUE, J.P., MONTIÉ, M., 2005, Fouling studies of a polyamide nanofiltration membrane by selected natural organic matter: an analytical approach, *Desalination*, 173 (3), 223–238.

VRIJENHOEK, E.M., HONG, S., ELIMELECH, M., 2001, Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 188, 115–128.

WARING, J., 2003, Trisep Corporation membran eğitim semineri, Dorint Park Plaza, İstanbul.

WENDLER, B., GOERS, B., WOZNY, G., 2002, Regeneration of process water containing surfactants by nanofiltration-investigation and modelling of mass transport, *Water Science and Technology*, 46 (4), 287–292.

- WENDLER, B., GOERS, B., WOZNY, G., 2002a, Nanofiltration of solutions containing surfactants-prediction of flux decline and modelling of mass transfer, *Desalination*, 147, 217–221.
- WITTMANN, E., COTE, P., MEDICI, C., LEECH, J., TURNER, A.G., 1998, Treatment of a hard borehole water containing low levels of pesticide by nanofiltration, *Desalination*, 119, 347–352
- WITTMANN, E., TAZI-PAIN, A., CHANUSSOT, T., PATTERSON, A., NIAY, R., GAÏD A., CANTO, F., 2002, Clarification of a highly turbid karstic water by microfiltration, *Desalination*, 145 (1–3), 309–313.
- WOLF, W. and FEIJETEL, T., 1998, Terrestrial risk assessment for linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in sludge-amended soils, *Chemosphere*, 36 (6), 1319–1343.
- XIARCHOS, I., DOULIA, D., GEKAS, V., TRÄGÅRDH, G., 2003, Polymeric ultrafiltration membranes and surfactants, *Separation and Purification Reviews*, 32 (2), 215–278.
- YALÇIN, F., 1998, *Membran proseslerle endüstriyel atıksularda renk giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- YING, G-G., 2005, Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment, *Environmental International*, 32 (3), 417–431.
- ZOR, D.S., 1996, *Makromoleküllerin elektrooksidasyonla parçalanması ve yöntemin deterjan kirliliğinin giderilmesi amacıyla uygulanabilirliğinin araştırılması*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Bremen’de doğdu. 1993 yılında Pertevniyal Lisesi’nden mezun oldu. 1994 yılında lisans eğitimine başladığı İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 1998 yılında mezun oldu. Aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans programına başladı. 2000 Aralık ayında İ.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı’na Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2002 Haziran ayında “Su Arıtımında Kullanılan İyon Değiştiricilerin Bazı Metal İyonlarıyla Kirlenmesinin Araştırılması” başlıklı Yüksek Lisans tezini tamamlayarak Çevre Yüksek Mühendisi ünvanı aldı. 2002 yılında aynı anabilim dalında Doktora eğitimine başladı.

Araştırma Görevlisi olarak; Suların İleri Arıtım Teknolojileri I-II, Çevre Kimyası I-II, Temel İşlemler, Suların Arıtılması ve Atıksuların Arıtılması derslerinde uygulama, proje ve laboratuvar çalışmalarını yürüttü.