İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİRA ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ İLERİ ARITIMI

Çevre Müh. Sabri YILMAZ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman
Yrd. Doç.Dr. Yasemin KAYA

Aralık, 2012

İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİRA ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ İLERİ ARITIMI

Çevre Müh. Sabri YILMAZ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman
Yrd. Doç.Dr. Yasemin KAYA

Aralık, 2012

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmama başladığım günden buyana membran teknolojileri konusunda beni yönlendiren ve tez çalışmamın her aşamasında her türlü ilgi, destek ve yardımını aldığım çok değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Yasemin KAYA'ya en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. İlda VERGİLİ ve Z. Beril ÖZÇELEP' e teşekkür ederim.

Çalışmam için gerekli olan atıksuyun temininde yoğun iş temposunda bana zaman ayıran, her türlü desteği veren Anadolu Efes Biracılık ve Malt San. A.Ş. ye teşekkür ederim. Gösterdikleri ilgi ve destek için İ.Ü Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki değerli hocalarıma, çalışma arkadaşlarım Duygu YILMAZ, Sezin GENÇDAL, Uğur GÖLEBATMAZ ve A. Murat BACAKSIZ' a çok teşekkür ederim.

AFM ölçümlerimi gerçekleştiren GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Doç.Dr. Coşkun AYDINER'e, FT-IR analizilerini gerçekleştiren İleri Analizler Laboratuvarından Yüksek Kimyager Jülide BAŞALAN'a ve ESEM görüntüleme analizlerinde katkıda bulunan Boğaziçi Üniversitesi Araştırma Geliştirme Merkezinden Dr. Bilge GEDİK ULUOCAK'a teşekkür ederim. Toplam koliform deneylerinin yapılmasında yardımlarını aldığım İ.Ü. Veteriner Fakültesi Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkür ederim.

Benim bu aşamalara gelmemde büyük katkısı ve özverisi olan, her konuda hiçbir zaman desteğini esirgemeyen aileme, özellikle de tezimin yazım aşamasında teknik desteğini aldığım kardeşim Ünalcan YILMAZ' a katkılarından dolayı çok teşekkür ederim. Çalışmam boyunca yanımda olarak manevi desteğiyle bana güç veren, her zaman ve her koşulda yanımda hissettiğim sevgili Binnur KARABAK' a çok teşekkür ederim.

Aralık, 2012 **Sabri YILMAZ**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **İ**

İÇİNDEKİLER ..... **İİ**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **Vİ**

TABLO LİSTESİ ..... **İX**

SEMBOL LİSTESİ ..... **Xİ**

KISALTMALAR LİSTESİ ..... **Xİİİ**

ÖZET ..... **XV**

ABSTRACT ..... **XVİ**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL KISIMLAR **4**

2.1 BİRA SEKTÖRÜ **4**

2.1.1 Bira **4**

2.1.2 Bira Yapımında Kullanılan Maddeler **4**

2.1.2.1 Su ***4***

2.1.2.2 Şerbetçi Otu ***4***

2.1.2.3 Arpa ***4***

2.1.2.4 Malt ***5***

2.1.3 Bira Yapım Süreci **5**

2.1.3.1 Öğütme ***5***

2.1.3.2 Mayşelenme ***5***

2.1.3.3 Mayşe Filtrasyon ***5***

2.1.3.4 Şıranın Kaynatılması ***5***

2.1.3.5 Tasfiye ve Soğutma ***6***

2.1.3.6 Fermantasyon ***6***

2.1.3.7 Olgunlaştırma ve Soğuk Stabilizasyon *6*
2.1.3.8 Biranın Süzülmesi *6*
2.1.3.9 Paketleme *7*
2.1.4 Türk Bira Sektörü **7**
2.1.4.1 Cumhuriyetin İlk Yıllarında Biracılık *7*
2.1.4.2 1930–1940 Yılları Arası Biracılık *7*
2.1.4.3 1940–1950 Yılları arası Biracılık *8*
2.1.4.4 1950–1960 Yılları Arası Biracılık *9*
2.1.4.5 1960–1970 Yılları Arası Biracılık *9*
2.1.4.6 1969–2006 Yılları Arası Biracılık *10*
2.2 GERİ KAZANIM VE YENİDEN KULLANIM **12**
2.2.1 Atık Suyun Tekrar Geri Kullanılabileceği Alanlar **14**
2.2.1.1 Endüstriyel Kullanım *14*
2.2.1.2 Evsel Kullanım *15*
2.2.1.3 Tarımsal Kullanım *18*
2.2.1.4 Yeraltı Suyu Beslemesi *22*
2.3 İLERİ ARITIM TEKNOLOJİLERİ **23**
2.3.1 Membran Prosesi **25**
2.3.1.1 Membran Teknolojilerine Giriş *25*
2.3.1.2 Membranların Çalışma Prensibi *27*
2.3.1.3 Membran Performansının Değerlendirilmesi *28*
2.3.1.4 Filtrasyon Teknikleri *30*
2.3.1.5 Membranların Yapılarına Göre Sınıflandırılması *32*
2.3.1.6 Su ve Atıksu Arıtımında Membran Teknolojiler *37*
2.3.1.7 Mikrofiltrayon (MF) *38*
2.3.1.8 Ultrafiltrasyon (UF) *39*
2.3.1.9 Nanofiltrasyon (NF) *40*
2.3.1.10 Ters Ozmos (RO) *43*
2.3.1.11 Membran Proseslerde Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme . *44*
2.3.2 Ozonlama Prosesi **49**
2.3.2.1 Ozonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri *50*
2.3.2.2 Ozon Üretimi *51*
2.3.2.3 Ozon Dozaj Sistemleri *53*

2.3.2.4 Ozonun Kullanım Alanları 54
2.3.2.5 Ozonun Avantaj ve Dezavantajları 58
2.3.2.6 Ozon Oksidasyonun Mekanizması 59
2.3.2.7 Ozon Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler 61
2.4 BİRA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMI KONUSUNDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR 62
3. MALZEME YÖNTEM 64
3.1 BİRA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN KARAKTERİZASYONU 64
3.2 ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 66
3.3 ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR 66
3.4 ANALİTİK YÖNTEMLER 67
3.4.1 pH 67
3.4.2 İletkenlik 67
3.4.3 Toplam Sertlik 68
3.4.4 Alkalinite 68
3.4.5 Klorür 68
3.4.6 Askıda Katı Madde (AKM) 68
3.4.7 Sülfat 68
3.4.8 Nitrat Azotu (NO_3-N) 68
3.4.9 Amonyak Azotu (NH_3-N) 68
3.4.10 Orto Fosfat (Orto-P) 68
3.4.11 Fekal Koliform 69
3.4.12 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) 69
3.4.13 Sodyum Adsorpsion Oranı (SAR), Değişebilir Sodyum Yüzdesi (ESP) ve Sodyum Karbonat Kalıntısı (RSC) 69
3.4.14 Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK_{254}) 69
3.4.15 Renklilik Sayısı (RES) Ölçümü 70
3.4.16 Ağır Metal Analizleri 71
3.4.17 Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi (ESEM) ölçümleri 71
3.4.18 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR) Ölçümleri 71
3.4.19 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM-Atomic Force Microscopy) Ölçümleri 72

3.5 ÇALIŞMADA KULLANILAN NANOFİLTRASYON MEMBRANI VE MEMBRAN CİHAZININ ÖZELLİKLERİ 73
3.6 AKI, AKI KAYIPLARI, GİDERİM VERİMİ VE HACİM AZALMA FAKTÖRÜ (VRF)'NİN HESAPLANMASI 76
3.7 ÇALIŞMADA KULLANILAN OZON DENEY DÜZENEĞİ VE OZONLAMA İLE İLGİLİ HESAPLAMALAR 77
3.7.1 Ozon Deney Düzeneği 77
3.7.2 Ozon Dozunun Hesabı 78
4. BULGULAR 81
4.1 DESAL 5DL MEMBRANININ SAF SU AKISININ BELİRLENMESİ 81
4.2 DESAL 5DL NANOFİLTRASYON MEMBRANI İLE UYGUN FİLTRASYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ 83
4.2.1 Desal 5DL Membranı İçin Uygun pH Değerinin Belirlenmesi 84
4.2.2 Desal 5DL Membranı İçin Uygun Basınç Değerinin Belirlenmesi 86
4.2.3 Desal 5DL Membranı İçin Uygun Sıcaklık Değerinin Belirlenmesi 87
4.2.4 Desal 5DL Membranında Farklı Filtrasyon Koşullarında Giderim Verimi Hesapları 90
4.2.5 Desal 5DL Membranına Ait AFM, SEM ve FT-IR Analizlerinin Değerlendirilmesi 96
4.3 OZONLAMA DENEYLERİ 106
4.3.1 Ozonlama Prosesi İçin Uygun pH nın Belirlenmesi 107
4.3.2 Ozon Prosesi İçin Uygun Sıcaklığın Bulunması 112
4.3.3 Ozon Sarfiyatının Hesaplanması 116
4.4 NANOFİLTRASYON VE OZONLAMA PROSESLERİ SONRASINDA BİRA ATIKSUYUNUN SOĞUTMA SUYU VE SULAMA SUYU OLARAK KULLANILMASI 117
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 121
KAYNAKLAR 129
ÖZGEÇMİŞ 134

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Evlerde su tassarufu sağlama yöntemleri 17
Şekil 2.2 Membranda ayırma mekanizması 27
Şekil 2.3 Basınç sürücülü membran proseslerinde (a) klasik filtrasyon ve (b) çapraz akış filtrasyonu 31
Şekil 2.4 Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri 32
Şekil 2.5 Basınç sürücülü membran proseslerinin filtrasyon spektrumu 37
Şekil 2.6 Ters Ozmos Prensibi 43
Şekil 2.7 Konsantrasyon polarizasyonunun şematik olarak gösterimi 45
Şekil 2.9 Ozon üretim prensibi 52
Şekil 2.10 Organik maddelerin ozon ile reaksiyonları 59
Şekil 2.11 Ozonun Sudaki Birincil Reaksiyonları (M:çözünmüş madde, Moksit: oksitlenen çözünmüş madde, Si: serbest radikal süpürücüleri, Ø: ozonun bozulmasına katalizör olmayan ürünler, R.: ozonun bozulmasına katalizör olan serbest radikal) 60
Şekil 3.2 Laboratuar ölçekli membran sisteminin şematik gösterimi 75
Şekil 3.3 Ozon Sistemi (a) Reaktör (b) Ozon jeneratörü 78
Şekil 4.1 Desal 5DL membranının farklı basınç ve sıcaklık değerlerindeki akı grafiği 82
Şekil 4.2 pH:5, TMP: 12, Sıcaklık: 25 ºC 84
Şekil 4.3 pH: 7, TMP:12 bar, Sıcaklık: 25 ºC 84
Şekil 4.4 pH :8.5, TMP:12 bar, Sıcaklık: 25 ºC 85
Şekil 4.5 pH :11, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25 ºC 85
Şekil 4.6 pH: 8.5, TMP: 16 bar, Sıcaklık: 25ºC 86
Şekil 4.7 pH: 8.5, TMP: 20 bar, Sıcaklık: 25ºC 86
Şekil 4.8 pH: 8.5, TMP 24 bar, Sıcaklık: 25ºC 87
Şekil 4.9 pH 8.5, TMP 12 bar, Sıcaklık: 30ºC 88
Şekil 4.10 pH 8.5, TMP 12 bar, Sıcaklık: 35ºC 88
Şekil 4.11 Desal 5DL membranında pH:5, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri 91
Şekil 4.12 Desal 5DL membranında pH:7, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri 91
Şekil 4.13 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri 92

Şekil 4.14 Desal 5DL membranında pH:11, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri 92
Şekil 4.15 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 16 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri 93
Şekil 4.16 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 20 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri 94
Şekil 4.17 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 24 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri 94
Şekil 4.18 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 30ºC de kirletici madde giderim verimleri 95
Şekil 4.19 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 35ºC de kirletici madde giderim verimleri 95
Şekil 4.20 Temiz ve kirli membranlara ait AFM görüntüler 98
Şekil 4.21 Temiz ve kirli membranlara ait ESEM görüntüleri 100
Şekil 4.22 Temiz ve kirli membranlara ait farklı pH, TMP ve sıcaklık değerlerinde FT-IR spektrumları (a) pH (b) TMP (c) Sıcaklık 103
Şekil 4.23 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:5, Sıcaklık: 25ºC) 107
Şekil 4.24 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:5 Sıcaklık: 25ºC) 108
Şekil 4.25 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:7, Sıcaklık: 25ºC) 108
Şekil 4.26 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:7, Sıcaklık: 25ºC) 108
Şekil 4.27 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 25ºC) 109
Şekil 4.28 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 25ºC) 109
Şekil 4.29 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:11, Sıcaklık: 25ºC) 109
Şekil 4.30 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:11, Sıcaklık: 25ºC) 110
Şekil 4.31 pH 5 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (Sıcaklık: 25ºC) 111
Şekil 4.32 pH 7 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (Sıcaklık: 25ºC) 111
Şekil 4.33 pH 8.5 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (Sıcaklık: 25ºC) 111
Şekil 4.34 pH 11 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (Sıcaklık: 25ºC) 112
Şekil 4.35 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 15ºC) 113
Şekil 4.36 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 15ºC) 113
Şekil 4.37 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 35ºC) 113
Şekil 4.38 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 35ºC) 114
Şekil 4.39 Sıcaklık 15ºC 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (pH:8.5) 114

Şekil 4.40 Sıcaklık 35ºC 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (pH:8.5) 115

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 1927–1938 Yılları Arasında Bira Üretimi 8
Tablo 2.2 Ankara Bira Fabrikasının 1943–1952 Yılları Arası Bira Üretim ve Satışları .. 8
Tablo 2.3 1950–1960 Yılları Arası Bira Üretimi ve Tüketimi 9
Tablo 2.4 1960–1975 Yılları Arası Bira Talebi 10
Tablo 2.5 1975–1998 Yılları Arası Bira Üretimi 11
Tablo 2.6 Arıtılmış suların tekrar kullanım imkanları 13
Tablo 2.7 Önerilen soğutma suyu özellikleri 15
Tablo 2.8 Evde Kullanılan Su Oranları 16
Tablo 2.9 Sulama Sularının Sınıflandırılmasında Esas Alınan Sulama Suyu Kalite Parametreleri 20
Tablo 2.10 Sulama sularında izin verilebilen maksimum ağır metal ve toksik elementlerin konsantrasyonları 21
Tablo 2.11 Endüstriyel Atıksuların Sulama Suyu Olarak Kullanılmaya Uygunluğu 22
Tablo 2.12 Çeşitli Arıtma Kademelerindeki Arıtma Verimleri 23
Tablo 2.13 İkinci Kademe Arıtma Sonrası Arıtılmış Atıksuda Bulunabilecek Maddeler 25
Tablo 2.14 Membran proseslerinin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması 27
Tablo 2.15 Membran modüllerinin karşılaştırılması 33
Tablo 2.16 Organik ve anorganik membranların karşılaştırılması 36
Tablo 2.17 Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri 38
Tablo 2.18 Nanofiltrasyon membranlarının karakterizasyon metodları 42
Tablo 2.19 Temizleme kimyasalları örnekleri ve uygulamaları 49
Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan bira atıksuyunun karakterizasyonu 65
Tablo 3.2 Desal 5DL nanofiltrasyon membranının teknik özellikleri 73
Tablo 4.1 Desal 5DL Nanofiltrasyon membranının saf su akı değerleri 82
Tablo 4.2 Desal 5DL membranı ile yapılan deneyler 83
Tablo 4.3 Desal 5DL membranında farklı filtrasyon koşullarında akı kaybı değerleri .. 89
Tablo 4.4 Desal 5DL membranında farklı filtrasyon koşullarında kompozit süzüntüde kirletici madde miktarları 90
Tablo 4.5 Temiz ve kirli nanofiltrasyon membranların AFM görüntülerinden elde edilen Ra, Rrms ve Rz değerleri 104

Tablo 4.6 Ozon deneylerine ait deneysel plan.....107
Tablo 4.7 Ozonlama prosesinde elde edilen kirletici madde miktarları.....115
Tablo 4.8 Ozon Sarfiyatının Farklı pH Değerlerine Göre Değişimi 116
Tablo 4.9 Ozon Sarfiyatının Farklık Sıcaklık Değerlerine Göre Değişimi.....117
Tablo 4.10 Nanofiltrasyon ve Ozonlama Prosesi ile ileri Arıtılan Bira Atıksuyunun Soğutma Suyu Olarak Kullanılabilirliği 118
Tablo 4.11 Nanofiltrasyon ve Ozonlama Prosesi ile ileri Arıtılan Bira Atıksuyunun Sulama Suyu Olarak Kullanılabilirliği.....119

SEMBOL LİSTESİ

A : Etkili membran alanı
A : λ dalga boyunda su numunesinin ekstinksiyonu (Absorbans)
C_b : Besleme suyu konsantrasyonu
C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyon
C_s : Süzüntü akımı konsantrasyonu
D : Su numunesi kalınlığı (cm)
d : Numunenin kalınlığı (küvet genişliği, mm)
dV/dt : Süzüntü akış hızı
E_λ : Ekstinksiyon (belirli dalga boyunda)
f : Spektral Absorpsiyon değerini m^{-1} biriminde elde etmek için faktör, burada f :1000
J : Akı
L_p : Geçirimlilik katsayısı
M : Çözünmüş madde
Moksit: Oksitlenen çözünmüş madde
P : Membran yüzey alanındaki ölçüm yapılan noktaların sayısı
$P_{çıkış}$: Çıkış basıncı
$P_{giriş}$: Giriş basıncı
$P_{süzüntü}$: Süzüntü basıncı
R : Membranın giderme verimi
R : Ozonun bozulmasına katalizör olan serbest radikal
R_a : Adsorpsiyon direnci
R_a : Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülük değeri (nm)
R_{cp} : Konsantrasyon polarizasyonu direnci
R_g : Jel tabaka direnci
R_g : Gerçek gidere verimi
R_g : Jel tabaka
R_m : Membran basıncı
R_m : Membran direnci
R_m : Membranın hidrolik direnci
R_o : Basınç giderme verimi
R_p : Por tıkanma direnci
R_p : Por tıkanma direncidir
R_{rms} : Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülğün standart sapması (nm)

$\mathbf{R_z}$: Membran yüzeyindeki en yüksek beş ve en düşük beş noktanın ortalaması
Si : Serbest radikal süpürücüleri
$\mathbf{Q_b}$: Besleme suyu debisi
$\mathbf{Q_k}$: Konsantre kısmın debisi
$\mathbf{Q_s}$: Süzüntü kısmın debisi
$\mathbf{V_f}$: Başlangıçtaki besleme hacmi (L)
V_r : Deney sırasındaki besleme hacmi (L)
y : Geri kazanım
$\mathbf{z_{av}}$: Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yüksekliklerin ortalaması (nm)
$\mathbf{z_{cu}}$: Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yükseklik (nm)
$\Delta\mathbf{C}$: Konsantrasyon
$\Delta\mathbf{E}$: Elektriksel potansiyel
$\Delta\mathbf{P}$: Membran basınç farkı
$\Delta\mathbf{T}$: Sıcaklık
μ : Akışkanın dinamik viskositesi
Ø : Ozonun bozulmasına katalizör olmayan ürünler

KISALTMALAR LİSTESİ

AFM : Atomik kuvvet mikroskopu
AKM : Askıda katı madde
ASS : Atomik adsorpsiyon cihazı
BOİ : Biyolojik oksijen ihtiyacı
CA : Selüloz asetat
CTA : Selüloztriasetat
ED : Elektrodiyaliz
ESEM: Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi
ESR : Elektron spin rezonans spektroskopisi
EMS : En muhtemel sayı
ESP : Değişebilir Sodyum Yüzdesi
FEM : Alan emisyon mikroskopu
FT-IR : Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi-azaltılmış toplam yansıma
KOİ : Kimyasal oksijen ihtiyacı
MF : Mikrofiltrasyon
MF : Mikrofiltrasyon
MWCO : Molecular weight cut off-ayırma sınırı
NF : Nanofiltrasyon
NMR : Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
PA : Poliamid
PAN : Poliakrilonitril
PC : Polikarbonat
PES : Polietersülfon
PP : Polipropilen
PS : Polisülfon
PTFE : Politetrafloroetilen
PVA : Polivinil alkol
PVC : Polivinilklorür
PVDF : Poliviniliden florür
RES : Renklilik sayısı
RSC : Sodyum Karbonat Kalıntısı
RO : Ters ozmoz
SAK_{254}: Spektral absorpsiyon katsayısı-254 nm
SAR : Sodyum Adsorpsion Oranı
SEM : Taramalı elektron mikroskopu

TFC : İnce film kompozit
TMP : Transmembran basıncı
UF : Ultrafiltrasyon
VRF : Hacim azalma faktörü

ÖZET

BİRA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ İLERİ ARITIMI

Bu çalışmada, bir bira fabrikasının biyolojik olarak arıtılmış deşarj atıksuyunun nanofiltrasyon ve ozonlama prosesleri ile ileri arıtılarak geri kazanılması amaçlanmıştır. Geri kazanılan suyun soğutma kulelerinde besleme suyu veya tarımsal sulama suyu olarak kullanılabilmesi hedeflenmiştir.

Desal 5DL nanofiltrasyon membranı ile atıksuyun ileri arıtımında uygun filtrasyon koşulları (pH, sıcaklık, transmembran basıncı-TMP) belirlenmiştir. Uygun filtrasyon koşullarının belirlenmesinde öncelikle farklı pH değerlerinde (5, 7, 8.5 ve 11) deneyler yapılmıştır. Belirlenen uygun pH değerinde farklı TMP değerlerinde (12, 16, 20 ve 24 bar) deneyler yürütülmüştür. Uygun pH ve TMP değerinde farklı sıcaklıklarda (25, 30 ve 35ºC) yapılan deneyler sonrasında da proses için uygun sıcaklık değeri belirlenmiştir. Proses performansının değerlendirilmesi için kirletici madde (toplam sertlik, klorür, sülfat, AKM, Orto-P, KOİ, NO_3-N, fekal koliform, RES_{436}, ve SAK_{254}) giderim verimleri ve membranda meydana gelen kirlenme (toplam akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı) dikkate alınmıştır. Giderim verimleri dikkate alındığında bira atıksuyunun ileri arıtımında Desal 5DL membranı için en iyi giderim verimleri TMP: 24 bar ve Sıcaklık: 25ºC de elde edilmiştir. pH 8.5 ve 11 de ise yakın değerlerde giderimler sağlanmıştır. Akı kayıpları (kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı) ile birlikte kirletici maddelerin giderim verimleri de dikkate alındığında pH:8.5, TMP: 12 bar ve Sıcaklık: 25ºC uygun deney koşulları olarak belirlenmiştir. Membranlarda meydana gelen kirlenme mekanizmalarının yorumlanmasında ESEM, AFM ve FT-IR ölçümlerinden yararlanılmıştır.

Ozonlama prosesinde ilk olarak farklı pH değerlerinde (5, 7, 8.5 ve 11) deneyler yapılmıştır. Belirlenen uygun pH değerinde farklı sıcaklık değerlerinde (25, 30 ve 35ºC) yapılan deneyler sonrasında da proses için uygun sıcaklık değeri belirlenmiştir. Bu faktörlerin ozonlama prosesinde etkisinin değerlendirilmesi için kirletici madde (toplam sertlik, klorür, sülfat, AKM, Orto-P, KOİ, NH_3-N, NO_3-N, fekal koliform, RES_{436}, ve SAK_{254}) giderim verimleri ve ozon sarfiyatları dikkate alınmıştır.

Sonuç olarak, biyolojik olarak arıtılmış bira endüstrisi atıksuyunun nanofiltrasyon prosesi ile ileri arıtılarak soğutma suyu ve IV. sınıf sulama suyu olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur. Ozonlama prosesi ile elde edilen su, Orto-P, kalsiyum ve magnezyum parametreleri açısından soğutma suyu olarak kullanımı uygun bulunmamıştır. Bu su AKM parametresi hariç IV. sınıf sulama suyu sınıfına girmektedir.

ABSTRACT

ADVANCED TREATMENT OF WASTEWATER OF BEER INDUSTRY

In this study, reuse of biologically treated dairy industry wastewater by using nanofiltration and ozonation advanced treatment scheme was aimed. Recyled water planned to use in cooling towers as feed water or agricultural irrigation.

The suitable filtration conditions were determined (pH, temperature, transmembran pressure-TMP) in the advanced treatment of wastewater with Desal 5DL membrane. In determining the suitable filtration condition, different pH values (5, 7, 8.5, and 11) have been conducted. Experiments were carried out at appropiately pH values and different TMPs (12, 16, 20 and 24 bar). After experiments which were made at suitable pH and TMP values at different temperatures (25, 30, and 35C^{o}), suitable process temperature is determined. For the assessment of the process performance, contaminants removal efficiency (total hardness, chloride, sulphate, suspended solid, ortho-P, COD, NO_3-N, fecal coliform, RES_{436}, and SAK_{254}) and membrane fouling (total flux decline and flux decline flux decline caused by fouling) were taken into account. Considering the removal efficiency on the advanced treatment of beer wastewater, best removal values obtained at 25 C^{o} temperature and 24 bar TMP for using of Desal 5DL membrane. Removal efficency were almost the same on the pH 8,5 and 11 values. By the flux decline are taken into consideration together with the removal efficiencies of pollutans, appropriate experimental conditions determined as pH:8,5, TMP: 12 bar and Temperature: 25 C^{o}. Evaluation of fouling mechanisms of occurred membranes, ESEM, AFM and FT-IR measurements were used.

In the ozonation, the experiments have been conducted at different pH values (5, 7, 8.5, and 11 for 25 C^{o}). After determination of suitable pH value, experiments have been conducted to determine suitable temperetaure value in the different temperatures (25, 30 and 35 C^{o}). For assessing the impact of these factors to ozonation process, contaminants efficiency (total hardness, chloride, sulphate, suspended solid, ortho-P, COD, NO_3-N, fecal coliform, RES_{436}, and SAK_{254}) removal efficiency and ozone consumption take into account.

As a result, advanced treatment of biologically treated dairy industry wastewater has been found to be used as cooling water by nanofiltration process. Also, the water obtanied from nanofiltration process can be used as IV. grade agricultural irrigation. Water generated with ozonation is not suitable for cooling water (for ortho-p, calcium ion and magnesium ion) and agricultural irrigation (total suspended solid parameter for IV. Grade).

1. GİRİŞ

Artan nüfus, yerleşim alanlarının hızla genişlemesi ve endüstrileşmenin artması suların kirlenmesine yol açmaktadır. Bu nedenle de iyi su ihtiyacı da hızla artmaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olması ve gelecek nesillerin de bu kaynaklardan faydalanmalarının gerekliliği, "Sürdürülebilir Kalkınma Prensipleri" dâhilinde çevreye verilebilecek zararların minimize edilmesi zorunluluğunu ortaya koymuştur. Ülkemizin Avrupa Birliği'ne giriş sürecinde çevre başlığının açılması ile çevre mevzuatındaki değişiklikler hız kazanmıştır. Deşarj yönetmeliklerinin sıkılaştırılmasını 2009 yılında yürürlüğe giren e-izin uygulaması takip etmiştir. Bundan sonraki adım Avrupa Birliği üyesi ülkelerinin çevreye etkisi olan tesislerin izin alma süreçlerinde geçerli olan IPPC Direktifine uyum sağlamak olacaktır. Bu direktif çerçevesinde endüstriler mevcut en iyi teknikleri (BAT) kullanarak çevreye en az etkisi olan, en az atığı oluşturan ve doğal kaynak kullanımı en az olan prosesleri kullanmak durumundadırlar. Suların ileri arıtımı ve geri kazanımı bu noktada özellikle önem kazanmaktadır.

Endüstriyel bir uygulamada kullanılmış sular, alıcı ortama ya da bir atıksu kanal sistemine deşarj edilmeden önce belli seviyelerde arıtıma tabi tutulmalıdır. Bu nedenle su, endüstriyel proseslerde önemli bir maliyet kaynağı olmaktadır. Atıksuların geri kazanılarak tekrar kullanılması potansiyeli, birçok endüstriyel kuruluşu su kullanımında maliyetin azaltılması konusunda teşvik etmektedir. Atıksuların geri kazanımı ile deşarj edilen arıtılmış atıksu miktarında da azalma sağlanabilmektedir. Ayrıca endüstriyel ölçekte temiz su yerine arıtılmış atıksuların tekrar kullanımı, tesisin su maliyeti ve atıksu bertaraf etme maliyetlerinin de azalmasına yardımcı olmaktadır. Bunun yanı sıra sanayici ve iş adamları, faaliyetlerinin çevreye zararlı etkilerini azaltıcı teknikleri ve teknolojileri geliştirme sorumluluğu ile karşı karşıyadır.

Günümüzde, giderek ağırlaşan atık sorunlarına çözüm bulma konusunda benimsenmesi gereken yaklaşım; öncelikle az atık üretme (atıklardan kaçınma), kaçınılmaz olarak ortaya çıkan atıkları geri kazanma ve yeniden kullanmak ve geri kazanılamayan atıkları çevreye en az zarar verecek biçimde bertaraf etme aşamalarını da içermelidir. Endüstriyel atıksular endüstride soğutma suyu, hatta proses suyu olarak yeniden kullanılabilmektedir. Günümüzde endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılan klasik arıtma teknolojileri bu ihtiyaçları karşılamada yetersiz kalmaktadır. Yeniden kullanılabilecek atıksu yüzdesi, ileri arıtma teknolojileri kullanılarak % 80–85 gibi yüksek değerlere çıkartılabilmektedir.

Bira; dünyada çay, gazlı içecekler, süt ve kahveden sonra en çok tüketilen içecektir. Yılda 1.34 milyar hektolitreyi aşan üretimi ile bira endüstrisi, yiyecek endüstrisi içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Üretim esnasında farklı kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlar ve katı-sıvı ayırma prosesleri kullanılmaktadır. Su tüketimi, atıksu arıtımı ve katı-sıvı ayrımı bira endüstrisinde önemli ekonomik harcamaların yapıldığı ve gelişmeye açık konulardır. Bira fabrikalarının spesifik su tüketimi üretilen 1 litre bira için 4–11 litredir. Başka bir deyişle, bira üretimi prosesleri esnasında oldukça büyük miktarlarda su harcanmaktadır. Tüketilen atıksuyun 2/3 ünü üretim, 1/3 ünü temizleme işlemleri oluşturmaktadır.

Bira endüstrisinde su ve atıksu yönetimi oldukça önemli ve kritik bir konudur. Endüstri, sıkı deşarj standartları, yüksek maliyetli su eldesi ve atıksu arıtımı nedeniyle çok iyi atık yönetimi yapmak zorundadır. Özellikle mayalama, yıkama ve soğutma prosesleri için yüksek miktarda işlem görmüş su kullanmaktadır. Oluşan atıksu ya arıtılarak deşarj edilecek ya da geri kazanılacaktır. Bu iki alternatif de maliyetli ve karmaşık prosesler gerektirmektedir. Tüm bunların yanı sıra gerek ülkemizde gerekse dünyada bira endüstrisi atıksuyunun geri kazanımı ile ilgili halkın bazı şüpheleri vardır. Ancak ülkemizde ve dünyada su kaynakları ile yaşanan ve ileride yaşanması muhtemel su sıkıntıları göz önüne alındığında endüstrinin su problemleri ile yüz yüze olduğu bir gerçektir. Bu durumda endüstrinin iki seçeneği vardır: (1) Su kullanımını azaltmak (2) daha etkili, işletmesi kolay ve az maliyetli geri kazanım metotları kullanmak. Organik madde içeriği yüksek (2000–6000 mgKOİ/L) bira endüstrisi atıksuları, konvansiyonel olarak fiziksel/kimyasal ön arıtımın ardından biyolojik arıtım (aerobik/anaerobik) ile

arıtılmaktadır. Suyun geri kazanımı içinse ileri arıtım metotları (membran filtrasyonu, aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, elektrokimyasal arıtma) kullanılmaktadır. Dezenfeksiyonun gerekli olması durumunda ozonlama ve UV-dezenfeksiyonu devreye girmektedir.

Bu çalışmada, bira fabrikasının biyolojik olarak arıtılmış atıksuyundan ileri arıtma metotları (nanofiltrasyon ve ozonlama) kullanılarak suyun soğutma kulelerinde besleme suyu veya tarımsal sulama suyu olarak kullanılabilmesi hedeflenmektedir. Membranlarda meydana gelen akı kayıplarının nedenleri araştırılarak filtrasyon koşullarının (pH, sıcaklık ve basınç), süzüntü kalitesi ve membran kirlenmesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi (ESEM), Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ve Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR) ölçümleri ile membranların por ve yüzeyinde meydana gelen kirlenmeler araştırılmıştır. Ozonlama prosesinde sabit ozon dozunda farklı pH ve sıcaklık değerlerinde deneyler yapılmıştır. En yüksek giderim verimlerinin sağlandığı uygun deney şartları belirlenmiştir.

Sonuç olarak, biyolojik olarak arıtılmış bira endüstrisi atıksuyunun nanofiltrasyon prosesi ile ileri arıtılması ile soğutma amaçlı kullanılabilecek kalitede su elde edilmiştir. Nanofiltrasyon prosesi ile elde edilen suyun IV. sınıf sulama suyu olarak kullanılabileceği sonucu elde edilmiştir. Ozonlama prosesi ile elde edilen su Orto-P, kalsiyum ve magnezyum parametreleri açısından soğutma suyu olarak kullanımı uygun bulunmamıştır. AKM parametresi hariç IV. sınıf sulama suyu sınıfına girmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 BİRA SEKTÖRÜ

2.1.1 Bira

Bira, malt (çimlendirilmiş arpa) ununun sudaki maserasyonuyla elde edilen sıranın hublon (serbetçiotu) ile aromatize edildikten sonra fermantasyona tabi tutulmasıyla yapılan, %3 – 6 alkol ihtiva eden ve B vitamini çeşitlerini içeren, besleyici, serinletici, hafif alkollü bir içkidir.

2.1.2 Bira Yapımında Kullanılan Maddeler

2.1.2.1 Su

Bira imalatının en önemli hammaddesi sudur. Suyun sertlik derecesi biranın kalitesi için oldukça önem taşımaktadır. Bira imalatında kullanılan yumuşak su biraya hafif bir lezzet verirken, sert su kullanımında biranın tadı daha keskin olmaktadır. Çimlendirilmiş arpanın ıslatılmasında, mayşenin hazırlanmasında, soğutucularda, kondansatörlerde ve temizlik işlerinde kullanılan toplam su miktarı elde edilen biranın 10 katı kadardır.

2.1.2.2 Şerbetçi Otu

Sarmaşık cinsi bir bitki olan Şerbetçi Otu yalnızca bira endüstrisi için yetiştirilmektedir. Şerbetçi otunun kimyasal bileşimi: Su: %12,5 Kül: 7,5 Selüloz: %13,3 Tanin: %3

2.1.2.3 Arpa

İyi bira iyi malttan, iyi malt iyi arpadan yapılır. Birada arpa maltının kullanılmasında bazı teknik sebepler vardır:

- ✓ Arpanın muhafazası kolaydır
- ✓ Sert tabakalar altında bulunan filiz zor küflenmektedir

- ✓ Arpanın çekirdek kısmı yumuşaktır; malt yapımında yüksek randıman elde edilir
- ✓ Kimyasal bileşiminden dolayı daha iyi bir şekerlenme söz konusudur

Arpa çuvaldan çıkarılır çıkarılmaz hemen maltlanmaya alınmaz. Bir dizi seri işlem ile içerisindeki yabancı maddeler ayıklanır. Kalan taze temizlenmiş arpa ayırma silindirinde istenilen büyüklük ve genişliğe göre ayrılır. Daha sonra arpa yüksek silolarda havalandırmayla çimlenmeye elverişli zamanı bekler.
Arpanın kimyasal bileşimi: Protein %11, nişasta %63,2, yağ %2,94, selüloz %5,83, diğer azotsuz maddeler %14, kül %2,93

2.1.2.4 Malt

Malt yapımında, yüksek kaliteli arpa üç aşamada malt haline getirilir.
Islatma: Arpa oranının içindeki su oranı yaklaşık %45 seviyesine çıkarılır. Bu işlem arpa içindeki enzimleri aktif hale getirir.
Çimlendirme: Islatılan arpa, çimlendirme kutularına konulup rutubet ve ısısı kontrol altına alınır. Çimlenme esnasında hücre duvarları enzimler tarafından ayrışmaya uğrar.
Kurutma: Yeterli sayıda hücre duvarı ayrışınca kurutma işlemi yapılarak çimlendirmeye son verilir (Bira Profesörü Erişim 25.01.2012 www.carsberg.com).

2.1.3 Bira Yapım Süreci

2.1.3.1 Öğütme

Bira yapımında ilk işlem biranın hammaddesi olan maltın öğütülmesidir. Ezilmiş mayaya "mayşe" adı verilir.

2.1.3.2 Mayşelenme

Öğütülmüş maltın suyla karıştırılmasıyla elde edilen bulamaca mayşe denir.

2.1.3.3 Mayşe Filtrasyon

Mayşeleme operasyonunun ardından ortamda kalmış arpa kabuğu gibi maddeler mayşe filtrasyonu vasıtası ile arındırılır. Tankın yüzeyinde kalan maddeler arıtıldıktan sonra elde edilen şıra kaynatılacağı kazanlara aktarılır.

2.1.3.4 Şıranın Kaynatılması

Elde edilen şıra su sebepler nedeniyle kaynatılır

- ✓ Proteinlerin çöktürülmesi
- ✓ İstenmeyen tatların buharlaştırılması

- ✓ İstenen rengi elde etmek
- ✓ Şırayı desterilize etmek
- ✓ Şerbetçi otunu ilave etmek (Biranın acımtırak tadını verir.)
- ✓ Şeker konsantrasyonunu ayarlamak

2.1.3.5 Tasfiye ve Soğutma

Kaynatılan şıra buradan santrifüje aktarılır. Bu ortamda şıra döndürülür ve kaynatma esnasında ortaya çıkan ve istenmeyen maddelerin dibe çökmesi sağlanır. Dibe çöktürülen bu maddeler atılır. Artık soğuma için hazır hale gelen şıra 12°C'ye kadar soğutulur.

2.1.3.6 Fermantasyon

Fermantasyon büyük moleküllü maddelerin, özellikle karbonhidratların küçük moleküllü maddeler haline parçalanması demektir.

Şıra istenen derecede soğuduğu zaman maya ile karıştırılarak flotasyon havuzuna gönderilir. İki çeşit fermantasyon vardır:

- ✓ Üst fermantasyon
- ✓ Alt fermantasyon

Fermantasyonda üç safha vardır:

- ✓ Flotasyon
- ✓ Esas fermantasyon
- ✓ Dinlendirme ya da ikinci fermantasyon

2.1.3.7 Olgunlaştırma ve Soğuk Stabilizasyon

Olgunlaştırma aşamasında yapılacak ilk işlem fermantasyondan çıkmış taze biranın aktivasyonunu durdurmayacak şekilde ısısını düşürmektir. Bu aşamada biranın istenmeyen bileşikler ki bunlar biranın lezzetini bozarlar maya tarafından uzaklaştırılacaklardır. Bu olgunlaşma dönemi bira tipine bağlı olarak 1 ile 6 hafta arasında sürebilir. Olgunlaştırma aşamasından sonra bira bulanık bir görüntü ortaya çıkmasını engelleyen stabilizasyon aşamasına geçilir. Bu aşamada bira, bira tanklarında 0°C' nin altında saklanır ancak alkol içerdiği için donmaz. Bu birkaç günlük işlemden sonra bira uzmanları tarafından onay verilen bira diğer aşamalara geçmeye hazır olur.

2.1.3.8 Biranın Süzülmesi

Bira'nın berrak hale getirilebilmesi için bu soğutma ve stabilizasyon aşamasından sonra süzme aşaması denen biranın filtrasyona tabi tutulduğu aşamaya geçilir. Filtrasyon

aşamasında “kieselguhr” kullanılır. Bu madde kullanılmadan önce ısı ile işlenir ve öğütülerek istenilen boyuta getirilir. Biraya bulanıklık veren maya ve diğer maddeler kieselguhr tarafından emilir.

2.1.3.9 Paketleme

Bira, üretim merkezlerinde çeşitli şekillerde paketlenir. Çeşitli paketlemeler için farklı doldurma hatları kullanılır. Bugün, fıçı dolumu hariç, diğer kapların doldurulması çok yüksek hızla yapılmaktadır. Günümüzde bira paketlemesinde farklı yöntemler uygulanıyor olsa da temelde 4 ayrı yöntem vardır. Bunlar:

- ✓ Tekrar kullanılabilen şişeler
- ✓ Tekrar kullanılmayan şişeler
- ✓ Kutular
- ✓ Bira fıçılarıdır

2.1.4 Türk Bira Sektörü

2.1.4.1 Cumhuriyetin İlk Yıllarında Biracılık

Cumhuriyet Döneminin ilk yıllarında bugün dahi geçerliliğini koruyan bir takım yasal düzenlemeler yapılmıştır. İlk Meclisin 14 Eylül 1920’de çıkardığı içki yasağına ilişkin kanun oldukça sert hükümler içermekteydi. Kanuna göre her türlü içki üretim, satış ve kullanımını yasaklamıştır. Daha sonradan bu kanuna bira ve şarabın dahil olmadığı anlaşılmıştır. Bu yasa 1924 yılında çıkarılan ki yasayla kademeli olarak yumuşatılmıştır. 1926 yılında çıkarılan yasayla içki üretim, satış ve ithalatında devlet tekeli getirilmiştir, hükümete bu yetkisini tamamen ya da kısmen Türk Anonim şirketlerine devredebilme imkanı da tanınmıştır. Bomonti-Nektar Bira Fabrikası da devletin Türk Anonim ortaklığı haline gelmesi halinde 10 yıl süreyle daha bira üretimine devam edebilme şartı sebebiyle 1928 senesinde Türk Bira Fabrikaları (Bomonti-Nektar) T.A.S adı altında bir Türk firması haline gelmiştir.

2.1.4.2 1930–1940 Yılları Arası Biracılık

1926 senesinde çıkarılan içki tekeli yasası yeni bir dönemin başlangıcı olmuştur. 1930’lu yıllarda Bomonti-Nektar Bira Fabrikası ve 1934 yılında üretime geçen Ankara Bira Fabrikası faaliyettedir. Kurulduğu dönemde Atatürk’ün mülkiyetinde olan Ankara Bira Fabrikası 1937 senesinde Hazineye, 1938 senesinde Devlet Ziraat İsletmeleri kurumuna ve 1939 senesinde de nihayet Tekel idaresine devredilmiştir. Bir takım düzenlemelerle 1938 yılına kadar faaliyetine devam eden Bomonti-Nektar Bira

Fabrikası 1940 yılında devlet tarafından satın alınmıştır. Dolayısıyla birada Tekel'in başlangıç yılı 1940'dır.

Tablo 2.1 1927–1938 Yılları Arasında Bira Üretimi (Yazıcıoğlu, 1965)

Yıllar	Miktar
1927	162.525
1928	140.140
1929	144.226
1930	121.415
1931	106.420
1932	89.126
1933	85.194
1934	73.426
1935	72.175
1936	77.525
1937	77.134
1938	106.101

2.1.4.3 1940–1950 Yılları arası Biracılık

Tekel 1939 yılından itibaren Ankara Bira Fabrikası'ndan satışlara başlamıştır. Devlette bu dönemde ağır alkollü içkilere karsı birayı kuvvetlendirmek için bira fiyatlarını yaklaşık olarak yarı yarıya düşürmüştür. Ancak bu senelerde piyasada bira bulmak konusunda sıkıntılar çekilmekteydi. 1940 senesinde Bomonti Bira Fabrikası'nın İzmir'de ki tesisi de Tekel tarafından satın alınmıştır. Bu tarihlerde Tekel Ankara ve İzmir'de İstanbul'dan getirilen biraların şişelemesini de yapmaktaydı.

Tablo 2.2 Ankara Bira Fabrikasının 1943–1952 Yılları Arası Bira Üretim ve Satışları (Alkan ve Tufan 1946)

YILLAR	ÜRETİM (L)	SATIŞLAR
1943	5.845.300	4.226.467
1944	6.875.400	5.173.364
1945	4.955.231	3.946.743
1946	8.171.700	6.103.996
1947	8.212.400	6.125.465
1948	8.215.600	6.077.689
1949	7.632.900	6.834.783
1950	6.844.800	5.237.367
1951	8.270.800	5.238.367
1952	7.875.300	6.117.182

2.1.4.4 1950–1960 Yılları Arası Biracılık

1950'li yıllarda bira sektöründe yaşanan en önemli gelime, bira üretiminin 1955 senesinde tekel olmaktan çıkarılmasıdır. Aynı senelerde birahanelerde yabancı uyruklu kimselerin çalıştırılması yasaklanmış, daha sonra vatandaşlığa geçmek için başvuranların, başvuru sonuçlanana kadar çalışmasına izin verilmiştir.

Tablo 2.3 1950–1960 Yılları Arası Bira Üretimi ve Tüketimi **(**TOBB,1958)

YILLAR	TÜKETİM (L)	ÜRETİM (L)
1950	17.559.787	19.524.000
1951	19.107.827	21.060.000
1952	18.597.558	22.584.000
1953	21.019.695	21.588.000
1954	29.100.000	21.588.000
1955	30.242.200	29.739.000
1956	27.240.000	28.138.000
1957	32.064.000	31.425.000
1958	33.696.000	33.690.000
1959	34.572.000	30.423.000
1960	30.474.000	30.309.000

1950'li yılların sonunda ülkemizde iki adet bira fabrikası mevcuttu, bunlardan bir tanesi İstanbul'da kurulmuş olan Bomonti Bira Fabrikası diğeri de Ankara Bira Fabrikasıdır. İstanbul'daki fabrika, Trakya ve Karadeniz sahillerinin, Ankara'da ki fabrika da yurdun geri kalan kısmının ihtiyacını karşılıyordu.

2.1.4.5 1960–1970 Yılları Arası Biracılık

Bu yıllardaki en önemli gelişme İçişleri Bakanlığı tarafından 30 Temmuz 1969 gün ve 2211110 sayılı yayınlanan genelge ile biranın diğer meşrubatlar gibi büfe, dükkan ve benzeri yerlerde satısının serbest bırakılmasıdır. Bira üretiminde özel sektörün yer alması, 1966 yılında Erciyas Biracılık ve Malt Sanayi A.Ş. 'nin kurulmasıyla başlamıştır. Erciyas Biracılık'ı 1967 yılında kurulan Ege Biracılık ve Türk Tuborg izlemiştir. Ege Biracılık, Erciyas Biracılık'ın kurucuları ve bir grup İzmirli işadamı tarafından kurulmuştur. Ege ve Erciyas Biracılık, 1969 yılında Efes Pilsen markasıyla birayı pazara sunmuşlardır. Efes Pilsen Grubu, 1969 yılında Adana'da Güney Biracılık ve Malt Sanayi A.Ş 'yi, 1974 yılında Afyon'da Afyon Malt Fabrikası'nı açmıştır. Yine 1967'de kurulan ve sermayesinin % 40 Danimarka Tuborg'a %60'ı Yaşar Holding'e ait olan Türk Tuborg, kurulduğunda yılda 20 milyon litre olan bira üretim kapasitesini kısa

sürede 40 milyon litreye çıkarmıştır. Türk Tuborg ile temeli aynı gün atılan Prinz Brau fabrikası tamamlanamamıştır.

Tablo 2.4 1960–1975 Yılları Arası Bira Talebi (DPT,1976)

YILLAR	TEKEL(000L)	ÖZEL SEKTÖR(000L)
1960	28.179	
1961	29.316	
1962	31.829	
1963	24.307	
1964	27.178	
1965	31.173	
1966	35.200	
1967	32.360	
1968	38.156	
1969	39.132	9.178
1970	44.497	33.146
1971	45.860	50.106
1972	49.389	61.472
1973	53.823	72.210
1974	37.317	76.562
1975	44.815	99.668

2.1.4.6 1969–2006 Yılları Arası Biracılık

1969 yılına kadar Tekel'in hakim oldugu piyasaya bu yıldan sonra iki firma grubu girmiştir: Efes Pilsen ve Tuborg. Bunlardan Tuborg %23'lük bir pazar payı düzeyinde bir yer edinmiştir. Efes Pilsen ise %30 olan pazar payını zamanla %77'ye kadar çıkarmıştır. Tekel zamanla piyasadan silinmiştir. Pazar'da fiyat rekabetinden çok ürün çeşitlendirme öne çıkmaktadır. Efes Pilsen'in öncü firma olduğu rahatlıkla söylenebilir; piyasada özellikle miktar yönünden lider firma konumundadır. Tuborg miktar yönünden takipçi firma özelliği göstermektedir ve mevcut oranın korunmasını hedeflemektedir. Tekel 1972 yılında Yozgat Bira Fabrikası'nı kurmuştur. 1969 senesinden sonra Efes Pilsen ve Tuborg'tan başka özel teşebbüslerde olmuş ancak başarılı sonuçlar alınamamıştır. Bunlardan bir tanesi de Toros Biracılık'ın Marmara Birası'nı çıkarmasıdır ancak bir süre sonra Efes Pilsen tarafından satın alınmasında sonra bira "Marmara 34" adıyla 1988'de tekrar piyasa çıkarılmıştır. 1976 yılına kadar şerbetçiotu ihtiyacının üçte biri ithal edilmekteyken, Bilecik'te kurulan fabrika bu ihtiyacı ortadan kaldırmıştır.

1990'lı yıllarda Efes Pilse ihracat yanında yatırımcı olarak da dışarıya açılmıştır. Grup başta Kazakistan, Rusya ve Romanya olmak üzere çeşitli ülkelerde fabrikalar açmıştır. Bu yıllar ayrıca ürün çeşitlendirmenin arttığı yıllardır. Türkiye'de biracıkta son yenilik ise fıçı biranın evlere taşınmasıdır. 1990'lı yılların bir önemli özelliği de ithal biraların piyasaya girmesidir. 2000–2001 yılı Türkiye'de biracılıkta önemli gelişmelerin yılı olmuştur. Dünya'nın 4. büyük bira şirketi olan Miller'ın dağıtımı Türkiye'de Efes Pilsen tarafından yapılan birası olan Miller Türkiye'de Efes Pilsen tarafından üretilmeye başlanmıştır. Aynı yıl Danimarka Tuborg'u satın alan Carlsberg %50,01 pay ile Tuborg'un en büyük hissedarı olmuştur. Türkiye'de 28 Haziran 2001 tarihinden itibaren piyasaya Carlsberg bira sürülmeye başlanmıştır

Tablo 2.5 1975–1998 Yılları Arası Bira Üretimi (DPT, 1976)

YILLAR	TEKEL(000L)	Ö.SEKTÖR (000L)	TOPLAM
1976	48.327	113.150	161.477
1977	59.511	84.081	143.592
1978	53.365	185.009	238.374
1979	38.981	170.445	209.426
1980	36.157	217.126	253.283
1981	35.866	257.293	293.159
1982	43.962	259.582	303.544
1983	45.507	277.076	322.583
1984	30.559	231.590	262.149
1985	20.308	176.158	196.466
1986	32.039	156.968	189.007
1987	34.748	209.314	244.062
1988	29.617	237.483	267.100
1989	30.686	285.473	316.159
1990	25.992	344.220	370.232
1991	25.104	393.687	418.791
1992	19.378	464.971	484.349
1993	21.888	530.519	522.407
1994	20.453	581.457	601.910
1995	8.395	664.571	972.966
1996	8.219	681.678	689.897
1997	5.880	717.636	723.516
1998		685.678	685.678
1999		669.486	669.486
2000		690.365	690.365
2001		696.725	696.725
2002		736.016	736.016
2003		782.000	782.000
2004		806.000	806.000

2.2 GERİ KAZANIM VE YENİDEN KULLANIM

Nüfusun yoğun olduğu yerlerde, kaliteli suyun kısıtlı olduğu ve kurak bölgelerde atıksu önemli bir su kaynağı olabilmektedir. Endüstriyel atıksu, kullanılabilir atık su kaynakları içinde yer almaktadır. Atık suyun yeniden kullanımı teorik olarak, uygun koşullar sağlanması koşuluyla her zaman mümkündür. Bu da, şüphesiz ekonomik imkanlara bağlıdır. Arıtılmış atık suyun kalitesi ile suyun geri kullanım amacına göre istenen su özellikleri birbiriyle uyumlu olmalıdır. Arıtılmış atık suyun geri kullanımı için seçilecek teknoloji; arıtılmış atık suyun özellikleri, geri kullanım amaçları için kalite kriterleri, güvenilirlik, işletme kolaylığı ve ekonomik imkan konuları göz önüne alınarak belirlenmelidir. Arıtılmış atık sular, tarımsal sulama, sanayide soğutma suyu veya proses suyu vb. olarak yeniden kullanılabilmektedir. Endüstriyel atıksular genellikle farklı bölümlerden gelen proses suları olup kirlilik yükleri oldukça farklıdır. Bu bakımdan atıksuları ayırıp, tasfiye ederek ileri arıtma teknolojisi gerekmeksizin bir miktar atıksuyun geri kazanılıp yeniden kullanılması mümkün olur. Bunu sağlamak için daha az kirlilik yüküne sahip atıksular, basit arıtma sistemlerinde arıtılıp yüksek kalitede su gerektirmeyen proses kısımlarında yeniden kullanılabilmektedir. Bu durumda geri kazanım oranı düşük olmaktadır. Geri kazanılan atıksular, temiz sular ile birleştirilerek prosese verildiklerinden mineral madde veya tuzluluk birikmesi de bir sorun oluşturmayabiilmektedir. Atıksulardan daha yüksek oranlarda yararlanmak için ise, yeniden kullanım çevrimlerinin oluşturacağı çözünmüş katı madde konsantrasyonu limitlerinin izlenmesi gerekmektedir. Tekrar kullanılacak olan atıksu için gerekli olan kalite, tekrar kullanım amacına bağlıdır. Şehir suyu, tarımsal sulama suyu, banyo suyu ve gıda endüstrisinde kullanılacak su için oldukça yüksek su kalitesi gereklidir. Bu sebeple özellikle hijyenik ve estetik konulara dikkat edilmelidir. Atıksuların geri kazanımdan sonra yeniden kullanım alanları Tablo 2.6 da verilmiştir (Kaya, 2012). Atıksuların tekrar kullanımı öncelikle aşağıdaki alanlarda söz konusudur:

- ✓ *Saha:* çeşitli su arıtma yöntemlerine, sistem koşullarına ve ilgili ulusal standartlara uygunluğu
- ✓ *Sistem tasarım standartları:* ulusal standartlar, lisanslara uygunluk
- ✓ *Sistem kurulumunun denetimi:* yetkili kurulum mühendislerine ruhsat verilmesi
- ✓ *İşletim ve bakım standartları: kullanılacak* teknolojilere bağlıdır

- ✓ *Sistem denetimi:* sistemin işleyişini elverişli hale getirecek şekilde risklerin azaltılması için gerekli denetim süreleri ve koşulları

Atıksuların tekrar kullanımının çevresel faydalarını ise şöyle sıralayabiliriz:

- ✓ *Tatlı suların hassas ekosistemlerden uzaklaştırma oranının azaltılması*

  -Ek su kaynaklarının temin edilmesi

  -Bitkilerin, yaban hayatın ve balıkların yaşamı ve üremesi suların devri daimine bağlıdır. Yeterli devri daimin gerçekleşmemesi, tarımsal, kentsel ve endüstriyel hedeflerden sapılmasına ve dolayısıyla da su kalitesinin ve ekosistemin sağlığının bozulmasına yol açar.
- ✓ *Hassas su kaynaklarına deşarjların azaltılması*
- ✓ *Sulak alanların ve doğal ırmak (akarsu) yetişme ortamlarının yaratılması veya çoğaltılması*

  Suların sapması veya akışı gibi nedenlerle kuruyan akarsular geri dönüştürülen sular sayesinde yeniden canlandırılabilir ve böylece su canlıları ve vahşi tabiat yaşam ortamları geliştirilebilir.
- ✓ *Geri dönüştürülen sular sulama amaçlı olarak tekrar kullanılabilir*

  Geri dönüştürülen sular, azot gibi besinler açısından kullanılabilir sulardan daha yüksek besin değerlerine sahip olabilirler, ek besin kaynakları ile sentetik gübreye daha az ihtiyaç duyulmasını sağlayabilirler.
- ✓ Kirliliğin azaltılması ve önlenmesi (TÜBİTAK MAM, 2008)

Tablo 2.6 Arıtılmış suların tekrar kullanım imkânları

Atıksu tekrar kullanım kategorileri	**Tipik uygulamalar**
Tarımsal sulama	Ekin sulama
Peysaj sulama	Parklar, okul bahçeleri, karayolu orta şeritleri, golf sahaları, mezarlıklar, yerleşim bölgeleri
Endüstriyel geri dönüşüm ve tekrar kullanım	Elektrik santralleri ve petrol rafineleri, kazan besleme, kağıt fabrikaları ve boyama tesislerinde kullanılan endüstiriyel işlem suyu, ağır inşaat, beton üretimi
Yer altı suyu zenginleştirilmesi	Yer altı suyu zenginleştrilmesi, tuzlu su karışıması denetimi
Sosyal aktivite/çevresel	Göller ve gölcükler, bataklık arıtma, akıntı arttırma, balıkçılık kar üretimi
Kullanma suyu	Tuvalet rezervuarı suyu, elbiselerin yıkanması, araba yıkma, yangın koruması, havalandırma vs.
Soğutma suyu	Soğutma gerektiren endüstriyel proseslerde soğutma suyu olarak kullanımı

2.2.1 Atık Suyun Tekrar Geri Kullanılabileceği Alanlar

Geri kazanılmış atık suların en çok kullanıldığı alanlar, dört grupta toplanabilir. Bunlar:

- ✓ Endüstriyel kullanım
- ✓ Kentsel kullanım
- ✓ Tarımsal kullanım
- ✓ Yeraltı suyu beslemesi

2.2.1.1 Endüstriyel Kullanım

Endüstrilerde işletmelerin gerek üretim tipi, gerekse de üretimde kullandığı teknoloji, kimyasal maddeler ve su miktarı değişkenlik göstermektedir. Üretimde kullanılan su miktarına bağlı olarak da kirlilik yüklerinin değişim aralığı artmaktadır. Tüm endüstrilere her zaman önerildiği gibi kullanılan su miktarının ve kimyasal maddelerin azaltılması yani optimizasyonu, kaynakta kirliliğin kontrol altına alınması ve suların proseste tekrar kullanılabilecek düzeyde arıtılması çevre kirliliğinin kontrol altına alınmasında en ideal durumdur. Ancak bu ideal durumun gerçekleşmesi endüstrinin bu konudaki bilincine bağlıdır.

Geri kazanılmış suyun endüstride kullanımı, gelişmiş ülkelerde oldukça yaygındır. İçme suyu niteliğindeki suya ihtiyaç duymayan birçok endüstri için, geri kazanılmış su idealdir. Atık suyun geri kazanılması, endüstriyel atık suyun tesis içinde geri çevrimi ile ve/veya evsel atık su arıtıma tesislerinde arıtılan suyun kullanılması olabilmektedir. Endüstrinin kendi içinde sularının geri çevrimi, çoğunlukla prosesin bir parçası olarak uygulanmaktadır. Çelik, bira, elektronik sanayi gibi pek çok endüstri ya suları korumak ya da sıkı çıkış suyu standartlarını sağlamak veya bunlardan kaçınmak için, atık sularını arıtıp sistemlerine geri çevirmektedirler.

Geri kazanılmış su; soğutma suyu, kazan besleme suyu ve proses suyu olarak endüstrilerde kullanılmaktadır. Pek çok endüstride, soğutma suyu ihtiyacı tesisteki en büyük su ihtiyacını oluşturmaktadır. Temiz su kaynaklarının kirlenmesi ve azalmasına bağlı olarak sanayiciler, açık çevrimli soğutma sistemlerinde ikincil atık su arıtma üniteleri çıkış sularını kullanmaya denemeye yöneltmektedir. Ancak, soğutma suyu olarak arıtılmış atık suların kullanılması durumunda korozyon, çökelek oluşması, mikrobiyal büyüme gibi konulara dikkat edilmesi gereklidir. Önerilen soğutma suyu

özellikleri Tablo 2.7'de verilmektedir (EPA, 1992). Arıtılmış atık suların kazan besleme suyu olarak kullanımı durumunda, kazanın çalışma basıncı önem kazanmaktadır. Yüksek basınçla çalışan kazanlar daha iyi kalitede suya ihtiyaç duyarlar. Çok yüksek basınçta (≥ 1500 psi = 10,340 kPa) çalışan kazanlar çok iyi kalitede su ise çalışırlar. Genel olarak, ister içme suyu ile ister arıtılmış su ile çalışsınlar, tüm kazanlarda sertliğin sıfıra yakın olması istenir. Kazanlarda çökelek oluşumuna neden oldukları için kalsiyum, magnezyum, silisyum ve alüminyumun arıtılması istenir. Arıtılmış suların proses suyu olarak kullanımı durumunda her bir endüstri için ayrı inceleme yapmak gereklidir. Bazı endüstriler çok iyi kalitede suya ihtiyaç duyarken, bazı endüstriler daha az kaliteli suyla da üretim yapabilmektedir. Örneğin elektronik sanayi neredeyse saf su kalitesinde suya ihtiyaç duyarken deri sanayi daha düşük kaliteli suyla da çalışabilmektedir (Kaya, 2012).

Tablo 2.7 Önerilen soğutma suyu özellikleri (EPA, 1992)

Parametre	**Önerilen limit değer**
Cl^-, mg/L	500
Sertlik, mg/L	650
pH	6.9–9
KOİ, mg/L	75
AKM, mg/L	100
BOİ, mg/L	25
NH_4-N, mg/L	1
Fosfor, mg/L	4
Demir, mg/L	0.5
Mangan, mg/L	0.5
Kalsiyum, mg/L	50
Magnezyum, mg/L	0.5
Sülfat, mg/L	200
Alüminyum, mg/L	0.1

2.2.1.2 Evsel Kullanım

Bir kente verilen içme suyu kalitesindeki sular, içme suyu olarak kullanımı dışında, aşağıda özetlenen amaçlar için de kullanılmaktadır (EPA, 2004):

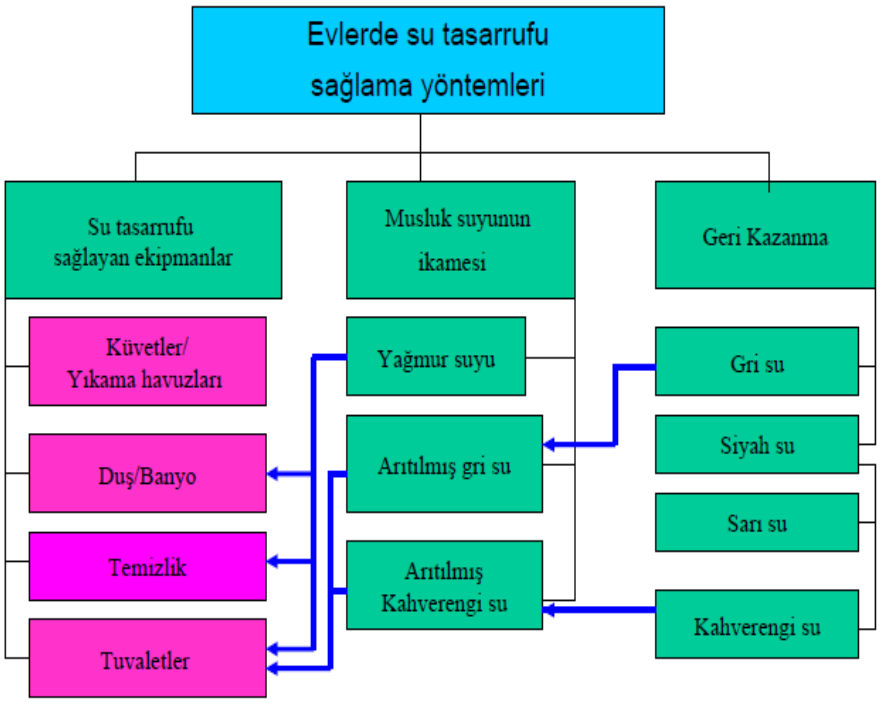
- ✓ Park, rekreasyon alanı, atletizm alanı, okul bahçesi ve oyun alanı, anayolların ve halka ait binaların ve tesislerin çevresindeki peyzaj alanlarının sulanması
- ✓ İşyeri, dükkân, ofis ve endüstriyel kuruluşların çevresindeki peyzaj alanlarının sulanması,
- ✓ Ticari kullanımlar (araç yıkama tesisleri, pencere temizleme, pestisid ve herbisid çözeltilerinin hazırlanması ve sıvı gübrelerin hazırlanması gibi),
- ✓ Kent içindeki havuz, fıskiye, şelaleler gibi yapay kullanım alanlarına su verilmesi
- ✓ İnşaat projelerinde beton yapımı için ve toz kontrolünde su kullanımı
- ✓ Yangından korunmak üzere yangın söndürme suyu temini
- ✓ Binalarda tuvalet suyu olarak kullanımı
- ✓ Golf sahalarının sulanması

Yeniden kullanım için hazırlanmış arıtılmış atık sular; golf alanları, yüzme, balıkçılık ve benzeri amaçlarla kullanılacaksa ilave arıtıma gereksinim duyulmaktadır.

Kent için geri kullanım suyu sisteminin planlanmasında, toplum geri kullanım sisteminin kesintili olup olmayacağına karar vermelidir. Genellikle, geri kullanıma hazır hale getirilmiş suyun kesintili kaynak olması kabul edilmektedir. Toplum,arıtılmış atık suyun kesintisiz bir kaynak olarak kullanımına karar verirse, arıtılmış suyun sistemde sürekli iletiminin ve sistem güvenilirliğinin sağlanması gerekir (EPA,1992). Evlerde su tüketiminin dağılımı, yaşam standartlarına ve alışkanlıklarına bağlı olarak değişim göstermekle birlikte en çok su tüketimi tuvalet ve banyo için olmaktadır. Grishan&Fleming (1989), evlerdeki su kullanımının % 45'inin tuvaletlerde tüketildiğini belirtmektedir. Evde kullanılan su oranları tablo 2.8' de verilmiştir. Şekil 2.1 de evlerde su tasarrufu sağlama yöntemleri şematik olarak gösterilmektedir.

Tablo 2.8 Evde Kullanılan Su Oranları

Evsel su kullanımı	**Miktarı (%)**
Banyo/Duş	35
Tuvalet	30
Çamaşır	20
İçme ve temizlik	10
Diğer	5



Şekil 2.1 Evlerde su tassarufu sağlama yöntemleri

Evlerde su tüketimini azaltmak için bazı mekanik ekipman veya düzeneklerle % 30 su tasarrufu sağlamak mümkündür:

- ✓ Musluk havalandırıcılar
- ✓ Su akışını sınırlayan musluk başıkları
- ✓ Az su kullanan tuvalet yıkayıcılar
- ✓ Basınç düşürücü vanalar
- ✓ Hava ile basınçlandırılmış duşlar
- ✓ Banyolar için debi ayarlayıcılar
- ✓ Daha az su kullanan tuvalet rezervuarları
- ✓ Tuvaletlerdeki sızmayı belirleyen detektör
- ✓ Vakumlu tuvalet
- ✓ Az su tüketen bulaşık makinesi
- ✓ Az su tüketen çamaşır makinesi

2.2.1.3 Tarımsal Kullanım

Tarımsal amaçlı sulama için tüketilen su miktarı EPA tarafından toplam tatlı su tüketiminin % 40'ı olarak verilse de pek çok kaynakta bu değer %70'lerde olarak kabul edilmektedir. Dolayısıyla, ziraatta, arıtılmış atık suyun geri kullanımının sağlanması ile önemli miktarda su korunumu sağlanacaktır. Bunun yanı sıra, bitki besin maddesi kaynağı olabilecek elementler içermesi ve kalite açısından ürünlere bağlı olarak nispeten uygun özellikler taşıması, zirai amaçlı geri kullanımda artış eğilimine neden olmaktadır.

Tarımsal sulama için arıtılmış su geri kullanım programlarında gerekli su miktarı, arıtılmış suların kalitesi ve sistem tasarımı konuları önemli olan hususlardır. Ürünün su gereksinimi, iklimsel koşullara bağlı olarak farklılık göstermektedir. Mevsimsel sulama suyu ihtiyacının değişimi; yağmura, sıcaklığa, ürün tipine, bitkinin büyüme kademesine ve diğer faktörlere bağlıdır. Tarımda arıtılmış suyun geri kullanım fizibilitesini değerlendirmek için, bu suyu veren idarenin arıtılmış su miktarını ve sulama suyu ihtiyacını doğru bir şekilde tahmin etmesi gerekmektedir. Zirai alandaki su kullanımına ilişkin gerçek verilerin olmaması durumunda, buharlaşma, sızma ve yüzeysel akış kayıpları ve net sulama miktarları, tahmin bağıntıları yardımı ile belirlenebilir.

Atık suları sulamaya elverişli olan sektörlere örnek olarak konserve, süt ürünleri, şeker, meşrubat, bira, gübre ve kâğıt endüstrisi verilebilir. Yağ, petrol ürünleri, solvent, ağır metal ve toksik madde içeren atık su üreten endüstrilerin atık sularının ise tarımsal sulamada kullanılması önerilmemektedir (Arceivala, 2007).

Ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği içinde arıtılmış atıksuların sulamada kullanılmasında aranan sulama kriterleri verilmektedir. Bu tebliğe göre, araziye verilmeye veya sulamaya uygun olup olmadığını belirlemek için incelenmesi gereken en önemli parametreler şunlardır:

- ✓ Suyun içindeki çözünmüş maddelerin toplam konsantrasyonu ve elektriksel iletkenlik
- ✓ Sodyum iyonu konsantrasyonu ve sodyum iyonu konsantrasyonunun diğer katyonlara oranı

- ✓ Bor, ağır metal ve toksik olabilecek diğer maddelerin konsantrasyonu
- ✓ Bazı şartlarda $Ca^{2+,}$ Mg^{2+} iyonlarının toplam konsantrasyonu
- ✓ Toplam katı madde, organik madde yükü ve yağ gres gibi yüzen maddelerin miktarı
- ✓ Patojen organizmaların miktarı

Atıksuyun içindeki çözünmüş tuzlar, bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler; yörenin iklim şartlarına, toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak birikebilir, bitkiler tarafından alınabilir veya suda kalabilir. Bu nedenle, arıtılmış atıksuların arazide kullanılması ve bertarafı sözkonusu ise, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler açısından öngörülen sınır değerlere uygunluğunun yanı sıra, bölgenin toprak özellikleri de dikkate alınır.

Sulama sularındaki çözünmüş tuzların toplam konsantrasyonu, elektriksel iletkenlik değeri yardımıyla kolaylıkla belirlenebilir. Toplam tuz konsantrasyonu ile elektriksel iletkenlik arasındaki oran katsayısı, deneysel çalışmalar sonucunda bir kere belirlendikten sonra sürekli kullanılabilir. Bu katsayı 25°C' deki iletkenlikler (µmho) ve tuz konsantrasyonları (mg/L) ile ifade edildiğinde 0.6–0.7 arasında bir değer alır.

Tebliğ'de Tablo 4 de sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan sulama suyu kalite parametreleri özetlenmiştir. Bu Tablo aşağıda Tablo 2.9 da verilmiştir. Sulama sularında izin verilebilecek maksimum ağır metal ve toksik elementlerin konsantrasyonları değişik elementlere göre tebliğdeki Tablo 5' de özetlenmiştir. Bu tablo aşağıda Tablo 2.10'da verilmiştir.

Tablo 2.9 Sulama Sularının Sınıflandırılmasında Esas Alınan Sulama Suyu Kalite Parametreleri (SKKY- Teknik Usuller Tebliği)

	Sulama suyu sınıfı				
Kalite kriterleri	**I. Sınıf su (çok iyi)**	**II. Sınıf su (iyi)**	**III. Sınıf su (kullanılabilir)**	**IV. Sınıf su (ihtiyatla kullanılmalı)**	**V. sınıf su (zararlı) uygun değil**
$EC_{25}x10^6$	0-250	250-750	750-2000	2000-3000	> 3000
Değişebilir Sodyum Yüzdesi (% Na)	< 20	20-40	40-60	60-80	> 80
Sodyum Adsorbsiyon oranı (SAR)	< 10	10-18	18-26	> 26	
Sodyum karbonat kalıntısı (RSC) meq/l	> 1.25	1.25-2.5	> 2.5		
mg/l	< 66	66-133	> 133		
Klorür (Cl^-), meq/l	0-4	4-7	7-12	12-20	> 20
mg/l	0-142	142-249	249-426	426-710	> 710
Sülfat ($SO_4^=$) meq/l	0-4	4-7	7-12	12-20	> 20
mg/l	0-192	192-336	336-575	575-960	> 960
Toplam tuz konsantrasyonu (mg/l)	0-175	175-525	525-1400	1400-2100	> 2100
Bor konsantrasyonu (mg/l)	0-0.5	0.5-1.12	1.12-2.0	> 2.0	-
NO_3^- veya NH_4^+ mg/l	0-5	5-10	10-30	30-50	> 50
Fekal Koliform ** 1/100 ml	0-2	2-20	20-100	100-1000	> 1000
$BOİ_5$ (mg/l)	0-25	25-50	50-100	100-200	> 200
Askıda katı madde (mg/l)	20	30	45	60	> 100
pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-9	< 6 veya > 9
Sıcaklık	30	30	35	40	> 40

Tablo 2.10 Sulama sularında izin verilebilen maksimum ağır metal ve toksik elementlerin konsantrasyonları (SKKY- Teknik Usuller Tebliği)

Elementler	Birim alana verilebilecek maksimum toplam miktarlar kg/ha	İzin verilebilen maksimum konsantrasyonlar	
		Her türlü zeminde sürekli sulama yapılması durumunda sınır değerler mg/L	pH değeri 6.0–8.5 arasında olan killi zeminlerde 20 yıldan daha az sulama yapıldığında, mg/L
Alüminyum (Al)	4600	5.0	20.0
Arsenik (As)	90	0.1	2.0
Berilyum (Be)	90	0.1	0.5
Bor (B)	680	-	2.0
Kadmiyum (Cd)	9	0.01	0.05
Krom (Cr)	90	0.1	1.0
Kobalt (Co)	45	0.05	5.0
Bakır (Cu)	180	0.2	5.0
Florür (F)	920	1.0	15.0
Demir (Fe)	4600	5.0	20.0
Kurşun (Pb)	4600	5.0	10.0
Lityum (Li)[1/]	-	2.5	2.5
Manganez (Mn)	920	0.2	10.0
Molibden (Mo)	9	0.01	0.05[2/]
Nikel (Ni)	920	0.2	2.0
Selenyum (Se)	18	0.02	0.02
Vanadyum (V)	-	0.1	1.0
Çinko (Zn)	1840	2.0	10.0

[1/] Sulanan narenciye için 0.075 mg/L' dir.
[2/] Yalnız demir içeriği fazla olan asitli killi topraklarda izin verilen konsantrasyondur.

Tebliğ'de çeşitli endüstrilerde oluşan atıksuların sulama suyu olarak kullanılabilme şartları tebliğde Tablo 7' de verilmiştir. Bu Tablo 2.11 olarak aşağıda yer verilmektedir.

Tablo 2.11 Endüstriyel Atıksuların Sulama Suyu Olarak Kullanılmaya Uygunluğu (SKKY-Teknik Usuller Tebliği)

I	II	III
Yakınında uygun arazi varsa, sulama suyu olarak kullanılabilir	Belirli koşullarda sulama suyu olarak kullanıma uygun*	Sulama suyu olarak kullanım için uygun değil
Bira, Malt, Şarap, Patates, Sebze Konserve, Marmelat, Meyve Konserve, Süt, Patates Nişastası Fabrikaları	Maya, Şeker, Pirinç ve Tahıl nişastası, Deri tutkalı, Kemik Tutkalı Fabrikaları, Mezbaha, Et kombina Tesisleri, Tabak-hane, Margarin Fabrikası, Kağıt Fabrikası, Karton Fabrikası, Tekstil Sanayii (Ağartma, Merserize, Boyahane, Baskı-hane v.s.) Yün Yıkama, Balık Unu, Balık Konservesi, Madencilik.	Cila ve Boya Fabrikaları, Sabun Fabrikası, Anorganik Ağır Kimyasal Madde Sanayi; İlaç Fabrikaları, Metal Fabrikası, Sülfit Selüloz Fabrikası, Viskoz Suni İpek Fabrikası, Piroliz Tesisi, Havagazı Tesisleri Jeneratör Gaz Türbinleri, Madeni Yağ Sanayi, Kömür Yıkama, Dina-mit Sanayi, Odun Koklaştırma Tesisleri.

**Bu Endüstrilerin Atıksularının Tebliğ'de Tablo 5 ve 6'daki Değerlere Kadar Arıtılması Durumunda*

2.2.1.4 Yeraltı Suyu Beslemesi

Ülkemizde fazla kullanım alanı bulan bir uygulama olmamakla birlikte, arıtılmış atık suların zemine sızdırılarak toprağın arıtma kapasitesinden yararlanılması gelişmiş bazı ülkelerde (ABD, Hollanda, Almanya gibi) uygulama alanı bulmaktadır. Arıtılmış atık sular yeraltı suyuna; yüzeysel püskürtme, nehire deşarj, kum filtrasyonu, toprak-su arıtma sistemleri ve doğrudan enjeksiyon gibi yöntemlerle verilebilmektedir.

Arıtılmış atık suların yer altı suyuna deşarj edilmesinin amaçları aşağıda verilmektedir:

- ✓ Kıyı alanlarında akifere tuzlu su girişimini önlemek
- ✓ Atık suyun daha iyi arıtılmasını ve tekrar kullanımını sağlamak
- ✓ İçme suyu ya da diğer akiferlerin su kapasitesinin arttırılmasını sağlamak
- ✓ Arıtılmış suyun depolanmasını sağlamak
- ✓ Yeraltı su seviyesindeki düşmeyi önlemek

2.3 İLERİ ARITIM TEKNOLOJİLERİ

Konvansiyonel arıtma tesislerinden çıkan arıtılmış sular çeşitli özelliğe sahip kirleticilerden büyük miktarlarda bulundurabilmektedirler. Bu tür suların alıcı ortama verilmesi, su kaynağının yararlı kullanımı açısından istenmeyen bir durum olabilmektedir. İleri arıtma teknikleri ile arıtma tesislerinde uzaklaştırılamayan veya parçalanamayan dayanıklı (persistent) kirletici maddeler zararsız hale getirilebilir.

Kullanılabilir doğal su kaynakları ile su ihtiyacı arasında giderek büyüyen açık ve deşarj standartlarının daraltılması ileri arıtım tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksuların arıtılarak tekrar kullanılması konusunu gündeme getirmiştir.

Birinci ve ikinci kademe arıtmalarında Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) değerleri oldukça düşürülmekte ve zararlı mikroorganizmalar yok edilmektedir. Ancak, böyle sular Askıda Katı Madde (AKM) ve bol miktarda da suda çözünen organik ve inorganik maddeleri içerebilmektedir. Çeşitli arıtma kademelerindeki arıtma verimleri Tablo 2.12' de verilmektedir.

Tablo 2.12 Çeşitli Arıtma Kademelerindeki Arıtma Verimleri (Barlas, 2002)

Parametre	**1.Kademe (% azalma)**	**2. Kademe (% azalma)**	**3.Kademe**	
			Koagülasyon Sedimentasyon (% azalma)	**Aktif Karbon (% azalma)**
Biyolojik Oksijen İhtiyacı	35	90	93	95
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	30	80		
Organik Maddeler	20	60		
Askıda Katı Madde	60	90		
Toplam Azot	20	50		55
Toplam Fosfor	10	30	95	95
Tuzlar	-	5	10	15

Atıksuda bulunan bileşiklerin bilimsel olarak tespiti, genişleyen bilgi ağına ulaşım ve çevre izleme çalışmaları, arıtılmış atıksuyun deşarj limitlerinin daha sıkı ve sınırlayıcı olmasına yol açmıştır. Birçok yerde deşarj limitleri ikinci kademe arıtım sistemlerinde

arıtılamayan organik maddenin (askıda katı madde, besi maddeleri (N ve P) ve öncelikli kirleticiler) arıtımını gerektirebilmektedir. Tablo 2.13' de ikinci kademe arıtma sonrası atıksuda bulunabilecek maddelerin etkileri verilmektedir (Öztürk, 2005). Altmışlı yıllarda yaklaşık 60 yöntem, teknik ve ekonomik uygulanabilirliği açısından ileri arıtım amacıyla denenmiştir. Bugün bunların yarıdan fazlası çeşitli şekillerde ileri arıtım için uygulama alanı bulmaktadır. Suların ileri arıtımında kullanılan teknolojilerden önemlileri aşağıda verilmektedir:

- ✓ Membran Prosesleri
- ✓ İyon Değiştirici Prosesleri
- ✓ Adsorpsiyon Prosesleri
- ✓ Ozonlama
- ✓ UV/Ozon/H_2O_2 Kombinasyonları
- ✓ Fenton Yöntemi
- ✓ Azot ve Fosfor Giderim Teknolojileri

Bu teknolojilerin seçiminde önemli olan faktörler ise şöyledir:

- ✓ Arıtılmış atıksuyun potansiyel kullanımı
- ✓ Arıtmanın amacı
- ✓ Atıksuyun özelliği
- ✓ Arıtılmış atıksuyun özelliği
- ✓ Çeşitli proses ve işlemlerin bir arada uygulanabilirliği
- ✓ Deşarj standartları
- ✓ Çeşitli sistemlerin çevresel ve ekonomik fizibilitesi

İleri arıtmada özel ve öncelikli kirleticilerin giderilmesi söz konusu olduğundan ekonomik fizibilite sistem tasarımında kontrol edici faktör olmamaktadır. Bu işlem ve proseslerin farklı düzenlemeleri arıtma ekonomisine ve arıtılacak maddeye bağlı olarak oluşturulabilmektedir (Barlas, 2002, Kaya, 2008).

Tablo 2.13 İkinci Kademe Arıtma Sonrası Arıtılmış Atıksuda Bulunabilecek Maddeler

Bileşikler	**Etkileri**
AKM	Çamur birikimine neden olur, alıcı ortamda bulanıklık yaratır
Biyolojik olarak parçalanabilen organikler	Alıcı ortamda çözünmüş oksijen konsantrasyonunu düşürebilir
Uçucu organik bileşikler	İnsanlarda toksik etki yapar, kanserojendir, fotokimyasal oksidanlar oluşturur
Öncelikli kirleticiler	İnsanlar için toksik, kanserojen
	Su canlıları için toksik
Besi maddeleri	Klorür ihtiyacını arttırır, proseste nitrata çevrilebilir, oksijen kaynağını azaltır, fosfor
Amonyak	ile birlikte istenmeyen sucul büyümeyi geliştirir.
	Balıklar için toksiktir. Alg ve sucul büyümeyi teşvik eder
Nitrat	Bebeklerde metemoglobinemia (mavi bebek) hastalığına sebep olur
Fosfor	Alg ve sucul büyümeyi teşvik eder.
	Koagülasyonu engeller
Diğer inorganikler	
Kalsiyum ve magnezyum	Kireç-soda yumuşaklığını engeller. Sertliği ve toplam çözünmüş katı maddeyi arttırır
Klorür	Tuzlu tat verir, Tarımsal ve endüstriyel prosesleri engeller
Sülfat	Müshil etkisi yapar
Yüzey aktif maddeler	Köpüklenmeye neden olur, koagülasyonu etkiler

2.3.1 Membran Prosesi

2.3.1.1 Membran Teknolojilerine Giriş

Günümüzde endüstriyel atıksu ve su arıtımında kullanımı giderek yaygınlaşan membran teknolojileri geri kazanım ve yeniden kullanım konusunda ileri arıtma alternatiflerinden birisi olarak öne çıkmaktadır. Genel olarak membran; iki fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve bir tarafından diğer tarafa maddelerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan geçirgen veya yarı geçirgen bir malzeme olarak tanımlanmaktadır (Büyükdere, 2008).

Membran teknolojilerinin kullanımı son yıllarda artmış olmasına rağmen, su arıtımında membranların kullanılması çok daha önceye dayanmaktadır. 18. yüzyılın sonlarına doğru ozmoz kavramının tanımlanmasıyla ortaya çıkmış olan membranlar ile 19. ve 20. yüzyılın başlarında sadece laboratuar ölçekli çalışmalar gerçekleştirilmiş olup 1960'lı

yıllardan itibaren laboratuar ölçekli sistemlerden büyük ölçekli sistemlere geçiş olmuştur. 1980'li yıllardan itibaren ise mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters ozmoz (RO) ve elektrodiyaliz (ED) prosesleri dünya çapında yaygın olarak arıtma tesislerinde kullanılmaya başlanmıştır. Membran üretim teknolojisindeki gelişmeler, membran proseslerin, gıda, kimya, petrokimya, maden, metal işleme, biyoteknoloji, eczacılık, elektronik vb. birçok endüstride kullanımını artırmıştır. Başlangıçta çok pahalı bir proses olan membran prosesler, bu gelişmeler ile, diğer fiziksel ayırma yöntemleri olan adsorpsiyon, solvent ayırımı, distilasyon, kristalizasyon ve gaz ayırımı gibi proseslerle karşılaştırılabilir hale gelmiştir (Taşıyıcı, 2009).

Membranlar, karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacı ile kullanılır. Membranların performanslarının arttırılmasıyla kullanım alanları yaygınlaşmaktadır. Membran prosesleri genel olarak:

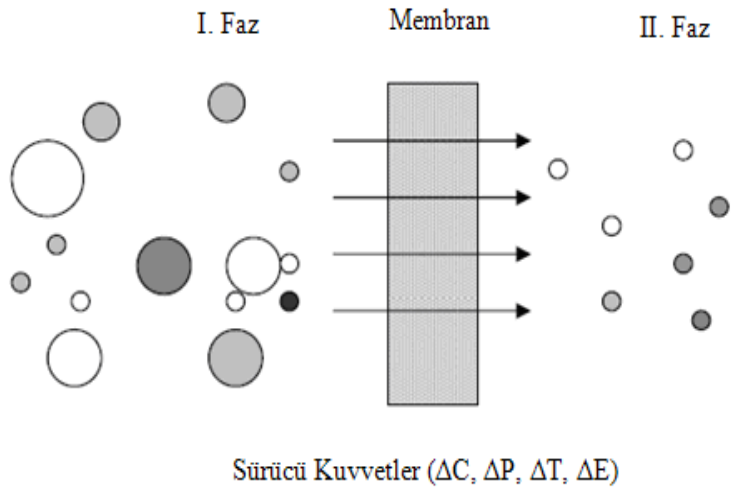
- ✓ Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partiküllerin filtrasyonu
- ✓ Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı
- ✓ Sadece iyonik türlerin ayırımı
- ✓ Sulardan veya diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı
- ✓ Konsantre çözelti elde etmek gibi amaçlar için kullanılır.

Membran teknolojileri; nehir, göl, deniz ve kuyulardan içme ve kullanım sularının elde edilmesinden, çeşitli endüstriyel proseslere su teminine, atıksuların deşarj kriterlerine uygun arıtılmasından, proseslerde kullanılan kimyasal madde geri kazanımın kadar çok değişik alanlarda kullanılabilen son dönem arıtma yöntemlerinin başında gelmektedir.

Membran teknolojilerinin sürekli geliştirilen bir teknolojiye sahip olmaları, modüler olarak tasarlanabilmeleri, düşük miktarda alana ihtiyaç duyulması, aşırı yüklerden ve şok yüklemelerden fazla etkilenmemeleri, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemeleri, kimyasal ilave gereksiniminin çok az ya da hiç olmaması, yüksek kalitede çıkış suyu standartları sağlamaları, ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin düşük olması gibi avantajları bulunmaktadır. En önemli dezavantajları membranların kirlenmesi ve konsantre (konsentrat) oluşumudur (Kaleli, 2006, Kaya 2007).

2.3.1.2 Membranların Çalışma Prensibi

Membran proseslerde ayırma mekanizması, basınç (ΔP), sıcaklık (ΔT), konsantrasyon (ΔC) ve elektriksel potansiyel (ΔE) farkına dayanan sürücü kuvvetlerin etkisi ile gerçekleşmektedir. Bu sürücü kuvvetlerin etkisiyle besleme akımı iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım "süzüntü (permeat)", geçemeyen akım ise "konsantre (konsentrat)" olarak adlandırılır. Membranın gözenek çapından daha küçük olan maddeler membrandan geçerek süzüntüye karışmakta, bu sırada daha büyük moleküller veya çözünmüş maddeler tutularak konsantre akımında kalmaktadırlar. Şekil 2.2' de bu akımların şematik gösterimi verilmiştir (Mulder, 1996). Membran proseslerin sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılması ise Tablo 2.14.'de verilmiştir.



Şekil 2.2 Membranda ayırma mekanizması

Tablo 2.14 Membran proseslerinin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması (Mulder 1996)

Membran prosesler	**Faz 1**	**Faz 2**	**Sürücü Kuvvet**
Mikrofiltrasyon	S	S	ΔP
Ultrafiltrasyon	S	S	ΔP
Nanofiltrasyon	S	S	ΔP
Ters Ozmoz	S	S	ΔP
Gaz ayırma	G	G	ΔP
Diyaliz	S	S	ΔC
Ozmoz	S	S	ΔC
Pervaporasyon	S	G	ΔP
Elektrodiyaliz (ED)	S	S	ΔE
Termo–ozmoz	S	S	ΔT / ΔP
Membran distilasyonu	S	S	ΔT / ΔP

S: Sıvı G: Gaz

2.3.1.3 Membran Performansının Değerlendirilmesi

Membranların performansı, akı, alıkoyma veya seçicilik terimleriyle ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Akı, m^3/m^2.gün veya L/m^2.saat birimleriyle ifade edilir. Alıkoyma, membran tarafından tutulan kısmın ölçüsüdür. Seçicilik ise membrandan geçen kısmın ölçüsüdür. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik (alıkoyma) ile yüksek akı istenir (Koyuncu, 1997).

Membrandan geçen akım miktarı, basınçlı membran prosesler için, basınç farkı, membran gözenek boyutu ve dağılımı, membranın ve sıvının fizikokimyasal yapısı, prosesin işletme koşulları vb. bir çok değişkene bağlıdır. Akı miktarı, Darcy kanununa göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır ;

$$J = \frac{1}{A}\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu . R_m} \qquad (2.1)$$

J : Akı
A : Etkili membran alanı
dV/dt : Süzüntü akış hızı
ΔP : Membrandaki basınç farkı
μ : Akışkanın dinamik viskositesi
R_m : Membranın hidrolik direnci

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

Akı (J)=Geçirimlilik katsayısı (L_P) x Basınç (2.2)

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

Giderme verimi, membran tarafından alıkoyulan kısmın ölçüsüdür. Membranın giderme verimi “R” ile ifade edilmektedir. R birimsiz bir büyüklüktür ve 0-1 arasında değişir.

"0" değeri, bütün çözünmüş maddelerin membrandan geçtiğini, "1" değeri ise membranın hiçbir madde geçişine izin vermediğini gösterir. Membran sisteminde, gözlenen giderme verimi (R_o) ve gerçek giderme verimi (R_g) olmak üzere iki çeşit giderme verimi vardır (Koyuncu, 2001). Gözlenen giderme verimi, süzüntü akımı konsantrasyonunun besleme akımı konsantrasyonuna oranını ifade eder (Denklem 2.3). Gerçek giderme verimi ise süzüntü akımı konsantrasyonu ile çözeltinin membran yüzeyindeki konsantrasyonundan yola çıkılarak hesaplanan giderim verimini ifade etmektedir (Denklem 2.4).

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

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

C_s : Süzüntü akımı konsantrasyonu

C_b : Besleme suyu konsantrasyonu

C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyon

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

$$y = \frac{Q_b - Q_k}{Q_b} = \frac{Q_s}{Q_b} \tag{2.5}$$

Q_b : Besleme suyu debisi

Q_k : Konsantre kısmın debisi

Q_s : Süzüntü kısmın debisi

Membranların performansı, membran yapısına ve besleme suyu kalitesine göre değişmektedir. Ayrıca, basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve çapraz akış hızının da membran performansı üzerinde etkisi bulunmaktadır.

Basınç ve akı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Basıncın artması ile süzüntü suyunun konsantrasyonu da azalmaktadır. Besleme suyu konsantrasyonunun da membran performansı üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Giriş konsantrasyonu arttıkça, ozmotik basınç artacağından dolayı membrana uygulanan net basınç azalmakta, bunun sonucunda giderme verimi düşmektedir. Sıcaklık, su akımını ve ozmotik basıncı etkilemektedir. Geçirgenlik katsayısı, sıcaklık ile artmaktadır. Sıcaklıktaki her 1ºC'lik artış, akı değerini % 3 civarında arttırmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak akıdaki düzeltme,

$$J_t = J_{25}.(1.03)^{(t-25)} \qquad (2.6)$$

ifadesi ile yapılmaktadır. Çapraz akış hızı da membran performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının direnci ve konsantrasyon polarizasyonu tabakasının kalınlığı hızın artırılmasıyla azalabilmektedir (Kaya, 2007).

2.3.1.4 Filtrasyon Teknikleri

Basınç sürücülü membran teknolojileri klasik filtrasyon (dead-end) ve çapraz akış (cross-low) olmak üzere iki farklı şekilde işletilirler. Klasik filtrasyonda membran yüzeyine sıvı akısı dik olarak gelirken, çapraz akış filtrasyonda membran yüzeyine paralel olarak gelmektedir. Bu iki sistemde kek kalınlığı oluşumu da farklılık göstermektedir. Klasik filtrasyonda membran yüzeyinde zamanla kek tabakasının kalınlığı artmakta ve bir süre sonra sıvı geçişi olmamaktadır. Çapraz akış filtrasyonunda ise paralel akış membran üzerindeki keki süpürerek kekin kalınlaşmasını engellemektedir. Bu nedenle bir süre sonra kek kalınlığı rölatif olarak sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu iki filtrasyon türüne ait şematik gösterim Şekil 2.3' de gösterilmektedir. Büyük ölçekli basınç sürücülü membran tesisleri çapraz akış ile işletilmektedirler (Keskinler, 1997, Bayar, 2010).

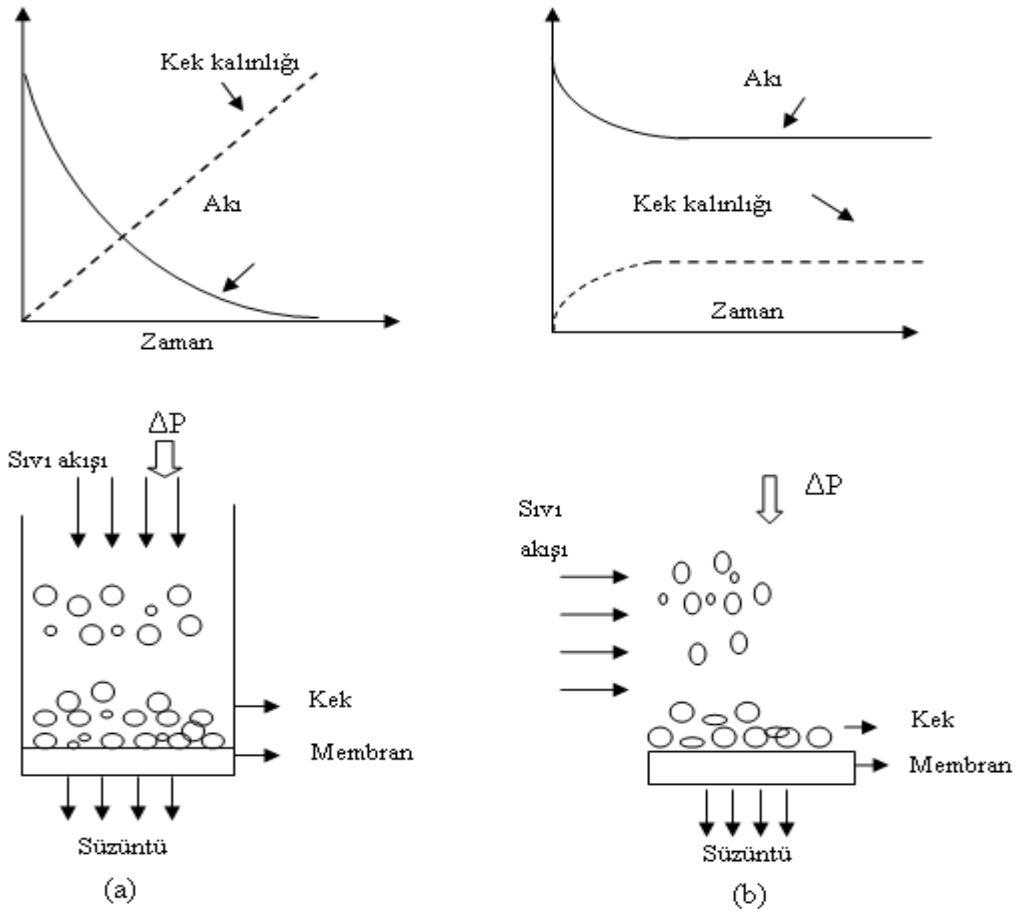
Klasik filtrasyon uygulamaları;

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

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

- ✓ Tanımlanamaz bir kek tabakası oluşumu söz konusu olmayıp kek tabakasının kalınlığı kontrol edilebilir
- ✓ Göreceli olarak daha yüksek akı değerleri elde edilebilir ve sistem daha uzun zaman periyotlarında çalıştırılabilir

Çapraz akış filtrasyonunda membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara bir çok kuvvet (sürtünme kuvveti, difüzyon, elektrostatik etkileşim, Van-der Waals etkileşimi, sterik etkiler, sürüklenme kuvveti) etki etmektedir. Bu kuvvetlerin belirlenmesi, membran kirlenmesi, akı kaybı ve giderme veriminin değerlendirilmesine imkân sağlamaktadır (Aydıner, 2006).



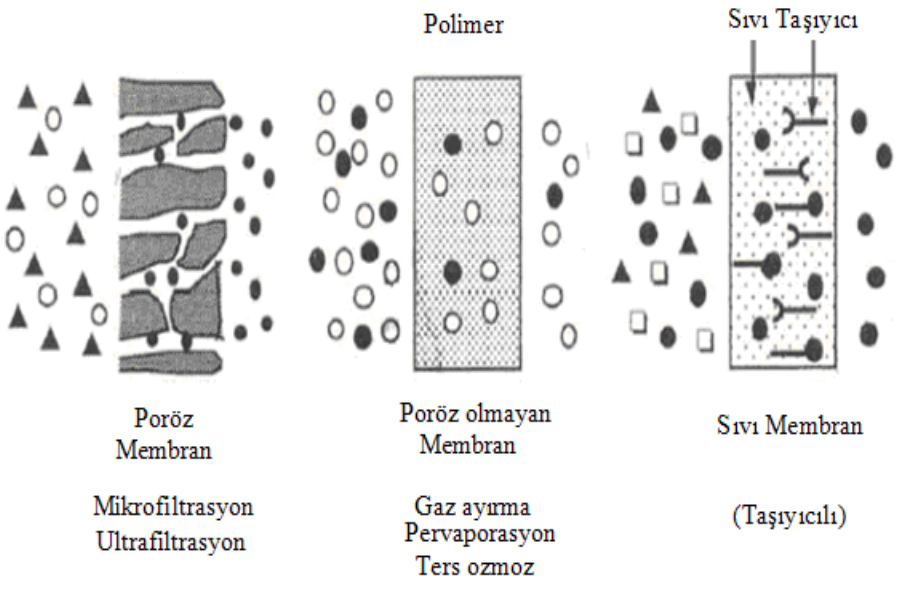
Şekil 2.3 Basınç sürücülü membran proseslerinde (a) klasik filtrasyon ve (b) çapraz akış filtrasyonu (Keskinler,1997)

2.3.1.5 Membranların Yapılarına Göre Sınıflandırılması

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

Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma:

Ayırma mekanizmalarına göre sınıflandırmada eleme, çözünme-difüzyon ve elektrokimyasal etkiler olmak üzere 3 mekanizma rol oynamaktadır. Bu mekanizmalar göz önüne alındığında uygulamalarda 3 ayrı tip membran yapısı kullanılmaktadır. Bunlar, poröz (gözenekli), poröz olmayan (gözeneksiz) ve sıvı membranlardır. Ayırma işlemi poröz membranlarda eleme mekanizması, poröz olmayan membranlarda ise çözünme-difüzyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. Sıvı membranlarda ise elektrokimyasal etkiler söz konusu olmaktadır. Poröz ve sıvı membran tipleri çevre uygulamalarında su ve atıksu arıtımında, poröz olmayanlar ise gazların saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Poröz membranlarda, düşük moleküler ağırlıklı maddeler içeren çözeltiler ile çeşitli hidrolik sıvı akımları membranın gözeneklerinden geçebilmekte, yüksek moleküler ağırlıklı madde içeren çözeltiler ise geçiş yapamamaktadır. Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri Şekil 2.4'de verilmektedir (Kaya, 2007).



Şekil 2.4 Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri (Mulder, 1996)

Geometrilerine Göre Sınıflandırma:

Membranlar geometrilerine göre tabaka ve silindirik tarzlı olmak üzere sınıflandırılırlar. Tabaka membranlar, spiral sargılı ve plaka-çerçeve, silindirik membranlar ise boru ve boşluklu elyaf şeklinde bulunmaktadırlar. Modül konfigürasyonunun seçimi ve bir sistemdeki modül düzenlemesi, mühendislik parametrelerinin doğru seçilmesinin yanısıra ekonomik koşullara bağlıdır. Su ve atıksu arıtımında genellikle boşluklu elyaf ve spiral sargılı modüller kullanılmaktadır (Hepşen, 2010). Tablo 2.15'de mmebran modül tipleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.15 Membran modüllerinin karşılaştırılması

Parametre	**Boşluklu elyaf membran**	**Spiral sargılı membran**	**Plaka tipi membran**	**Boru tipi membran**
Yatırım maliyeti	Düşük	Orta	Yüksek	Yüksek
İşletme maliyeti	Düşük	Orta	Orta	Yüksek
Kirlenme eğilimi	Yüksek	Orta	Orta	Düşük
Kirlenme kontrolü	Düşük	Orta	İyi	Çok iyi
Yüzey alanı	Çok yüksek	Yüksek	Orta	Düşük
Ön arıtım ihtiyacı	Yüksek	Orta	Yüksek	Düşük
Temizlenebilirlik	Düşük	İyi	İyi	İyi
Membranın değiştirilmesi	Modül şeklinde	Tüp ya da modül şeklinde	Tabaka şeklinde	Modül şeklinde
Süzüntü basıncı düşüşü	Yüksek	Orta	Düşük	Düşük
Yüksek basınçta işletmeye uygunluk	Evet	Evet	Evet	Çok az
Belirli tip membran materyallerinde sınırlılık	Evet	Hayır	Hayır	Hayır
Uygun modül tipi	Ters ozmoz (++) Ultrafiltrasyon (+)	Ters ozmoz (++) Nanofiltrasyon (++) Ultrafiltrasyon (+)	Ultrafiltrasyon (++) Ters ozmoz (+)	Ters ozmoz (+) Nanofiltrasyon (+) Ultrafiltrasyon (++) Mikrofiltrasyon (++)

Morfolojilerine Göre Sınıflandırma:

Membran prosesin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın yapısı ve morfolojisi ile ilgilidir. Membranlar morfolojilerine göre simetrik, asimetrik ve ince filmli kompozit membranlar olarak üçe ayrılmaktadır.

Simetrik Membranlar: Simetrik membranlar çok küçük gözenekli olup membran kesiti içindeki geçirgenlikleri sabittir. Yapılarındaki yoğunluk nedeniyle geçirgenlikleri düşük olduğundan bu tür membranların ticari olarak kullanım alanı dardır. Tek bir malzemeden üretilirler. Bu nedenle homojen bir yapıya sahiptirler. Simetrik membranların (boşluklu ve boşluksuz) kalınlıkları 10-200 μm arasında değişmektedir.

Asimetrik Membranlar: Asimetrik membranlar, uniform olmayan bir yapıya sahiptirler ve hem homojen hem de heterojen yapıda olabilirler. Yüksek süzüntü akımları elde edebilmek için membranın esas seçici tabakasının mümkün olduğunca ince olması gerekir. Bugün aşırı ince membranların en iyileri asimetrik yapı sayesinde elde edilmektedir. Bu tür membranlarda 0.1–0.5 μm kalınlığında yoğun bir üst tabaka ile yine kalınlığı 50–100 μm arasında değişen bir alt tabaka yer alır.

Bu tip membranlar aktif tabaka adı verilen ince bir üst tabaka ve bunun altında yer alan poröz bir destek tabakasından meydana gelmektedir. Bir asimetrik membranda bölgesel alanda membran malzemesinin yoğunluğunda değişiklik gözlenir. Bazıları, membranın süzüntü kısmından besleme kısmına doğru gözenek yapısının giderek azalmasından dolayı dereceli bir yapıya sahiptirler. Daha fazla akı özelliğine sahip olan asimetrik membranlar, endüstriyel uygulamalarda simetrik membranların yerini almıştır.

Kompozit Membranlar: Kompozit membranlar farklı malzemelerden üretildikleri için heterojen bir yapıya sahiptirler. Kompozit membranlar, ayırma işleminin basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filmden oluşmaktadır. İnce filmli kompozit membranlar (TFC) ise asimetrik membranların en üst kısmına, ince bir tabakanın yerleştirilmesiyle oluşturulur. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının % 1'i kadardır.

Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Ozmoz (RO) membranlar genellikle asimetrik veya kompozit yapıdadır. Bunun yanı sıra Mikrofiltrasyon (MF) ve Ultrafiltrasyon (UF) membranları simetrik veya asimetrik olarak tasarlanmaktadırlar (Mulder, 1996, Büyükdere, 2008).

Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma:
Membranlar kimyasal yapılarına göre organik (polimerler) ve anorganik (metaller, seramik, cam vb.) membranlar olarak sınıflandırılmaktadır.

Membran proseslerin başarılı kullanımı, uygun membran malzemesi seçimine bağlıdır. Membranlar, seramik, paslanmaz çelik daha yaygın olarak ise PVDF (Polivinildenflorür), PTFE (Politetrafloroetilen), naylon, polipropilen (PP), polisülfon (PS) ve polietersülfon (PES) gibi polimerlerden yapılabilmektedir. Polimerler daha az sağlam olmalarına karşılık anorganik membranlara nazaran daha ucuzdurlar ve yüzeylerinin modifiye edilebilmeleri sebebiyle daha ilgi çekicidirler (Liao, 1999).

MF ve UF membranların üretiminde sık kullanılan polimerler, selüloz asetat (CA), polivinilidenflorür (PVDF), poliakrilonitril (PAN), propilen (PP) ve polisülfon (PS), polietersülfon (PES)'dir. NF ve RO membranları ise genellikle selüloz asetat (CA), Selüloztriasetat (CTA) veya poliamid (PA) polimerlerinden üretilmektedir.

Membran üretiminde kullanılan polimerlerin çeşitli avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Selüloz asetat (CA) membranlar, mikroorganizmalara karşı hassastır ve yüzeylerinde mikroorganizma büyümesi meydana gelebilmektedir. Bu tür membranların çalışma şartlarında pH ve sıcaklık açısından bazı sınırlamalar vardır. pH 6–8 aralığında ve 40^0C'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilirler. Hidrofilik olma özelliği nedeniyle kirlenmeye karşı daha dayanıklıdırlar. Fakat klora karşı dayanıksızdırlar ve depolanma ömürleri oldukça kısadır. Poliamid (PA) membranlar, pH ve klora karşı hassas olmalarına karşın selüloz asetat membranlarından daha iyi seçiciliğe ve termal dayanıklığa sahiptirler. Bu membranların güçlü oksidanlara karşı limitli toleransları vardır. Polisülfon (PS) ve polietersülfon (PES) membranları geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu membranlar yüksek sıcaklıklarda (75–125ºC) ve geniş pH aralığında (1–13) kullanılabilirler. Alifatik hidrokarbonlar, halojenli hidrokarbonlar, alkoller ve

asitlere karşı iyi kimyasal dayanıklılık gösterirler. Bu membranların en önemli dezavantajı hidrofobik olmaları ve nemden fazla etkilenmeleridir. Selüloz triasetat membranlar (CTA), pH 4–8 aralığında ve 95^0C'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilirler. Klora karşı dayanıklıdırlar. Poliviniliden Florür membranlar (PDVF), iyi bir ayırma özelliğine sahip olmalarına rağmen bu tür membranların üretimi zor olduğu için çok fazla kullanılmazlar. Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler. En önemli avantajları hidrokarbonlara ve oksitleyici maddelere karşı iyi kimyasal dayanıklılık göstermeleridir (Cheryan 1998, Özkan, 2007, Mert, 2009).

Anorganik membranlar, organik membranlara göre kimyasal, termal ve mekaniksel açılardan daha dayanıklıdırlar. Yüksek sıcaklık (800ºC'ye kadar) değerlerinde, geniş pH (1–13) aralığında ve yüksek basınç değerlerinde uygulanabilirler. Ancak kolay kırılabilmeleri ve pahalı olmaları en önemli dezavantajlarıdır.

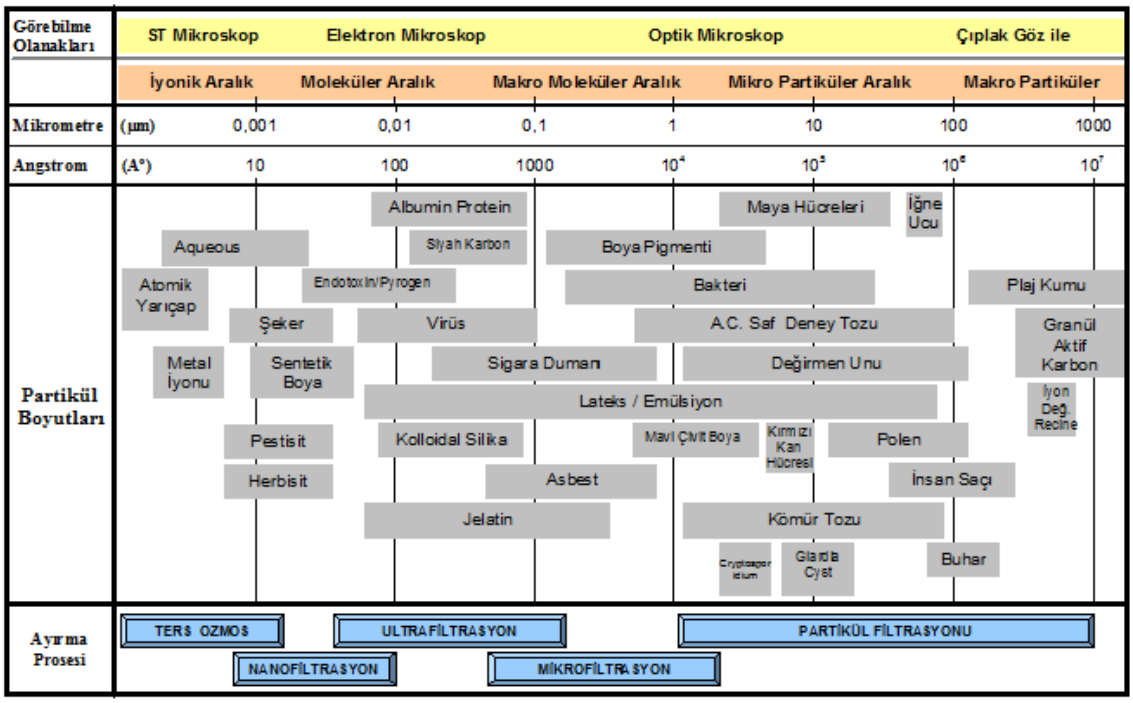
Anorganik membranlar ise daha çok alumina, borosilikatcam ve seramik, pirolize zirkonya/paslanmaz çelik ve zirkonya/karbon alaşım yapılı membranlar olup, yüksek konsantrasyona sahip atıksularda ve madde geri kazanımında kullanılmaktadır. Tablo 2.16'da organik ve anorganik membranların çeşitli faktörler baz alınarak karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 2.16 Organik ve anorganik membranların karşılaştırılması (Büyükdere, 2008)

Parametre	**Organik membranlar**	**Anorganik membranlar**
Çalışma sıcaklığı (^{0}C)	0–150	0–900
Çalışma pH'sı	1–12	1–13
Mikrobiyal dayanım	Dayanıksız	Dayanıklı
Kimyasal dayanım	Organik solventler içinde stabil değil	Kimyasal stabilitesi iyi
Mekanik stabilite	Kırılgan değil	Sert ve kolay kırılır
Basınç dayanımı	Yüksek basınca dayanımı az	Yüksek basınca dayanımlı
Maliyet	Düşük	Yüksek
Membran ömrü	Kısa	Uzun
Akı	Yüksek	Yüksek

2.3.1.6 Su ve Atıksu Arıtımında Membran Teknolojiler

Su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan membran prosesleri basınç sürücülü membran prosesleridir. Basınç sürücülü membran prosesleri, por büyüklüklerine göre sırasıyla Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters ozmoz (RO) olarak dört gruba ayrılırlar. Basınç sürücülü membran prosesleri, giderilecek maddelerin partikül boyutuna göre seçilirler. Partikül boyutları ve membran prosesleri arasındaki ilişki Şekil 2.5'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5 Basınç sürücülü membran proseslerinin filtrasyon spektrumu (Barlas, 2002)

Transmembran basıncı (TMP), basınç sürücülü membran proseslerinde sürücü kuvvet olarak rol oynamakta ve aşıdaki şekilde gösterilmektedir (Barlas, 2002). Basınç sürücülü membran teknolojilerinde sürücü kuvvet olan TMP aşağıdaki gibi ifade edilemektedir:

$$TMP = \frac{(P_{giriş} + P_{çikiş})}{2} - P_{süzüntü} \qquad (2.7)$$

$P_{giriş}$: Giriş basıncı

$P_{çıkış}$: Çıkış basıncı

$P_{süzüntü}$: Süzüntü basıncı

Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri Tablo 2.17'de verilmektedir (Mulder, 1996).

Tablo 2.17 Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri

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

Tablo 2.14' den görüldüğü gibi MF prosesinden RO prosesine gidildikçe membran ayırma büyüklüğü azalmaktadır. Bu durum membranların tıkanmaya olan duyarlılığını artırmaktadır. Bu da RO sistemlerinin diğerlerine nazaran çok daha küçük boyutlu kirleticilerin gideriminde daha verimli bir yöntem olduğunu buna karşın akının daha düşük olduğunu göstermektedir.

2.3.1.7 Mikrofiltrayon (MF)

Mikrofiltrasyon genel bir ifadeyle 0,6µm' den daha büyük partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. MF' de sadece porlu membranlar kullanılır. Mikrofiltrasyon membranları "Nominal Por Çapı" ile karakterize edilirler. Nominal Por Çapı, por büyüklüğü dağılımında en çok sayıda bulunan por büyüklüğüdür. Por büyüklüğünün uygunluğundan dolayı mikrofiltrasyonda asimetrik membranlara esas olarak ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden mikrofiltrasyon membranlarının büyük çoğunluğu simetrik yapıdadır (Kaleli, 2006).

Mikrofiltrasyon membranlarının üretimi için daha çok PP (polipropilen), PTFE (politetrafloretilen), polikarbonat malzeme kullanılır. Ayrıca birkaç yıldan beri anorganik (seramik, alüminyum, çelik, elyafla güçlendirilmiş karbon) membranlar da kullanılmaya başlanmış bulunmaktadır. Anorganik malzeme öncelikle yüksek mekanik özellikler, yüksek termik ve kimyasal dayanıklılık istendiğinde tercih nedeni olmaktadır. Selülozasetat membranlar 2–7,5 pH değerleri arasında ve 15°C' ye kadar,

Poliamid membranlar ise 4 – 11 pH değerleri arasında kullanılmaktadırlar (Barlas, 2002).

Konvansiyonel arıtma tesislerinde klor ile dezenfeksiyon sonucu, dezenfeksiyon yan ürünleri (THM) adı verilen ve insan sağlığı için zararlı olan maddeler oluşmaktadır. Dezenfeksiyon yan ürünlerinin en az şekilde oluşacağı bir dezenfeksiyon sisteminin kullanılması bu nedenle oldukça önemlidir. Mikroorganizmaların mikrofiltrasyon ile büyük oranda tutulmaları, daha az dezenfeksiyon yan ürün oluşumunu sağlamaktadır. MF uygulamalarında arıtma sırasında herhangi bir kimyasal madde kullanımı söz konusu değildir, dolayısıyla konvasiyonel arıtma sistemlerinde kullanılan kimyasal maddelerin oluşturduğu toksik etkiler mikrofiltrasyonda görülmez.

Son yıllarda su geri kazanımı konusu ağırlık kazandığından, MF membranlarının en yaygın uygulama alanı NF ve RO membranları öncesinde ön arıtma amacıyla kullanımıdır. Ayrıca MF membranları endüstride sterilizasyon, meyve suları, şarap ve bira hammaddelerinin ayrımı, saf su üretimi, fermantasyon, yağ-su karışımlarının arıtımı için de kullanılmaktadır (Kaleli, 2006). Mikrofiltrasyon proseslerinin içme suyu arıtımında çok farklı uygulama şekilleri bulunmaktadır. Bu uygulamalarda mikrofiltrasyon üniteleri ince ızgaralardan sonra ana arıtma prosesi olarak kullanılmalarının yanında ters ozmoz veya nanofiltrasyondan önce ön arıtma ünitesi olarak da uygulanabilmektedir (Koyuncu 2001, Özçelep, 2009).

Mikrofiltrasyon proseslerinin içme suyu arıtımında çok farklı uygulama şekilleri bulunmaktadır. Bu uygulamalarda mikrofiltrasyon üniteleri ince ızgaralardan sonra ana arıtma prosesi olarak kullanılmalarının yanında ters ozmos veya nanofiltrasyondan önce ön arıtma ünitesi olarak da uygulanabilmektedir. Mikrofiltrasyonda, işletme sırasında konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmanın etkisini azaltmak için, vorteksli akımlar, titreşimler, elektriksel alanlar v.b. çeşitli metotlar kullanılmaktadır (Büyükdere, 2008).

2.3.1.8 Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon (UF) teknolojisi, ayırma işleminin esas olarak moleküler büyüklük farkına dayandığı bir basınç sürücülü membran teknolojisidir. 1-100 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır ve 1–10 bar basınç altında işletilirler. UF membranları ile moleküler ağırlığı 3000–300.000 Dalton arasında değişen çözünmüş

maddeler tutulmaktadır. UF membranları ile eleme mekanizması gereğince tutulan maddelerin başlıcaları şeker, biyomoleküller, polimerler ve kolloidal partiküllerdir. UF membranlarının ayırma mekanizması MF membranlarına benzemekle birlikte UF membranlarının yapısal farklılıkları nedeniyle hidrodinamik dayanımları daha yüksektir. UF membranları ile ayırma mekanizmasında temel etken moleküler büyüklük olmakla birlikte pH, iyonik kuvvet gibi çözeltiye ait özellikler ve çözelti-çözücü-membran yüzeyi arasındaki fizikokimyasal etkileşimler de rol oynamaktadır (Scott, 1996).

Ultrafiltrasyon membranlarında por büyüklüğü dağılımını belirlemek pahalı olduğu ve ayrıca ultrafiltrasyonda ayrılacak maddelerin partikül ölçüleri genellikle bilinemediği için burada karakteristik ayırma büyüklüğü olarak "molekül ağırlığı" kullanılır. Bir membran filtrasyonunda moleküllerin %90–95'inin tutulduğu molekül ağırlığı alanı MWCO (Molecular Weight Cut Off) = Ayırma Sınırı olarak verilmektedir. Fakat bu molekül ayırma işlemi, membran ve tutulan madde arasındaki etkileşimler nedeniyle söz konusu membranın ayırma sınırı için mutlak bir ölçü gibi algılanmamalıdır. Daha çok belirli bir ayırma sorunu için membran seçiminde yardımı olan kalitatif bir büyüklük olarak değerlendirilmelidir (Kaleli, 2006).

UF teknolojisi, süt, yiyecek, ilaç, tekstil, kimya, metalurji, kağıt ve deri endüstrilerinde atıksuların arıtılması ve geri kazanılması amacına yönelik olarak kullanılmaktadır. Ayrıca içme suyunun ileri arıtımında ve ters ozmoz membranları öncesinde ön arıtım amaçlı olarak da kullanılmaktadır (Mulder, 1996, Koyuncu, 2001).

2.3.1.9 Nanofiltrasyon (NF)

1980'li yılların başlarında organik madde giderimi ve yumuşatma amaçlı kullanılmaya başlanmıştır. Ters ozmoz (RO) ve UF teknolojileri arasındaki membran teknolojisidir. Nanofiltrasyon (NF) teknolojisi, düşük moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin ve iki değerlikli iyonların ayırımında kullanılır .

Nanofiltrasyon kavramı, 200 kg/kmol molekül ağırlığı ve buna ait 1 nanometre (10 angstrom) büyüklük ile ilgilidir. NF membranları ile moleküler ağırlığı 200–500 Dalton arasında değişen çözünmüş maddeler tutulmaktadır. NF membranları genellikle 10–30 bar arasında işletilirler. NF membranlarında giderim mekanizması, ters ozmozda olduğu

gibi çözünme–difüzyon modeline göre gerçeklesmektedir. NF prosesi RO prosesine göre daha düşük işletme basınçlarında çalışmaktadır. RO'dan farklı olarak yüksek tuz konsantrasyonlarında ve daha düşük basınçlarda bile yüksek akı sağlanabilmektedir.

NF membranlarının önemli bir farkı da iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan büyük oranda geçerken, sülfat ve karbon gibi iki değerlikli iyonlar büyük ölçüde tutulurlar (Kaleli 2006). NF membranlarının seçimliliği, membrandaki negatif yük gruplarından kaynaklanmaktadır. Bunlar elektrostatik etkileşimlerle çok değerlikli anyonların membrandan geçişini engellemektedirler. Buradaki yük gruplarına örnek olarak –COOH veya $–SO_3H$ verilebilir. Membran üretiminde bu yük grupları; membran polimeri kimyasal işleme sokularak, yüklü bir polimer ilave edilerek, yüklü bir monomer polimerize edilerek oluşturulur (Barlas, 2002).

NF teknolojisi, yüzeysel sulardan renk ve organik madde giderimi, proses ve içme sularının yumuşatılması, içme suyu arıtımı, tekstil ve süt endüstrisi atıksularından renk giderimi, peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin ayrılması, metal kaplama endüstrisinde asidik çözeltilerden metal iyonlarının ayrılması, deterjan endüstrisinde tuz ve yüzey aktif madde giderimi ve geri kazanımı amaçlarına yönelik olarak atıksuların arıtılması ve geri kazanılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca iyon değiştirici, RO tesislerinde ön arıtma ve biyolojik arıtma sonrasında ileri arıtma amaçlı kullanılmaktadır. NF membranlarının 3 ayrı grupta karakterize edilmektedirler: performans parametreleri, morfoloji parametreleri ve yük parametreleri.

Aşağıda Tablo 2.18'de NF membranlarının karakterizasyon metotları kısaca özetlenmiştir.

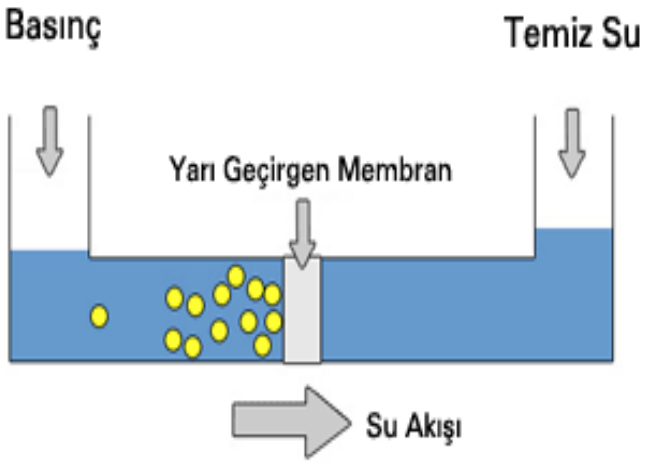
Tablo 2.18 Nanofiltrasyon membranlarının karakterizasyon metodları (Schäfer ve diğ., 2005)

Metod		**Özellik**
Performans Parametreleri	• Yüklü moleküller ile giderim denemeleri	Yüzey yükü; mesh-por boyutu
	• Yüksüz moleküller ile giderim denemeleri	Mesh-por boyutu
	• Su geçirgenliği ölçümleri;geçirgenlik katsayısı	Membran direnci
	• Çözücü (solvent) geçirgenliği ölçümleri;geçirgenlik katsayısı	Membran direnci
Morfoloji Parametreleri	• Gaz adsorpsiyon/desorpsiyon	Por boyutu, yüzey alanı
	• Permporometre	Por boyutu/porozite
	• Mikroskopi	Por boyutu/porozite
	Alan emisyon mikroskopu (FEM) Taramalı elektron mikroskopu (SEM) Atomik kuvvet mikroskopu (AFM)	Yüzey pürüzlülüğü, por boyutu, porozite
	• Spektroskopi	Kimyasal yapı
	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi-azaltılmış toplam yansıma (FTIR-ATR)	
	Elektron spin rezonans spektroskopisi-(ESR)	
	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi-(NMR)	
	Raman spektroskopisi X ışınları foto elektron spektroskopisi-XPS (ESCA)	Hidrofilik/hidrofobik
	• Temas açısı	
	Sessile drop metodu Captive (air) bubble metodu	
Yük Parametreleri	• Elektro-kinetik ölçümler	Zeta potansiyeli, yüzey yükü
	• Titrasyon	İyon değiştirme kapasitesi/toplam yük
	• İmpedance spektroskopisi	İyonik iletkenlik

2.3.1.10 Ters Ozmos (RO)

Ters ozmos membranları osmotik basınç prensibinden hareketle geliştirilmiştir. Yaşayan hücre duvarları doğal yarı geçirgen membranlardır. Hücre zarı dışında bulunan yüksek miktarda su; zarın iki tarafındaki yoğunluğu ve basıncı eşitlemeye çalışır. Membranın yarı geçirgen doğal yapısı sayesinde suyun geçişi, çözünmüş minerallerin geçişine göre daha kolay olmaktadır. Az yoğun çözeltideki su hücre zarından süzülerek geçer ve konsantrasyon ve basınç dengesi sağlanana kadar membrandan çok yoğun çözelti fazına geçer. Bu basınca suyun osmotik basıncı denir. Basınç, osmotik basıncı büyük olan konsantre solüsyona uygulandığı zaman suyun geçişi tersine döner ve ters ozmos basıncı uygulanmış olur.

Proseste membrana uygulanan basınç, faz değiştiren su miktarının yüksekliğine eşdeğerde osmotik basıncın ters yönde uygulanmasına eşit olmaktadır. Membranın suyu geçirmedeki seçiciliği değişmemiştir. Sadece su akışının yönü değişmiştir. Böylece suyun çözünmüş minerallerden ayrıldığı membran teknolojisi ortaya çıkmıştır (Büyükdere, 2008).



Şekil 2.6 Ters Ozmos Prensibi

RO membranları bütün çözünmüş organik ve inorganik türleri ayırabilmektedir. Ters ozmos olayının teorisi, solvent ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözündüğü ve difüze olduğu çözünme - difüzyon modeline dayandırılmaktadır.

RO membranlarında 20–100 bar arasında değişen yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir. Son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı RO membranları da kullanılmaya başlamıştır. Uygulanan basınç, besleme suyuna bağlı olarak 7 bar'a kadar düşürülebilmektedir. Ters ozmos, genel olarak aşağıdaki amaçlar için kullanılır (Kaleli, 2006):

- ✓ Tuz giderimi ile proses suyu eldesinde
- ✓ Deniz suyundan içme suyu eldesinde
- ✓ Atık sulardan, sorun yaratan iyonların uzaklaştırılmasında

Genel olarak kullanılan RO membranları asimetrik ve kompozit yapıdadır. Kullanılan membranlar, kimyasal ve biyolojik etkilere, yüksek sıcaklık ve geniş pH aralıklarına, uzun çalışma sürelerine ve yüksek klor değerlerine dayanıklı olmalıdır (Kaleli, 2006).

Ters ozmos prosesi, inorganik maddelerin ve molekül ağırlığı çok düşük olan organik maddelerin yüksek oranda ayrılmasında kullanılır. Organik maddelerin geri dönüş oranı membran malzemesinin tipine, yapısına ve membran ile çözelti arasındaki uyuma bağlıdır. Ters ozmos prosesinde, çözünmüş madde konsantrasyonu ve akış hızı, basınç, sıcaklık, pH ve askıda katı madde konsantrasyonu önemli değişkenlerdir (Topacık, 2006).

2.3.1.11 Membran Proseslerde Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme

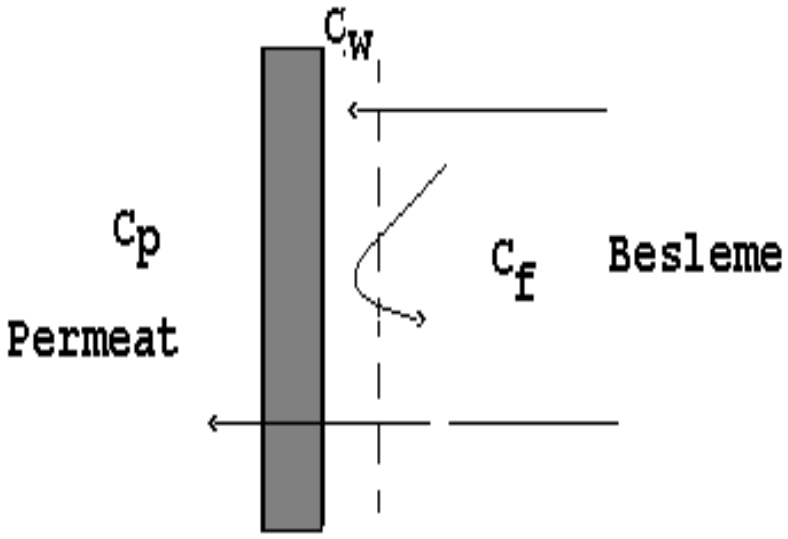
Çapraz akış filtrasyonu, membran yüzeyi boyunca membrana paralel olarak akan bir sıvı için tasarlanmış ve klasik filtrasyondaki gibi membran üzerinde daha kalın bir kek tabakası oluşmasını önlemesine rağmen, bu sistemde akı azalması, membran yüzeyine çok yakın sınır tabakasındaki konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesi sebebiyle halen sakınılan bir durum içermektedir.

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

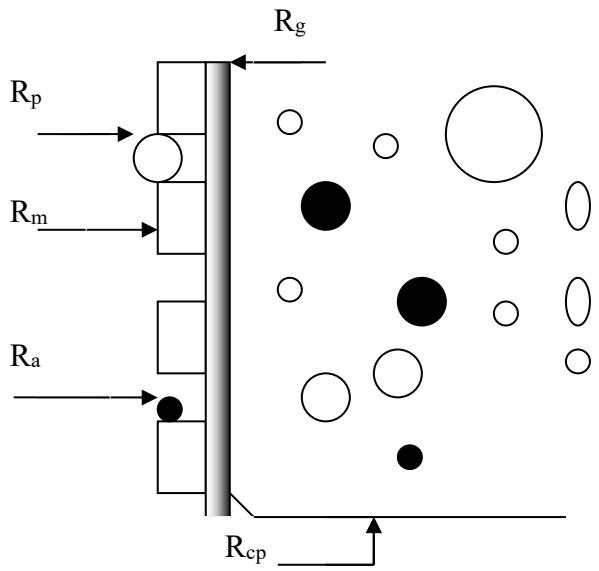
Polarizasyonu" adı verilir. Konsantrasyon polarizasyonu şematik olarak Şekil 2.7'de gösterilmektedir (Cheryan 1998, Aydıner, 2006).

Konsantrasyon polarizasyonu esas olarak adsorpsiyon, jel tabakası oluşumu ve porların tıkanması gibi nedenlerden ötürü meydana gelebilir. Bütün bu faktörler membran içerisindeki taşınım sırasında besleme tarafında ek dirençler meydana getirir (Mulder, 1996, Cheryan, 1998).

İdeal bir durumda akışkana karşı oluşan tek direnç, R_m ile ifade edilen membran direncidir. Membran, çözelti içindeki çözünmüş maddeleri geri çevirdiğinden, membran yakınında çözünmüş madde konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. Bu da konsantrasyon polarizasyonu direnci (R_{cp}) olarak adlandırılan ek bir dirence sebep olmaktadır. Zamanla membran kenarında meydana gelen konsantrasyon artışı daha da yükselmektedir. Bunun sonucu jel tabaka (R_g) olarak adlandırılan bir direnç daha oluşmaktadır. Diğer bir direnç türü özellikle boşluklu membranlarda membran porlarının tıkanmasıyla oluşan por tıkanma direncidir (R_p). Son olarak oluşan direnç membran boşlukları üzerinde kirleticilerin adsorblanması ile oluşmaktadır. Aynı zamanda membran delikleri üzerinde konsantrasyon artışı boşluk çapının daralmasına da sebep olmaktadır. Bu da (R_a) ile gösterilmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.7 Konsantrasyon polarizasyonunun şematik olarak gösterimi



R_p : *Por tıkanma direnci*
R_m: *Membran direnci*
R_a : *Adsorpsiyon direnci*
R_g : *Jel tabaka direnci*
R_{cp}: *Konsantrasyon polarizasyon direnci*

Şekil 2.8 Membranda meydana gelen direnç türleri (Mulder, 1996)

Konsantrasyon polarizasyonu, filtrasyonun ilerleyen aşamalarında daha dayoğunlaşarak adeta bir kek tabakası gibi davranmaya başlar ve membranın bir parçası gibi ayırma prosesine önemli oranda katkıda bulunur. Polarizasyon esas itibariyle adsorpsiyon, jel tabaka oluşumu ve porların tıkanması gibi nedenlerden ötürü meydana gelebilir. Bütün bu faktörler membran içerisindeki taşınım olayı için, besleme tarafında ek dirençler meydana getirir. Bu olayın büyüklüğü, önemli ölçüde membran prosesinin tipine ve kullanılan besleme çözeltisinin özelliklerine bağlıdır (Aydıner, 2006).

Konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini özetlersek:

- ✓ Membran yüzeyindeki ozmotik basıncın artması ve akı azalması
- ✓ Çözünen maddelerin akısının artması
- ✓ Membranın ayırma özelliklerinde meydana gelen değişiklik
- ✓ Membran kirlenmesi olarak sıralanabilir (Mulder, 1996).

Membran kirlenmesi, sıvıdan ayrılması istenen çözünmüş veya katı haldeki maddelerin, membran yüzeyine doğru sürücü kuvvetler ve hidrodinamik şartlar nedeniyle sürüklenmeleri ile membran yüzeyinde ve porlarında birikmeleri sonucunda meydana gelir.

Kirletici maddelerin membran yüzeyinde veya porların içinde tutulmaları çeşitli mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkar. Membran kirlenmesinin temel belirtisi sabit basınç altında akının azalmasıdır. Ayrıca süzüntü kalitesi değişmekte ve modül basıncı düşmektedir (Aydıner, 2006).

Membranlarda kirlenmeye neden olan kirleticiler; organik maddeler, inorganik maddeler, kolloidal maddeler ve mikroorganizmalardır.

Büyük moleküler ağırlığına sahip organik maddeler (hümik asit, fulvik asit, taninler ve ligninler) membranın kirlenmesine neden olan en önemli organik kirleticilerdir. Ayrıca, organik kirleticilerden polifenolik bileşikler, proteinler ve polisakkaritler kolloidlere ve partiküllere bağlanarak membran yüzeyinde birikmelerini sağlarlar. Organik maddeler ve mikroorganizmalar arasındaki biyokimyasal etkileşim membran yüzeyinde biyofilm oluşumuna ve mikroorganizma büyümesine neden olmaktadır. Genel inorganik kirleticiler ise kil, silt, oksitler ve sülfat tuzlarıdır. Kil ve silt daha çok yüzeysel sularda bulunmaktadır. Oksitler ise metal içeren malzemelerin korozyonundan, yeraltı veya yüzeysel sularından, atıksu ve su arıtımında kullanılan metal tuzlarından (özellikle alum) kaynaklanmaktadır. İnorganik kirlenme membranın fiziksel olarak zarar görmesine neden olabilmektedir. Mikroorganizmalar membran yüzeyinde biyofilm tabakası oluşturarak kirlenmeye neden olabilmektedir. Mikroorganizmalar membran materyali ile hidrfofobik etkileşimde bulunabilmektedir. Partiküllerin ve makromoleküllerin membran yüzeyi ve/veya membran porlarında birikmesi kolloidal kirlenmeye neden olmaktadır. Membranın por büyüklüğünden büyük partiküller membran yüzeyinde birikmesi daha çok giderilebilir özelllik göstermektedir. Özellikle MF ve UF gibi membran proseslerde ise, membranın por büyüklüğünden daha küçük boyutta olan partiküller porlarda birikerek membranda geri dönüşümsüz kirlenmeye neden olabilmektedir (Köseoğlu, 2005, Özçelep, 2009).

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

- ✓ pH ayarlanması, klorlama, aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal çöktürme gibi metotların kullanılması ile membran prosesinden önce besleme çözeltisinden kirleticilerin azaltılması
- ✓ Besleme çözeltisinin özelliğine bağlı olarak doğru membran seçiminin yapılması
- ✓ Uygun modül tipinin seçilmesi
- ✓ Membranların temizlenmesi olarak sıralanabilir

Kirlenmiş olan membranların temizlenmesinde fiziksel veya kimyasal işlemler kullanılmaktadır. Fiziksel temizleme amacıyla: Ters yıkama-düz yıkama yapmak, titreşim ve ses dalgaları oluşturmak gibi yöntemler kullanılmaktadır (Barlas, 2002).

Fiziksel temizleme işleminde, kirliliklerin giderilmesi için şu metotlar kullanılmaktadır: Ters yıkama ve düz yıkama yapmak, titreşim ve ses dalgası oluşturmak. Ayrıca süzüntü akımı kullanılarak yapılan ters yıkama ile de fiziksel temizleme işlemi yapılabilmektedir. Membranların kimyasal maddeler ile temizlenmesi, temizleyici maddelerin membran kirleticilerine ve membran uygunluğuna bağlılık gösterir. Bu nedenle kirliliğin bileşiminin bilinmesi büyük önem taşır. İnorganik kirliliklerin giderilmesi için asidik ürünlerle yıkanması tavsiye edilmektedir. Organik kirlilik tabakaları için ise bazik yıkayıcılar daha uygundur. Mikroorganizmalar ile kirlenme durumunda dezenfektanlar kullanılmalıdır.

Membranların kimyasal maddeler ile temizlenme zamanına karar verilmesi sistem dizayn parametreleri ile mevcut çalışma değerlerinin karşılaştırılması ile belirlenir. Bunu sağlamak için çalışma şartlarının düzenli olarak kayıt edilmesi çok önemlidir. Akı değerinde %15–20 azalma ve basınç farkı %10–15 artış gösterdiğinde membranlarda kimyasal temizleme yapılması zorunlu hale gelmektedir. Prosesin kirlenme durumuna bağlı olarak örneğin haftada bir kez uygun bir temizleme işlemi de yapılabilir. Kirlilik uzaklaştırılması için kullanılan bazı temizleme kimyasalları ile ilgili bilgiler aşağıdaki Tablo 2.19'da verilmektedir:

Tablo 2.19 Temizleme kimyasalları örnekleri ve uygulamaları (Barlas, 2002)

Kirlilik Tabakası	Temizleme Maddesi
Metalhidroksitler	Asit (Sitrik asit)
İnorganik Kolloidler	Asit (Nitrik asit)
İnorganik Tuzlar	Asit (Fosforik asit)
Organik Madde	Baz (NaOH)
Organik Madde	Anyonik yüzey aktif maddeler (Örnek: Sodyum lauril sülfat)
Organik Madde	Enzim (Lipaz)
Mikroorganizma	Formaldehit

2.3.2 Ozonlama Prosesi

Ozonlama, sulu çözeltilerdeki ve havadaki anorganik ve organik bileşiklerin ozon ile yükseltgenerek dönüşüme uğramaları işlemidir. Ozonlama daha çok ozonun sulu çözeltiye verilmesi olarak tanımlanır. Günümüzde su ve atıksu arıtımında ozonlama sık olarak kullanılmakta ve kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Atıksu arıtımında ozon biyolojik arıtmadan sonra dezenfeksiyon amaçlı kullanımının yanında koagülasyon ve flokülasyon verimini arttırmak için, karbon filtrasyonunun verimini arttırmak için, biyolojik arıtmayı ters etkileyebilecek refraktör ve toksik maddeleri uzaklaştırmak için ve kendinden sonraki sistemlerde oluşabilecek çamur miktarlarını azaltmak için uzun yıllardır kullanılmaktadır (Beltran, 2004).

Ozon renksiz, son derece zehirli bir gazdır. Elektriksel deşarj etkisiyle oksijenden oluşur. Bu esnada 3 oksijen molekülünden 2 ozon molekülü meydana gelir. Ozon stabil değildir. Hızlı bir şekilde moleküler ve atomar oksijene parçalanır. Son derece reaktif bir tür olan atomar oksijen organik molekül gruplarıyla reaksiyona girer ve bu esnada tekrar moleküler oksijen ile birleşir.

Ozon, neredeyse bir asırdır suyu dezenfekte etmede kullanılmaktadır. Etimolojik olarak Yunanca'daki "kokan" anlamına gelen "ozein" kelimesinden gelmektedir. 1781 yılında Van Marum adındaki bir kimyager elektrik kıvılcımları geçen havada ozon kokusunu fark etmiştir. Alman kimyacı Christian Friedrich Schönbein de 1840 yılında elektroliz ve elektrik kıvılcımları deneyleri esnasında oluşan özel kokuyu keşfederek bu kokunun

simsek çakması sonrasında duyduğu kokuyla aynı olduğunu fark etmiş ve Yunanca koklamak anlamına gelen "ozein" kelimesinden esinlenerek bu maddeye "ozon" adını vermiştir.

Ozonun Schönbein tarafından keşfedilmesinden çok kısa bir süre sonra 1857 yılında Werner Von Siemens, ozon üretimi için ilk teknik cihazı yaptı. Bugün kullanılan bütün ozon üretim tesisleri, hala bu yöntem göre, yüksek gerilim altında iki elektrot arasındaki elektriksel deşarj etkisiyle ozon eldesine dayanır. Ozon üretimi için teknik oksijen ya da tozundan arındırılmış, iyi bir şekilde kurutulmuş hava kullanılır.

$3/2\ O_2 + 34{,}5\ \text{kcal/mol} \rightarrow O_3$

Ozonlama, ilk yıllarından itibaren suların hazırlanmasında ve içme sularının dezenfeksiyonunda kullanılmıştır. 1893 yılında Hollanda'da Ren nehrinin sedimente ve filtre edilmiş sularının dezenfeksiyonu amacıyla ilk ozonlama tesisi kurulmuştur. İçme suyu dezenfeksiyonu alanında ilk önemli tesis Fransa'da 1906 yılında gerçekleştirilmiştir. Otuzlu yılların ortalarında içme suyundan koku ve tat verici maddelerin ozonlama ile uzaklaştırılması için araştırmalar başlatılmış ancak ellili yıllarda ozonun atıksularda kullanımı ile ilgili çok sayıda yayınla karşılaşılmaya başlanmıştır. 60'lı yıllardan itibaren o zamana kadar arıtmanın son aşamalarında kullanılan ozon, arıtmanın ilk aşamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Bu yıllarda aynı zamanda ozonun koagülasyon etkisi keşfedilmiştir. 1980'lere gelindiğinde ozon kullanımı, teknolojinin gelişmesiyle, daha da yayılmış ve kullanım alanları çoğalmıştır (Barlas, 2002).

2.3.2.1 Ozonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Oksijenin allotropik bir şekli olan ozon üç atom oksijenin birleşmesiyle meydana gelir. Ozon, +2,07 V'luk redoks potansiyeli ile pratik olarak kullanılabilir en kuvvetli oksitleyici maddelerden biridir. Ozonda bulunan iki oksijen atomu bir oksijen molekülü oluşturmaya, üçüncü oksijen atomu ise bu iki atomdan ayrılmaya çalışır. Bu nedenle bu üçüncü oksijen atomu ortamdaki okside olabilecek maddelerle kolayca birleşebilmekte, onları parçalayabilmektedir. Aynı şekilde, ozon, su içindeki virüsler ve sporlar dahil tüm mikroorganizmaları hücre zarlarını ve/veya hücrelerini oksitlemek yoluyla bertaraf edebilmektedir (dezenfeksiyon). Ozonun özel bir oksitleyici olması, reaksiyona girdiği

ortamlara sadece oksijen vermesinden, yani insan ve çevre sağlığına zararlı istenmeyen yan ürünler oluşturmamasından ileri gelmektedir.

✓ Kimyasal formül	O_3	
✓ Molar ağırlığı	48	g/mol
✓ Kaynama noktası	-111,9	°C
✓ Ergime noktası	-192,7	°C
✓ Molar buharlaşma ısısı	15,19	kJ/mol
✓ Kritik sıcaklık	-12,1	°C
✓ Kritik basınç	55,73	bar
✓ Molar ısı kapasitesi (25 °C; 1,013 bar)	39,39	J/mol °C
✓ Yoğunluk (0 °C; 1,013 bar)	2,141	g/l
✓ Yoğunluk oranı (Hava=1)	1,66	
✓ Suda çözünürlük (20 °C)	0,57	g/kg
✓ Redoks potansiyeli	+2,07	V

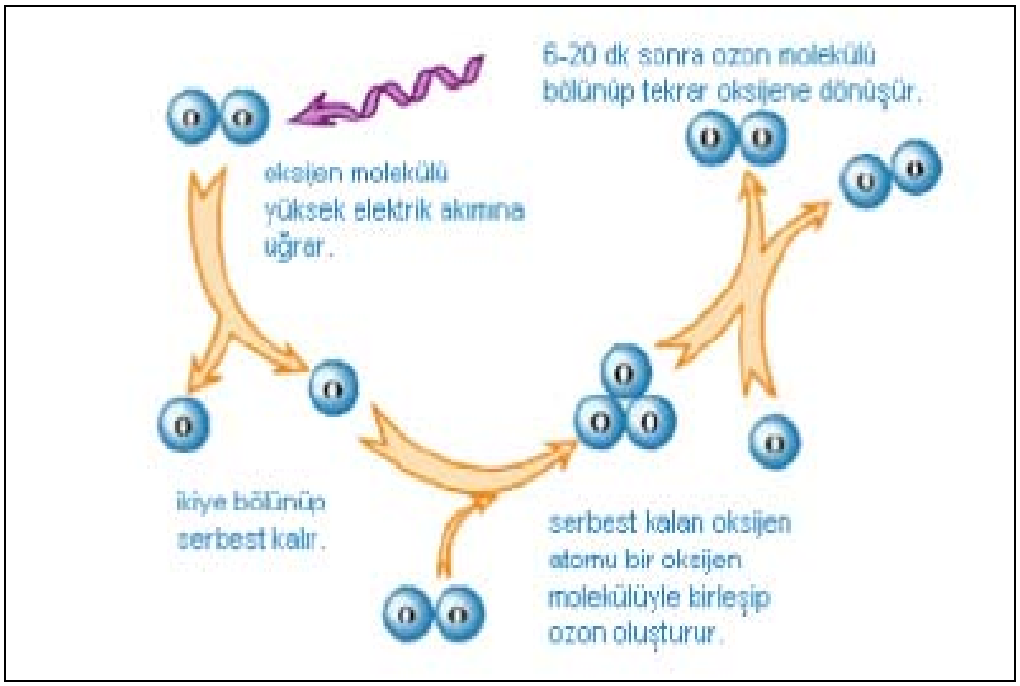
- ✓ Ozon suda ve organik çözücüler içinde çözünebilen, son derece reaktif bir oksitleyicidir.
- ✓ Ozon, endotermik bir reaksiyon ile oksijenden oluşur : $3\ O_2 \rightarrow 2\ O_3 + 142{,}3$ kJ/mol
- ✓ Ozon yanıcı değildir, ancak yüksek miktarlarda yanmayı teşvik edici özelliktedir.
- ✓ Ozon dayanıklı değildir ve oksijene parçalanmaya meyillidir. Bu parçalanma hızı; konsantrasyon, sıcaklık ve katalitik etki eden maddelere (azot oksitler, klor, metaller ve metaloksitler) bağlıdır. Oda sıcaklığında yarılanma süresi 20 ila 100 saat arasındadır, 300°C'de ise saniyeler içinde oksijene dönüşmektedir.
- ✓ Hacimsel olarak %9,5'ten daha büyük ozon/oksijen veya ozon/hava karışımlarında ozon patlama şeklinde şiddetli reaksiyonlarla oksijene dönüşmektedir.

2.3.2.2 Ozon Üretimi

Ozon, kimyasal yapısı gereği kendi kendine hızla tekrar oksijene parçalanmaktadır. Bu yüzden depolanamamakta ve kullanılacağı yerde üretilme zorunluluğu bulunmaktadır. Elektrolizle, fotokimyasal reaksiyonla, radyokinetik reaksiyonlarla ve oksijen bulunan ortama yüksek voltajda elektrik deşarj edilmesiyle elde edilir. Elektrik deşarj yöntemi ‘korona deşarj’ olarak da adlandırılmaktadır. Bu yöntemle, yüksek konsantrasyon ve miktarda ozon üretimi, kuvvetli bir elektriksel alandan oksijence zengin gazlar [saf

oksijen, azotu ayrılmış hava (PSA oksijeni) veya kurutulmuş hava] geçirilerek gerçekleştirilmektedir. Korona deşarj ozon jeneratörleri 8- 17 kWhr/kg O_3 oranında güç tüketirler. Üretim, havadan ya da yüksek saflıkta oksijenden gerçekleşir. Bu amaçla ozon üretim sistemleri (ozon jeneratörleri) kullanılır. İlk endüstriyel ozon jeneratörü, Von Siemens tarafından 1857 yılında geliştirilmiş olup korona deşarj yöntemiyle ozon üretmekteydi.

Ozon teknik olarak, "W.-v.-Siemens" adlı durgun elektrik deşarjı yönteminin kullanılmasıyla oksijence zengin gazlardan [saf oksijen, azotu ayrılmış hava (PSA oksijeni) veya kurutulmuş hava] üretilmektedir. Bu amaçla, ileri teknoloji ürünü sistemler kullanılarak yüksek konsantrasyonlarda ozon üretimi mümkün olmaktadır. Bu yöntemde, camdan bir dielektrik ile birbirinden ayrılmış iç ve dış metal elektrodlar kullanılmaktadır. Elektrodlara verilen yüksek elektrik akımı ile ortamda kuvvetli bir elektriksel alan yaratılmakta, bu alandan geçirilen oksijence zengin gazlar içindeki bazı oksijen molekülleri yoğun enerji nedeniyle parçalanmaktadır. Parçalanma sonucu oluşan oksijen atomları diğer oksijen molekülleriyle birleşerek 3 atomlu ozon molekülünü oluşturmaktadır (Şekil 2.9). Böylece, ozon jeneratörü çıkışında ozonca zenginleştirilmiş gaz elde edilmektedir.



Şekil 2.9 Ozon üretim prensibi

Ozon üretim prosesinde oksijenin parçalanması sonucu ısı açığa çıkmaktadır. Bu ısı ozon jeneratöründen uzaklaştırılmazsa, bir süre sonra jeneratör aşırı ısınarak görev yapamaz hale gelir. Bu nedenle ozon jeneratörlerinin çalışma esnasında uygun şekilde soğutma suyu ile soğutulmaları gerekmektedir (küçük sistemlerde havayla soğutma da kullanılabilmektedir).

Özet olarak açıklanmaya çalışılan bu yöntemde, üretilen ozon miktarı ve gaz içindeki ozon konsantrasyonu öncelikle dış elektrodu soğutan soğutma suyu sıcaklığına, sisteme beslenen gazın miktarına ve oksijen içeriğine, uygulanan elektrik akımına, iç ve dış elektrotların yapısına bağlılık göstermektedir.

2.3.2.3 Ozon Dozaj Sistemleri

Gaz halindeki ozonun, arıtım (oksidasyon) amacıyla kullanılacağı sıvı ortam olan sulara hızla ve verimli bir şekilde dozlanması, yani su içinde çözündürülmesi gerekmektedir. Kullanılacak dozaj sistemleri, hem üretilen ozondan optimum faydalanma hem de oksidasyon verimi açısından önem taşımaktadır. Yetersiz bir dozaj sistemi, üretilen ozonun önemli bir kısmının kullanılamadan arıtma sistemini terketmesine, dolayısıyla aynı verim için daha fazla ozon tüketilmesine yol açmaktadır. Sadece su fazına geçebilmiş ozon atıksudaki kirleticileri arıtabileceğinden, ozon üretim teknolojisi kadar ozon dozaj teknolojisine de önem verilmelidir. Ozonun suda çözünmesi bir absorpsiyon süreci olup, aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır:

- ✓ Gaz parçacıklarının gaz ve sıvı arasındaki sınır yüzeye taşınması
- ✓ Gaz parçacıklarının sınır yüzeyi aşması
- ✓ Gaz parçacıklarının sıvı içine taşınması

Aşağıda değişik ozon dozaj sistemleri ile ilgili bilgiler verilmektedir. Dozaj sistemleri; ozonun suya veriliş şekli, gaz ve su fazları arasındaki temas yüzeyleri, sistem basınçları ve reaksiyon süreleri açısından birbirlerinden farklılıklar göstermektedirler.

Difüzör Dozaj Sistemi:

Dozaj tanklarının dibine döşenen difüzörler (genellikle seramik) vasıtasıyla ozon içeren gaz suya ince baloncuklar halinde verilmektedir. Yüksek verimli bir dozaj için su

yüksekliğinin difizörlerden itibaren en az 5 – 6 m olması gerekmektedir. Reaksiyon tanklarının üstü genelde kapalı olup, bazen basınçlı tank şeklinde işletilmektedirler (Toriçelli Yöntemi). Çoğunlukla arka arkaya bir kaç dozaj tankı kullanılmaktadır. İlk tankta çözünmeyen gaz daha sonraki tanklara tekrar verilmektedir. Bu tip dozaj sistemi genellikle düşük ozon dozajı ($g\text{-}O_3/m^3\text{-}su$) uygulandığında ve su içindeki askıda katı madde miktarının düşük olması (< 5 – 10 mg/l) durumunda kullanılmaktadır (AKM'nin difüzörleri tıkamaması için).

Venturi-Enjektör Dozaj Sistemi:

Bu sistemde, reaksiyon tankına giden su hattından alınan bir tali akıma ozon dozlaması yapılmakta ve bu tali akım tekrar ana hatta verilmektedir. Öncelikle bir basınç yükseltici pompa yardımıyla tali hatta basınç 5 bar seviyesine çıkartılır. Daha sonra su bir venturi enjektör sisteminden geçirilir. Su venturiden geçerken enjektör üzerinden ozon gazını emer. Ozonlanmış olan su tekrar ana su hattına verilir. Bu tip dozajda verim basınçla orantılı olmaktadır. Kullanılan tali akım sistemi ile ozonlanacak tüm suyun basıncını yükseltmeye gerek kalmadığından işletme ve yatırım masrafları azaltılmış olur.

Diğer Ozon Dozaj Sistemleri:

Yukarıda verilen ozon dozaj sistemleri genel olarak günümüzde en yaygın kullanılan sistemlerdir. Bunlar dışında "statik mikser dozaj sistemi", "döner karıştırıcılı dozaj sistemi", "kolon dozaj sistemi" gibi sistemler de bulunmaktadır.

2.3.2.4 Ozonun Kullanım Alanları

İçme suyu arıtımında:

a) İstenmeyen tat, koku ve rengin giderilmesi

b) Sulardan ağır metallerin giderilmesi

c) Suların dezenfeksiyonu

d) Dezenfektanların yan ürünlerinin giderilmesi

e) Doğal organik maddelerin, ozonla oksidasyonları sonucu biyolojik olarak bozunma oranlarının yükseltilmesi

Gıda endüstrisinde:

a) Gıda ile temas eden suların dezenfeksiyonunu sağlar.

b) Gıdaların depolanma ve raf ömrünü uzatır.

c) Depo ve üretim alanlarında küf, mantar gelişimini engeller.
d) Gıda işletmelerinde dezenfeksiyon amaçlı kimyasal kullanımını azaltır.
e) Kısa sürede dezenfeksiyon sağlar, gıda üzerinde artık ve kalıntı bırakmaz.

Tekstil endüstrisinde:
Kot ve kumaş ağartma, renk giderimi, atıksu geri kazanımı

Balık üretim çiftlikleri, akvaryumlarda:
Suların dezenfeksiyonu, balık hastalıklarının önlenmesi

Et, balık, tavuk işleme tesislerinde:
İşlenmiş et, balık, tavuk ürünlerinin raf ömrünün uzatılması

Otel, hastane ve yüzme havuzlarında:
Suların dezenfeksiyonu, Legionella ve diğer hastalık yapıcı bakterilerin etkisiz hale getirilmesi

Yemek fabrikalarında:
Yıkama sularının dezenfeksiyonu, gıdaların depolama ömrünün artırılması, koku giderimi

Tat ve koku gideriminde:
Sulardaki koku ve tat kaynağı ya tabii olarak bulunan organik maddelerden ya da sentetik organik bileşiklerden meydana gelmektedir. Bitkilerin çürümeleri, bakteriyel metabolik işlemlerle yüzey sularında tadın bozulmasına sebep olmaktadır. Ozon bu bileşikleri okside ettiğinden suyun tadında hissedilir derecede düzelmeye sebep olur. Yeraltı ve yüzeysel sulardaki tat ve koku kaynaklarından birisi olan hidrojen sülfit de ozonlama ile sülfat anyonuna okside olması, suyun tat ve kokusunda iyileşmeye neden olur. Koku özelliği, yüksek elektronlu sülfit, amin ve olefin gibi fonksiyonel gruplara sahip maddelerle birlikte meydana gelmektedir. Ozon bu fonksiyonel grupları, kokusuz olan oksijenli gruplara okside etmektedir. Örneğin, dimetil sülfit, dimetil sülfoksit; trialkil aminler N-oksitlere okside edilir. Sülfit iyonlarına nazaran organik sülfitlerin

sulfonlar, sülfoksitler ve sülfonik asitlere oksidasyonu daha yavaş gerçekleşir. Ozonlamanın devamı halinde bu moleküllerin organik karbon bağları okside olacaktır.

Koku giderimiyle ilgili ozon jeneratörü kullanan başlıca sanayi kolları; süt ve süt ürünleri işletmeleri, ilaç fabrikaları, balık işleme fabrikaları, kauçuk fabrikaları, yağ fabrikaları, kağıt ve kimyasal madde fabrikalarıdır.

Renk giderimi:
Yüzeysel sular genellikle bünyelerinde doğal olarak bulunan hümik, fülvik, tannik asitler gibi organik maddelerle renklenirler. Bu tip bileşikler, bitkisel maddelerin parçalanmasından ve genellikle fenol benzeri bileşiklerin birikimi sonucu meydana gelir. Bu tip renk değişikliklerine neden olan çeşitli konjuge çift bağlı bileşikler, ozon oksidasyonu yoluyla kolaylıkla giderilebilirler. Sadece bir çift bağın parçalanması, genellikle molekülün renk özelliklerini bozmaya yeterlidir. Göl sularında renk gidermek için gerekli ozon doz seviyesi genellikle 2 – 4 mg/L dir.

Bulanıklık giderimi:
Sulardaki bulanıklık, kimyasal oksidasyon ve elektrik nötralizasyonu ile birlikte uygulanan ozonlama suretiyle giderilebilir. Bulanıklığa neden olan kolloidal partiküller, negatif yüklü partiküller halinde çözünmemiş şekilde bulunurlar. Bu partiküller öncelikle ozon ile nötralize olur, daha sonra yüzeylerinde meydana gelen organik materyalin oksidasyonu ile ozon, diğer kolloidal maddeleri de tahrip eder.

Endüstriyel atık suların kontrolü, dezenfeksiyonu ve atıksu arıtımında ozon uygulaması: Biyolojik olarak parçalanamayan endüstri atıkları, ozon işlemi ile parçalanır duruma getirilmektedir. İlk endüstriyel ozon atıksu uygulaması, uçaklardan boyaların çıkarılmasında kullanılan solüsyonlardaki fenol ve siyanid'in oksidasyonudur. Ozon ile fenol oksidasyonu uygulamaları, kağıt fabrikalarında, kok kömürü işletmelerinde, yağ rafinerisinde ve diğer thermoplastik reçine üretiminde kullanılmaktadır. Ozonun diğer bir kullanım sahası, siyanid içeren atıklardan siyanid'in okside edilerek toksik olmayan siyanid iyonu elde etmek ve bunu takiben bu iyonu CO2 ve nitrat anyonlarına dönüştürmektir. Ozon bu suretle siyanid içeren boya maddeleri, fotoğraf ve maden atıklarının işleminde kullanılmaktadır. Bu işlemlerde diğer ağır metallerin redüksiyonu

da meydana gelir. Ozon ve UV radyasyonu kombinasyonu, demir-siyanid komplekslerini ve glisin palmitik asit, gliserin, etil alkol ve asetik asit gibi diğer bileşiklerin de tahrip edilmesinde kullanılır. Diğer yandan tabii boya etkinliği gösteren tanninler ve ham kağıt maddelerindeki renkler veya diğer sentetik renkler ve organik boyaların renkleri de ozon ile giderilmektedir.

Ozonun flotasyonu kolaylaştırma özelliği, sudaki katı maddelerin uzaklaştırılmasında etkin rol oynar. Sularda doğal olarak bulunan demir (Ferro) iyonu, ozon ile ferric duruma okside edilir. Ferric katyon, ferric hidroksit olarak çökelir. Sudaki herhangi bir süspanse katı madde, ferric hidroksit ile koagüle olur ve sonuçta hava veya oksijen gibi taşıyıcı gaz vasıtasıyla ozon kontak tankının su yüzeyinde bir matrix tabaka oluşturur. Bu katı maddelerden meydana gelen tabaka ve ferric hidroksit ozon kontak tankının yüzeyinde bir köpük oluşturur. Bu tabakanın yüzeyden kolaylıkla alınabilir özellikte olması, filtreleme masraflarını minimuma inmesini sağlar.

Ozonun geniş çapta kullanıldığı sahalardan birisi de, ikinci derecede veya biyolojik olarak işlem görmüş atık suların dezenfeksiyonudur. Ozon, büyük rezervuarlara veya içinde canlıların bulunabileceği yerlere akan atıksuların temizlenmesinde geniş çapta kullanılmaktadır. Bu tür sularda klora nazaran ozon ile dezenfeksiyonun avantajları; ozon bütün virüsleri klordan daha etkin şekilde ortadan kaldırdığı gibi, sularda yaşayan canlıların klordan büyük zarar görmesinin aksine, ozonlama ile suyun bir yandan da oksijence zenginleşmesi sağlandığından, suların doğal dengesinin korunmasıdır. Ozon bu tip sular için etkili dezenfeksiyon sağlarken diğer taraftan da rengi ve bulanıklığı giderir ve kimyasal oksijen ihtiyacını azaltır. Genellikle ozon ilk kimyasal arıtımla, biyolojik arıtım arasında kullanılmaktadır. Ozonla arıtımdan öncelikle beklenen karbon çift bağlarının kırılmasıdır. Diğer yandan bu aşamada kısmi flokülasyon ve biyolojik arıtım yükünün azaltılması gibi avantajları da vardır. İlk kimyasal arıtım sonrası ve biyolojik arıtım öncesi uygulandığında KOİ miktarında % 40–50 oranında düşme kaydedilmiştir. Diğer yandan ozon kullanımının avantajları arasında; kullanılan kimyasal sarf malzemenin miktarında % 25 azalma ve çamur miktarında % 15 azalma görülmektedir.

Su ve meşrubat şişeleme işletmeleri:
Şişelenmiş sularda yosun ve bakteri gelişimini önler. Şişe sularının raf ömrünü uzatır.

Nitrit ve amonyak gideriminde:
Sularda bazı bakteriyolojik faaliyetler sonucu veya doğal olarak bulunabilen nitrit, ozon ile kolaylıkla okside olarak nitrata dönüşürken, amonyağın ozonla oksidasyon sonucu giderilmesi oldukça zordur. Bir sulu çözeltideki amonyağın oksidasyonu, sistemin pH'ına ve diğer oksitlenebilir maddelerin varlığına bağlıdır. Atık sularda bulunan organik maddelerin reaksiyon hızı; ozon ve amonyak arasındaki reaksiyon hızından daha büyük olduğundan, suda eğer ozon-reaktif organikler mevcut ise amonyağın okside olması oldukça güçtür. Amonyağın ozon ile oksidasyonun da pH'ın rolü önemlidir. Reaksiyon dengesi, pH 7–9'dan fazla olan sularda serbest amonyak tarafına doğru saptığından, belirli bir oksidasyon gözlenir. Amonyak ozon ile oksitlendiğinde, önce nitrite daha sonra nitrata yükseltgenir. Gerekli ortam sağlandığında, amonyağın önce nitrit daha sonra nitrata dönüşmesi için gerekli ozon miktarı; 1g amonyak için 3.05 g O_3' dür.

2.3.2.5 Ozonun Avantaj ve Dezavantajları

Avantajları:

- ✓ Ozon, virüsler ve bazı mikroorganizmaların inaktivasyonunda klor, kloraminler ve klordioksitten daha etkin bir dezenfektandır
- ✓ Çok güçlü bir kimyasal dezenfektan olduğu için çok kısa temas süreleri gerekir
- ✓ Arıtılacak suda brom iyonları yoksa halojenlerle yer değiştiren dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumunu kontrol eder
- ✓ Dekompozisyonu sonucu sudaki bakiyesi sadece çözünmüş oksijendir
- ✓ Ozon üretimi ve uygulamasının güvenilir bir teknoloji olması

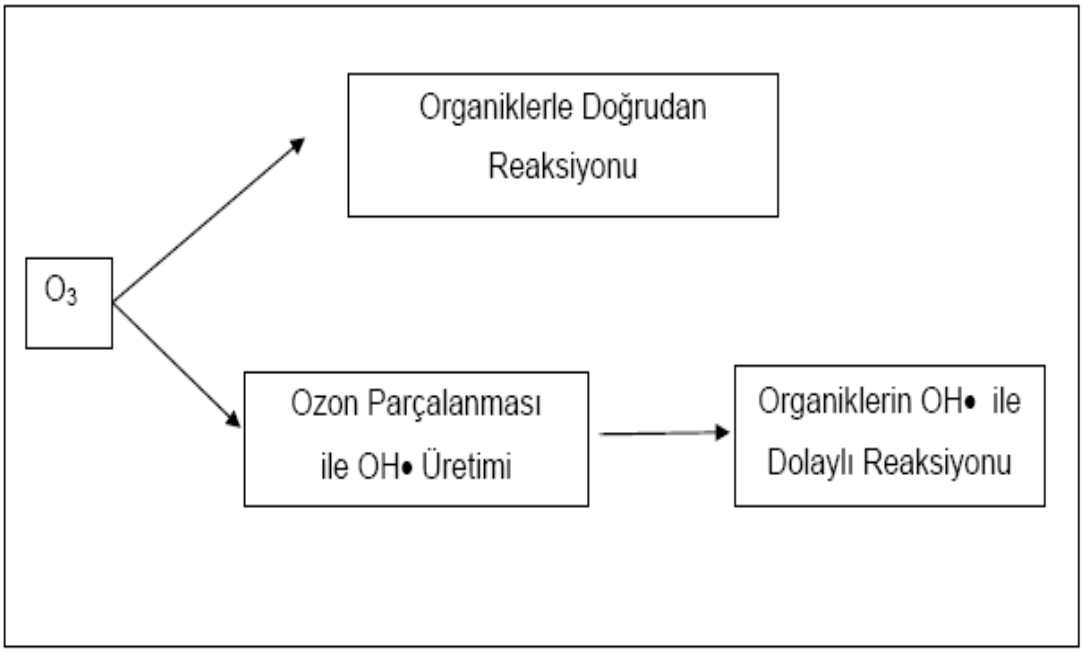
Dezavantajları:

- ✓ Arıtılacak suda brom, aldehitler ve ketonların olması durumunda bromla yerdeğiştiren dezenfeksiyon yan ürünleri ve bromat türleri gibi dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturabilmesi
- ✓ Rezidüel koruma sağlamaz. (Rezidüel koruma; arıtılmış su sisteme verildikten sonra mikrobiyolojik bulaşmalar sonunda suya geçebilecek mikroorganizmaların üremesinin engellenmesi için suda dezenfektan madde bulundurulmasıdır)

- ✓ Ozonlama işleminin ilk maliyetinin yüksek olması
- ✓ Ozon üretiminin, arıtımın yapıldığı sahada gerçekleştirilmesi zorunluluğu ve
- ✓ üretimde yüksek miktarda enerji gerektirmesi
- ✓ Ozonun oldukça korozif ve toksik olması
- ✓ Yüksek pH ve sıcaklılarda hızla bozunur
- ✓ Dağıtım sistemlerinde bakiye dezenfektan bırakmaması ve
- ✓ Yüksek derecede bakım ve işletme becerisi gerektirmesi sayılabilir (Kiang ve Metry, 1982, EPA, 1999b).

2.3.2.6 Ozon Oksidasyonun Mekanizması

Organik maddelerin sıvı ortamlarda ozon ile oksidasyonları sonucu ortaya çıkması beklenen bileşikler bilinmektedir. Buradan yola çıkarak, su içindeki çözünmüş organik maddelerin ozon ile selektif olarak okside edileceklerini ve bir ana molekülün (M) ozon ile okside olarak daha başka alt ürünler oluşturabilecek ürünleri ortaya çıkarabileceğini Şekil 2.10'da verilmiştir.

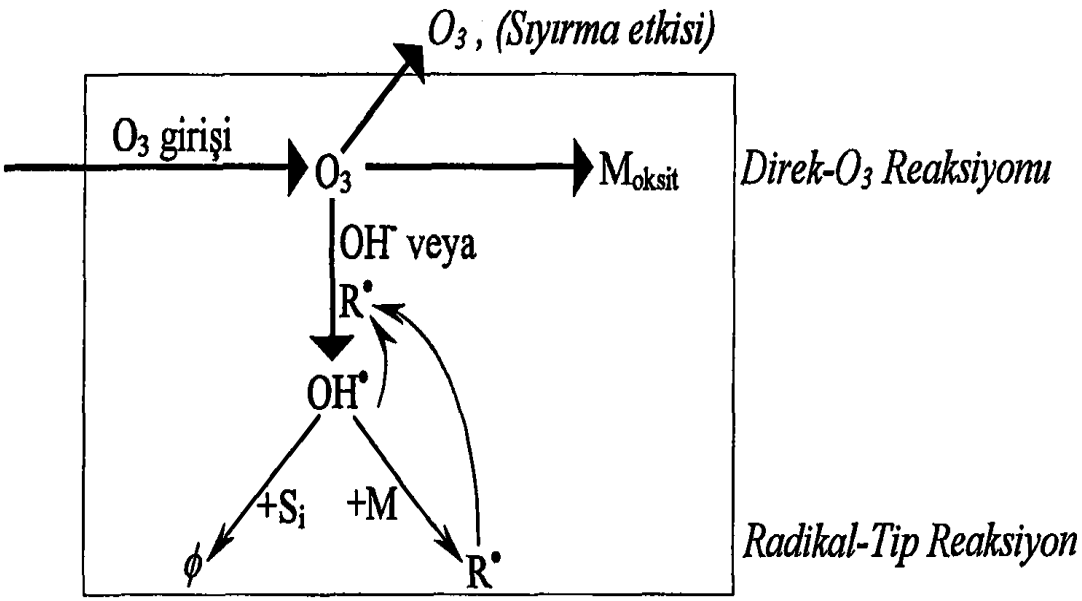


Şekil 2.10 Organik maddelerin ozon ile reaksiyonları

Pek çok durumda uzun süreli bir ozonlama ile seri oksidasyon adımları sonucunda su içindeki bileşikler karbondioksit, su, nitrat, sülfat, v.b. gibi son ürünlere kadar oksitlenerek tam bir mineralizasyona ulaşılabilmektedir. Pratikte ise, ozonlama

prosesleri böyle bir mineralizasyona ulaşılmadan çok önce fiziksel, teknik ve ekonomik sebeplerden durdurulmaktadır.

Ozonun sudaki birincil reaksiyonları aşağıda Şekil 2.11'de verilmektedir. Ozonlama sırasında çözünmüş ozonun bir kısmı su içindeki bileşiklerle direkt olarak reaksiyona girer. Söz konusu direkt O_3 reaksiyonları bir hayli yavaş gerçekleşir, bu da onların oldukça selektif olduğunun bir göstergesidir ve su içindeki önemli reaksiyonların (örneğin dezenfeksiyon, renk giderimi gibi) temelini oluştururlar.



Şekil 2.11 Ozonun Sudaki Birincil Reaksiyonları (M:çözünmüş madde, Moksit: oksitlenen çözünmüş madde, Si: serbest radikal süpürücüleri, Ø: ozonun bozulmasına katalizör olmayan ürünler, R.: ozonun bozulmasına katalizör olan serbest radikal)

Diğer yandan, çözünmüş ozonun bir kısmı sudan uçmadan ve reaksiyona girmeden önce parçalanmaktadır. O_3'ün parçalanması OH^- iyonlarınca katalizlenmektedir ve pH değerinin artmasıyla daha da hızlanmaktadır. Ek olarak, $OH^\bullet$ ve $HO_2^\bullet$ gibi serbest radikallerin (bunlar da yine O_3'ün parçalanmasıyla oluşmaktadır) zincirin taşıyıcıları olarak görev aldıkları radikal tip zincir reaksiyonlar sonucu ozon parçalanması artmaktadır. Bunun ötesinde, örneğin benzen türevleri gibi bileşikler $OH^\bullet$ radikalleri ile reaksiyona girerek ikincil radikaller ($R^\bullet$) oluşturmaktadırlar. Bunlar da ozonun parçalanmasını (oksijene dönüşmesini) katalizlemektedirler.

Su içindeki bikarbonat iyonları ve metilcivahidroksit veya klorür (düşük pH'da) gibi bileşenler ise $OH^{\bullet}$ radikallerini tüketerek, zincir reaksiyonların durmasına neden olmaktadırlar. Böylece, su içindeki ozonun ömrünü uzatıcı yönde etki göstermektedirler. Sonuç olarak, ozonun ömrünün suyun pH'sı ve su içindeki bileşiklere bağlı olduğu ortaya çıkmaktadır. Yukarıda değinildiği gibi, ozonun parçalanmasıyla ikincil yükseltgenler ortaya çıkmaktadır.

2.3.2.7 Ozon Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler

Ozon Oksidasyonuna pH'nın Etkisi:

Ozon bazik ve asidik ortamlarda reaksiyona girer, düşük pH değerlerinde iyonik (direkt) ve yüksek pH değerlerinde radikal reaksiyon verir. Ancak 5'ten büyük pH değerlerinde suda karbonat ve bikarbonatların bulunması nedeniyle ozon ve radikalleri bağlanmakta ve daha fazla ozon sarf edilmesi gerekmektedir. pH değeri 4'ün altında ise, organik bileşiklerin tam olarak oksitlenememesi durumunda suda ozon ile yüksek miktarda klorür bulunması halinde AOX miktarında artış gözlenmektedir. Ayrıca pH < 6,5 olan arıtılmış suların deşarjına da izin verilmediğinden, ozonlamada genellikle biyolojik arıtma için de uygun olan 5,5 ila 8 arasındaki pH değerlerinde çalışılmaktadır. Ayrıca asidik şartlarda ozonun bozunmasına esas katkı UV fotolizidir. pH 2'de UV ışığı olmadan ozunun bozunması minimumdur.

Ozon Oksidasyonuna Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık ozonun çözünürlüğü üzerinde etkilidir, artan sıcaklıkla birlikte ozonun çözünürlüğü azalır. Çözünürlüğün düşmesi nedeniyle ozonlama etkinliğinin azaldığı söylenemez çünkü sıcaklık artısı reaksiyon hızını da artırmaktadır.

Ozon Oksidasyonuna Ozon Dozunun Etkisi

Oksidasyon reaksiyonlarını moleküler ozon ya da ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri verdiğinden ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlama etkinliği de artmaktadır (Sevimli, 2000, Kaya, 2010)

2.4 BİRA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMI KONUSUNDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Bira endüstrisi atıksularının arıtımında aerobik ve anaerobik prosesler yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu atıksuların ileri arıtımı ve geri kazanımı konusunda ise çok fazla çalışma olmadığı dikkati çekmiştir. Bira üretimi yüksek miktarda su tüketimine sebep olmaktadır. 1 litre birayı üretmek için toplamda 4 ila 10 litre kadar su durulama ve soğutma suyu olarak tüketilmektedir. Bunun %90'ı kanala deşarj edilmektedir. Ayrıca üretim esnasında %8–15 oranında su kaybı oluşmaktadır.

Parawira ve diğ (2005) yukarı akışlı anaerobik reaktörde bira endüstrisi atıksuyunun arıtımını araştırmışlardır. 2 yıl süren çalışmada amaç kanala deşarj standartlarını sağlamak olmuştur. Bu kapsamda KOİ %57, AKM %50 ve UAKM %90 oranında giderilmiştir. Yapılan çalışma sonrasında arıtma sonrası gerekli deşarj standartları sağlanmıştır.

Zupancic ve diğ (2006) termofilik koşullarda bira endüstrisine ait atıksuyun ardışık kesikli reaktörde arıtımını araştırmışlardır. 35 gün süren deneyler sonrasında KOİ de %89.9 ve UAKM de %78.5–90.5 giderim elde etmişlerdir. Uygun hidrolik bekletme süresi (HRT) nin seçimi ile çamur çökelmesinde problem görülmemiştir.

Xiangwen ve diğ (2007) tarafından yapılan bir çalışmada bira endüstrisi atıksuyunun ardışık kesikli anaerobik reaktörde arıtımı araştırılmıştır. Atıksuyun KOİ değeri 22500–32500 mg/L dir. Organik yükleme hızı (OLR) 1–5 kgKOİ/m^3.gün arasında değiştirilmiştir. Deneyler 250 gün devam etmiş ve KOİ gideriminde %93–96 verim elde edilmiştir.

Alvarado-Lassman ve diğ (2008) akışkan yataklı anaerobik reaktörde farklı OLR değerlerinde bira endüstrisine ait atıksuyun arıtımını araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonunda %70 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Braeken ve diğ (2004) bira endüstrisi atıksuyunun biyolojik arıtma sonrasında nanofiltrasyon prosesi ile geri kazanımını araştırmışlardır. Geri kazanılan suyun yıkama

suyu ve soğutma suyu olarak kullanılması hedeflenmiştir. Deneylerde KOİ, iletkenlik, sodyum ve klorür parametreleri izlenmiştir. Çalışma sonunda nanofiltrasyon prosesi ile KOİ, sodyum ve klorür giderimi etkili bir şekilde sağlanmıştır. İletkenlik soğutma suyu standartında istenen değere düşürülememiş ve süzüntünün deiyonize su ile karıştırılması önerilmiştir. Nanofiltrasyon prosesinde pH, sıcaklık ve basınç gibi önemli işletme parametrelerinin proses verimine etkisinin araştırılmadığı dikkati çekmiştir.

Van der Bruggen ve Braeken (2006) bira endüstrisinde "sıfır deşarj" konusunda bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada tipik orta boy bir bira fabrikası için uygun membran prosesleri kullanılarak uygulanacak bir proses planı oluşturulmuştur. Bu planda ultrafiltrasyon prosesi ile partiküllerin, liflerin ve askıda katı maddelerin giderilmesi, nanofiltrasyon prosesi ile de organik madde ve tuz giderimin de kullanılması önerilmiştir.

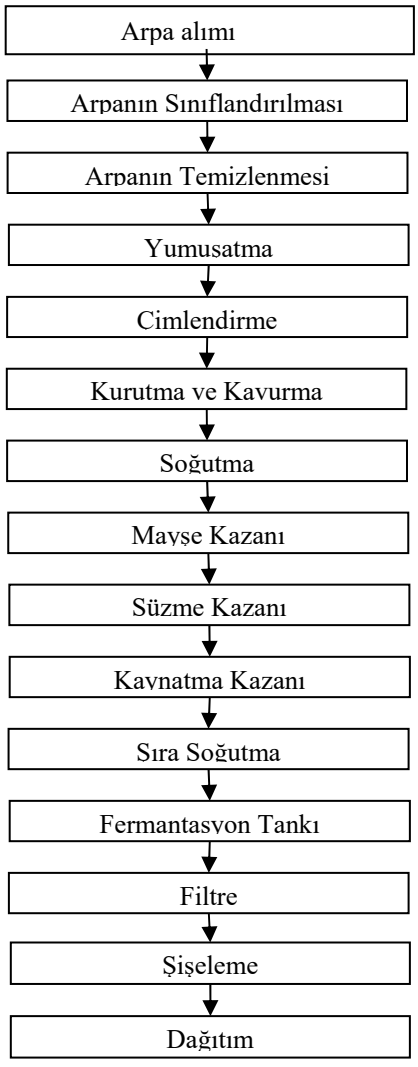
Simate ve diğ (2012), karbon nanotüp kullanılarak bira atıksularının koagülasyon-flokülasyon ile ön arıtımını araştırmışlardır. Çalışmada koagülasyon ve flokülasyon proseslerinde daha nce kulanılmamış karbon nanotüpler ile klasik ferik klorür verimliliğini karşılaştırmak amacıyla bir dizi deney yürütülmüştür. Zeta potansiyeli de dahil olmak üzere, bulanıklık ve kimyasal oksijen ihtiyacı gibi parametreler koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinin ilerlemesini takip etmek amacıyla izlenmiştir. Bozunmamış ve fonksiyonel CNT çeşitlerinin ikisi de bira atık suyunda kolloidal parçacıkları pıhtılaştırılmada olumlu olduğu görülmüştür. Genel olarak ise ferik klorür'ün bozunmamış ve fonksiyonel CNT'ler den daha etkili bir pıhtılaştırma mekanizmasına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Yukarıda özetlenen çalışmalar sonrasında bira endüstrisi atksuyunun arıtımında anerobik arıtmanın daha yaygın kullanıldığı görülmektedir. Arıtılan atıksuyun ise biyolojik arıtma sonrası geri kazanımı konusunda yapılan çakışmada ise gerek filtrasyon şartlarının membran kirlenmesi ve arıtma verimi üzerine etkisinin araştırılmadığı görülmektedir. Ozonlama prosesi ile ise bu tür atıksuların geri kazanımı konusunda hiçbir çalışmaya rastlanılmamıştır.

3. MALZEME YÖNTEM

3.1 BİRA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN KARAKTERİZASYONU

Deneylerde kullanılan atıksu İstanbul'da bira üretimi yapan bir fabrikanın biyolojik arıtma tesisinin (anaerobik+aerobik) çıkışından alınmıştır. Bu fabrika günde yaklaşık olarak 120 tonluk üretim geçekleştirmektedir. Fabrikada hammaddenin girişinden itibaren dağıtıma kadar olan sürede ki üretim akış şeması Şekil 3.1' de verilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında atıksu +4ºC'de soğutma odasında saklanmıştır.



Şekil 3.1 Bira üretim fabrikası bira üretim şeması

Çalışmada kullanılan deşarj atıksuyuna ait karakterizasyon aşağıda Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan bira atıksuyunun karakterizasyonu

Parametre	Değer
pH	8,5
KOİ (mg/L)	290
İletkenlik (µS/cm)	3200
Toplam Sertlik (mg $CaCO_3$/L)	240
Alkalinite (mg $CaCO_3$/L))	190
Klorür (mg/L)	390
Sülfat (mg/L)	62,8
Orto-P (mg/L)	43
NH_3-N (mg/L)	10
NO_3-N (mg/L)	2.5
RES_{436} (m^{-1})	6,2 m^{-1}
SAK_{254} (m^{-1})	60,4 m^{-1}
Askıda Katı Madde (mg/L)	180
Fekal Koliform	11/100 mL
SAR (mg/L)	75
Demir	0,3
Alimünyum	<0.001
Arsenik	<0.001
Berilyum	<0.001
Bor	<0.001
Kadmiyum (mg/L)	0,02
Krom (mg/L)	0,39
Kobalt	<0.001
Bakır	<0.001
Florür (mg/L)	1
Kurşun (mg/L)	0,49
Lityum	<0.001
Mangan	<0.001
Molibden (mg/L)	1,43
Nikel	<0.001
Selenyum	<0.001
Vanadyum	<0.001
Çinko (mg/L)	0,003
Potasyum (mg/L)	8,7
Sodyum (mg/L)	245
Magnezyum (mg/L)	9
Kalsiyum (mg/L)	65

3.2 ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmektedir:

KI (Merck)
$Na_2S_2O_3$ (Merck)
HNO_3 (Merck)
NaOH (Merck)
$AgNO_3$ (Merck)
$BaCl_2$ susuz (Merck)
Na_2SO_4 (Merck)
K_2CrO_4 (Merck)
EDTA-Etilen diamin tetra asetik asit (Carlo Erba)
Eriochrome black-T (Merck)
NH_3 (Merck)
$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (Merck)
H_2SO_4 (Merck)
H_3BO_3 (Merck)
C_2H_5OH (Merck)
Metil kırmızısı (Merck)
Metilen mavisi (Merck)
Besiyerleri (Hazır-sertifikalı)

3.3 ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR

Çalışmada kullanılan cihazlar ve araçlar aşağıda verilmektedir:

Laboratuvar ölçekli membran sistemi (OSMO)
Laboratuvar ölçekli ozon sistemi
AFM cihazı (NanoScope IV)
ESEM cihazı (Philips XL series, XL 30ESEM-FEG)
FT-IR cihazı (Perkin Elmer)
Masaüstü bilgisayar

Terazi (Sartorious GP 3202-OCE, ölçüm sonuçlarını otomatik olarak bilgisayara aktaran Sartoconnect yazılım destekli)
T60 UV-VIS Spektrofotometre (PG Instruments)
Thermo Electron Corporation Orion 3Star pH ölçüm cihazı
Vakum pompası (Ozon jeneratörüne bağlı)
Sartorius 0,45 µm filtre kağıdı
Milipore Süzme Seti
İletkenlik ölçer cihazı (WTW)
Isıtıcı-Manyetik Karıştırıcı (VELP Scientifica)
Gec Avery Hassas Terazi
Termoreaktör (TODAYS Marka CR 25 Model)
Fotometre (MERCK PICCO)
Etüv
Otoklav
İnkübatör
Pasteur fırını
10 mm kalınlığında kuvars küvet
0.45 µm membran ve GF/C filtre
1 mL hacimli mikro şırınga

3.4 ANALİTİK YÖNTEMLER

Aşağıda çalışmada kullanılan analitik yöntemler verilmiştir.

3.4.1 pH

pH ölçümleri, 4500-H^+ (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre Thermo Orion marka 3-Star modeli pH metre ile yapılmıştır.

3.4.2 İletkenlik

İletkenlik ölçümleri, 2510 B (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre WTW InoLab Level 3 marka iletkenlik ölçer cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.3 Toplam Sertlik

Toplam sertlik analizi, 2340 C (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre yapılmıştır.

3.4.4 Alkalinite

Alkalinite analizi, 2320 A (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre yapılmıştır.

3.4.5 Klorür

Klorür analizi, 4500-Cl^- B (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre gerçekleştirilmiştir.

3.4.6 Askıda Katı Madde (AKM)

AKM analizi, 2540 A (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre yapılmıştır.

3.4.7 Sülfat

Sülfat ölçümü, 4500-SO_4^{2-} E (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre gerçekleştirilmiştir.

3.4.8 Nitrat Azotu (NO_3-N)

Nitrat tayini 1097130001 ürün numaralı Merck kiti ile yapılmıştır.

3.4.9 Amonyak Azotu (NH_3-N)

Amonyak azotu ölçümü 4500-NH3 C (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre yapılmıştır.

3.4.10 Orto Fosfat (Orto-P)

Orto fosfat analizi, 4500 P-D (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen kalay klorür yöntemine göre yapılmıştır.

3.4.11 Fekal Koliform

Fekal koliform ölçümü 9222 D (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen çoklu tüp fermantasyon tekniğine göre yapılmıştır. Toplam koliform miktarı, 100 mL'de en muhtemel sayı (EMS) olarak hesaplanmıştır.

3.4.12 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

KOİ analizi, Merck marka kitler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm aralığı 25-1500 mg/L olan kitlere numune eklendikten sonra termoreaktörde 120 dakika boyunca kaynatma yapılmıştır. Kitler soğuduktan sonra 605 nm'de fotometre ile numunenin KOİ değeri belirlenmiştir.

3.4.13 Sodyum Adsorpsion Oranı (SAR), Değişebilir Sodyum Yüzdesi (ESP) ve Sodyum Karbonat Kalıntısı (RSC)

Sodyum adsorpsiyon oranı, toprak bünyesindeki suda ve sulama suyunda sodyumun baskın iyon olduğu durumu göstermektedir. Yüksek sodyumlu durumlarda, toprak partikülleri birbirinden ayrılmaktadır. Bu durumda, topraktaki porozite azalmakta ve büyük boşluklar tıkanmaktadır. Böylelikle, su ve havanın toprak içine nüfuzu engellenmektedir. Sodyum oranı, sodyum adsorbsiyon oranı (SAR) (Konsantrasyonlar, meq/l cinsindendir.) ile gösterilmektedir. SAR, suyun sodyum (veya benzer alkaliler) açısından zararlılığının bir ölçüsü olarak kullanılmakta ve aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}}$$

Değişebilir sodyum yüzdesi $(ESP)=0.01475SAR-0.0126$ denkleminden hesaplanmaktadır.

Sodyum Karbonat Kalıntısı, $RSC= (CO_3+HCO_3)-(Ca+Mg)$ denkleminden hesaplanır.

3.4.14 Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK_{254})

SAK_{254} (Spektral Absorpsiyon Katsayısı) parametresi organik madde tayini için kullanılmaktadır. SAK_{254} parametresi su içindeki UV-ışınımını absorplayan maddeleri

kapsar. SAK_{254} analizleri DIN 38404–C3 Normu'na göre yapılmıştır. Spektral Absorpsiyon Katsayısı SAK_{254} şu eşitlik ile hesaplanmıştır:

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

A_{254} : 254 nm dalga boyunda su numunesinin absorbansı

d : küvetin kalınlığı, mm

f : birim dönüştürme faktörü, spektral absorpsiyon katsayısını m^{-1} olarak ifade etmek için, burada f : 1000

3.4.15 Renklilik Sayısı (RES) Ölçümü

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

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

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

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

A : λ dalga boyunda su numunesinin ekstinksiyonu (Absorbans)

d : Numunenin kalınlığı (küvet genişliği, mm)

f : Spektral Absorpsiyon değerini m^{-1} biriminde elde etmek için faktör,

burada f :1000

Yukarıda yer alan ifadelerden bir renk parametresi olan RES elde edilmiştir:

$$RES = 100x(E_\lambda / d) \quad (3.3)$$

E_λ : Ekstinksiyon (belirli dalga boyunda)

d : Su numunesi kalınlığı (cm)

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

3.4.16 Ağır Metal Analizleri

Ağır metal analzileri, İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı'nda Atomik Absorpsiyon Cihazı'nda (AAS) yaptırılmıştır. AAS, eser miktardaki metallerin (ppm ve ppb seviyesinde) kantitatif analizi için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. Gözlenebilme sınırlarının ppm düzeyinde olduğu örneklerde alev ile çalışılmıştır. Hava-asetilen alevi kullanılmıştır. Gerekli gözlemlenebilme sınırları ppb düzeyinde ise grafit fırın kullanılmıştır.

3.4.17 Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi (ESEM) ölçümleri

membran porlarında meydana gelen kirlenmenin analizi için yapılmıştır. Ölçümler, Philips XL series, XL 30ESEM-FEG marka ESEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm öncesinde membran numunesi sıvı azot gazı yardımıyla kırılarak numuneden çapraz kesit alınmış ve bu kesit altın ile kaplanmıştır.

3.4.18 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR) Ölçümleri

FT-IR ölçümleri, İ.Ü. İleri Analizler Laboratuarı'nda Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR Spektrum Cihazı kullanılarak yapılmıştır. FTIR karakterizasyonu, temiz ve kirli membranlarda etkileşimleri incelemek ve pik şiddetlerinin değişiminden kirlenme ile ilgili yorum yapabilmek için yapılmıştır. FTIR analizleri, ATR (Attenuated Total Refşectance) metodu kullanılarak yapılmıştır. ATR görünür bölge dışında kaldığından

alınan spektrum sadece numuneye aittir. Analiz sonucu, 3 taramanın ortalamasının alınmasıyla 4000−450 cm^{-1} aralığında verilmiştir.

3.4.19 Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM-Atomic Force Microscopy) Ölçümleri

Atomik Kuvvet Mikroskopisi ölçümleri membran yüzeyinde meydana gelen kirlenmenin analizi için yapılmıştır. Ölçümler, NanoScope IV model (Digital Instruments, USA) "Kontakt Mod"da çalışan (Contact Mode) AFM cihazında gerçekleştirilmiştir. AFM ölçümleri ile elde edilen görüntülerden belirlenen R_a, R_{rms} ve R_z parametrelerine ait eşitlikler aşağıda verilmiştir (Kaya, 2007).

$$R_a = \frac{1}{p}\sum_{i=0}^{p}\left|z_{cu} - z_{av}\right| \tag{3.4}$$

R_a : membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülük değeri (nm)

p : membran yüzey alanındaki ölçüm yapılan noktaların sayısı

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

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

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

R_{rms} : membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülğün standart sapması (nm)

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

3.5 ÇALIŞMADA KULLANILAN NANOFİLTRASYON MEMBRANI VE MEMBRAN CİHAZININ ÖZELLİKLERİ

Çalışmada plaka tipi Desal 5DL isimli (GE-Osmonics) ticari nanofiltrasyon membranı kullanılmıştır. Membranın teknik özellikleri Tablo 3.2 'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Desal 5DL nanofiltrasyon membranının teknik özellikleri

Membran malzemesi	İnce Film Kompozit (TFC) Aktif Tabaka: Poliamid Destek tabaka: Poliester
Saf su akısı*	65 L/m^2h
MWCO	150–300 Da
pH aralığı	2–11
Maks. sıcaklık	90 ^{0}C
Maks. işletme basıncı	41 Bar
Giderme verimi (%) $MgSO_4$	96

* Test şartları: 6 bar, 40

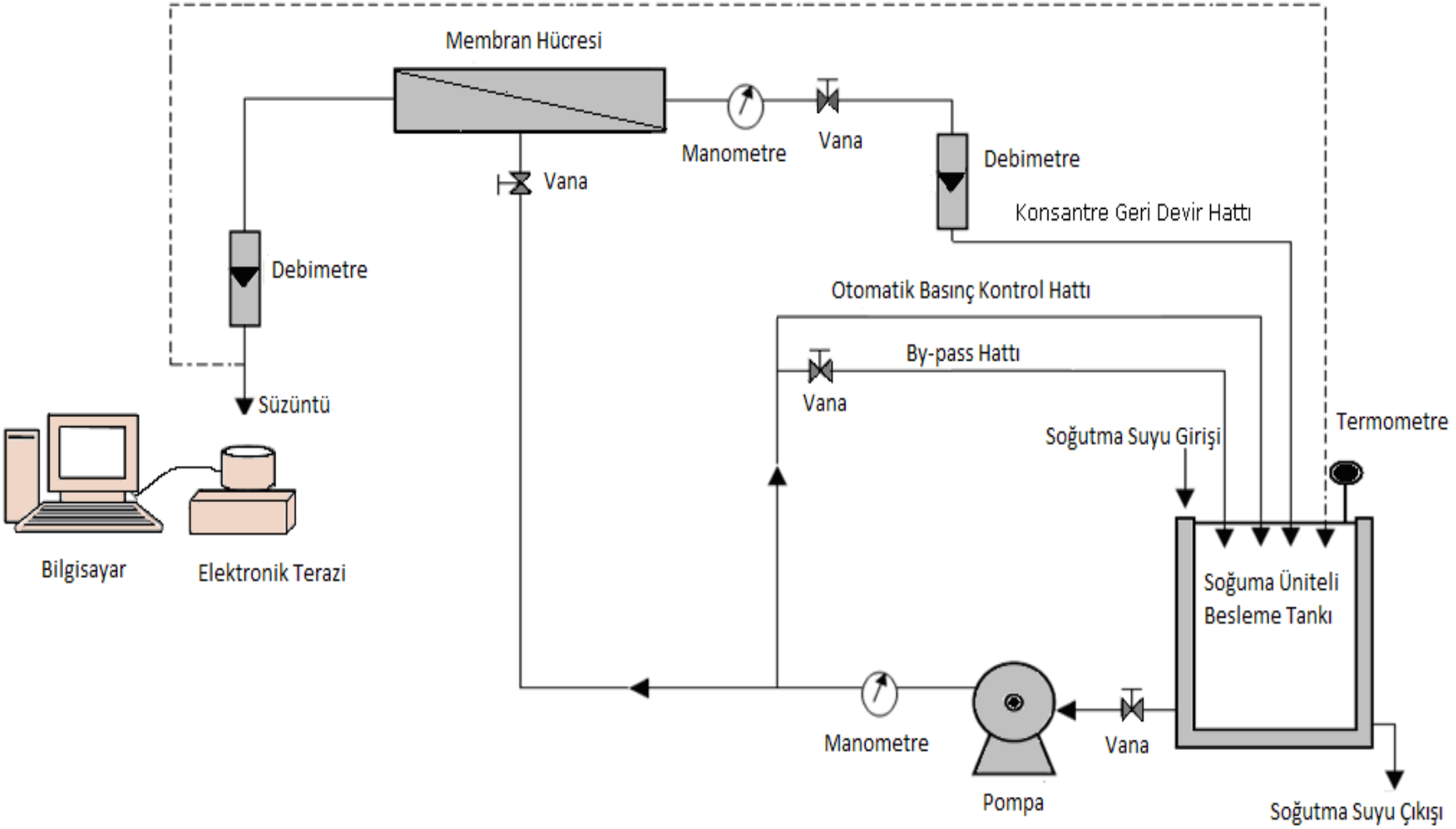
Çalışmada kullanılan deney düzeneği, OSMO firmasından temin edilmiş olup mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz proseslerinin ayrı ayrı uygulanabildiği laboratuvar ölçekli bir membran sistemidir. Şekil 3.2'de membran sisteminin şematik çizimi verilmektedir.

Sistem, yüksek basınç pompası, membran hücresi, membrana girişte ve çıkışta olmak üzere iki adet manometre, süzüntü (permeat) ve konsantre miktarının ölçüldüğü iki adet debimetre, hidroakümülatör, soğutma sistemi ve besleme tankı ünitelerinden meydana gelmektedir.

Sistem, 64 bara kadar basınç altında çalışabilmektedir. Membran hücresinin üst ve alt kapağının uzunluk, genişlik ve yüksekliği sırasıyla, 250x98x24 mm ve 224x98x18 mm'dir. Membranın konulduğu kısmın boyutları ise 224x59,8x20 mm'dir. Sistemde kullanılan plaka tipi membranların uzunluğu 200 mm, genişliği 40 mm olup, etkili membran alanı 80 cm^2'dir. Besleme suyu tankı 7 Litre hacminde ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Besleme tankı soğutma ceketli olup, soğutma suyu olarak musluk suyu

kullanılmış ve besleme çözeltisinin sıcaklığının sabit kalması sağlanmıştır. Besleme tankının kapağına monte edilmiş termometre yardımı ile sıcaklık sürekli olarak izlenebilmiştir. Sistemde konsantre girişinde bulunan debimetrenin salınımlarını düzenlemek için bir adet hidroakümülatör bulunmaktadır. Sistem el ile kontrol edilebilmektedir. Konsantre hattında bulunan basınç ayar vanası, sistem ilk çalıştırıldığında açık durumda bırakılarak basıncın sıfır olması sağlanmaktadır. Daha sonra vana kısılarak membrana uygulanan basınç artırılmakta ve basınç istenen değere geldiğinde vana o konumda bırakılmaktadır. Uygulanan basınca bağlı olarak membran hücresinden sıvı geçişi sağlanmaktadır. Membrandan geçen sıvı miktarı bilgisayara bağlı bir terazi ile kaydedilmektedir. Deney süresi sona erdiğinde basınç ayar vanaları açık duruma getirilerek pompa kapatılıp çalışma sona erdirilmektedir. Bir sonraki deneye geçilmeden önce deney düzeneği membran hücresindeki membran çıkarılmadan, saf su ile temizlenmektedir. Bunun için besleme tankı saf su ile doldurularak basınç ayar vanaları açık durumdayken sistem çalıştırılmaktadır. Böylece besleme tankının ve sistemdeki boruların temizliği sağlanmaktadır. Bu işlem, tanktan alınan saf su örneklerinde iletkenlik değeri 2.0 μs/cm olana kadar sürdüdürülmüştür.

Deneyler çapraz akış düzeninde ve konsantrasyon modunda gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon modunda çalışan sistemde, süzüntü ayrı bir kapta toplanırken, konsantre besleme tankına geri devir ettirilmiştir.



Şekil 3.2 Laboratuar ölçekli membran sisteminin şematik gösterimi

3.6 AKI, AKI KAYIPLARI, GİDERİM VERİMİ VE HACİM AZALMA FAKTÖRÜ (VRF)'NİN HESAPLANMASI

Membran hücresinin süzüntü çıkış hattı, bilgisayar bağlantılı bir terazi üzerine konulan beherde toplanmış ve dakikada bir alınan tartım sonucu bir yazılım programı (Sarto) ile otomatik olarak bilgisayara gönderilmiştir. Bilgisayarda dakikada bir toplanan veriler Excel programında yapılan bir düzenleme ile akı, L/m^2.saat birimine dönüştürülmüştür. Akı, suyun yoğunluğu 1000 kg/m^3 ve membran alanı 0,008 m^2 alınarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$J(L/m^2.saat) = \frac{g/dak x 0.001 L/dak x 60 dak/saat}{0.008 m^2} \quad (3.6)$$

Membranlarda meydana gelen akı kayıpları; toplam akı kaybı, konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı olmak üzere 3 ayrı şekilde hesaplanmıştır. Akı kayıplarının belirlenmesi için akı ölçümleri; temiz membranın saf su akısı (J_0), deney sonunda elde edilen atıksu akısı (J), kirlenmiş membrandan saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen kirli membranın saf su akısı (J_f) olmak üzere 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. Akı kayıplarının hesaplanmasında kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$\text{Toplam akı kaybı (\%)} = \frac{J_0 - J}{J_0} \quad (3.7)$$

$$\text{Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı (\%)} = \frac{J_0 - J_f}{J_0} \quad (3.8)$$

$$\text{Konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı (\%)} = \frac{J_f - J}{J_0} \quad (3.9)$$

Deneyler konsantrasyon modunda yapıldığından dolayı, süzüntünün sürekli olarak besleme çözeltisinden ayrılmasına bağlı olarak besleme hacmi giderek azalmış ve besleme çözeltisi konsantre hale gelmiştir. Besleme hacminde meydana gelen azalma, akıda sürekli bir azalma ve ayırma performansında azalma veya artmaya neden

olabilmektedir. Bundan dolayı deneylerin süresince Hacim Azalma Faktörü(VRF) hesaplanmıştır:

$$VRF = V_f / V_r \tag{3.10}$$

V_f : Başlangıçtaki besleme hacmi (L)

V_r : Deney sırasındaki besleme hacmi (L)

Atıksuda bulunan kirletici maddelerin giderim verimleri deney sonunda elde edilen kompozit süzüntü numunesindeki kirletici madde konsantrasyonu (C_s) ve besleme çözeltisindeki kirletici madde konsantrasyonu (C_b) esas alınarak hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_s}{C_b}\right) x100 \tag{3.11}$$

3.7 ÇALIŞMADA KULLANILAN OZON DENEY DÜZENEĞİ VE OZONLAMA İLE İLGİLİ HESAPLAMALAR

3.7.1 Ozon Deney Düzeneği

Pompa-Reaktör Düzeneği: Ozonun atıksu ile temas ettiği paslanmaz çelik reaktör 5 L' lik hacimde tasarlanmış olup efektif su hacmi seviyesinden pompa basıncı ile yukarıdan emilip aşağıdan reaktöre sirküle edilen borulama sistemine sahiptir. Reaktör üzerinde oluşacak boş gazların tahliye edildiği bir delik ve kapalı klepsler mevcuttur. Atıksu için bir filtre düzeneği ve teflon-PVC karışımlı reaktör bağlantıları ile ozon jeneratöründen gelen ozonun suya enjeksiyonunu sağlayan bir enjektör memesi bulunmaktadır. Bu nedenle ozon enjeksiyonlu reaktör olarak adlandırılmaktadır (Şekil 3.3). Borulama düzeninde sudan örnek almak için örnekleme musluğu ve gerek yıkama gerekse tahliye için boşaltım musluğu bulunmaktadır.

Potasyum İyodür (KI) Tuzaklarının Hazırlanması: 2 adet 500 mL lik 2 adet 250 mL lik yıkama şişesinden ibaret olup 20 g/L konsantrasyonda potasyum iyodür çözeltisiyle doludur. Bu düzeneğin bağlantısı, reaktörde oluşan boş gazların reaktör kapağından

şişelere aktarılması borulama ile gerçekleştirilmiştir. Yıkama şişelerinden kaçması olası gazlar için dış ortam havasına borulama ile çıkış yapılmıştır.



(a) (b)

Şekil 3.3 Ozon Sistemi (a) Reaktör (b) Ozon jeneratörü

3.7.2 Ozon Dozunun Hesabı

Bir atıksuyun ozonlanmasında aşağıdaki hesaplama yöntemleri ile değerlendirmeye ulaşılabilir (Öngen, 2002):

Giriş akımındaki O_3 gazının miktarı, atıksuya temas etmeden önce jeneratörden gelen O_3 akım hızının geçirildiği yıkama şişelerinden elde edilen ölçüm sonucu ile hesaplanır.

1. Giriş O_3 gazı miktarı: 0.1 N $Na_2S_2O_3$ ml/0.417 = mg O_3 (1 ml 0.1N $Na_2S_2O_3$ 2,4 mg O_3 a eşdeğerdir)

2. Giriş gaz akımındaki O_3 konsantrasyonu = giriş O_3 gazı miktarı mg / ∑ gaz hacmi, (L)

3. Uygulanan ∑O_3 miktarı,

mg O_3 miktarı = $\sum O_3$ konsantrasyonu, (mg O_3/L) x $\sum$ gaz hacmi, (L)

4. Harcanan O_3 için verim hesabı:

a) kalan $\sum O_3$, mg = yıkama şişesi 1, (mg) + yıkama şişesi 2, (mg)

b) uygulanan $\sum O_3$, mg = 3. adımda hesaplanan

c) Harcanan O_3 verimi :

Harcanan O_3 yüzdesi = (Uygulanan $\sum O_3$ – kalan $\sum O_3$) / Uygulanan $\sum O_3$

5. Atıksuya kullanılan O_3 konsantrasyonu :

a) Kullanılan O_3 miktarı, (mg) = uygulanan $\sum O_3$ - kalan $\sum O_3$

b) Toplam atıksu hacmi, (L)

c) Kullanılan O_3 konsantrasyonu, (mg/L) = kullanılan O_3, (mg) / atıksu hacmi, (L)

6. Ozon dozu :

a) Toplam kullanılan titrant miktarı, (mL) = 1. Yıkama şişesi için titrant miktarı, (mL) + 2. Yıkama şişesi için titrant miktarı, (mL)

b) 1 ml' lik 0.1 N $Na_2S_2O_3$, 2.4 mg ozona eşdeğerdir.

c) Ozon dozu, mg/dk = $\sum$ kullanılan titrant miktarı, ml x $Na_2S_2O_3$ normalitesi x 2400 / ozonlama süresi, dk

Giriş gaz akımında bulunan ozon gazının belirlenmesi:

Ozon jeneratörünün ticari olarak verilen üretim kapasitesi, besleme gazının Kuru Hava -60 Dewpoint olması durumunda 4000 mg/h' dir. Bu değere göre dakikada üretilen ozonun yaklaşık 67 mg olması beklenmektedir. Ancak, deneyler süresince besleme gazı olarak hava kullanılmıştır. Bu nedenle, laboratuvar ortamında ozon jeneratörünün gerçek performansını tespit edebilmek amacıyla KI çözeltisi (40 g/L) ile iki adet ozon tuzağı hazırlanmış ve 45 dakika süresince jeneratörden üretilen ozon gazı doğrudan KI tuzaklarına yönlendirilmiştir. Bu süreci takiben, KI çözeltilerinin titrasyonu yapılarak tutulan ozon miktarı hesaplanmıştır. 45 dakikalık sürede farklı örnekleme ile yapılacak iyodometrik ozon testleri sonuçları değerlendirilmiş ve tüm deneylerde bu akıyla hesaplama yapılmıştır. Deneylerde 4 L atıksu kullanılmıştır.

Giriş gaz akımında bulunan ozon konsantrasyonu:

Performans denemeleri sonucunda, ozon jeneratörünün 10 L/dk gaz debisiyle, yaklaşık 40 mg/dk ozon üretebildiği tespit edilmiştir. Bu verilerin ışığında;

Gaz akımında ozon gazı konsantrasyonu 40 mg/dk / 10 L/dk = 4 mg/L' dir.

Musluk suyuna uygulanan ozon miktarı

Bir saatlik uygulama da :

mg O_3 = 4 mg/L x 60 dk x 10 L/dk = 2400 mg

Bu hesaplamalar ile giriş akımındaki ozon miktarının kontrolü yapılarak üretilebilen ozon miktarı hesaplanmıştır. Ozonlama deneyleri süresince, ozon gazı kütle dengesinin kurulmasında tespit edilen bu değerler kullanılmıştır.

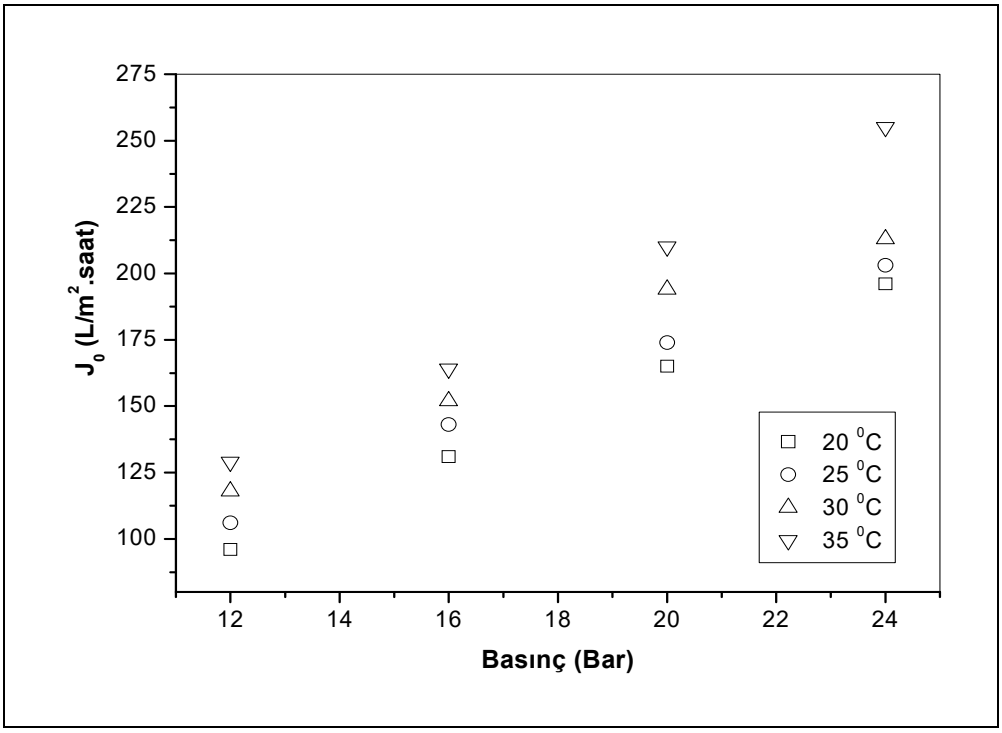
4. BULGULAR

4.1 DESAL 5DL MEMBRANININ SAF SU AKISININ BELİRLENMESİ

Membranlardan atıksu geçirilmesi sonucunda meydana gelen akı kayıplarının belirlenebilmesinde membranların saf su akıları önemli bir parametredir. Bu nedenle çalışmanın bu bölümünde deneylerde kullanılan Desal 5DL membranının farklı basınç ve farklı sıcaklıklardaki saf su akılarının belirlenmesine yönelik deneyler yapılmıştır.

Membranlar ile çalışmaya başlamadan önce, membranın gözeneklerini açmak, membranı kararlı hale getirmek ve normal işletme şartlarına hazırlamak için ürün bilgilerinde verilen maksimum basınç değerlerinde membranlardan saf su geçirilmiştir. Süzüntü akısının sabit hale gelmesi nanofiltrasyon membranları için yaklaşık 3 saat sürmüştür. Bu işlemden sonra membranların farklı basınç ve sıcaklık değerlerinde saf su akıları (J_0) belirlenmiştir. Atıksu ile yapılan deneylerde 4 L atık su kullanılmış olup toplam 3 saat sürdürülmüştür.

Desal 5DL membranının farklı basınç ve sıcaklık değerlerindeki akı grafiği Şekil 4.1'de verilmektedir. Ayrıca membranların farklı sıcaklık ve basınçtaki saf su akı değerleri (J_0) toplu olarak Tablo 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Desal 5DL membranının farklı basınç ve sıcaklık değerlerindeki akı grafiği

Tablo 4.1 Desal 5DL Nanofiltrasyon membranının saf su akı değerleri

Basınç	**J_0 (L/m^2.saat)**			
	20ºC	**25ºC**	**30ºC**	**35ºC**
12	96	106	118	129
16	131	143	152	164
20	165	174	194	210
24	196	203	213	255

4.2 DESAL 5DL NANOFİLTRASYON MEMBRANI İLE UYGUN FİLTRASYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Bira endüstrisi atıksuyunun Desal 5DL nanofiltrasyon membranı ile ileri arıtımında uygun filtrasyon koşulları (pH, sıcaklık, transmembran basıncı-TMP) belirlenmiştir. Bu faktörlerin nanofiltrasyon membranının performansı ve kirlenme üzerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Proses performansının değerlendirilmesi için kirletici madde (toplam sertlik, klorür, sülfat, AKM, Orto-P, KOİ, NO_3-N, fekal koliform, RES_{436}, ve SAK_{254}) giderim verimleri ve membranda meydana gelen kirlenme (toplam akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı) dikkate alınmıştır. Ayrıca membran yüzeyinde ve porlarında meydana gelen kirlenmelerin yorumlanmasında AFM, ESEM ve FT-IR görüntülerinden faydalanılmıştır.

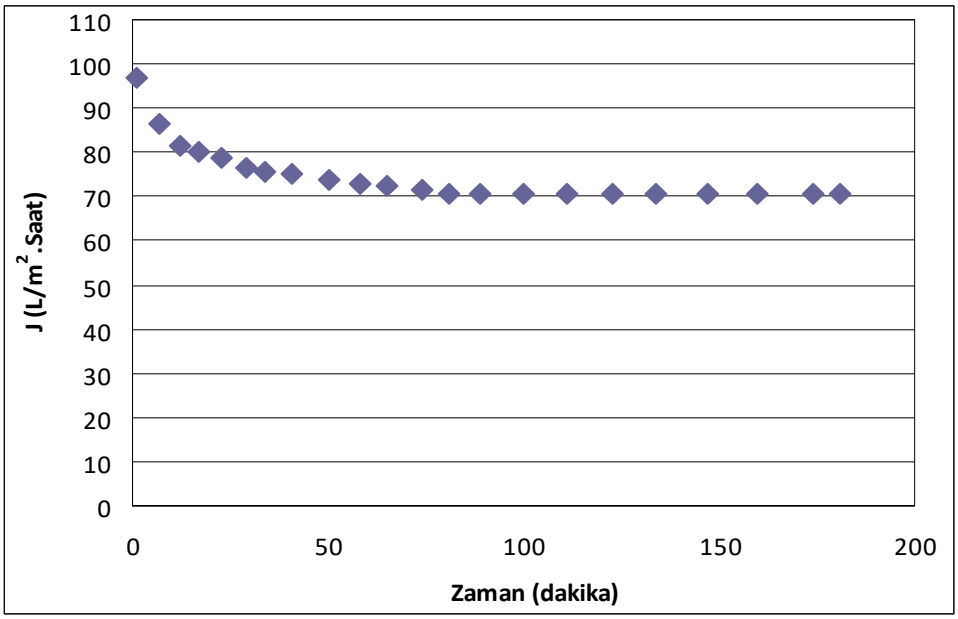
Desal 5DL membranı ile uygun filtrasyon koşullarının belirlenmesinde ilk olarak farklı pH değerlerinde (5, 7, 8.5 ve 11) deneyler yapılmıştır. Belirlenen uygun pH değerinde farklı TMP değerlerinde (12, 16, 20 ve 24 bar) deneyler yürütülmüştür. Uygun pH ve TMP değerinde farklı sıcaklıklarda (25, 30 ve 35 ºC) yapılan deneyler sonrasında da proses için uygun sıcaklık değeri belirlenmiştir. Uygun filtarsyon koşullarının belirlenmesinde akı kaybı ve membran kirlenmesi esas alınmıştır. bulunmuştur Desal 5DL membranı ile farklı filtrasyon koşullarında yapılan deneyler aşağıda Tablo 4.2 de verilmiştir.

Tablo 4.2 Desal 5DL membranı ile yapılan deneyler

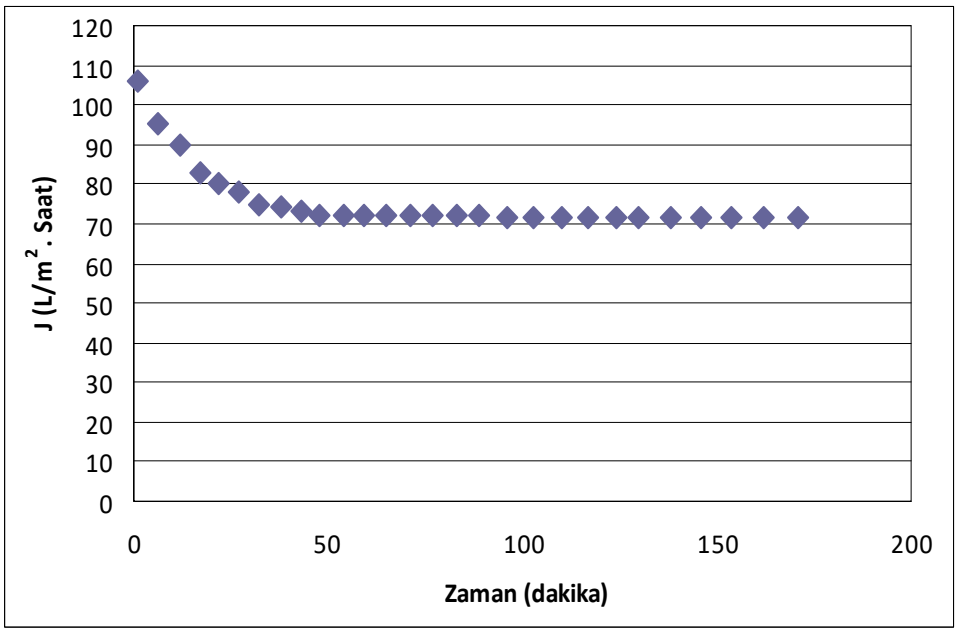
Deney no	TMP (Bar)	pH	Sıcaklık (ºC)
1	12	5	25
2	12	7	25
3	12	8.5	25
4	12	11	25
5	16	8.5	25
6	20	8.5	25
7	24	8.5	25
8	12	8.5	30
9	12	8.5	35

4.2.1 Desal 5DL Membranı İçin Uygun pH Değerinin Belirlenmesi

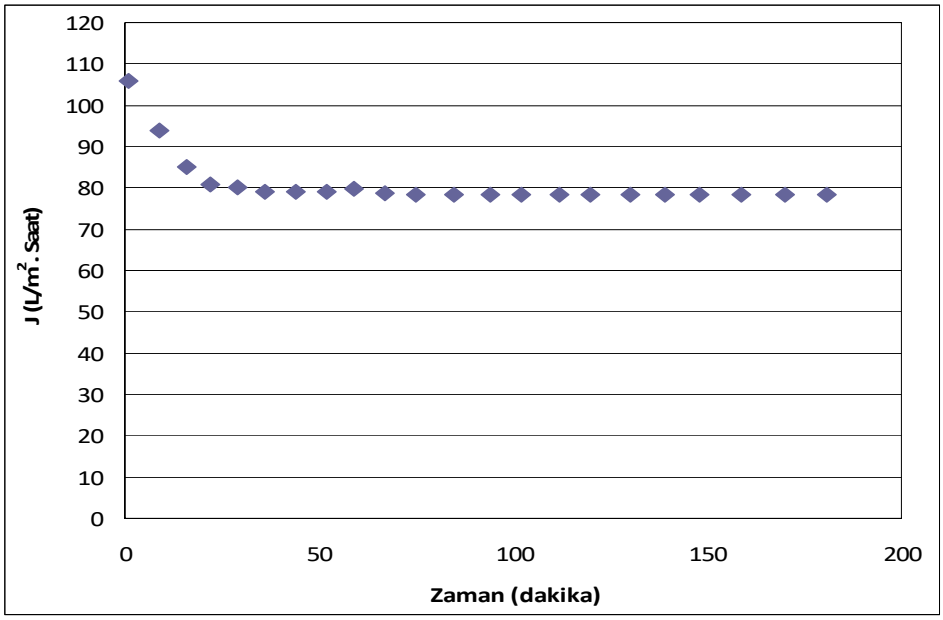
Aşağıda Şekil 4.2–4.5'de farklı pH değerlerinde Desal 5DL membranında meydana gelen zamana göre akı değişimleri gösterilmiştir.



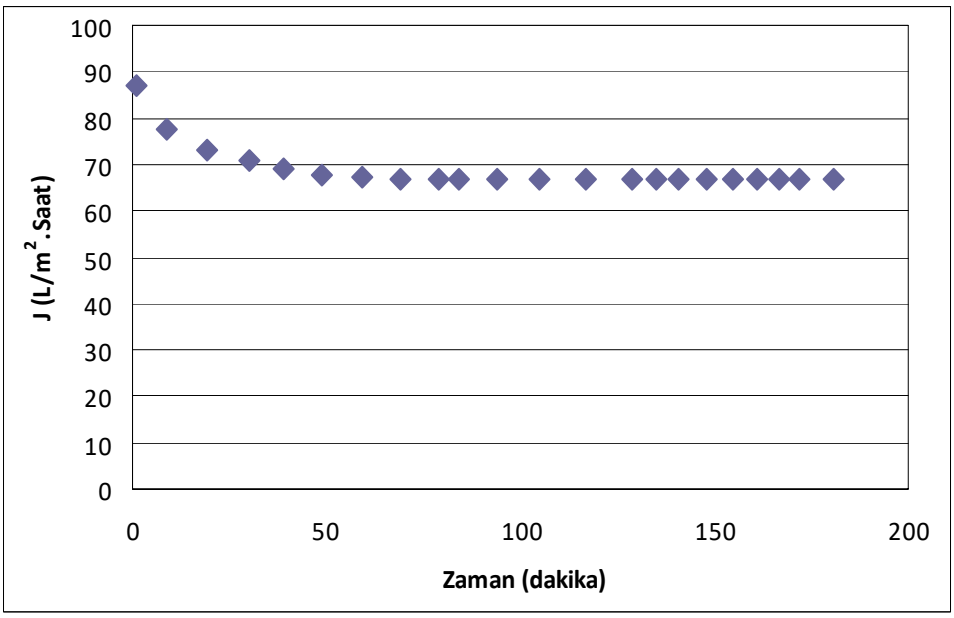
Şekil 4.2 pH:5, TMP: 12, Sıcaklık: 25 ºC



Şekil 4.3 pH: 7, TMP:12 bar, Sıcaklık: 25 ºC



Şekil 4.4 pH :8.5, TMP:12 bar, Sıcaklık: 25 ºC

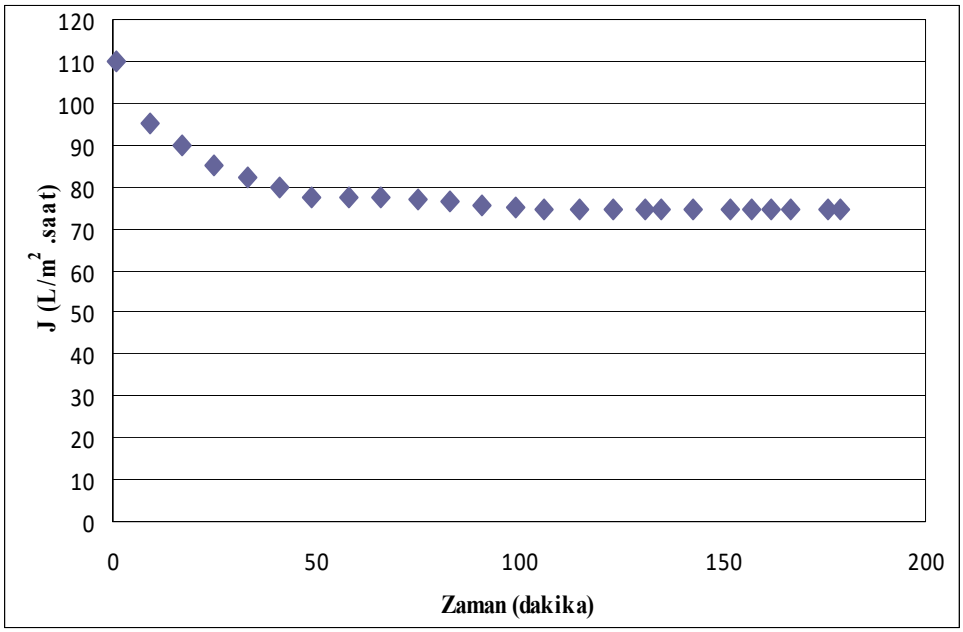


Şekil 4.5 pH :11, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25 ºC

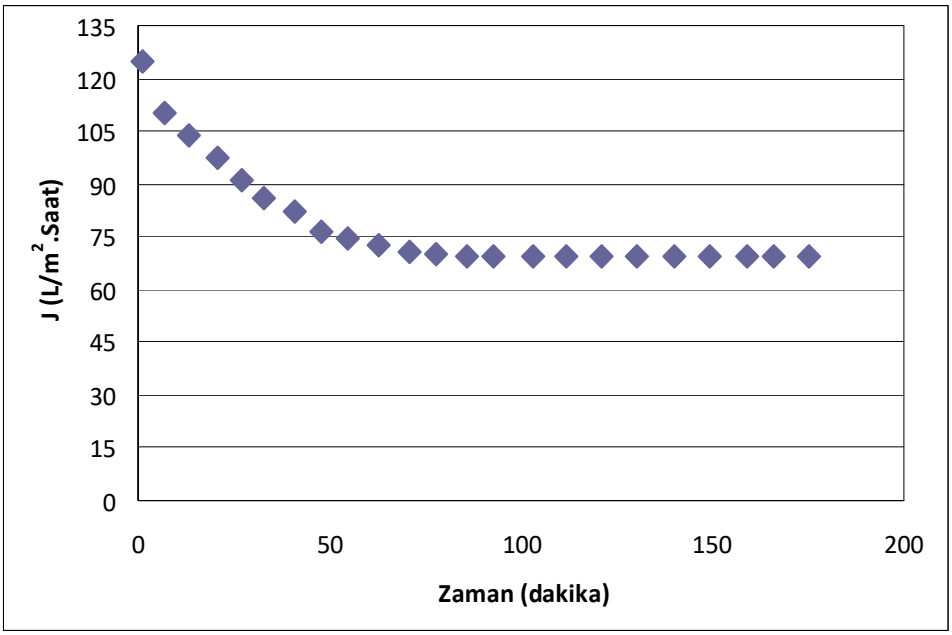
Şekil 4.2–4.5 den görüldüğü gibi farklı pH değerlerinde yapılan tüm deneylerde akı hızlı bir azalma göstermiş daha sonra 40–50. dakikadan sonra sabitlenmeye başlamıştır. Özellikle pH 5 ve 11 de yapılan deneylerde akı, deneyin başlangıcından itibaren diğer pH değerlerinde yapılan deneylere nazaran daha düşük değerlerde başlamıştır (90 L/m^2.saat). En düşük toplam akı kaybı atıksuyun kendi pH değeri olan 8.5 da bulunmuştur (%25.9). Akı kayıpları ile ilgili değerler Tablo 4.3 de ayrıca verilmiştir.

4.2.2 Desal 5DL Membranı İçin Uygun Basınç Değerinin Belirlenmesi

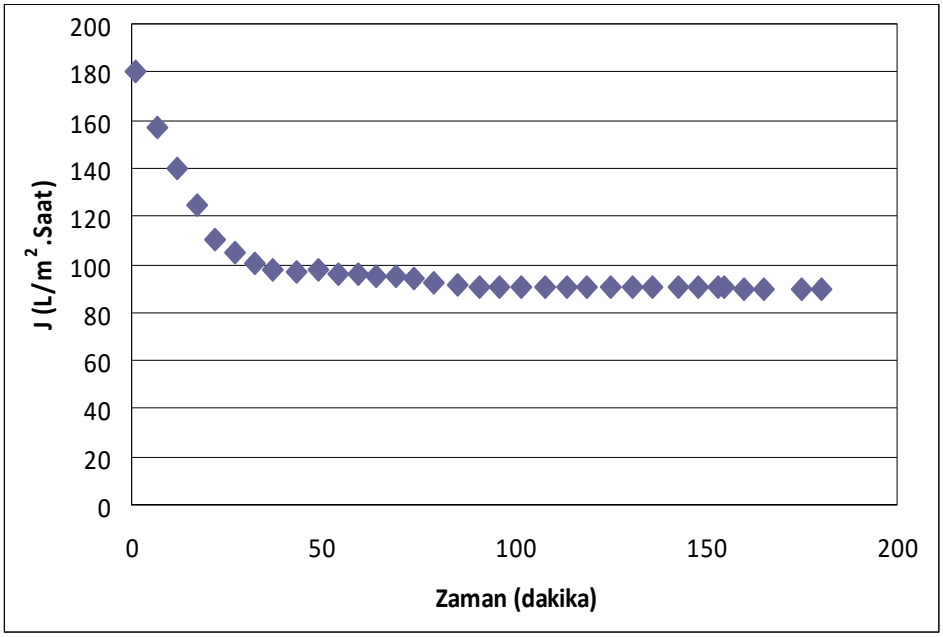
Farklı TMP değerlerinde Desal 5DL membranında meydana gelen zamana göre akı değişimleri Şekil 4.6–4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6 pH: 8.5, TMP: 16 bar, Sıcaklık: 25°C



Şekil 4.7 pH: 8.5, TMP: 20 bar, Sıcaklık: 25°C

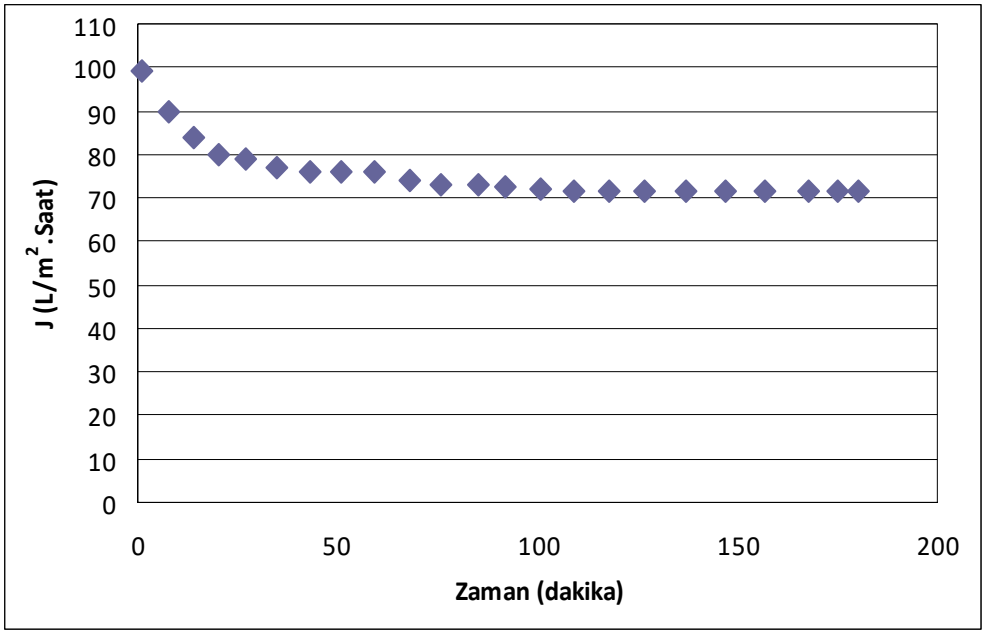


Şekil 4.8 pH: 8.5, TMP 24 bar, Sıcaklık: 25ºC

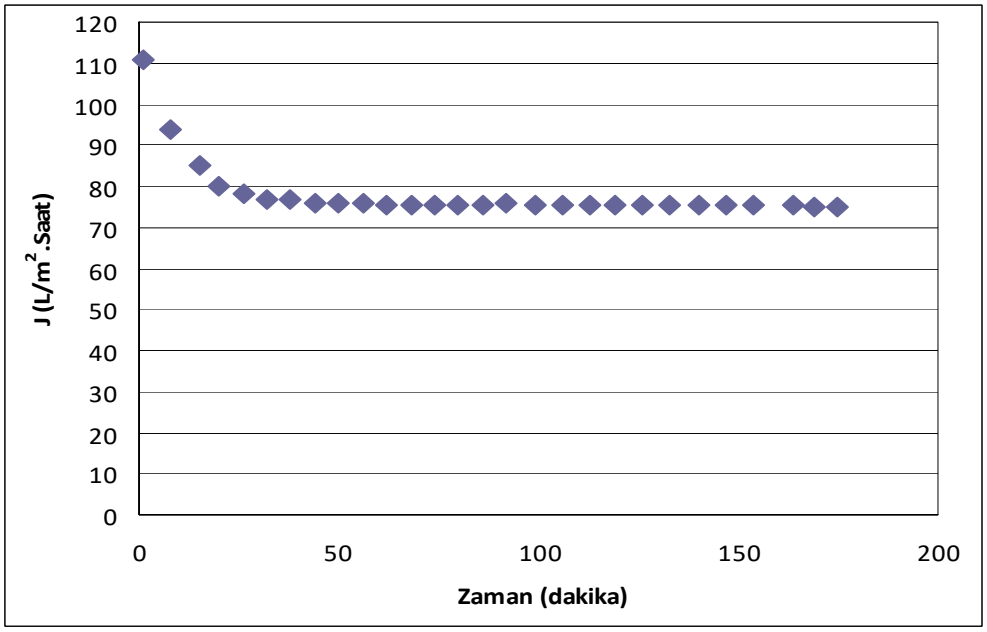
En düşük akı kaybının elde edildiği pH 8.5 da farklı TMP değerlerinde yapılan akı grafikleri (Şekil 4.4 ve Şekil 4.6–4.8) incelendiğinde yüksek TMP değerlerinde (20 ve 24 bar) akının hızlı bir azalma gösterdiği dikkati çekmektedir. TMP 24 bar da en yüksek toplam akı kaybı (% 55.3) ve TMP 12 bar da en düşük toplam akı kaybı (% 25.9) elde edilmiştir.

4.2.3 Desal 5DL Membranı İçin Uygun Sıcaklık Değerinin Belirlenmesi

Farklı sıcaklıklarda Desal 5DL membranında meydana gelen zamana göre akı değişimleri Şekil 4.9 ve 4.10'da gösterilmiştir. En düşük toplam akı kaybı değerlerinin bulunduğu 25 ºC de yapılan pH:8.5 ve TMP:12 bar değerlerinde 30ºC ve 35ºC de iki ayrı deney yapılmış ve uygun sıcaklık değeri belirlenmiştir.



Şekil 4.9 pH 8.5, TMP 12 bar, Sıcaklık: 30°C



Şekil 4.10 pH 8.5, TMP 12 bar, Sıcaklık: 35°C

Desal 5DL membranının 25°C, 30°C ve 35°C deki saf su değerleri dikkate alındığında (Tablo 4.1) saf su akısına göre akı azalmasının sıcaklık arttığında arttığı Şekil 4.2, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 da görülmektedir. Özellikle 35°C de bu değişim daha belirgin olarak ortaya çıkmış ve membranda % 41.6 akı kaybı meydana gelmiştir.

Farklı filtrasyon koşullarında membranda meydana gelen toplam akı kaybı, konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı değerleri Tablo 4.3 de verilmiştir.

Tablo 4.3 Desal 5DL membranında farklı filtrasyon koşullarında akı kaybı değerleri

Deney no	**Akı Kaybı (%)**			**Akı (L/m^2.saat)**		
	Toplam akı kaybı (J_{0t}-J/J_{0t})	Konsantrasyon Polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı (J_f-J/J_{0t})	Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı (J_{0t}-J_f/J_{ot})	**J_0**	**j**	**J_f**
1	33,3	17,3	16	106	70,7	89
2	32,7	22,4	10,3	106	71,3	95
3	25,9	18,4	7,5	106	78,5	98
4	37,1	23	14,1	106	66,6	91
5	37	21	16	143	90	120
6	51	22,5	28,5	174	85	124,3
7	55,3	24,1	31,2	203	90,8	139,5
8	39,3	15,6	23,7	118	71,6	90
9	41,6	19,2	22,4	129	75,3	100

Tablo 4.3 de görüldüğü gibi en düşük toplam akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı pH:8.5, TMP: 12 bar ve Sıcaklık: 25ºC de yapılan 3. deney sonunda elde edilmiştir. Diğer pH değerlerinde yapılan deneylerde ise toplam akı kaybı değerleri hemen hemen yakın değerlerde bulunmuştur. pH 11 de ise kirlenmeden kaynaklanan akı kaybının diğer pH değerlerinde (5 ve 7) elde edilen kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı değerlerine yakın olduğu dikkati çekmektedir. Kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları dikkate alındığında, uygun pH değeri olarak atıksuyun kendi pH değeri de olan 8.5 bulunmuştur. Farklı TMP değerlerinde yapılan deneylerde ise basınç artıkça hem toplam akı kayıpları hem de kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları artmıştır. Uygun TMP değeri olarak 12 bar belirlenmiştir. 3 farklı sıcaklık da yapılan deneylerde ise sabit pH (8.5) ve sabit TMP (12 bar) değerlerinde 30ºC ve 35ºC de yürütülen deneylerde toplam akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı değerleri yakın değerlerdedir. 25ºC de ise en düşük akı kayıpları elde edilmiştir. Sonuç olarak kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları dikkate alındığında bira atıksuyunun ileri arıtımında Desal

5DL membranı için pH:8.5, TMP: 12 bar ve Sıcaklık: 25ºC uygun filtrasyon koşulları olarak belirlenmiştir.

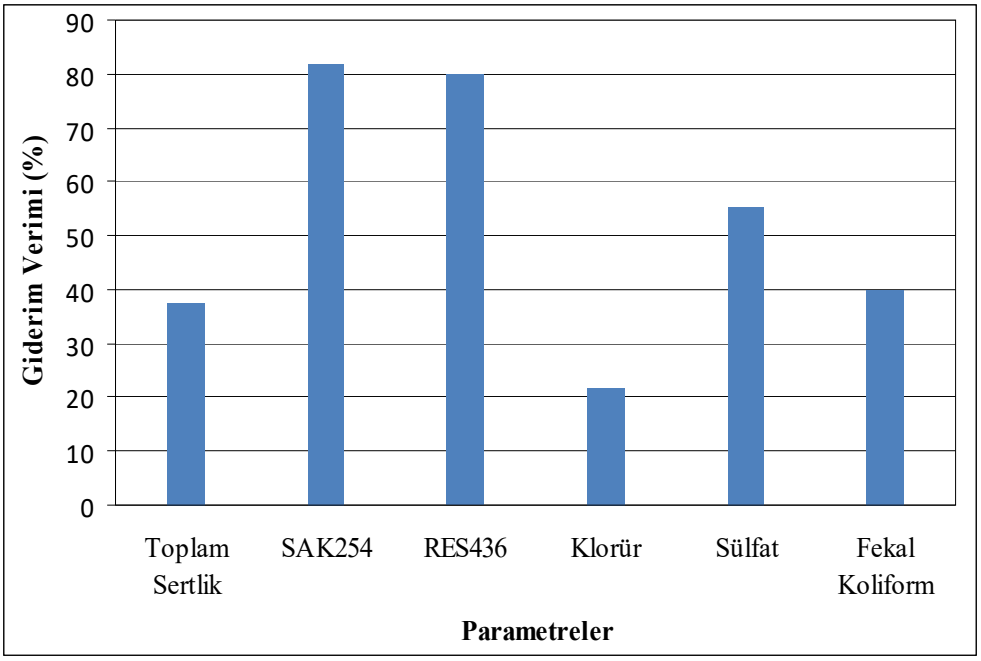
4.2.4 Desal 5DL Membranında Farklı Filtrasyon Koşullarında Giderim Verimi Hesapları

Kirletici madde giderim verimleri, membranlardan farklı filtrasyon koşullarında atıksu geçirilmesi sonucunda 3 saat süren deney sonunda elde edilen kompozit süzüntülerdeki kirletici madde konsantrasyonu ve giriş besleme atıksuyundaki kirletici madde konsantrasyonu esas alınarak hesaplanmıştır (Tablo 4.4).

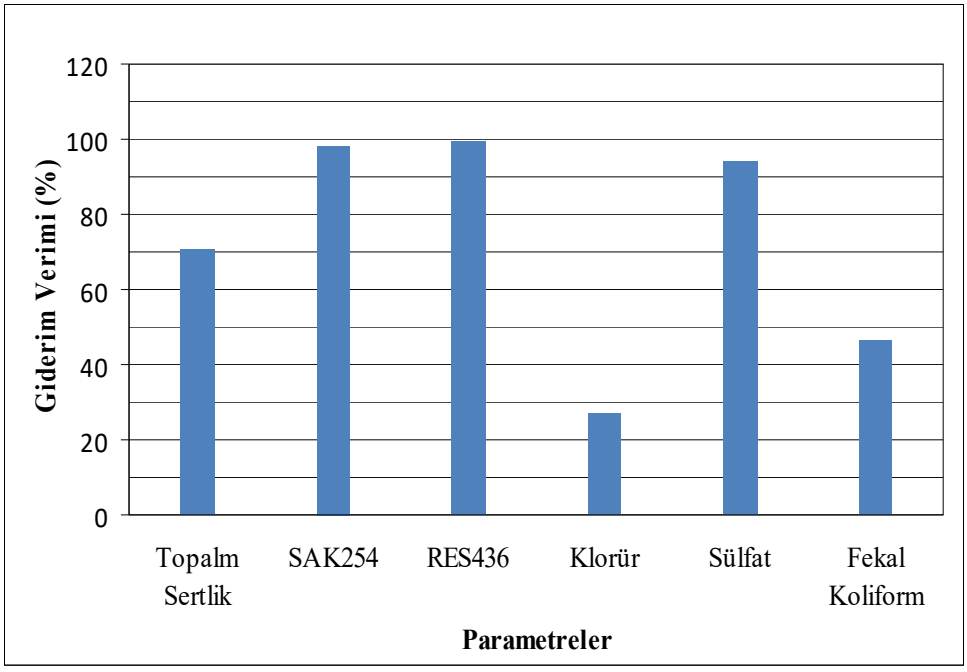
Tablo 4.4 Desal 5DL membranında farklı filtrasyon koşullarında kompozit süzüntüde kirletici madde miktarları

Deney no	KOİ (mg/L)	Toplam Sertlik (mg/L)	Klorür (mg/L)	AKM (mg/L)	NH_3-N (mg/L)	Orto-P (mg/L)	Sülfat (mg/L)	NO_3-N (mg/L)	RES_{436} (m^{-1})	SAK_{254} (m^{-1})	Fekal Koliform (mL/100mL)
1	<25	150	305	<10	<5	<0,01	28	<1	1,2	10,8	6,6
2	<25	70	285	<10	<5	<0,01	3,5	<1	0,3	4,2	5,9
3	<25	65	98	<10	<5	<0,01	3,1	<1	0,3	3,6	6,1
4	<25	98	110	<10	<5	<0,01	3,1	<1	0	0,9	6,4
5	<25	72	86	<10	<5	<0,01	3	<1	0,06	1,4	6
6	<25	60	93	<10	<5	<0,01	2,5	<1	0,04	1,3	6
7	<25	20	90	<10	<5	<0,01	2,5	<1	0,03	0,6	7,1
8	<25	96	156	<10	<5	<0,01	6,5	<1	0,6	6	6,9
9	<25	108	215	<10	<5	<0,01	3,5	<1	0,7	12	6,9

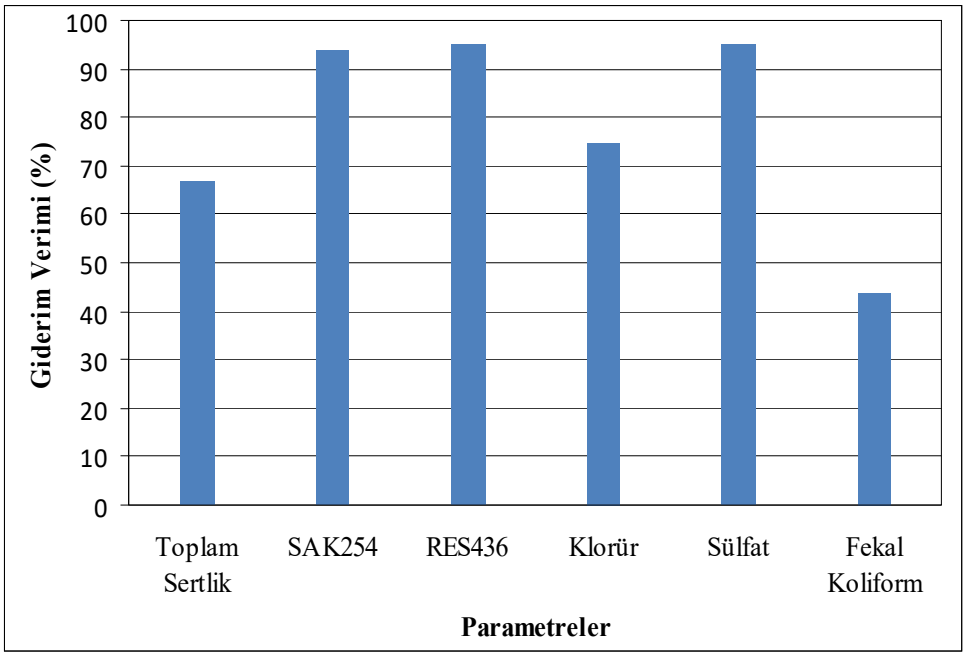
Tablo 4.4 de görüldüğü gibi tüm filtrasyon şartlarında KOİ, AKM, NO_3-N, NH_3-N, AKM ve Orto-P sınır ölçüm sınır değerlerinin altında kalmıştır. Deneylerin sonunda ayrıca iletkenlik ölçümleri de yapılmıştır. Giriş atıksuyunda 3900 µS/cm olan iletkenlik değeri 1000-1200 µS/cm arasında değişim göstermişir. Aşağıda Şekil 4.11–4.19 da çalışılan tüm filtrasyon koşullarında toplam sertlik, klorür, sülfat, RES_{436}, SAK_{254} ve Fekal Koliform un giderim verimleri verilmiştir.



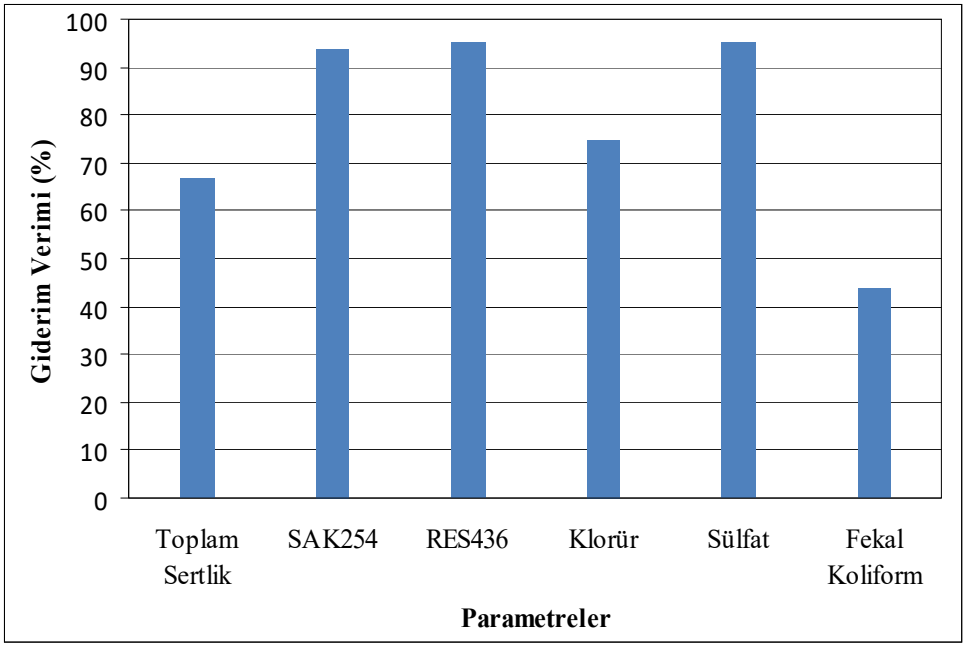
Şekil 4.11 Desal 5DL membranında pH:5, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25°C de kirletici madde giderim verimleri



Şekil 4.12 Desal 5DL membranında pH:7, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25°C de kirletici madde giderim verimleri



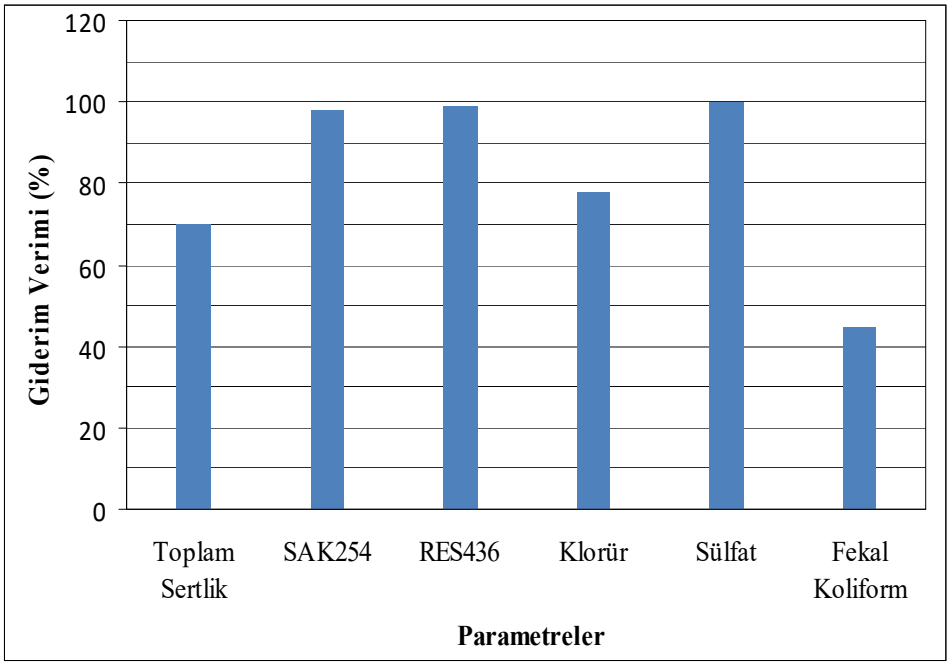
Şekil 4.13 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri



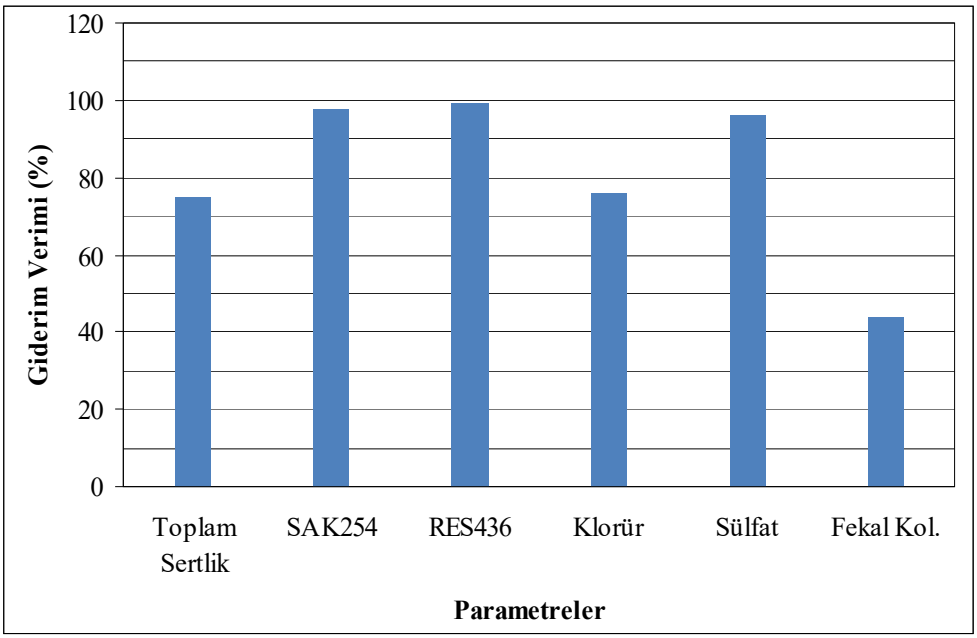
Şekil 4.14 Desal 5DL membranında pH:11, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri

Şekil 4.11–4.14 de Desal 5DL membranında sabit TMP (12 bar) ve sabit sıcaklık (25 ºC) da farklı pH değerlerinde kirletici maddelerin giderim verimleri incelendiğinde SAK_{254} ve RES_{436} nın pH 11 de %100 giderildiği görülmektedir. pH 7 ve 8.5 da SAK_{254} ve RES_{436} nın %94–95 giderimi sağlanmıştır. pH 5 de ise SAK_{254} ve RES_{436} in giderim verimleri %80–82 dir. pH 7 ve 8.5 da toplam sertlik parametresinde yakın değerlerde giderim sağlanırken (%66–70), pH 11 de %58.5 ve pH 5 de %37.5 giderim elde edilmiştir. Klorür giderimi pH 5 de en düşük seviyede iken (%22), pH 8.5 ve 11 de % 71–75 seviyelerindedir. Toplam koliformun giderim verimi çalışılan tüm pH değerlerinde yakın değerlerdedir (%41–46). Sülfat pH 7, 8.5 ve 11 değerlerinde %95 giderilirken, pH 5 de giderim %55 civarındadır.

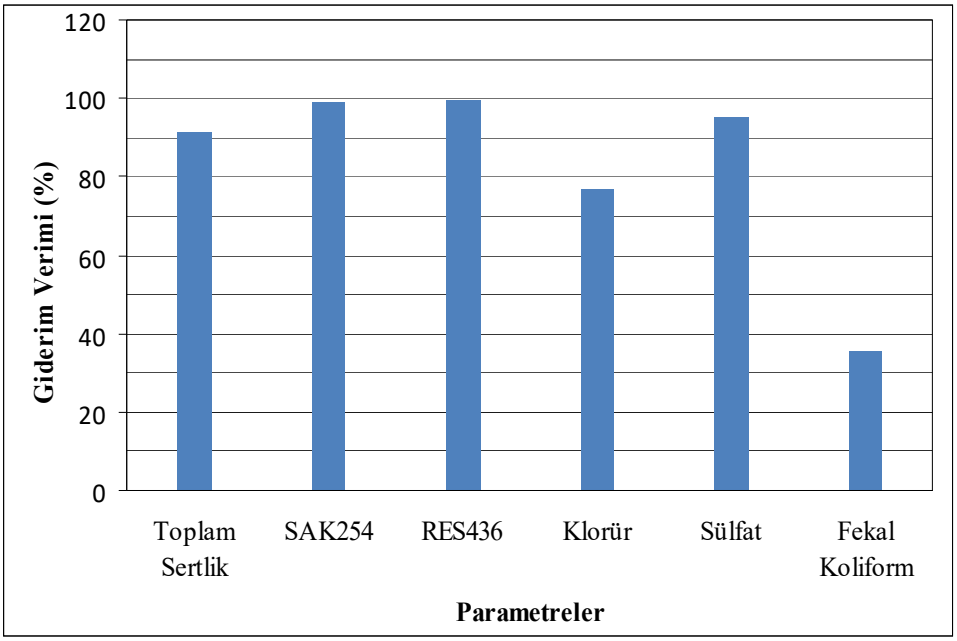
Sonuç olarak parametreler için en düşük giderim verimleri pH 5 de elde edilmiştir. pH 8.5 da SAK_{254} ve RES_{436} hariç diğer parametrelerde en yüksek giderim verimleri sağlanmıştır. SAK_{254} ve RES_{436} ın en yüksek verimde giderimi sağlandığı pH değeri 11 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.15 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 16 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri



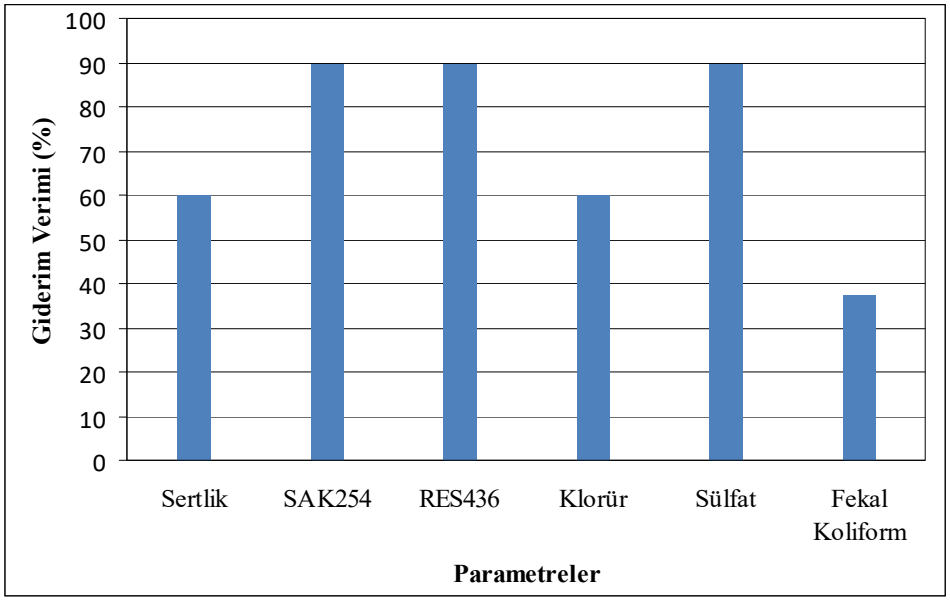
Şekil 4.16 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 20 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri



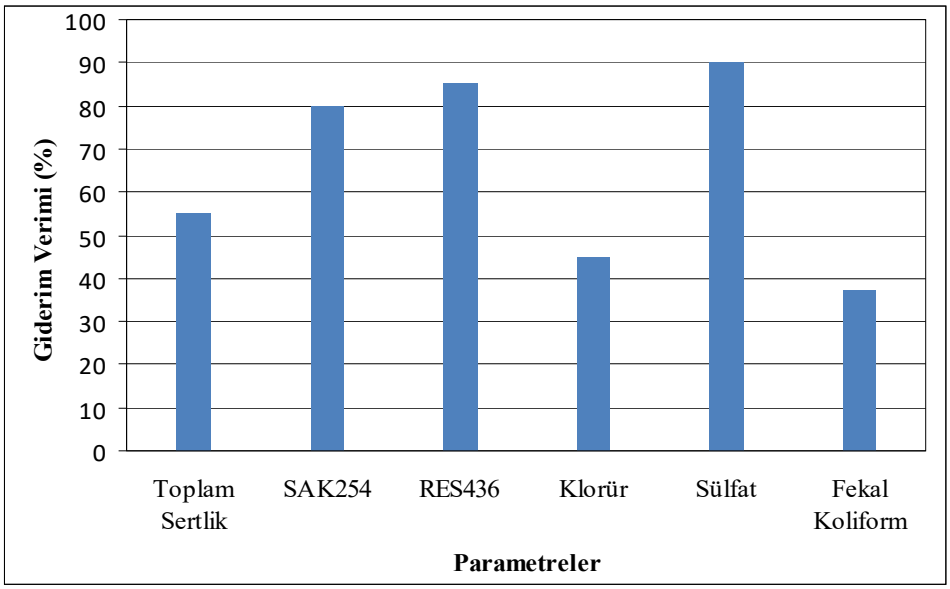
Şekil 4.17 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 24 bar, Sıcaklık: 25ºC de kirletici madde giderim verimleri

TMP nin parametrelerin giderim verimine etkisi Şekil 4.13 ve Şekil 4.15–4.17 de verilmiştir. TMP artışının toplam koliform, klorür ve sülfat gideriminde çok fazla etkisi

olmamıştır. TMP arttıkça sertlik, SAK_{254} ve RES_{436} nın giderim verimleri artmıştır. Özellikle 24 bar da SAK_{254} ve RES_{436} %100 e yakın giderimi sağlanmıştır.



Şekil 4.18 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 30°C de kirletici madde giderim verimleri



Şekil 4.19 Desal 5DL membranında pH:8.5, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 35°C de kirletici madde giderim verimleri

Sıcaklık etksinin parametrelerin giderim verimleri üzerindeki etkisini araştırmak için yapılan deneylere ait sonuçlar Şekil 4.13, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 da verilmiştir. Sıcaklık arttığında parametrelerin giderim verimlerinde azalma görülmüştür. Özellikle

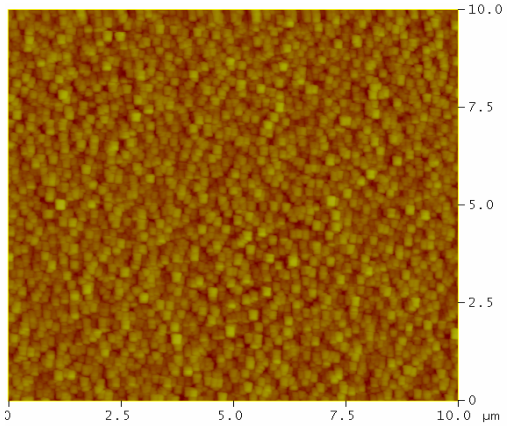
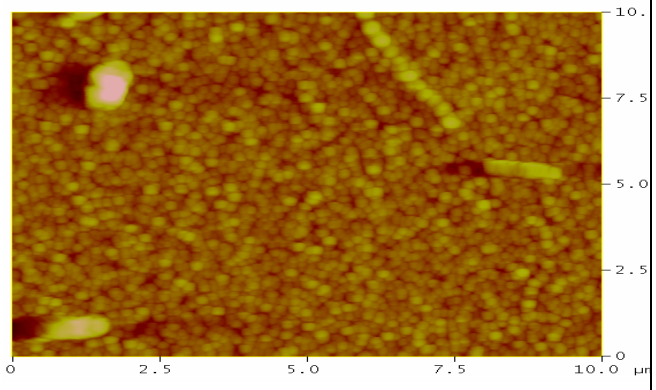
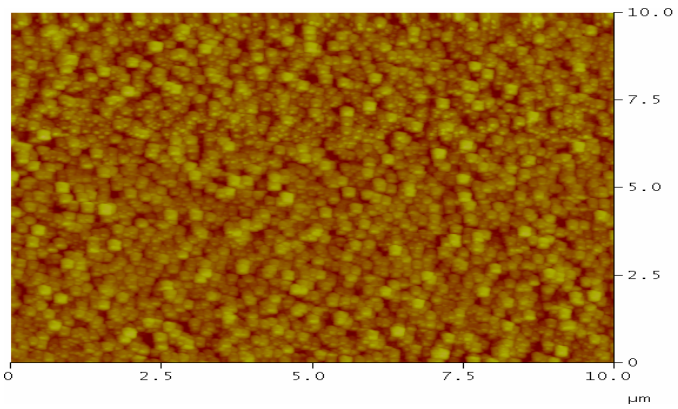
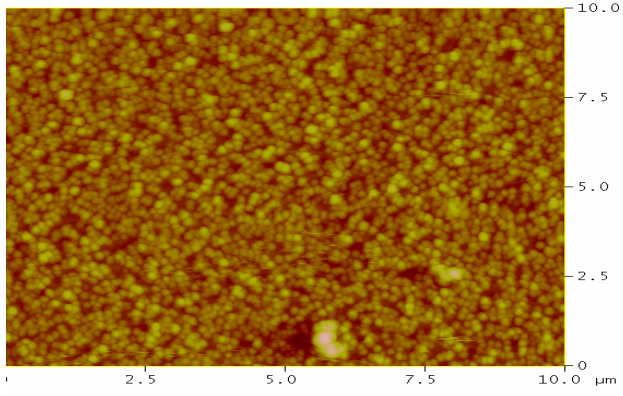
35ºC de SAK_{254}, RES_{436} ve klorürün giderim verimleri diğer sıcaklık değerlerine göre daha düşük bulunmuştur.

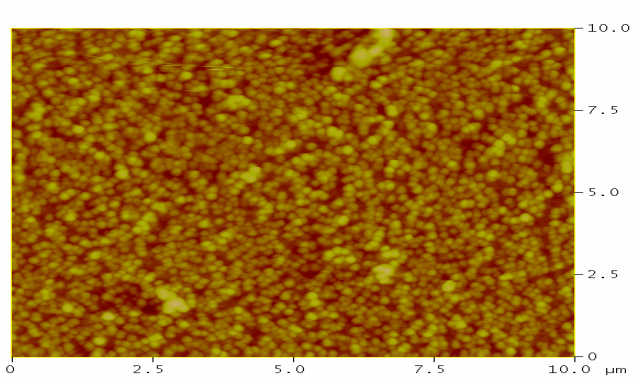
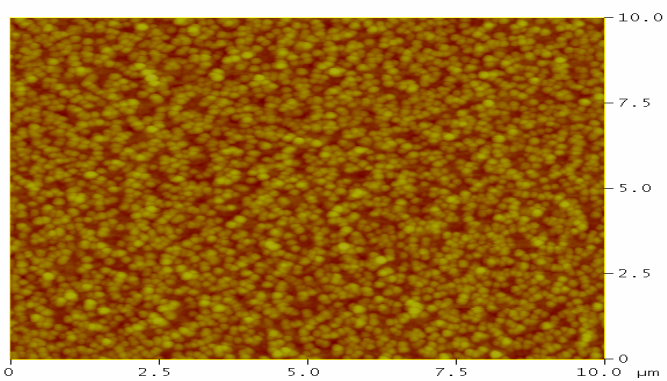
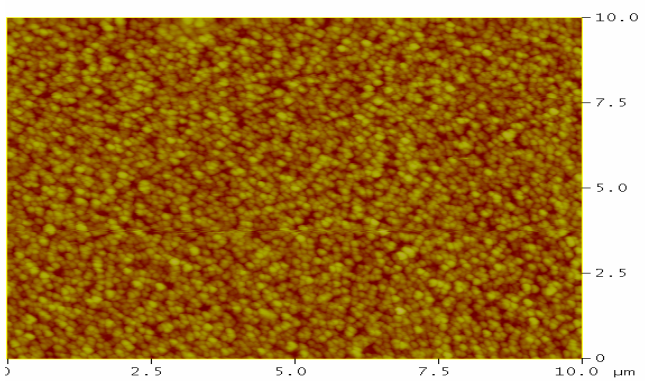
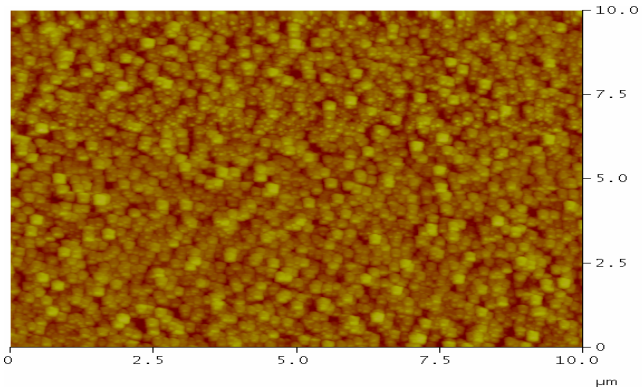
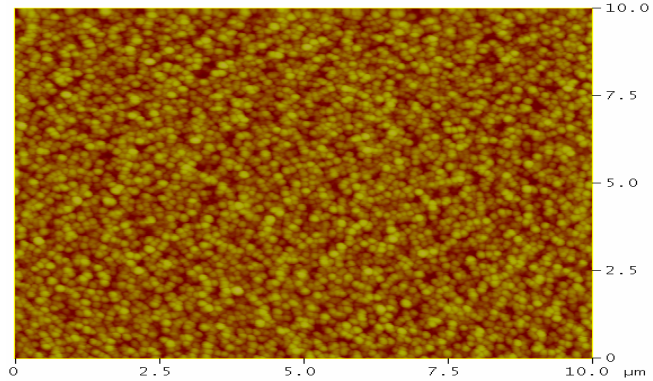
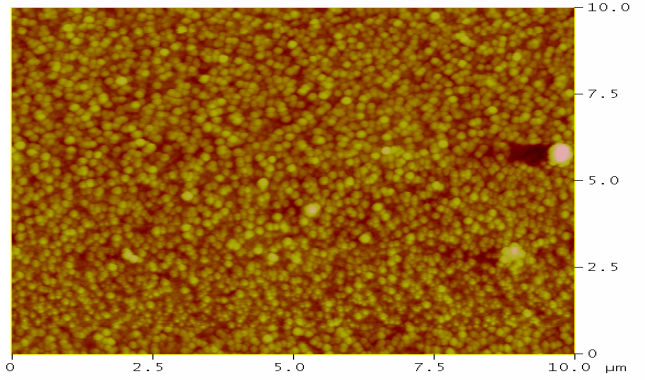
Giderim verimleri dikkate alındığında bira atıksuyunun ileri arıtımında Desal 5DL membranı için en iyi giderim verimleri TMP: 24 bar ve Sıcaklık: 25ºC de elde edilmiştir. pH 8.5 ve 11 de ise hemen hemen yakın değerlerde giderimler sağlanmıştır.

Yüksek TMP değerlerinde bir çok parametrenin giderim verimleri artmasına rağmen özellikle kirlenmeden kaynaklanan akı da artmıştır (Tablo 4.3). En yüksek giderim verimleri pH 8.5 ve 11 de elde edilmesine rağmen akı azalması pH 11 de pH 8.5 a göre daha fazladır. Sıcaklık artığında hem akı kayıpları artış hem de kirleticilerin gideirm verimlerinde azalma görülmüştür. Sonuç olarak, farklı filtrasyon koşullarında yapılan deneylerde membranda meydana gelen akı kayıpları (kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı) ile birlikte kirletici maddelerin giderim verimleri de dikkate alındığında pH:8.5, TMP: 12 bar, Sıcaklık: 25ºC uygun deney koşulları olarak belirlenmiştir.

4.2.5 Desal 5DL Membranına Ait AFM, SEM ve FT-IR Analizlerinin Değerlendirilmesi

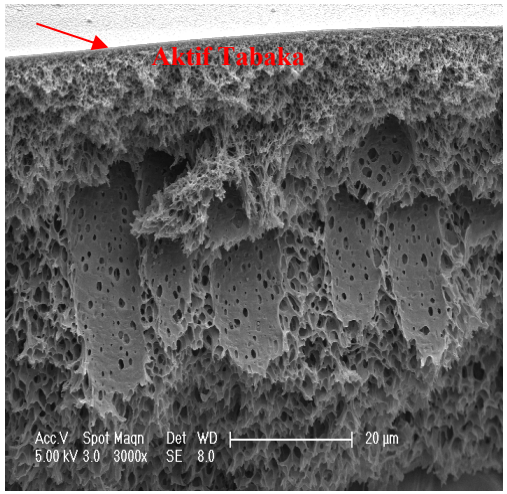
Farklı filtrasyon koşullarında atıksu geçirilen Desal 5DL meydana gelen kirlenmenin daha detaylı olarak incelenmesi için membranlarda AFM, ESEM ve FT-IR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. AFM ve FT-IR ölçümleri ile membran yüzeyinde meydana gelen kirlenme, ESEM ölçümleri ile de membran porlarında meydana gelen kirlenme araştırılmıştır. Aşağıda Şekil 4.20'de temiz ve kirli membranlara ait AFM görüntüleri verilmektedir. AFM ölçümlerinden elde edilen R_a, R_{rms} ve R_z değerleri Tablo 4.5'de gösterilmektedir.

Temiz Membran		
		
Kirli Membran		
		
Deney no:1	**Deney no:2**	**Deney no:3**

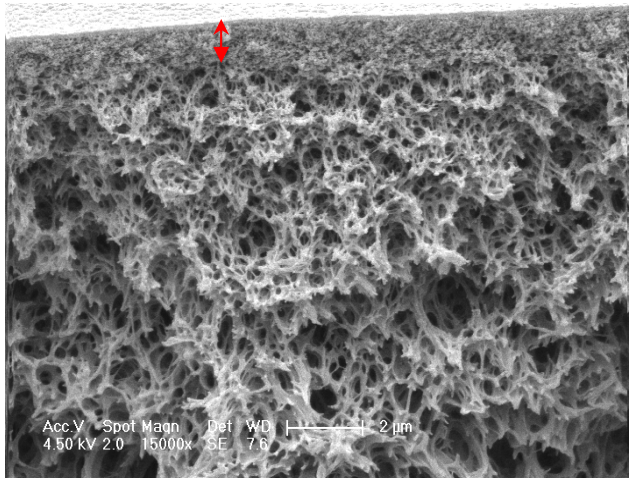
	Kirli Membran	
 **Deney no:4**	 **Deney no:5**	 **Deney no:6**
 **Deney no:7**	 **Deney no:8**	 **Deney no:9**

Şekil 4.20 Temiz ve kirli membranlara ait AFM görüntüler

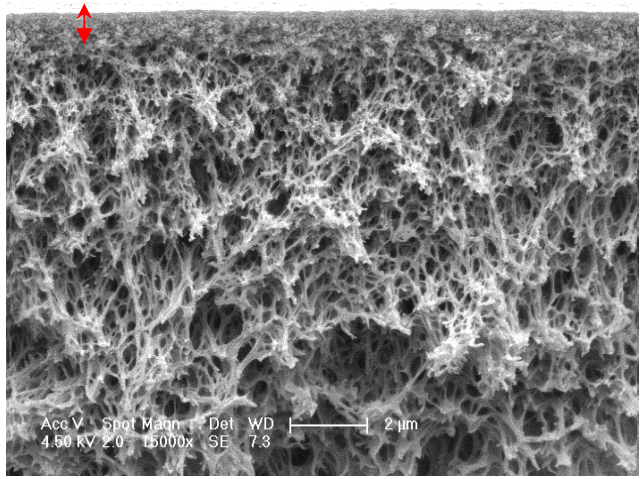
Temiz Membran



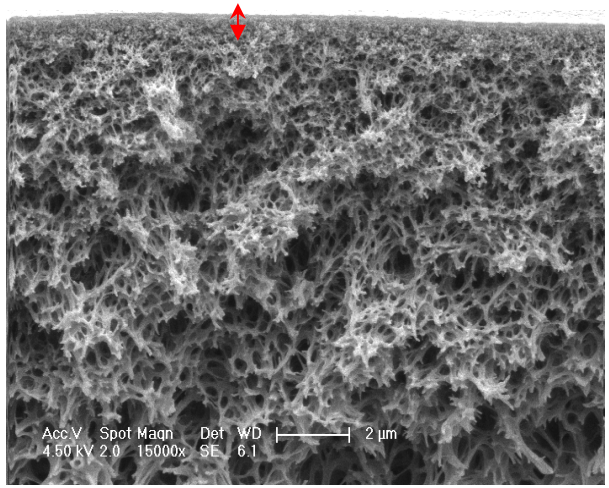
Kirli Membran



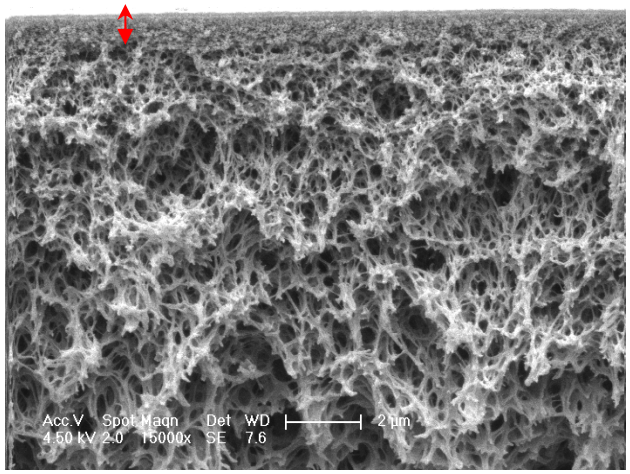
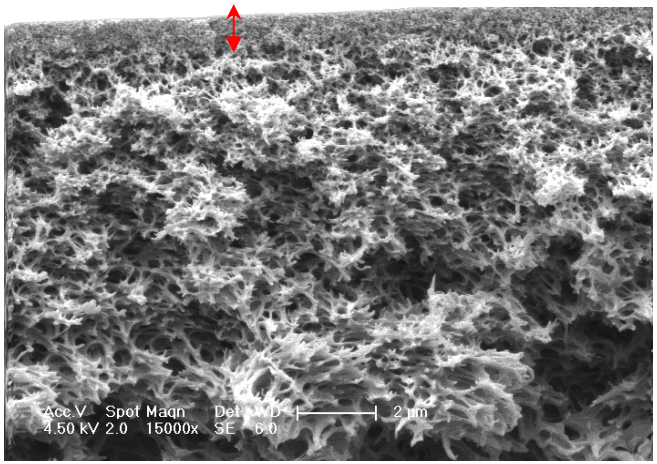
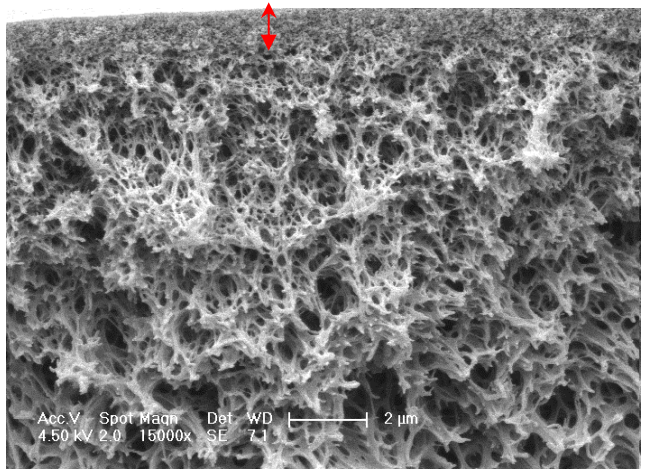
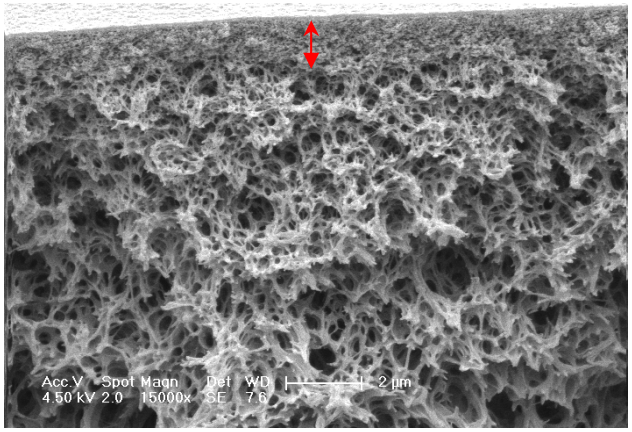
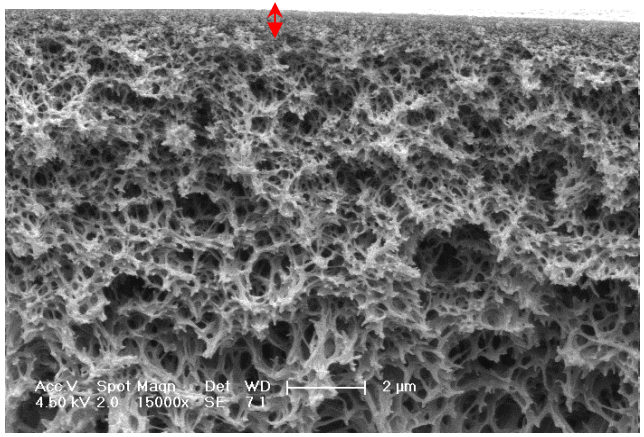
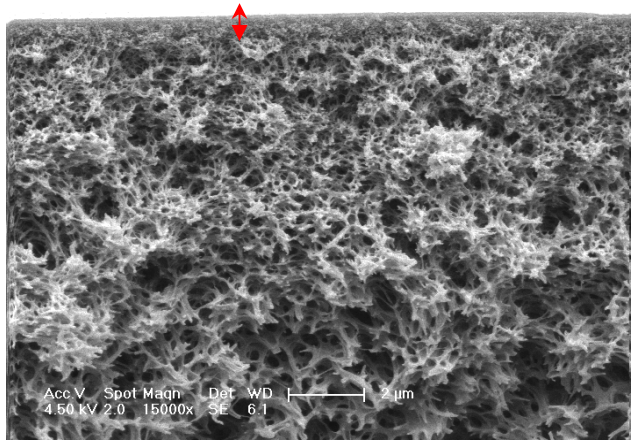
Deney no:1



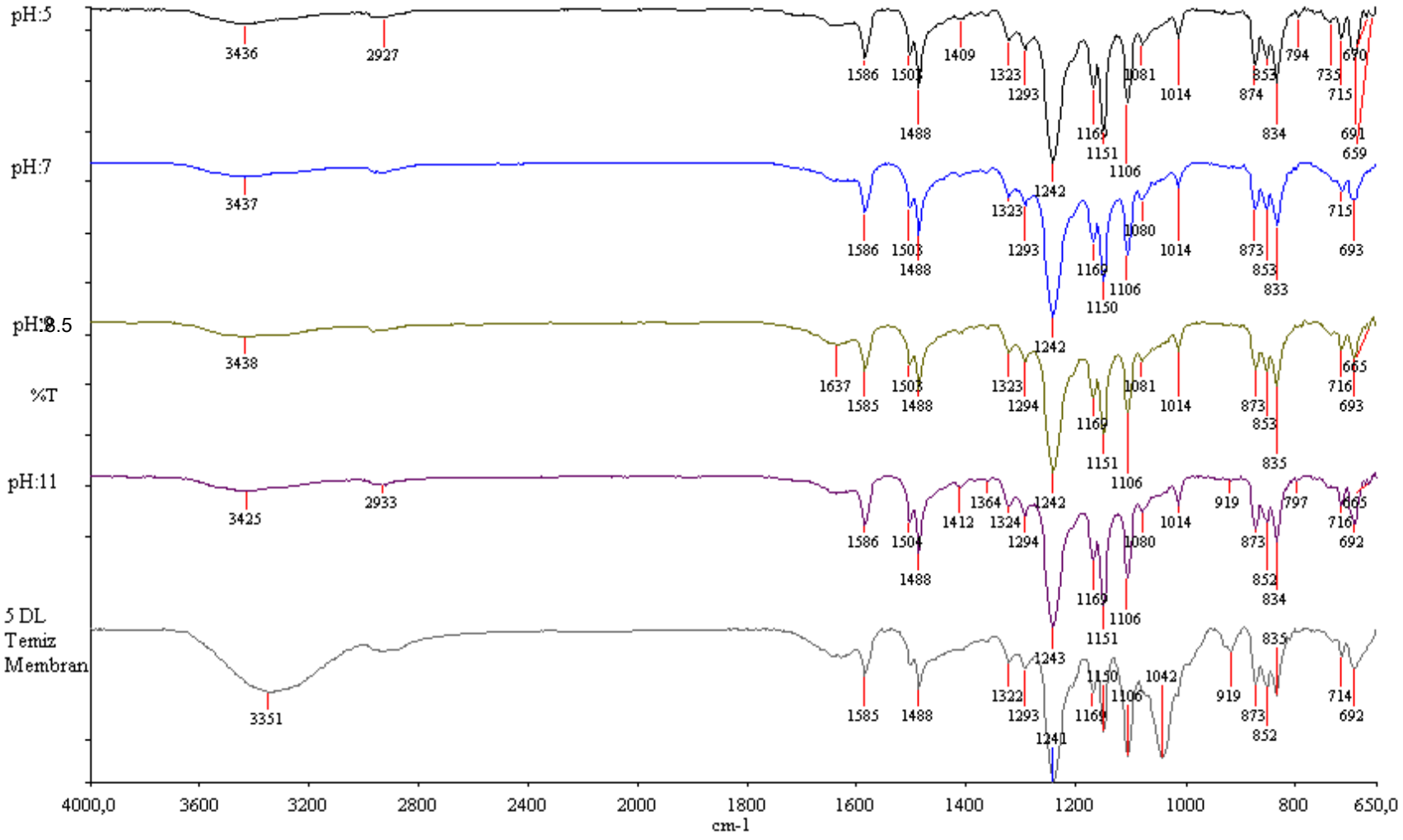
Deney no:2



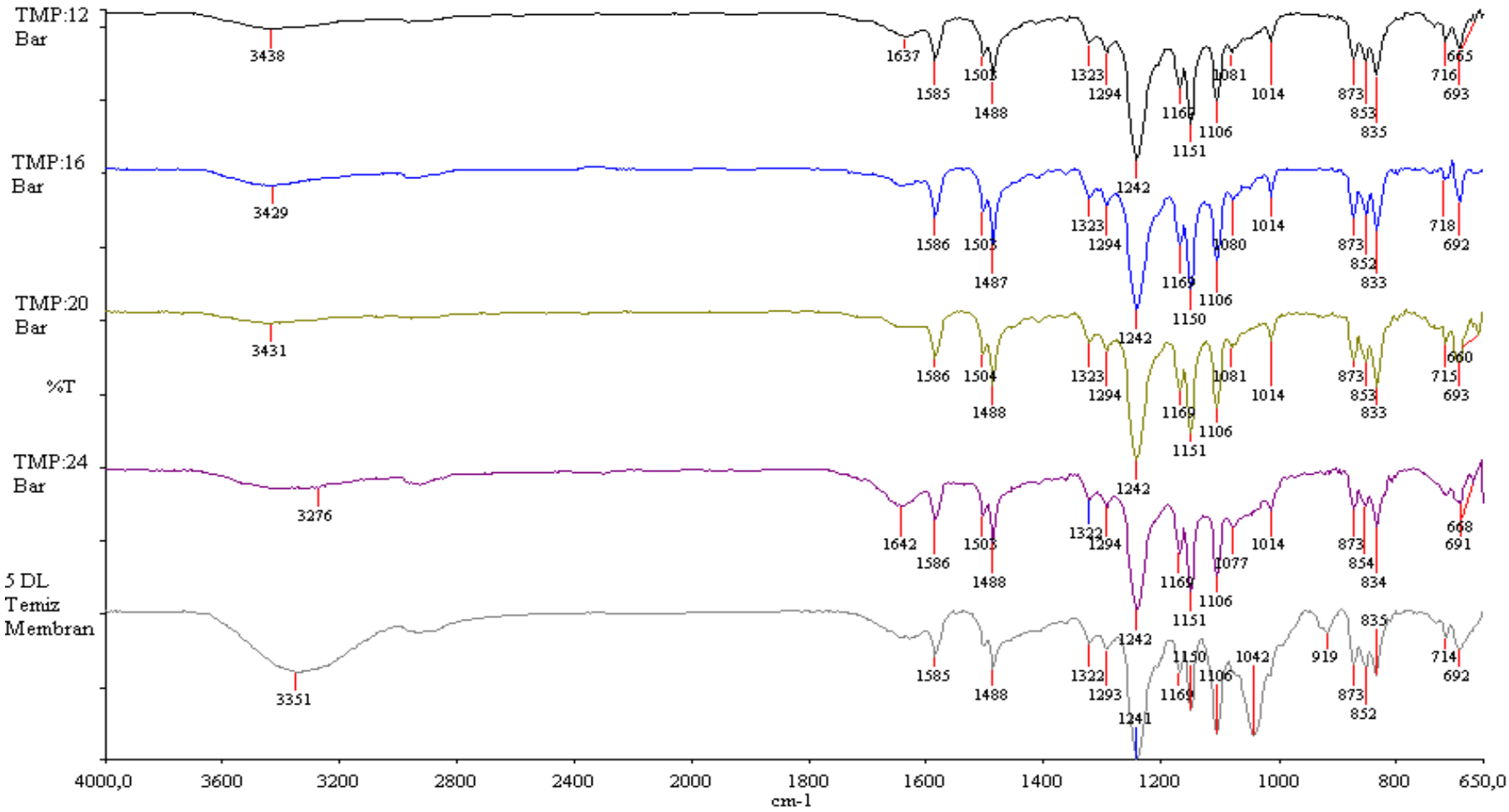
Deney no:3

	Kirli Membran	
 **Deney no:4**	 **Deney no:5**	 **Deney no:6**
 **Deney no:7**	 **Deney no:8**	 **Deney no:9**

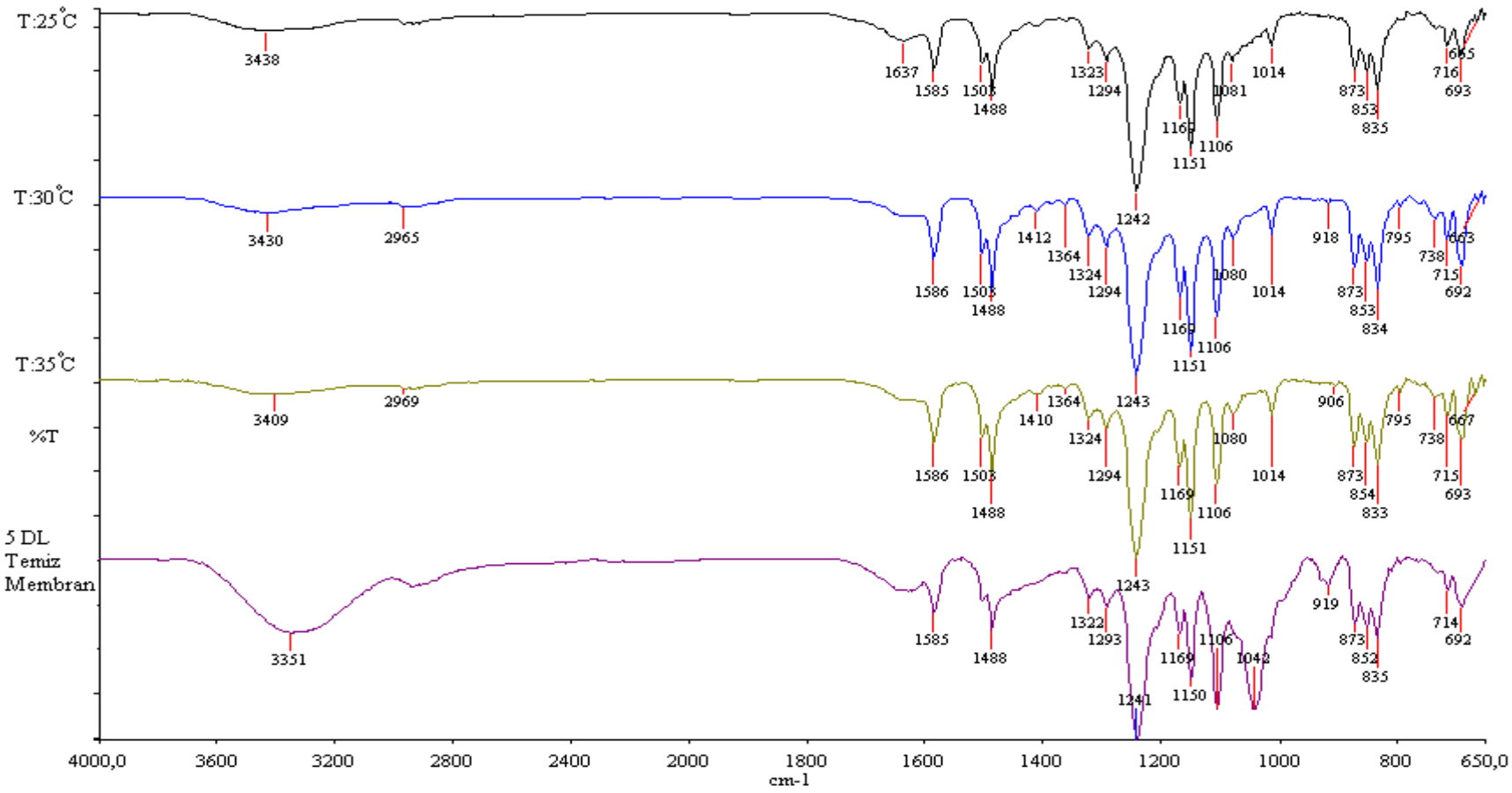
Şekil 4.21 Temiz ve kirli membranlara ait ESEM görüntüleri


pH:5
3436
2927
1586
1503
1488
1409
1323
1293
1242
1169
1151
1106
1081
1014
874
853
834
794
735
715
691
670
659
pH:7
3437
1586
1503
1488
1323
1293
1242
1169
1150
1106
1080
1014
873
853
833
715
693
pH:8.5
3438
1637
1585
1503
1488
1323
1294
1242
1169
1151
1106
1081
1014
873
853
835
716
693
665
%T
pH:11
3425
2933
1586
1504
1488
1412
1364
1324
1294
1242
1169
1151
1106
1080
1014
919
873
852
834
797
716
692
665
5 DL
Temiz
Membran
3351
1585
1488
1322
1293
1243
1241
1169
1150
1106
1042
919
873
852
835
714
692
4000,0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650,0
cm-1

(a)


TMP:12 Bar
3438
1637
1585
1503
1488
1323
1294
1242
1169
1151
1106
1081
1014
873
853
835
716
693
665
TMP:16 Bar
3429
1586
1503
1487
1323
1294
1242
1169
1150
1106
1080
1014
873
852
833
718
692
TMP:20 Bar
3431
1586
1504
1488
1323
1294
1242
1169
1151
1106
1081
1014
873
853
833
715
693
660
%T
TMP:24 Bar
3276
1642
1586
1503
1488
1322
1294
1242
1169
1151
1106
1077
1014
873
854
834
691
668
5 DL Temiz Membran
3351
1585
1488
1322
1293
1241
1169
1150
1106
1042
919
873
852
835
714
692
4000,0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650,0
cm-1

(b)



(c)

Şekil 4.22 Temiz ve kirli membranlara ait farklı pH, TMP ve sıcaklık değerlerinde FT-IR spektrumları (a) pH (b) TMP (c) Sıcaklık

Tablo 4.5 Temiz ve kirli nanofiltrasyon membranların AFM görüntülerinden elde edilen Ra, Rrms ve Rz değerleri

	R_a (nm)	**R_{rms} (nm)**	**R_z (nm)**
Temiz membran	7.789	9.855	42.732
Deney no:1	12.291	19.577	64.376
Deney no:2	15.276	19.250	72.331
Deney no:3	11.730	14.906	65.932
Deney no:4	16.755	19.830	70.570
Deney no:5	8.430	56.364	51.066
Deney no:6	11.343	75.040	63.387
Deney no:7	14.544	80.540	65.555
Deney no:8	15.324	16.940	67.481
Deney no:9	17.027	16.715	65.231

AFM görüntülerinden elde edilen R_a, R_z, R_{rms} değerlerinin yorumlanmasında literatürde R_{rms} değerlerinin kullanımının daha doğru sonuçlar verdiği belirtilmektedir (Kaya ve Arayıcı, 2007). Tablo 4.5 de verilen temiz membranın ve kirli membranların R_{rms} değerleri karşılaştırıldığında, yüksek TMP değerlerinde yapılan 5., 6. ve 7. deneylerde en yüksek R_{rms} değerleri elde edilmiştir. Farklı pH larda yapılan deneylerde en düşük kirlenmeden kaynaklanan akı kaybının elde edildiği 3. deneyde R_{rms} değeri de en düşüktür. 30ºC ve 35ºC de yapılan deney 8 ve 9 da elde edilen R_{rms} değerleri de en düşük akı kaybının elde edildiği 25ºC de yapılan deneyde (Deney no:3) elde edilen R_{rms} değerinden daha yüksektir.

Membranın porlarında meydana gelen kirlenmeyi değerlendirmek amacıyla cross-section da çekilen ESEM görüntüleri Şekil 4.21 de verilmiştir. Desal 5DL membranının aktif tabakası poliamid olup polisülfon tabaka ile desteklenmiştir. Desal 5DL membranı küçük MWCO değerine (150–300 Da) sahip olduğundan aktif tabakanın por yapısı tam olarak görüntülenememiştir. Cross-section dan alınan görüntülerde aktif tabakada kirleticilerin birikmesine bağlı olarak bir değerlendirme yapılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.21 de görüldüğü gibi pH 5 (deney no:1) ve pH 11 (deney no:3) de membranların aktif tabaka kalınlığı, pH 7 (deney no:2) ve pH 8.5 (deney no:3) değerlerinde ki membranlara göre daha fazladır. Farklı TMP değerlerinde yapılan deneylerde kullanılan

membranlarda da TMP değeri arttıkça kalınlık seviyesi de artmıştır. Özellikle 20 (deney no:6) ve 24 bar (deney no:7) da yapılan deneylere ait görüntülerde bu fark daha belirgindir. 3 farklı sıcaklık değerinde yapılan deneylerde ise belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Temiz Desal 5DL membranı poliamid/polisulfon bir membran olup, FT-IR spektrumu hem poliamid aktif tabaka hem de polisulfon destek tabakanın karakteristiklerini göstermektedir. Şekil 4.22'de verilmiş olan temiz Desal 5DL membranının FT-IR spektrumunda şu karakteristik bantlar görülmüştür: 3351 cm^{-1}, 1585 cm^{-1}, 1488 cm^{-1}, 1322 cm^{-1}, 1293 cm^{-1}, 1241 cm^{-1}, 1169 cm^{-1}, 1150 cm^{-1}, 1106 cm^{-1}, 1042 cm^{-1}, 919 cm^{-1}, 873 cm^{-1}, 852 cm^{-1}, 835 cm^{-1}, 714 cm^{-1} ve 692 cm^{-1}.

3351 cm^{-1}'deki geniş bant, hidrojen bağlı N-H gerilme titreşim bandıdır (Wei ve diğ., 2010).

1585 cm^{-1} proteinin ikincil yapısına benzer olan amid II bandını gösterir. Amid II bandı düzlemde NH gruplarının bağlanması ve polipeptid zincirlerinin C-N gerilmeleri için karakteristiktir (Belfer, 2000). 1488 cm^{-1} piki ise aromatik halkadaki C-C gerilmesine işaret etmektedir (Wei ve diğ., 2010)

1322 cm^{-1} ve 1293 cm^{-1} pikleri asimetrik SO_2 gerilme titreşimine; 1169 ve 1150 cm^{-1} pikleri ise simetrik SO_2 gerilme titreşimine atfedilebilir. 1242 cm^{-1} 'deki belirgin pik polisulfonda bulunan aril-O-aril grubunun C-O-C asimetrik gerilme titreşimi ile ilişkilidir. Bu pik, destek tabakasındaki polisülfon için karakteristiktir (Arkhangelsky ve diğ., 2007). 1106 cm^{-1} deki pik C-O-C bandı gerilimini gösterir (Kang ve diğ., 2007).

1042 cm^{-1} piki sülfonik grupların gerilme titreşimini gösterir ve eser miktarda sülfür elementinin bulunduğuna işaret eder (Tang ve diğ., 2009). Bu durum membrana sülfonik grup içeren bir maddenin uygulandığı anlamına gelmekte olup Desal 5DL membranındaki polisülfon destek tabakasını ifade eder.

692–873 cm^{-1} arasında yer alan pikler aromatik C-H bağlarını gösterirken 919 daki pik aromatik C-H düzlem içi eğilimini işaret etmektedir (Wei ve diğ., 2010).

Tüm farklı çalışma koşullarında (pH, sıcaklık ve TMP) 3351 cm^{-1}'deki hidrojen bağlı N-H gerilme titreşimi bandı kaybolmuştur. 2500–4000 cm^{-1} aralığında yeni bir belirgin bant olmaması membran yüzeyinde kirlenmede inorganik kirlenmenin daha etkili olabileceği anlamına gelmektedir (Dean, 1999). Spektrumdaki önemli ikinci değişiklik 1042 cm^{-1} belirgin pikinin tüm çalışma koşullarında kaybolması 1010 ve 1080 cm^{-1} piklerinin ortaya çıkmasıdır. Yeni oluşan bu pikler 1040-1100 cm-1 aralığında yer almaktadır ve SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} iyonları için karakteristiktir (Wei ve diğ., 2010). Kalsiyum tuzları membran yüzeyindeki esas kirletici olabilirler (Dean, 1999).

Aynı şekilde çalışma koşullarının hemen hemen hepsinde 919 cm^{-1} belirgin piki kaybolmuştur. pH 8.5, 12 bar, 24 bar ve 25^0C de 1637/1642 cm^{-1} piki ortaya çıkmıştır. pH 5, pH 11, 30ºC ve 35ºC'de 1409/1410 cm^{-1} ve 795/797 cm^{-1} pikleri ortaya çıkmıştır.

4.3 OZONLAMA DENEYLERİ

Çalışmanın bu bölümünde bira endüstrisi atıksuyunun ozonlama prosesi ile ileri arıtımında uygun deney koşulları (pH ve sıcaklık) belirlenmiştir. Bu faktörlerin ozonlama prosesinde etkisinin değerlendirilmesi için kirletici madde (toplam sertlik, klorür, sülfat, AKM, Orto-P, KOİ, NH_3-N, NO_3-N, fekal koliform, RES_{436}, ve SAK_{254}) giderim verimleri ve ozon sarfiyatları dikkate alınmıştır.

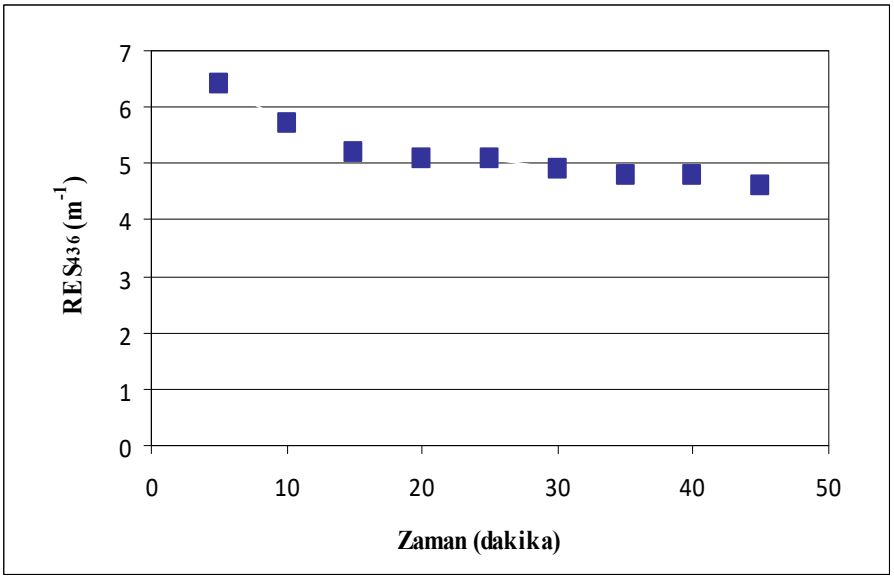
Ozonlama prosesinde ilk olarak uygun farklı pH değerlerinde (5, 7, 8.5 ve 11) deneyler yapılmıştır. Belirlenen uygun pH değerinde farklı sıcaklık değerlerinde (25, 30 ve 35ºC) yapılan deneyler sonrasında da proses için uygun sıcaklık değeri belirlenmiştir. Deneylerde 4 L atıksu kullanılmıştır. Tüm deneyler 45 dakika sürdürülmüştür. Ozonlama prosesi ile farklı işletme koşullarında yapılan deneyler aşağıda Tablo 4.6 da verilmiştir.

Tablo 4.6 Ozon deneylerine ait deneysel plan

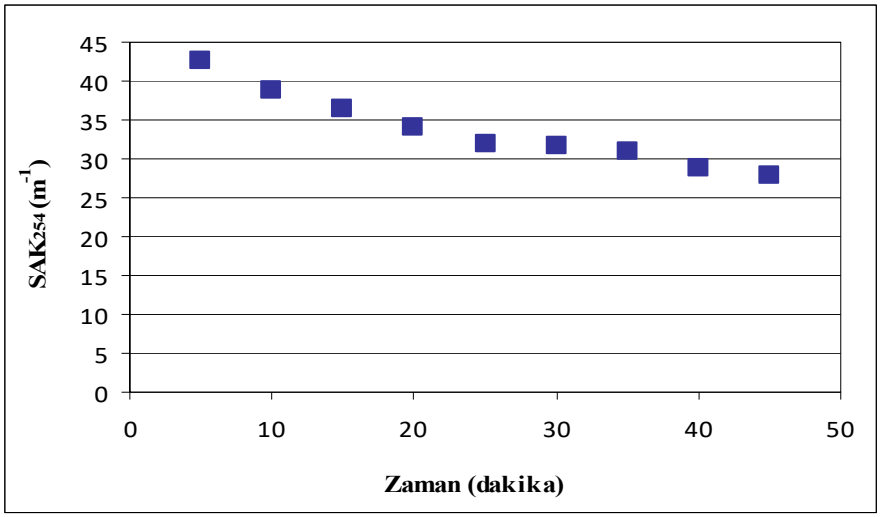
Deney no	pH	Sıcaklık (°C)
1	5	25
2	7	25
3	8.5	25
4	11	25
5	8.5	15
6	8.5	35

4.3.1 Ozonlama Prosesi İçin Uygun pH nın Belirlenmesi

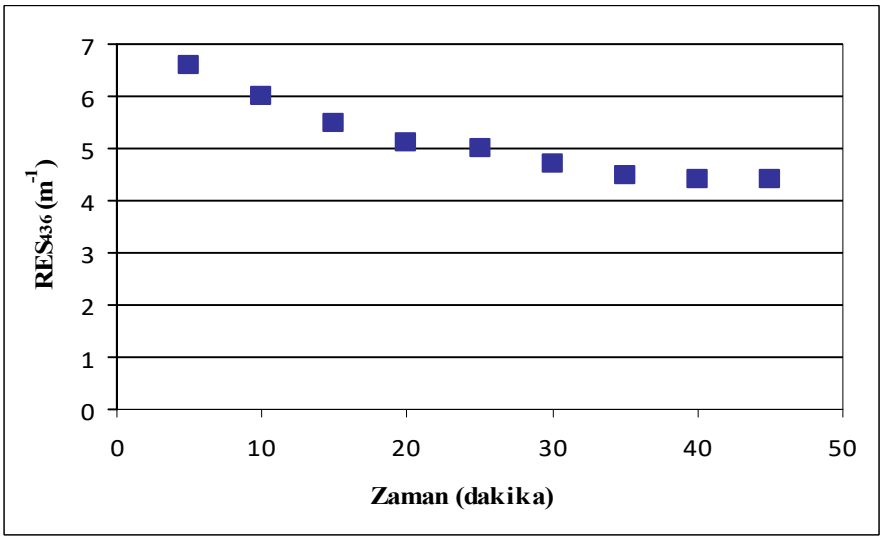
Ozonlama prosesinde uygun pH değerinin bulunması amaçlı yapılan deneylerde sabit ozon dozu ve 45 dakika süren sabit deney süresince belli zaman aralıklarında alınan numunelerde RES_{436} ve SAK_{254} parametreleri izlenmiştir. Toplam sertlik, klorür, sülfat, AKM, Orto-P, KOİ, NH_3-N, NO_3-N ve fekal koliform parametreleri deney sonunda reaktörden alınan numunelerde belirlenmiştir. Aşağıda Şekil 4.22–4.29 da farklı pH değerlerinde RES_{436} ve SAK_{254} parametrelerinin zamanla değişimi verilmiştir.



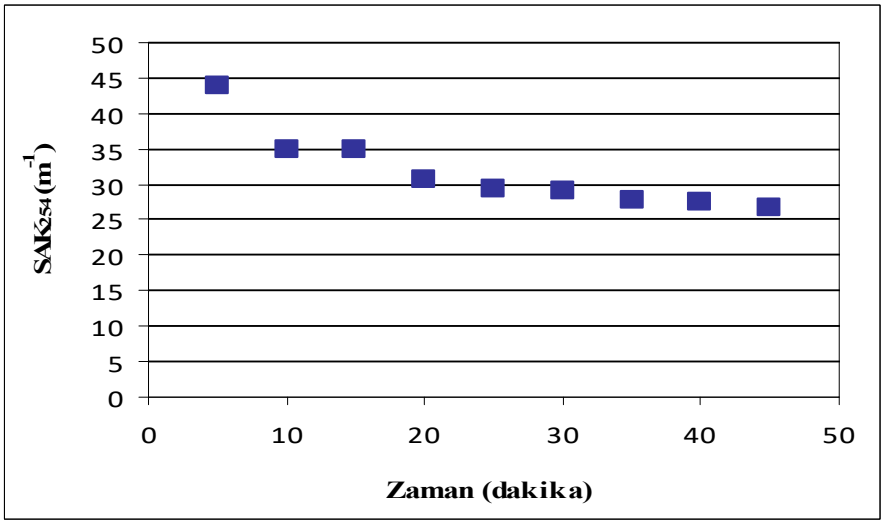
Şekil 4.23 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:5, Sıcaklık: 25°C)



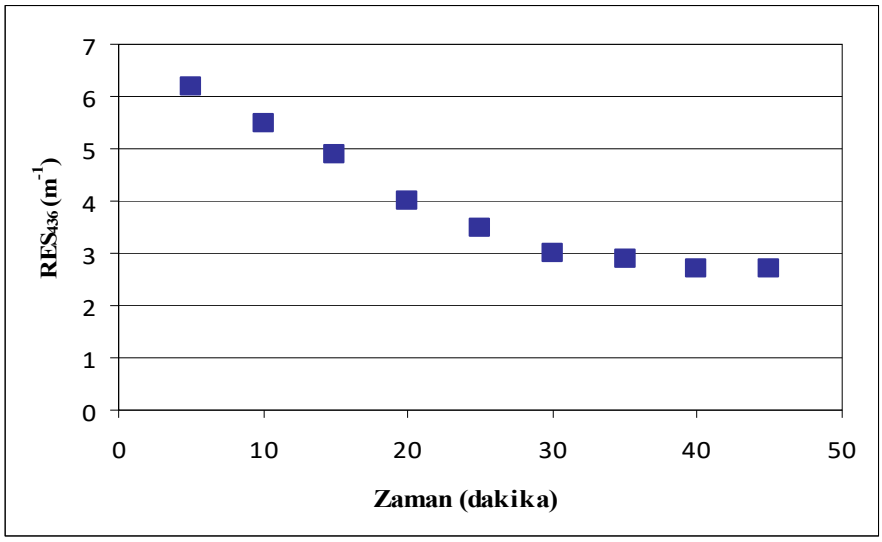
Şekil 4.24 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:5 Sıcaklık: 25ºC)



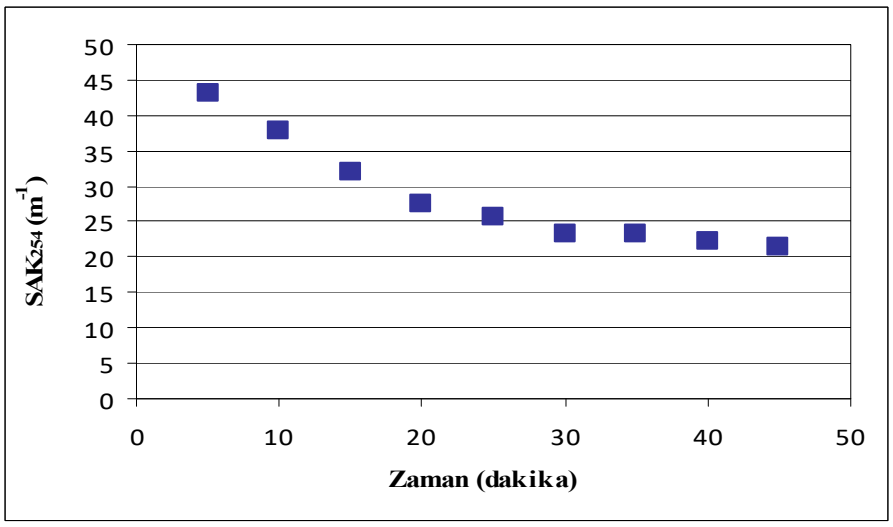
Şekil 4.25 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:7, Sıcaklık: 25ºC)



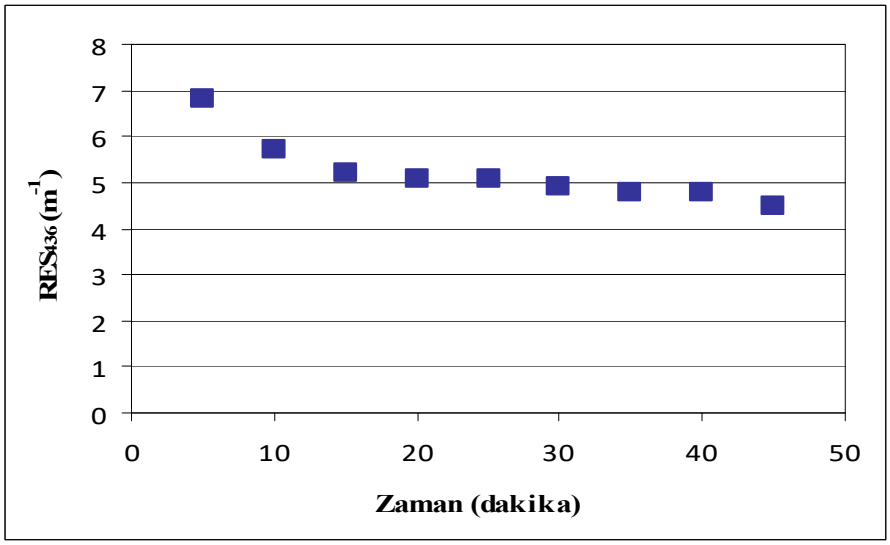
Şekil 4.26 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:7, Sıcaklık: 25ºC)



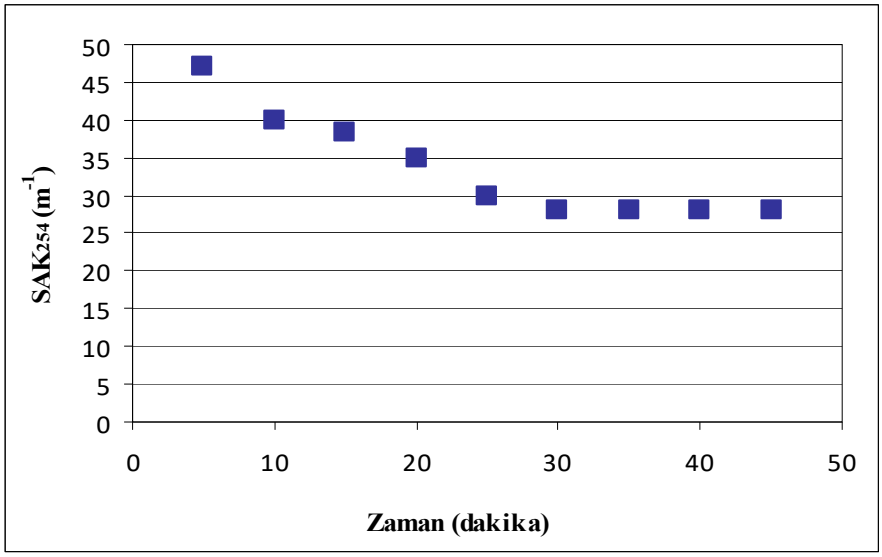
Şekil 4.27 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 25ºC)



Şekil 4.28 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 25ºC)



Şekil 4.29 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:11, Sıcaklık: 25ºC)

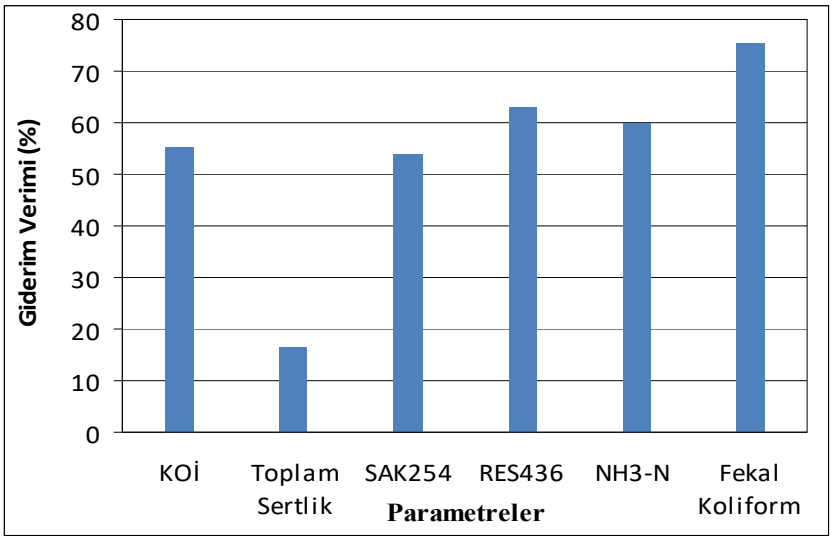


Şekil 4.30 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:11, Sıcaklık: 25°C)

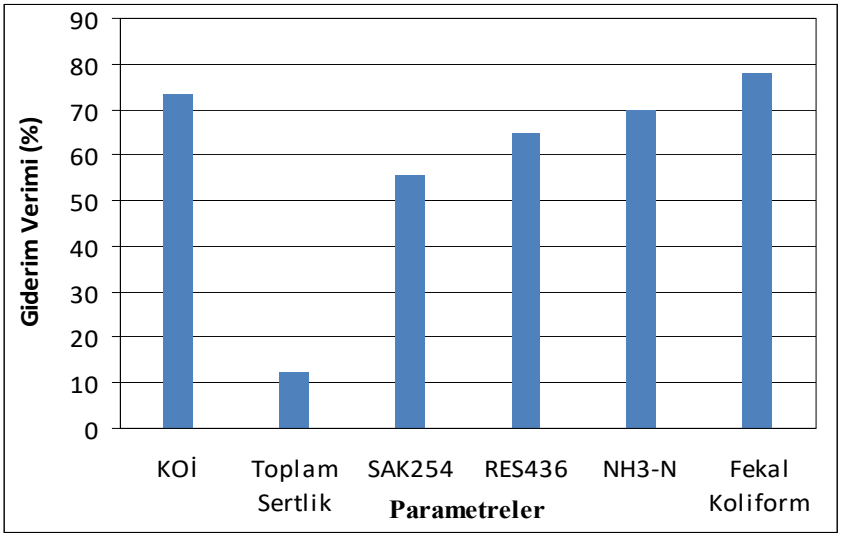
Bira atıksuyunun ozonlama prosesinde farklı pH değerlerinde (Sıcaklık:25°C) RES_{436} nın zamanla değişim grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.23, Şekil 4.25, Şekil 4.27 ve Şekil 4.29) en belirgin değişimin pH 8.5 da meydana geldiği görülmektedir. 45 dakika sonunda RES_{436} 6.2 m^{-1} den 2.7 m^{-1} ye düşmüştür. Diğer pH değerlerinde ise deney sonunda RES_{436} 4.4-5 m^{-1} değerleri arasında kalmıştır. pH değeri 8.5 hariç diğer deneylerde 20–25 dakikadan sonra, pH 8.5 da ise 30. dakikadan sonra RES_{436} parametresinde hemen hemen sabit kalmış fazla bir değişim görülmemiştir.

SAK_{254} parametresinde de yine en fazla değişim pH 8.5 da elde edilmiştir. 45 dakika deney sonunda pH 8.5 da SAK_{254} değeri 21,3 m^{-1} e kadar düşmüştür. Diğer pH değerlerinde deney sonunda 26–28 m^{-1} SAK_{254} değerleri elde edilmiştir. Tüm pH değerlerinde 25. dakikadan sonra SAK_{254} giderimi hemen hemen sabit kalmıştır.

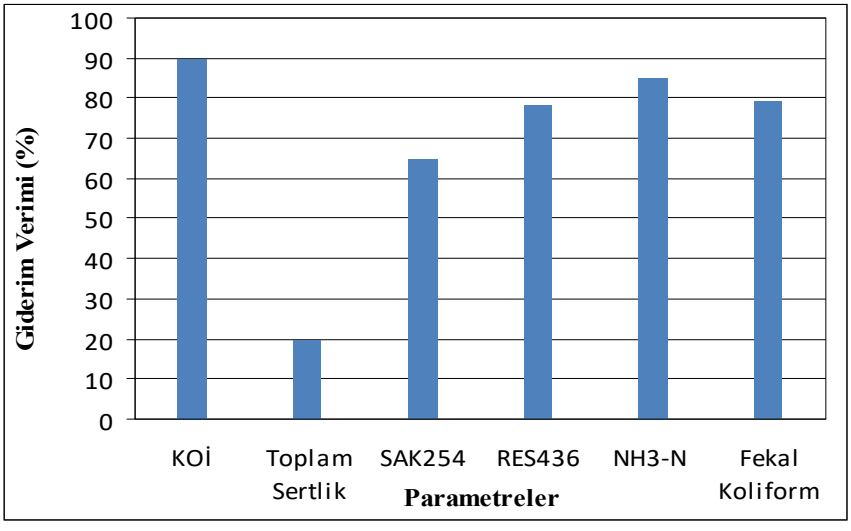
Şekil 4.31–4.34 de KOİ, toplam sertlik, SAK_{254}, RES_{436}, NH_3-N ve fekal koliform parametrelerinin giderim verimleri verilmiştir.



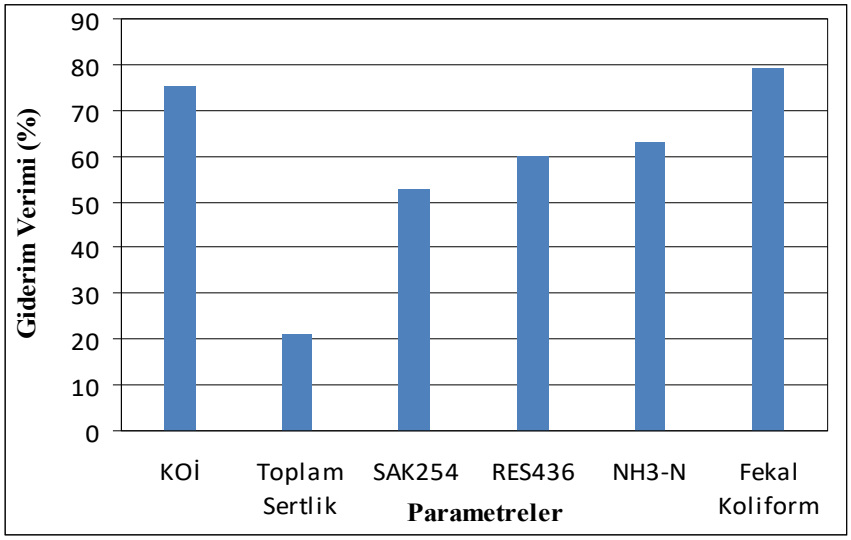
Şekil 4.31 pH 5 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (Sıcaklık: 25ºC)



Şekil 4.32 pH 7 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (Sıcaklık: 25ºC)



Şekil 4.33 pH 8.5 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (Sıcaklık: 25ºC)



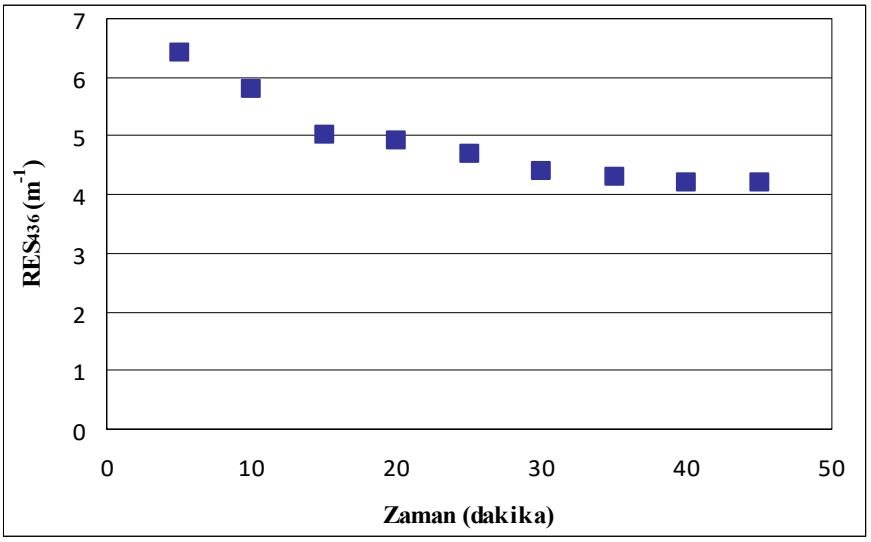
Şekil 4.34 pH 11 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (Sıcaklık: 25ºC)

Parametrelere ait giderim verimleri incelendiğinde tüm pH değerlerinde etkili bir sertlik giderimi elde edilemiştir (%16–20). Toplam koliformun tüm pH değerlerinde yakın giderim verimleri elde edilmiştir (%75–79). KOİ, toplam sertlik, SAK_{254}, RES_{436} ve NH_3-N giderim verimlerinin en yüksek olduğu pH 8.5 olarak belirlenmiştir. En düşük giderim verimleri ise pH 5 de elde edilmiştir.

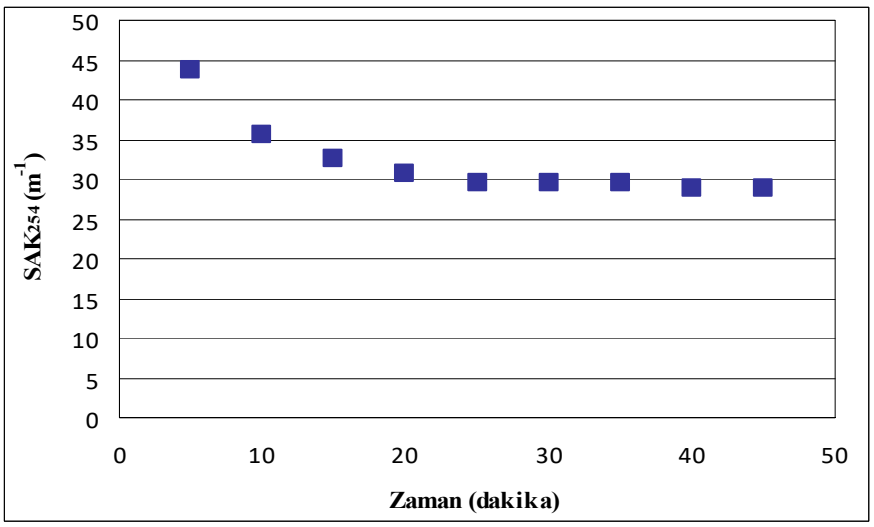
4.3.2 Ozon Prosesi İçin Uygun Sıcaklığın Bulunması

En yüksek giderim verimlerinin sağlandığı pH 8.5 da farklı sıcaklık değerlerinde ozonlama prosesi için uygun sıcaklık değerini belirlemek için deneyler yapılmıştır. En yüksek giderim verimlerinin sağlandığı pH 8.5 da farklı sıcaklık (15ºC, 25ºC ve 35ºC) değerlerinde ozonlama prosesi için uygun sıcaklık değerini belirlemek için deneyler yapılmıştır. Sabit ozon dozu ve 45 dakika süren sabit deney süresince belli zaman aralıklarında alınan numunelerde RES_{436} ve SAK_{254} parametreleri izlenmiştir. Toplam sertlik, klorür, sülfat, AKM, Orto-P, KOİ, NH_3-N, NO_3-N ve fekal koliform parametreleri deney sonunda reaktörden alınan numunelerde belirlenmiştir.

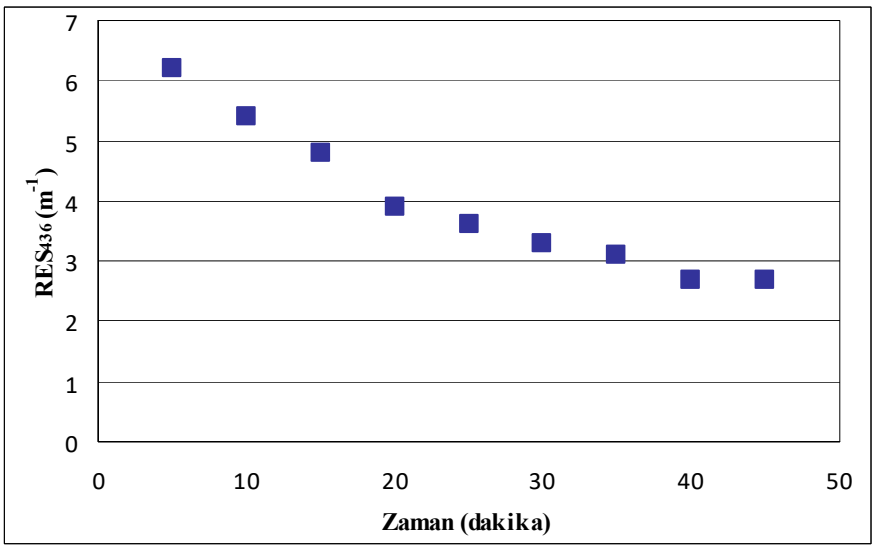
Aşağıda Şekil 4.35–4.38 da 15ºC ve 35ºC değerlerinde RES_{436} ve SAK_{254} parametrelerinin zamanla değişimi verilmiştir.



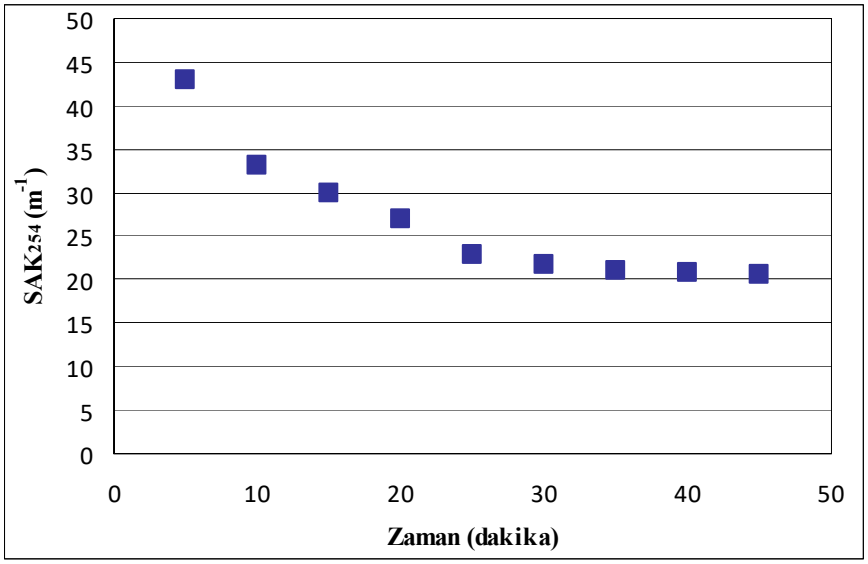
Şekil 4.35 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 15ºC)



Şekil 4.36 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 15ºC)



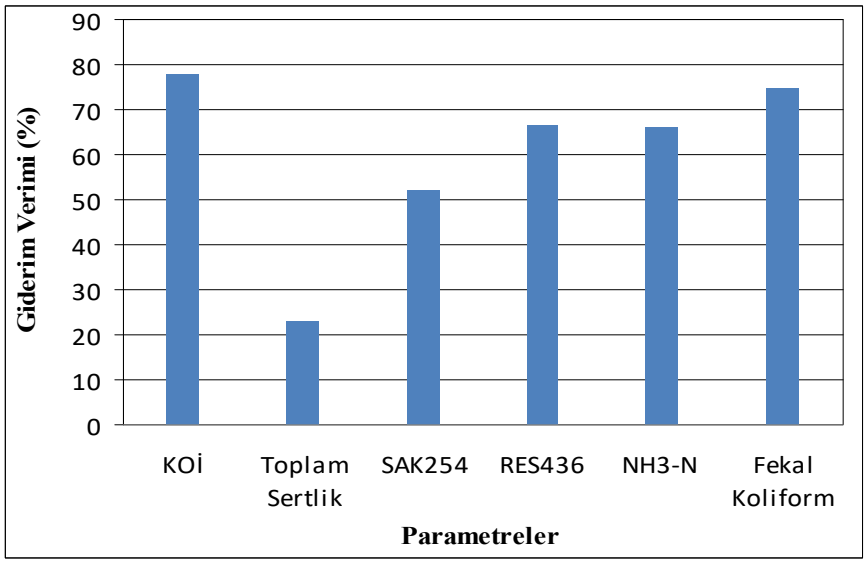
Şekil 4.37 Ozonlama ile RES_{436} nın zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 35ºC)



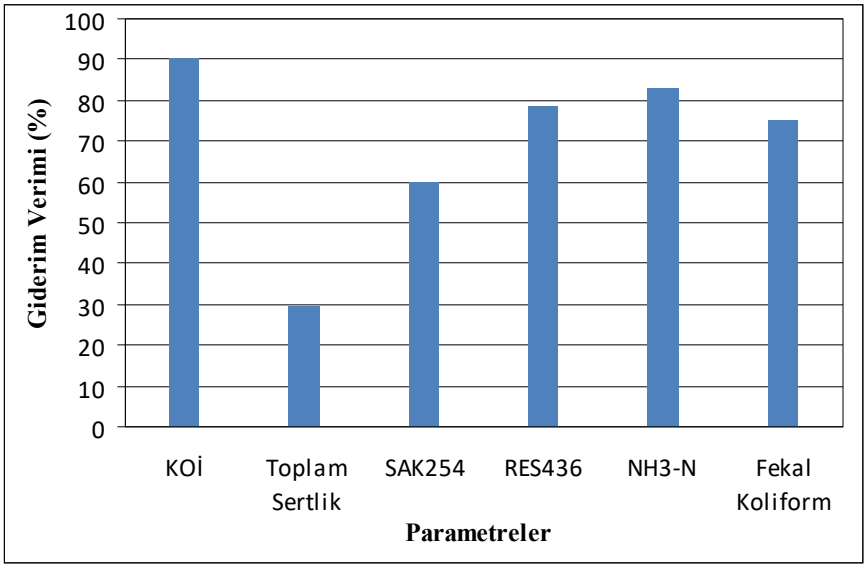
Şekil 4.38 Ozonlama ile SAK_{254} ün zamanla değişimi (pH:8.5, Sıcaklık: 35ºC)

3 farklı sıcaklık değerinde (15ºC, 25ºC ve 35ºC; pH:8.5) RES_{436} nın zamanla değişim grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.28 ve Şekil 4.35, Şekil 4.37) deney sonunda 25 ºC ve 35 ºC de ulaşılan değer aynıdır (2.7 m^{-1}). Benzer şekilde yine bu iki sıcaklıkta SAK_{254} değerleri biribirine yakındır (20.5 m^{-1} ve 21.3 m^{-1}). 15 ºC de ise deney sonunda RES_{436} 4.2 m^{-1} ve SAK_{254} 28.9 m^{-1} dir.

Şekil 4.39-4.40 da KOİ, toplam sertlik, SAK_{254}, RES_{436}, NH_3-N, ve fekal koliform parametrelerinin giderim verimleri verilmiştir.



Şekil 4.39 Sıcaklık 15ºC 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (pH:8.5)



Şekil 4.40 Sıcaklık 35ºC 'de Yapılan Ozon Deneyi Giderim Verimleri (pH:8.5)

Parametrelere ait giderim verimleri incelendiğinde 3 farklı sıcaklık değerinde de etkili bir sertlik giderimi sağlanamamıştır (%20–29). Toplam koliformun tüm pH değerlerinde giderim verimleri hemen hemen aynıdır (%79). KOİ, toplam sertlik, SAK_{254}, RES_{436} ve NH_3-N nun giderim verimleri 25ºC ve 35ºC de çok yakın değerlerdedir. KOİ, toplam sertlik, SAK_{254}, RES_{436}, ve NH_3-N için 15ºC de düşük giderim verimleri elde edilmiştir.

Aşağıda Tablo 4.7 de KOİ, toplam sertlik, NH_3-N, SAK_{254}, RES_{436} ve fekal koliform parametreleri deney sonunda reaktörden alınan numunelerde belirlenmiştir.

Tablo 4.7 Ozonlama prosesinde elde edilen kirletici madde miktarları

Deney no	KOİ (mg/L)	Sertlik (mg/L)	NH_3-N (mg/L)	RES_{436} (m^{-1})	SAK_{254} (m^{-1})	Fekal Koliform (mL/100mL)
1	130	200	<5	4,6	27,8	2,8
2	80	210	<5	4,4	26,6	2,4
3	30	160	<5	2,7	21,3	2,3
4	60	190	<5	5	28,5	2,3
5	60	180	<5	4,2	28,9	2,2
6	30	160	<5	2,5	24,1	2,2

Tablo 4.7 de görüldüğü gibi KOİ, sertlik, RES_{436} ve SAK_{254} parametreleri için en yüksek giderim verimleri 3. deney şartlarında (pH: 8.5 ve 25ºC) elde edilmiştir. NH_3-N konsantrasyonu ise tüm deneylerde ölçüm sınırının altında kalmıştır. Farklı sıcaklık değerlerinde yapılana ozonlama deneylerinden sonra AKM, kolorür, sülfat, iletkenlik NO_3-N ve orto-P analizleri de yapılmıştır. AKM konsantrasyonu çalışılan deney şartlarında yakın değerlerde bulunmuş ve %50–55 giderim verimi elde edilmiştir (80–90 mg/L). Sülfat ve orto-P konsantrasyonlarında ise giriş atıksu değerine göre çok fazla bir değişim gerçekleşmemiştir. Giriş atıksuyunda 1.45 mg/L olan NO_3-N konsantrasyonu ve 3200 µS/cm iletkenlik değeri en iyi giderim verimlerinin elde edildiği pH 8.5 ve 25ºC de sırasıyla 6 mg/L ve 3400 µS/cm ye yükselmiştir.

4.3.3 Ozon Sarfiyatının Hesaplanması

Ozon deneylerinin sonunda tuzaklardan alınan belli miktardaki (200 mL) KI çözeltilerinin titrasyonu yapılmış ($Na_2S_2O_3$ ile titre edilir) ozon sarfiyatları ölçülmüştür. Ozon sarfiyatı ile giriş ozon miktarı, uygulanan ozon, çıkış ozon miktarı, tüketilen ozon ve % ozon tüketimi hesaplanmıştır. 2400 mg/L.h giriş ozon değeri 45 dakika reaksiyon süresi için 1800 mg/h dir. 4 L atıksu hacmi dikkate alındığında deneylerde kullanılan ozon miktarı 45 dakika için 450 mg/L dir. Çıkış ozon miktarı ve tüketilen ozon miktarı da yine 45 dakika için hesaplanmıştır.

Tablo 4.8 Ozon Sarfiyatının Farklı pH Değerlerine Göre Değişimi

Deney no	Sarfiyat (ml)	Giriş Ozon (mg/L)	Uygulanan Ozon (mg/L)	Çıkış Ozon (mg/L)	Tüketilen Ozon (mg/L)	Ozon Tüketimi (%)
1	4	1800	450	360	90	20
2	3,3	1800	450	315	135	36
3	1,5	1800	450	135	315	70
4	2,5	1800	450	225	225	50

Tablo 4.9 Ozon Sarfiyatının Farklık Sıcaklık Değerlerine Göre Değişimi

Deney no	Sarfiyat (ml)	Giriş Ozon (mg/h)	Uygulanan Ozon (mg/L)	Çıkış Ozon (mg/L)	Tüketilen Ozon (mg/L)	Ozon Tüketimi (%)
5	2,2	1800	450	198	252	56
6	1,6	1800	450	117	333	68

Tablo 4.8 de görüldüğü gibi en iyi giderim verimlerinin elde edildiği deney 3 ve deney 6 da (pH:8.5, T: 25ºC ve 35ºC) ozon tüketimi de yüksek bulunmuştur (% 68–70). Düşük giderim verimlerinin elde edildiği deney 1 de (pH:5, T: 25ºC) ise ozon tüketimi de düşüktür (% 20).

4.4 NANOFİLTRASYON VE OZONLAMA PROSESLERİ SONRASINDA BİRA ATIKSUYUNUN SOĞUTMA SUYU VE SULAMA SUYU OLARAK KULLANILMASI

Bu bölümde, nanofiltrasyon ve ozonlama prosesleri ile ileri arıtımı gerçekleştirilen biyolojik arıtma tesisinin (anaerobik+aerobik) çıkışından alınan bira endüstrisi atıksuyunun soğutma suyu ve sulama suyu olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. EPA nın belirlediği soğutma suyu kriterleri ile ülkemizde SKKY Teknik Usuller Tebliği nde bulunan sulama suyu kriterleri esas alınmıştır. Nanofiltrasyon prosesinde en düşük kirlenmeden kaynaklanan akı kaybının ve yüksek giderim verimlerinin elde edildiği filtrasyon şartları (pH:8.5, TMP:12 bar ve T: 25ºC) ile ozonlama prosesinde en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği deney şartlarında (pH:8.5 ve T: 25ºC) elde edilen arıtılmış atıksuya ait parametelerin değerleri dikkate alınmıştır.

Tablo 3.1 de verilen atıksu karakterizasyonunda verilen elementlerin konsantrasyonları (sodyum, kalsiyum ve magnezyum hariç) soğutma suyu (Tablo 2.7) ve sulama suyunun (Tablo 2.10) taşıması gereken değerlerin altında bulunmuştur. Bu nedenle nanofiltrasyon ve ozonlama deneyleri sonrasında ölçümleri yapılmamıştır.

Aşağıda Tablo 4.10 da soğutma suyunun taşıması gereken parametrelere ait önerilen limit değerler ile nanofiltrasyon ve ozonlama prosesleri ile arıtım sonrası elde edilen sulara ait değerler karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.10 Nanofiltrasyon ve Ozonlama Prosesi ile ileri Arıtılan Bira Atıksuyunun Soğutma Suyu Olarak Kullanılabilirliği

Parametre	**Nanofiltrasyon**	**Ozonlama**	**Önerilen limit değer**
Cl^-, mg/L	98	390	500
Sertlik, mg/L	65	160	650
pH	8.5	8.5	6.9–9
KOİ, mg/L	<25	30	75
AKM, mg/L	<10	75	100
NH_4-N, mg/L	<5	<5	1
Orto-P, mg/L	<0.01	43	4
Magnezyum, mg/L	<1	7	0.5
Kalsiyum, mg/L	24	54	50
Sülfat, mg/L	3,1	62,8	200

Tablo 4.10 dan görüldüğü gibi nanofiltrasyon prosesi sonrası elde edilen suya ait parametreler soğutma suyu için önerilen limit değerlerin oldukça altındadır. Ozonlama prosesi sonrası elde edilen suda bulunan orto-P, kalsiyum ve magnezyum parametrelerine ait konsantrasyon değerleri soğutma suyu limit değerlerinin üstündedir. Soğutma suyunda BOİ için verilen limit değer 25 mg/L dir (Tabo 2.7). Arıtılmış sularda KOİ değeri nanofiltrasyon sonrası 25 mg/L den küçük ve ozonlama sonrası 30 mg/L bulunduğundan bu sular BOİ parametresi açısından bir sorun oluşturmamaktadır.

Tablo 4.11 de I, II, III ve IV. sınıf sulama sularının taşıması gereken parametrelere ait sınır değerler ile nanofiltrasyon ve ozonlama prosesleri ile arıtım sonrası elde edilen sulara ait değerler karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.11 Nanofiltrasyon ve Ozonlama Prosesi ile ileri Arıtılan Bira Atıksuyunun Sulama Suyu Olarak Kullanılabilirliği

Kalite kriterleri	**Nanofiltrasyon**	**Ozonlama**	**Sulama suyu sınıfı**			
			I. Sınıf su (çok iyi)	**II. Sınıf su (iyi)**	**III. Sınıf su (kullanılabilir)**	**IV. Sınıf su (ihtiyatla kullanılmalı)**
$EC_{25}x10^6$ (umhos/cm)	1	4	0–250	250–750	750–2000	2000–3000
Değişebilir Sodyum Yüzdesi (% Na)	1	0,6	< 20	20–40	40–60	60–80
Sodyum Adsorbsiyon oranı (SAR)	70	44,5	< 10	10–18	18–26	> 26
Sodyum karbonat kalıntısı (RSC)*, mg/L	111	109	< 66	66–133	>133	
Klorür (Cl^-), mg/L	98	390	0–142	142–249	249–426	426–710
Sülfat ($SO_4^=$), mg/L	3,1	62,8	0–192	192–336	336–575	575–960
Toplam tuz konsantrasyonu ** mg/L	600	2040	0–175	175–525	525–1400	1400–2100
NH_4^+ , mg/L	<5	<5	0–5	5–10	10–30	30–50
Fekal Koliform adet/100 mL	6,1	2,3	0–2	2–20	20–100	100–1000
Askıda katı madde, mg/L	<10	75	20	30	45	60
pH	8.5	8.5	6.5–8.5	6.5–8.5	6.5–8.5	6.5–9
Sıcaklık, ^oC	25	25	30	30	35	40

* karbonat ve bikarbonat alkanitelerinin ölçümü ile (CO_3+HCO_3)-(Ca+Mg) denklemindne hesaplanmıştır

**İletkenlikx0,6 bağıntısı ile hesaplanmıştır (APHA-AWWA-WEF)

Tablo 4.11 de görüldüğü gibi nanofiltrasyon prosesi sonrası elde edilen su, SAR, RSC, toplam tuz konsantarsyonu ve fekal koliform parametreleri hariç I. sınıf sulama suyunun taşıması gereken özelliklere sahiptir. RSC ve fekal koliform parametreleri açısından 2. sınıf, toplam tuz konsantrasyonu açısından 3. sınıf ve SAR parametresi açısından da IV. sınıf sulama suyu sınıfına girmektedir. Benzer durum ozonlama prosesi ile elde edilen su için de görülmektedir. SAR ve toplam tuz konsantrasyonu dikkate alındığında IV. sınıf sulama suyu için uygun olduğu görülmektedir. AKM konsantrasyonu açısından bir

değerlendirme yapıldığında ise ozonlama ile elde edilen su bu parametre açısından sulama suyu özelliğine sahip değildir. Arıtılmış sularda KOİ değeri nanofiltrasyon sonrası 25 mg/L den küçük ve ozonlama sonrası 30 mg/L bulunduğundan bu sular BOİ parametresi açısından sulama suyu olarak kullanım için bir sorun oluşturmamaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, biyolojik olarak arıtılmış (anaerobik+aerobik) bira fabrikası atıksuyunun ileri arıtma metotları (nanofiltrasyon ve ozonlama) kullanılarak geri kazanılması araştırılmıştır. Geri kazanılan suyun fabrikada soğutma suyu veya tarımsal sulama suyu amaçlı kullanılabilmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda değerlendirilmiştir.

Çalışmanın birinci bölümünde bira endüstrisi atıksuyunun poliamid yapıda Desal 5DL nanofiltrasyon membranı ile ileri arıtımı gerçekleştirilmiş ve uygun filtrasyon koşulları (pH, sıcaklık, transmembran basıncı-TMP) belirlenmiştir. Bu faktörlerin nanofiltrasyon membranının performansı ve kirlenme üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Proses performansının değerlendirilmesi için kirletici madde (toplam sertlik, klorür, sülfat, AKM, Orto-P, KOİ, NO_3-N, fekal koliform, RES_{436} ve SAK_{254}) giderim verimleri ve membranda meydana gelen kirlenme (toplam akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı) dikkate alınmıştır. AFM, ESEM ve FT-IR analizleri ile membran yüzeyinde ve porlarında meydana gelen kirlenmeler irdelenmiştir.

Desal 5DL membranı ile uygun filtrasyon koşullarının belirlenmesinde ilk olarak farklı pH değerlerinde (5, 7, 8.5 ve 11) deneyler yapılmıştır. Membranda meydana gelen kirlenmenin akı azalması bazında değerlendirilmesinde kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları dikkate alınmıştır. pH 5 ve 11 de elde edilen kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları yakın değerlerde bulunmuştur (%14–16). pH 7 de kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı %10.3 dür. Atıksuyun kendi pH değeri olan 8.5 da ise kirlenmeden kaynaklanan en düşük akı kaybı elde edilmiştir (%7.5).

Desal 5DL membranında farklı pH değerlerinde kirletici maddelerin giderim verimleri incelendiğinde SAK_{254} ve RES_{436} nın pH 11 de %100 giderildiği görülmektedir. pH 7 ve 8.5 da SAK_{254} ve RES_{436} nın %94–95 giderimi sağlanmıştır. pH 5 de ise SAK_{254} ve

RES_{436} in giderim verimleri %80–82 dir. pH 7 ve 8.5 da toplam sertlik parametresinde yakın değerlerde giderim sağlanırken (%66–70), pH 11 de %58.5 ve pH 5 de %37.5 giderim elde edilmiştir. Klorür giderimi pH 5 de en düşük seviyede iken (%22), pH 8.5 ve 11 de % 71–75 seviyelerindedir. Toplam koliform giderim verimi çalışılan tüm pH değerlerinde yakın değerlerdedir (%41–46). Sülfat giderimi pH 7, 8.5 ve 11 de %95 iken pH 5 de giderim %55 civarında bulunmuştur.

Desal 5DL membranın izoelektrik noktası 3.2 dir (Hepşen, 2010). Membran pH 3.2 nin üzerinde negatif, altında ise pozitif yüke sahiptir. Bu durumda çalışılan tüm pH değerlerinde negatif yüklüdür ve negatif yük yoğunluğu pH değeri arttıkça artış göstermektedir. Bira endüstrisi atıksuları negatif yüklü çözünmüş organik madde içeriği bakımından zengindir. En düşük giderim verimlerinin elde edildiği pH 5 de, membranın negatif yük yoğunluğunun daha düşük olmasına bağlı olarak elektrostatik itme kuvvetlerinin etkili olmadığı ve kirletici maddelerin membranların por ve yüzeyinde birikerek akı azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Buna karşılık pH 11 de elektrostatik itme kuvvetlerinin yüksek giderim verimlerinin elde edilmesinde etkin rol oynadığı düşünülmektedir. Yüksek pH değerlerinde ozmotik basıncın artması, membrana uygulanan net basıncı azaltmakta ve akının düşmesine neden olmaktadır (Childress ve Elimelech, 2000). pH 11 de akı kaybının yüksek bulunmasında bu durumun etkili olduğu düşünülmektedir. pH 8.5 da elde edilen kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ve giderim verimleri, pH 7 ye göre az da olsa daha iyi seviyelerdedir. Desal 5DL membranı için bira atıksuyunun arıtımında atıksuyun kendi pH ı olan 8.5 uygun değer olarak bulunmuştur.

En düşük akı kaybının elde edildiği pH 8.5 da ve sabit sıcaklıkta (25°C) farklı TMP değerlerinde (12, 16, 20 ve 24 bar) deneyler yapılmıştır. Yüksek TMP değerlerinde (20 ve 24 bar) akı, diğer TMP değerlerinde yapılan deneylere göre daha hızlı bir azalma göstermiştir. Basınç arttıkça membranda hem toplam akı kayıpları hem de kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları artmıştır. TMP 24 barda en yüksek toplam akı kaybı (% 55.3) ve TMP 12 barda en düşük toplam akı kaybı (% 25.9) elde edilmiştir. TMP artışının toplam koliform, klorür ve sülfat gideriminde çok fazla etkisi olmamıştır. TMP arttıkça sertlik, SAK_{254} ve RES_{436} giderim verimleri artmıştır. Özellikle 24 barda SAK_{254} ve RES_{436} için %100 e yakın giderimi sağlanmıştır. Basıncın artması ile kirletici madde

giderim verimi genelde artmaktadır. Yüksek basınç değerlerinde konsantrasyon polarizasyonun artması sonucunda zamanla kirletici maddeler membran yüzeyinde kek tabakası oluşturabilmektedirler. Membran yüzeyinde oluşan bu kek tabakası ise ozmotik basıncın artmasına ve akının azalmasına neden olabilmektedir (Kaya, 2007). Kirlenmeden kaynaklanan en düşük akı kaybının elde edildiği 12 bar uygun basınç değeri olarak belirlenmiştir.

En düşük toplam akı kaybı 25 ºC de pH:8.5 ve TMP:12 bar için bulunmuştur. Sıcaklığın akı kaybına etkisini belirlemek amacıyla aynı koşullarda 30ºC ve 35ºC de iki ayrı deney yapılmış ve uygun sıcaklık değeri belirlenmiştir. 30ºC ve 35ºC de yürütülen deneylerde toplam akı kaybı (39.3–41.6) ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı değerleri (23.7–22.4) yakın değerlerdedir. 25ºC de ise en düşük akı kayıpları elde edilmiştir (%25.9). Sıcaklık etkisinin parametrelerin giderim verimleri üzerindeki etkisini araştırmak için yapılan deneylerde, sıcaklık arttığında parametrelerin giderim verimlerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Özellikle 35ºC de SAK_{254}, RES_{436} ve klorürün giderim verimleri diğer sıcaklık değerlerine göre daha düşük bulunmuştur. Sıcaklık arttığında atıksuda bulunan organik ve inorganik maddelerin difüzyon hızının arttığı ve membranlarda giderim verimlerinin düştüğü bilinmektedir (Hepşen, 2010). Farklı sıcaklık değerlerinde yapılan deneylerde de sıcaklık artışı ile kirleticilerin giderim verimleri azalmıştır. Desal 5DL membranı için uygun sıcaklık değeri 25ºC olarak belirlenmiştir.

Giderim verimleri dikkate alındığında bira atıksuyunun ileri arıtımında Desal 5DL membranı için en iyi giderim verimleri TMP: 24 bar ve Sıcaklık: 25ºC de elde edilmiştir. pH 8.5 ve 11 de ise hemen hemen yakın değerlerde giderimler sağlanmıştır. Kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları dikkate alındığında ise Desal 5DL membranı için pH:8.5, TMP: 12 bar ve Sıcaklık: 25ºC uygun filtrasyon koşulları olarak belirlenmiştir.

Farklı filtrasyon koşullarında atıksu geçirilen Desal 5DL meydana gelen kirlenmenin daha detaylı olarak incelenmesi için membranlarda AFM, ESEM ve FT-IR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. AFM ve FT-IR ölçümleri ile membran yüzeyinde meydana gelen kirlenme, ESEM ölçümleri ile de membran porlarında meydana gelen kirlenme

araştırılmıştır. Yüksek TMP değerlerinde yapılan deneylerde en yüksek R_{rms} değerleri elde edilmiştir. Bu durumda yüksek TMP değerlerinde membran yüzeyinde kirlenmenin etkili olduğunu söyleyebiliriz. Farklı pH larda yapılan deneylerde en düşük kirlenmeden kaynaklanan akı kaybının elde edildiği deneyde R_{rms} değeri de en düşüktür. Akı kayıplarının yüksek bulunduğu 30ºC ve 35ºC de yapılan deneylerden elde edilen R_{rms} değerleri de en düşük akı kaybının elde edildiği 25ºC de yapılan deneyde elde edilen R_{rms} değerinden daha yüksektir. Bu sonuçlar, sıcaklık arttığında akı kayıplarının artmasında membran yüzeyinde kirlenmenin payı olduğunu düşündürmektedir.

Membranın porlarında meydana gelen kirlenmeyi değerlendirmek amacıyla cross-section da çekilen ESEM görüntüleri incelendiğinde, pH 5 ve pH 11 de membranların aktif tabaka kalınlığının, pH 7 ve pH 8.5 da kirli membranlara göre daha fazla olduğu dikkati çekmektedir. Farklı TMP değerlerinde yapılan deneylerde kullanılan membranlarda da TMP değeri arttıkça kalınlık seviyesi de artmıştır. Özellikle 20 ve 24 bar da yapılan deneylere ait görüntülerde bu fark daha belirgindir. 3 farklı sıcaklık değerinde yapılan deneylerde ise belirgin bir değişim gözlenmemiştir. AFM ve ESEM sonuçlarına göre pH 5 ve 11 de hem yüzeyde hem de porlarda kirlenmenin etkili olduğunu söyleyebiliriz. Yüksek TMP değerlerin de yine yüzeyde olduğu kadar porlarda da kirlenme etkili olmuştur.

Temiz ve kirli Desal 5DL membranının FT-IR spektrumları incelenerek yüzeyde meydana gelen kirlenmeler karakterize edilmeye çalışılmıştır. Tüm farklı çalışma koşullarında (pH, sıcaklık ve TMP) 3351 cm^{-1}'deki hidrojen bağlı N-H gerilme titreşimi bandı kaybolmuştur. 2500–4000 cm^{-1} aralığında yeni bir belirgin bant olmaması membran yüzeyinde kirlenmede inorganik kirlenmenin daha etkili olabileceği anlamına gelmektedir (Dean, 1999). Spektrumdaki önemli ikinci değişiklik 1042 cm^{-1} belirgin pikinin tüm çalışma koşullarında kaybolması 1010 ve 1080 cm^{-1} piklerinin ortaya çıkmasıdır. Yeni oluşan bu pikler 1040-1100 cm-1 aralığında yer almaktadır ve SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} iyonları için karakteristiktir (Wei ve diğ., 2010). Kalsiyum tuzları membran yüzeyindeki esas kirletici olabileceğini düşündürmektedir. (Dean, 1999). pH 8.5, 12 bar, 24 bar ve 25ºC de 1637/1642 cm^{-1} piki ortaya çıkmıştır. pH 5, pH 11, 30ºC ve 35ºC'de 1409/1410 cm^{-1} ve 795/797 cm^{-1} pikleri ortaya çıkmıştır.

Tüm çalışma koşullarında 659–668 cm^{-1} arasında bir pik görülmektedir. Bormashenko ve diğ. bu piki polimer zincirinde baş-baş ve kuyruk-kuyruk bağlanmaları nedeniyle meydana gelen hasarlara bağlamıştır (Bormashenko ve diğ. 2004).

Çalışmanın ikinci bölümünde bira endüstrisi atıksuyunun ozonlama prosesi ile ileri arıtımında uygun deney koşulları (pH ve sıcaklık) belirlenmiştir. Bu faktörlerin ozonlama prosesinde etkisinin değerlendirilmesi için kirletici madde (toplam sertlik, klorür, sülfat, AKM, Orto-P, KOİ, NH_3-N, NO_3-N, fekal koliform, RES_{436} ve SAK_{254}) giderim verimleri ve ozon sarfiyatları dikkate alınmıştır. Ozonlama prosesinde ilk olarak uygun farklı pH değerlerinde (5, 7, 8.5 ve 11) deneyler yapılmıştır. Belirlenen uygun pH değerinde farklı sıcaklık değerlerinde (25, 30 ve 35ºC) yapılan deneyler sonrasında da proses için uygun sıcaklık değeri belirlenmiştir.

Ozonlama prosesinde uygun pH değerinin bulunması amaçlı yapılan deneylerde sabit ozon dozu ve 45 dakika süren sabit deney süresince belli zaman aralıklarında alınan numunelerde RES_{436} ve SAK_{254} parametreleri izlenmiştir. Toplam sertlik, klorür, sülfat, AKM, Orto-P, KOİ, NH_3-N, NO_3-N ve fekal koliform parametreleri deney sonunda reaktörden alınan numunelerde belirlenmiştir.

Bira atıksuyunun ozonlama prosesinde farklı pH değerlerinde (Sıcaklık: 25ºC) RES_{436} parametresindeki en belirgin değişim pH 8.5 da meydana gelmiştir. 45 dakika sonunda RES_{436} 6.2 m^{-1} den 2.7 m^{-1} ye düşmüştür. Diğer pH değerlerinde ise deney sonunda RES_{436} 4.4–5 m^{-1} değerleri arasında kalmıştır. SAK_{254} parametresinde de yine en fazla değişim pH 8.5 da elde edilmiştir. 45 dakika deney sonunda pH 8.5 da SAK_{254} değeri 21,3 m^{-1} e kadar düşmüştür. Diğer pH değerlerinde deney sonunda 26–28 m^{-1} SAK_{254} değerleri elde edilmiştir. Yüksek pH değerlerinde ozonun daha hızlı dekompoze olduğu ve baskın olarak hidroksil radikali oluşturduğu bilinmektedir. Nötr pH'larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür. Düşük pH'larda moleküler ozon reaksiyon verirken yüksek pH'larda oluşan radikaller reaksiyon verir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlı olduğu bilinmektedir (Soares ve diğ., 2006). Buna karşılık RES_{436} ve SAK_{254} parameterlerinin pH 11 de elde edilen giderim verimleri pH 8.5 da elde edilen giderim verimlerinden daha düşüktür. Yüksek pH

değerlerinde hidroksil radikallerinin bikarbonat iyonları ile reaksiyona girerek karbonat radikallerine dönüştüğü ve bu radikalin organik maddelerle reaksiyon hızının düşük olduğu bilinmektedir (Sevimli, 2000). pH 11 de elde edilen giderim verimleri üzerinde bu durumun etkili olabileceği düşünülmektedir. pH 5 de moleküler ozon mekanizmasının etkili olması ve pH 7 de ozon çözünürlüğünün düşük olmasına bağlı olarak düşük giderim verimleri elde edilmiştir.

Parametrelere ait giderim verimleri incelendiğinde tüm pH değerlerinde etkili bir sertlik giderimi elde edilemiştir (%16–20). Toplam koliformun tüm pH değerlerinde yakın giderim verimleri elde edilmiştir (%75–79). KOİ, toplam sertlik, SAK_{254}, RES_{436} ve NH_3-N giderim verimlerinin en yüksek olduğu pH 8.5 olarak belirlenmiştir. En düşük giderim verimleri ise pH 5 de elde edilmiştir.

En yüksek giderim verimlerinin sağlandığı pH 8.5 da farklı sıcaklık (15ºC, 25ºC ve 35ºC) değerlerinde ozonlama prosesi için uygun sıcaklık değerini belirlemek için deneyler yapılmıştır. Sabit ozon dozu ve 45 dakika süren sabit deney süresince belli zaman aralıklarında alınan numunelerde RES_{436} ve SAK_{254} parametreleri izlenmiştir. Toplam sertlik, klorür, sülfat, AKM, Orto-P, KOİ, NH_3-N, NO_3-N ve fekal koliform parametreleri deney sonunda reaktörden alınan numunelerde belirlenmiştir.

RES_{436} parametresi 25 ºC ve 35 ºC de aynı değere düşmüştür (2.7 m^{-1}). Benzer şekilde yine bu iki sıcaklıkta SAK_{254} değerleri biribirine yakındır (20.5 m^{-1} ve 21.3 m^{-1}). 15 ºC de ise deney sonunda RES_{436} 4.2 m^{-1} ve SAK_{254} 28.9 m^{-1} olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklık değerlerinde ozonun çözünürlüğünün azaldığı bilinmektedir. Bununla birlikte sıcaklığın artması reaksiyon hızını da artmaktadır (Oğuz ve diğ., 2005). 25 ºC ve 35 ºC de SAK_{254} ve RES_{436} daha yüksek giderim verimlerinin elde edilmesinde reaksiyon hızının etkili olduğu düşünülmektedir.

Parametrelere ait giderim verimleri incelendiğinde 3 farklı sıcaklık değerinde de etkili bir sertlik giderimi sağlanamamıştır (%20–29). Toplam koliformun tüm pH değerlerinde giderim verimleri hemen hemen aynıdır (%79). KOİ, toplam sertlik, SAK_{254}, RES_{436} ve NH_3-N nun giderim verimleri 25ºC ve 35ºC de çok yakın

değerlerdedir. KOİ, toplam sertlik, SAK_{254}, RES_{436}, ve NH_3-N için 15ºC de düşük giderim verimleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak ozonlama deneyleri sonrasında KOİ, sertlik, RES_{436} ve SAK_{254} parametreleri için en yüksek giderim verimleri 3. deney şartlarında (pH: 8.5 ve 25ºC) elde edilmiştir. NH_3-N konsantrasyonu ise tüm deneylerde ölçüm sınırının altında kalmıştır. AKM konsantrasyonu da ozonlama deneylerinin sonrasında yakın değerlerde bulunmuş ve %50–55 giderim verimi elde edilmiştir (80–90 mg/L). Sülfat ve Orto-P konsantrasyonlarında ise giriş atıksu değerine göre çok fazla bir değişim gerçekleşmemiştir. Giriş atıksuyunda 1.45 mg/L olan NO_3-N konsantrasyonu ve 3900 µS/cm iletkenlik değeri en iyi giderim verimlerinin elde edildiği pH 8.5 ve 25ºC de sırasıyla 6 mg/L ve 4200 µS/cm ye yükselmiştir. NO_3-N un konsantrasyon artışında, NH_3-N ın NO_3-N e oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. pH 8.5 ve 25ºC de ayrıca ozon tüketimi de yüksek bulunmuştur (%70). Buna karşılık düşük giderim verimlerinin elde edildiği pH:5, T: 25ºC de ozon tüketimi de düşük bulunmuştur (% 20).

Bu çalışmada biyolojik arıtma tesisi (anaerobik+aerobik) çıkışından alınan bira endüstrisi atıksuyunun nanofiltrasyon ve ozonlama prosesleri ile ileri arıtımı gerçekleştirilek soğutma suyu ve sulama suyu olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede EPA nın belirlediği soğutma suyu kriterleri ile ülkemizde SKKY Teknik Usuller Tebliği nde bulunan sulama suyu kriterleri esas alınmıştır. Nanofiltrasyon prosesinde en düşük kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ve yüksek giderim verimlerinin elde edildiği filtrasyon şartları (pH:8.5, TMP:12 bar ve T: 25ºC) ve ozonlama prosesinde en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği deney şartları (pH:8.5 ve T: 25ºC) sonucunda elde edilen arıtılmış atıksuya ait değerler dikkate alınmıştır.

Nanofiltrasyon prosesi sonrası elde edilen süzüntü kalitesi soğutma suyu için önerilen limit değerlerin oldukça altında bulunmuştur. Ozonlama prosesi sonrası elde edilen su ise Orto-P, kalsiyum ve magnezyum parametreleri açısından soğutma suyu limit değerlerinin üstündedir. I, II, III ve IV. sınıf sulama sularının taşıması gereken parametrelere ait sınır değerler ile nanofiltrasyon ve ozonlama prosesleri ile arıtım sonrası elde edilen sulara ait değerler karşılaştırılmıştır. Nanofiltrasyon prosesi sonrası

elde edilen su; SAR, RSC, toplam tuz konsantrasyonu ve fekal koliform parametreleri hariç I.sınıf sulama suyunun taşıması gereken özelliklere sahiptir. RSC ve fekal koliform parametreleri açısından 2. sınıf, toplam tuz konsantrasyonu açısından 3. sınıf, ve SAR parametresi açısından da IV. sınıf sulama suyu sınıfına girmektedir. Benzer durum ozonlama prosesi ile elde edilen su için de görülmektedir. SAR ve toplam tuz konsantrasyonu dikkate alındığında IV. sınıf sulama suyu için uygun olduğu görülmektedir. AKM konsantrasyonu açısından bir değerlendirme yapıldığında ise ozonlama ile elde edilen su bu parametre açısından sulama suyu özelliğine sahip değildir.

Sonuç olarak, bira endüstrisi atıksuyunun nanofiltrasyon prosesi ile ileri arıtımı ile fabrikada soğutma suyu suyu olarak kullanılabilir özellikte su elde edilebilmiştir. Ozonlama prosesi tek adımlı olarak soğutma suyu eldesi için uygun değildir. Kimyasal çöktürme ile orto-P, kalsiyum ve magnezyumun giderimin sağlanmasının ardından ikinci adım olarak ozonlama prosesi soğutma suyu eldesi için uygulanabilir. Sulama suyu eldesi söz konusu olduğunda nanofiltrasyon prosesinde en önemli problem SAR parametresidir. SAR parametresini ve sulama suyu sınıfını iyileştirmek için iki adımlı arıtım uygulanmalıdır. İstenen su kalitesine bağlı olarak nanofiltrasyon + ters ozmoz veya nanofiltrasyon+zeolit adsorpsiyonu prosesleri uygulanabilir. Ters ozmoz prosesi ile SAR parametresinin yanı sıra toplam tuz konsantrasyonu ve fekal koliformda da iyileşme elde edilecektir. Ozonlama prosesi ile sulama suyu elde edilememiştir. Ancak ozonlama prosesini içeren iki adımlı arıtım prosesleri ile (ozonloma+ters ozmoz veya ozonlama+zeolit adsorpsiyonu) sulama suyu eldesi hedefine ulaşılabilir. Bu prosesler giderim verimlerinin yanısıra maliyet açısından da değerlendirildikten sonra arıtılmış suyun sulama suyu veya soğutma suyu amacıyla kullanımı belirlenmelidir.

KAYNAKLAR

ALKAN, I., TUFAN, A., T., 1946, İktisat ve Ticaret Ansiklopedisi.

ALVARADO-LASSMAN, A., RUSTRIAN, E.,GARCIA ALVARADO, M.A., RODRIGO-JIMENEZ, G.C., HOUBRON, E., 2008, *Brewey wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors,* Bioresoruce Technology, 99(2008) 3009-3015, Mexico

ARKHANGELSKY, E., KUZMENKO, D., GITIS, V., 2007. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes. J. Membrane Sci. 305, 176–184.

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

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

BAYAR, S., 2010, *Biyolojik arıtma çamur özelliklerinin klasik membran filtrasyonuna etkileri,* Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

BELTRAN, F.J., 2004, Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems, Lewis Publishers, ISBN: 1-56670-629-7, U.S.

BORMASHENKO, Y., POGREB, R., STANEVSKY, O., BORMASHENKO, E., 2004. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. Polym. Test. 23, 791-796.

BREKEN, L., VAN DER BRUGGEN, B., VANDECASTEELE, C., 2004, Regenerat,on of brewery waste water using nanofiltration, University of Leuven, Belgium.

BUYUKDERE, A., 2008, *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojileri İle Arıtılması ve Geri Kazanılması*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

CHERYAN, M., 1998, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Techonomic Publishing Co., Inc., Pennsylvania- USA, 1–56676–598–6.

CHILDRESS, A. E. and ELIMELECH, M., 2000, Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environmental Science Technology*, 34, 3710–3716.

DEAN, J.A., 1999. Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed. McGraw-Hill, New York.

DEVLET PLANLAMA TEŞLIKATI Sanayi İstatistikleri, 1976.

EPA, 1999b, Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection, Office of Water Washington, D.C.

EPA 1992, United States Environmental Protection Agency (1992). *Manual guidelines for water reuse.*

EPA, United States Environmental Protection Agency (2004). *Guidelines for water reuse.*

GUO-DON, K., CONG-JIE, G., WEI-DONG, C., XING-MING, J., YI-MİNG, C., QUAN, Y., Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane, Journal of Membrane Science, 300 (2007) 165–171.

HEPSEN, R., 2010, Süt endüstrisi atıksularının membran teknolojisi ile geri kazanımı ve deneysel tasarım uygulaması, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

IV. Beş Yıllık Kalkınma Planı İçki Özel İhtisas Komisyonu Raporu

KALELI, B., 2006, *Atık Suların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

KAYA, Y., BARLAS, H., ARAYICI, S., 2011, Evaluation of fouling mechanisms in the nanofiltration of solutions with high anionic and nonionic surfactant contents using a resistance-in-series model, *Journal of Membrane Science*, 367, 45-54.

KAYA, Y., 2007, Nanofiltrasyon ile proses sularından organik maddelerin geri kazanımın araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

KAYA, Y., 2008, Suların ileri arıtım teknolojileri I ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.

KAYA, Y., 2012, Geri Kazanım ve Yeniden Kullanım ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.

KESKINLER, B., 1997, Çevre teknolojilerinde yeni yaklaşımlar ve membran proseslerinin önemi, *Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Bülteni*, 1–5.

KIANG, Y., METRY, A.A., 1982, Hazardous waste processing technology, Arbor Science Publishers, Inc., ISBN: 0-250-404-117, Michigan, USA.

KOYUNCU, I., 1997, Membran teknolojisinin çevre mühendisliğinde kullanım potansiyeli ve ters ozmoz ile amonyum iyonu giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

KOYUNCU, I., 2001, Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

KÖSEOGLU, H., 2005, *Hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesiyle madencilik atıksularından gümüş geri kazanımı-sentetik su deneyleri*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

LIAO, W.C., 1999. Flux enhancements in cross-flow microfiltration, PhD Thesis, The University of Tennessee.

MERT, B., 2009, Deri sanayi atıksularından membran teknolojisi ile Cr (III) geri kazanımının araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Techology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 0–923–4248–8.

OĞUZ, E., KESKİNLER, B., ÇELİK, Z., 2006, Ozonation of aqueous bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor, Dyes and Pigments 64 (2005) 101–108.

ONGEN, A., 2002, Application of coagulation and ozonation to control hazardous wastes, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

OZCELEP, Z. B., 2009, *Kağıt endüstrisi atıksularının membran prosesleriyle ileri arıtımı*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

OZKAN, Ü., 2007, *Tekstil endüstrisi proses suyu hazırlanmasında membran proseslerin uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZTÜRK, I., TİMUR, H., KOŞKAN, U., 2005, *Atıksu Arıtımının Esasları*, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.

PARAWIRA, W., KUDITA, I., NYANDOROH, M.G., ZVAUYA, R., 2005, A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery watewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sluge, Process Biochemistry, 40(2005) 593-599

BELFER, S., FAINCHTAİN, R., PURINSON, Y., KEDEM, O., Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled, Journal of Membrane Science, 172 (2000) 113-124. DÜZELT

SCHÄFER, A.I., FANE, A.G., WAITE, T.D., 2005, *Nanofiltration principles and applications*, Elsevier LTD, UK, 1–85617–405–0.

SCOTT, K., 1996, *Industrial membran separation technology*, Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, Great Britain.

SEVİMLİ, M., F., 2000, *Tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

SIMATE GEOFFREY, S., IYUKE SUNNY, E., NDLOVU, S., HEYDENRYCH, M., 2012, The heterogeneous coagulation and flocculation of brewery wastewater using carbon nanotubes, Water Research, 46(2012) 1185-1197

SOARES, O.V.G.P, ORFAO, J.J.M., PORTELA, D., VIEORA, A., PEREIRA M.F.R., 2006, Ozonation of textile effluents and dye solutions under Continuous operation: Influence of operating parameters, Journal of Hazardous Materials, B137 (2006) 1664–1673

SU KIRLILIGI KONTROLU YONETMELIGI, 1991, *Teknik Usuller Tebliği*, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı,Ankara.

TANG CHUYANG, Y., YOUNG-NAM, K., LECKIE JAMES O.,2009, Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, Desalination, 242(1-3): 149-167.

TASIYICI, S., 2009, Batık Membran Sistemleri İle İçme Suyu Arıtımı: Membran Tıkanıklığını Azaltmak İçin Farklı Yöntemlerin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

TOPACIK, M., 2006, Çöp Sızıntı Sularının Nanofiltrasyon İle Arıtılması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

TUBITAK MAM Kimya ve Çevre Enstitüsü, 2008, *Sürdürülebilir Kalkınma İçin Atıksu Yönetimi Eğitimi*, Gebze, Kocaeli.

TURKIYE ODALAR VE BORSALAR BIRLIGI, 1958, Türkiye'de Bira Sanayi.

VAN DER BRUGGEN, B., BREAKEN, L., 2006, The challenge of zero discharge: from water balance to regeneration, Desalination, 188(2006) 177-183

WEI, X., WANG, Z., FAN, F., WANG, J., WANG, S., 2010, Advanced treatment of a complex pharmaceutical wastewater by nanofiltration: Membrane foulant identification and cleaning. Desalination. 251, 167–175.

XIAGWEN, S., DANGCONG, P., ZHAOHUA, T., ZINGHUA, J., 2007, Treatment of brewery wateawter using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR), Bioresource Technology, 99(2008) 3182-3186

XINYU W., ZHI W., FANGHU F., JIXIAO W., SHICHANG W., Advanced treatment of a complex pharmaceutical wastewater by nanofiltration: Membrane foulant identification and cleaning, Desalination 251 (2010) 167–175.

YAZICIOGLU, T., 1965, Türk Malt ve Bira Sanayi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi.

ZUPANCIC, D., STRAZISCAR,M., ROS, M., 2007, Treatment of brewery slurry in thermophilic anaerobic sequencing batch reactor, National Institute of Chemistry, Brewery Union, Ljublijana, Slovenia.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul'da doğdu. 2004 yılında Bakırköy Gürlek Nakipoğlu Lisesi'nden mezun oldu. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Lisans eğitimine başladı. 2007 yılında yatay geçiş hakkını kullanarak İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümüne geçiş yaptı. 2009 yılında Çevre Mühendisliği Bölümü'nü tamamlayarak, aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı ve halen aynı bölümde eğitimine devam etmektedir. Mezun olduktan sonra çeşitli özel şirketlerde çalışmıştır. Ağustos 2012'den günümüze özel bir firmada çalışmaktadır.