

Reçel ve Tekstil Endüstrileri Atık Sularının Nanofiltrasyon Yöntemiyle Arıtımı

Elif Külâh Kuzu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2018

Treatment of Jam and Textile Industries Wastewaters by Nanofiltration Method

Elif Külah Kuzu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

May 2018

Reçel ve Tekstil Endüstrileri Atık Sularının Nanofiltrasyon Yöntemiyle Arıtımı

Elif Külah Kuzu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Bölümü
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Duygu Kavak

Mayıs 2018

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Elif K÷lah Kuzu'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Reçel ve Tekstil Endüstrileri Atık Sularının Nanofiltrasyon Yöntemiyle Arıtımı” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Duygu Kavak

İkinci Danışman : --

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Duygu Kavak

Üye : Doç. Dr. Yeliz Aşçı

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Elif Demirel

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŐAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Duygu Kavak danışmanlığında hazırlamış olduğum “Reçel ve Tekstil Endüstrileri Atık Sularının Nanofiltrasyon Yöntemiyle Arıtımı” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 10/05/2018

Öğrenci Adı Soyadı

İmza

ÖZET

Son yıllarda artan su kıtlığı nedeniyle sanayii atık sularının arıtım uygulamalarına duyulan ihtiyaç artmış, bilimsel gerçekçiliğe uygun arıtım çalışmaları hız kazanmıştır. Bu amaçla son zamanlarda oldukça önem kazanan membran teknolojileri de atık suların tekrar kullanılmasında oldukça etkili bir giderim yöntemidir.

Bu çalışmanın amacı nanofiltrasyon yöntemi ile reçel ve tekstil endüstrisi atık sularının arıtımının incelenmesidir. Membran olarak ticari DK membranı kullanılmıştır. İki farklı endüstrinin atık suları ile farklı basınçlarda (10, 14, 18 bar) ve farklı besleme sıcaklıklarında (25, 35°C) çalışılmış ve bu parametrelerin renk, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM) ve iletkenlik verimleri üzerine etkileri incelenmiştir. Atık suyun akı değerleri online olarak kaydedilmiş ve her parametre için akı düşüşleri incelenmiştir. Belirli dakikalarda alınan süzüntülere pH, iletkenlik, AKM, KOİ testleri uygun yöntemlerle uygulanarak verim hesaplanmıştır. Sonuçlar incelenerek atık suların giderimi için optimum sıcaklık ve basınç şartları önerilmiştir.

Tekstil atık suyu için yapılan deneyler sonucunda 25°C ve 14 bar'ın; 30 L/m²saat akı ve %100 renk giderimiyle en uygun çalışma şartı olduğu görülmüştür. Reçel atık suyu için ise yine aynı şekilde 25°C ve 14 bar; 22 L/m²saat akı ve %100 giderimle en uygun çalışma şartıdır. Reçel atık suyu için bu çalışma şartlarında %78,57, tekstil atık suyu için ise %96 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca reçel atık suyu bu çalışma şartlarında %89,56, tekstil atık suyu için ise %89,42 AKM giderim verimine ulaşılmıştır. Atık suların iletkenlik değerleri de düşürülmüştür. Giderim verimleri dikkate alındığında bu atık suların nanofiltrasyon membranı olan DK membranı ile etkin bir şekilde arıtılabileceği sonucuna ulaşılabilir.

Anahtar Kelimeler: Atık su arıtımı, Nanofiltrasyon, DK membranı, Reçel atık suyu, Tekstil atık suyu, KOİ, AKM

SUMMARY

Because of the increasing water shortage in recent years, the need for the application of industrial wastewater treatment has been increased, scientific researches have been accelerated. For this purpose, membrane technology, which has gained considerable importance in recent years, is also a very effective removal method for reuse of wastewater.

The purpose of this study is to examine the purification of waste waters of jam and textile industry via nanofiltration method. The commercial DK membrane was used as the membrane. These two different industrial wastewaters were studied at different pressures (10, 14, 18 bar) and at different feed temperatures (25, 35°C) and the effects of these two parameters was investigated on the removal of color, chemical oxygen demand (COD), suspended solid (TSS) and conductivity efficiencies. The flux values of the waste water are recorded online and flux drops for each parameter are examined. Efficiency was calculated by applying pH, conductivity, TSS, COD tests with appropriate methods to the filtrations taken in certain minutes. By examining the results, optimum temperature and pressure conditions for waste water removal are proposed.

As a result of experiments which are applied for textile waste water, 25°C and 14 bar have been found as the most suitable operating parameters with 30 L/m²hour flux value and 100% colour removal. In the same way, for jam wastewater, 25°C and 14 bar have been found is the most suitable working condition with 22 L/m²hour flux and 100% colour removal. Jam wastewater had 78.57% COD removal efficiency and textile waste water had 96% COD removal efficiency for these operating conditions. Also TSS removal efficiency had been reached %89.56 and %89.42 for jam and textile wastewaters, respectively. Conductivity values of wastewater are also reduced. Taking into account the efficiency of the removal, these wastewater can be effectively treated with the DK membrane which is the nanofiltration membrane.

Keywords: Wastewater treatment, Nanofiltration, DK membrane, Jam wastewater, Textile wastewater, COD, TSS

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince ve bu tez çalışması sırasında benden yardımlarını ve bilgisini hiç esirgemeyen; bana manevi olarak tüm desteğini sunan, tecrübeleriyle bana hep yol gösteren ve danışmandan ötesine geçen çok değerli hocam Doç. Dr. Duygu Kavak'a; analizler sırasında bana yol gösteren Araş. Gör. Şefika Kaya'ya; deneyler sırasında sabırla bana yardımcı olan Emre Çubukçu'ya; çalışmada kullanılan malzemelerin ve cihazların temini için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) kuruluna, SEM ve EDS analizlerini gerçekleştiren Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (ARUM), Erasmus kapsamında Romanya'da geçirdiğim süre içerisinde çalışmalarımda beni destekleyen değerli hocam Prof. Narcis Duteanu'ya; analiz yorumlarında bana destek olan Şeyma Koç'a; lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca edindiğim bilgilerde emeği geçen tüm Gazi Üniversitesi ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü öğretim üyelerine; tüm hayatım boyunca bütün kararlarımda arkamda duran, maddi ve manevi olarak tüm desteği bana sağlayan annem Nevin Külah, babam Haluk Külah, kardeşim Emre Külah, eşim Arslan Kuzu ve bütün aileme; tüm süreçte beni hiç yalnız bırakmayan Emre Alkaya ve Esmâ Aydan Dikmen Aksoy'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ATIK SU	3
2.1. Türkiye'nin Su Potansiyelleri	4
2.2. Atık Sularda Kirletici Etki Yapabilecek Unsurlar	5
2.3. Atık Su Karakterizasyonunda Başlıca Parametreler	7
2.3.1. Fiziksel parametreler	7
2.3.2. Kimyasal parametreler	8
2.3.3. Biyolojik parametreler	8
2.4. Arıtım Yöntemleri	8
2.4.1. Kimyasal arıtım.....	10
2.4.2. Biyolojik arıtım	11
2.4.3. Fiziksel arıtım	11
3. MEMBRAN SİSTEMLERİ	13
3.1. Membranların Gelişimi.....	13
3.2. Membranların Kullanım Alanları	15
3.3. Membranların Avantaj ve Dezavantajları.....	16
3.4. Membranların Mekanizmaları	17

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.5. Membranlarda Akış Türleri	19
3.5.1. Çapraz akış rejimi	19
3.5.2. Dik akış rejimi.....	20
3.6. Membran Performansını Etkileyen Parametreler	20
3.7. Membran Ömrünü Etkileyen Parametreler.....	22
3.7.1. Membranlarda kirlenme	22
3.7.2. Konsantrasyon polarizasyonu	25
3.8. Membranların Yıkınması	26
3.8.1. Fiziksel temizleme	27
3.8.2. Kimyasal temizleme.....	27
3.9. Membranların Karakterizasyonu	28
3.9.1. Nitelik ve materyal.....	28
3.9.2. Yapı ve morfoloji	31
3.9.2.1. <u>Simetrik-asimetrik özellik</u>	31
3.9.2.2. <u>Gözenek özelliği</u>	32
3.9.2.3. <u>Homojen özellik</u>	32
3.9.3. Geometrik yapı.....	32
3.9.3.1. <u>İçi boş lif modülü</u>	34
3.9.3.2. <u>Spiral sargı modülü</u>	35
3.9.3.3. <u>Plaka-çerçeve modülü</u>	36
3.9.3.4. <u>Tübüler modül</u>	36
3.9.4. Ayırma mekanizması	37
3.9.5. Ayırma prosesi	37
3.10. Basınç Farkının Yürütücü Güç Olduğu Membran Prosesleri.....	38

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.10.1. Mikrofiltrasyon	39
3.10.2. Ultrafiltrasyon	40
3.10.3. Nanofiltrasyon.....	41
3.10.4. Ters ozmoz.....	42
4. REÇEL ENDÜSTRİSİ	44
4.1. Reçel Üretiminde Kullanılan Maddeler	45
4.1.1. Şeker.....	46
4.1.2. Pektin	46
4.1.3. Glikoz şurubu.....	46
4.1.4. Tatlandırıcılar	47
4.1.5. Asitler.....	47
4.1.6. Gıda boyaları ve koruyucular.....	47
4.2. Reçel Üretim İşlemleri.....	47
4.2.1. Hazırlanışı	48
4.2.2. Pişirme	49
4.2.3. Dolum, ısıtma işlemi.....	49
4.3. Reçel Endüstrisi Üretim Atıkları	50
5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	51
5.1. Tekstil Üretim İşlemleri.....	51
5.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Özellikleri	54
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	56
7. MATERYAL VE YÖNTEM	61
7.1. Deneysel Yöntemin Genel Tanımı	61
7.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Membranın Özellikleri.....	64

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Ham Atık Suların Özellikleri	65
7.4. Uygulanan Analitik Yöntemler.....	65
7.5. Akı Değerinin Hesaplanması	68
7.6. Renk Giderim Veriminin Hesaplanması.....	68
8. BULGULAR VE TARTIŞMA	69
8.1. Reçel Atık Suyu için Deneysel Sonuçlar.....	69
8.1.1. Akı değerleri	69
8.1.2. Renk giderim verimi değerleri	71
8.1.3. KOİ, pH, AKM ve iletkenlik sonuçları.....	74
8.1.4. Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü ve EDS analiz sonuçları.....	77
8.2. Tekstil Atık Suyu İçin Deneysel Sonuçlar.....	80
8.2.1. Akı değerleri	80
8.2.2. Renk giderim verimi değerleri	82
8.1.3. KOİ, pH, AKM ve iletkenlik sonuçları.....	84
8.1.4. Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü ve EDS analiz sonuçları.....	88
8.3. Reçel ve Tekstil Atık Suları Giderim Karşılaştırması	90
9. SONUÇ VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 2007 Yılı Dünya Mevcut Tatlı Su Kaynakları	4
3.1. Membran Çalışma Mekanizmasının Şematik Gösterimi.....	18
3.2. Dik ve Çapraz Akış Rejimleri	20
3.3. Membranda Kirlilik Oluşturan Parametreler	23
3.4. Gözenekli Membranlarda Kirlenme Mekanizmaları	24
3.5. Çözücü Geçişine Karşı Konsantrasyon Polarizasyonu Direnci.....	26
3.6. Membran Temizleme Metotları.....	27
3.7. Membranların Sınıflandırılması	29
3.8. Membranların Materyalleri.....	30
3.9. Membranlarda Yapısal Özellikler	31
3.10. Membran Konfigürasyonları	34
3.11. İçi Boş Lif Modülü	34
3.12. Spiral Sargı Modülü	35
3.13. Plaka-Çerçeve Modülü	36
3.14. Tübüler Modül	36
3.15. Membran Prosesleri için Örnek Akım Şeması	38
3.16. Basıncın Yürütücü Güç Olduğu Membran Proseslerinde Gözenek Boyutu	38
4.1. Reçel Üretim Prosesinde Kontrol Faktörleri	45
4.2. Reçel Üretim Basamakları.....	48
5.1. Tekstil Endüstrisi Üretim Şeması.....	53
7.1. Çapraz Akışlı Membran Sistemi	63
7.2. Temiz DK Membranının SEM Görüntüsü	64
8.1. Reçel Atık Suyu için 25°C'deki Akı Değerleri	70
8.2. Reçel Atık Suyu için 35°C'deki Akı Değerleri	71
8.3. Reçel Atık Suyu için 25°C'deki Renk Giderim Değerleri.....	72
8.4. Reçel Atık Suyu için 35°C'deki % Renk Giderimi Değerleri	73
8.5. Reçel Atık Suyu için 25°C ve 35°C'de 120. Dakikalarda (a) KOİ, (b) pH (c) İletkenlik ve (d) AKM Değerleri	75

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.6. Reçel Atık Suyu için (a) KOİ (b) İletkenlik (c) AKM Giderim Verimleri.....	76
8.7. Reçel Atık Suyu için DK Membranı Filtrasyon (a) Öncesi, (b) Sonrası SEM Görüntüleri	78
8.8. Reçel Atık Suyu Arıtımı Sonrası Membranın İçeriği.....	78
8.9. Tekstil Atık Suyu için 25°C'deki Akı (L/m ² saat) Değerleri.....	81
8.10. Tekstil Atık Suyu için 35°C'deki Akı (L/m ² saat) Değerleri.....	82
8.11. Tekstil Atık Suyu için 25°C'deki % Renk Giderimi Değerleri	83
8.12. Tekstil Atık Suyu için 35°C'deki %Renk Giderimi Değerleri	84
8.13. Tekstil Atık Suyu için 25°C ve 35°C'de 120. Dakikalarda (a) KOİ, (b) pH, (c) İletkenlik ve (d) AKM Değerleri	86
8.14. Tekstil Atık Suyu için Giderim Verimleri (a) KOİ (b) İletkenlik (c) AKM.....	87
8.15. Tekstil Atık Suyu için DK Membranı Filtrasyon (a) Öncesi (b) Sonrası SEM Görüntüleri	88
8.16. Tekstil Atık Suyu Arıtımı Sonrası Membranın İçeriği.....	89
8.17. Çalışılan Atık Suların Deney Öncesi ve Sonrasındaki Görünümleri	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Türkiye’de Suyun Harcandığı Sektörler	5
2.2. Atık Su Arıtım Teknikleri	9
3.1. Membran Modüllerinin Özellikleri ve Uygulama Özeti	33
3.2. Membran Proseslerinde Yürütücü Güçler	37
4.1. Reçel Endüstrisi Atık Suları Sınır Değerleri	50
5.1. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Sınır Değerleri	55
7.1. Nanofiltrasyon Deneyleri Değişkenleri	61
7.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar	62
7.3. DK Membranının Özellikleri.....	64
7.4. DK Membranının EDS Sonuçları.....	65
7.5. Ham Tekstil ve Reçel Atık Sularının Özellikleri.....	65
8.1. Reçel Atık Suyu için 25°C’deki Akı (L/m ² saat) Değerleri.....	69
8.2. Reçel Atık Suyu için 35°C’deki Akı (L/m ² saat) Değerleri.....	70
8.3. Reçel Atık Suyu için 25°C’deki % Renk Giderimi Değerleri	72
8.4. Reçel Atık Suyu için 35°C’deki % Renk Giderimi Değerleri	73
8.5. Reçel Atık Suyu için 120. Dakikalarda KOİ, pH, AKM ve İletkenlik Değerleri	74
8.6. DK Membranının Reçel Atık Suyu Arıtımı Öncesi ve Sonrası EDS Sonucu	79
8.7. Tekstil Atık Suyu için 25°C’deki Akı (L/m ² saat) Değerleri.....	80
8.8. Tekstil Atık Suyu için 35°C’deki Akı (L/m ² saat) Değerleri.....	81
8.9. Tekstil Atık Suyu için 25°C’deki % Renk Giderimi Değerleri	83
8.10. Tekstil Atık Suyu için 35°C’deki % Renk Giderimi Değerleri	83
8.11. Tekstil Atık Suyu için 120. Dakikalarda KOİ, pH, AKM ve İletkenlik Değerleri.....	85
8.12. DK Membranının Tekstil Atık Suyu Arıtımı Öncesi ve Sonrası EDS Sonucu	89
8.13. Reçel ve Tekstil Atık Sularının % Renk, İletkenlik ve KOİ, AKM Giderimi ile pH Değerleri.....	90

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
B	Besleme
C	Konsantrasyon
f	Akı
Q	Akı
K	Konsantre
P	Basınç
pH	Çözeltildeki hidrojen iyonu konsantrasyonunun (-) logaritması
S	Süzüntü
T	Sıcaklık

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DSİ	Devlet Su İşleri
EDS	Enerji Yayılımlı X-Işını Analizi
GKMY	Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
R	Verim
RO	Ters Ozmoz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TMP	Transmembran basıncı
TOK	Toplam Organik Karbon
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UF	Ultrafiltrasyon
MWCO	Molecular Weight Cut Off
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda artan su kıtlığı; yüksek su tüketimi ve son derece kirli atıklar ile karakterize edilen tekstil, kâğıt, şeker, seramik ve gıda endüstrisi gibi birçok sanayii atık suyunun arıtılarak yeniden kullanılmasını gerektirir (Alcaina-Miranda vd., 2009). Doğaya bırakılan işlem sonrası atık sular; yüzey ve yüzey altı sularını tehdit ettiği gibi doğal canlı hayatına da zarar vermektedir. Bu amaçla günümüzde atık suları arıtmak en çok çalışılan konulardan biri olmuştur. Atık su giderimi, düşük miktar ve kalitedeki su problemlerini çözmek için potansiyel çözüm yoludur (Balçık-Canbolat vd., 2017).

Reçel atık suları, organik içerik bakımından çok zengindir ve çevreyi tehdit eden problemlere sebep olurlar (Mohan ve Sunny, 2008; Aliplik Akın, 2010). Bu problemleri çözmek için reçel endüstrilerine atık su arıtım yöntemleri uygulanmalıdır.

Tekstil endüstrileri de yüksek su tüketimleri ve katkı maddesi kullanmaları nedeniyle çevre kirliliği açısından en çok ilgilenilen alanlardan biridir. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda ve çözünmüş katı ile tuzluluk, boya, metal, tuz gibi zararlı organikleri de içerirler ve atık suyunun giderimi hem atık su arıtımı hem de bu kimyasalların atık sudan yeniden kullanımı bakımından çok önemlidir (Balçık Canpolat vd., 2017; Volmajer Valh vd., 2011).

Atık suların özellikleri, kaynaklarına bağlı olarak önemli farklılıklar gösterir ve bu farklılıklara göre arıtma yöntemleri de değişir. Bu arıtma yöntemleri ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Membran teknolojileri de suların tekrar kullanılmasında oldukça etkili bir giderim yöntemidir ve tekrar kullanılabilirlik, boyutlandırılabilirlik, geniş sıcaklık ve basınç uygulama alanı gibi avantajlarından dolayı son yıllarda en çok ilgilenilen arıtım prosesi olmuştur. Ek prosesler gerektirmeden de yüksek süzüntü suyu kalitesi sunan membran prosesleri; biyolojik aktif çamur, çoklu flash evaporation gibi diğer sistemlerle karşılaştırıldığında düşük basınç ve sıcaklıklarda işletme maliyeti bakımından daha ekonomik olan ve uygulama kolaylığı bulunan prosesler olduğu için günümüzde oldukça popülerdir (Ravanhi ve Kargari, 2009; Yalçın, 2008).

Bu çalışmada da daha önce membran prosesleri ile arıtımı incelenmemiş, yüksek KOİ miktarına sahip reçel endüstrisi atık suyu ile yüksek su tüketimine ve kirliliğine sahip tekstil endüstrisi atık suyunun arıtımı incelenmiştir. İncelenen atık suların doğaya deşarjlarının olumsuz etkilerinin önüne geçebilmek için bu çalışma uygulanmıştır. Literatür araştırması sonrasında membran yönteminin bu atık suları arıtmada etkili olduğu görülmüştür. Bu nedenle arıtma işleminde üstün özelliklerinden dolayı laboratuvar ölçekli membran filtrasyon modülü ve nanofiltrasyon membranı olan, hem endüstri hem de gıda atık suları için uygun olan ticari DK membranı kullanılmıştır. Uygulama ile Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde verilen standartlara uygun arıtılmış suların elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda toplamda farklı basınç (10, 14,18 bar) ve sıcaklıklarda (25 ve 35°C) 12 adet deney uygulanarak bu işletme parametrelerinin renk, KOİ, iletkenlik, AKM ve akı değerleri üzerine etkilerinin araştırılması ve SEM ile EDS analizleriyle membran yüzeyi ile tutulan içerik hakkında bilgi sahibi olabilmek hedeflenmiştir.

Çalışma sırasında literatür araştırması yapılmış ve reçel endüstrileri atık suları ile çalışılmış bir inceleme bulunamamıştır. Tekstil endüstrisi atık suları için ise nanofiltrasyon çalışmasının uygun olduğu görülmüştür. Bu nedenle DK membranı ile çalışılarak etkili bir atık su giderim yöntemi olan çapraz akışlı membran sistemi uygulanmıştır. Deneylerde sıcaklık ve basınç parametrelerinin elde edilen temiz suyun kalitesine etkisi değerlendirilmiştir.

2. ATIK SU

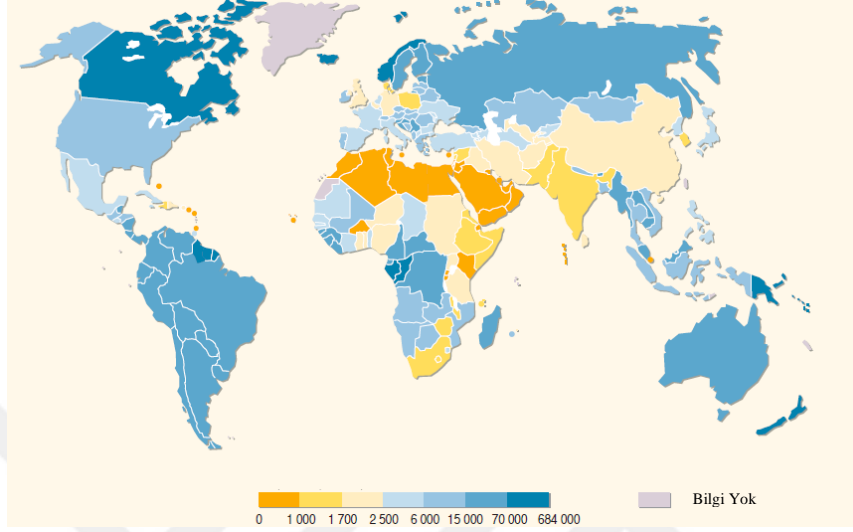
Su, yaşam için en önemli kaynaklardan biridir. Dünya yüzeyinin %75'i su ile kaplıdır; fakat %2,5'i içme suyu, diğer yüzdesi ise tuzlu sudur. Su kaynaklarının aşırı harcanması ile suya olan gereksinim de artmıştır (Saleh ve Gupta, 2016).

İnsan aktiviteleri, çevreyi direkt veya dolaylı olarak olumsuz etkilemektedir. İnsan nüfusunun aşırı artışı, endüstriyel işlemler ve ölçsüz kaynak harcamaları, çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Su, hava ve yüzey kirliliği en yaygın çevre kirliliği tipleridir. Bu yaklaşımla su kirliliğinin kaynakları;

- Tarımsal faaliyetler,
- Endüstriyel işlem ve atıklar,
- Evsel atıklar şeklinde sınıflandırılır (Tan, 2006).

Suyun kullanım alanlarının artması yüzünden, su kirliliği insan sağlığına ciddi zararları olan bir tehdit olmaya başlamıştır. Bu problemler birçok faktör ile ilişkilendirilebilir (Chaidez vd., 2014). Suyun çözücü özelliği, suyun kirlenmesinde en önemli etkenlerden biridir. Maddenin yapısına bağlı olarak etkilenen yüksek çözünürlük özelliği; iyonik maddeleri, şeker, üre, alkol gibi organik maddeleri çok çözerken yağları, hidrokarbonları ve bazı tuzları çözmez. Bu kirlilikleri içeren su çevrimi sırasında suyun özelliği de değişir. Yer altı ve kaynak suları da akarak geçtikleri bölgenin jeolojik ve kimyasal yapısına göre katyon ve anyonlara ek olarak daha birçok madde içerebilir (Tan, 2006). Atık su, değişik miktarlarda biyolojik ve kimyasal kirlilik içerir. Atık suyun %40'dan fazlası, endüstrilerin günlük yıkama ünitelerinden kaynaklanmaktadır. Yıkama prosesleri de işleme bağlı olarak çok sayıda basamağa sahiptir. Ek olarak, son basamak bütün safsızlıkları içermektedir (Muro vd., 2012). Atık suyun tekrar kullanılması, hem çevre hem de ekonomik sebeplerden dolayı su kaynakları yönetimi açısından önemli olmaya başlamıştır. Dünya popülasyonunun artması ve su kaynaklarının azalması nedeniyle yeniden kullanıma ihtiyaç duyulmaktadır.

Şekil 2.1’de 2007 yılında Dünya’daki mevcut tatlı su kaynakları gösterilmiştir. Görüldüğü gibi Türkiye, tehlike sınırında olmamakla birlikte fazla su yoğunluğuna da sahip değildir (UNESCO, 2012).



Şekil 2.1. 2007 Yılı Dünya Mevcut Tatlı Su Kaynakları

2.1. Türkiye’nin Su Potansiyelleri

Dünya’daki kullanılabilir su yüzdesi ve hızla artan nüfus miktarı düşünüldüğünde birbirini karşılamayan iki parametreyle karşılaşılır. Üstelik çevre kirliliğinin de artması durumun ne kadar ciddi olduğunu gözler önüne sermektedir.

Yılda kişi başına düşen kullanılabilir su miktarı 1000 m^3 ’ten daha az olan ülkeler, su fakiri ülkeler olarak tanımlanmaktadır. 2000 m^3 ’ten daha az olanlar su azlığı bulunan ülkeler olarak bilinirken $8000-10000 \text{ m}^3$ ’ten daha fazla olanlar ise su zengini ülkelerdir. Bu durumda yılda kişi başı kullanılabilir su miktarı $1,519 \text{ m}^3$ olan ülkemiz, su azlığı yaşamaktadır. Üstelik Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre artan nüfusla birlikte 2030 yılında kişi başına düşen kullanılabilir su miktarının $1,120 \text{ m}^3$ civarında olacağı düşünülmektedir. Ancak bu tahmine, kaynakların korunması, tahrip olmaması gibi durumlar düşünüldüğünde ulaşılmaktadır. Artan nüfusla birlikte su tüketim hızı da artacağı için daha farklı sonuçlarla karşılaşılabilir (DSİ, 2014).

Aşağıdaki Çizelge 2.1’de Türkiye’de yıllara ve sektörlerle göre harcanan su miktarı gösterilmiştir. Görüldüğü gibi yıllara göre hem tüm harcamalar hem de sanayi sularının payı artmıştır. Bu durum daha da artacak ve kirli sular önemli problemlere yol açacaktır.

Çizelge 2.1. Türkiye’de Suyun Harcandığı Sektörler (Muluk vd., 2013)

Yıl	Toplam		Sektörler					
	su	tüketimi	Sulama		Evsel		Sanayi	
	km ³	%	km ³	%	km ³	%	km ³	%
1990	30,6	28	22,00	72	5,1	17	3,4	11
2004	40,1	36	29,60	74	6,2	15	4,3	11
2008	43	38	32	74	6	15	5	11
2023	112	100	72	64	18	16	22	20

Tüm bu nedenlerle olası problemleri azaltmak ve doğaya bırakılan atık suların daha fazla tehdit oluşturmaması için atık suların mutlaka arıtılması, hastalık yapıcı organizmaları ve zararlı kimyasalları içermemesi, tekrar kullanılması veya sanayi sektöründe yan aşamalarda işleme sokulması gerekmektedir. Sularda bu uygulama şartlarını sağlayarak bulunması istenmeyen maddelerin belirli bir seviyenin altında tutulması amacıyla çeşitli standartlar geliştirilmiştir (Eroğlu, 2008).

2.2. Atık Sularda Kirletici Etki Yapabilecek Unsurlar

Dünya Sağlık Örgütü’nün (WHO) açıklamasına göre sularda zararlı ve tehlikeli özellik gösterebilecek kirlilikler aşağıdaki gibi 9 kategoride incelenebilir.

- Organik ve inorganik kirleticiler
- Salgın hastalıklara neden olan kirleticiler (mikroorganizmalar)
- Bitkilerin anormal büyümesine neden olan kirleticiler
- Zirai mücadele ilaçları
- Sentetik organik kirleticiler
- Sediment kökenli kirleticiler
- Radyoaktif kirleticiler
- Atık ısının meydana getirdiği kirlenmeler

Aerobik bakterilerin yerini sedimentteki organik maddeleri parçalamaya devam eden anaerobik bakteriler alır. Anaerobik bakterilerin organik maddeleri parçalama reaksiyonları, aerobik bakterilerin tersine indirgenme reaksiyonları üzerinden yürür (Tan, 2006).

Anaerobik parçalanmaların gerçekleştiği atık su ortamlarında çürük yumurta kokusu oluşur. Bu kokunun ana kaynağı kükürlü bileşikler, aminler ve fosfindir.

Tekstil endüstrileri, yüksek su tüketimleri nedeniyle önemli bir çevre sorununu temsil eder. Bir ton tekstil ürününün üretiminde 200-350 m³ hacmine kadar tüketilen atık su, hem boyama, ağartma, sonlandırma gibi özel işlemlerde hem de iyi bir su kalitesine ihtiyaç duyulan temizlik süreçlerinde kullanılır (Judd ve Jefferson, 2003; Schoeberl vd., 2005).

Tekstil endüstrilerinden gelen atık sular; yüksek miktarda iletkenlik, KOİ, bulanıklık, askıda katılar ve renk değerleri ve yüksek katılar üreten kimyasal içerir (Terras vd., 1999; Vandevivere vd., 1998).

Atık suların özellikleri kaynaklarına bağlı olarak önemli farklılıklar gösterir ve bu farklılıklara göre arıtma yöntemleri de değişir. Son yıllarda pek çok işletme; Uluslararası Standartlar Organizasyonu tarafından hazırlanmış olan "ISO 14000" standartlarına göre atık sularını oluşturmamaya, en aza indirmeye ve oluşanı tekrar kullanmaya çalışmaktadırlar. Atık su giderimi, düşük miktar ve kalitedeki su problemlerini çözmek için potansiyel çözüm yoludur. Kaliteli su üretebilmek için belirli parametreler atık su arıtım tesislerinde uygulanır (Chaidez vd., 2014). Su giderim araştırmaları yalnızca tuz giderimine değil, aynı zamanda pestisit gibi mikro kirlilikleri ayırmaya da odaklanmıştır (Menne vd., 2016). Son zamanlarda, pahalı ve zaman alan ayırma prosesleri yerini yeni ve daha etkili olan mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ters ozmoz (RO) gibi membran proseslerine bırakmıştır. Bu basıncın yürütücü güç olduğu membran prosesleri, içme suyu üretiminde önemli bir rol oynar. Membran prosesleri, son yıllarda su giderimi için daha etkili olmaya başlamıştır çünkü membran prosesleri iyi ayırma kapasitesine sahiptir (Ravanhi ve Kargari, 2009).

2.3. Atık Su Karakterizasyonunda Başlıca Parametreler

2.3.1. Fiziksel parametreler

Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı gibi parametreler atık sulardaki önemli fiziksel kirlilikleri ifade eder. Bulanıklık, suyun bulanık görünmesine neden olan askıda katı maddelerden kaynaklanmaktadır ve giderilmesi için suyun arıtılması gerekmektedir (Akgül, 2006). Suyun bulanığı (türbiditesi), suyun içerisindeki boyar madde, mikroorganizmalar gibi katı maddelerin derişimi hakkında bilgi sahibi olmayı sağlar. Suda bulanıklık oluşturan katılar belli şiddetteki ışığı absorbe eder veya ışığı dağıtır. Su içerisindeki askıda koloidal katılar suya gri renk verirken diğer renkler suya endüstriyel atıkların katıldığına göstergesidir. Suda renk; organik madde, metal iyonları ve boyar maddeler nedeniyle oluşmaktadır. Renk kirliliği, sağlığa zararlı olmasının yanında estetik olarak da sorun oluşturur (Akgül, 2006; Tan, 2006).

Çökebilir katılar, askıda kalan ve çözünmüş katılar toplam katı madde miktarı olarak tanımlanır. Bu parametre, fiziksel arıtımla giderilebilecek kaba kirliticilerdir. Çökebilir katılar, dinlendirme havuzlarında yer çekimi etkisi ile çökelti olarak filtrelerden süzdürülmesi ile temizlenebilirler.

Çözünmüş maddeler ise membran filtrelerden geçirildikten sonra da atık su içeriğinde kalan maddelerdir.

Oldukça önemli olan sıcaklık ve pH, atık suların tahliye edildiği nehir ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı olumsuz yönde etkilerler. Bu iki parametre, sucul ortamlardaki çözünmüş oksijen ve biyolojik oksijen ihtiyacı gibi birçok kalite parametresinin değerini belirleyici özellik taşır.

Koku ve tat da atık sularda oldukça etkili parametrelerdendir. Kullanımdan sonra hemen tahliye edilen sular hoş olmayan küf kokusuna sahiptir (Tan, 2006).

2.3.2. Kimyasal parametreler

Atık suyun kimyasal özelliklerini; içeriğindeki çözülmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler ifade eder. Atık suyun içerdiği organik maddeler BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilir.

Atık suların içerdiği inorganik bileşikler, toksik olmasalar da oldukça etkili kirleticilerdendir. İnorganik bileşiklere örnek olarak kum, çakıl ve mineral tuzlar verilebilir. Fenol ve türevleri önemli kirleticilerdendir. Zehirleyici etkiye sahip olmaları nedeni ile biyolojik bozunmayı kısıtlandırmaktadırlar. Ayrıca sularda kötü tat ve kokmaya neden olurlar. Ayrıca atık sularda çeşitli derişimlerde çözülmüş gazlar da bulunur. Oksijen yüzey havalanma sonucu suya geçer ve atık su arıtımında çözülmüş oksijen miktarı önemli bir kimyasal parametredir (Tan, 2006).

2.3.3. Biyolojik parametreler

İçme ve kullanma suyunun güvenilir olup olmadığını ve kalite kriterini sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için bakteriyolojik testler yapılır. Sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojenik organizmaların miktarı bu testlerle belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri koli basili ve streptokoktur. Sağlığa zarar vermeden suyun kullanılabilmesi açısından bu ölçümler büyük bir önem taşır (Tan, 2006).

2.4. Arıtım Yöntemleri

Atık suların arıtımı için kullanılan ve aşağıdaki gibi özetlenmiş etkili arıtım yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerin ana başlıkları Tablo 2.2'de verilmiştir (Tan, 2006)

Tablo 2.2. Atık Su Arıtım Teknikleri

Fiziksel	Kimyasal	Biyolojik
Izgaralar	Kimyasal çöktürme	<u>Aerobik Prosesler</u>
Elekler	Adsorpsiyon	Askıda, yüzeyde, birleşik askıda büyüyen prosesler
Kum tutucular	Dezenfeksiyon	
Yüzdürme sistemleri	Klor ile giderme	<u>Anoksik Prosesler</u>
Çöktürme havuzları	Klor ile dezenfeksiyon	Askıda ve yüzeyde büyüyen prosesler
Dengeleme Havuzları	Klordioksitle Dezenfeksiyon	
Gaz transferi, Debi ölçümleri	Brom klorür ile Dezenfeksiyon	<u>Anaerobik Proses</u>
		Askıda ve yüzeyde büyüyen prosesler
Mikroelekler		<u>Birleşik Aerobik, Anoksik ve Anaerobik</u>
Yumaklaştırma		Askıda, yüzeyde, birleşik askıda büyüyen prosesler
Karıştırma		
Öğütücüler		
Gaz ile sıyırma		
İleri Yöntemler		
Mikroelekler	Kimyasal oksidasyon	Biyolojik Nitrifikasyon/denitrifikasyon
Uçurma ve gaz ile sıyırma	Ultraviyole ışığı ile kimyasal oksidasyon	Biyolojik denitrifikasyon
İyon değiştirme		Biyolojik nitrifikasyon
Hava ile sıyırma	Kırılma noktası klorlaması	Biyolojik fosfor giderme
Filtrasyon Ultrafiltrasyon Ters Ozmos	Metal tuzları ile kimyasal çöktürme	Aktif çamur-toz aktif karbon
Elektrodiyaliz	Kireç ile kimyasal çöktürme	
Karbon adsorpsiyonu		

Bu arıtım yöntemleri özet olarak;

- ✓ Atık sudaki yüzen ve çöken katı maddelerin uzaklaştırılması işlemlerini kapsayan arıtım yöntemi fiziksel arıtma sistemleridir.
- ✓ Organik maddelerin ve metallerin gideriminde kullanılan arıtım yöntemi biyolojik ve/veya kimyasal arıtma sistemleridir.
- ✓ Biyolojik ve kimyasal arıtmada giderilemeyen kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan arıtma sistemleri ise ileri arıtma sistemleridir (Anonim, 2018)
- ✓

Bir atık suya uygulanacak olan arıtım yöntemine karar verebilmek için bazı basamaklar incelenmelidir (Eckenfelder, 2000):

- *Atık Suyun Karakterizasyonu:* Öncelikle atık su içerisindeki askıda, koloidal veya çözülmüş halde bulunabilen kirliliklerin formları; organik veya inorganiklerin toksisitesinin analiz edilmesi gerekmektedir.
- *Gereken Giderim Kalitesi:* Suyun deşarj edileceği ortamın veya endüstriye göre belirlenmiş limitlerin şartlarının bilinmesi gerekmektedir.
- *Herhangi Bir Atık Su Giderim Problemi İçin Maliyet ve Uygulanabilirlik:* Bir veya entegre giderim kombinasyonları atık su arıtımı için uygulanabilir. Bu alternatifler oldukça pahalı olabilir. Bu nedenle ayrıntılı bir maliyet analizinin tasarım aşamasında uygulanması gerekmektedir.

2.4.1. Kimyasal arıtım

Suda çözülmüş olarak bulunan kirleticilerin kimyasal işlemlerle çözünürlüğü daha düşük bileşiklere dönüştürülmesi ya da koloidal ve askıdaki maddelerin yumaklar oluşturularak çökeltilmesidir (Anonim, 1991b). Kolloidler, hidrofobik veya hidrofilik olabilirler (Eckenfelder, 2000). Kimyasal çöktürme işlemi, atık suda çözülmüş halde bulunan iyonların, çözünürlüğünün daha düşük formlara dönüştürülerek sudan ayrılmasıdır (Akyatan, 2010). Flokülasyon ise oluşan koagülasyon sırasında oluşan yumakların büyük floklar oluşturması için yapılan işlemdir (Aliplik Akın, 2010).

Askıda ve 1 nm – 0,1 nm boyuttaki parçacıklar olarak tanımlanan kolloid formda bulunan atık maddeler, dış etki olmadan çökemedikleri ve klasik yöntemlerle arıtılmaları zor olduğu için koagülasyon ile giderilirler (Öztürk vd., 2005).

İnorganik alüminyum tuzları ve demir, küçük partiküllerin büyük yumaklara dönüştürülerek çöktürüldüğü bu giderim yönteminde en yaygın kullanılan koagülantlardır. Alüminyum bileşiklerinden olan alüm ($Al_2(SO_4)_3$), koagülasyon proseslerinde sıkça koagülant olarak kullanılır (Karcioğlu Karakaş vd., 2012).

2.4.2. Biyolojik arıtım

Biyolojik arıtmada; atık su içinde çözülmüş veya askı halinde bulunan organik maddeler, mikroorganizmalar tarafından parçalanarak çözünen veya gaz olarak atmosfere yayılan kararlı inorganik bileşenlere dönüştürülür. Böylece mikroorganizmalar, organik maddeleri fiziksel olarak giderilebilecek yeni hücrelere ve atık ürünlere dönüştürerek kirliliği giderirler. Dolayısıyla organik maddelerin çevreye zararlı etkileri giderilmiş olur.

Biyolojik arıtım temel olarak aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılır. Aerobik sistemlerde oksijen ile karıştırılan mikroorganizmalar, organik maddeleri CO_2 , H_2O ve basit inorganik tuzlara dönüştürürler. Anaerobik yöntemde organik maddeler mikroorganizmalar tarafından oksijensiz bir ortamda CH_4 ve CO_2 'e dönüştürülürler. Bu yöntem kirlilik yükleri çok yüksek olan endüstriyel atık suların arıtımında oldukça etkili ve ekonomik bir arıtma yöntemidir (Aliplik Akın, 2010).

2.4.3. Fiziksel arıtım

Fiziksel arıtma sistemleri basit bir arıtım yöntemi olup atık sudaki yüzen ve çökebilir katı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanır. Fiziksel arıtmada kullanılan ekipmanlar; ızgara ve elekler, kum ve yağ tutucular, dinlenme havuzlarıdır.

Biyolojik veya kimyasal arıtma tesislerinin başında da fiziksel arıtma tesisleri kullanılabilir. Böylece, hem arıtma sistemine zarar verecek olan kirlilikler engellenir, hem arıtılacak kirlilik yükü azaltılır hem de dolaylı olarak işletme maliyeti düşer.

Çöktürme havuzlarından geçirilen atık sudaki yüzen kirlilikler uygun yöntemlerle alınır ve farklı boyutlardaki ızgaralardan ve eleklerden geçirilerek iri katı maddeler uzaklaştırılır. Kum tutucu ve ön çökeltim havuzlarında ise atık sulardaki kum ve askıda katı maddeler ayrılır. Çökeltim havuzlarında yüzeyde oksijen ile teması engelleyen köpük tabakası oluşur. Bu nedenle en iyi sonuçlar bağıl olarak hızlı akan atık sular ile beslenen çökeltim havuzlarında elde edilir (Aliplik Akın, 2010).

Günümüzde en dikkat çeken, etkili ve uygulama kolaylığı gibi avatajlara sahip olan membran sistemleri ileri arıtım sistemleridir. Bu giderim proseslerinde kimyasal madde kullanımı oldukça azdır ve bu durum işletme maliyetini düşürür. Çok yüksek arıtım kalitesi sunarlar. Kolayca nakledilmeleri, otomasyona izin vermeleri ve uygulanmaları, membranların yaygınlaşmasının temel sebeplerindendir (Pak, 2011; Koyuncu vd., 2018) Membran ayırma prosesleri, su arıtma ve gaz ayırma dahil olmak üzere teknolojik uygulamalarda giderek daha önemli bir rol oynamaktadır (Denn, 2012).

3. MEMBRAN SİSTEMLERİ

Membranlar, kimyasal teknolojide ve endüstride son dönemlerde önemli bir yer edinmiş ve geniş bir uygulama yelpazesi kazanmış olan sistemlerdir. Membran sistemlerinde kullanılan temel özellik; bir kimyasalın, üstün teknoloji ile üretilmiş olan membran zarı boyunca geçirme oranını kontrol edilebilme kabiliyetidir. Kısacası ayırma süreçlerinde amaç; ayrılması amaçlanan karışımdaki bir bileşenin zardan geçerken, diğer bileşenlerin nüfuz etmesinin engellenmesidir (Baker, 2004).

Membranlar sadece atık su arıtımı için kullanılmazlar. Çoğu proses, fizikokimyasal veya biyolojik gibi bir veya daha çok ayırma prosesi içerir. Membran prosesleri de arıtım ve ayırma gibi teknolojik işlemlerde büyük rol oynar.

Membran sistemleri,

- | | |
|--|------------------------|
| ✓ Gazlardan katıları, | ✓ sıvılardan katıları, |
| ✓ Gazlardan gazları, | ✓ sıvılardan gazları, |
| ✓ Sıvılardan çözünmüş ve askıda maddeleri, | ✓ sıvılardan sıvıları |

ayırma için de kullanılırlar (Anonim, 1991a).

3.1. Membranların Gelişimi

Membran uygulamasının ilk temelleri 18. yüzyılın ortalarına kadar uzanır. Yarı geçirgen zar ile ozmotik basınç arasındaki ilk ilişkiyi keşfeden Nollet, 1748 yılında bir domuzun mesanesi ve su-etanol karışımı çalışmasıyla ozmoz sözcüğünü tanımlamıştır (Strathmann vd., 2011). Yarı-geçirgen zarlarda kütle taşınımı üzerine diğer sistematik çalışmalar, farklı ortamlarda gazların difüzyonunu inceleyen Graham tarafından gerçekleştirilmiştir. Teorik olarak membranlar üzerinden kütle taşınımının yorumlanmasının birçoğu Fick'in çalışmalarına dayanır. Daha sonra Nernst ve Planck, bir konsantrasyon veya elektrik potansiyeli gradyanının itici gücü altında elektrolitler için akı denklemini tanıtmıştır. Elektronların mevcudiyetinde membran dengesi ve membran

potansiyelleri teorisini açıklayan Donnan, membran bilimini genişleterek teorik açıklamalara katkıda bulunmuştur (Strathmann vd., 2011).

Nitroselüloz Traube ve Pfeffer; membranlarla yapılan ozmotik basınç ölçümleriyle, 1887'de Van't Hoff tarafından, ideal seyreltik çözeltilerin davranışını açıklayan sınır yasasını geliştirmiştir. Maxwell, membran ile gazların kinetik teorisinin geliştirilmesinde çalışmıştır (Baker, 2004). Yirminci yüzyılın başlangıcında ise, zar bilimi ve teknolojisi yeni bir aşamaya girmiştir. 1906'da Bechhold buzlu asetik asidin nitroselüloza oranını değiştirerek farklı geçirgenliklerle hazırlanabilir ve çoğaltılabilir sentetik membranların yapısı için bir yöntem geliştirmiştir (Strathmann vd., 2011). Daha sonra, 1930'ların başlarında özellikle Elford, Zsigmondy, Bachmann ve Ferry, Bechhold'un tekniğini geliştirmiş ve mikro gözenekli membranlar oluşturulmuştur. Böylece mikroporoz membranların kullanımı ticari olarak mümkün olmuştur (Baker, 2004). Zsigmondy çalışmalarında, makromolekülleri ve ince partikülleri sulu bir solüsyondan ayırmak için ultrafiltreler kullanmıştır. Bu çalışmalar daha sonra diğerleri tarafından devam ettirilmiştir ve akış potansiyeli, elektroozmoz, elektrodializ arasındaki ilişki incelenmiştir. 1937 yılında çeşitli gözenek boyutlarına sahip bir dizi nitroselüloz membran üretimi başlamıştır. Bu membranlar, analitik uygulamalarda mikrobiyolojik laboratuvarlarda kullanılmıştır. Başarılı bir şekilde çalışan ilk hemodiyalizerin gelişimi biyomedikal alandaki geniş çaplı membran uygulamalarının öncüsü olmuştur (Strathmann vd., 2011). Önümüzdeki 20 yıl boyunca, bu filtrasyon membran teknolojisi, özellikle de selüloz asetat olmak üzere diğer polimerler de kullanılarak yaygınlaşmıştır (Baker, 2004).

Membranlar, II. Dünya Savaşı sonunda içme suyu temininde de önemli uygulama alanı bulmuşlardır. Sentetik membranların teknik olarak kullanımı ise 40 yıl önce başlamış, geniş yapı kazanmış oldukça yeni bir gelişmedir (Strathmann vd., 2011). On dokuzuncu ve yirminci yüzyılın başlarında, zarların endüstriyel veya ticari kullanımları yoktur, ancak fiziksel/kimyasal geliştirmek için laboratuvar araçları olarak kullanılmıştır (Baker, 2004).

Günümüzde de membran proseslerinin geliştirilmesine ve uygulama alanlarında daha faydalı kullanım imkânlarına yönelik araştırmalara ve incelemelere ağırlık verilmekte ve çalışmalar yapılmaktadır (Akgül, 2006).

3.2. Membranların Kullanım Alanları

Membranlar aşağıdaki işlemleri gerçekleştirebilir:

- Derişim (su gibi seyreltik suları giderme)
- Arıtım (tuz gibi kirleticileri ayırma)
- Ayırma (çözünmüş iki ya da daha fazla bileşeni ayırma)

Membran sistemleri; başlıca kimya, biyoteknoloji, çevre koruma, atık su ve endüstriyel alanlar olmak üzere endüstriyel gazların ayrılması, su ve atık suların arıtılması, sıvı çözeltilerden ve gazlardan partiküllerin ayrılması gibi ihtiyaç duyulan birçok uygulamada kullanılmaktadır. Membranların genel uygulama alanları aşağıdaki gibi örneklendirilebilir:

- Su ve atık su arıtımı,
- Buhar kazanı ve buhar jeneratörü besleme suyu arıtımı,
- Tuzlu ve acı sudan içme suyu eldesi,
- Deniz suyundan içme ve kullanma suyu eldesi,
- Suyun arıtılmasında ön arıtma işlemi,
- Eysel ve endüstriyel atık suların arıtımı ile endüstriyel proses suyu eldesi ve yeniden kullanımı,
- Süt endüstrisinde yoğunlaştırma, ayırma, yağ giderimi, tuzsuzlaştırma ve arıtım işlemleri,
- Biyoenerji üretimi,
- Sertlik giderimi,
- Organik maddelerin ayrılması ve giderilmesi,
- Meyve suyu elde edilmesi ve yoğunlaştırılması veya berraklaştırılması,
- Gıda sektöründe ham madde geri kazanımı ve üretimi,
- Kimya, ilaç ve biyoteknolojik üretim proseslerinde yoğunlaştırma, proses verimlerinin artırılması,
- Elektro daldırma lak kaplama yönteminin atık su arıtımı ile birleştirilerek optimizasyonu,
- Kirli sulardan metal giderimi,

- Protein çözeltilerinin yoğunlaştırılması,
- Protein, maya ve glikoz gibi bileşenlerin üretiminde filtrasyon besiyeri ve primer hücre geri kazanımı,
- Bakteri ayırma ve giderimi,
- Alkollü içeceklerin berraklaştırılması ve dealkolizasyon işlemleri,
- Azetropik karışımların ayrılması,
- Gaz ayırma işlemleri,
- Biyogazların üretimi ve ayrılması,
- Su, atık su ve sıvı çözeltilerden değerli metallerin geri kazanımı (Aslan, 2016; Özkan, 2007).

3.3. Membranların Avantaj ve Dezavantajları

Membran prosesler temelde oldukça basit bir sistem şeması sunar. Kompresör, pompa dışında taşınacak fazla aksama sahip değildirler. İşletme kontrolleri karmaşık değildir. Diğer birçok prosesle kıyaslandıklarında yardımcı ekipman ihtiyaçları azdır. Bu nedenle basittir; doğrudan işletme, düşük bakım onarım seçeneği sunabilir. Membranlar ayrılması istenen bileşenler için son derece yük seçiciliğe sahip özelliklerde üretilebilirler. Genelde, bu seçicilik derecesi de yüksektir (Aslan, 2016).

Membranların avantajları aşağıdaki gibi sayılabilir:

- ❖ Ayırma sürekli olarak gerçekleştirilebilir.
- ❖ Enerji tüketimleri düşüktür.
- ❖ pH ve sıcaklık aralıkları geniştir.
- ❖ Basınca karşı dayanıklıdırlar.
- ❖ Kirlilik oluşan materyallerden arındırılıp tekrar kullanılabilirler.
- ❖ Diğer membran prosesleri ile birleşerek hibrit sistemler oluşturulabilir.
- ❖ Ölçeklendirme kolaydır.
- ❖ Membran özellikleri değişebilir ve şartlara göre ayarlanabilir.
- ❖ Herhangi ilave kimyasallara ihtiyaç yoktur.
- ❖ Belirli bir boyut sınırlandırması yoktur ve taşınabilirdir.
- ❖ Modüler olarak tasarımı yapılabilir.
- ❖ Kirletici yapı ve kimyası üzerinde etki yapmaz.

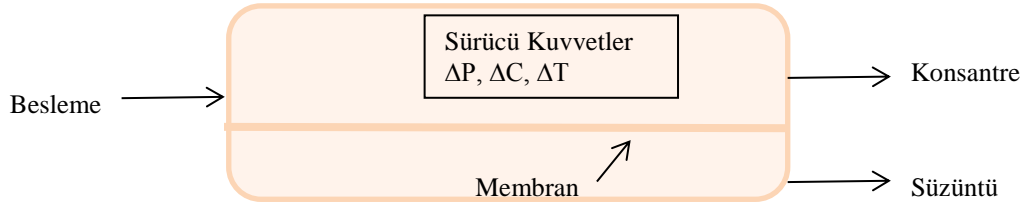
- ❖ Güvenilir ve oldukça iyi düzeyde çıkış suyu kalitesi sağlar.
- ❖ Alan ihtiyacı fazla değildir.
- ❖ Yüksek konsantrasyonlarda uygulanabilir.
- ❖ Birçok sayıda polimer ve inorganik maddeden üretilebilirler.
- ❖ Membran proseslerde nispeten basit ve zararsız malzemeler kullanılabilirler.

Bütün bu avantajlara ek olarak bazı dezavantajları da bulunur.

- ❖ Konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesi oluşabilir.
- ❖ Düşük membran ömrü bulunabilir.
- ❖ Akış hızı düşüşü ve düşük seçicilik gözlemlenebilir.
- ❖ Membran üretim ve pazarlama maliyetlerinin yüksektir.
- ❖ Ölçekleme faktörü ile ilgili sınırlamalarla karşılaşılabilir.
- ❖ Pompalama maliyeti yüksektir.
- ❖ Distilasyon gibi proseslerle kıyaslandığında, işletilmeleri zordur.
- ❖ Genellikle iki veya üç aşama gerektirebilirler.
- ❖ Proses çözeltileri ile verimi düşüren kimyasal uyumsuzluklar olabilir.
- ❖ Polimerik membran modüllerinin yüksek sıcaklıklarda işletilmeleri mümkün değildir.
- ❖ Besleme akı ve konsantrasyonlarına bağlı olarak kısa sürede kirlenebilir ve gözenekleri tıkanabilir ve akı düşüşü gözlemlenebilir.
- ❖ Membranların kısa süreli değiştirilmesi veya temizlenmesi gerektirdiğinden maliyeti artırır (Aslan, 2016; Yalçın, 2008).

3.4. Membranların Mekanizmaları

Besleme akımında bulunan maddeleri iki ayrı faza ayıran seçici filtre olarak tanımlanan membranlar, çözünmüş ve partiküler maddeleri besleme akımından Şekil 3.1'deki gibi ayırmaktadır. Pompa yardımıyla basınçlı olarak gönderilen ve membran tarafından süzülerek geçen akım süzüntü (permeat) akımını, geçemeyerek tutulan akım ise konsantre akımı (retentat) oluşturmaktadır. Membran sistemlerinde taşınma mekanizması basınç, sıcaklık veya konsantrasyon farkı gibi yürütücü kuvvetlerin (ΔP , ΔC , ΔT) yardımıyla gerçekleşir ve membran yüzeyinden diğer tarafa besleme akımının süzülmesi kısmı geçer (Akgül, 2006).



Şekil 3.1. Membran Çalışma Mekanizmasının Şematik Gösterimi

Membranların performansı akı, seçicilik veya tutma gibi terimlerle ifade edilmektedir. Bir membranın birim alanından birim zamanda geçen akım miktarına akı denmektedir. Akı, $m^3/m^2.gün$ veya $L/m^2.saat$ birimleri ile ifade edilmektedir. Membran proseslerinde uygulanan basınç, ozmotik basınç ve çözeltinin akısı arasındaki ilişki akı, yürütücü kuvvet ve direnç bakımından aşağıdaki gibi ifade edilebilir. İdeal yarı geçirgende akı değeri,

$$J = A \times (PT - \pi F) \quad (1)$$

Şeklinde Fick Yasasıyla ifade edilir. Burada J, akıyı; A, membranın geçirgenlik katsayısını, PT membran basıncını, πF ise besleme çözeltisinin ozmotik basıncını ifade eder. Yürütücü gücün pozitif olması gerektiği için PT değerinin her zaman πF 'den büyük olması gerekmektedir (Pabby vd., 2015).

Teknik olarak membran uygulamalarının çoğunda, bir membranın, birbirinden farklı bileşenleri birbirinden ayırma kabiliyeti, yani, zarın geçirgenliği, en önemli zar özelliğidir. Bu ayırma özelliği seçicilik veya reddetme ile ifade edilebilir (Strathmann vd., 2011). Seçicilik; membrandan geçen kısmın, reddetme ise alıkoyulan kısmın bir ölçüsüdür ve membran seçiciliği, tutma oranı (R) ile ifade edilir ve 0 ile 1 arasında değişmektedir. %R'nin 0 olması çözünmüş maddelerin membrandan geçtiğini, yani tutulmanın hiç olmadığını ifade ederken %R'nin 1 olması membrandan hiçbir maddenin geçmediğini ve tutulmanın tam olduğunu göstermektedir ve aşağıdaki denklemle hesaplanmaktadır (Yazıcı, 2012).

$$\%R = \frac{c_f - c_p}{c_f} \quad (2)$$

Burada C_p , süzüntü akımının konsantrasyonunu, C_f ise besleme akımı konsantrasyonunu ifade eder.

Membranda geri kazanım ise (Y), arıtım işlemi süresince besleme akımının ne oranda arıtıldığını ifade eden bir terimdir ve aşağıdaki formül ile hesaplanır (Topacık, 2006).

$$\%Y = \frac{(Q_b - Q_k)}{Q_b} \times 100 = \frac{Q_s}{Q_b} \times 100 \quad (3)$$

Burada Q_b besleme akımının debisini, Q_k konsantre akımının debisini, Q_s ise süzüntü akımının debisini ifade eder.

3.5. Membranlarda Akış Türleri

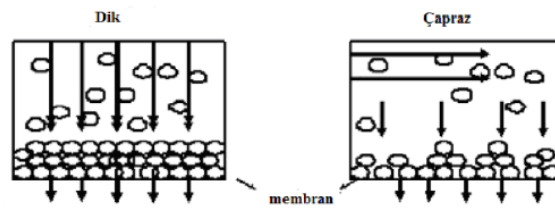
Membran sistemlerinde çapraz akış ve dik akış rejimleri olmak üzere farklı akış türleri bulunmaktadır. Bu akış rejimleri, süzüntü akısını ve membran yüzeyindeki tıkanmayı oldukça etkilemektedir. Genel olarak konsantrasyon polarizasyonunu ve kirlenmeyi mümkün olduğunca azaltmak için çapraz besleme akışı oldukça uygundur. Ancak çapraz akışta kullanılan geri devir pompalarının elektrik maliyeti, dik akışın uygulandığı durumlardaki işletme maliyetinin yaklaşık üç katıdır (Koyuncu vd., 2018; Scott, 1995). Akış rejimlerinin temel gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.

3.5.1. Çapraz akış rejimi

Çapraz akış membran yüzeyine paraleldir ve kayma kuvveti oluşturur. Süzulemeyen kısım taşınarak membran yüzeyinden uzaklaşır ve böylece kek oluşumu azalmaktadır. Süzulemeyen ve konsantre olan kısım tekrardan besleme suyuna devrettirilir. Büyük tesislerde geri devir maliyeti yüksek olabilmektedir (Koyuncu vd., 2018; Scott, 1995).

3.5.2. Dik akış rejimi

Dik akış filtrasyonunda besleme membran düzeyine dik olarak akmaktadır. Tutulan kirlilikler herhangi bir yıkama yapılana kadar membran yüzeyinde birikerek kirliliği arttırmaktadır. Bu nedenle çapraz akış rejimine göre daha düşük akı değerleri gözlenir ve çapraz akış rejimindeki gibi geri devir söz konusu değildir (Koyuncu vd., 2018).



Şekil 3.2. Dik ve Çapraz Akış Rejimleri

3.6. Membran Performansını Etkileyen Parametreler

Atık su arıtımı çalışmalarında membran performansı, akı ve giderme verimi değerleri ile ifade edilir. Birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarı akı olarak tanımlanırken birimi genel olarak L/m^2 saat şeklinde ifade edilir. Giderme verimi ise işlem sırasında membranın tuttuğu arıtılacak madde miktarını belirtir (Öztürk vd., 2005). Bir bileşenin bir membrandan taşınma süreci ve verim; konsantrasyon, basınç, sıcaklık gibi bir çok parametreye bağlıdır ve bu parametreler aşağıda açıklanmıştır (Strathmann vd., 2011).

Basınç: Membran süreçlerinde en önemli ve en çok üzerinde durulan etken besleme suyunun basıncıdır. Sıvının akışı, uygulanan basınç ile membrandaki ozmotik basınç farkı ile birlikte artar. Ancak membrana uygulanabilecek basınç, membranın yapısını bozabileceği için sınırlandırılmıştır. Örneğin mikrofiltrasyonda 2 bar'dan düşük, ultrafiltrasyonda 1-8 bar arası, nanofiltrasyonda 10-30 bar arası, ters ozmozda ise 10-100 bar arası basınç değerleri uygulanabilmektedir (Aslan, 2016; Öztürk vd., 2005).

Sıcaklık: Akı, besleme atık suyu sıcaklığı ile birlikte artar ancak belirli sıcaklıktan sonra membranda bozulma ve aşınma gerçekleşebilir. Özellikle organik membranlar $20^{\circ}C$ - $40^{\circ}C$ aralığında çalışma şartlarına sahipken inorganik membranlar $300^{\circ}C$ 'ye kadar

dayanıklıdır. Bu nedenle sıcaklık membran süreçlerinde sınırlayıcı ve etkili faktörlerden biridir.

Ayrıca süzüntü ve sıvı karışımın viskozitesi ve membranın geçirgenlik katsayısı da sıcaklıktan etkilendiği için de sıcaklık arıtım sürecini etkiler (Aslan, 2016; Öztürk vd., 2005).

pH: Asitliğin ve bazikliğin ifadesi olarak tanımlanan pH da arıtım sürecini ve performansı etkileyen parametrelerden biridir. Membranların pH hassasiyetleri, üretim malzemelerine göre değişir. Organik membranların pH işletme aralığı, inorganik membranlara kıyasla düşüktür. Selüloz asetat membranlarının optimum pH aralığı 4,5-5,5 iken organik membranlar için bu değer pH aralığı 4,5- 8'dir. Ancak inorganik membranlar daha geniş aralığa sahip olup bu şartlar 3 -13 şeklindedir (Pak, 2011).

Konsantrasyon: Besleme akımının konsantrasyon değerinin, viskozite, ozmotik basınç ve konsantrasyon polarizasyonu parametrelerine olan etkilerinden dolayı membran performansı üzerinde büyük rolü vardır. Ayrıca besleme konsantrasyonu aşırı artırıldığında süzüntü akısı azalır, giderme verimi düşer.

Kimyasal Dayanıklılık: Membran süreçlerinde maksimum verimi elde edebilmek için membranların malzemeleri kimyasal olarak çözeltilmeye uygun ve dayanıklı yapıda olmalıdır. Dayanısız membranlarda performans düşüşü ve bozunma meydana gelebilir (Pak, 2011).

Membran diziliş yoğunluğu: Birim modül hacmine yerleştirilebilecek membran alanı olarak tanımlanır. Bu faktörün büyüklüğü akının büyüklüğü ile ilişkilidir ve değeri arttıkça akı da artar. Tipik membran yoğunluğu $160-1640 \text{ m}^2/\text{m}^3$ şeklinde ifade edilmektedir (Aslan, 2016; Öztürk vd., 2005).

Geçirgenlik Katsayısı: Birim membran kalınlığına uygulanan birim yürütücü kuvvet ile membrandan geçen maddenin akısı olarak ifade edilir. Deneysel olarak belirlenen bu değer birimi barrerdir. Çözünürlüğün artması ile geçirgenlik artar (Aslan, 2016).

Transmembran Basıncı (TMP): Sıvı filtrasyonunu sağlamak için membran ile sıvı arasındaki basınç farkı olarak tanımlanan transmembran basıncı (TMP) bir membran filtrasyon prosesinin işletilmesinde en önemli parametrelerden biridir. Basınç ile akı arasında büyük bir ilişki vardır. Sıkıştırmak, baskı uygulamak demek olan TMP, membranın geri dönülmez şekilde düzleşmesini ifade eder. Basınç limitleri membranın yapısına, şekline ve modül dizaynına göre değişir (Aslan, 2016).

Ön Arıtma: Membran filtrasyonunda kilit rol oynayan ve performansı en çok etkileyen işlemlerden biri ön arıttır. Ön giderim uygulanmadığında sistem tıkanır veya çökelti oluşur ve dolayısıyla performans azalır (Yiğit vd., 2011). Bahsedilen olası problemlerin önüne geçmek ve bazı kirleticileri geçiren membranların verimlerini desteklemek için hibrit sistemler önem kazanmıştır. Bu sayede oldukça verimli olan membran prosesleri düşük basınç ve kararlı işletme koşullarında yüksek kalitede besleme suyu sağlanması, yüksek akı, daha uzun temizleme periyotları, uzun membran ömrü gibi özelliklerle daha verimli hale gelebilmektedir (Koyuncu vd., 2010; Öztürk vd., 2005).

3.7. Membran Ömrünü Etkileyen Parametreler

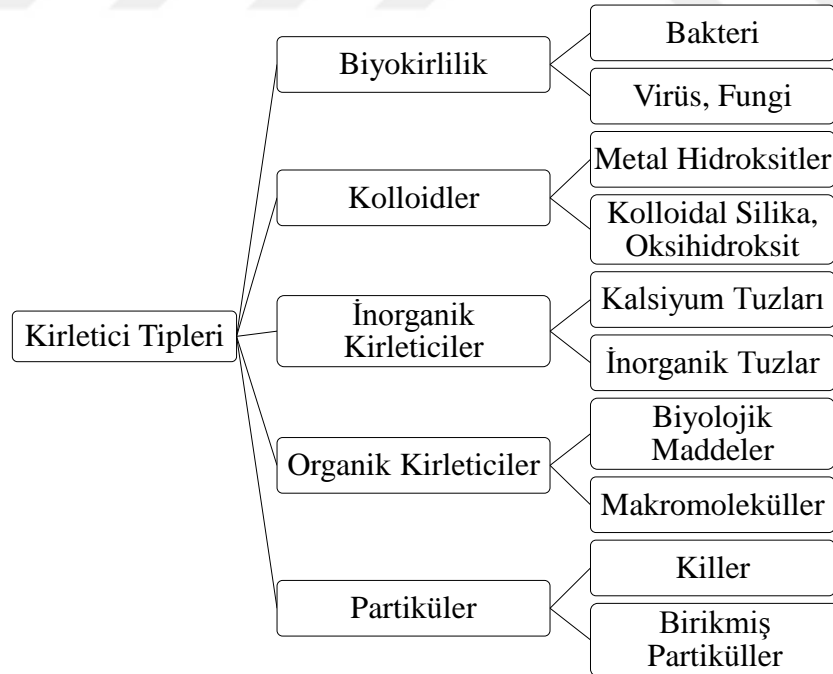
3.7.1. Membranlarda kirlenme

Membran kirlenme terimi, yüzeyde veya membranın gözeneklerinde malzemelerin birikimini tanımlamak için kullanılır. Genel olarak kirlenme, kek oluşumu, biyofilm oluşumu, jel oluşumu, gözenek tıkanması (iç ve dış gözenek tıkanması, kısmi gözenek tıkanması), adsorbsiyon ve konsantrasyon polarizasyonu şeklinde farklı mekanizmalar ile gerçekleşir. Membranda dış kirlenme, zarın dış yüzeyindeki reddedilen parçacıkların veya dolgu maddelerinin birikmesinin sonucudur. İç membran kirlenmesi ise zarın iç gözenek yapısındaki küçük parçacıkların veya makromoleküllerin çökeltmesi veya adsorpsiyonunun bir sonucudur. Membranın işlem kapasitesinde kayba sebep olan kirlenme, filtrasyon işlemi sırasında membran yüzeyi üzerinde bir sınır tabakası oluşmasına neden olur. Gözeneklerde oluşan bu engel nedeniyle geçirgenlik azalır ve süzütünün membran ile temas yüzey alanı azalır. Hem de şiddetli akı düşüşü gözlenir. Membran teknolojisinin yaygın kullanılmasının önünde büyük bir engel olan kirlenme aynı

zamanda üretilen suyun kalitesini etkileyebilir (Aslan, 2016; Saleh ve Gupta, 2016). Genel kirlenme nedenleri Şekil 3.3'te özetlenmiştir.

Membran yüzeyindeki partiküllerin tutunma dayanımına ve temizleme teknolojisinin etkinliğine bağlı olarak tersinir veya tersinmez (geri dönüşü olmayan) kirlenme olmak üzere iki tip membran kirlenmesi bulunur. Tersinir kirlenme, fiziksel temizlik veya belirli ön işlemler ile tamamen ortadan kaldırılabilir. Bu tip kirlenme, gözenekli olmayan membranlarda gözlenmediği için geri yıkama uygulaması ile geri kazanılabilen kısımdır. Aksine; tersinmez kirlenme, genellikle parçacıkların güçlü bir şekilde bağlanmasıyla oluşur. Bu nedenle, basit bir fiziksel temizleme yöntemi veya ön muamele ile kaldırılması imkânsızdır ve kimyasal temizlik ile aşılabilir. Ancak kimyasal temizlik membran ömrünü etkilediği için minimum sıklıkta uygulanmalıdır.

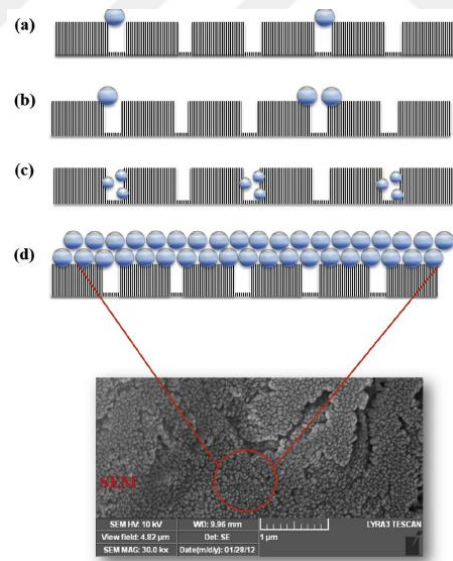
Geçirgenliğin zamanın bir fonksiyonu olarak bir membran boyunca azalması akı azalması olarak adlandırılır. Akı düşüşü, filtrasyon işlemi sırasında itme kuvvetindeki düşüş ve dirençteki bir artıştan kaynaklanır.



Şekil 3.3. Membranda Kirlilik Oluşturan Parametreler

Membran yüzeyinde biriken materyallere göre kirlenme koloidal, organik, inorganik ve biyokirlenme, partiküler olarak incelenebilir. Koloidal kirlenme, membran yüzeyinde koloidal parçacıkların birikmesi ile bir kek tabakası oluşturan kirliliktir. Organik kirlenme; organik türlerin veya membranın adsorpsiyonunu içerir. İnorganik kirlenme, inorganik koloidal partiküllerin ve parçacıkların bozunması veya çökmesi ve beslemedeki sert mineral tuzların membran yapısında kristallenmesi sonucu oluşur. Biyolojik kirlenme ise membran yüzeyinde bakteri, virüs, mantar gibi organizmaların yapışma ve büyümesinden kaynaklanır (Guo vd., 2012; Saleh ve Gupta, 2016).

Partiküller ve diğer bileşimler tarafından filtrasyon sırasında membran gözeneklerinin tıkanmasını ifade eden kirlenme, membran teknolojisinin potansiyelini sınırlayan ciddi bir sorundur. Olası kirlenme modelleri Şekil 3.4'te ifade edilmiştir. Bu kirlenmeler; besleme suyunun karakterine, kirleticilerin karakterine, membran materyallerine ve özelliklerine, proses ve çalışma şartlarına bağlı olarak değişebilir (Saleh ve Gupta, 2016).



Şekil 3.4. Gözenekli Membranlarda Kirlenme Mekanizmaları (a) Gözenek tıkanması, (b) Kısmi gözenek tıkanması, (c) İç gözenek tıkanması, (d) Kek tabakası ve membranın taramalı elektron mikroskobu (SEM)

1. Beslenme suyu özelliklerine ilişkin faktörler: Bu faktörler arasında çözelti kimyası, pH, iyonik güç, organik ve inorganik maddelerin varlığı yer alır. Ek olarak,

önceden süzme ve partiküllerin giderilme seviyesi de kirlenmeyi etkileyebilir. Kısacası çözelti kimyası tarafından etkilenir (Saleh ve Gupta, 2016).

2. Kirlenici özelliklerine bağlı faktörler: Bu faktörler besleme suyunda bulunan türdeki kirlenici maddelerin özellikleri, doğası, moleküler boyutu ve çözünen maddelerin konsantrasyonu, çözünürlüğü, difüzyon hızı, hidrofobikliği ve yükü gibi etkilerini içerir. Ek olarak, bileşenlerin birbirleriyle etkileşimi ve kirlenici ile membran yüzeyi arasındaki etkileşim gibi kirlenme eğilimini arttıran başka faktörler de vardır (Saleh ve Gupta, 2016).

3. Membran materyalleri ve özelliklerine bağlı faktörler: Bu faktörler ise gözenek boyutu, porozite, gözenek boyut dağılımı, yüzey morfolojisi, sertlik, membran modülünün hidrodinamik ve fizikokimyasal özellikler gibi membranın fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilişkilidir (Saleh ve Gupta, 2016).

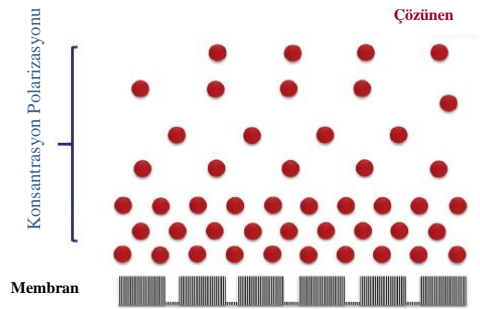
4. Proses ve çalışma şartlarına bağlı faktörler: Bu başlık altında da transmembran basıncı, sıcaklık, çapraz akış hızı, sistem tasarımı ve türbülans gibi parametreler bulunur. Genellikle, çapraz akış hızı yüksek ise kirlenme oranı azalır (Saleh ve Gupta, 2016).

Membranlardaki kirlenme, çalışma sırasında en büyük zorluk ve membran işlemlerinin yaygın olarak uygulanmasının önündeki en büyük engeldir. Membran kirlenmesi meydana geldiğinde; permeat akışı azalacak, besleme basıncı artacak, üretkenlik azalacak, sistemin arıza süresi uzayacak, membran temizliğinden dolayı membran bakımı ve çalışma maliyetleri artacak ve membran modüllerinin ömrü azalacaktır. Bu nedenle, genel kirlenmenin iyi anlaşılması ve proses için uygun ön arıtmanın geliştirilmesi ile daha kaliteli atık su üretiminin sağlanması birincil hedefdir (Guo vd., 2012).

3.7.2. Konsantrasyon polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu, membran yüzeyinin yakınında yer alan, çözünen veya partikül konsantrasyonlarının kütleninkinden daha yüksek olduğu bir olaydır. Şekil 3.5'te görüldüğü gibi besleme veya konsantre tarafta tutulan çözünmüş maddelerin konsantrasyonundaki artıştan kaynaklanır (Saleh ve Gupta, 2016). Bu davranış sonucu,

durağan membran yüzeyinde sıvı hızı sıfırdır ve yüzeye yakın bir yerde değişken hıza sahip küçük bir bölge (sınır tabakası) bulunur. Sınır tabaka oluşumu, membran ayırma performansında büyük öneme sahiptir (Scott, 1995). Bu konsantrasyon polarizasyonu, nüfuz eden bileşenin membran boyunca konsantrasyon farkını azaltır, böylece akısını ve membran seçiciliğini düşürür (Baker, 2004; Saleh ve Gupta, 2016).



Şekil 3.5. Çözücü Geçişine Karşı Konsantrasyon Polarizasyonu Direnci

3.8. Membranların Yıkanması

Arıtım sırasında membran gözeneklerinin tıkanması veya kek tabakası oluşumu şeklinde meydana gelen kirlilik sonucu akı azalışı gözlenir ve böylece prosesin verimi düşer. Bu nedenle membranların periyodik olarak yıkanması lazımdır (Aslan, 2016). Uygun temizleme yöntemini seçebilmek için öncelikle membran kirlenme türünü tanımlamak, membran yapısını bilmek, besleme akışı ve tutulan bileşenler ile ilgili niteliksel ve niceliksel bilgiler hakkında bilgi sahibi olmak gereklidir (Saleh ve Gupta, 2016).

Kirlenmeyi önlemek veya kontrol etmek için,

- Besleme çözeltisinin ön arıtılması,
- Membran yüzey modifikasyonları,
- Membran modülünün hidrodinamik optimizasyonu ve
- Uygun kimyasal maddelerle membran temizliği göz önünde bulundurulmalıdır (Strathmann, 2000).



Şekil 3.6. Membran Temizleme Metotları

Membranların temizlenmesi hem kimyasal hem de fiziksel yollarla olabilir. Bu metotların genel sınıflandırılmaları Şekil 3.6.'da verilmiştir

3.8.1. Fiziksel temizleme

Ters yıkama, membran yüzeyine yapışmış maddeleri uzaklaştırmak amacıyla gerçekleştirilir. Uygun güçteki bir pompa veya basınçlı hava ile basınçlı su kullanılarak ve filtrasyonla ters yönde iletilerek uygulanır. Hava veya gaz ile temizleme yönteminde basınçlı hava ile membran yüzeyindeki yapışmış maddeler giderilir. Su ile yıkamada ise membran yüzeyi boyunca iletilen su veya yıkama suyu ile membrandaki kirlilikler temizlenebilir (Aslan, 2016; Saleh ve Gupta, 2016).

3.8.2. Kimyasal temizleme

Fiziksel temizleme yönteminin yeterli olmadığı durumlarda kimyasal temizleme uygulanmalıdır. Kimyasal temizleyiciler, kirlenici yapısını kırmak ve kirlenici türlerinin çözünürlüğünü arttırmak için kullanılır (Li ve Chen, 2010). Asitler, bazlar, yüzeysel aktif maddeler ve benzeri diğer bazı kimyasallar gibi temizleme ajanları inorganik maddeleri

uzaklaştırmak için kullanılırken, sodyum hipoklorit ve diğer ajanlar, organik maddeleri ve mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılır (Aslan, 2016).

Asitler, membran yüzeyindeki metal dioksit tabakalarını temizlemek için kullanılabilirler. Ayrıca bazı asitler organik kirlenmeyi de giderebilir niteliktedir. Bazılar ise polisakkaritler ve proteinler gibi organik ve mikrobiyolojik kirliliklerin, katı ve sıvı yağların giderilebilmesi için kullanılabilirler. Sitrik asit ve EDTA gibi şelat ajanları iki değerlikli katyonların oluşturduğu kirliliği temizlemek için uygundur.

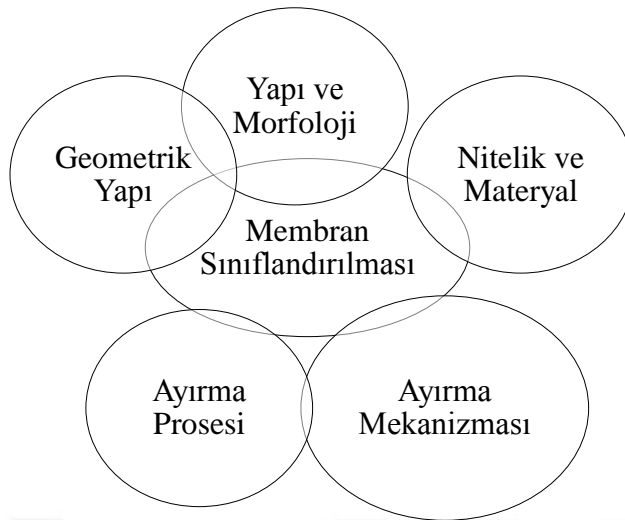
3.9. Membranların Karakterizasyonu

Membran; filtreye benzeyen, maddeleri yürütücü güç ile ayırma yeteneği olan ince katmandır. Membran akısına etkisi olan proses şartları, deneysel olarak hesaplanır ve sonuçlar modeli doğrulamak için kullanılır. Membranlar genel olarak atık sudan temiz su elde etmek için kullanılırlar (Anisi, Thomas, ve Kramer, 2017).

Membran seçiminde bazı faktörlere dikkat etmek gerekir. Bu faktörler gözenek boyutu, molekül ağırlığı ayırma sınırı, gereken basınç uygulaması, geçirgenlik, seçicilik, membranın mekanik ve kimyasal özellikleri olabilir (George vd., 2016). Çeşitli uygulamalar için mevcut olan geniş membran aralığı nedeniyle, membranların pek çok sayıda materyalleri, modülleri ve farklı entegre sistemleri bulunmaktadır. Membran seçimi; amaç, membranın planlanan yapısı, uygulanacak olan çalışma şartları gibi birçok parametreye bağlıdır. Ayrıca fiyat, kimyasal ve mekanik dayanım, dayanıklılık da göz önünde bulundurulmalıdır. Bu sınıflandırmalar Şekil 3.7'de gösterilmiştir (Saleh ve Gupta, 2016).

3.9.1. Nitelik ve materyal

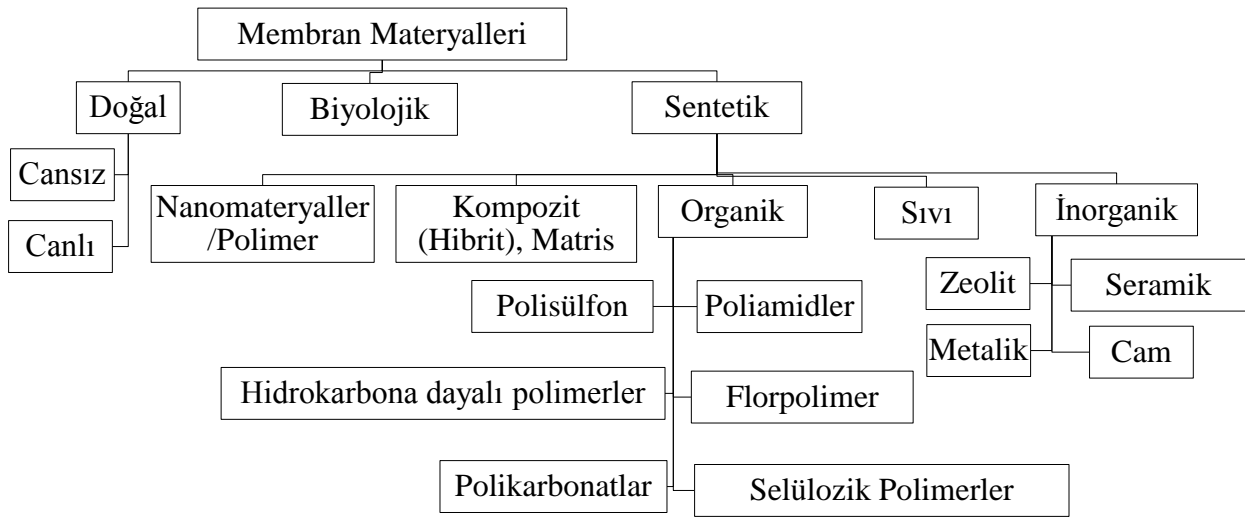
Membranların üretim materyalleri, arıtım sistemini ve giderim karakteristiklerini önemli ölçüde etkilemektedir (Uçar, 2012). Yapısına göre membranlar doğal veya sentetik olabilirler. Sentetik membranlar polimerler ve makromoleküller gibi organik; seramik ve metaller gibi inorganik malzemelerden; sıvı, kompozit (hibrit), nanomateryal-polimerik olabilirler. Bu temel sınıflandırma Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Membranların Sınıflandırılması

Hibrit veya karışık matris membran olarak da adlandırılan kompozit membran kategorisi, hem polimerik hem de inorganik membranları kapsar. Gerçek ayırıcı bariyer olarak hareket eden membran, gözenekli bir destek üzerine kaplanır ve sadece belirli maddelerin içinden geçmesine izin verir. Nanomateryal-polimerik membranlar, hem polimer hem de inorganik nanomateryallerin özelliklerini birleştiren, aynı zamanda bunlar arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak yeni özellikler sergileyen membranlardır (Saleh ve Gupta, 2016).

İnorganik membranlardan yaygın olarak kullanılan seramik membranlar mikrogözenekli, termal kararlı ve kimyasal dayanıklıdır, bakterilere karşı dirençlidirler. Fakat yüksek fiyat ve mekanik kırılganlık gibi bazı dezavantajları vardır (Sagle ve Freeman, 2016). Seramik membranların enerji gereklilikleri polimerik membranlardan daha düşüktür fakat daha fazla yatırım maliyetine sahiptirler (Xu vd., 2011).



Şekil 3.8. Membranların Materyalleri

Polimerik membranlar ise daha güçlü mekanik, termal ve kimyasal kararlılık gösterirler ve diğer materyallere göre daha ucuzdurlar. Ayrıca bu membranlar yüksek seçicilik ve geçirgenlik gibi cazip taşıma özelliklerine sahiptirler (George vd., 2016). Günümüzde içme suyu arıtımında genellikle ucuz ve etkili olduğu için polimerik membranlar tercih edilmektedir ve kullanım alanları da oldukça yaygındır.

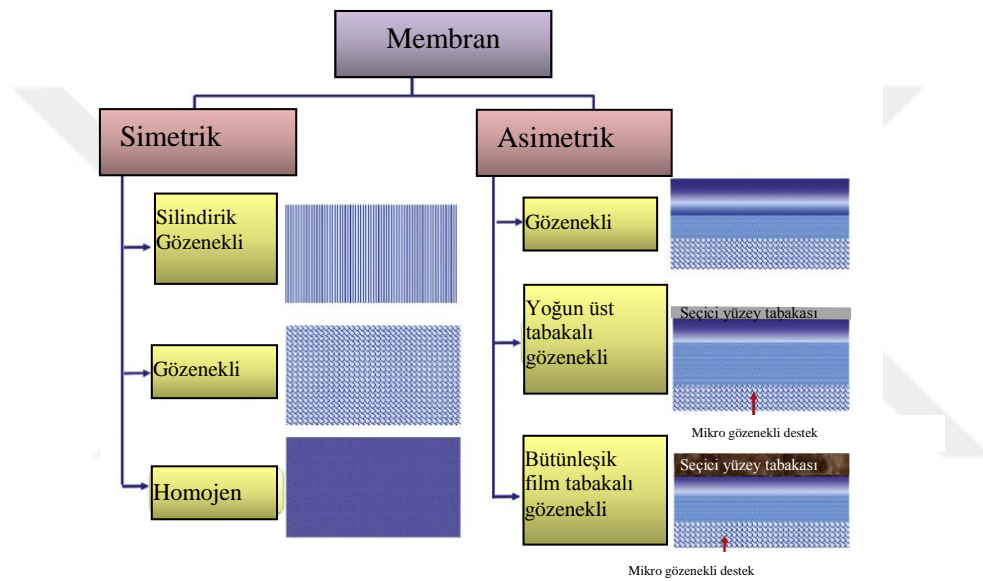
Diğer yaygın kullanım alanı bulunan membranlardan metalik membranlar ise genelde paslanmaz çelikten yapılırlar ve oldukça ince gözenekli olabilirler. Genel kullanım alanları gaz ayırmadır fakat yüksek sıcaklıklarda su filtrasyonunda membrana destek olarak da kullanılırlar (Sagle ve Freeman, 2016).

Membran sınıflandırmaları bir tedarikçiden diğerine oldukça değişkendir. Tipik MF ve UF polimerleri poli(polivinilidin florür), polisülfon, poli(akrilonitril) ve poli(akrilonitril)-poli(vinil klorür) polimerlerini içerirler. Poli(eter sülfon) genellikle UF membranları için kullanılırlar. MF membranları ayrıca selüloz asetat-selüloz nitrat karışımı, naylon ve poly(tetrafloroetilen) içerebilir. Öte yandan da RO membranları tipik olarak selüloz asetat veya aromatik poliamitlerle kaplanmış polisülfondur. NF membranları selüloz asetat karışımı veya RO membranları gibi poliamit kompozitlerinden yapılabilir

veya polisülfon gibi UF membranlarının modifiye edilmiş formda olabilirler (Lahlou, 1999).

3.9.2. Yapı ve morfoloji

Membranların yapıları simetrik, asimetric veya kompozit yapıda olabilirler. Bu yapılar da kendi içinde gözenekli veya homojen gibi Şekil 3.9'da gösterildiği gibi alt başlıklara ayrılırlar.



Şekil 3.9. Membranlarda Yapısal Özellikler

3.9.2.1. Simetrik-asimetric özellik

Membranlar simetrik veya asimetric bir yapıya sahip olabilir. Simetrik membran yapıda kesit üzerinde her noktanın özellikleri aynıdır. Asimetric membranlarda ise yapısal özellikler gibi taşıma özellikleri de membran kesitine göre değişir. Asimetric bir membran, oldukça gözenekli 100 ila 200 μm kalınlığında bir alt yapı üzerinde çok ince (0,1 ila 1 mikron) film tabakasından oluşur ve yapının üstündeki ince film, gerçek seçici zarı temsil eder. Gözenekli alt tabaka, sadece çok ince ve kırılğan olan film için bir destek olarak işlev görür ve ayırma özellikleri veya zarın kütle transfer hızı üzerinde çok az etkiye sahiptir (Strathmann, 2000).

3.9.2.2 Gözenek özelliği

Gözenekli membranlar, 1 nm'den 10 µm'ye kadar değişen çapları olan gözeneklere sahip katı bir yapıdan oluşur. Arıtılması hedeflenen bileşenlerin ayrılması, gözenek çapları ve parçacık boyutları gibi parametrelerin belirleyici olduğu bir eleme mekanizması ile gerçekleştirilir. Hem simetrik hem de asimetrik membranların gözenekli yapıda olan örnekleri bulunmaktadır. Gözenekli membranlar, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon veya diyaliz gibi süreçlerde büyük ölçüde veya molekül ağırlığında belirgin farklılık gösteren bileşenleri ayırmak için kullanılırlar (Mazzotti vd., 2016; Strathmann, 2000).

3.9.2.3. Homojen özellik

Homojen membranlar, çözelti-difüzyon tipi membranlar olarak adlandırılır, ortalama gözenek çapları 1 nm'den küçüktür. farklı bileşiklerin molekülleri ilk olarak membran matrisinde çözülür ve daha sonra bir konsantrasyon gradyanı altında zar boyunca yayılır. Bu membranlar, çeşitli film oluşturma teknikleriyle polimerlerden veya bazı durumlarda metallere ve metal alaşımlarından hazırlanır. Kütle aktarımları, difüzyon ile gerçekleştiğinden, geçirgenlikleri düşüktür (Mazzotti vd., 2016; Strathmann, 2000).

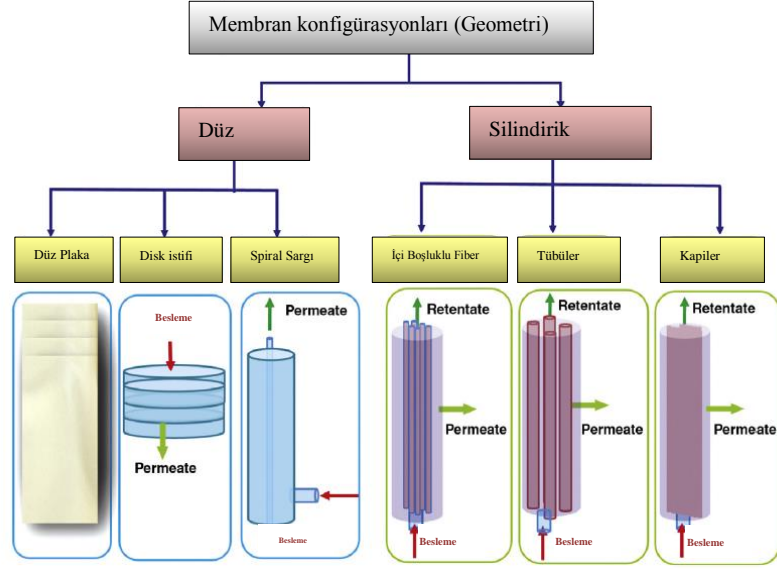
Ayrıca membranlar, membranların ıslanma özelliklerini ifade eden hidrofilik (suyu seven) veya hidrofobik (suyu sevmeyen) yapıda olabilir. Bu terimler membranların ıslanma eğilimleri olarak açıklanabilir (Uçar, 2012).

3.9.3. Geometrik yapı

Membranlar geometrik olarak 4 ana konfigürasyonda bulunabilirler. Bunlar levha-çerçeve, spiral sargı, tübüler ve içi boş lif modülüdür. Levha-çerçeve ve spiral sargı modüllerinin geometrisi düzlemseldir. Genel sınıflandırma Şekil 3.10'da ve sıkça kullanılan modüllerin bazı özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Membran Modüllerinin Özellikleri ve Uygulama Özeti

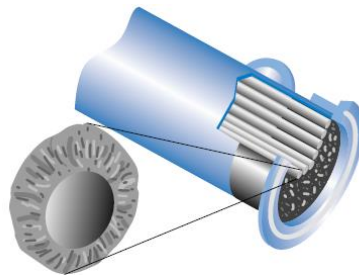
Membran modülü	Modül yoğunluğu (m ² /m ³)	Yaygın uygulamalar	Yaklaşık yatırım maliyeti	Avantaj	Dezavantaj
İçi boş lif	600-1200	Çapraz akış ultrafiltrasyonu	Düşük	Geri düzeltilebilir, kompakt tasarım, yüksek koloit seviyesi	Basınç şoklarına karşı zayıftır.
Tübüler	<100	Yüksek katı içerikli akışların çapraz akış filtrasyonu	Çok yüksek	Kolayca mekanik olarak temizlenir, yüksek TSS'ye dayanır.	Yüksek sermaye ve membran tehcir maliyeti
Spiral Sargı	300-1000	Çapraz akışlı nanofiltrasyon, Ters ozmoz	Düşük	Düşük enerji maliyeti, güçlü ve kompakt	Kolayca temizlenemez, geri düzeltilemez.
Plaka-çerçeve	100-600	Ters ozmoz	Yüksek	Temizlik için sökülebilir	Karmaşık tasarım, geri düzeltilemez.



Şekil 3.10. Membran Konfigürasyonları

3.9.3.1. İçi boş lif modülü

İçi boş lif modülü, Şekil 3.11'deki gibi polimer veya seramikten üretilen uzun ve çok dar tüplerden oluşmaktadır. Tipik içi boş lif modülleri yaklaşık 10000 lif kadar çok miktarda liften oluşabilir. Bu lifler farklı farklı düzen boylarındaki lif demetlerinden oluşabilir. Genellikle düşey modellerinde kullanılırsalar da yatay olarak da kullanılabilirler. İçi boş lif modülleri içten dışa veya dıştan içe olacak şekilde uygulanabilirler.



Şekil 3.11. İçi Boş Lif Modülü

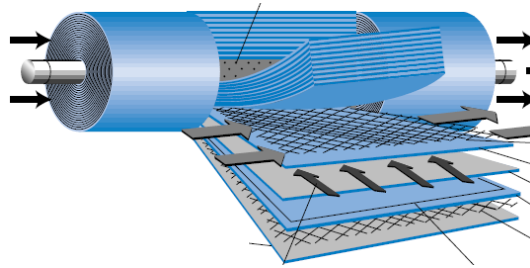
Dıştan içe olan tipte, besleme suyu genellikle merkezde bulunan bir giriş açıklığı vasıtasıyla modüle girer ve filtre edilen kısım modülün sonunda çıktığı fiberin merkezine doğru filtrelendir. Çoğu içi boş fiber sistemi doğrudan filtreleme modunda çalışır ve biriken katıları uzaklaştırmak için periyodik olarak ters yıkanır.

İçten dışa olan tipte, basınçlanan besleme suyu, süzüntü modülün merkezinde veya ucunda bulunan bir bağlantı noktasından dışarıya çıkarken modülün herhangi bir ucunda lifin merkezine girebilir.

İçi boş lif modüllerinin en büyük avantajı, çok büyük bir membran alanını tek bir modülde toplayabilmeleridir. Genellikle spiral sargı modülüne göre büyük basınç düşüşleri kaydedilir. İçme suyu arıtma uygulamalarında kullanılan çoğu içi boş lif modülü, partikülleri filtrelemek için MF veya UF membranları için üretilmiştir (Anonim, 1991a; Mazzotti vd., 2016).

3.9.3.2. Spiral sargı modülü

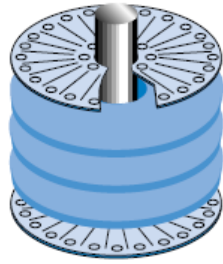
Spiral sargı modülü, Şekil 3.12’de görüldüğü gibi delikli bir merkezi toplama tüpünün etrafına sarılmış bir membrandan oluşmaktadır. Besleme, membran ve modül boyunca aksel olarak geçer, permeat ise merkeze doğru ilerler ve toplama tüpünden çıkar. Çok membranlı tasarımıyla toplama tüpünün uzunluğunu azaltarak, merkezi tüpe doğru ilerleyen permeat sıvısının karşılaştığı basınç düşüşünü en aza indirir. Genel olarak, spiral-sargı modülleri, düşük üretim maliyeti ve yüksek bir yüzey-hacim oranı ile karakterize edilir. Spiral sargı modülleri çözünmemiş katıları gidermek için geliştirilmiştir ve çoğunlukla NF/RO prosesleriyle ilişkilidirler. Yaygın olarak kullanılan spiral sargılı membranlarının çapı ortalama olarak 203-279 mm aralığında, uzunluğu ise 1-1,5 m ve yüzey alanı alanları 30-65 m² şeklindedir (Anonim, 1991a; Mazzotti vd., 2016; Topacık, 2006).



Şekil 3.12. Spiral Sargı Modülü

3.9.3.3. Plaka-çerçeve modülü

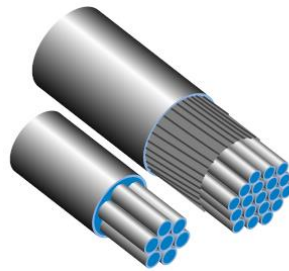
Membran, besleme ve ürün boşlukları, iki uç plaka arasında katmanlanır. Besleme karışımı, zarın yüzeyi boyunca yürütücü kuvvet ile zorlanır, permeat kanalına girer ve merkezi bir permeat toplama bölgesinden çıkar. Modül, Şekil 3.13'te verilmiştir. Plaka-çerçeve tip membranlar genelde küçük ölçekli uygulamalarda kullanılırlar. Alternatifleriyle karşılaştırıldıklarında pahalıdırlar. Her plakayı birbirine bağlayan contalardan meydana gelen sızıntı, önemli bir problemdir (Anonim, 1991a; Mazzotti vd., 2016).



Şekil 3.13. Plaka-Çerçeve Modülü

3.9.3.4. Tübüler modül

Şekil 3.14'te gösterilen bu tip modüller türbülanslı akış nedeniyle membran kirlenmesine karşı yüksek direnç gösterirler. Ancak yüksek maliyetleri nedeniyle günümüzde ultrafiltrasyon uygulamalarıyla sınırlıdır. Tipik bir boru şekilli membran sisteminde, birçok tüp seri olarak yerleşmiştir. Permeat her tüpten çıkarılır ve bir permeate toplama başlığına gönderilir. Kolaylıkla temizlenebilir, buharla sterilize edilebilir. İçi boş lif ve spiral-sargı modülleriyle karşılaştırıldığında basınç kayıpları yüksek, verimlilik düşüktür (Anonim, 1991a; Mazzotti vd., 2016).



Şekil 3.14. Tübüler Modül

3.9.4. Ayırma mekanizması

Membran tarafından seçici olarak uzaklaştırılan veya tutulacak bileşenlerin özelliklerine bağlı olarak dört ayırma mekanizması bulunmaktadır.

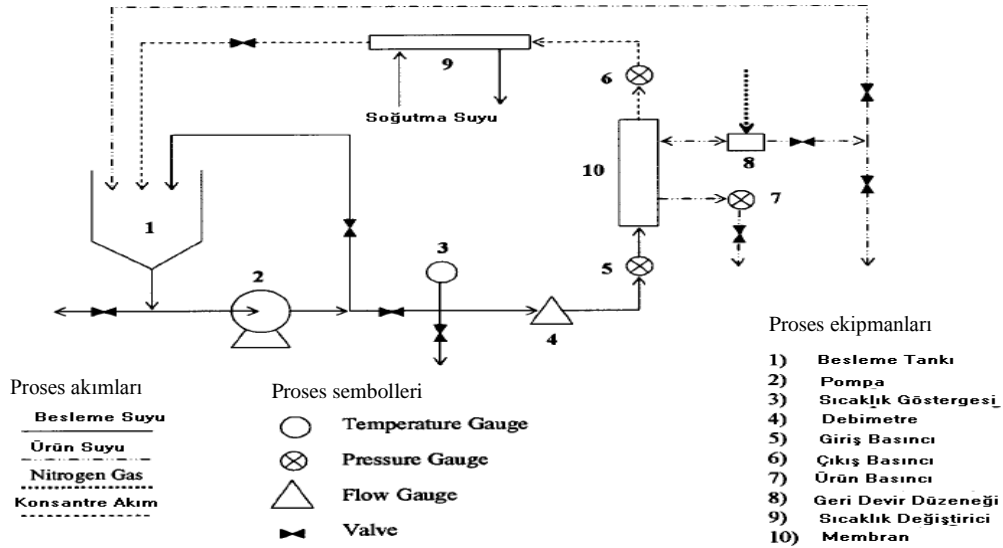
1. Eleme: Bu mekanizmada ayırma işlemi, parçacık boyutlarındaki farklılığa dayanır.
2. Çözünürlük: Bu mekanizmada ayırma süreci, membrandaki malzemelerin çözünürlük ve difüzivitesindeki farklılıklara dayanır.
3. Elektrokimyasal: Bu mekanizmada ayırma prosesi, ayrılacak türlerin yük farkına dayanır.
4. Etkileşim: Bu mekanizmada ayrılma, parçacıklar arasındaki etkileşime dayanır (Saleh ve Gupta, 2016).

3.9.5. Ayırma prosesi

Ayırma işleminde, besleme fazı ve permeat fazı arasında membran sistemiyle ayırma işlemi, yürütücü güç ile gerçekleşir (Zhou ve Smith, 2002). Membran proseslerinde yürütücü güçler Çizelge 3.2'deki gibi basınçta farkı, konsantrasyon, sıcaklık ve besleme ile geçirgen faz arasındaki elektriksel potansiyel farkı olabilir (Saleh ve Gupta, 2016). Bu prosesler için örnek bir akım şeması Şekil 3.15'te verilmiştir.

Çizelge 3.2. Membran Proseslerinde Yürütücü Güçler

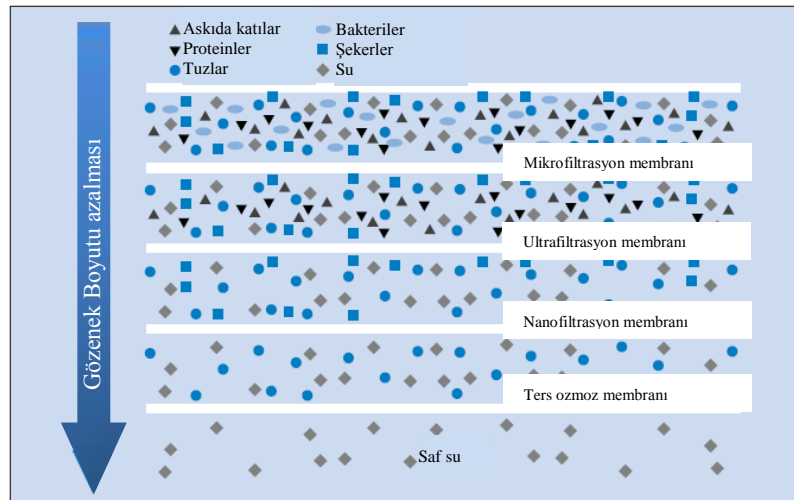
Yürütücü Kuvvet	Membran Prosesi	
Basınç farkı (ΔP)	<ul style="list-style-type: none"> ● Mikrofiltrasyon ● Nanofiltrasyon 	<ul style="list-style-type: none"> ● Ultrafiltrasyon ● Ters Ozmoz
Derişim farkı (ΔC)	<ul style="list-style-type: none"> ● Pervaporasyon ● Diyaliz ● Destekli sıvı membran ● Emülsiyon sıvı membran 	<ul style="list-style-type: none"> ● Buhar permeasyon ● Membran özütleme ● Buhar geçişi ● Gaz ayırma
Sıcaklık farkı (ΔT)	<ul style="list-style-type: none"> ● Membran destilasyonu 	<ul style="list-style-type: none"> ● Termo-ozmoz
Elektriksel potansiyel farkı (ΔE)	<ul style="list-style-type: none"> ● Elektrodializ ● Elektrosorpsiyon ● Elektrokimyasal iyon değişimi 	<ul style="list-style-type: none"> ● Membran elektroliz ● Elektrofiltasyon



Şekil 3.15. Membran Prosesleri için Örnek Akım Şeması

3.10. Basınç Farkının Yürütücü Güç Olduğu Membran Prosesleri

Uygulanan yürütücü güç; besleme akışkanının, nüfuzla dek zardan geçmesi için gerekli kuvveti ifade eder. Burada en önemli nokta, gözeneklerin büyüklüğüdür. Şekil 3.16'da basınç farkının yürütücü güç olduğu mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO) membran prosesleri gösterilmiştir. Süreçlerin meydana geldiği sırada her işlem için tutulan çözünen büyüklüğü de şekilde görülmektedir.



Şekil 3.16. Basıncın Yürütücü Güç Olduğu Membran Proseslerinde Gözenek Boyutu

Membranlarda moleküler ağırlık engelleme sınırı (Molecular Weight Cut Off, MWCO) önemlidir. Bir membranın MWCO'su, farklı moleküler ağırlıklarda çözünmüş moleküller için membran seçiciliğinin bir göstergesidir (Büyükdere, 2008; Yusoff vd., 2017). Her membranın MWCO değeri, çalışma şartlarına, arıtılacak çözeltinin kimyasal ve moleküller özelliğine bağlı olarak değişebilir. Ultrafiltrasyonda MWCO değeri 100000'den büyük olan maddeler, nanofiltrasyonda 100'dan büyük olan maddeler, ters ozmozda ise 10'dan büyük olan maddeler tutulur (Topacık, 2006).

Özet olarak RO sistemleri ortalama olarak %99 oranında sudaki bütün iyonları gidermektedir. Bundan başka çoğu organik bileşikler, virüs, bakterileri tutmaktadır. NF sistemleri 250 ile 1000 arası moleküler ağırlıktaki organik bileşikler ve +2 değerlikli tuzları ters ozmoz sistemine oranla daha düşük basınçta ve daha fazla su geçirerek tutmaktadır (Akgül, 2006). NF, daha düşük çalışma basıncında RO'ya göre yeterli süzüntü kalitesi sağlayabilir (Alcaina-Miranda vd., 2009). UF sistemleri 1000 Daltonun üzerindeki katıları tutmaktadır. Membranlardaki daha yüksek gözenek boyutundan dolayı, çok daha düşük işletme basıncı gerekmektedir (<7 bar). MF sistemleri 0,5-2 bar arasında işletilen filtrelerden oluşmakta ve 1 µm çapından büyük olan partiküllerin membran tarafından tutulmasını sağlamaktadır (Akgül, 2006).

3.10.1. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF), membran tarihinde üretim ve kullanım anlamında en eski geçmişe sahip membran seçeneğidir. Mikrofiltrasyon kullanımının başlangıcı, 1845'te Schoenbein tarafından nitroselüloz sentezi ile on dokuzuncu yüzyıla dayanmaktadır (Biron, 2018). Mikrofiltrasyonda makro moleküller membrandan geçebilirken 0,05-1 µm aralığındaki partikül maddeler ile bakteriler, büyük koloidal maddeler, kil ve silt tutulabilmektedir. Mikrofiltrasyonda genel olarak akım membran yüzeyine paralel olarak uygulanır. Ancak membrandan geçemeyen konsantre içeriğin bir kısmının membran üzerinde birikmesi sonucu membran yüzeyinde direnç artar. Bu durum, yatay akış kullanılarak azaltılabilmektedir. Ayrıca işlem verimi azaldığı zaman, membran uygun seçeneklerle temizlenmeli veya yenisiyle değiştirilmelidir. Son yıllarda bu kirlenmeyi azaltabilmek amacıyla çapraz akışlı mikrofiltrasyon membranlarının kullanımı yaygınlaşmıştır çünkü çapraz akış, mikrofiltrasyonda da membranları tıkanmalarının ve

basınç kayıplarının önüne geçer (Büyükdere, 2008; Topacık, 2006). Ek olarak MF membranlarının önüne daha büyük gözenek boyutuna sahip bir ön filtre yerleştirilerek büyük partiküller tutulur ve böylece membranın ömrü uzatılmaktadır (Akgül, 2006).

Mikrofiltrasyon proseslerinin arıtım suyu üretiminde farklı uygulama şekilleri bulunmaktadır. Bu uygulamalarda temiz suyun kullanılacağı alana göre MF membranları ince ızgaralardan sonra ana arıtma prosesi olarak kullanılabilir. Yaygın olarak ters ozmoz veya nanofiltrasyondan önce ön arıtma ünitesi olarak da uygulanarak sanayinin ihtiyacı olan ultra saf su elde etmek için partikül uzaklaştırılmasında da kullanılır (Büyükdere, 2008). MF membranları; gıda, ilaç, nükleer, kimya ve meşrubat endüstrilerinde, tekstil boya banyosu ve durulama işlemlerinden kaynaklanan koloidal maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılabilir (Özkan, 2007).

3.10.2. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon (UF) işleminin başlangıcının temelleri 1900 civarında ters ozmozla yapılan çalışmalarla aynı döneme rastlamaktadır. Membranlar arasındaki farklılıklara rağmen, evrim süreci paralel olarak ilerlemiştir. Ultrafiltrasyon kelimesi; 1856'da, proteinlerin ve Arap sakızlarının hayvan kökenli bir membran kullanımıyla filtrelenmesini sağlayan Schmidt ile gündeme gelmiştir. Bundan sonra Birinci Dünya Savaşı ile birlikte kullanımı yaygınlaşmıştır (Biron, 2018).

UF, membran prosesleri ile parçacık tutma kapasitesinde mikrofiltrasyon ile nanofiltrasyon arasında yer alır. Gözenek çapı 0,05-1 µm arasında değişirken koloidal partiküller, polimerler, biomoleküller, virüsler, hümik asitler, yüksek moleküler ağırlıklı proteinler, organik maddeler, şeker iyonları; ayrıca yüksek molekül ağırlıklı solvent ve tuzlar UF membranları ile tutulabilir (Büyükdere, 2008; Topacık, 2006). Giderme verimi, genellikle besleme konsantrasyonuna ve besleme konsantrasyonun karıştırma hızına bağlıdır (Akgül, 2006).

UF membranlarında da en büyük direnç, membranın üst tabakasında oluşur ve UF prosesinin verimini azaltır. Bu nedenle membran yüzeyindeki kirlenme eğilimi azaltacak

önlemler alınmalı, membranda akıyı arttıracak polimer yapısı ve tıkanmayı azaltacak biçimde bir tasarım uygulanmalıdır (Topacık, 2006).

Ultrafiltrasyon membranları ağırlıklı olarak endüstriyel ayırıştırma işlemlerinde, su arıtımında ve ters ozmoz ve nanofiltrasyon membranlarını korumak için ön arıtma amacıyla kullanılmaktadır. Genel kullanım alanları gıda ve ilaç endüstrilerinde değerli maddelerin geri kazanımı için; kimya, kâğıt, süt ve tekstil endüstrilerinde ise atık su arıtımında kullanılmaktadır (Akgül, 2006; Özkan, 2007).

3.10.3. Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon (NF) çalışmaları, 1970'lerin sonlarında, ters ozmoz membranlarının nispeten düşük basınçlarda çalışma ihtiyacıyla doğmuştur. Böylece ters ozmoza göre enerji maliyetlerinde de bir azalma sağlamak mümkün olmuş, ters ozmoza göre daha fazla geçirgenlik, ultrafiltrasyona göre ise daha küçük çözünmüş bileşen reddi sağlanmıştır (Biron, 2018).

NF membranları gözenek çaplarıyla ters ozmoz ile ultrafiltrasyon arasında bulunmaktadır. Genel olarak nanometre aralığı içinde yüksek bir yük yoğunluğu ve gözenek boyutları ile karakterize edilir. Yüzey yükü çoğunlukla negatiftir ve bu da membranın seçici yapısı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bu membranların temel özelliği, farklı çözünmüş tuzları, düşük molekül ağırlıklı, çözünmüş bileşenleri reddetme yetenekleri ile vurgulanmaktadır (Bartels vd., 2007).

Oldukça küçük molekülleri arıtma yeteneğine sahip olan NF sistemi, oldukça küçük çaplı gözenek boyutları ile yüksek geri kazanım oranlarında çalıştırıldığında, membran kirlenebilir ve bu durum da enerji gereksiniminin artmasına ve permeatın stabilizasyonu için ihtiyaç duyulan kimyasalların daha fazla tüketilmesine, hem su kalitesini hem de işletme maliyetini etkileyebilecek bir reddetme seçiciliği ile membran geçirgenliğinin azaltılmasına neden olabilir (Bartels vd., 2007).

NF membranları, dar gözenek boyutları sayesinde özellikle kalsiyum ve magnezyum gibi suda sertlik oluşturan iyonların giderilmesinde kullanılabilir.

Ayrıca ağır metallerin ayrılması ve renk gideriminde, içme suyu güvenliğini sağlamak için yüzey ve yeraltı suyundan pestisit ve diğer organik kirleticilerinin arıtılması, tekstil sanayi, kâğıt sanayi, elektro kaplama endüstrisi, boya endüstrisi ve gıda endüstrisi atık sularının arıtımında da kullanılmaktadır. Arıtılan su sistemde tekrar kullanılabilir ve böylece ciddi ekonomik tasarruf elde edilebilir (Akgül, 2006; Büyükdere, 2008).

3.10.4. Ters ozmoz

Ozmoz sürecinin ilk gözlemleri Nollet ve Dutrochet'in çalışmaları ile on sekizinci yüzyılda başlamıştır. Fick ve Graham'ın 1855 ve 1866 yıllarındaki çalışmalarından sonra 1867'de Traube ve 1877'de Pfeffer tarafından ozmotik basınç ölçümleri yapılmış ve 1887'de Van't Hoff, bu kavramları seyreltik ideal çözeltilerin davranışını açıklamak için kullanmıştır. Bu çalışmalar, daha sonraki yıllarda ters ozmoz sürecinin anlaşılması ve geliştirilmesi için temel oluşturmuştur (Biron, 2018).

Ters ozmoz (RO), molekül ağırlığı çok düşük olan maddelerin, düşük moleküler kütleli iyonların ve moleküllerin uzaklaştırılmasında yarı geçirgen membranlar kullanan, iyi bilinen bir su arıtma teknolojisidir (Biron, 2018; Büyükdere, 2008). Ters ozmoz, ozmoz işleminin ters halidir. Ozmozda, daha düşük konsantrasyona sahip olan su, doğal olarak meydana gelen ozmotik basınç yoluyla bir membrandan yüksek konsantrasyonlu bir alana akar ve membranın her iki tarafında çözünenin konsantrasyonu denge konumuna kadar eşitlenir. RO teknolojisinde ise doğal ozmotik basıncın aksine, su akışına ozmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulanır. Yani membranın suyu geçirmediği seçiciliği değil sadece su akışının yönü değişmiştir. Böylece çözücü, aksi yönde ilerleyerek çözülmüş maddeleri konsantre çözelti içerisinde bırakarak, konsantre taraftan saf su tarafına doğru akar ve saflaştırılmış su olarak ortaya çıkar. Ters ozmoz hiperfiltrasyon olarak da tanımlanır (Büyükdere, 2008; Topacık, 2006).

Ters ozmoz membranları, membran prosesleri içerisinde en ileri ve en yüksek giderme verimine sahip olan seçenektir (Büyükdere, 2008). RO'da da akı değeri, basıncın artmasıyla birlikte artar ancak konsantrasyonu çok yüksek olan çözeltilerin ozmotik basıncı yüksek olduğu için akı değeri düşer. RO prosesinde geri dönüş oranı, membran malzemesinin tipine, yapısına, membran ile çözelti arasındaki uyuma, çözülmüş madde

konsantrasyonuna, akış hızına, basınca, sıcaklığa, pH'a ve askıda katı madde konsantrasyonuna büyük oranda bağlıdır. Ayrıca yüksek basınca ihtiyaç duyulan bu proseslerde, membran malzemesinin seçimi de çok önemlidir. RO membranları, kimyasal ve biyolojik etkilere, uzun çalışma sürelerine dayanıklı olmalıdır (Topacık, 2006).

Ters ozmoz membranları en küçük gözenek çapına sahip olduklarından, tıkanma olasılıkları daha yüksektir. Bu nedenle RO'da ön arıtma ihtiyacı sistem tasarımında büyük öneme sahiptir (Büyükdere, 2008; Topacık, 2006).

Günümüzde, geleneksel deniz suyu arıtma tesislerinin büyük bir kısmı RO teknolojisini kullanmaktadır. Ancak yüksek enerji gereklilikleri kullanımı kısıtlamaktadır.

Basıncın yürütücü güç olduğu membran proseslerinde özet olarak;

- Tuzluluk (tuzdan arındırma), renk, nitrat, pestisit, sentetik organik kirletici, virüs ve As, Cd, Cr, Pb, F gibi metallerin giderilmesi için ters ozmoz,
- Bulanıklık, renk, toplam organik bileşikler, sertlik (yumuşatma), sentetik organik kirletici maddeler, sülfatlar ve virüsleri uzaklaştırmak için nanofiltrasyon,
- Partikül, bulanıklık, bakteri, protozoa ve toplam organik bileşiklerin uzaklaştırılması için ultrafiltrasyon,
- Partikül, bulanıklık, bakteri ve protozoanın giderilmesi için mikrofiltrasyon prosesleri uygundur (Saleh ve Gupta, 2016).

4. REÇEL ENDÜSTRİSİ

Meyve ve sebzeler selüloz, lignin ve pektik maddelerin içerisinde bulunduğu gıda lifinin esas kaynakları oldukları için ve vitamin, mineral madde, fenolik maddelerce zengin olduklarından insan sağlığında önemli bir yere sahiptirler. Günlük enerji ve protein ihtiyacına fazla katkıda bulunmasalar da hazma yardımcıdırlar, içerdikleri organik asitler ve selüloz nedeniyle özellikle taze meyveler doğal laksatif (yumuşatıcı) bir etkiye sahiptirler (Zor, 2007). Ancak bileşimlerindeki karbonhidratlar, azotlu bileşikler, mineral maddeler ve fazla miktarda su, mikroorganizmalar için oldukça uygun yaşam şartı oluştururlar ve bu nedenle normal koşullarda kısa sürede bozunurlar (Kaplan, 2006).

Meyve ve sebzeler, çiğ olarak tüketmeye ek olarak bozulmadan uzun süre depolayabilmek için işlenerek farklı ürünler elde edilebilmektedir. Uygun yöntemlerle daha dayanıklı hale getirildiklerinde istenildiği zaman ve istenildiği yerde tüketime uygun hale gelirler. Bu ürünlerden birisi de şeker ilavesiyle işlenerek daha dayanıklı ürün haline geldikleri reçeldir. Reçeli işlemede ilke, su miktarını mikroorganizmaların faaliyet gösteremeyeceği düzeye indirmektir (Kaplan, 2006; Zor, 2007).

Reçel, bir veya daha fazla türde meyve ve suyun şekerle birleştirilmesiyle oluşturulan jelleşmiş kıvamda veya püre şeklinde bir karışımdır. Bütün meyvelerden reçel yapmak mümkündür. Bu işlem sırasında meyveler bütün olarak kullanılabilir, uygun boyutlarda parçalanabilir, şeritler halinde kesilebilir veya dilimlenebilir (Anonim, 2001).

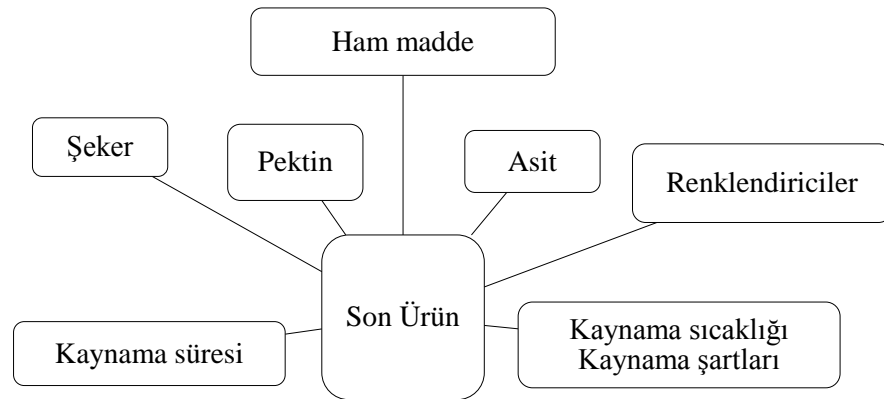
Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne göre reçeller reçel, ekstra reçel, geleneksel reçel, ekstra geleneksel reçel olmak üzere dört sınıfa ayrılmıştır. Ekstra reçel, reçele oranla daha fazla meyve pulpu içeren, bir veya birkaç çeşit meyvenin konsantre edilmemiş pulpunun, su ve şekerlerle uygun bir jel kıvamına getirilmiş karışım olarak belirtilmiştir. Geleneksel reçel, bütün veya parçalı meyvelerin veya bitkilerin kök, yaprak, çiçek gibi yenilebilen kısımlarının su ile şeker ilave edilmesi veya edilmeden belirli kıvama getirilmiş karışımı şeklinde açıklanmıştır. Ekstra geleneksel reçel ise geleneksel reçele oranla daha fazla meyve veya bitki parçası içeren, bütün veya parçalı meyvelerin veya bitkilerin kök,

yaprak, çiçek gibi yenilebilen kısımlarının su ile şeker ilave edilerek veya edilmeden belirli kıvama getirilmesi ile elde edilen karışım olarak ifade edilmiştir (Resmi Gazete, 2006).

Türkiye'deki toplam reçel üretimi yaklaşık olarak 70 bin ton civarındadır. Ülkemizde ev tipi reçeller de değerlendirildiğinde kişi başına reçel tüketimi yılda 1,5 kilogram iken Avrupa ülkelerinde bu değer 3,5 kilogramı bulmaktadır (Kıvrak, 2010).

4.1. Reçel Üretiminde Kullanılan Maddeler

Reçel üretimini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametreler Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu üretim prosesinde meyvelerin yanı sıra reçellere; başka tatlandırıcı bileşikler, stabilize edici ve jel oluşturucu maddeler, asitlendiriciler, diğer katkı maddeleri eklenebilir. Çünkü ürün karakterine bağlı olarak, reçelin dokusu değişebilir. Genellikle ısı işlem, reçelin korunması için yeterlidir fakat bazı reçellere koruyucu maddeler eklenebilir (Sinha vd., 2012). Reçel kalitesine önemli ölçüde etki eden katkı maddelerinin miktarını belirleyebilmek için meyvenin asit, briks ve pektin değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu değerlerle Şekil 4.1'deki gibi eklenecek şeker, asit ve pektin miktarları belirlenerek tat ve diğer istenen özellikler oluşturulabilir (Erbilir Özel, 2006).



Şekil 4.1. Reçel Üretim Prosesinde Kontrol Faktörleri

4.1.1. Şeker

Tat dengesini ayarlamak, kuru madde miktarını yükselterek mikrobiyolojik açıdan güvence sağlamak amacıyla reçele eklenen şekerlerden en yaygın kullanılanı sakkarozdur. Reçel üretiminde ürüne eklenecek olan şekerin, saf, temiz ve beyaz olması gerekmektedir. Şeker, bu sırada katı ve eriyik halde eklenebilir ancak katı olarak eklenen şeker, kaynatma sırasında yanabileceği ve karamel tadı oluşturabileceği için eriyik halde eklenmesi kalite ve rengi daha iyi yönde etki etmektedir (Erbilir Özel, 2006).

4.1.2. Pektin

Pektik maddeler, meyve ve sebzelerde bitkisel hücrelerde bulunan polisakkaritlerdir. Pektik maddeler pektinik asit, pektin, pektik asit ve bunların tuzlarını içeren bir grup maddeye verilen genel addır. Bu maddeler farklı oranlarda metil ester içerirler, yüksek su tutma kapasitesine sahip bileşiklerdir, şeker ve asitle jelimsi bir yapı oluştururlar. Bitkisel kaynaklıdır, her meyve ve sebze farklı özellik ve miktarda pektin içerir (Kıvrak, 2010; Yılmaz, 2007).

Pektinler jel yapıcı, kıvam arttırıcı ve stabilizatör gibi özelliklere sahip oldukları için meyve sularında, jöle, marmelat, şekerleme ve süt üretiminde tercih edilirler. Bileşimi, molekül ağırlığı, cinsi, esterleşme derecesi, şekerin cinsi, miktarı ve pH; jel oluşumunu etkileyen parametrelerdir. Pektinin jelleşme hızını ve şartlarını ifade eden esterleşme oranı arttıkça jelleşme için gereken şeker miktarı da artar, optimum pH ihtiyacı yükselir ve jelleşme süresi kısalmır (Yılmaz, 2007).

4.1.3. Glikoz şurubu

Reçel ve marmelâtlarda kristalizasyonun önüne geçebilmek için şekerin bir kısmı glikoz şurubu olarak kullanılabilir. Nişasta şurubu olarak da bilinir; rafine edilmiş patates veya mısır nişastasının asit yardımıyla hidrolizasyonu sonucu elde edilir; tatlı, viskoz bir sıvıdır. Standartlara uygun oranlarda eklendiğinde kristalizasyon olasılığı ortadan kalkar (Yılmaz, 2007).

4.1.4. Tatlandırıcılar

Reçel üretiminde özel izinlere bağlı kalarak ve mutlaka etikette bildirilmek şartıyla yapay ve doğal tatlandırıcı maddeler kullanılmaktadır. Düşük kalorili sorbitol, mannitol gibi şeker alkollerini ve sakarin, aspartam gibi tatlandırıcılar da kullanılabilir, özellikle diyet reçel üretimi için uygundur (Kıvrak, 2010).

4.1.5. Asitler

Reçel yapımında asit kullanımı da jel oluşumuna etki eder. Jel oluşumunda belirli pH aralığının sağlanması gerekir. Ülkemizde yetiştirilen meyveler asitçe fakir olduğundan reçel üretiminde daima asit kullanılır. Bu amaçla istenen pH değeri için genellikle sitrik, tartarik, malik, laktik ve fosforik asitler kullanılır (Erbilir Özel, 2006; Yılmaz, 2007).

4.1.6. Gıda boyaları ve koruyucular

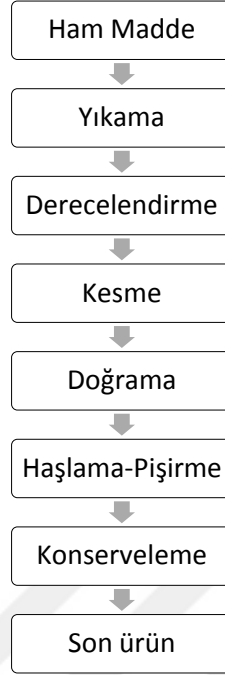
Reçel üretiminde ısı işlem sonucu bazı meyvelerde Maillard Kanununa göre renk koyulaşması gözlenir. Yüksek miktarda oluşabilen bu renk kaybı neticesinde tüketiciler için olumsuz etki oluşur. Bu nedenle üreticiler görünümü iyileştirmek için bu ürünlere bazı yapay renkler eklerler. Ancak hangi renklere izin verildiği ve izin verilen seviyelere standartlarla sınırlandırılmıştır (Ali, 2007).

Sentetik gıda boyaları, doğal gıda boyalarına göre daha çok tercih edilirler. Daha stabil olmaları, kuvvetli renk vermeleri bu tercihin sebebidir (Yentür vd.,1998).

4.2. Reçel Üretim İşlemleri

Ara basamaklarla birlikte reçel üretim prosesi Şekil 4.2’de verilmiştir (Caravan vd., 1979). Reçel üretim işleminde uygulanan ana aşamalar şu şekildedir;

- Malzemelerin karıştırılması
- İstenen toplam katı seviyesine buharlaştırma
- Pastörize edebilmek için ısı işlem (Baker vd., 2005).



Şekil 4.2. Reçel Üretim Basamakları

4.2.1. Hazırlanışı

Reçel üretimi için uygun meyve ve sebze seçiminin ardından meyvelere aşağıdaki zorunlu işlemler uygulanmaktadır.

1. Yıkama
2. Ayıklama, sap alma ve sınıflandırma
3. Kabuk soyma
 - i. El ile kabuk soyma
 - ii. Buharla kabuk soyma
 - iii. Mekanik yolla kabuk soyma
 - iv. Törpüleme ile kabuk soyma
 - v. Kimyasal bileşiklerle kabuk soyma
4. Çekirdek çıkarma
5. Doğrama (Kıvrak, 2010).

Meyveler, toprağı, yapışan kirleri ve üretimde kullanılan kimyasalları, depo ve taşınım sırasında oluşan kirlilikleri gidermek için suyla iyice yıkanır ve durulanır. Uygun görülen durumlarda %1'lik bir hidroklorik asit çözeltisi ile yıkanmalı ve daha sonra su ile yıkanmalıdırlar. Yıkama işlemi, işletmenin büyüklüğüne göre değişir (Sinha vd., 2012).

Yıkanan meyveler çeşitli bantlarla sisteme girerken farklı boyutta olanlar sınıflandırılır, çürümüş olanlar ayıklanır. Daha sonra kabukları el ile, buharla, mekanik olarak, törpüleme ile veya kimyasal bileşiklerle soyulur ve çekirdekleri çıkarılır. Bu ön işlemlerden geçen meyveler pişirme işlemine hazır hale gelmiş olur. Bazen daha iyi temizleme amacıyla haşlama basamağı da uygulanabilir (Yaralı, 2017).

Bu işlemde aşırı miktarda su kullanılmaktadır ve bu su da yüksek organik kir ve kimyasal içermektedir. Bu suyun arıtılması ve hem ekonomik hem de ekolojik açıdan geri kazandırılması gerekmektedir (Caravan vd., 1979).

4.2.2. Pişirme

İşlem tipik olarak, tartı maddeleri, formülasyona (az miktarda su veya meyve suyu) asitleştiriciler, stabilizatörler, tatlandırıcıları karıştırmak ve meyveleri ısıtmaktan oluşur. Reçel üretimindeki önemli adımlardan biri, şekerin bir kısmının inversiyonudur. Burada mikroorganizmaların büyük bir kısmı ölür ve enzimler etkisiz hale gelir. Aynı zamanda, buharlaşma nedeniyle konsantrasyonda bir artış da görülür.

İstenen kuru madde içeriğine ulaşıldığında, istenen dokunun elde edilmesi için pektin çözeltisi ilave edilir. Pişirme işlemi 3-5 dakika daha devam eder, böylece su-pudra-pektin sistemi jel yapısını oluşturabilir. Daha önce çözünen asitler, pişirme aşamasının bitiminden hemen sonra eklenir. Formülde başka katkı maddeleri (aroma, koruyucular, vb.) de varsa, bunlar pişirme işleminin sonunda eklenir (Sinha vd., 2012; Yılmaz, 2007).

4.2.3. Dolum, ısıl işlem

Kavanozlarda ısıl işlem, pastörizasyon anlamına gelir. Pastörize ürünler, pektin zincirinin ve jel yapısının hasar görmesini önlemek için ısıl işlemde hemen sonra

soğutulur ve pektin tipine uygun derecelerde dolun işlemi gerçekleştirilir. Doğrudan tüketime yönelik reçeller genellikle küçük kavanozlara doldurulur. Daha büyük işletmeler için tasarlanan ürünler kutular, plastik kovalar veya kapaklı paslanmaz çelik tanklara doldurulur. Tüketici ambalajındaki sıkışmalar ısı ile işlemle korunur (Sinha vd., 2012; Yılmaz, 2007).

4.3. Reçel Endüstrisi Üretim Atıkları

Gıda işleme endüstrilerinden gelen atık su organik içerik bakımından çok zengindir (Mohan ve Sunny, 2008). Yüksek organik kirlilikleri bulunan atık sular, ciddi boyutta çevreyi tehdit eden problemlere neden olurlar ve çevreye deşarj edilmemelidir (Aliplik Akın, 2010). Reçel endüstrilerinde de yüksek organik yükler bulunur. Bu problemleri çözmek için reçel endüstrilerine, kirlilikleri giderme teknolojileri ve atık su arıtım yöntemleri uygulanmalıdır.

Meyve üretim proseslerinde katı ve sıvı atıklar olmak üzere 2 tip atık gözlenebilir. Katı atıklara örnek kabuklar, çekirdekler ve taşlar olarak sayılabilir. Sıvı atıklara örnek olarak ise soğutma ve yıkama suyu verilebilir (Sinha vd., 2012). Soğutma sularında mekanik sistemden kaynaklanan demir ve mangan miktarlarının fazla olması, bakterilerin borularda çoğalmasına, birikmesine ve korozyona neden olurlar. Yüzdürme suyu ve meyvelerin yıkanmasında kullanılan yıkama suyu ile işletmeye giren bazı maddeler özellikle toprak taneleri ve mikroorganizmalar da suyu kirletir (Aliplik Akın, 2010).

Çizelge 4.1 Reçel Endüstrisi Atık Suları Sınır Değerleri (Su Kirliliği Yönetmeliği, 2004)

Atık su cinsi	Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saat	Kompozit numune 24 saat
Sebze, Meyve Yıkama ve İşleme Tesisleri	KOİ	mg/L	150	100
	AKM	mg/L	200	100
	pH	-	6-9	6-9

Çizelge 4.1’de Su Kirliliği Yönetmeliği’ne göre sebze ve meyve yıkama ve işletme tesislerinden gelen atık suların sınır değerleri verilmiştir.

5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

Tekstil endüstrisinin ortaya çıkması sanayi devrimine kadar dayanmaktadır. 18. yüzyılın sonlarına doğru iplik eğirme yöntemlerinin gelişmesi ile tekstil yaygınlaşmıştır. Lif hammaddesinden lif üretimi, liften iplik üretimi, iplikten kumaş üretimi ve kumaş boyama, baskı, apre, kesim ve dikim şeklinde bir sistem uygulanmaktadır (Yılmaz vd., 2015).

5.1. Tekstil Üretim İşlemleri

Tekstil sanayisi, genel olarak üretim tesisleri içerisinde en uzun ve karmaşık endüstriyel zincirlerden biridir. Üretim aşamasında ilk basamak liflerin hazırlanmasıdır. Lifler, esnek ve eğilme özelliği olan boyu çok uzun maddelerdir (Yılmaz vd., 2015). Tekstil ham maddesi olan lifler, yapay ve doğal lif olmak üzere 2 şekilde bulunmaktadır. Doğal lifler hayvansal (yün, ipek) ve bitkisel (pamuk ve keten) kaynaklı olurken yapay lifler polimerik (organik ve inorganik) esastır. Lifler, tesise preslenmiş olarak gelmekte ve kapalı depo alanlarında stoklanmaktadır. Daha sonra bu liflerden iplik üretimi gerçekleştirilmektedir (Gontek vd., 2012).

İplik üretiminde lif yapısına göre birçok farklı basamak uygulanabilmektedir. Öncelikle ön işlem süreçleri uygulanır. Burada liflerden yabancı maddelerin uzaklaştırılması; boya absorbe etme yeteneğinin iyileştirilmesi ve sentetik liflerdeki gerilimlerin gevşemesi sağlanır. Ön işlem süreçleri ve teknikleri işlenecek lif türüne; flok, dokuma örme gibi lif formuna ve malzeme miktarına göre farklılık gösterir. Daha sonra eğirme işlemi ile iplik üretilir. Burada lifler çeşitli yöntemlerle açılır, temizlenir, karıştırılır ve şeritler haline getirildikten sonra bobinlenir. Bu işlemden sonra kumaş üretimi gerçekleştirilmektedir (Gontek vd., 2012).

Kumaş üretiminde ise iki grup iplik örgü veya dokuma ile birbirlerine bağlanarak kumaş oluştururlar. Dokuma kumaş daha ince, dayanıklı ve homojen yapıları ile perde, gömlek, havlu gibi ürünlerin üretiminde kullanılır. Daha kolay elde edilebilen örme kumaş

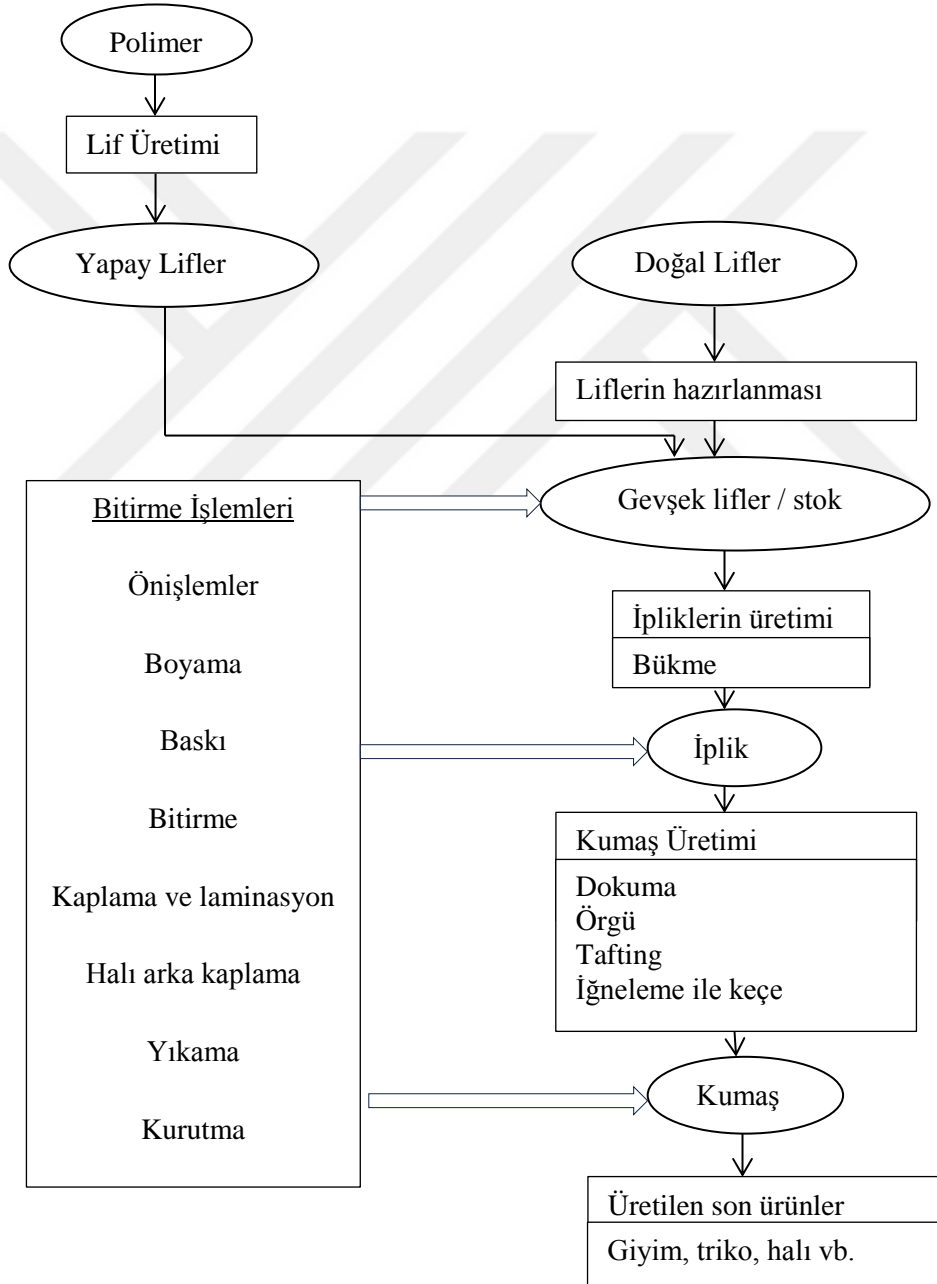
ise dokuma kumaşa göre daha hacimli ve daha esnektir ve kazak, çorap gibi tekstil ürünleri üretilir (Yılmaz vd., 2015).

Ayrıca tekstil üretiminde ağartma, kostikleme gibi terbiye işlemleri uygulanır. Burada ürüne renk, nem çekme, buruşmazlık, leke tutmama gibi özellikler kazandırılırken kimyasal ve çevresel açıdan olumsuz etkiler oluşmaktadır (Yılmaz vd., 2015). Renk verme işleminde boyama, son kullanıma uygun bir renk tonu elde etmek için bir boya maddesinin çözülmesi ile tekstil malzemesinin renklendirilmesidir. Bu süreçte boya hazırlanması, boyama, sabitleme, yıkama ve kurutma basamakları bulunur. Boyama; boyama türüne, seçilen boyanın sınıfına, mevcut ekipmana ve maliyete göre sürekli veya yarı sürekli modda gerçekleştirilebilir. Organik boyalar süstitüe edilmiş aromatik ve heteroaromatik gruplar içerir. Boyaların rengi, dalga boyunun farklı bölgelerini emebilen konjuge zincirlerden veya halkalardan kaynaklanır. Organik boyaların yapıları çift karbon-karbon bağları, çift azot-azot bağları, çift karbon-azot bağları ve oksijen, azot veya sülfür içeren aromatik ve heterosiklik halkalardan oluşur. Bir veya daha fazla azo bağı içeren azo boyaları ise en yaygın kullanılan sentetik boyalardır ve üretilen tüm tekstil boya maddelerinin %60-70'inde mevcuttur. Azo boyaları çoğunlukla sarı, turuncu ve kırmızı renkler için kullanılır. 100'den fazla azo boyasının biyodegradasyonu test edilmiş ve sadece çok azının aerobik olarak parçalandığı bulunmuştur. Baskıda ise baskı rengi, istenen deseni elde etmek için sadece belirli alanlara uygulanır. Fiziksel ve kimyasal olarak boyamayla benzer olsa da farklı teknikler ve farklı makineler içerir. Öncelikle tekstil baskı yaparken, boya veya pigment sıvı bir yapıda olmadıkları için yüksek konsantrasyonda bir baskı macununun içine ince bir şekilde dağıtılırlar. Boya veya pigment macunu farklı teknikler kullanılarak uygulanırlar. Baskıdan hemen sonra, kumaş kurutulur ve daha sonra baskılar çoğunlukla buhar veya sıcak hava ile sabitlenir. Son işlemde, kumaş yıkanır ve kurutulur (Volmajer Valh vd., 2011).

Su ile yıkama 40-100°C ıslatma ajanları ve deterjan varlığında yapılır. Deterjan, mineral yağları ve çözünmemiş pigmentleri giderir ve mutlaka son durulama adımını içerir. Hassas kumaşlar için kuru temizleme gerekebilir. Bu gibi durumlarda, safsızlıklar genellikle tetrakloretilen (perklloretilen) olan çözücü tarafından giderilebilir. Yumuşatma işlemlerinde ise çözücüye su ve yüzey aktif madde bazlı kimyasallar eklenir (Volmajer Valh vd., 2011). Kurutma işleminde ıslak işlemlerin arkasından liflerin, ipliklerin ve

kumaşların su içeriğini ortadan kaldırmak veya azaltmak amacıyla uygulanır (Volmajer Valh vd., 2011).

Son işlem, tekstil ürününe istenen son özelliklerini kazandırmaya yöneliktir. Sonra kalıp çıkarma, kesim, dikim, ütü, ambalajlama gibi son işlemler uygulanır. Uygulanan bütün ön işlemler burada çıkan tekstil ürününün kalitesini belirler (Yılmaz vd., 2015). Tüm bu basamaklar Şekil 5.1’de özetlenmiştir.



Şekil 5.1. Tekstil Endüstrisi Üretim Şeması

5.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Özellikleri

Tekstil sanayilerinden kaynaklanan temel çevresel sorunlar suya ve havaya olan emisyonlar ve yüksek enerji tüketimleri, koku ve çalışma alanı güvensizliğidir (Gontek vd., 2012; Volmajer Valh vd., 2011). Tekstil endüstrileri, yüksek su tüketimleri nedeniyle önemli bir çevre sorununu temsil eder. Katkı maddesi kullanan bütün prosesler; tekstil endüstrisinde büyük miktarda su harcadığından ve atık su ürettiğinden dolayı çevre kirliliği açısından en çok ilgilenilenlerden biridir (Balçık Canpolat vd., 2017).

Özellikle tekstil endüstrisi atık sularının boyarmaddeler içerdikleri bilinmektedir (Murathan, 1999). Atık su kalitesi boya-işleme proseslerinde değerlendirildiğinde, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda ve çözünmüş katı ile tuzluluk parametreleri genellikle dikkate alınır. Ayrıca boya, metal, tuz gibi zararlı organikleri de içerirler ve atık suyunun giderimi hem atık su arıtımı hem de bu kimyasalların atık sudan yeniden kullanımı bakımından önemli bir konudur (Balçık Canpolat vd., 2017; Volmajer Valh vd., 2011). Çizelge 5.1'de Su Kirliliği Yönetmeliği'ne göre kirlilik aralıkları verilmiştir.

Boya bileşenleri genellikle boya bileşenlerinin karışık yapısından dolayı yüksek KOİ/BOİ oranıyla düşük biyolojik kimyasal ihtiyacı (BOİ) değerlerine sahiptir. Boyalar ortamlarda çok fazla sorun yaratır ve yüksek termal kararlılıkları nedeniyle, uzun bir süre çevrede kalabilirler. Çözünmüş boyalar nehir, göl gibi su kaynaklarında suya giren ışığın emilimini engelleyerek alglerin fotosentez aktivitesini azaltır ve besin zincirini ciddi şekilde etkiler. Ayrıca birçok boya ürünleri kanserojen ve yaşam için toksiktir (Balçık Canpolat vd., 2017; Volmajer Valh vd., 2011).

Oldukça yüksek kirlilik yüküne sahip tekstil atık sularının arıtılması ve geri dönüştürülmesi için uygulanan en yaygın işlemler, biyolojik arıtma, çöktürme, koagülasyon/flokülasyon, yüzdürme, oksidasyon ve adsorpsiyonu içerir. Bununla birlikte, çoğu bileşik kolayca çözünmediği için bu tedavilerin yararı yeterince yüksek değildir. Ayrıca, bu yöntemlerin tuzluluğu azaltma yeteneği yoktur. Bu nedenle membran filtrasyonu; renk, KOİ ve tuzluluğu gidermek için en uygun çözüm olabilir. Geleceği en parlak teknolojilerden biri nanofiltrasyondur (NF). Öte yandan, NF membranının ayırma

işlemi tekstil atık su arıtımında, tekstil atık sularından endüstriyel su elde etmek için başarıyla kullanılmaktadır.

Çizelge 5.1. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Sınır Değerleri (Su Kirliliği Yönetmeliği, 2014)

Atık su cinsi	Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saat	Kompozit numune 24 saat
Tekstil (Tüm işlemlerin toplam aralıkları baz alınmıştır.)	KOİ	mg/L	250-400	200-300
	AKM	mg/L	140-400	100-300
	pH	-	6-9	6-9

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Reçel endüstrisinde reçellere eklenen katkı maddeleri, pH aralıklarına uygunlukları ve diyet özellikleri incelenmesine rağmen literatürde yüksek KOİ miktarına sahip olan reçel endüstrisi atık suyunun arıtımı ile ilgili fazla bilgi bulunmamaktadır. Yalnızca organik yükü yüksek olan atık suların metan gazı üretimi ile ilgili bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu nedenle literatür araştırmasında atık sularında bulunabilecek katkı maddelerine, diğer gıda endüstrisi atık sularına ait örneklere ve metan üretimi örneğine yer verilmiştir.

Mohan ve Sunny, çalışmalarında reçel endüstrilerinden gelen atık suların biyogaz potansiyelini değerlendirmeyi amaçlamıştır. Sürekli reaktörün uygulandığı çalışmalarda farklı organik yüke sahip atık sularla çalışılmış ve optimum yük $6,5 \text{ kg KOİ/m}^3/\text{gün}$ olarak bulunmuştur. Sonuç olarak atık suların biyolojik olarak parçalanabilirliği, yaklaşık %90 olmuştur. Toplam KOİ ve çözünebilir KOİ'nin giderim verimliliği sırasıyla %82 ve %85 olarak bulunmuştur (Mohan ve Sunny, 2008).

Kaplan, çalışmasında Çukurova Bölgesi'nde satılan çilek, gül, kayısı ve vişne reçellerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyerek bu özelliklerin Türk Gıda Kodeksi'ne uygunluklarını incelemiştir. Reçellerin etiketlerindeki özellikleri ile analiz sonuçlarını etiket bilgilerine uygunlukları açısından değerlendirmiştir (Kaplan, 2006).

Hyvönen and Törma, çalışmalarında çilek reçeline sakkaroz, fruktoz, yüksek fruktoz şurubu (HFS), ksilitol, sorbitol, laktoz, sakkarin ve siklamat katkı maddelerini çeşitli oranlarda karıştırarak düşük kalori elde etmeyi amaçlamışlardır. Ayrıca doku oluşumu için pektin ve asitlik verici sitrik asit eklemiştir. Reçellere pH, meyve oranları ve renk ölçümleri uygulanmıştır. Sonuç olarak %30 ya da %40 sakkaroz ek olarak ksilitol, ksilitol-sorbitol, ksilitol-fruktoz ve ksilitol-HFS ile üretilen reçellerin uygun tat, renk ve doku özelliğine sahip olduğuna ve kalorisini düşürülmüş çilek reçeli üretilebileceğine ulaşılmıştır (Hyvönen ve Törma, 1983).

Üstün ve Tosun, 19 adet reçel örneğinin bileşimini incelemiştir. Bu örneklerle toplam kuru madde miktarı, kül tayini, çözünür katı madde, pH gibi analizler uygulamıştır. Sonuç olarak 10 örnekte yapay boya tespit etmişlerdir (Üstün ve Tosun, 1998).

Yentür vd., 263 örnekte sentetik boya katılması yasak olan reçellere boya katılıp katılmadığını ve boya katılmasına izin verilen puding, şeker ve içecek tozlarına eklenen boya miktarlarının Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'ne (GKMY) uygun olup olmadığını incelemiştir. Sonuç olarak Yönetmeliğe uygun katkı maddelerine ulaştıkları gibi birçok üründe izin verilen miktarın üzerine çıktıklarını görmüşlerdir (Yentür vd., 1998).

Şahin, greyluft kabuğu reçeli eldesinde hacim verici bazı katkı maddelerinin kaliteye etkisini incelemiştir. Kabuk acılığını üç farklı yöntemle gidermiş, bu yöntemler farklı bekleme sürelerinde çalışılmış ve katkı maddelerini farklı oranlarda eklemiştir. Daha sonra örneklerle pH, kuru madde analizi, renk ölçümü ve kalori analizi uygulanmıştır. Haşlama süresinin artması ile dokunun yumuşadığı ve kullanıcı tarafından beğenilmediği görülmüştür. Farklı oranlardaki reçelleri tadan kullanıcılar farklı yorumlarda buldukları için net bir sonuca ulaşamamıştır (Şahin, 2006).

Kıvrak, ticari olarak üretilen bazı reçellerin (çilek, kayısı, vişne) fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyerek Türk Gıda Kodeksi "Reçel, Jöle, Marmelat ve Tatlandırılmış Kestane Püresi Tebliği"ne uygunluklarını incelemiştir. İki farklı tarihte üretilmiş 3'ü ekstra geleneksel, 2'si geleneksel reçel üreten firmalara ait 30 adet reçel örneği ile çalışmıştır. Örneklerin bir kısmının pH, çözünür katı madde, asitlik gibi özellikleriyle "Reçel, Jöle, Marmelat ve Tatlandırılmış Kestane Püresi Tebliği"ne uygun olduğu ancak bir kısmının ise uygun olmadığı sonucuna ulaşmışlardır (Kıvrak, 2010).

Ruffino ve Zanetti, çalışmalarında şeker-reçel fabrikasındaki atık ve atık su yönetimi için yeni bir çözümün maliyet-fayda analizini çalışmışlardır. Katı atık ürünlerini kompostlama yoluyla işlerken atık sular, kimyasal ön işlemden sonra bir biyolojik arıtmaya gönderilmiştir. Bu tür atık ürünlerin anaerobik koşullar altında metan üretme potansiyeli yüksek olduğundan, anaerobik çürüme (AD) süreci ile "atıktan-enerji" çözümü araştırılmıştır. Laboratuvar ölçeğinde yapılan çürüme testleri, katı atığın ortalama metan özgül veriminin $0.276 \text{ Nm}^3/\text{kgVS}_{\text{added}}$ olduğunu ve atık suyun, 0,250 ila 0,330

$\text{Nm}^3/\text{kgVS}_{\text{added}}$ arasında metan spesifik verimine sahip olduğunu göstermiştir. AD sürecinin, tesisin elektrik ihtiyacının yaklaşık %30'unu üretebilir ve endüstriyel prosesler için gerekli olan ısıdan bir kısmını tedarik ederek fosil yakıt tasarrufu sağlayabilir nitelikte olduğu görülmüştür (Ruffino ve Zanetti, 2017).

Işıklı Bektüre, 25 ve 35°C ve 20, 25, 30 bar şartlarında, NF270 membranı ile zeytinyağı ve deri sularında renk giderimi ile ilgili yaptığı çalışmasında zeytinyağı atık suyunun deri atık suyuna oranla daha kirli olduğunu gözlemlemiştir. Deri atık suyu için optimum şart olarak belirlenen 25°C'de tüm basınç değerlerinde ve zeytinyağı arıtımında 35°C'de tüm basınç değerlerinde yüksek giderim elde etmiştir (Işıklı Bektüre, 2017).

Pak, maya endüstrisi atık sularının arıtımında membranların etkinliğini araştırırken ön arıtımın etkinliğini incelemek üzere farklı gözenek boyutlarına sahip UF ve MF membranları ile ön arıtım gerçekleştirmiştir. Arıtılan atık suları NF90, NF270, BW30 ve XLE membranları ile tekrar arıtmıştır. En yüksek giderim verimini UF+NF270 kombinasyonu ile 15 bar basınçta elde etmiştir (Pak, 2011).

Aliplik Akın, farklı koagülanlarla çalıştığı şeker atık suyunun arıtımını incelemiştir. Alüminyum Sülfat Koagülantı kullandığı arıtımda %51,74 KOİ giderimi, demir (II) sülfat koagülantı kullandığı durumda %60,99 KOİ giderimi ve demir (III) klorür koagülantı ile çalışmasında %49,74 KOİ giderimine ulaşmıştır. Ayrıca sırasıyla %51,11, %68,34, %56,23 AKM giderimi gözlemiştir (Aliplik Akın, 2010).

Balcıoğlu ve Gönder, farklı pH'larda ozonlama ve membran filtrasyonu yöntemleriyle maya atık suyu arıtımını çalışmıştır. Ozonlama tekniğiyle 25°C'de %56 KOİ giderimi, %96-98 renk giderimi, %10 iletkenlik giderimi sağlamışlardır. Ozonlamadan sonra NF90 ve BW30 membranları ile yüksek süzüntü kalitesine ulaşmışlardır (Balcıoğlu ve Gönder, 2018).

Ancak kirlilik yükü yüksek olan tekstil endüstrisi atık suların arıtımı ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda membranlar ve hibrit sistemler karşılaştırılmış, en etkin yönteme ulaşılmaya çalışılmıştır.

A. Auoni vd., tekstil atık sularının arıtımı için 2 adet UF, 2 adet de NF membranı olmak üzere 4 adet membran ile üç adet boyanın giderimi için çalışmışlardır. Bu membranların, boyaların moleküler ağırlıklarının ve cut-off sayısının etkisi akı ve verime etkileri incelenmiştir. Ayrıca KOİ ve iletkenlik analizleri de uygulanmıştır. NF prosesi, iletkenliği, KOİ ve renk giderimi için en uygun ve etkili proses olarak seçilmiştir (Aouni vd., 2012).

Lin ve Ye, iki adet TFC nanofiltrasyon membranı ile çalışarak tuz giderim verimlerini karşılaştırmışlardır. İki membranın da tuz gideriminde oldukça düşük verimlerde çalıştığını gözlerken (<%33,3) boya gideriminde neredeyse tamamen (>%99,6) başarılı olduklarını görmüşlerdir. Ayrıca yüksek tuz miktarının boya giderimine etkisinin olmadığı görülmüştür (Lin vd., 2015).

Kavak, DL membranı ile çapraz akışlı membran sistemi ile tekstil atık suyunda asit siyah 194 boyasının arıtımında membran basıncının (5, 10 ve 15 bar), besleme pH'ının (3, 7 ve 10), besleme sıcaklığının (25, 35 ve 45°C) ve beslemedeki boya konsantrasyonu (50, 500, and 1000 mg/L) membran performansına etkilerini çalışmıştır. DL membranı ile 5 bar, 1000 mg/L boya konsantrasyonu, 25°C besleme sıcaklığı ve pH=7 şartlarında %99.72 ±0.140 boya giderimi sağlamıştır (Kavak, 2017).

Ong vd., içi boş lif modülü nanofiltrasyon membranı ile farklı 24, 40, 50 ve 70°C sıcaklıklar, 100 500 ve 1000 ppm'lik besleme konsantrasyonu ve 3, 7 ve 10 olan pH özellikli farklı çalışma koşullarıyla tekstil atık suyunu arıtmıştır. Çalışmalarında üç farklı boya ile çalışmışlardır. NF membranının %90'ın üzerinde verim elde ettiği görülmüştür. Sıcaklıkla birlikte verim artarken membran kirliliği nedeniyle konsantrasyonla birlikte azalmıştır (Ong vd., 2014).

Fersi vd., mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF) olmak üzere dört farklı membranın süzüntü akısı ve KOİ, renk, toplam çözünmüş tuz, bulanıklık ve iletkenlik üzerine etkilerini araştırmışlardır. Sonuçlar, membran sisteminin tekstil atık suyu için uygun olduğunu göstermiştir. NF proseslerinin yeniden kullanım kalitesini sağladığı sonucuna ulaşılmıştır (Fersi vd., 2005).

Aydiner vd., UF, NF ve RO membran prosesleri ile 6,22 pH, 1130 mg TÇK/L, 2362 mg KOİ/L ve 744 mg TOK/L değerlerine sahip tekstil yıkama atık sularının uygun kaliteye artırılmasını amaçlamışlardır. UF ve NF prosesleri için 4 adet, RO prosesi için ise 5 farklı membran kullanılarak; atık suyun kendi pH'sında, 25°C'de çapraz akışlı sistemde UF, NF ve RO için sırasıyla 8, 12 ve 40 bar'lık membran basıncı uygulanmıştır. UF, NF ve RO için sırasıyla UH050, NF270 ve LFC-3 membranları en iyi performans göstermiştir. Sonuçta UF/NF/RO entegre sistemi kullanılarak, 6,34 pH, 6 mg TÇK/L, 34 mg KOİ/L ve 14 mg TOK/L ile yeniden kullanım için uygun kalitede suyun geri kazanılabileceğini ortaya koymuşlardır (Aydiner vd., 2016).

M. I. Alcaina-Miranda vd., tekstil atık su arıtımı için son adım olarak nanofiltrasyonu uygulamışlardır. Öncesinde ham su hem katlanmış (30 nm) hem de sarma kartuş (5 nm) ile önfiltrelenmiştir. Nanofiltrasyon işlemi sırasında Duraslick NF ve NF270 membranlarını pH'ın 5, 8 ve 11 olduğu durumlarda ve 5, 7,5, 10 bar olan transmembran basıncı ile karşılaştırmışlardır. NF270'in süzüntü akısının Duraslick NF membranı ile elde edilenden yüksek olduğu gözlemlenmiştir. KOİ, bulanıklık ve renk giderimleri ve tuz reddi her iki membran için de yüksektir. NF270, süzüntü akısı ve tuz reddi bakımından Duraslick NF'den daha iyi sonuçlar sağlamıştır (Alcaina-Miranda vd., 2009).

Zheng vd., çalışmalarında tekstil atık suyundaki KOİ ve boyar madde giderim verimini batık membran modülü ile çalışmışlardır. Sistemde TFC içi boş nanofiltrasyon modülü kullanmışlardır. Renk giderim verimini %99,3 ve KOİ düşüş verimini %91,5 olarak bulmuşlardır (Zheng vd., 2013).

Chen vd., ham ve biyolojik olarak işlem görmüş tekstil atık suyunun batık membran sistemi ile laboratuvar üretimli, molekül ağırlığı ayırma sınırı (Molecular weight cut-off-MWCO) 650 g/mol olan içi boş lif nanofiltrasyon membranı ile çalışmışlardır. Süzüntü akısı, KOİ düşüşü, renk giderimi, membran kirlenmesi ve temizlenmesini çalışmışlardır. Sonuç olarak hem ham hem de biyolojik olarak işlem görmüş tekstil endüstrisi atık suyu, batık membran boyunca etkili bir şekilde artırılmıştır. 0,4 bar transmembran basıncı ve 5,0 hacimsel konsantrasyon faktörü ile sırasıyla akılar 1,96 ve 2,59 l/m²h, KOİ düşüşü %95,7 ve %94,2, renk giderimi 99,0 ve 97,3% ve akı kazanım oranı %91,1 ve %92,9% olarak elde edilebilmiştir (Chen vd., 2015).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Deneysel Yöntemin Genel Tanımı

Bu çalışmada, Çizelge 7.1’de verilen besleme sıcaklığı, (25, 35°C) ve basınç (10, 14, 18 bar) etkileri; KOİ, renk, iletkenlik, AKM giderim verimleri ve akının değişimi açısından değerlendirilmiştir. Çalışılan basınç ve sıcaklıklarda 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120. dakikalarda UV kuvvetlerine numuneler alınarak renk ölçümleri yapılmış, böylece renk giderim verimi gözlenmiştir. KOİ, AKM, pH ve iletkenlik analizleri de yapılmış ve giderim verimleri hesaplanmıştır. Böylelikle sıcaklığın ve basıncın süzöntü kalitesine etkisi gözlemlenmiş, optimum çalışma şartları belirlenmiştir.

Çizelge 7.1. Nanofiltrasyon Deneyleleri Değişkenleri

Bağımsız Değişken	Değişimler	Bağımlı Değişkenler
Basınç (bar)	10-14-18	Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi (%) Renk Giderimi (%)
Sıcaklık (°C)	25-35	İletkenlik Giderimi (%) Akı Değişimi

Deneyleler sırasında kullanılan çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi paslanmaz çelik ve atık su içeriğindeki zararlı kimyasallara dayanıklı malzemelerden üretilmiştir. Sistem; membran ünitesi, besleme tankı, hidrolik el pompası, ısıtıcı, süzöntünün toplandığı bölüm, santrifüj pompa, hassas terazi ve bilgisayardan oluşmaktadır. Bu çapraz akışlı (CF) membran sistemi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarında bulunmaktadır. Sistemde bulunan membranın etkin alanı 150 cm²’dir. Sistemde WiseCircu ısıtıcı ile sıcaklık kontrolü sağlanır. Bu ısıtıcı, besleme tankında mevcut bulunan atık suyu istenilen sıcaklık seviyelerinde tutmak için kullanılır. Paslanmaz çelikten üretilmiş olan besleme tankı 20 L’lik hacme sahiptir, içerisinde ısıtıcı borular bulunur, alt kısmında ise tahliye bölümü mevcuttur. Nanofiltrasyon modülünden çıkan arıtılmış olan süzöntü; süzöntü toplama kabında biriktirilir.

Çizelge 7.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar

Çalışmada Kullanılan Ekipman	Çalışmada Kullanım Amacı
Saf su cihazı	Analizler için gerekli çözeltilerin hazırlanması ve sistemin yıkanması için saf su kullanılmıştır.
UV spektrofotometresi, Hach Lange DR 3900	Renk, AKM ve KOİ analizleri için kullanılmıştır.
Termoreaktör, Hach LT 200	KOİ analizinde kullanılmıştır.
pH metre, Mettler Toledo, SevenCompact	pH hesaplamalarında kullanılmıştır.
İletkenlik ölçer, Janwey, 4310	İletkenlik ölçümlerinde kullanılmıştır.
Buzdolabı, Arçelik	Numunelerin saklanmasında kullanılmıştır.
Bilgisayar, Exper	Akı değerlerinin hesaplanmasında, işlem girdi ve çıktıların kaydı için kullanılmıştır.
Hassas terazi, A&J EJ6100	Birim zamanda süzülen akı miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır.
Çapraz akışlı membran hücresi, Sterlitech	Arıtım için kullanılmıştır. 1'er adet paslanmaz santrifüj pompa, membran hücresi, debimetre, besleme tankı, 2 adet manometre, vana ve şaseden oluşmaktadır.
Pompa, Enerpac	Membran hücresini sıkıştırmak için kullanılmıştır.
Isıtıcı, WiseCircu	Besleme tankı içerisindeki atık suyun uygun sıcaklığa ısıtılması için kullanılmıştır.
SEM-EDS Cihazı, JEOL JSM-5600LV	Membranın işlem sonrası ayrıntılı kirlenme karakterizasyonu için kullanılmıştır.
KOİ kiti	KOİ değerinin analizinde kullanılmıştır.



(a)



(b)



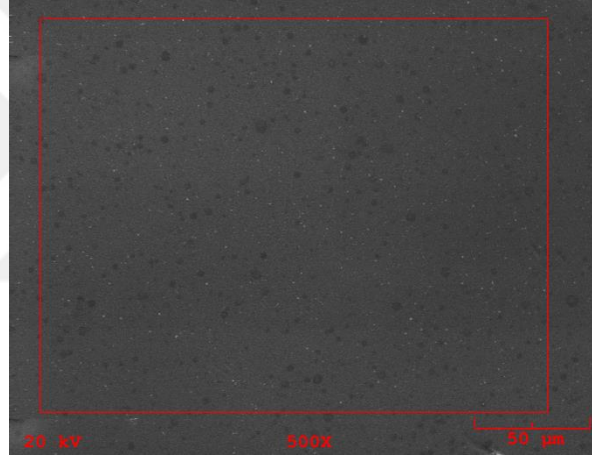
(c)

Şekil 7.1. Çapraz Akışlı Membran Sistemi (a) Genel Görünüm (b) Pompa ve Besleme Tankı, Bilgisayar, Hassas Terazi ve Isıtıcı (c) Membran Modülü

Kullanılan membran sistemi, Şekil 7.1’de verilmiştir. Öncelikle besleme tankı ve sistem içerisindeki safsızlıkları gidermek için %0,2’lik zayıf asit içeren yıkama solüsyonu ile çalıştırılır, saf su geçirilir. Membran hücresi yerleştirildikten sonra membran modülü sıkıştırılır. Besleme tankı içindeki su, ısıtıcı yardımıyla istenilen sıcaklığa ulaştığında devir ve basınç değeri ayarlanır. Sistemden geçen atık su, arıtılarak süzüntü kabında birikmeye başlar. Arıtılmayan permeat akım, besleme tankına geri beslenir. Süzüntünün ilk damlasından itibaren tartım verileri her dakika online olarak kaydedilir. Bu sırada 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120’inci dakikalarda süzüntüden numune alınır.

7.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Membranın Özellikleri

Çalışmada çapraz akışlı membran sisteminde atık su giderimi uygulanmıştır. Membran modülünde kullanılan plaka tipi (flat sheet) ince film kompozit (TFC) membran olan ticari DK nanofiltrasyon membranı GE Osmonics firmasından temin edilmiştir. Hem gıda hem de endüstriyel atık su arıtımına uygun olan membranın teknik özellikleri Çizelge 7.3’de (Sterlitech, 2018), DK membranın işlem öncesi EDS sonuçları Çizelge 7.4’te, SEM görüntüsü ise Şekil 7.2’de verilmektedir. Reçel atık suyu arıtımı için bir DK membranı, tekstil atık suyu için ise yeni bir DK membranı kullanılmıştır. Atık suların arıtımı sırasında farklı sıcaklık ve basınç parametrelerinde yeni membran kullanılmamış, mevcut membran zayıf asitli suyla ve saf suyla temizlenmiştir.



Şekil 7.2. Temiz DK Membranının SEM Görüntüsü

Çizelge 7.3. DK Membranının Teknik Özellikleri

Özellikler	DK membranı
Besleme	Endüstriyel/Gıda
Tip	Yüksek Giderim
pH aralığı	2-10
MgSO ₄ Reddetme	%96,0
Gözenek boyutu/MWCO	150-300
Akı (GFD)/psi	22/100
Polimer	Poliamid-TFC

Çizelge 7.4. DK Membranının EDS Sonuçları

Bileşen	Mol Konsantrasyonu	Konsantrasyon
O	46,69	29,50
S	52,41	66,37
Na	0,19	0,18
Ce	0,72	3,95
Toplam	100,00	100,00

7.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Ham Atık Suların Özellikleri

Tez çalışması kapsamında kullanılan ham tekstil ve reçel endüstrisi atık suyu özellikleri Çizelge 7.5'te verilmiştir. Kullanılan reçel endüstrisi atık suyu Ankara'da bulunan bir reçel fabrikasından, tekstil endüstrisi atık suyu ise Bursa'da bulunan bir tekstil fabrikasından temin edilmiştir. Bu atık sular, karakterizasyondan önce bir kaba filtreden geçirilerek büyük ölçekteki katı maddelerden arındırılmışlardır. Karakterizasyon uygulamasında pH, iletkenlik, KOİ, AKM, renk analizleri uygulanmıştır.

Çizelge 7.5. Ham Tekstil ve Reçel Atık Sularının Özellikleri

Parametre	Tekstil Atık suyu	Reçel Atık suyu
Maksimum Absorbans (nm)	322	321
A ₀ (nm)	1,14	0,55
pH	6,76	5,95
İletkenlik (µs/cm)	258	4,07
KOİ, mg/L	10635	6730
AKM, mg/L	302	278

7.4. Uygulanan Analitik Yöntemler

İşlem sırasında 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120. dakikalarda alınan numunelerin UV ölçümleri Hach Lange DR 3900 marka cihaz ile yapıldı. Ölçüm sonuçlarıyla renk giderim verimi hesaplandı. 120. dakikalarda toplanan numunelere ayrıca pH, KOİ, AKM ve iletkenlik analizleri uygulandı. Böylece atık suların ilk değerleriyle karşılaştırılarak giderimler yorumlandı. Kirlenen membrana ise SEM ve EDS analizleri uygulanarak

kirlilik boyutu ve membran üzerinde biriken safsızlıklar belirlendi. Bu analizler ve yöntemleri aşağıda anlatılmıştır.

pH: Asit veya baz çözeltilerindeki hidronyum veya hidroksit iyonlarının derişimleri “10^a” şeklinde ifade edildiği için hesapları daha anlaşılabilir kılmak için “p” kavramı geliştirilmiştir. “p” -log anlamına gelir (Demirci ve Alsancak Özkan, 1998). Yani pH, bir çözeltideki hidronyum iyonlarının eksi logaritması şeklinde hesaplanır (Say vd., 2009) Suyun güvenilirliği hakkında bilgi verir. Deneylerde pH ölçümleri, Mettler marka 0,001 hassasiyetli pH metre ile yapılmıştır.

İletkenlik: İletkenlik bir sıvıdaki iyonların elektrik akımı iletim kapasitesini, sıvı içerisindeki iyon konsantrasyonunu belirtir. Numunenin elektrik akımını iletme kapasitesi olarak tanımlanan iletkenlik, numune içindeki iyon konsantrasyonuna, toplam konsantrasyona, hareketliliğine ve sıcaklığına bağlıdır. İletkenlik birimi olarak $\mu\text{s}/\text{cm}$ kullanılmaktadır. İletkenlik ölçer Janwey markadır (Eroğlu ve Aksoy, 2003).

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde iletkenlik bir kirletici parametre olarak yer almaz. Na^+ , Cl^- iyonları kirletici parametreler değildir ve alıcı ortamda yeteri kadar seyrelirse, herhangi bir sorun oluşturmazlar. Nanofiltrasyon membranları 2 değerlikli iyonları tutarken diğerlerini geçirirler. Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi iki değerlikli iyonların konsantrasyonları bir değerlikli iyonlara göre oldukça az olduğundan iletkenlik üzerinde etkileri de azdır. Özellikle nanofiltrasyon membranlarından geçen tek değerlikli Na^+ ve Cl^- iyon konsantrasyonlarının yüksek oluşu iletkenliği arttırır. İki değerlikli iyonlar daha çok suyun sertliğini etkilemektedirler. İletkenlik analizi de bu durumu incelemek ve yorumlamak amacıyla uygulanmıştır (Topacık, 2006)

KOI: Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), atık suların organik kirlilik miktarını ifade eden önemli parametrelerden biridir. Bu ifade sulardaki organik maddelerin karbondioksit dönüşmesi için ilave edilecek oksijen miktarını ifade eder (Tan, 2006).

Reçel ve tekstil endüstrilerinden temin edilmiş olan atık suların kimyasal oksijen ihtiyacının belirlenmesi için KOİ test kitleri kullanılmıştır. Test kitlerinin kapağı açılarak içerisine 2 mL atık su numunesi eklenmiştir. Hach LT 200 markalı termoreaktöre

yerleştirilen kitler, 148°C’de 2 saat boyunca bekletilmiştir. İki saat sonra kitler termoreaktörden çıkarılmış ve oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına gelen numune test kitleri, spektrofotometreye yerleştirilmiş ve sonuçlar mg/L cinsinden okunmuştur.

AKM: Askıda katı maddeler (AKM), atık su içerisindeki çözünmemiş olan askıdaki bulunan kirleticilerin göstergesidir (Tan, 2006). AKM, mg/L cinsinden ifade edilir ve su kalitesinde önemli bir parametredir. AKM ölçümleri Hach lange DR 3900 markalı UV spektrofotometresi ile yapılmıştır.

SEM ve EDS Analizleri: Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDS) ise atom numarası 10’un üzerinde olan numunelerin kompozisyonunu analiz etmek için kullanılır.

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) çok çeşitli numunelerin yüzeyinin görülmesi ve bileşiminin belirlenmesi mümkündür (Coşkunsu, 2015). SEM’de, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bir elektron demetiyle önce yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, sonra demet başlangıç pozisyonuna döner. Daha sonra aşağı doğru (y yönünde) belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve bir bilgisayar sisteminde görüntüye dönüştürülür (Skoog vd., 2007).

Reçel atık suyunun arıtımı ve tekstil atık suyunun arıtımı işlemleri sonunda kirlenmiş olan iki membranın ve temiz membranın ortasından yaklaşık 1 cm olacak şekilde bir parça kesilmiştir. Kesilerek uygun şartlara hazırlanan membran örnekleri altın ve paladyum karışımı ile kaplanmış ve SEM ile görüntüleri alınmıştır. EDS analizi ile de bileşenler belirlenmiştir. SEM ölçümleri JEOL JSM 5600-LV taramalı elektron mikroskobu ile EDS analizleri IXRF System 550i Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde yaptırılmıştır.

7.5. Akı Değerinin Hesaplanması

Süzüntü akısının belirlenmesi için bilgisayara bağlı 0,01 hassasiyetli terazi kullanılmıştır. Terazi bilgisayara bağlanmış ve üzerine konulan kaptaki süzüntü toplanarak dakikada bir alınan tartım sonucu bir yazılım programı ile otomatik olarak bilgisayara kaydedilmiştir.

Membranın birim alanından birim zamanda geçen akım miktarı olarak tanımlanan akı değerleri ve işlemlerin giderim verimleri M.S. Excel programı ile hesaplanarak zamana karşı akı ve giderim verimi grafikleri çizilmiştir.

Akı, $\frac{m^3}{m^2.gün}$ veya $\frac{L}{m^2.saat}$ birimiyle ifade edilmektedir ve cihaz farklı bir birimle kayıt yaptığı için aşağıdaki gibi bir dönüşüm yapılarak çizelgeler oluşturulmuştur.

$$J_V = \frac{Q}{A} \quad (4)$$

t_1 için; $V=V_1$ ve t_2 dk için; $V = V_2$

Q (t_1 . dk'da membrandan geçen süzüntü miktarı) = $V_2 - V_1$

A (Membran Yüzey Alanı) = 150 cm^2 (sabit)

7.6. Renk Giderim Veriminin Hesaplanması

Atık suların 10, 14 ve 18 bar'da membran filtrasyon sisteminden geçirilerek elde edilen süzüntünün absorbans değerleri UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak yüzde renk giderim verimleri hesaplanmıştır.

$$\%R = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100 \quad (5)$$

Eşitlikte R , A_0 ve A terimleri sırasıyla renk giderim verimi, nm cinsinden beslemenin ve süzüntünün absorbans değerlerini ifade etmektedir.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. Reçel Atık Suyu için Deneysel Sonuçlar

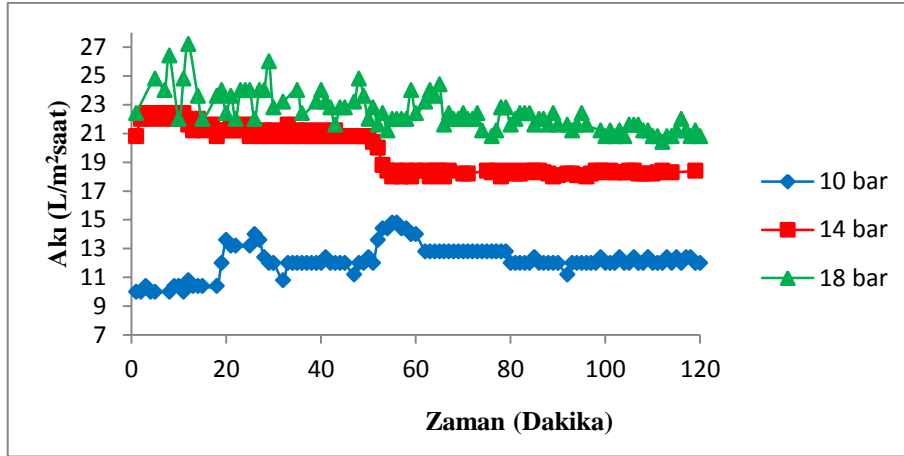
Çalışmada çapraz akışlı membran sisteminde DK membranı ile Ankara’da bulunan bir reçel fabrikasından elde edilen reçel atık suyu arıtılmıştır. Sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 25°C ve 35°C’de, basıncın etkisini incelemek amacıyla ise 10, 14 ve 18 bar’da çalışılmıştır. Bilgisayar tarafından anlık olarak toplanan süzüntü suyunun akısı hesaplanmıştır. UV spektrofotometresinde ölçülen dalga boyları ile renk giderim verimi incelenmiştir. Ayrıca iletkenlik, pH, KOİ ve AKM analizleri de gerçekleştirilmiştir.

8.1.1. Akı değerleri

Aşağıdaki Çizelge 8.1 ve Şekil 8.1’de 25°C için çalışılan 10, 14, 18 bar’daki akı değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.1. Reçel Atık Suyu için 25°C’deki Akı (L/m²saat) Değerleri

Zaman (Dakika)	Akı (L/m ² saat)		
	10 bar	14 bar	18 bar
5	10,00	22,40	24,80
15	10,40	21,20	22,00
30	12,00	21,20	22,80
45	12,00	20,80	21,60
60	14,00	18,00	22,40
90	12,00	22,40	21,60
120	12,00	20,00	20,80



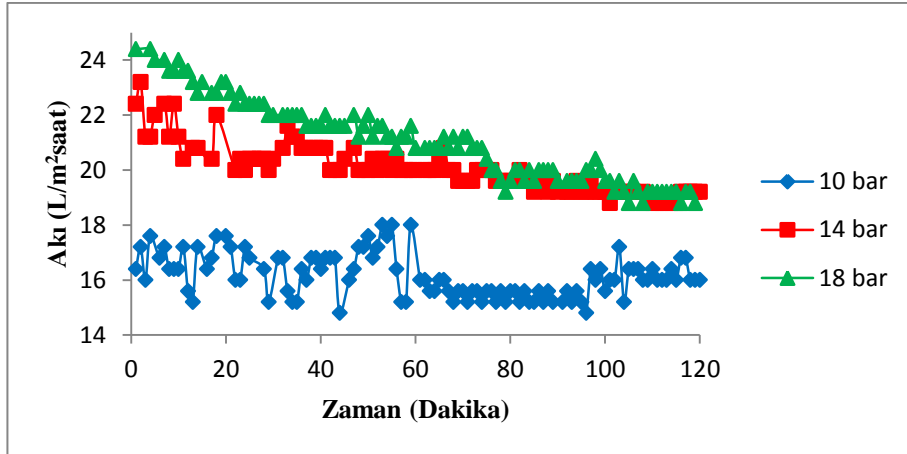
Şekil 8.1. Reçel Atık Suyu için 25°C'deki Akı Değerleri

Şekil 8.2 ve Çizelge 8.2'de 35°C için çalışılan 10, 14 ve 18 bar'da hesaplanan akı değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.2. Reçel Atık Suyu için 35°C'deki Akı (L/m²saat) Değerleri

Zaman (Dakika)	Akı (L/m ² saat)		
	10 bar	14 bar	18 bar
5	20,50	22,00	24,40
15	17,20	20,80	23,60
30	15,20	20,40	22,40
45	14,80	20,00	21,60
60	18,00	20,00	21,60
90	15,20	19,20	20,00
120	16,00	19,20	19,20

Çizelge 8.1 ve 8.2'ye göre tüm basınç değerleri incelendiğinde basınç arttıkça akı değerlerinin de olarak arttığı görülmektedir. Membran sistemleri, basıncın yürütücü güç olduğu arıtım yöntemlerinden olduğu için bu durum beklenen bir sonuçtur. Ancak bazı noktalarda ufak düşüşler görülmüştür. Bu düşüşler membran kirlenmesinin bir sonucudur. Ancak ciddi düşüşler gözlenmediği için membran kirlenmesinin gözenekleri tıkamadığı sonucuna varılabilir.



Şekil 8.2. Reçel Atık Suyu için 35°C'deki Akı Değerleri

Sıcaklık değerleri incelendiğinde ise 10 bar dışındaki diğer basınçlarda 25°C ve 35°C'lik sıcaklıklarda birbirine yakın akı değerleri elde edilmiştir. Akı için elde edilen veriler incelendiğinde enerji verimliliği açısından optimum çalışma aralığı 25°C ve 14 bar olarak önerilebilir.

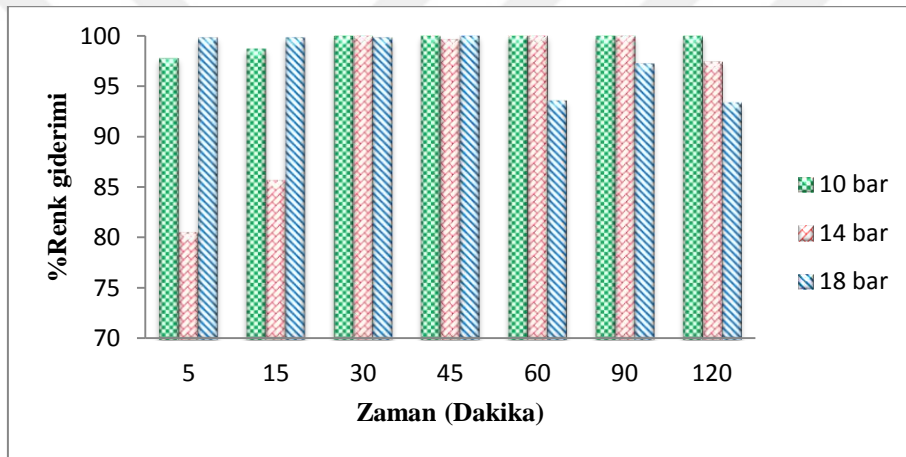
Işıklı Bektüre, 25 ve 35°C ve 20, 25, 30 bar şartlarında, NF270 membranı ile zeytinyağı ve deri sularında renk giderimi ile ilgili yaptığı çalışmada zeytinyağı atık suyunun arıtımında akının basınçla birlikte arttığını gözlemlemiştir. 25°C ve 35°C ile uyguladığı çalışmada her iki sıcaklık parametresinde de birbirine yakın akı değerlerine ulaşmıştır (Işıklı Bektüre, 2017). Pak, membran prosesleri kullanarak arıttığı maya endüstrisi atık suyu ile yaptığı çalışmada akının basınçla birlikte arttığını gözlemlemiştir (Pak, 2011).

8.1.2. Renk giderim verimi değerleri

Aşağıdaki Çizelge 8.3 ve Şekil 8.3'te 25°C için çalışılan 10, 14 ve 18 bar'da UV spektrofotometresinde okunan değerlerden hesaplanan renk giderim verimi değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.3. Reçel Atık Suyu için 25°C'deki % Renk Giderimi Değerleri

Zaman (Dakika)	%Renk Giderimi		
	10 bar	14 bar	18 bar
5	97,81	80,62	99,82
15	98,72	85,74	99,82
30	100,00	100,00	99,82
45	100,00	99,63	100,00
60	100,00	100,00	93,60
90	100,00	100,00	97,26
120	100,00	97,44	93,42



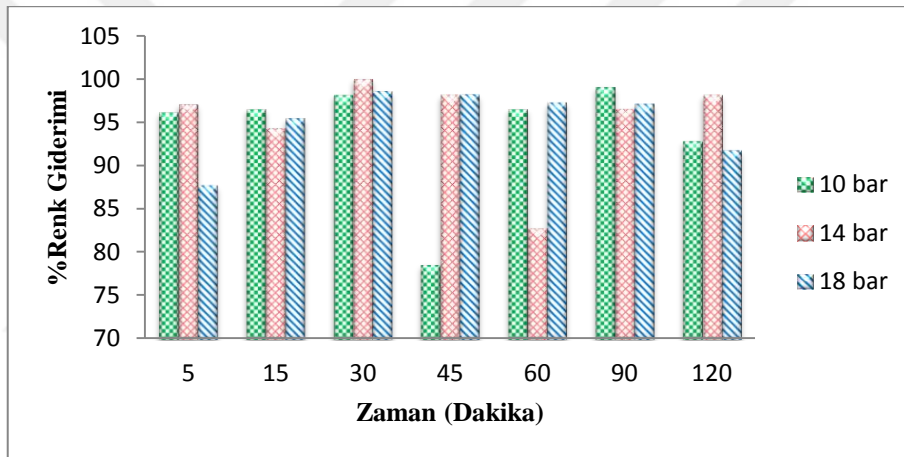
Şekil 8.3. Reçel Atık Suyu için 25°C'deki Renk Giderim Değerleri

Çizelge 8.4 ve Şekil 8.4'te ise aynı şekilde 35°C için çalışılan 10, 14 ve 18 bar'da UV spektrofotometresinde okunan değerlerden hesaplanan renk giderim verimi değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.4 ve 8.3 karşılaştırıldığında iki sıcaklık değeri de incelendiğinde 25°C'de daha yüksek renk giderim verimi elde edildiği görülür.

Çizelge 8.4. Reçel Atık Suyu için 35°C'deki % Renk Giderimi Değerleri

Zaman (Dakika)	%Renk Giderimi		
	10 bar	14 bar	18 bar
5	96,16	97,07	87,75
15	96,53	94,33	95,43
30	98,17	100,00	98,54
45	78,61	98,17	98,17
60	96,53	82,81	97,26
90	99,08	96,53	97,07
120	92,87	98,17	91,77



Şekil 8.4. Reçel Atık Suyu için 35°C'deki % Renk Giderimi Değerleri

Çalışmada elde edilen yüksek verim, çapraz akışın sağladığı avantajlardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu durumda membranın gözeneklerinin tıkanmadığı çıkarımında bulunabilir. Renk giderim sonuçları incelendiğinde optimum koşulların 25°C ve 14 bar olduğu gözlemlenebilir.

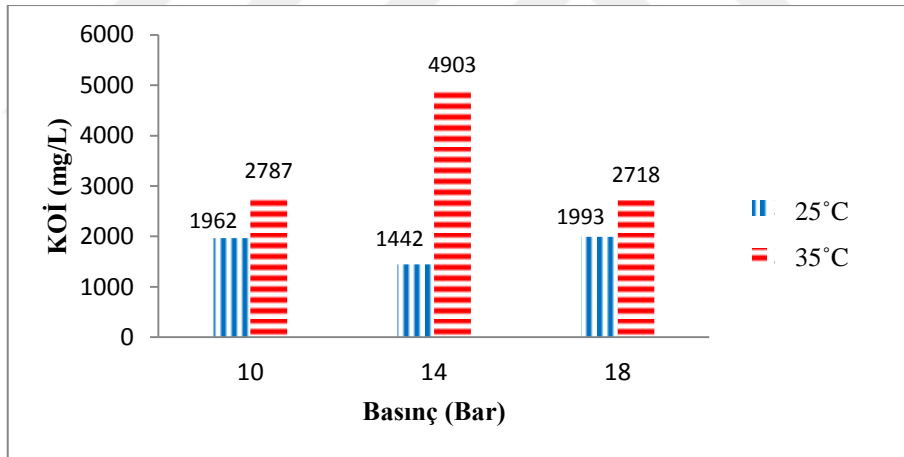
Pak, ön arıtım uygulayarak NF ve RO membranlarıyla arıttığı maya endüstrisi atık suyu çalışmasında %97'nin üzerinde renk giderim verimleri elde etmiştir. 12 bar ve 15 bar uyguladığı MF+NF270 membranları ile arıttığı suda 15 bar ile daha %99,2 oranına ulaşmıştır (Pak, 2011).

8.1.3. KOİ, pH, AKM ve iletkenlik sonuçları

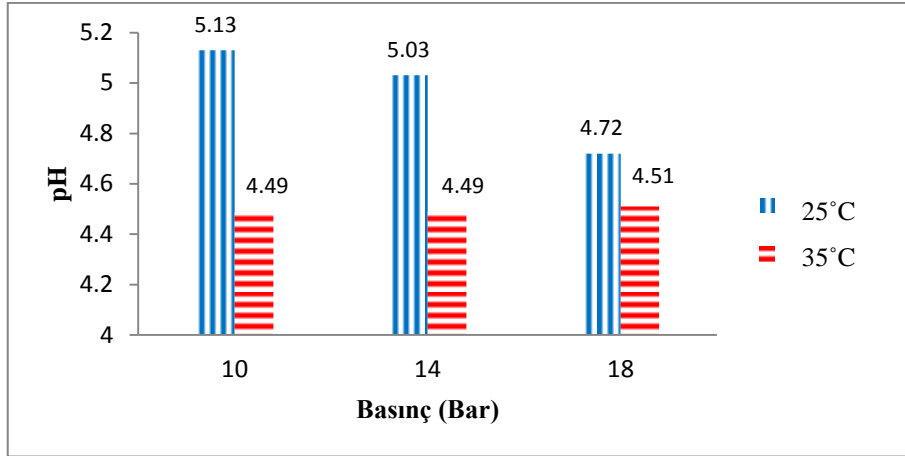
Aşağıdaki çizelgede 25°C ve 35°C’de KOİ, pH, AKM ve iletkenlik sonuçları verilmiştir. Şekil 8.5’da ise bu değerler karşılaştırılmıştır.

Çizelge 8.5. Reçel Atık Suyu için 120. Dakikalarda KOİ, pH, AKM ve İletkenlik Değerleri

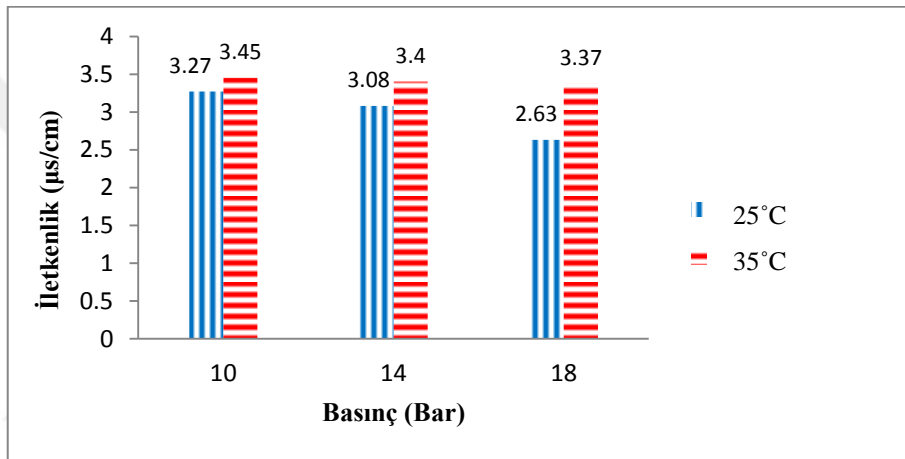
	25°C				35°C			
	KOİ (mg/L)	pH	İletkenlik (µs/cm)	AKM (mg/L)	KOİ (mg/L)	pH	İletkenlik (µs/cm)	AKM (mg/L)
Ham Atık Su	6730	5,95	4,07	278	6730	5,95	4,07	278
10 bar	1962	5,13	3,27	38	2787	4,49	3,45	36
14 bar	1442	5,03	3,08	29	4903	4,49	3,40	46
18 bar	1993	4,72	2,63	23	2718	4,51	3,37	30



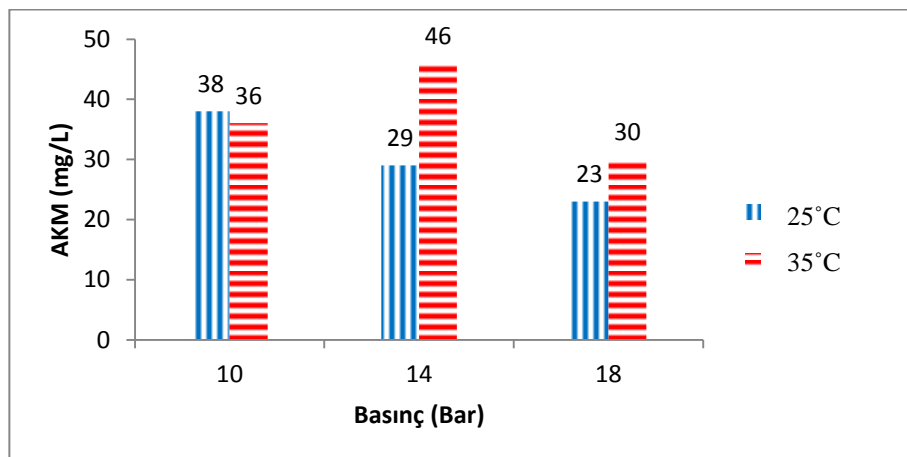
(a)



(b)

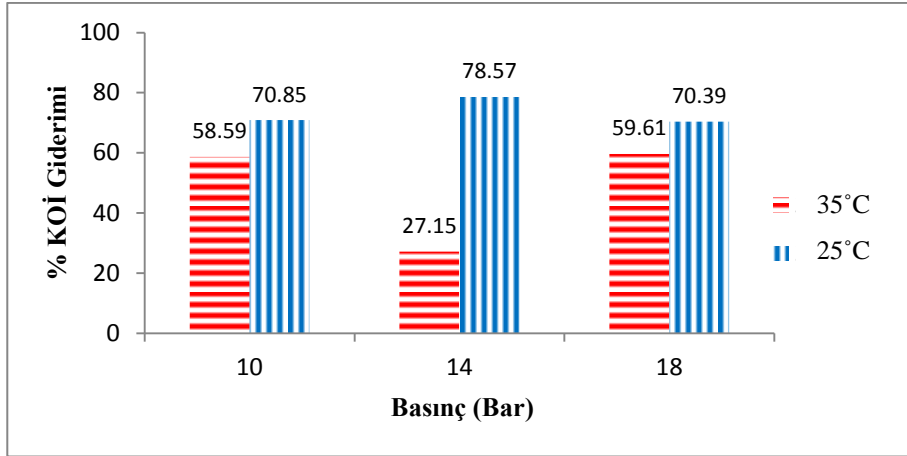


(c)

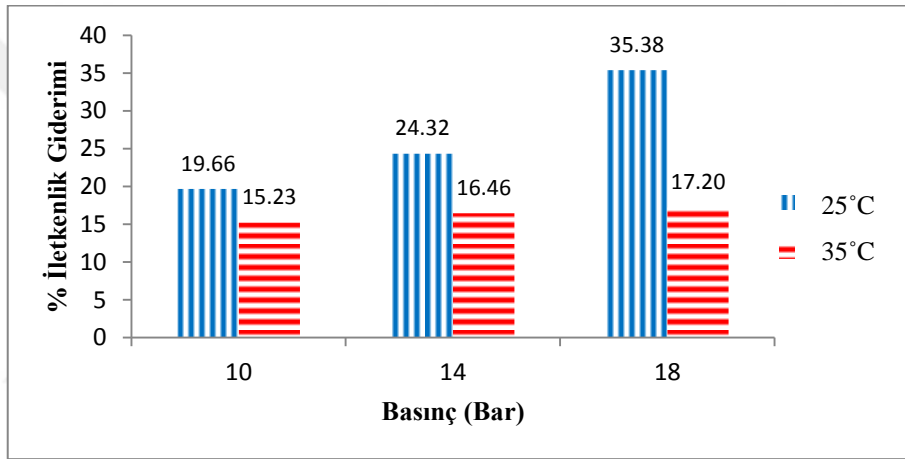


(d)

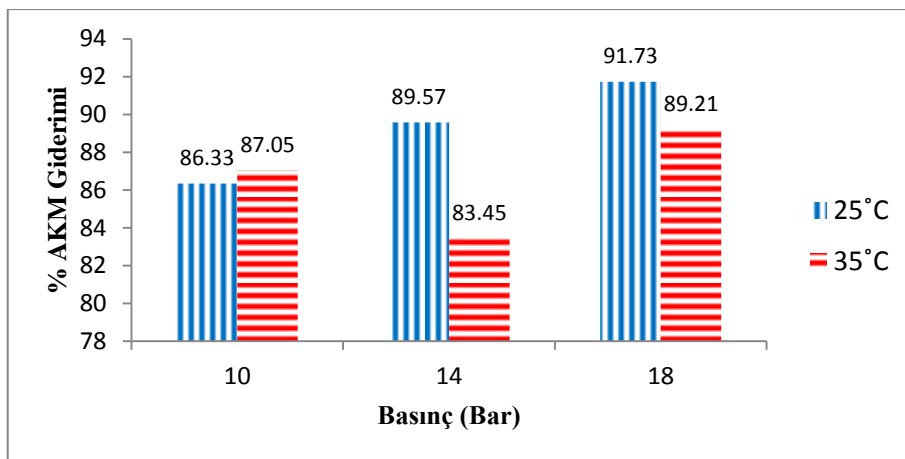
Şekil 8.5. Reçel Atık Suyu için 25°C ve 35°C'de 120. Dakikalarda (a) KOİ, (b) pH (c) İletkenlik ve (d) AKM Değerleri



(a)



(b)



(c)

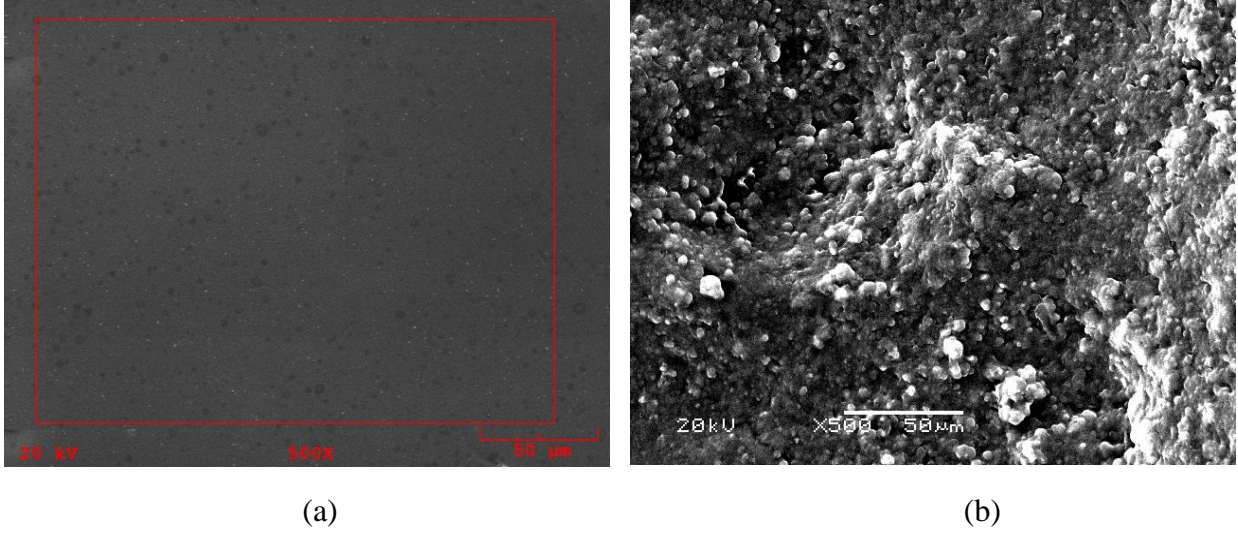
Şekil 8.6. Reçel Atık Suyu için (a) KOİ (b) İletkenlik (c) AKM Giderim Verimleri

Şekil 8.5 ve 8.6'daki değerler incelendiğinde KOİ, AKM ve iletkenlik giderim verimleri incelenebilir. Giderim verimlerine göre sıcaklıkla birlikte verimin düştüğü gözlenmiştir. AKM ve KOİ giderim verimlerinde değerlerinde basınçla birlikte birbirine yakın değerler gözlenirken iletkenlik giderim veriminde belirgin bir fark oluşmuştur. Şekil 8.6'ya göre maksimum KOİ giderimi %78,57 ile 25°C ve 14 bar'da elde edilse de SKKY sınırlarına ulaşamamıştır. Suda kirlilik parametresi olarak tanımlanmasa da atık suların tekrar kullanımında önemli bir parametre olan iletkenlik veriminde en iyi sonucun %35,38 ile 25°C ve 18 bar'da elde edildiği gözlenmiştir. NF membranları, iki değerlikli Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarını büyük ölçüde tuttuğu için arıtılmış suda iki değerlikli iyonların oranı, Na^{+} ve Cl^{-} gibi tek değerlikli iyonlara göre çok düşük olur ve düşük iletkenlik giderim verimi gözlenir. Bu durum, suda sertlik oluşturacak iki değerlikli iyonların tutulduğunu, iletkenlik oluşturan tek değerlikli iyonların ise tutulmadığını gösterir (Topacık, 2006). En yüksek AKM giderim verimine de %91,73 ile 25°C'de 18 bar'da ulaşılmış ve 100-200 mg/L sınırının da altında değerler elde edilmiştir. Ancak süzüntülerin pH değerleri SKKY sınırlarının dışında kalmıştır. Bu nedenle bir ön veya son işleme gerek duyulmaktadır. Tüm veriler birlikte yorumlandığında, verim analizi yapıldığında enerji verimliliği ve etkinliği açısından 25°C ve 14 bar optimum çalışma şartı olarak önerilebilir.

Pak, NF ve RO membranlarının etkinliğini incelediği maya atık suyu arıtımı ile ilgili çalışmasında tüm NF membranlarında %12,9-22,5 oranında iletkenlik, %67-76 oranında KOİ giderimine ulaşmıştır. Elde ettiği pH aralığı da 5,18-5,55 aralığındadır (Pak, 2011).

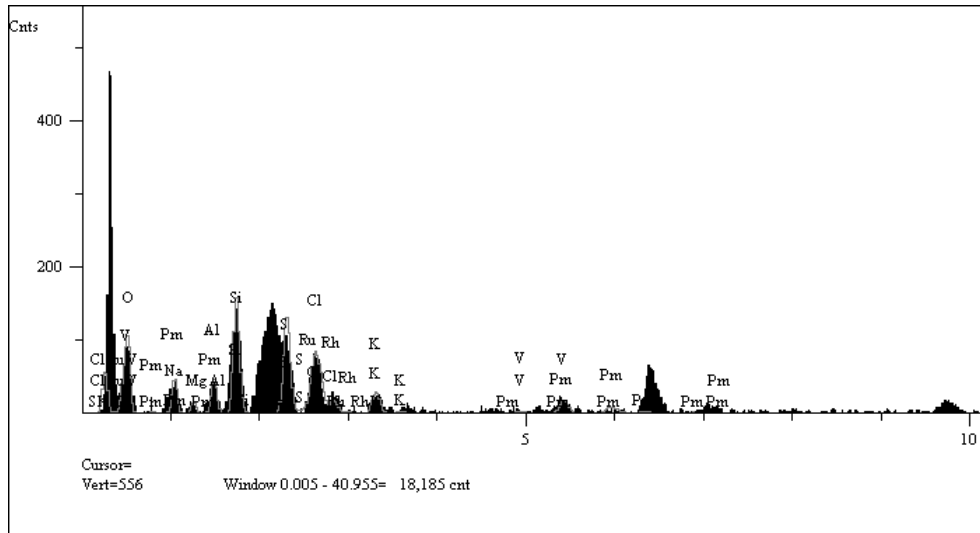
8.1.4. Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü ve EDS analiz sonuçları

Reçel atık suyu arıtımında kullanılan membranın kirlenen membran yüzeyini ve gözeneklerini incelemek amacıyla uygulanan SEM ve EDS analizi sonuçları Şekil 8.7 ve 8.8'de verilmektedir. Çizelge 8.6'da reçel atık suyu arıtımı için kullanılmış olan membranın EDS analizi sonucu yüzeyde mevcut olan kirleticilerin elementel kompozisyonu verilmiştir.



Şekil 8.7. Reçel Atık Suyu için DK Membranı Filtrasyon (a) Öncesi, (b) Sonrası SEM Görüntüleri

Bu sonuçlar göz önüne alındığında reçel üretim tesisi yıkama atık suyuna uygulanan arıtımda membran yüzeyinde kirletici tabakanın membran yüzeyini kapladığı görülmektedir. Ayrıca ham DK membranı SEM görüntüsü ile işlem sonrası DK membranı SEM görüntüleri arasındaki farklılıklar da bu durumu desteklemektedir.



Şekil 8.8. Reçel Atık Suyu Arıtımı Sonrası Membranın İçeriği

Çizelge 8.6. DK Membranının Reçel Atık Suyu Arıtımı Öncesi ve Sonrası EDS Sonucu

Bileşen	Temiz Membran Molar derişim	Kirli Membran Molar derişim
O	46,68	40,57
Na	0,19	5,20
Mg	-	1,73
Al	-	4,97
Si	-	16,61
S	52,40	12,01
Cl	-	7,18
K	-	3,0
V	-	0,41
Ru	-	1,04
Rh	-	3,83
Pm	-	3,41
Ce	0,71	-
Toplam	100,00	100,00

EDS analizi ile membran yüzeyindeki elementel kirlilikler incelenmiştir. Temiz membrana uygulanan analizdeki O ve S yüzdesi işlem sonrasında düşmüştür. Ayrıca periyodik cetvelde yeni bulunmuş elementler de gözlenmiştir. İşlem sonrasında membran yüzeyinde %16 oranında silisyum (Si), Na, Mg, Al, K gibi elementler de tespit edilmiştir. Bu elementler atık suya üretim prosesindeki ara basamaklardan, eklenen bazı kimyasal maddelerden, proseste kullanılan suda bulunan Cl, Al gibi elementlerden kaynaklanmış olabilir.

8.2. Tekstil Atık Suyu için Deneysel Sonuçlar

Bu çalışmada DK membranı kullanılarak olan çapraz akışlı membran sisteminde Bursa'da bulunan bir tekstil fabrikasından elde edilen tekstil atık suyu arıtılmıştır. Sıcaklığın arıtıma etkisini analiz edebilmek amacıyla 25°C ve 35°C'de, basıncın etkisini incelemek için ise 10, 14 ve 18 bar ile çalışılmıştır. Hassas teraziye bağlı bilgisayar ile anlık olarak toplanan süzüntü suyunun akı değerleri formülle hesaplanmıştır. UV spektrofotometresinde ölçülen dalga boyları ile %renk giderim verimleri hesaplanmıştır. pH metre, iletkenlik ölçer ve KOİ kitleri ile bu parametreler de ölçülmüştür. Ek olarak iletkenlik, pH, KOİ ve AKM analizleri de gerçekleştirilmiştir.

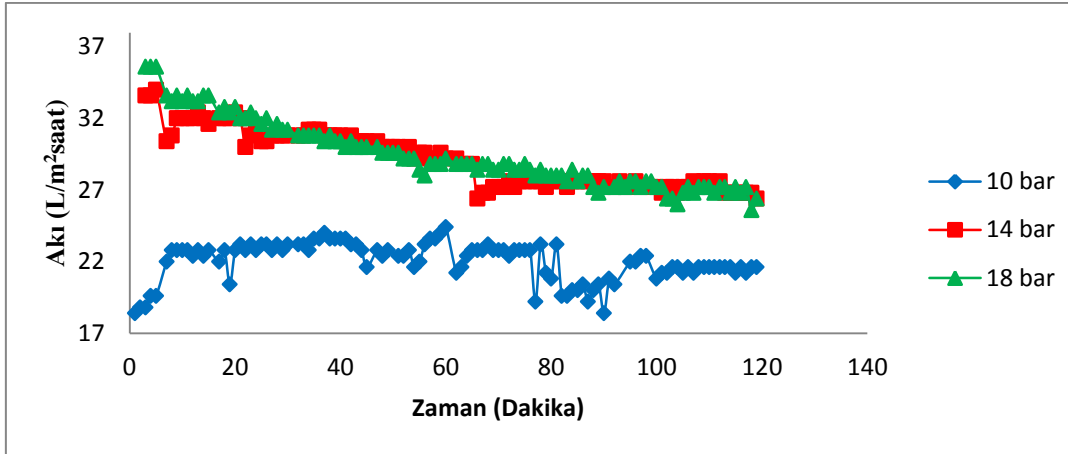
8.2.1. Akı değerleri

Tekstil fabrikasından elde edilen tekstil atık suyu ile 25°C için uygulanan çalışmalardan sonra elde edilen akı değerleri Çizelge 8.7'de verilmiştir. Optimum şartlar yorumlanmıştır.

Çizelge 8.7. Tekstil Atık Suyu için 25°C'deki Akı (L/m²saat) Değerleri

Zaman (Dakika)	Akı (L/m ² saat)		
	10 bar	14 bar	18 bar
5	19,60	34,00	35,60
15	22,80	31,60	33,60
30	23,20	30,80	31,20
45	21,60	30,40	30,00
60	24,40	29,20	29,20
90	18,40	27,60	27,10
120	21,60	25,60	26,40

Şekil 8.9'da 2 saat boyunca her dakikanın anlık akı değerleri verilmiştir.



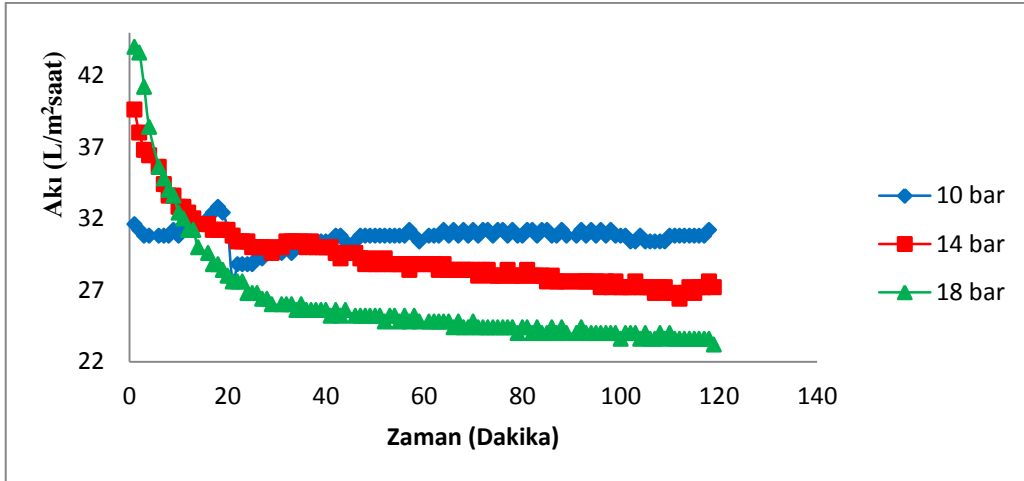
Şekil 8.9. Tekstil Atık Suyu için 25°C'deki Akı (L/m²saat) Değerleri

Çizelge 8.8'de ise 35°C için yapılan çalışmalardan sonra Şekil 8.10'da elde edilen akı değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.8. Tekstil Atık Suyu için 35°C'deki Akı (L/m²saat) Değerleri

Zaman (Dakika)	Akı (L/m ² saat)		
	10 bar	14 bar	18 bar
5	30,80	35,60	35,60
15	31,60	31,60	29,60
30	29,60	30,40	26,00
45	30,40	29,60	25,20
60	30,80	28,80	24,80
90	30,80	27,60	24,00
120	31,20	27,20	23,20

25°C için basınç değerleri arttıkça akı değerlerinin de arttığı görülmüştür. Bu beklenen bir sonuçtur ancak 35°C için tam tersi bir etki gözlenmiştir. Özellikle akı azalması basınçla birlikte artmıştır. Bu durumun sebebi membranın kirlenmesi olabilir. Ancak yine de yüksek akı değerlerinin elde edilmesi sonucu membranın gözeneklerinin tıkanmadığı söylenebilir.



Şekil 8.10. Tekstil Atık Suyu için 35°C'deki Akı (L/m²saat) Değerleri

Tekstil atık suyu için uygulanan parametreler incelendiğinde iki sıcaklık değerinde de yakın veriler elde edildiği görülebilir ancak 25°C'de daha yüksek akı değerleri elde edilmiştir. 25°C'de 14 ve 18 bar incelendiğinde yakın değerlerin bulunduğu gözlenmektedir. Enerji verimliliği açısından 14 bar, optimum değer olarak önerilebilir.

Kavak, DL membranı ile tekstil atık suyundan asit siyah 194 boyasının arıtımına farklı basınç, sıcaklık, pH ve konsantrasyon parametrelerinin etkisini incelediği çalışmada membran basıncı ile (5, 10 ve 15 bar) birlikte akının arttığını gözlemlemiştir (Kavak, 2017). Fersi vd., tekstil atık suyunu farklı membranlarla arıttığı çalışmada tüm membran tiplerinde basınçla orantılı akı değerlerine ulaşmışlardır (Fersi vd., 2005).

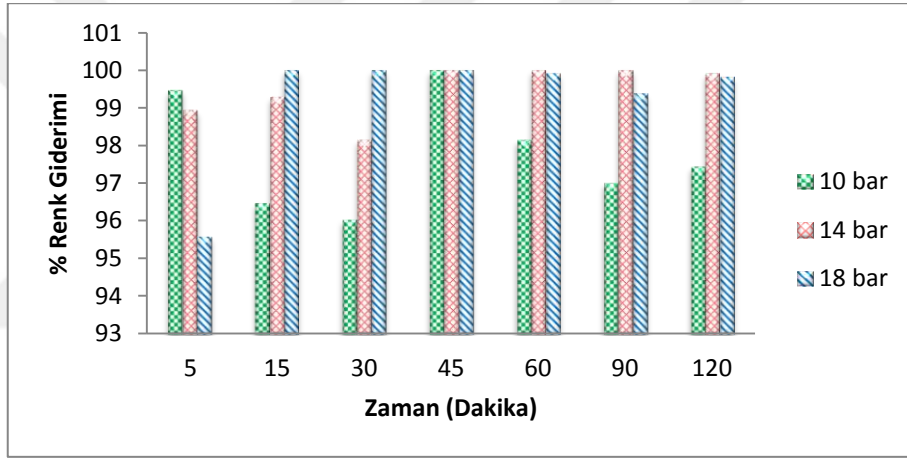
8.2.2. Renk giderim verimi değerleri

Çizelge 8.9 ve Şekil 8.11'de 25°C için çalışılan 10, 14 ve 18 bar'da UV spektrofotometresinden elde edilen değerlerle hesaplanan renk giderim verimleri verilmiştir. Çizelge 8.10 ve Şekil 8.11'de ise 35°C'de 10, 14 ve 18 bar'da hesaplanan renk giderim verimleri verilmiştir.

Tekstil atık suyunun arıtımında sıcaklığın etkisi incelendiğinde iki sıcaklıkta da yüksek giderim elde edildiği görülmüştür. 25°C ve 14 bar'da tüm basınçlarda 30. dk'dan sonra %100 giderim sağlanırken 35°C'de 10 ve 14 bar şartlarında %100 giderim sağlanmıştır.

Çizelge 8.9. Tekstil Atık Suyu için 25°C'deki % Renk Giderimi Değerleri

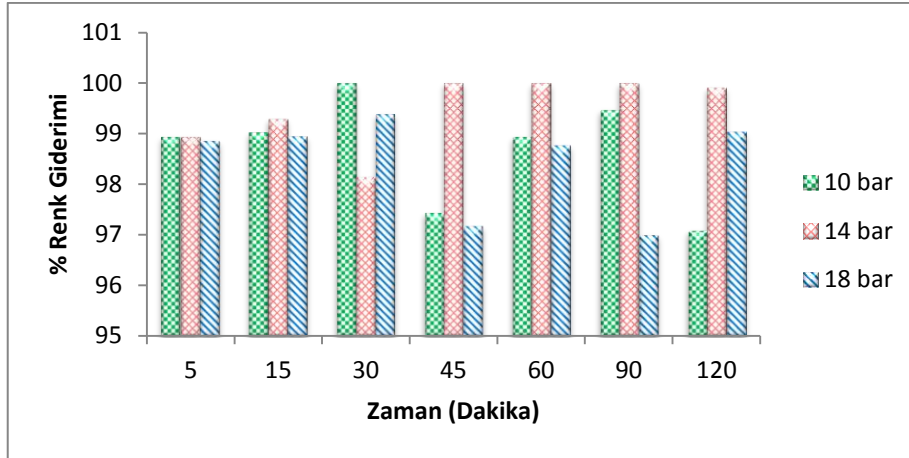
Zaman (Dakika)	%Renk Giderimi		
	10 bar	14 bar	18 bar
5	99,47	98,94	95,60
15	96,48	99,29	100,00
30	96,04	98,15	100,00
45	100,00	100,00	100,00
60	98,15	100,00	99,91
90	97,01	100,00	99,38
120	97,45	99,91	99,82



Şekil 8.11. Tekstil Atık Suyu için 25°C'deki % Renk Giderimi Değerleri

Çizelge 8.10. Tekstil Atık Suyu için 35°C'deki % Renk Giderimi Değerleri

Zaman (Dakika)	%Renk Giderimi		
	10 bar	14 bar	18 bar
5	98,94	97,27	98,85
15	99,03	99,38	98,94
30	100,00	98,41	99,38
45	97,45	98,41	97,18
60	98,944	98,38	98,77
90	99,47	96,48	97,00
120	97,09	97,27	99,03



Şekil 8.12. Tekstil Atık Suyu için 35°C'deki %Renk Giderimi Değerleri

Genel olarak çalışılan basınç değerlerinde yüksek verim elde edilmiştir. Çalışmada bu kadar yüksek renk giderim verimlerinin gözlenmesi ciddi kirlenme problemlerinin gözlenmediği sonucuna götürür. Tekstil atık suyu için optimum çalışma şartları 25°C ve 14 bar olarak önerilebilir.

Aouni vd., NF200 ve NF270 ile uyguladıkları çalışmalarında basıncın belirgin bir etkisini gözlemleyememişler, ancak tümünde %90 üzerinde verim elde etmişlerdir (Aouni vd., 2012). Aydınar vd., UF ve NF membranlarını incelediği çalışmasında NF membranlarının hepsinde %90 üzerinde renk giderimine ulaşmıştır (Aydınar vd., 2005).

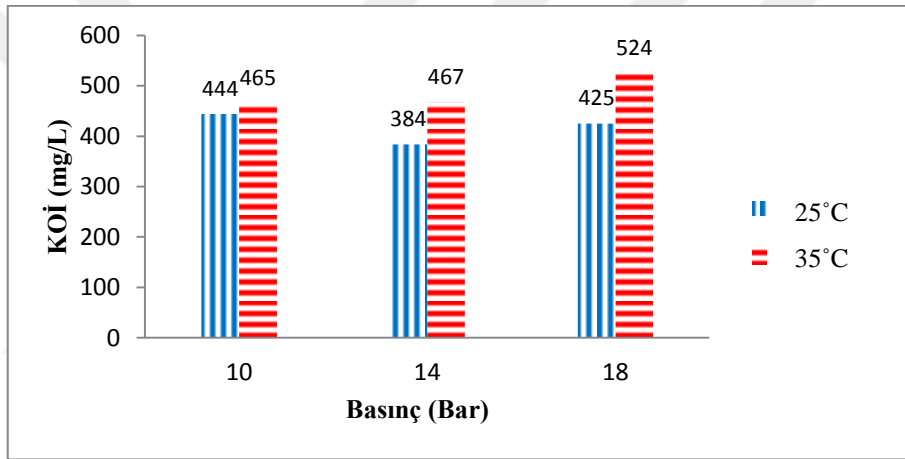
8.1.3. KOİ, pH, AKM ve iletkenlik sonuçları

Çizelge 8.11'de tekstil atık suyuna uygulanan giderim yönteminde 25°C ve 35°C'deki işlemlerde 120. dakikalarda alınan numunelere uygulanan KOİ, pH, AKM ve iletkenlik sonuçları verilmiştir. Şekil 8.13'de ise bu değerler karşılaştırılmıştır.

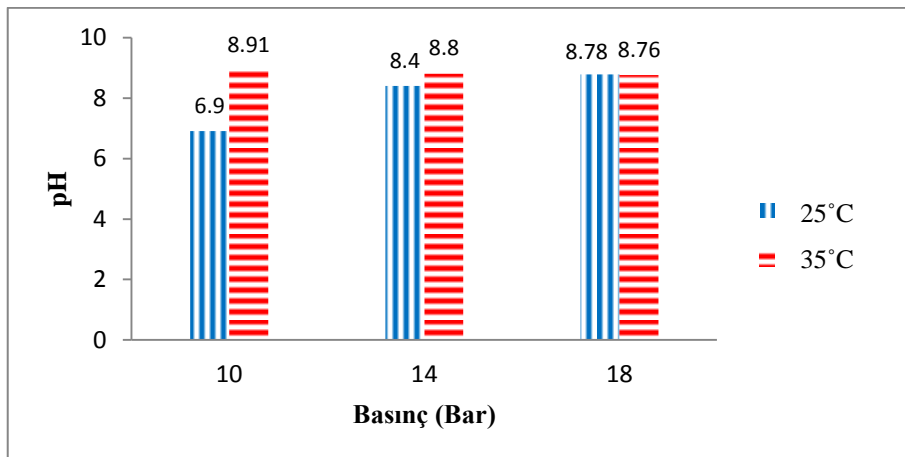
Ham değerlerle karşılaştırıldığında KOİ, iletkenlik, AKM ve pH değerlerinin tümünde düşüşler görülmüştür. Şekil 8.14'te verimler hesaplanmıştır. KOİ, AKM ve iletkenlik veriminde yüksek değerlere ulaşılmıştır.

Çizelge 8.11. Tekstil Atık Suyu için 120. Dakikalarda KOİ, pH, AKM ve İletkenlik Değerleri

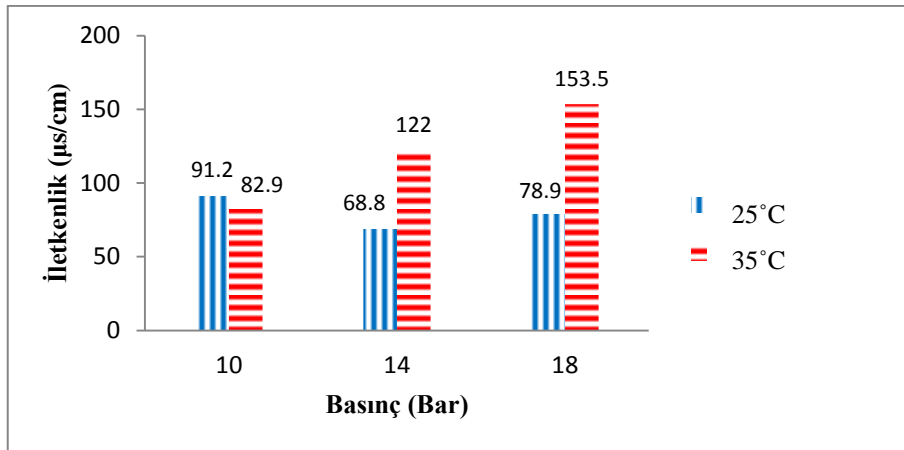
	25°C				35°C			
	KOİ (mg/L)	pH	İletkenlik (µs/cm)	AKM (mg/L)	KOİ (mg/L)	pH	İletkenlik (µs/cm)	AKM (mg/L)
Ham Atık Su	10675	6,76	258,00	302	10675	6,76	258,00	302
10 bar	444	6,90	91,20	19	465	8,91	82,90	8
14 bar	384	8,40	68,80	41	467	8,80	122,00	37
18 bar	425	8,78	78,90	28	524	8,76	153,50	26



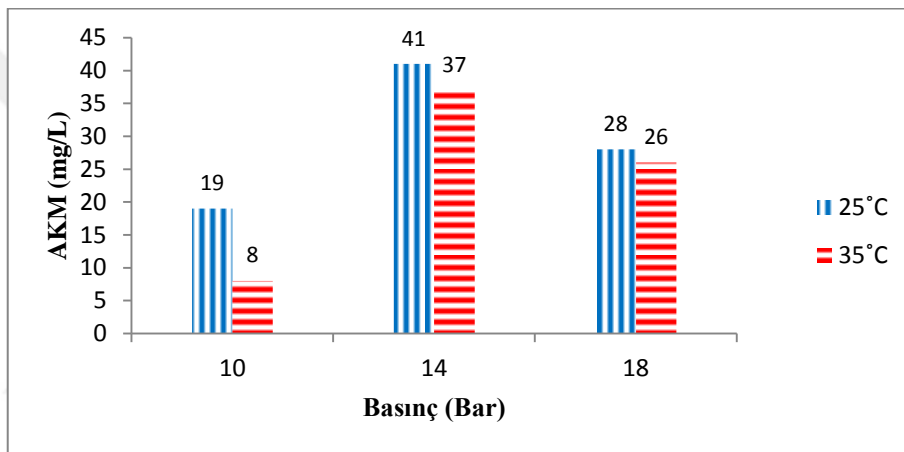
(a)



(b)



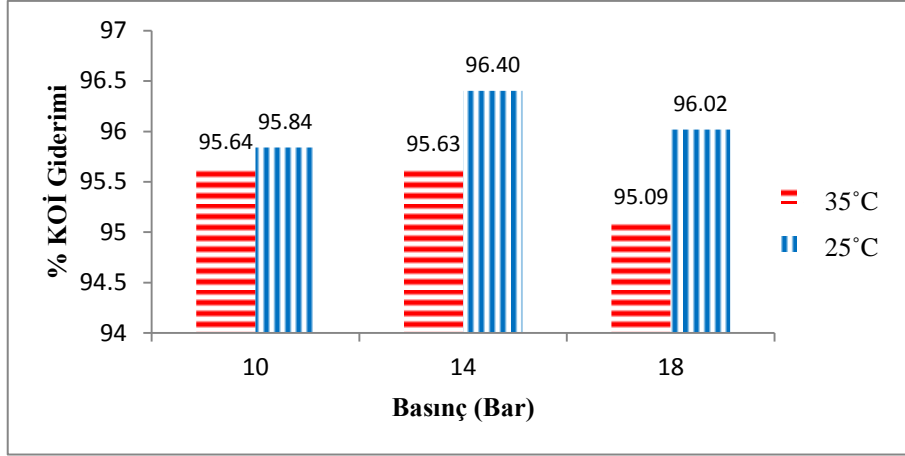
(c)



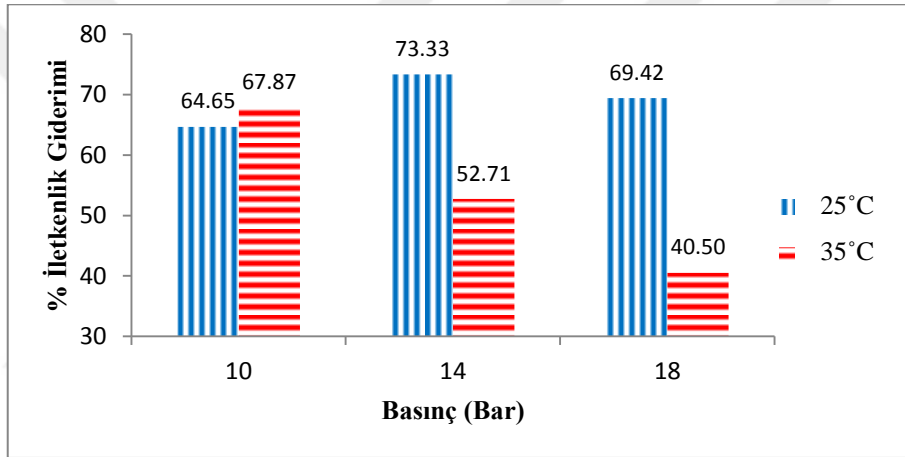
(d)

Şekil 8.13. Tekstil Atık Suyu için 25°C ve 35°C’de 120. Dakikalarda (a) KOİ, (b) pH, (c) İletkenlik ve (d) AKM Değerleri

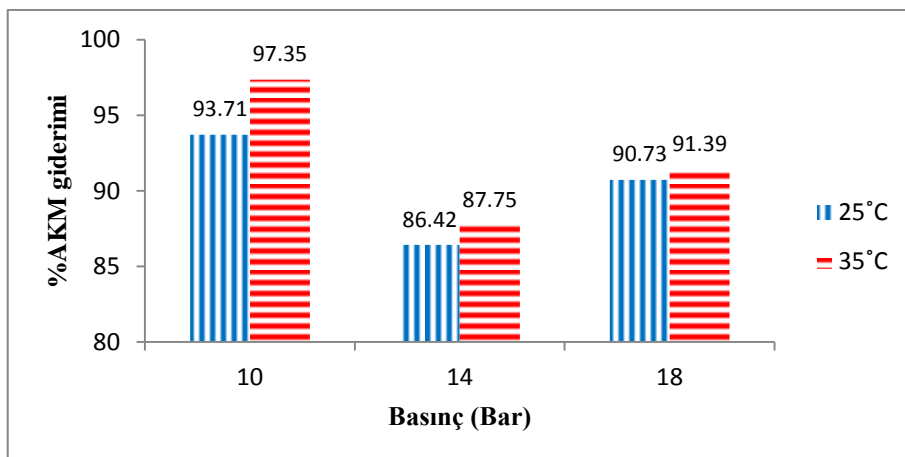
SKKY’ne göre 240-400 mg/L aralığında olması gereken KOİ değerlerine 25°C, 14 bar’da 384 mg/L değeri ile ulaşılmış, 18 bar’da 425 mg/L ile yaklaşılmış, %96,40 oranında yüksek verim sağlanmıştır. AKM değerlerinde maksimum verim 35°C’de gözlenmiş ve 25°C’de 19-41 mg/L aralığında değişen AKM miktarıyla 100-400 mg/L olarak sınırlandırılmış değerlerden daha iyi sonuçlar sağlanmıştır. pH değeri de sınır değerlerinin içerisinde. İletkenlik giderim veriminde en iyi sonuç %35,38 ile 25°C ve 18 bar’da elde edilmiştir. NF membranları, iki değerlikli Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarını büyük ölçüde tuttuğundan, arıtılan suya geçen Na^{+} ve Cl^{-} gibi tek değerlikli iyonların oranı daha yüksek olur, bu nedenle iletkenlik giderimi de düşük olmaktadır. Bu durum, suda sertlik oluşturacak iki değerlikli iyonların tutulduğunu, iletkenlik oluşturan tek değerlikli iyonların ise tutulmadığını gösterir (Topacık, 2006).



(a)



(b)



(c)

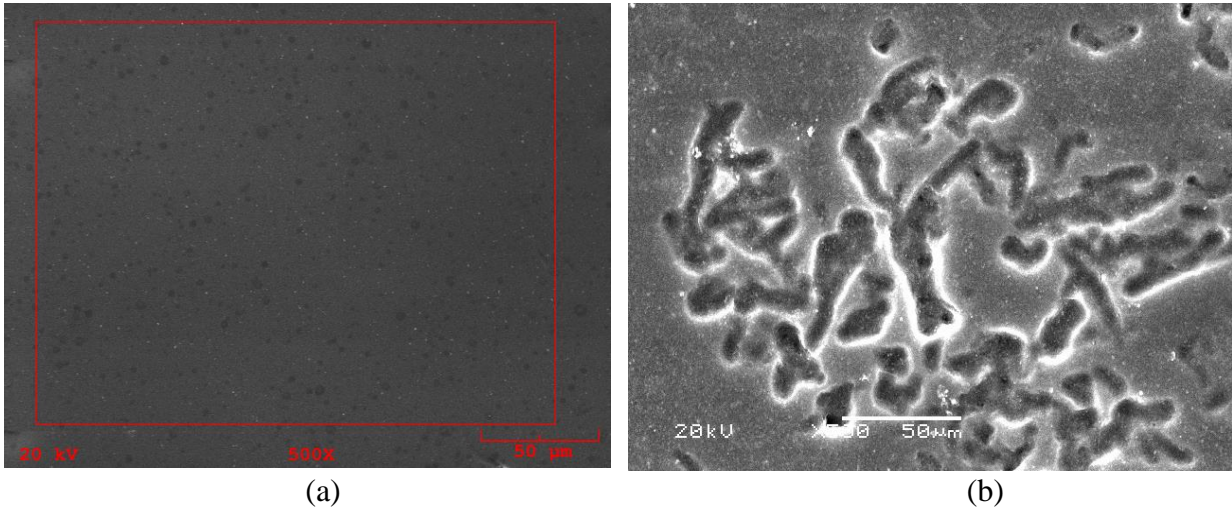
Şekil 8.14. Tekstil Atık Suyu için Giderim Verimleri (a) KOİ (b) İletkenlik (c) AKM

Şekil 8.13 ve 8.14'e göre KOİ, pH, iletkenlik ve AKM değerlerinin tümünde de tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında 25°C, 14 bar optimum şart olarak belirlenebilir.

Aydiner vd., tekstil atık sularının arıtımında çeşitli membranları incelediği çalışmada NF membranları ile elde ettiği KOİ değerlerinde %86-91 aralığında verim elde etmiştir (Aydiner vd., 2016). Chen vd., tekstil atık suyunun arıtımında NF membranlarında %90 üzerinde KOİ giderimine ulaşmışlardır (Chen vd., 2015). Aouni vd., NF ve UF membranlarını inceledikleri çalışmalarında %85 üzerinde iletkenlik giderimi sağlamışlardır (Aouni vd., 2012).

8.1.4. Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü ve EDS analiz sonuçları

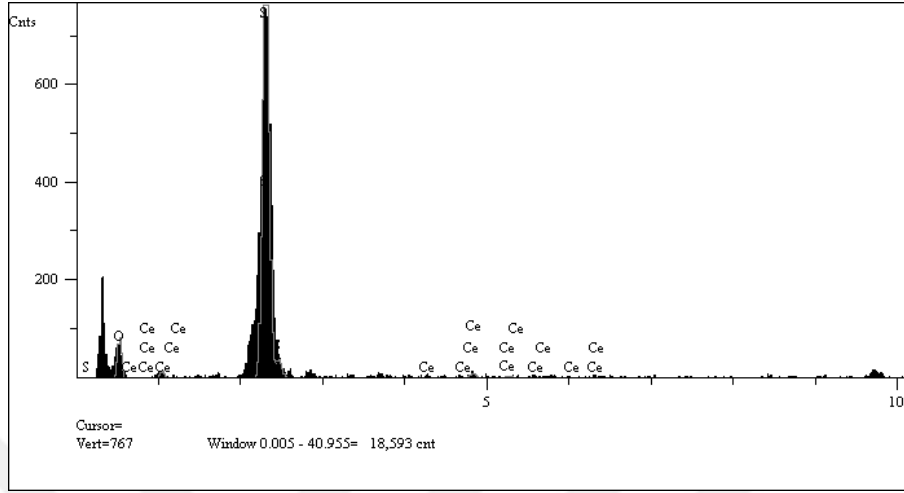
Tekstil atık suyu gideriminde kullanılan membranın SEM ve EDS analizi sonuçları aşağıdaki Şekil 8.15 ve 8.16'daki gibidir. Tekstil atık suyu arıtımında kullanılan membranın yüzeyde mevcut olan kirleticilerin elementel kompozisyonunu gösteren EDS analizi sonucu verilmiştir.



Şekil 8.15. Tekstil Atık Suyu için DK Membranı Filtrasyon (a) Öncesi (b) Sonrası SEM Görüntüleri

Sonuçlar incelendiğinde ham DK membranının SEM görüntüsü ile işlem sonrası görüntüsü incelendiğinde yüzeydeki kirlilikler gözlenmektedir. Analizler sırasında elde edilen yüksek verimler, bu kirlenmenin gözenekleri tıkayıcı ve verim düşürücü nitelikte

olmadığını göstermektedir. Bu durum çapraz akışlı membran filtrasyonunun sağladığı avantajlardandır.



Şekil 8.16. Tekstil Atık Suyu Arıtımı Sonrası Membranın İçeriği

Çizelge 8.12’de tekstil suyu arıtımı için kullanılmış olan membranın ham ve işlem sonrasındaki EDS analizi sonucu verilmiştir. O ve S bileşenlerinde azalma gözlenirken Na ve Ce elementlerinde artış gözlenmiştir.

Çizelge 8.12. DK Membranının Tekstil Atık Suyu Arıtımı Öncesi ve Sonrası EDS Sonucu

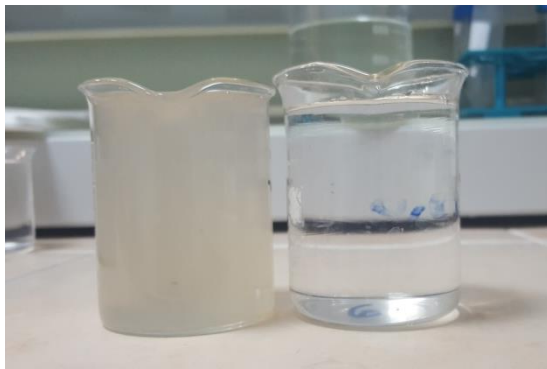
Bileşen	Temiz Membran Molar derişim	Kirli Membran Molar derişim
O	46,69	45,25
Na	0,19	1,51
S	52,40	52,15
Ce	0,71	1,09
Toplam	100	100,00

8.3. Reçel ve Tekstil Atık Suları Giderim Karşılaştırması

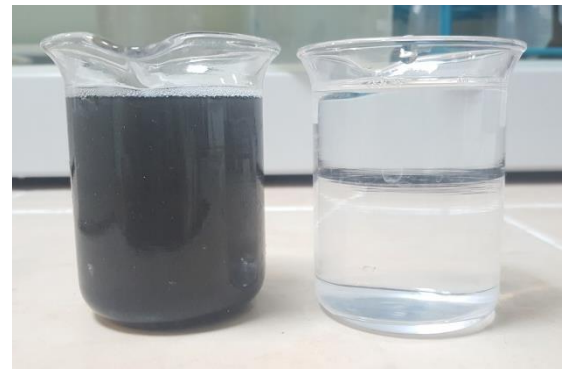
Aşağıdaki çizelgede reçel endüstrisinden elde edilen yıkama suyuna ve tekstil endüstrisinden alınan atık suya uygulanan analizlerin optimum çalışma koşulu olarak belirlenen 25°C ve 14 bar'daki değerleri verilmiştir. Şekil 8.17'de ise hem atık suların ham halleri hem de arıtmadan sonraki halleri verilmiştir. Özet olarak her iki atık suda da %100 renk giderimi sağlanmıştır. Özellikle tekstil atık suyunda olmak üzere her iki atık suda da yüksek KOİ ve AKM giderim verimlerine ulaşılmıştır. Tekstil atık suyu için pH, KOİ ve AKM aralıkları sınır değerlerinin arasındadır. Ancak reçel atık suyu için AKM SKKY sınırları içerisinde olmasına rağmen KOİ ve pH değerleri aralıktadır. İletkenlik değerleri de belli oranlarda düşürülmüştür.

Çizelge 8.13. Reçel ve Tekstil Atık Sularının % Renk, İletkenlik ve KOİ, AKM Giderimi ile pH Değerleri

	Reçel Atık Suyu	Tekstil Atık Suyu
%Renk Giderimi	100,00	100,00
%KOİ Giderimi	78,57	96,40
%İletkenlik Giderimi	24,32	73,33
%AKM Giderimi	89,56	86,42
pH	5,03	8,40



(a)



(b)

Şekil 8.17. Çalışılan Atık Suların Deney Öncesi ve Sonrasındaki Görünümleri

(a) Reçel Atık Suyu (b) Tekstil Atık Suyu

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda artan çevre kirliliği, ciddi tehditler oluşturduğu için Dünya çapında kirleticileri gidermek amacıyla alınan önlemler önem kazanmıştır. Fabrikalardan çevreye atılan atık suları gidermek de bu önlemlerden biridir. Bir fiziksel atık su arıtım yöntemi olan membran sistemleri, oldukça etkili bir yöntem olup son yılların en çok incelenen alanıdır.

Bu çalışmada reçel üretimi sırasında meyvelerin yıkanması, çeşitli katkı maddelerinin hazırlanması gibi aşamalarda kullanılan ve tesis çıkışında atık olarak ayrıldığı noktadan alınan atık suyunun, çapraz akışlı nanofiltrasyon membran sistemi ile giderimi çalışılmıştır. Bu atık su soğutma suyu değildir; dolayısıyla ağır metalleri içermez, bulanıklığa sebep olan kirlilikler içermektedir. İkinci alternatif olarak tekstil atık suyunun aynı sistem ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Boyar madde içeren tekstil atık suyu, ara işlemlerden gelen ve bekleme sonucu oluşmuş yüksek miktarda kükürt içermektedir. Atık sular, sisteme zarar vermemesi amacıyla öncelikle kaba filtreden geçirilmiştir. İstenen sıcaklığa ısıtılan atık su, çalışılacak olan basınç da ayarlandıktan sonra pompa yardımıyla sisteme çekilerek DK membranı ile işleme tabii olmuştur. Yapılan bu çalışmalarda sıcaklık ve basınç parametrelerinin, süzüntünün akısına ve renk, KOİ, AKM iletkenlik giderim verimlerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

- Ham atık sulara yapılan analizler sonucu yüksek derecede KOİ ve AKM içerikleri gözlenmiştir. Ayrıca pH değerleri de yasal sınırdadır değildir. Bu beklenen bir sonuç olup giderilmesi ve standartlara indirilmesi gerektiğini desteklemektedir.
- Reçel atık suyu için 25°C ve 35°C'de uygulanan analizler incelendiğinde akı değerlerinin basınçla birlikte arttığı gözlenmiştir. Ancak sıcaklık farkının gözle görülür bir etkisi bulunmamaktadır. Bu nedenle 35°C'de çalışılmasının bir yararı bulunmamaktadır. Basınçlarda ise 10 bar ile 14 ve 18 bar arası daha fazla fark görülmüştür. Bu sonuç, beklenen bir sonuçtur çünkü membran sisteminde belirli bir basınca kadar basınç arttıkça akı değerleri artmıştır. Ancak 14 bar ile 18 bar arasında fazla bir fark bulunmamaktadır. Bunun nedeni 18 bar'da membranın fazla

miktarda kirliliğe maruz kalması sonucu tıkanmasıdır. Fazla yükü karşılaştıkça kirlenen membran, akı düşüşüne neden olmaktadır. Bu nedenle sistemin 18 bar'a getirilmesinin fazla bir faydası yoktur. Sonuç olarak akı değerleri incelendiğinde 25°C'de 14 bar'da reçel atık suyunda akı değerleri yaklaşık olarak 22 L/m²saat değerine sahiptir ve giderimi için en uygun çalışma aralığıdır.

- Reçel atık suyu için benzer sonuçlar renk gideriminde de elde edilmiştir. 25°C ve 35°C karşılaştırıldığında 35°C daha düşük renk giderimi gözlenmiştir. Bunun nedeni membranın yapısının sıcaklıkla değişmesi veya atık su içerisindeki kirliliklerin sıcaklıkla birlikte artması olabilir. Basınç değerleri arttıkça renk gideriminin artmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeni basınçla birlikte membran yüzeyinde biriken kek tabakası olabilir. Sonuçlar incelendiğinde 25°C'de 10 veya 14 bar'ın yüksek giderim verimi vermektedir. İki basınçta da %100 giderim sağlanmıştır.
- Reçel atık suyu için iletkenlik, pH, AKM ve KOİ değerlerinde de aynı sonuçlar elde edilmiştir. 25°C'de arıtılan atık suyun, AKM, KOİ ve iletkenlik değerleri ile karşılaştırıldığında daha etkili sonuçlar elde edilmiştir. Belirlenen optimum şartlarda %78,57 KOİ giderimine, %89,77 AKM giderimine ulaşılmıştır. Elde edilen KOİ ve pH değerleri deşarj sınırının üzerindedir.
- Reçel atık suyunun DK membranı ile arıtımını analiz edebilmek için çalışmalardan önce ve sonra uygulanan SEM ve EDS analizleri incelendiğinde membran üzerinde birçok kimyasal maddenin biriktiği katman gözlenmiş ve yüzeyinde %16 oranında silisyum (Si), %12,01 oranında kükürt (S), %40,57 oranında oksijen (O) ve eser miktarda pek çok element belirlenmiştir.
- Son olarak, reçel atık suyunun pH, iletkenlik, KOİ, AKM, akı ve renk parametreleri incelendiğinde 25°C ve 14 bar; 22 L/m²saat akı ve %100 giderimle en uygun çalışma şartıdır. Bu durum DK membranı ile nanofiltrasyon çalışmasının, reçel atık sularının gideriminde uygun olduğunu desteklemektedir. AKM değeri SKKY sınırları içindedir, ancak KOİ değerleri ciddi anlamda azalsa da deşarj sınırına ulaşamamıştır. Ayrıca pH değeri de sınırların dışındadır. Bu nedenle bütünlük

membran sistemleri uygulaması önerilebilir. Bu sonuçlar, hiç incelenmemiş olan reçel atık suyu için ilk çalışmanın önerisi niteliğinde olup literatürde karşılaştırılacak bir örneği bulunmamaktadır.

- Tekstil atık suyu için çalışılan 25°C ve 35°C sıcaklıkları incelendiğinde akı değerlerinin reçel atık suyu ile benzer şekilde basınçla birlikte arttığı gözlenmiştir. Ancak sıcaklık farkının burada da gözle görülür bir etkisi bulunmamaktadır. Üstelik tekstil atık suyu için reçel atık suyu ile karşılaştırıldığında 2 sıcaklık değerlerinde daha yakın değer aralıkları gözlenmiştir. Bu nedenle atık suyun sıcaklığının 35°C'ye çıkarılmasının bir faydası olmayacaktır. 25°C'deki basınçlarda ise 10 bar'da düşük akı değer gözlenirken 14 ve 18 bar şartlarında daha yüksek akı değerleri elde edilmiştir. Burada da 14 bar ile 18 bar arasında önemsenecek bir fark bulunmamaktadır. Bu durumun nedeni de yüksek basınç nedeniyle membranda biriken kirlilikler ve membran gözeneklerinin tıkanmasıdır. Bu tıkanıklık membranda akı değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle sistemin 18 bar'da çalıştırılmasının bir yararı olmayacaktır. Yalnızca akı değerleri dikkate alınarak optimum çalışma noktası olarak önerilen 25°C'de 14 bar'da tekstil atık suyunda akı değerleri ortalama 30 L/m²saat değerine sahiptir ve bu suların giderimi için en uygun çalışma aralığıdır.
- Tekstil suyunun membran sistemi ile giderim sonuçlarına, hem akı hem de reçel atık suyu arıtımı sonuçlarına benzer değerlerle renk gideriminde de karşılaşılmıştır. 25°C ve 35°C'nin ikisinde de yüksek giderim elde edilmiştir. Burada da 25°C'de 14 bar'da %100 giderim sağlanmıştır.
- 25°C'deki çalışmanın KOİ, pH, AKM ve iletkenlik değerleri 35°C ile karşılaştırıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu şartlarda KOİ gideriminde %96,40 oranında yüksek bir verim sağlanmıştır ve sınır değerlerine ulaşılmıştır. AKM'de ise %86,42 giderim elde edilmiştir ve pH değeri ile birlikte sınır değerlerinin içerisinde.

- Tekstil atık suyu arıtımında kullanılan membranın yüzeyine uygulanan SEM ve EDS analizleri sonucu kirlenen membran ve içeriği hakkında bilgi alınmıştır. Sonuçta ham membran ile yakın değerler gözlenmiştir.
- Özetle tekstil atık suyunda da pH, KOİ, AKM, iletkenlik, akı ve renk parametreleri incelendiğinde 25°C ve 14 bar 30 L/m²saat akı ve %100 giderimle en uygun çalışma şartıdır. pH, AKM ve KOİ değerleri doğaya salınım değerlerini sağlamaktadır. Kısacası DK membranı kullanılan nanofiltrasyon sisteminin, tekstil atık suyu arıtımı için uygun olduğu görülmektedir.
- Reçel ve tekstil atık sularından elde edilen KOİ, iletkenlik, AKM, renk giderim verimi ve akı değerleri karşılaştırıldığında bu atık suların DK membranı ile arıtılabileceği sonucu çıkarılmıştır. Her iki atık su için de %100 giderim verimi, 25°C ve 14 bar'da elde edilmiştir. Ancak akı değerlerinin farklı olduğu gözlenmiştir.
- Akı değerlerinde önemli bir düşüş olmaması, çapraz akışlı filtrasyon sistemi ile çalışmanın olumlu sonuçlar verdiğini destekler. Kullanılan membranlar uygun solüsyonlarla temizleme işlemlerinden sonra tekrar kullanılabilir. Bu durum ekonomik avantaj sunar.
- Tekstil endüstrisi için Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirtilen KOİ deşarj limit değerlerine ulaşılmıştır. Reçel endüstrisi için ise KOİ deşarj limitine ulaşılamamıştır. Bu durumda, reçel atık suyu için bir ön arıtım uygulaması önerilebilir.
- İki atık su için de optimum değerlerin 25 derecede elde edilmesi enerji tasarrufu açısından olumlu bir sonuçtur. Düşük sıcaklık ve düşük basınçta işletme maliyetinin az olması nedeniyle membran kullanımını destekleyici bir çıkarımdır.

Su kalitesi, sudaki canlıların ve suyun boşaltıldığı ortamın sağlığı açısından oldukça önemlidir. Günümüzde Dünya çapında su kirliliği nedeniyle doğal yaşamın tehdit edildiği, yok olduğu birçok alan bulunur. Günümüzde artan su kirliliğini giderme yöntemleri

oldukça araştırılmaktadır. Bu nedenle kirlilik yükünün giderilebilmesinin araştırıldığı bu çalışmada standartlara yakın değerler elde edilmiştir. Kirleticilerin kontrol altına alınması, amacıyla nanofiltrasyon membranı olan DK membranının çapraz akışlı membran filtrasyonu yöntemiyle kullanımının uygun olduğu sonucuna varılabilir.

Literatürde nanofiltrasyon yöntemiyle reçel endüstrisi atık suyunun arıtımına rastlanmamıştır. Bu nedenle çalışma literatürdeki boşluğu dolduracaktır.

Bu çalışmaya ek olarak ön arıtım uygulanırsa daha yüksek verim elde edilebilir. Ayrıca entegre sistemler ile çalışılarak başka yöntemler incelenebilir. Arıtılan atık suya farklı analizler uygulanabilir. Oldukça etkili ve uygulaması zor olmayan sistemin kullanımı yaygınlaştırılabilir. Bu sayede çevre kontrolü sağlanarak doğal su kaynakları korunabilir ve suyun tesis içinde geri dönüşümü sağlanabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akgül, D., 2006, Türkiye'de Ters Osmoz ve Nanofiltrasyon Sistemleri ile İçme Suyu Üretiminin Maliyet Analizi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 200 s.
- Akyatan, G., 2010, Organize Sanayi Bölgesi Atıksularının Magnezyum Flokülasyonu ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi ve Klasik Koagülanlarla Karşılaştırılması, Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 65 s.
- Ali, A., 2007, Jams, Jellies and Marmalade, http://www.herbstreith-fox.de/fileadmin/tmpl/pdf/broschueren/Konfituere_englisch.pdf, erişim tarihi: 03.09.2017.
- Alcaina-Miranda, M. I., Barredo-Damas, S., Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M. I., Iborra-Clar, A., Mendoza-Roca, J. A., 2009, Nanofiltration as a final step towards textile wastewater reclamation, *Desalination*, 240(1-3), p. 290-297.
- Aliplik Akın, B., 2010, Şeker Endüstrisi Atık Sularının Kimyasal Koagülasyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi ve Optimum İşletim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 98 s.
- Anisi, F., Thomas, K. M., Kramer, H. J. M., 2017, Membrane-assisted crystallization: Membrane characterization, modelling and experiments, *Chemical Engineering Science*, 158, p. 277-286.
- Anonim, 1991a, A Guide to Cost Effective Membrane Technologies for Minimising Wastes and Effluents, http://www.spice3.eu/GR/component/docman/doc_download/336-accepta-membrane-technology, erişim tarihi: 09.06.2017.
- Anonim, 1991b, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usülleri Tebliği, http://gis.nacse.org/rewab/docs/Directive_on_Water_Pollution_Control_Technical_Procedures__1991_Tu.pdf, erişim tarihi: 01.05.2018.
- Anonim, Council Directive, 2001, https://www.fsai.ie/uploadedFiles/Consol_Dir2001_113.pdf, erişim tarihi: 18.02.2018.
- Anonim, <http://www.trakyacevre.com/aritma-dosyasi.pdf>, erişim tarihi: 02.05.2018

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Aouni, A., Fersi, C., Cuartas-Urbe, B., Bes-Pía, A., Alcaina-Miranda, M. I., Dhahbi, M., 2012, Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes, *Desalination*, 297, p. 87-96.
- Aslan, M., 2016, *Membran Teknolojileri*, Türkiye Çevre Koruma Vakfı Yayını, s. 275.
- Aydiner, C., vd., 2016, Tekstil Yıkama Atıksularından Basınçlı Membran Proseslerle Su Geri Kazanımı Üzerine Membran Türünün Etkisinin Araştırılması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, s. 319-330.
- Baker, R. A., Norman B., Hui Y., H., Diane M. B., 2005, *Fruit Preserves and Jams: Processing Fruits*, CRC Press, 13 p.
- Baker, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley&Sons, 2nd edition, p. 538.
- Balçık Canpolat, Ç., Sengezer, Ç., Sakar, H., Karagündüz, A., Keskinler, B., 2017, Recovery of real dye bath wastewater using integrated membrane process: considering water recovery, membrane fouling and reuse potential of membranes, *Environmental Technology*, 38, no. 21: p.2668-2676.
- Bartels, C., Lai, K., Wilf, M., 2007, *New Generation of Low Fouling Nanofiltration Membranes*, 2007 EDS Conference, 11 p.
- Biron, S., 2018, *Ceramic Membranes Applied in Separation Processes-Overview Membranes Separations*, p. 7-29.
- Büyükdere, A., 2008, *Tekstil Endüstri Atıksularının Membran Teknolojileri ile Arıtılması ve Geri Kazanılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s.
- Caravan, R., James C., Zall R., 1979, *Fruit and Vegetable Water and Wastewater Management*, Extension Special Report, 139 p.
- Chaidez, C., Soto, M., Jimenez, M., 2014, *Water: waste, recycling and irrigation in fresh produce processing: Global Safety of Fresh Produce*, p. 119-132.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, Q., Yang, Y., Zhou, M., Liu, M., Yu, S., Gao, C., 2015, Comparative study on the treatment of raw and biologically treated textile effluents through submerged nanofiltration, *Journal of Hazardous Materials*, 284, p. 121-129.
- Coşkunsu, E., 2015, X-RAY Analizörlü Enerji Dağılımlı Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM/EDS) ile ENFSI/GSR (European Network Forensic Science Institute/ Gun Shot Residue Proficiency Test) Numunesinde Elementel Atış Artıklarının Analizi ve Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 111 s.
- Demirci, Ş., Alsancak Özkan, G., 1998, Analitik Kimya-Temel Kavramlar, A. Ü. F. F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, s. 337.
- Denn, M., 2012, *Chemical Engineering: An Introduction*, Cambridge, 1st edition, p. 265.
- DSİ, 2014. <http://www.dsi.gov.tr/hizmet-alanlari/tarim>, erişim tarihi: 21.02. 2018.
- Eckenfelder Wesley, W., 2000, *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill Companies, p. 378.
- Erbilir Özel, F., 2006, Değişik Meyveler ve Bu meyvelerden Yapılan Reçellerde NDF (Nötral Deterjan Lif), ADF (Asit Deterjan Lif) ve Hemiselüloz İçeriğinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 51 s.
- Eroğlu, A., Aksoy, N., 2003, Jeotermal Suların Kimyasal Analizi, M. Toksoy (Der.), TMMOB Makine Mühendisleri Odası, s. 149-183.
- Eroğlu, V., 2008, *Su Tasfiyesi*, Çevre ve Orman Bakanlığı Yayını, s. 410.
- Fersi, C., Gzara, L., Dhahbi, M., 2005, Treatment of textile effluents by membrane technologies, *Desalination*, 185 (1-3), p. 399-409.
- George, G., Bhoria, N., AlHallaq, S., Abdala, A., Mittal, V., 2016, Polymer membranes for acid gas removal from natural gas, *Separation and Purification Technology*, 158, p. 333-356.
- Gontek, J., vd., 2012, *Tekstil Sanayi için MET kılavuzu*, Proje, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 214 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Guo, W., Ngo, H. H., Li, J., 2012, A mini-review on membrane fouling, *Bioresour Technology*, 122, p. 27-34.
- Hyvönen, L., Törma, R., 1983, Examination of Sugars, Sugar Alcohols, and Artificial Sweeteners as Substitutes for Sucrose in Strawberry Jam, *Product Development, Journal of Food Science*, 48, p. 183-185.
- Işıklı Bektüre, S., 2017, Nanofiltrasyon Yöntemi ile Deri ve Zeytinyağı Atıksularından Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 60 s.
- Judd, S., Jefferson, B., 2003, *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*, Elsevier, p. 291.
- Kaplan, B., 2006, Çukurova Bölgesinde Satışa Sunulan Bazı Reçellerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ile Türk Gıda Kodeksine Uygunluğu Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 63 s.
- Karcıoğlu Karakaş, Z., Yılmaz, M. T., Yılmaz, A. E., 2012, Endüstriyel Atıksulardan Alüminyum Sülfat Koagülantı Kullanılarak Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Bor Giderimi, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, p. 15-22.
- Kavak, D., 2017, Treatment of dye solutions by DL nanofiltration membrane, *Desalination and Water Treatment*, 69, p. 116-122.
- Kıvrak, A., 2010, Ticari Olarak Üretilen Bazı Reçellerin Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 83 s.
- Koyuncu, İ., vd., 2010, Batık Membran Sistemleri ile İçme Suyu Arıtımı: Membran Tıkanması için Yeni Yöntemler, *TÜBİTAK Raporu*, 707 s.
- Koyuncu, İ., vd., 2018, Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamalar, *Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*, s. 554.
- Lahlou, M., 1999, National Drinking Water Clearing House, http://www.nesc.wvu.edu/pdf/dw/publications/ontap/2009_tb/membrane_DWFSO_M43.pdf, erişim tarihi: 09.01.2018.
- Li, H., Chen, V., 2010, *Membrane Fouling and Cleaning in Food and Bioprocessing*, Elsevier, p. 213-254.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mazzotti, M., Gazzani, M., Milella, F., Gabrielli, P., 2016, Membrane Separations: Rate Controlled Separation Processes, 80 p.
- Menne, D., Üzümlü, C., Koppelman, A., Wong, J. E., Foeken, C. V., Borre, F., Wessling, M., 2016, Regenerable polymer/ceramic hybrid nanofiltration membrane based on polyelectrolyte assembly by layer-by-layer technique, *Journal of Membrane Science*, 520, p. 924-932.
- Mohan, S., & Sunny, N., 2008, Study on biomethanization of waste water from jam industries. *Bioresour Technol*, 99(1), p. 210-213.
- Muluk, Ç. B., vd., 2013, Türkiye'de Suyun Durumu ve Su Yönetiminde Yeni Yaklaşımlar: Çevresel Perspektif. İş Dünyası ve Sürdürülebilir Kalkınma Derneği-Doğa Koruma Merkezi, 104 s.
- Murathan, A., 1999, Boyarmadde İçeren Endüstriyel Atık Suyun Evsel Atık Su ile Birlikte Aktif Çamur Yöntemiyle Arıtılması, *Mühendislik Bilimleri Dergisi* 5, no. 1, s. 983-986.
- Muro, C., Riera F., Diaz, M., 2012, Membrane Separation Process in Wastewater Treatment of Food Industry, *Food Industrial Processes-Method and Equipment*, Valdez, B., (Ed.), Intech, p. 253-280.
- Ong, Y. K., Li, F. Y., Sun, S.-P., Zhao, B.W., Liang, C.-Z., Chung, T.S., 2014, Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies, *Chemical Engineering Science*, 114, p. 51-57.
- Özkan, Ü., 2007, Tekstil Endüstrisi Proses Suyu Kullanılmasında Membran Proseslerinin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 142 s.
- Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., 2005, Atıksu Arıtımının Esasları: Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü, Çevre ve Orman Bakanlığı, s. 459.
- Pabby, A. K., Rizvi S., Reguena, A., 2015, *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC, p. 878.
- Pak, Ü., 2011, Ekmek Mayası Endüstrisi Separasyon Prosesi Atıksularında Membran Prosesleriyle Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 181 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ravanchi, M. T., Kargari A., 2009, New Advances in Membrane Technology, Advanced Technologies, Jayanthakumaran K. (Ed.), Intech, p. 369-394.
- Resmi Gazete, 2006, Reçel, Jöle, Marmelat ve Tatlandırılmış Kestane Püresi Tebliği.
- Ruffino, B., Zanetti, M., 2017, Present and future solutions of waste management in a candied fruit – jam factory: Optimized anaerobic digestion for on site energy production. Journal of Cleaner Production, 159, p. 26-37.
- Sagle, A., Freeman, B., 2016, Fundamentals of Membranes for Water Treatment, p. 17.
- Saleh, T. A., Gupta, V. K., 2016, Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications, Elsevier, p. 250.
- Say, R., vd., 2009, Analitik Kimya, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi, s. 247.
- 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), p. 173-183.
- Scott, K., 1995, Handbook of Industrial Membranes, Elsevier Advanced Technology, p. 912.
- Sinha, N. K., Sidhu, J., Barta, J., Wu J., Cano, P., 2012, Handbook of Fruits and Fruit Processing, Wiley-Blackwell, p. 694.
- Skoog, D., Holler F. J., Crouch S., 2007, Principles of Instrumental Analysis, Thomson Corporation, p. 1041.
- Sterlitech, 2018, <https://www.sterlitech.com/nanofiltration-nf-membrane-ymdksp3001.html>, erişim tarihi: 09.10.2018
- Strathmann, H., 2000, Introduction to Membrane Science and Technology, University of Colorado at Boulder, 295 p.
- Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., 2011, An Introduction to Membrane Science and Technology, Institute on Membrane Technology, p. 387.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Su Kirliliği Yönetmeliği, 2004, <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.aspx?MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch=&MevzuatIliski=0>, erişim tarihi: 27.02.2018
- Şahin, R., 2006, Düşük Kalorili Greyfurt Kabuğu Reçeli Eldesinde Bazı Katkı Maddelerinin Kaliteye Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 83 s.
- Tan, A., 2006, Atık Sularda Bazı Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 85 s.
- Terras, C, Vandevivere, P., Verstraete, W., 1999, Optimal Treatment and Rational Reuse of Water in Textile Industry, *Water Science Technology* 39, no. 5, p. 81-88.
- Topacık, M. S., 2006, Çöp Sızıntı Sularının Nanofiltrasyon ile Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 84 s.
- Uçar, T., 2012, İçme Sularında Nanofiltrasyon Yöntemiyle Nitrat Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 38 s.
- UNESCO, 2012, *Managing Water under Uncertainty and Risk*, 379 p.
- Üstün, Ş. N., Tosun, İ., 1998, Çeşitli Reçellerin Bileşim Üzerine Araştırma, *GIDA*, p. 125-131.
- Vandevivere, P., Bianchi, R., Verstraete, W., 1998, Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, p. 289-302.
- Volmajer Valh, J., Marechal, A., Vajnhandl, S., Jeric, T., Simon E., 2011, *Water in the Textile Industry*, Elsevier, p. 685-706.
- Xu, P., Cath T., Drewes, J., 2011, *Novel and Emerging Technologies for Produced Water Treatment*, US EPA Technical Workshops, 6 p.
- Yalçın, B. 2008, Membran Prosesler Kullanılarak Sulardan Bor Uzaklaştırılması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 73 s.
- Yaralı, E., 2017, <http://www.akademik.adu.edu.tr/myo/cine/webfolders/File/ders%20notlari/gida%20temel%20islemler%20I.pdf>, erişim tarihi: 07.04.2018.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yazıcı, S., 2012, Elektrodializ Bipolar Membran Proseslerin Tıkanma Mekanizması ve Önleme Çalışmalarının Analizi: Sızıntı Suyu Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 166 s.
- Yentür, G., Yaman, M., Bayhan, A., 1998, Gıda Maddelerine Katılan Sentetik Boyaların Miktarının Araştırılması, GIDA, s. 195-199.
- Yiğit, N. Ö., vd., 2011, Metal Oksit Kaplanmış Seramik Membran Katalitik Oksidasyon Hibrit Prosesiyle Organik Madde ve Mikrokirleticilerin Giderimi, TÜBİTAK Proje Final Raporu, 229 s.
- Yılmaz, A., Singil G. N., Kuyzu, G., Tanrıverdi E., 2015, Denizli Ev Tekstil Sektörü Analiz Raporu, Güney Ege Kalkınma Ajansı, 211 s.
- Yılmaz, M., 2007, Pozantı Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezinde Yetiştirilen Ayvaların Reçele İşlenmeye Uygunlukları Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 41 s.
- Yusoff, I. İ., Rohanni R., Mohammad A. W., 2017, Molecular Weight Cut-Off Determination of Pressure Filtration Membranes Via Colorimetric Detection Method, Malaysian Journal of Analytical Sciences 21, no. 2, p. 484-495.
- Zheng, Y., Yu, S., Shuai, S., Zhou, Q., Cheng, Q., Liu, M., Gao, C., 2013, Color removal and COD reduction of biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane, Desalination, 314, p. 89-95.
- Zhou, H., Smith, D. W., 2002, Advanced technologies in water and wastewater treatment, Journal of Environmental Engineering and Science, p. 247-264.
- Zor, M., 2007, Depolamanın Ayva Reçelinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleriyle Antioksidan Aktivitesi Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 64 s.