**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# SÜT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ MEMBRAN TEKNOLOJİSİ İLE GERİ KAZANIMI VE DENEYSEL TASARIM UYGULAMASI

**Çevre Müh. Reyhan HEPŞEN**
**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman**
**Yrd. Doç.Dr. Yasemin KAYA**

**Aralık, 2010**

**İSTANBUL**

**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# SÜT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ MEMBRAN TEKNOLOJİSİ İLE GERİ KAZANIMI VE DENEYSEL TASARIM UYGULAMASI

**Çevre Müh. Reyhan HEPŞEN**
**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman**
**Yrd. Doç.Dr. Yasemin KAYA**

**Aralık, 2010**

**İSTANBUL**

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 5841 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

# 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 her türlü zorluk karşısında bilgi ve yardımlarıyla beni yönlendiren saygıdeğer hocalarım Yrd. Doç. Dr. Z.Beril ÖZÇELEP ve Yrd. Doç. Dr. İlda VERGİLİ' ye yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmam için gerekli olan atıksuyun temininde yoğun iş temposunda bana zaman ayıran, her türlü desteği veren ve çalışmam boyunca beni cesaretlendirerek yanımda olan değerli arkadaşım Sütaş A.Ş. Proje Mühendisi Serkan ANACAK'a, Sütaş A.Ş. yöneticilerine ve arıtma tesisi çalışanlarına çok teşekkür ederim. Gösterdikleri ilgi ve destek için İ.Ü Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki değerli hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

AFM ölçümlerinin gerçekleşmesinde yardımını aldığım GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Araş. Gör. Dr. Coşkun AYDINER'e, AFM ölçümlerini titizlikle yapan GYTE Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nden Adem ŞEN'e ve ESEM görüntüleme analizlerinde katkıda bulunan Boğaziçi Üniversitesi Araştırma Geliştirme Merkezinden Dr. Bilge GEDİK ULUOCAK'a teşekkür ederim. Toplam koliform deneylerinin yapılmasında emeği geçen İ.Ü. Veteriner Fakültesi Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkür ederim. Karşılaştığım teknik sorunlarda her türlü desteği veren fakültemiz atölye çalışanlarına da ayrıca 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 Serhan HEPŞEN'e katkılarından dolayı çok teşekkür ederim. Çalışmam boyunca uzakta olmasına rağmen manevi desteğiyle bana güç veren, her zaman ve her koşulda yanımda hissettiğim sevgili Murat GÜNDOĞDU' ya çok teşekkür ederim.

Aralık, 2010 Reyhan HEPŞEN

## İÇİNDEKİLER

**ÖNSÖZ** ..... **İ**

**İÇİNDEKİLER** ..... **İİ**

**ŞEKİL LİSTESİ** ..... **Vİ**

**TABLO LİSTESİ** ..... **Vİİİ**

**SEMBOL LİSTESİ** ..... **X**

**KISALTMALAR LİSTESİ** ..... **Xİİ**

**ÖZET** ..... **Xİİİ**

**ABSTRACT** ..... **XİV**

**1. GİRİŞ** ..... **1**

**2. GENEL KISIMLAR** ..... **5**

**2.1 ATIKSULARIN İLERİ ARITIMI** ..... **5**

**2.1.1. İleri Arıtılmış Atıksuların Kullanım Alanları** ..... **6**

**2.1.2. İleri Arıtım Teknolojileri** ..... **9**

**2.2. MEMBRAN PROSESLER** ..... **10**

**2.2.1. Membran Teknolojilerine Giriş** ..... **10**

**2.2.2. Membranların Çalışma Prensibi** ..... **11**

**2.2.3. Membran Performansının Değerlendirilmesi** ..... **12**

**2.2.4. Filtrasyon Teknikleri** ..... **14**

**2.2.5. Membranların Yapılarına Göre Sınıflandırılması** ..... **16**

*2.2.5.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma* ..... *16*

*2.2.5.2. Geometrilerine Göre Sınıflandırma* ..... *17*

*2.2.5.3. Morfolojilerine Göre Sınıflandırma* ..... *22*

*2.2.5.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma ..... 23*
**2.2.6. Su ve Atıksu Arıtımında Membran Teknolojiler ..... 25**
**2.2.7. Mikrofiltrayon (MF) ..... 27**
**2.2.8. Ultrafiltrasyon (UF) ..... 27**
**2.2.9. Nanofiltrasyon (NF) ..... 29**
**2.2.10. Ters Ozmoz ( RO ) ..... 31**
**2.2.11. Membran Proseslerde Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme.... 33**
**2.3. SÜT VE SÜT ÜRÜNLERİ ENDÜSTRİSİ ..... 37**
**2.3.1. Genel Özellikleri ..... 37**
**2.3.2. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrinin Türkiye' deki Durumu ..... 41**
**2.3.3. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisinde Uygulanan Temel Prosesler ..... 42**
*2.3.3.1. Isıtma ..... 42*
*2.3.3.2 Klarifikasyon ..... 42*
*2.3.3.3. Separasyon ..... 43*
*2.3.3.4. Hava Giderme ..... 43*
*2.3.3.5. Pastörizasyon ..... 43*
*2.3.3.6. Homojenizasyon ..... 44*
*2.3.3.7. Standardizasyon ..... 44*
*2.3.3.8. Ultra Yüksek Sıcaklık (UHT) İşlemi ..... 44*
**2.3.4. Süt Ürünleri ..... 45**
*2.3.4.1. Çiğ Sütün Toplanması ..... 45*
*2.3.4.2 Pastörize Süt Üretim Yöntemi ..... 45*
*2.3.4.3. Peynir Üretim Yöntemi ..... 46*
*2.3.4.5. Yoğurt Üretim Yöntemi ..... 47*
*2.3.4.6. Tereyağ Üretim Yöntemi ..... 47*
*2.3.4.7. Süttozu Üretim Yöntemi ..... 48*
*2.3.4.8. Dondurma Üretim Yöntemi ..... 48*
**2.3.5. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Özellikleri ..... 48**
**2.3.6. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri ..... 50**
**2.3.7. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Arıtımı Konusunda Yapılmış Çalışmalar ..... 53**
**2.4. DENEY TASARIMI ..... 55**
**2.4.1. Deney Tasarımının Uygulama Aşamaları ..... 56**

**2.4.2. Deney Tasarımı Yöntemleri ..... 57**
**2.4.3. Taguchi Deney Tasarımı ..... 59**

**3. MALZEME VE YÖNTEM .....64**

**3.1. SÜT ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN KARAKTERİZASYONU..... 64**
**3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN MEMBRANLARIN ÖZELLİKLERİ ..... 66**
**3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER..... 68**
**3.4. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR..... 69**
**3.5. ANALİTİK YÖNTEMLER ..... 69**
**3.5.1. pH ..... 69**
**3.5.2. İletkenlik ..... 70**
**3.5.3. Toplam Sertlik..... 70**
**3.5.4. Klorür..... 70**
**3.5.5. Askıda Katı Madde (AKM)..... 70**
**3.5.6. Sülfat ..... 70**
**3.5.7. Amonyak Azotu ($NH_3$-N)..... 70**
**3.5.8. Toplam Koliform..... 70**
**3.5.9. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)..... 70**
**3.5.10. Spektral Absorpsiyon Katsayısı ($SAK_{254}$)..... 71**
**3.5.11. Renklilik Sayısı (RES) Ölçümü..... 71**
**3.5.12. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM-Atomic Force Microscopy) Ölçümleri ..... 72**
**3.5.13. Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi (ESEM) Ölçümleri..... 73**
**3.5.14. Temas Açısı Ölçümleri..... 73**
**3.6. DENEY DÜZENEĞİ ..... 73**
**3.7. ÇALIŞMADA KULLANILAN HESAPLAMALAR..... 76**
**3.7.1. Akı, Akı Kayıpları, Giderim Verimi ve Hacim Azalma Faktörü (VRF)'nin Hesaplanması..... 76**
**3.7.2. Taguchi Deneysel Tasarım Yöntemi İle İlgili Hesaplamalar ..... 77**
**3.7.3. ANOVA (Analysis Of Variance-Varyans Analizi) İle İlgili Hesaplamalar ..... 80**

**4. BULGULAR .....84**

**4.1. NANOFİLTRASYON VE TERS OZMOZ MEMBRANLARININ SAF SU AKILARININ BELİRLENMESİ ..... 84**
**4.2. UYGUN NANOFİLTRASYON MEMBRANI VE FİLTRASYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ..... 88**
**4.2.1. Taguchi Deneysel Çalışmaları..... 90**
**4.2.2. ANOVA Analizi..... 106**
**4.2.3. Doğrulama Deneyi..... 112**
**4.2.4. Membranlara ait AFM ve SEM görüntüleri ..... 112**
**4.3. PROSES SUYU ELDESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR ..... 121**
**5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....127**
**KAYNAKLAR.....134**
**ÖZGEÇMİŞ.....140**

# ŞEKİL LİSTESİ


**Şekil 2.1** : Membranlarda Ayırma Mekanizması ..... 11
**Şekil 2.2** : Basınç sürücülü membran proseslerinde (a) klasik filtrasyon ve (b) çapraz akış filtrasyonu ..... 16
**Şekil 2.3** : Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri ..... 17
**Şekil 2.4** : Plaka ve çerçeve membran modüllerinin çalışma prensibi ..... 18
**Şekil 2.5** : Boru tipi membran modüllerinin çalışma prensibi ..... 19
**Şekil 2.6** : Spiral sargılı membran modüllerinin çalışma prensibi ..... 20
**Şekil 2.7** : Boşluklu elyaf membran modüllerinin çalışma prensibi ..... 21
**Şekil 2.8** : Basınç sürücülü membran proseslerinin filtrasyon spektrumu ..... 25
**Şekil 2.9** : Ozmoz ve ters ozmoz olaylarının prensibi ..... 31
**Şekil 2.10** : Konsantrasyon polarizasyonunun şematik olarak gösterimi ..... 34
**Şekil 2.11** : Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri ..... 34
**Şekil 2.12** : Süt endüstrisi üretim prosesi akım şeması ..... 40
**Şekil 2.13** : Pastörize Süt Üretimi Akım Şeması ..... 46
**Şekil 3.1** : Atıksu temin edilen fabrikaya ait üretim prosesi ..... 65
**Şekil 3.2** : Laboratuar ölçekli membran sisteminin şematik gösterimi ..... 75
**Şekil 4.1** : FM NP010 nanofiltrasyon membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi ..... 85
**Şekil 4.2** : Desal 5DL nanofiltrasyon membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi ..... 85
**Şekil 4.3** : NF 270 nanofiltrasyon membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi ..... 86
**Şekil 4.4** : NF 90 nanofiltrasyon membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi ..... 86
**Şekil 4.5** : Desal SG ters ozmoz membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi ..... 91
**Şekil 4.6** : NF 90 ters ozmoz membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi ..... 91
**Şekil 4.7** : Desal 5DL membranı ile yapılan deneylere ait VRF-Akı değerleri arasındaki ilişki ..... 91
**Şekil 4.8** : FM NP010 membranı ile yapılan deneylere ait VRF-Akı değerleri arasındaki ilişki ..... 92
**Şekil 4.9** : NF 270 membranı ile yapılan deneylere ait VRF-Akı değerleri arasındaki ilişki ..... 92
**Şekil 4.10** : Toplam akı kaybında faktör seviyelerinin etkileri (a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç arasındaki ilişki ..... 100
**Şekil 4.11** : Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybında faktör seviyelerinin etkileri (a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç arasındaki ilişki ..... 100
**Şekil 4.12** : Temas açısındaki artışta faktör seviyelerinin etkileri (a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç arasındaki ilişki ..... 101

**Şekil 4.13** **:** Toplam sertlik gideriminde faktör seviyelerinin etkileri (a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç arasındaki ilişki ..... 103
**Şekil 4.14** **:** Klorür gideriminde faktör seviyelerinin etkileri (a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç arasındaki ilişki ..... 103
**Şekil 4.15** **:** Sülfat gideriminde faktör seviyelerinin etkileri (a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç arasındaki ilişki ..... 103
**Şekil 4.16** **:** İletkenlik gideriminde faktör seviyelerinin etkileri (a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç arasındaki ilişki ..... 104
**Şekil 4.17** **:** $SAK_{254}$ gideriminde faktör seviyelerinin etkileri (a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç arasındaki ilişki ..... 104
**Şekil 4.18** **:** $NH_3$-N gideriminde faktör seviyelerinin etkileri (a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç arasındaki ilişki ..... 104
**Şekil 4.19** **:** : Faktörlerin membran kirlenmesi parametreleri üzerindeki rölatif etkileri ..... 108
**Şekil 4.20** **:** Faktörlerin kirletici madde giderim verimi parametreleri üzerindeki rölatif etkileri ..... 111
**Şekil 4.21** **:** Doğrulama deneyine ait VRF ve akı değerleri arasındaki ilişki .... 112
**Şekil 4.22** **:** Temiz ve kirli membranlara ait AFM görüntüleri..... 115
**Şekil 4.23** **:** Temiz ve kirli membranlara ait ESEM görüntüleri..... 118
**Şekil 4.24** **:** Uygun filtrasyon koşulları altında atıksu geçirilmiş Desal 5DL membranına ait (a)AFM ve (b)SEM görüntüleri ..... 120
**Şekil 4.25** **:** Farklı basınç değerlerinde Desal SG ters ozmoz membranından Desal 5DL membranına ait kompozit süzüntünün geçirilmesi sonucunda VRF ve akı değerleri arasındaki ilişki..... 122
**Şekil 4.26** **:** Ters ozmoz membranına ait AFM görüntüleri (a) temiz membran (b) 20 barda kompozit süzüntü geçirilmiş membran (c) 40 barda kompozit süzüntü geçirilmiş membran ..... 124
**Şekil 4.27** **:** Ters ozmoz membranına ait ESEM görüntüleri (a) temiz membran (b) 20 barda kompozit süzüntü geçirilmiş membran (c) 40 barda kompozit süzüntü geçirilmiş membran ..... 128

# TABLO LİSTESİ


**Tablo 2.1** : Çeşitli arıtma kademelerindeki arıtma verimleri ..... 5
**Tablo 2.2** : İkinci kademe arıtma sonrası arıtılmış atıksuda bulunabilecek maddeler ..... 6
**Tablo 2.3** : Membran proseslerinin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması ..... 12
**Tablo 2.4** : Membran modüllerinin karşılaştırılması ..... 21
**Tablo 2.5** : Anorganik membran üretiminde kullanılan malzemelerin karşılaştırılması ..... 24
**Tablo 2.6** : Organik ve anorganik membranların karşılaştırılması ..... 25
**Tablo 2.7** : Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri ..... 26
**Tablo 2.8** : Nanofiltrasyon membranlarının karakterizasyon metodları ..... 30
**Tablo 2.9** : Ters ozmoz sistemleri için uygulanan ön arıtım yöntemleri ..... 32
**Tablo 2.10** : Temizleme kimyasalları örnekleri ve uygulamaları ..... 37
**Tablo 2.11** : Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının karakterizasyonu ..... 49
**Tablo 2.12** : Süt ve süt ürünleri endüstrisinde çeşitli işlemlerde kullanılan birim su miktarları ..... 50
**Tablo 2.13** : Süt ve süt endüstrisi atıksularının aerobik ve anaerobik prosesler ile arıtıldığı çalışmalar ..... 53
**Tablo 2.14** : $L_9$ ortogonal dizini ..... 61
**Tablo 2.15** : $L_{16}$ ortogonal dizini ..... 61
**Tablo 3.1** : Süt ve süt ürünleri endüstrisi deşarj atıksuyunun karakterizasyonu. 65
**Tablo 3.2** : FM NP010 nanofiltrasyon membranın teknik özellikleri ..... 66
**Tablo 3.3** : Desal 5DL nanofiltrasyon membranının teknik özellikleri ..... 66
**Tablo 3.4** : NF 270 nanofiltrasyon membranının teknik özellikleri ..... 67
**Tablo 3.5** : NF 90 nanofiltrasyon membranının teknik özellikleri ..... 67
**Tablo 3.6** : Ters ozmoz membranının teknik özellikleri ..... 68
**Tablo 3.7** : %95 güvenirlilik seviyesi için F tablosu ($\alpha$=0.05) ..... 83
**Tablo 4.1** : Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz membranlarının saf su akı değerleri ($J_0$) ..... 87
**Tablo 4.2** : Taguchi $L_{16}$ ($4^4$) deneysel tasarımına ait deney planı ..... 89
**Tablo 4.3** : Taguchi deneysel tasarımına ait faktörler ve seviyeleri ..... 90
**Tablo 4.4** : Taguchi deneysel tasarım planı ..... 90
**Tablo 4.5** : Tasarım deneylerine ilişkin akı, akı kaybı değerleri ..... 93
**Tablo 4.6** : Tasarım deneylerine ilişkin membranların temas açılarında meydana gelen değişim ..... 94
**Tablo 4.7** : Nanofiltrasyon membranları ile yapılan deneyler sonucu elde edilen kompozit süzüntü numunelerindeki kirletici madde miktarları ..... 96
**Tablo 4.8** : Nanofiltrasyon membranları ile yapılan deneyler sonucu elde edilen kirletici madde giderim verimleri ..... 97
**Tablo 4.9** : Membran kirlenmesi parametrelerine ait S/N oranları ..... 98

**Tablo 4.10** : Kirletici madde giderim verimlerine ait S/N oranları ..... 99
**Tablo 4.11** : Toplam akı kaybı için ANOVA sonuçları..... 107
**Tablo 4.12** : Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı için ANOVA sonuçları..... 107
**Tablo 4.13** : Temas açısındaki artış için ANOVA sonuçları ..... 107
**Tablo 4.14** : Toplam sertlik giderim verimi için ANOVA sonuçları..... 109
**Tablo 4.15** : Klorür giderim verimi için ANOVA sonuçları ..... 109
**Tablo 4.16** : Sülfat Giderimi için ANOVA sonuçları..... 110
**Tablo 4.17** : İletkenlik giderim verimi için ANOVA sonuçları..... 110
**Tablo 4.18** : $SAK_{254}$giderim verimi için ANOVA sonuçları..... 110
**Tablo 4.19** : $NH_3$-N giderim verimi için ANOVA sonuçları..... 111
**Tablo 4.20** : Doğrulama deneyi sonucunda elde edilen kompozit süzüntü numunesinde kirletici madde miktarları..... 113
**Tablo 4.21** : Membran kirlenmesi parametrelerine ait doğrulama deneyi sonuçları hesaplanan değerler ve güven aralıkları ..... 114
**Tablo 4.22** : Temiz ve kirli nanofiltrasyon membranların AFM görüntülerinden elde edilen $R_a$, $R_{rms}$ ve $R_z$ değerleri..... 117
**Tablo 4.23** : Fabrikada kullanılan proses suyunun karakterizasyonu..... 121
**Tablo 4.24** : Farklı basınçlarda ters ozmoz membranından kompozit süzüntü geçirilmesi sonucunda meydana gelen akı kayıpları..... 123
**Tablo 4.25** : Temiz ve farklı basınç değerlerinde kompozit süzüntü geçirilmiş ters membranlarında ölçülen temas açıları..... 123
**Tablo 4.26** : Temiz ve kirli ters ozmoz membranlarının AFM görüntülerinden elde edilen $R_a$, $R_{rms}$ ve $R_z$ değerleri ..... 124
**Tablo 4.27** : Farklı basınç değerlerinde ters ozmoz membranı ile elde edilen kompozit süzüntülerde kirletici madde miktarları..... 126

# SEMBOL LİSTESİ

| | |
|---|---|
| **A** | : Absorbans |
| **$A_{254}$** | : 254 nm dalga boyunda su numunesinin absorbansı |
| **$A_i$** | : A faktörünün i seviyesindeki deney sonuçlarının toplamı |
| **$C_b$** | : Besleme suyu konsantrasyonu |
| **$C_m$** | : Membran yüzeyindeki konsantrasyon |
| **$C_m/C_b$** | : Konsantrasyon polarizasyon modülü |
| **$C_p$** | : Süzüntü konsantrasyonu |
| **$C_s$** | : Süzüntü akımı konsantrasyonu |
| **d** | : Küvet kalınlığı |
| ***D*** | : Difüzyon katsayısı |
| **$E_\lambda$** | : Ekstinksiyon (belirli dalga boyunda) |
| **f** | : Spektral Absorpsiyon Katsayısı $SAK_{254}$ ü $m^{-1}$ olarak ifade etmek için kullanılan birim dönüşüm faktörü |
| **$F_A$** | : A faktörünün F oranı |
| **J** | : Deney sonunda elde edilen atıksu akısı |
| **$J_{25}$** | : 25°C'deki süzüntü akısı |
| **$J_0$** | : Temiz membranın saf su akısı |
| **$J_F$** | : Kirli membranın saf su akısı |
| **$J_T$** | : Temizlenmiş membranın saf su akısı |
| **$k_A$** | : A faktörünün seviye sayısı |
| **$MSS_A$** | : A faktörünün ortalama kareler toplamı |
| **$MSS_e$** | : Hatanın ortalama kareler toplamı |
| **n** | : i sayılı deneye ait tekrar sayısı |
| **N** | : Toplam deney sayısı |
| **$n_{Ai}$** | : A faktörünün i seviyesindeki deney sayısı |
| **$p_A$** | : A faktörünün rölatif etki değeri |
| **$P_{giriş}$** | : Giriş basıncı (besleme tarafı) |
| **$P_{çıkış}$** | : Çıkış basıncı (konsantre tarafı) |
| **$PS_A$** | : A faktörünün saf toplamı |
| **$P_{süzüntü}$** | : Süzüntü basıncı (süzüntü tarafı) |
| **$Q_b$** | : Besleme suyu debisi |
| **$Q_k$** | : Konsantre kısmın debisi |
| **$Q_s$** | : Süzüntü kısmın debisi |
| **R** | : kirletici maddelerin giderim verimi |
| **$R_a$** | : Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülük değeri |
| **$R_{cp}$** | : Konsantrasyon polarizasyon direnci |
| **$R_g$** | : Jel tabaka direnci |
| **$R_m$** | : Membrandaki hidrolik direnç |

| | |
|---|---|
| $\mathbf{R_p}$ | : Por tıkanma direnci |
| $\mathbf{R_{rms}}$ | : Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması |
| $\mathbf{R_z}$ | : Membran yüzeyindeki en yüksek beş ve en düşük beş noktanın ortalaması |
| $\mathbf{R_j}$ | : Akının geri kazanılma yüzdesi |
| $\mathbf{s_d}$ | : Serbestlik derecesi |
| **S/N** | : Signal/noise-işaret/gürültü |
| $\mathbf{SS_A}$ | : A faktörünün kareler toplamı |
| $\mathbf{SS_E}$ | : Hatanın kareler toplamı |
| $\mathbf{SS_T}$ | : Toplam kareler toplamı |
| **T** | : Tüm deney sonuçlarının toplamı |
| $\mathbf{V_e}$ | : Hata varyansı |
| $\mathbf{V_f}$ | : Başlangıçtaki besleme hacmi |
| $\mathbf{V_r}$ | : Deney sonundaki besleme hacmi |
| **y** | : Membranda geri kazanım |
| $\mathbf{y_i}$ | : i sayılı deneye ait deney sonucu |
| $\mathbf{z_{cu}}$ | : Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yükseklik |
| $\mathbf{z_{av}}$ | : Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yüksekliklerin ortalaması |
| $\Delta\mathbf{C}$ | : Konsantrasyon farkı |
| $\Delta\mathbf{E}$ | : Elektriksel potansiyel farkı |
| $\Delta\mathbf{P}$ | : Basınç farkı |
| $\Delta\mathbf{T}$ | : Sıcaklık farkı |
| $\Delta\boldsymbol{\pi}$ | : Ozmotik basınç farkı |
| $\boldsymbol{\mu}$ | : Akışkanın dinamik vizkositesi |
| $\boldsymbol{\sigma}$ | : Refleksiyon katsayısı |
| $\boldsymbol{\alpha}$ | : Spektral absorpsiyon değeri |
| $\boldsymbol{\theta}^{\mathbf{o}}$ | : Membranın temas açısı |
| $\boldsymbol{\lambda}$ | : Dalga boyu |
| $\boldsymbol{\delta}$ | : Konsantrasyon polarizasyonu sınır tabakası kalınlığı |

# KISALTMALAR LİSTESİ

**AFM** : Atomik kuvvet mikroskopu
**AKM** : Askıda katı madde
**ANOVA** : Analysis of variance-varyans analizi
**AOX** : Adsorplanabilir organik halojenler
**BOİ** : Biyolojik oksijen ihtiyacı
**CA** : Selüloz asetat
**CTA** : Selüloztri asetat
**EMS** : En muhtemel sayı
**ESCA** : X ışınları foto elektron spektrofotometresi-XPS
**ESEM** : Çevresel taramalı elektron mikroskopu
**ESR** : Elektron spin rezonans spektrofotometresi
**FEM** : Alan emisyon mikroskopu
**KOİ** : Kimyasal oksijen ihtiyacı
**MF** : Mikrofiltrasyon
**MWCO** : Molecular weight cut off-ayırma sınırı
**NF** : Nanofiltrasyon
**NMR** : Nükleer manyetik rezonans spektrofotometresi
**PA** : Poliamid
**PAN** : Poliakrilonitril
**PC** : Polikarbonat
**PES** : Polietersülfon
**PP** : Polipropilen
**PS** : Polisülfon
**$PS_A$** : A faktörünün saf toplamı
**PTFE** : Politetrafloroetilen
**PVA** : Polivinil alkol
**PVC** : Polivinilklorür
**PVDF** : Poliviniliden florür
**RES** : Renklilik sayısı
**RO** : Ters ozmoz
**$SAK_{254}$** : Spektral absorpsiyon katsayısı-254 nm
**TFC** : İnce film kompozit
**TMP** : Transmembran basıncı
**TOK** : Toplam organik karbon
**UAKM** : Uçucu askıda katı madde
**UF** : Ultrafiltrasyon
**VRF** : Hacim azalma faktörü

# ÖZET


## SÜT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ MEMBRAN TEKNOLOJİSİ İLE GERİ KAZANIMI VE DENEYSEL TASARIM UYGULAMASI

Bu çalışmada, süt ve süt ürünleri üreten bir fabrikanın biyolojik olarak arıtılmış deşarj atıksuyunun nanofiltrasyon ve ters ozmoz esaslı iki adımlı membran prosesi ile ileri arıtılarak geri kazanılması amaçlanmıştır. Membranların giderme verimlerinde ve meydana gelen akı kayıplarında filtrasyon şartlarının etkisi araştırılmıştır. Membranlarda meydana gelen kirlenmelerin mekanizmalarının yorumlanmasında temas açısı, ESEM ve AFM ölçümlerinden yararlanılmıştır.

Deneylerin ilk adımında, 4 faktörlü ve 4 seviyeli $L_{16}$ ortogonal dizinin seçildiği Taguchi deneysel tasarım yöntemi kullanılarak uygun nanofiltrayon membranı ve filtrasyon koşulları (pH, sıcaklık ve basınç) belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, membranların kirletici madde giderim verimlerinin ve kirlenme mekanizmalarının (akı kayıpları) etkileri de araştırılmıştır. Taguchi deneysel tasarımı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen deneylere ait sonuçların istatistiksel analizinde ANOVA yöntemi kullanılmıştır. ANOVA analizi sonucunda membran kirlenmesi parametresi olan kirlenmeden kaynaklanan akı kaybında en etkili faktörün atıksuyun pH değeri olduğu belirlenmiştir. Kirletici madde giderim verimi parametrelerinde ise; toplam sertlik, klorür ve sülfat gideriminde yalnızca membran faktörünün etkisi önemli iken, iletkenlik ve amonyak azotu faktörleri için membran ve pH faktörleri, $SAK_{254}$ gideriminde ise membran, pH ve sıcaklık faktörlerinin etkisinin önemli olduğunu görülmüştür. Kirlenmeden kaynaklı akı kaybı esas alınarak bir değerlendirme yapıldığında, arıtımın ilk aşamasında kullanılacak olan nanofiltrasyon membranı Desal 5DL ve uygun filtrasyon koşulları pH=6; $T=20^0C$; $\Delta P=12$ bar olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu deney şartlarında doğrulama deneyi yapılmıştır. Doğrulama deneyi sonrasında elde edilen toplam akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı değerlerinin tahmini olarak hesaplanan değerlerle belli bir güven aralığı içinde uyumlu olup olmadığı belirlenmiştir. Deneylerin ikinci adımında, uygun deney koşullarında elde edilen kompozit süzüntü, proses suyu olarak kullanımına yönelik olarak, 20 ve 40 bar basınçlar altında bir ters ozmoz membranından geçirilmiştir. Ters ozmoz membranından elde edilen süzüntünün kalitesinin ($T=20^0C$; $\Delta P=20$ bar), atıksuyun temin edildiği fabrikada kullanılan proses suyunun kalitesinden daha iyi özellikte olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, nanofiltrasyon ve ters ozmoz esaslı iki adımlı bir membran prosesi ile biyolojik olarak arıtılmış süt endüstrisi atıksuyundan proses suyu elde edilmesinin mümkün olduğu ortaya konulmuştur.

# ABSTRACT


## REUSE OF DAIRY INDUSTRY WASTEWATER BY MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATION OF EXPERIMENTAL DESIGN

In this study, reuse of biologically treated dairy industry wastewater by using two-steps membrane process based on the nanofiltration and reverse osmosis advanced treatment scheme was aimed. The effect of filtration conditions on membrane removal efficiency and flux decline was investigated. Membrane fouling was also evaluated with contact angle, AFM and ESEM measurements.

In the first step of treatment scheme, the suitable nanofiltration membrane type and the filtration conditions (pH, temperature and transmembrane pressure) were determined by using Taguchi experimental design. $L_{16}$ orthogonal array which has four factors with four levels was selected. In addition, pollutant removal efficiencies of membranes and fouling mechanisms (flux declines) were evaluated in the first step of the treatment scheme. ANOVA method was applied for statistical analysis of the experimental results performed by using Taguchi experimental design method. As a result of ANOVA analysis, pH value of wastewater was found to be the most important factor on the flux decline caused by membrane fouling. Also, membrane, temperature and pH factors were found to be most important for $SAK_{254}$ removal while membrane and pH factors were found to be most important for conductivity and ammonia nitrogen removal. In addition, membrane factor was found to be important on the total hardness, chloride and sulfate removal. The membrane type and optimum filtration conditions were determined as Desal 5DL, pH=6; $T=20^0C$; $\Delta P$=12 bar, respectively for the first step of treatment by considering flux decline caused by fouling. Confirmation experiment was performed with combination of the optimum levels. It was determined whether the observed flux decline results (total flux decline, flux decline caused by fouling) obtained from confirmation experiment are in good agreement with predicted results or not within the calculated confidence intervals. At the second step of the treatment, the composite permeate obtained from the first step was treated by using a reverse osmosis membrane under 20 and 40 bars transmembrane pressures. The permeate quality obtained from reverse osmosis membrane ($T=20^0C$; $\Delta P$ = 20 bar) was found to be better than process water used in the factory that supplied wastewater.

As a result, it was shown that process water could be obtained from biologically treated dairy industry wastewater by using two-steps membrane process based on the nanofiltration and reverse osmosis.

# 1. GİRİŞ

Artan nüfus, yerleşim alanlarının hızla genişlemesi ve endüstrileşmenin artması suların kirlenmesine yol açmaktadır. Bu nedenle su ihtiyacı da hızla artmaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olması ve gelecek nesillerin de bu kaynaklardan faydalanmalarının gerekliliği, "Sürdürülebilir Kalkınma Prensipleri" dahilinde çevreye verilebilecek zararların minimize edilmesi zorunluluğunu ortaya koymuştur.

Son yıllarda endüstriler mevcut global pazarda rekabet edebilmek için artan ekonomik baskılarla yüz yüze gelmişlerdir. Endüstrilerde proses suyunun maliyetinin yüksek olması, endüstrileri daha etkili su temini ve su yönetimi yaklaşımlarına yönlendirmiştir. 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, bir çok 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 kazanılmamayan 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.

Avrupa Birliği'ne geçiş sürecinde en önemli konulardan biri çevreye uyumlu ve en az zarar verecek teknolojilerin, yöntemlerin ve sistemlerin uygulanmasıdır. Gelişen teknolojik sistemlerle yüksek verimde arıtma sağlayan membran prosesleri, geri kazanılan suyun tekrar kullanımı ile gerek doğal kaynaklarının korunması gerekse sanayiye ve dolayısıyla ülke ekonomisine olan katkıları nedeniyle öne çıkmaktadır. Membran prosesleri istenilen çıkış suyu kalitesini sağlamakla birlikte; farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran sistemlerinin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin su ortamından ayrılmasında çok özel problemlere çözümler getirmesi nedeniyle, günümüzde su ve atıksu arıtımı konusunda önemli bir yere gelmiş bulunmaktadır

Süt ve süt ürünleri endüstrisi, su sarfiyatının fazla ve organik madde içeriği yüksek deşarj atıksularına sahip endüstrilerden birisidir. Kullanılan suyun büyük bir kısmı ekipmanların ve çalışma alanının hijyenini sağlamak için temizleme amaçlı kullanılmaktadır. Süt ve süt ürünleri endüstrisinden kaynaklanan en önemli çevresel problem ise atıksularının yüksek KOİ içermesi, pH ve sıcaklık değerlerindeki salınımlardır. Ürün çeşitliliği açısından önemli bir yere sahip olan bu endüstri kolunun çevresel etkileri dikkate alınmalı ve endüstri kaynaklı atıksuların arıtım ve geri kazanım alternatifleri incelenmelidir. Süt endüstrisi atıksularının arıtımında en çok aerobik, anaerobik ya da bu iki sistemin kombinasyonu olan biyolojik arıtma prosesi tercih edilmektedir. Deşarj standartlarının biyolojik arıtma ile çoğu zaman sağlanamaması ileri arıtma teknolojilerinin kullanımını gündeme getirmiştir.

Literatürde süt ve süt ürünleri endüstrisinin arıtılmış atıksularının ileri arıtımı konusunda sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda fenton prosesi, fotokatalatik oksidasyon ve ozonlama prosesinin kullanıldığı, membran prosesler ile süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının arıtımı konusunda bir çalışma olmadığı dikkati çekmektedir.

Atıksuların ileri arıtılmasında membran teknolojilerinin diğer arıtma proseslerine tercih edilmesinin önemli nedenleri; düşük enerji ihtiyacı gerektirmeleri, kesikli ve sürekli işletilebilmeleri, yüksek saflıkta ürün elde edilebilmesi, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemeleri, modüler olarak tasarımlarının yapılabilmesi ve kimyasal katkı ihtiyacının olmamasıdır.

Bu çalışmada, biyolojik olarak arıtılmış süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksuyunun membran prosesleri ile ileri arıtılarak proses suyu amaçlı geri kazanılması amaçlanmıştır. Çalışmada Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz'dan oluşan iki adımlı bir ileri arıtım prosesinin kullanımı önerilmiştir. Membranlarda meydana gelen akı kayıplarının nedenleri araştırılarak membran türü ve filtrasyon koşullarının (pH, sıcaklık ve basınç), süzüntü kalitesi ve membran kirlenmesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Filtrasyon koşullarının optimize edilmesinde deneysel tasarım yönteminin kullanılması ile hem deneyler için gerekli süreyi hem de ekonomik şartları minimum seviyede tutmak hedeflenmiştir.

Çalışma amaç ve hedefi doğrultusunda şu kapsamda yürütülmüştür:

- Nanofiltrasyon membranlarının kullanıldığı çalışmanın ilk aşamasında, gerekli deneyleri gerçekleştirmeden önce planlama safhası için sistematik bir yaklaşım getiren deney tasarımı metotlarından Taguchi yaklaşımı kullanılmıştır. 4 faktörlü ve 4 seviyeli $L_{16}$ ($4^4$) ortogonal dizinin seçildiği deneysel tasarımda, membran prosesinde önemli parametreler olan membran tipi, pH, sıcaklık ve basınç için uygun deney şartları belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra membranların giderim ve kirlenme mekanizması üzerindeki etkisinin araştırılmasıyla uygun nanofiltrasyon membranının tipi ve filtrasyon koşullarının belirlenmesine yönelik tasarımda planlanan deneyler yapılmıştır.

- Tasarım deneylerinden sonra ANOVA analizi yapılarak istatistiksel olarak etkili ve etkisiz filtrasyon koşulları ve membran türü ile bunların etki düzeyleri tespit edilmiştir. Membranların yüzeyinde ve porlarında meydana gelen kirlenmenin değerlendirilmesinde, AFM ve ESEM ölçümlerinden de yararlanılmıştır. Böylece

arıtımın ilk aşamasında kullanılacak olan nanofiltrasyon membranın tipi ve filtrasyon koşulları belirlenmiştir.

- Tasarım çerçevesinde belirlenen uygun filtrasyon koşulları altında membranların performansı ve membranlarda meydana gelen kirlenme model denklem yardımıyla hesaplanmıştır. Belirlenen membran tipi ve uygun filtrasyon koşulları altında doğrulama deneyi yapılmıştır. Doğrulama deneyi sonrasında elde edilen toplam akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı değerlerinin tahmini olarak hesaplanan değerlerle belli bir güven aralığı içinde uyumlu olup olmadığı belirlenmiştir.

- Çalışmanın ikinci aşamasında uygun nanofiltrasyon membranı ve filtrasyon koşullarında elde edilen kompozit süzüntünün kalitesinin proses suyu kalitesine getirilebilmesi için deneyler yapılmıştır. Deneylerde kompozit süzüntü farklı basınçlar altında bir ters ozmoz membranından geçirilerek elde edilen süzüntünün kalitesi ve meydana gelen akı kayıpları değerlendirilmiştir.

# 2. GENEL KISIMLAR

## 2.1. ATIKSULARIN İLERİ ARITIMI

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 2.1' de verilmektedir.

Tablo 2.1: 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 2.2' de ikinci kademe arıtma sonrası atıksuda bulunabilecek maddelerin etkileri verilmektedir (Öztürk, 2005).

Tablo 2.2: 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 | |
| Amonyak | Klorür ihtiyacını arttırır, proseste nitrata çevrilebilir, oksijen kaynağını azaltır, fosfor 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 |

### 2.1.1. İleri Arıtılmış Atıksuların Kullanım Alanları

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. Endüstriyel atıksular endüstride soğutma suyu, hatta proses suyu olarak yeniden kullanılabilmektedir. Yeniden kullanılabilecek atıksu yüzdesi ileri arıtma teknolojileri kullanılarak % 80–85 gibi yüksek değerlere çıkartılabilmektedir.

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 tekrar kullanımı öncelikle aşağıdaki alanlarda söz konusudur:

- İçilebilir suların geri kazanılması (yüksek saflıkta tekrar arıtılmış su ile mevcut su stoğunun harmanlanması)
- Sosyal aktivite/çevresel kullanım (göller ve gölcükler, balıkçılık, tuzlu su karışımının önlenmesi)
- Atıksuların yeraltı sularının zenginleştirilmesi amacıyla kullanımı (tuzlu su karışması denetimi)
- Şehirlerde ikinci bir boru sistemiyle, atıksuların içme suyu dışındaki amaçlar için kullanımı (tuvalet rezervuar suyu, araba yıkama, yangın söndürme suyu, elbise yıkama)
- Endüstrilerde atıksuların tekrar kullanımı (kazan besleme suyu, proses suyu)
- Tarımsal sulama

- Peysaj sulama (Parklar, okul bahçeleri, spor sahaları, mezarlıklar vb.)

Atıksuyun yeniden kullanım ile meydana gelen her türlü risk entegre bir şekilde ele alınmalıdır. Atıksuların tekrar kullanımı için bazı şartlar bulunmaktadır:

- *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)

### 2.1.2. İleri Arıtım Teknolojileri

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)

## 2.2. MEMBRAN PROSESLER

### 2.2.1. 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:

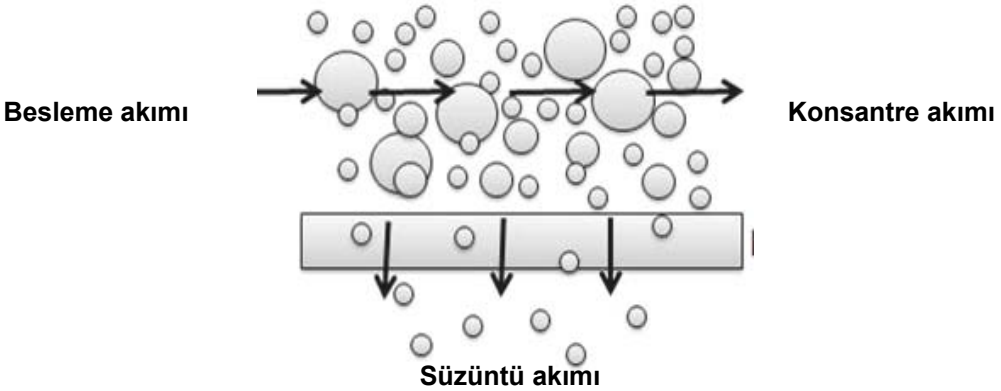
- Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partiküllerin filtrasyonu
- Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı
- Sadece iyonik türlerin ayırımı
- Sulardan veya diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı
- Konsantre çözelti elde etmek gibi amaçlar için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

### 2.2.2. 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 2.1' de bu akımların şematik gösterimi verilmiştir (Mulder, 1996, Taşıyıcı, 2009). Membran proseslerin sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılması ise Tablo 2.3.'de verilmiştir.




Şekil 2.1: Membranlarda Ayırma Mekanizması

Tablo 2.3: 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

### 2.2.3. 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,

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

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). (Özçelep, 2009).

### 2.2.4. 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 2.2' de gösterilmektedir. Büyük ölçekli basınç sürücülü membran tesisleri çapraz akış ile işletilmektedirler (Keskinler, 1997, Bayar, 2010).

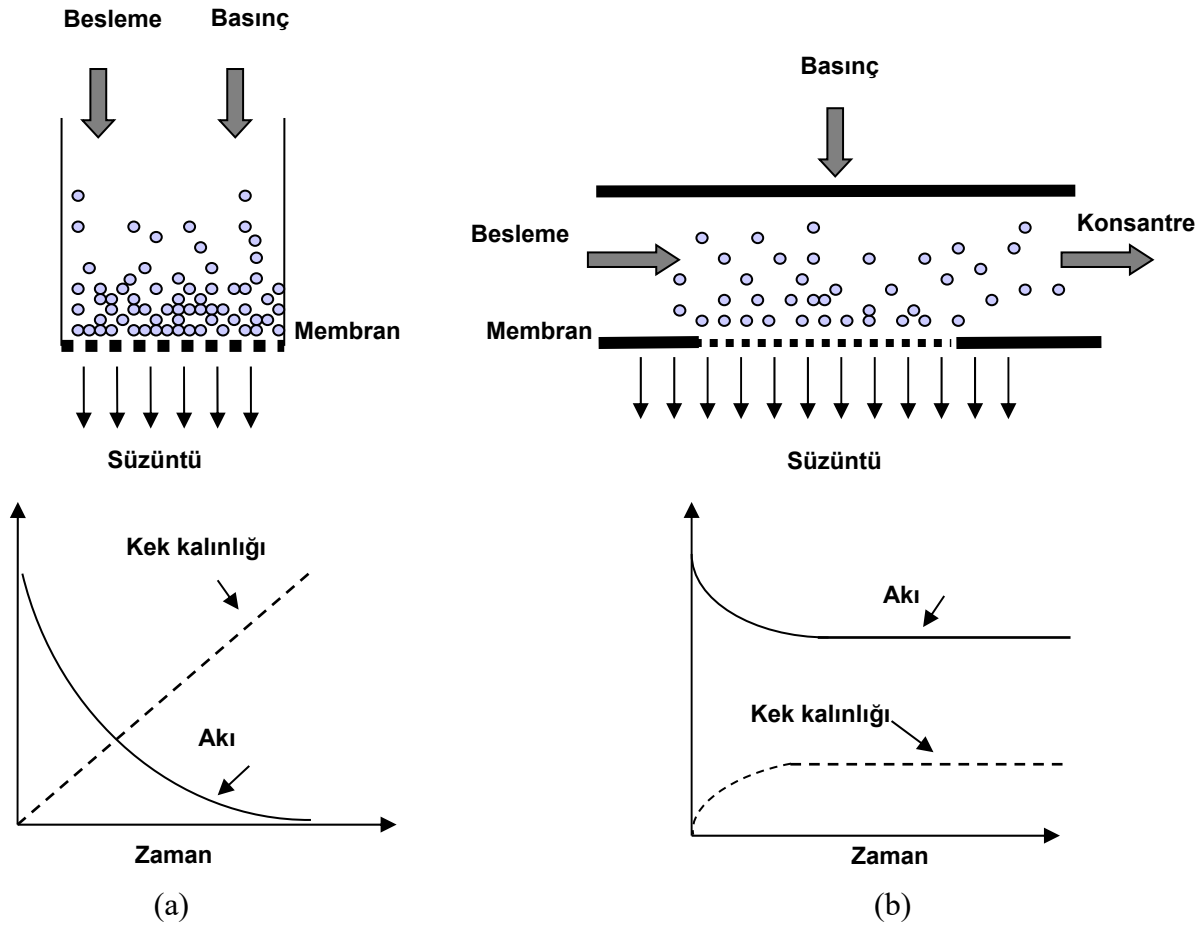
Klasik filtrasyon uygulamaları;

- 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 2.2: Basınç sürücülü membran proseslerinde (a) klasik filtrasyon ve (b) çapraz akış filtrasyonu (Keskinler,1997)

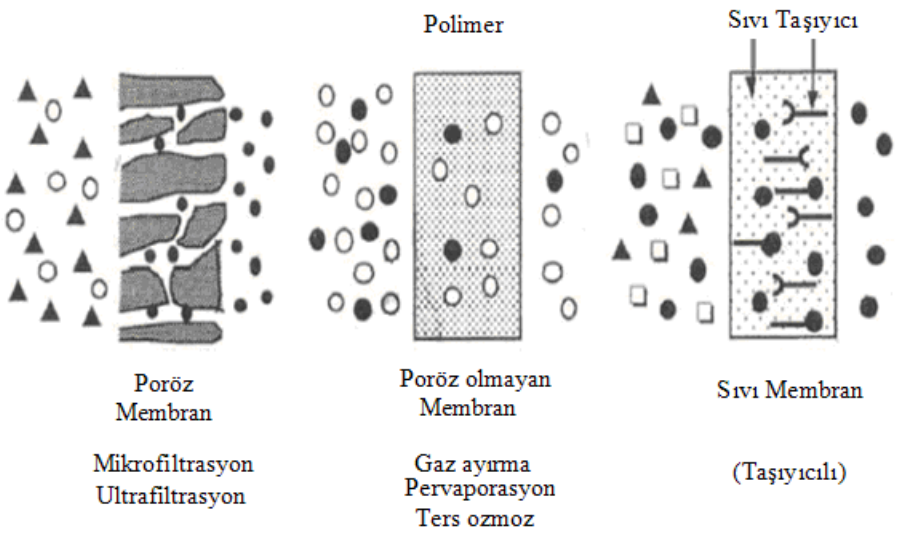
### 2.2.5. Membranların Yapılarına Göre Sınıflandırılması

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

*2.2.5.1. 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 2.3'de verilmektedir (Kaya, 2007).



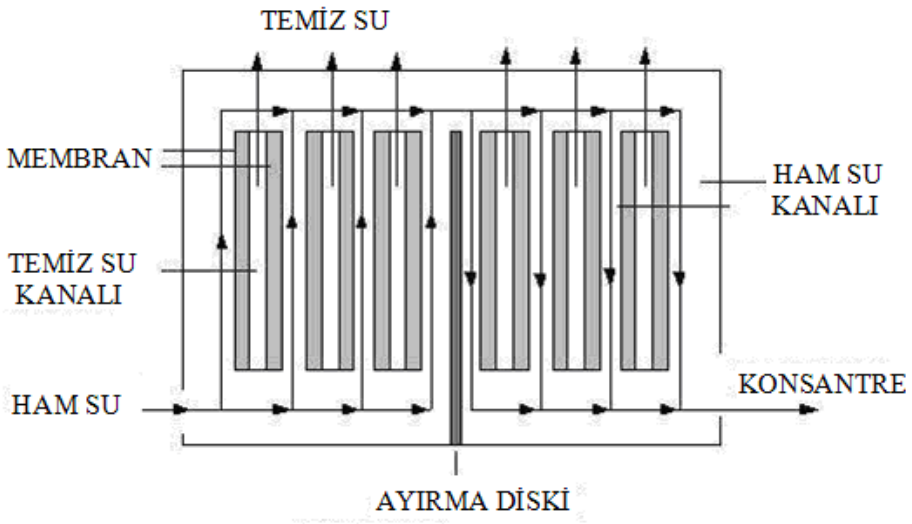

Şekil 2.3: Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri (Mulder, 1996)

*2.2.5.2. 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 (Uzal, 2007).

*Plaka ve Çerçeve (Flat Sheet) Membran Modülleri*: Bu membranlar ilk kez 1996'da ABD'de büyük dairesel plakalar arasına yerleştirilerek üretilmeye başlanmıştır. Yapıları oldukça basittir. Destekleyiciler, besleme suyu için akış kanalı oluşturur. Besleme suyu düz tabakadan akarak bir tabakadan diğerine geçer. Son yıllarda yeni modellerde paketleme yoğunluğu arttırılmıştır. Daha fazla besleme suyu verildiğinden dolayı daha fazla suyu geri kazanmak mümkündür. Dolayısıyla daha sık aralıklarla tıkanmaya neden olur. Yoğunluğu 100–400 $m^2/m^3$ arasında değişir. Son yıllarda geliştirilen yeni modellerde %25 çözünmüş katı madde içeren suları arıtan modeller geliştirilmiştir

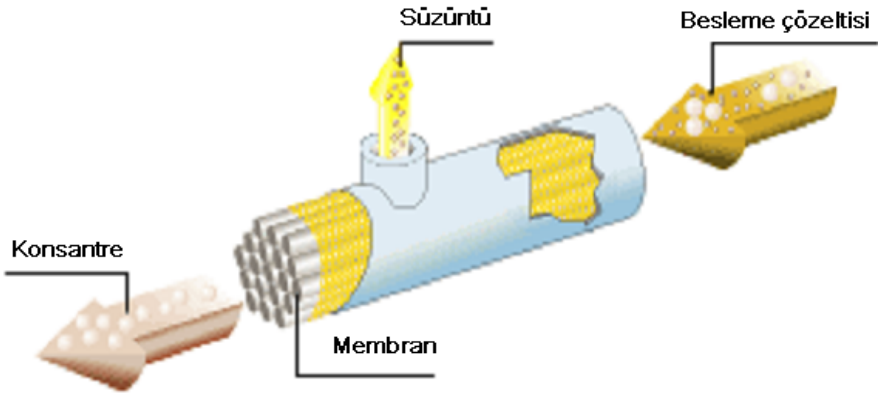
(Oktav, 2007, Özçelep, 2009). Bu tip modüllerin çalışma prensibi Şekil 2.4'de gösterilmektedir.




Şekil 2.4: Plaka ve çerçeve membran modüllerinin çalışma prensibi (Büyükdere, 2008)

*Boru Tipi (Tubular) Membran Modülleri*: 1965'li yıllarda ortaya çıkmıştır. 0,7–2,5 cm çaplarında ve 0,6-6,4 m uzunluklarında, küçük boruların büyük sağlam borular içine yerleştirilmesi ile oluşturulur. Gözenekli tüpün iç tarafı membranla kaplanmıştır. Akışkana basınç uygulanır ve uygulanan bu basınç sonucunda, basınçlı besleme suyu, membranın veya membran film iç tarafından girip gözenekli tüp arasından çıkarak arıtılmış su elde edilir. Konsantre kısım, ortadaki borudan toplanır. Delikli yapı membrandan geçen suyun toplanmasını sağlar. Membran genelde 1,3 cm çapındadır.

Boru tipi membranların üretimlerinin pahalı olmasından dolayı büyük hacimli içme suyu tesislerinde kullanımları sınırlıdır. Büyük alana ihtiyaç göstermeleri ve maliyetlerinin çok olmasından dolayı kullanımları, genellikle atıksu arıtımında olmuştur. Askıda katı madde konsantrasyonu ve viskozitesi yüksek sıvılarda, membran tıkanmadan uzun süre kullanılabilir. Bu membranlar hem mekanik olarak temizlenebilmekte hem de türbülanslı akım oluşturularak, tıkanma minimuma indirilebilmektedir. Bu maksatla, burada 2–6 m/s arasında değişen hızlar uygulanmaktadır (Büyükdere, 2008, Mert, 2009). Boru tipi modüllerin çalışma prensibi Şekil 2.5' de gösterilmektedir.

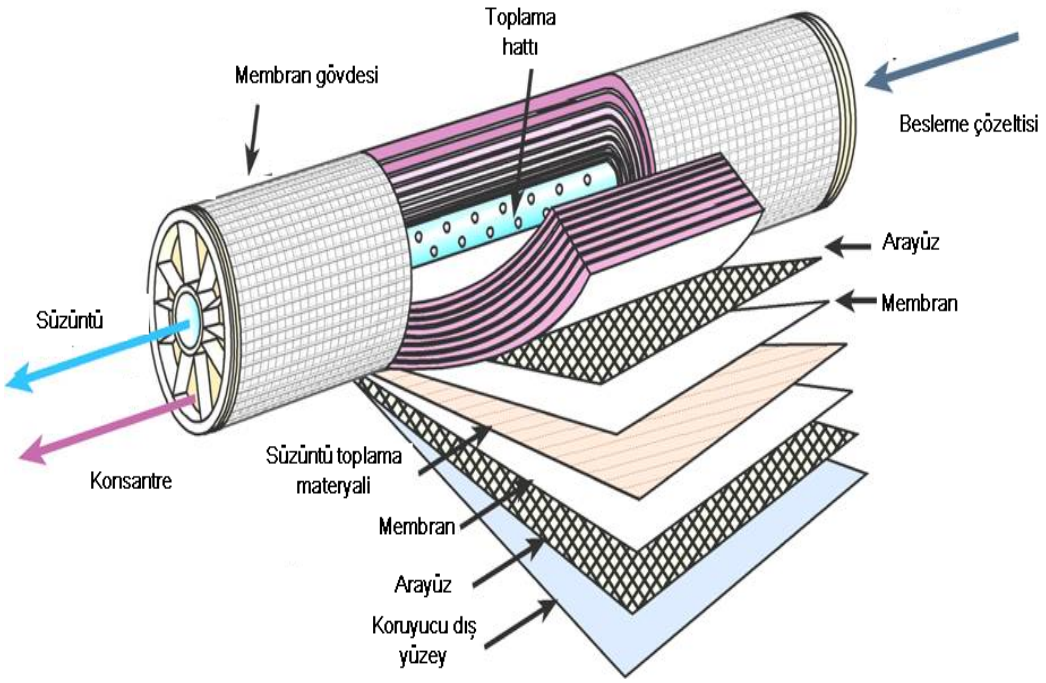



Şekil 2.5: Boru tipi membran modüllerinin çalışma prensibi (Büyükdere, 2008)

*Spiral Sargılı (Spiral Wound) Membran Modülleri*: Spiral sargılı membranlar, plaka ve çerçeve membranların daha geliştirilmiş modelidir. Bu tertip tarzı ile, plaka ve çerçeve membranların bir çok dezavantajı ortadan kaldırılmış ve kullanımı alanı yaygınlaşmıştır. Spiral sargılı modüller, gözenekli süzüntü toplama tüpü etrafında yer alan tabaka membranlar, ara plakalar ve gözenekli tabakalardan oluşmaktadır. Besleme suyu ve süzüntü birbiriyle aynı ya da zıt yönde akmaz. Aksine, spiralin herhangi bir noktasında akış aynı düzlemdedir ve birbirine diktir.

Membranlar, membran kabı içerisine tek bir modül oluşturabilmek için sayıları 2–7 arasında değişen miktarda yerleştirilebilmektedir. Bir membran kullanıldığında geri kazanım yaklaşık %30 iken, modül tasarımı ile %75'lere kadar artabilmektedir. Spiral sargılı modüller en çok ters ozmoz uygulamalarında kullanılmaktadır (Özçelep, 2009).

Rulo halindeki membran ve delikli yapı, 5, 10, 20, 40 cm' lik standart çap ve 15–150 cm uzunluğunda imal edilir. Membran alanı çapa bağlı olarak 15 $m^2$'ye kadar çıkabilir. Spiral sargılı modellerin yoğunluğu 300–1000 $m^2/m^3$ arasında değişir. Membranlar, membran kabı içine tek bir modül oluşturabilmek için, sayıları 2 ile 6 arasında değişen miktarlarda yerleştirilir. Membran kabı; fiberglas, PVC veya paslanmaz çelik olabilir (Mert, 2009). Bu tip modüllerin çalışma prensibi Şekil 2.6' da gösterilmektedir.

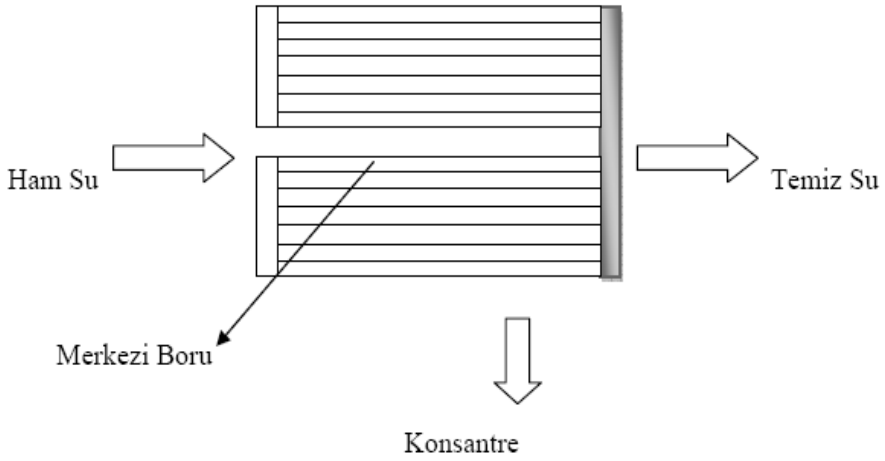



Şekil 2.6: Spiral sargılı membran modüllerinin çalışma prensibi (Kaya, 2008)

*Boşluklu Elyaf (Hollow Fiber) Membran Modülleri*: İlk kullanımı 1969'da olmuştur. Bu tür modüller kabaca her biri insan saçı borucuklar halinde üretilirler. Besleme suyu dağıtım borusunu saran binlerce elyafın oluşturduğu bir yığın halindedir. Bu yığılı tabaka basınçlı bir fiberglas, PVC veya paslanmaz çelikten yapılmış kap içine yerleştirilir. Temiz su, içteki bölmede toplanır. Bu membranlarda, iç çap ile dış çap oranı 2:1 dir.

Her bir delikli elyafın çapı 0.19–1.25 mm arasında değişir. Kalınlığı ise 200 µm arasındadır. İşletme sıcaklığı 75–80ºC'ye kadar çıkabilmektedir. Modül çapı 10–20 cm ve membran alanı 4.7–7.8 $m^2$ arasında değişir. Membrana verilecek suda büyük çaplı partiküllerin olmaması lazımdır. Bu sebepten, 50–100 µm çaplı partiküllerin tutulması için ön arıtmaya ihtiyaç vardır (Koyuncu, 2001).

Bu modülde kullanılan membranların akısı spiral sargılı modüldeki membranlara göre daha azdır. Fakat bu modüller daha yüksek basınç altında çalıştırılabilirler (Scott, 1995). Boşluklu elyaf membran modüllerinin çalışma prensibi Şekil 2.7' de gösterilmektedir.




Şekil 2.7: Boşluklu elyaf membran modüllerinin çalışma prensibi (Bayar, 2010)

Yukarıda geometrilerine göre sınıflandırılan membran modülleri Tablo 2.4' de çeşitli parametreler göz önüne alınarak sınıflandırılmıştır (Barlas, 2002).

Tablo 2.4: 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 (++) |

*2.2.5.3. 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).

*2.2.5.4. 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 membranlarıın 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 $40^0$C'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 $95^0$C'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. Bu materyallerin çeşitli faktörlere göre karşılaştırılması Tablo 2.3' de verilmiştir.

Tablo 2.5'de organik ve anorganik membranların çeşitli faktörler baz alınarak karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 2.5: 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 |

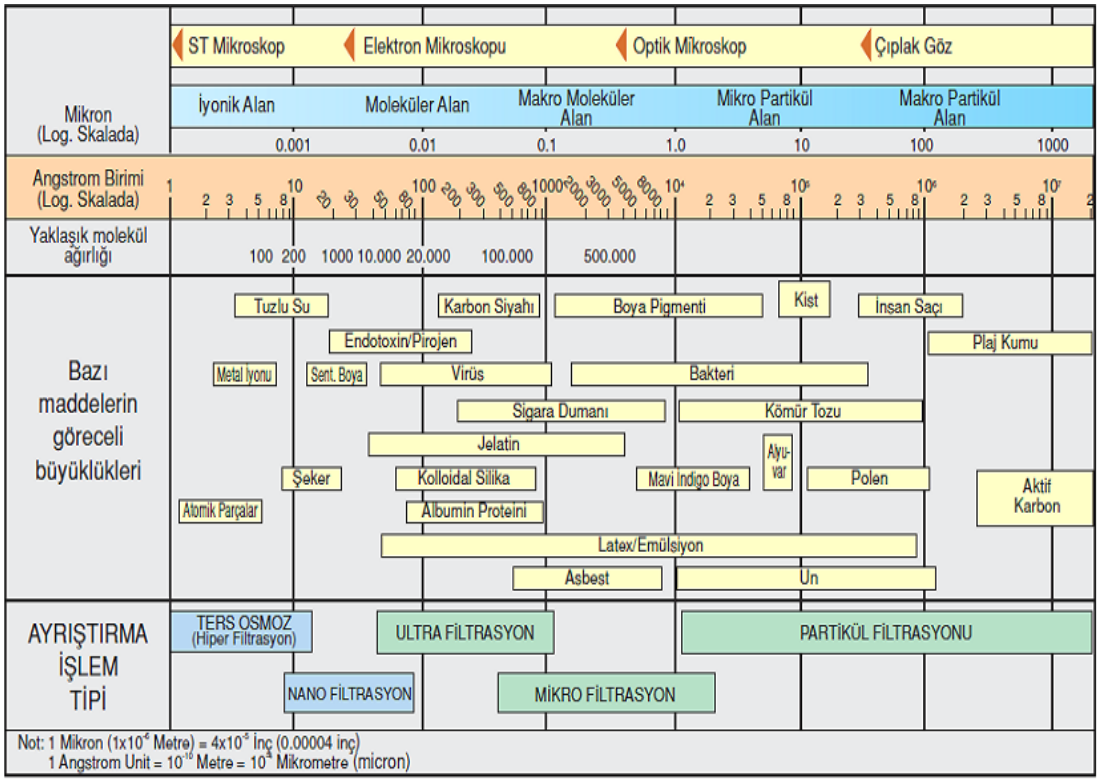
Tablo 2.6: Anorganik Membran Üretiminde Kullanılan Malzemelerin Karşılaştırılması (Büyükdere, 2008)

| **Malzeme** | **Uygulamalar** | **Maksimum İşletme sıcaklığı (°C)** | **pH** |
|---|---|---|---|
| Alümina | MF | > 900 | 0–13 |
| Paslanmaz Çelik | MF | > 400 | 4–11 |
| Zirkon | UF, MF | 400 | 1–13 |
| Gümüş | MF | 370 | 1–13 |

### 2.2.6. 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 2.8'de gösterilmektedir.




Şekil 2.8: Basınç sürücülü membran proseslerinin filtrasyon spektrumu (Kaya, 2009)

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 transmembran basıncı (TMP) aşağıdaki gibi ifade edilemektedir:

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

$P_{giriş}$ : Giriş basıncı

$P_{çıkış}$ : Çıkış basıncı

$P_{süzüntü}$ : Süzüntü basıncı

Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri Tablo 2.7'de verilmektedir (Mulder, 1996).

Tablo 2.7: Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri (Mulder, 1996)

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

Tablo 2.7' 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.

### 2.2.7. Mikrofiltrayon (MF)

Mikrofiltrasyon (MF) bilinen en eski membran teknolojisidir. Mikrofiltrasyon membranları, gözenek çapı 0.1 μm'den 10 μm'ye kadar olan partikül maddeleri tutabilirler. Mikrofiltrasyon membranında, filtre genelde yaklaşık %80 gözenek yoğunluğu ve üniform gözenek büyüklüğü ile ince polimerlerden üretilmektedirler (Büyükdere, 2008).

MF membranlarının direnci düşük olduğu için düşük basınç (0–2 bar) altında işletilmektedirler. MF'de sadece porlu membranlar kullanılır. MF membranları "Nominal Por Çapı" ile karakterize edilirler. Nominal por çapı, por büyüklüğü dağılımında en çok sayıda bulunan por büyüklüğüdür. MF teknolojisinde ayırma, eleme mekanizması ile gerçekleşir (Kaya, 2007).

Por büyüklüğünün uygunluğundan dolayı MF'de asimetrik membranlara esas olarak ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden mikrofiltrasyon membranlarının büyük çoğunluğu simetrik yapıdadır. MF membranlarının üretimi için daha çok PP (polipropilen), PTFE (politetrafloretilen), polikarbonat malzeme kullanılır. Ayrıca birkaç yıldan beri anorganik (seramik, alüminyum, çelik, elyafla güçlendirilmiş karbon) membranlar da kullanılmaya başlanmış bulunmaktadır. Anorganik malzeme öncelikle yüksek mekanik özellikler, yüksek termik ve kimyasal dayanıklılık istendiğinde tercih nedeni olmaktadır (Mulder, 1996).

MF teknolojisi endüstride, sterilizasyon, meyve suları, şarap ve bira hammaddelerinin ayrımı, saf su üretimi, sulardan mikroorganizma giderimi, yağ-su karışımlarının arıtımı, metal geri kazanımı uygulamalarında kullanılmaktadır. 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).

### 2.2.8. Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon, yarı geçirgen membranın kullanılması ile çözelti içindeki makro moleküllerin ayrıştırılması esasına dayanır. 1–100 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır ve 1–10 bar basınç altında işletilirler. UF işletme açısından MF'e

benzemektedir. 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 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'de de MF'de olduğu gibi sadece porlu membranlar kullanılır. Ultrafiltrasyon membranlarının üretiminde de mikrofiltrasyon membranları için kullanılan aynı malzemeler kullanılmaktadır. UF membranları, bir aktif ve bir destek tabakasından oluşan asimetrik yapıdadırlar. UF membranları da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilmektedir. Çapraz akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. Membranda basınç artırıldığı zaman akı da artar ancak konsantrasyon polarizasyonunun etkisi akıyı sınırlamaktadır. Bunun nedeni, sınır tabakası içinde, membran üst düzeyinde çözünen maddelerin birikmesidir. Bu durum daha sonra membran yüzeyinin tıkanmasına neden olmaktadır (Kaleli, 2006).

UF membranlar, ilaç, otomobil, metal, kimya, gıda, kağıt, deri ve meşrubat endüstrilerinde su ve atıksu arıtımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. UF membranları ayrıca içme suyu arıtımında ve RO ve NF membranları öncesinde ön arıtma amaçlı olarak da kullanılmaktadır (Mulder, 1996).

### 2.2.9. 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 (Özçelep, 2009).

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. Tablo 2.8'de NF membranlarının karakterizasyon metotları kısaca özetlenmiştir.

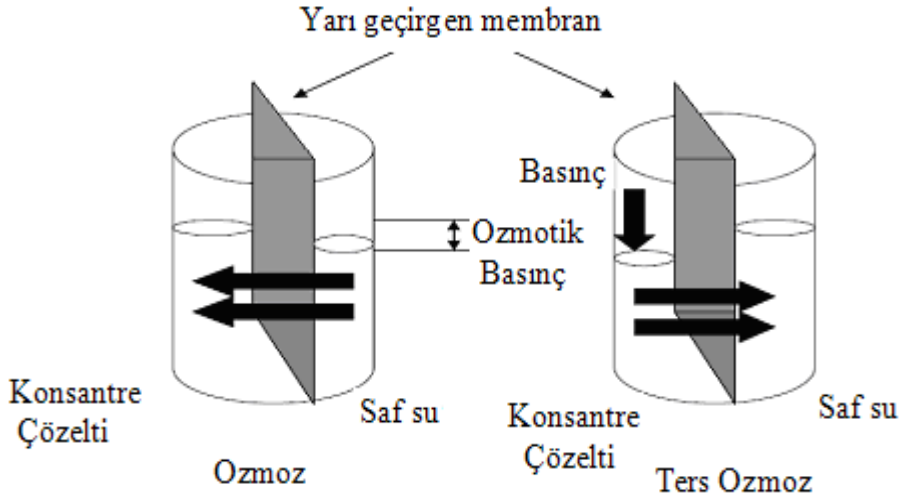
Tablo 2.8: Nanofiltrasyon membranlarının karakterizasyon metodları (Schäfer ve diğ., 2005)

| **Metod** | | **Özellik** |
|---|---|---|
| ***Performans Parametreleri*** | • Yüklü moleküller ile giderim denemeleri | Yüzey yükü; mesh-por boyutu |
| | • Yüksüz moleküller ile giderim denemeleri | Mesh-por boyutu |
| | | Membran direnci |
| | • Su geçirgenliği ölçümleri;geçirgenlik katsayısı | Membran direnci |
| | • Çözücü (solvent) geçirgenliği ölçümleri;geçirgenlik katsayısı | |
| ***Morfoloji Parametreleri*** | • Gaz adsorpsiyon/desorpsiyon | Por boyutu, yüzey alanı |
| | • Permporometre | Por boyutu/porozite |
| | • Mikroskopi | Por boyutu/porozite |
| | Alan emisyon mikroskopu (FEM)<br>Taramalı elektron mikroskopu (SEM)<br>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<br>X ışınları foto elektron spektroskopisi-XPS (ESCA) | Hidrofilik/hidrofobik |
| | • Temas açısı | |
| | Sessile drop metodu<br>Captive (air) bubble metodu | |
| ***Yük Parametreleri*** | • Elektro-kinetik ölçümler | Zeta potansiyeli, yüzey yükü |
| | • Titrasyon | İyon değiştirme kapasitesi/toplam yük |
| | • İmpedance spektroskopisi | İyonik iletkenlik |

### 2.2.10 Ters Ozmoz ( RO )

Ozmoz olayı doğal bir proses olup iki farklı konsantrasyondaki çözeltinin iyonik denge sağlanıncaya kadar, saf suyun, aralarında bulunan yarı geçirgen zardan, konsantrasyonu düşük çözeltiden konsantrasyonu yüksek çözeltiye geçmesi olayıdır.

Ozmotik basınç ise, ozmoz işlemi sırasında düşük konsantrasyonlu çözeltiden yüksek konsantrasyonlu çözeltiye su geçişi ile hacimler arasında meydana gelen farklılık sonucu oluşan basınçtır. Bu basınç, osmotik basıncı büyük olan konsantre solüsyona uygulandığı zaman suyun geçişi tersine döner ve ters ozmoz 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 ters ozmoz denilen membran teknolojisi ortaya çıkmıştır. Aşağıda, Şekil 2.9'da ozmoz ve ters ozmoz prensiplerinin şematik şekli gösterilmektedir (Büyükdere, 2008, Özçelep, 2009).




Şekil 2.9: Ozmoz ve ters ozmoz olaylarının prensibi

Ters ozmoz prosesi düşük molekül ağırlıklı çözünmüş tuzların ve organik maddelerin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ters ozmoz 0,0001–0,001 μm (1-10 $A^0$) arasındaki partiküllerin gideriminde etkili olup, 10–100 bar basınç altında işletilirler (Scott 1995).

RO prosesinde, membran malzemesinin seçimi oldukça önemlidir. RO membranları genellikle, asimetrik veya kompozit yapıdadır. İdeal RO membranları, kimyasal ve biyolojik etkilere, ayırma ve mekanik karakteristikleri uzun çalışma sürelerine dayanıklı olmalıdır. RO prosesinde, membran malzemesinin seçimi önemlidir.

Yaygın olarak kullanılan RO membranları, asimetrik veya kompozit yapıdadır. İdeal ters ozmoz membranları, kimyasal ve biyolojik etkilere, ayırma ve mekanik karakteristikleri uzun çalışma sürelerine dayanıklı olmalıdır.

RO membranları en küçük gözenek çapına sahip olduklarından dolayı kirlenmeye karşı oldukça hassastırlar. Bu yüzden RO prosesinden önce iyi bir on arıtma yapılması gerekmektedir. RO ile suda bulunan tüm çözünmüş maddelerin giderilmesi hedeflendiği için, RO ile arıtılacak sularda en önemli parametre iletkenlik ve toplam çözünmüş madde değerleridir. Bu değerler bize arıtılacak

RO membranında kirliliği minimum düzeyde tutmak amacı ile ön arıtma işlemi gerekmektedir. Tablo 2.9' da ters ozmoz sistemlerinde sıklıkla karşılaşılan kirleticiler için ön arıtma metodları verilmiştir.

Tablo 2.9: Ters ozmoz sistemleri için uygulanan ön arıtım yöntemleri (Mert, 2009)

| **Kirletici türü** | **Ön arıtım yöntemi** |
|---|---|
| Askıda katı madde | Hidrosiklon kullanımı |
| Kolloidler | Filtrasyon-koagülasyon-pıhtılaştırma, UF |
| Kabuk bağlayıcı tuzlar | Asitlendirme, yumuşatma |
| Metal oksitler | Asit ile temizleme |
| Biyolojik kirleticiler | Klorlama, ozonlama |
| Organik kirleticiler | Filtrasyon-koagülasyon-aktif karbon-kimyasal oksidasyon, UF ve MF |

RO sistemleri, laboratuarlar, kozmetik ve ilaç sanayi, akü üretimi, diyaliz merkezleri, fotoğrafçılık endüstrisi, batarya sanayi, buz yapımı, metal kaplama sanayi, hemodiyaliz, biyomedikal uygulamalar, alkolsüz ve alkollü içecek sanayi, cam sanayi, elektronik sanayi, tekstil sanayi, hastanelerde işletme suyu ve son yıllarda ise daha kaliteli içme suyu üretiminde uygulanmaktadır. Son zamanlarda atık su arıtımında (bitkisel yağ

sanayi ve tekstil atık suları gibi) ve metal sanayinde bazı metallerin geri kazanılmasında ve konsantre meyve suyu, asetik asit, fosforik asit, salca gibi maddelerin konsantre olarak elde edilmesinde kullanılmaktadır (Öztürk, 2002 ).

### 2.2.11. Membran Proseslerde Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme

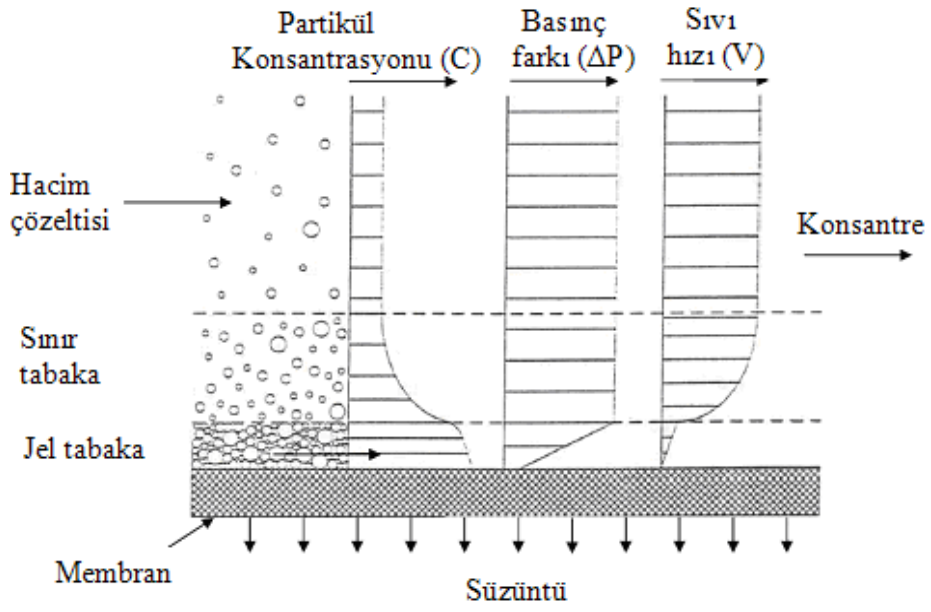
Çapraz akış filtrasyonu, membran yüzeyi boyunca membrana paralel olarak akan bir sıvı için tasarlanmış ve klasik filtrasyondaki gibi membran üzerinde daha kalın bir kek tabakası oluşmasını önlemesine rağmen, bu sistemde akı azalması, membran yüzeyine çok yakın sınır tabakasındaki konsantrasyon polarizasyonu 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 2.10'da gösterilmektedir (Cheryan 1998, Aydıner, 2006).

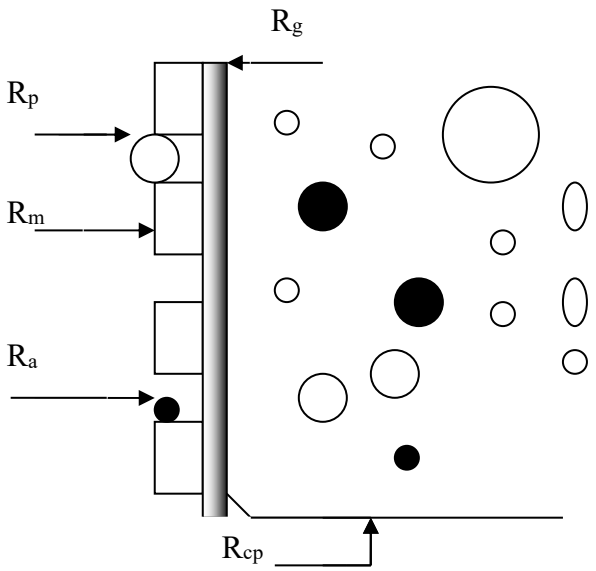
Konsantrasyon polarizasyonu esas olarak adsorpsiyon, jel tabakası oluşumu ve porların tıkanması gibi nedenlerden ötürü meydana gelebilir. Bütün bu faktörler membran içerisindeki taşınım sırasında besleme tarafında ek dirençler meydana getirir (Mulder, 1996, Cheryan, 1998).

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 2.11).




Şekil 2.10: Konsantrasyon polarizasyonunun şematik olarak gösterimi (Cheryan, 1998)




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

Şekil 2.11: Membran yüzeyinde 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 2.10'da verilmektedir:

Tablo 2.10: 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. SÜT VE SÜT ÜRÜNLERİ ENDÜSTRİSİ

### 2.3.1. Genel Özellikleri

Süt ve süt ürünleri endüstrisi, ham sütü işleyerek içme sütü ve diğer yan ürünleri üreten bir gıda endüstrisi koludur.

Endüstrinin hammaddesi süttür. Süt, içinde 100’ den fazla kimyasal bileşik bulunan kompleks bir sıvıdır. İçinde ağırlıklı olarak bulunan bileşikler su, yağ, laktoz kazein, peynir altı suyu proteinleri ve mineralleridir. Bu bileşenlerin süt içinde bulunma oranları sütü veren memelinin metabolik prosesine bağlı olarak önemli şekilde değişebilir. Ayrıca sütün kompozisyonu aynı tür içinde bile genetik ve çevresel etkilere bağlı olarak değişebilir. Türkiye’de besiciliğin yaygın olduğu bölgelerde süt endüstrileri de yaygınlaşmıştır. Süt endüstrisi iki kısımda incelenebilmektedir:

Sütün gerçek solisyonu laktoz, vitaminler, asitler, enzimler ve bazı inorganik tuzları içerir. Kolloidal faz kazein, kalsiyum fosfat ve protein zerreciklerinden oluşur.

Bir gıda bileşeni ya da tek başına tüketilmesi halinde süt, insanın beslenmesinde mükemmel bir besin profili sağlar. Beslenme uzmanları sütü tek başına bütün bir gıda olarak kabul ederler; çünkü beslenme için gerekli olan protein, yağ, karbonhidratlar, mineraller ve birkaç minerali önemli miktarda içerir. Süt ve süt ürünleri iki kısımda incelenmektedir:

- Sıvı süt prosesleri: Pastörizasyon ile elde edilen direkt kullanıma uygun ham süttten kaymak vb. ürünlerin ve fermantasyonla elde edilen ayran ve yoğurt üretimini kapsamaktadır.

- Endüstriyel süt üretim prosesleri: Ham süt ve pastörize edilmiş süt kullanarak, kazein, peynir, tereyağı, süt tozu, konsantre süt, peynir altı suyu tozu ve dondurma gibi katkı maddesi ilave edilmiş ürünleri kapsamaktadır (Ekdal 2000, Anacak, 2008).

Süt ve süt endüstrisi, süt alımı ve süt üretimi olmak üzere iki ana bölüm olarak ele alırdak, süt alım prosesinde, üreticilerden ham süt toplanır. Süt, tartım fıçılarına boşaltılır ve numuneler alınarak fabrikalara gönderilir. Süt alımı ünitesini takiben süt işleme ünitesi gelmektedir. Süt işleme ünitesi aşağıdaki bölümlerden oluşmaktadır:

- Şişeleme ünitesi

- Krema ve tereyağı üretimi
- Yoğurt – Ayran üretimi
- Peynir üretimi
- Peynir altı suyu yoğunlaştırılması
- Peynir altı suyu kurutulması
- Dondurma üretimi
- Konsantre süt üretimi
- Süt tozu üretimi

Şişeleme ünitesinde, ham süt tartılır, saflaştırılır ve filtrelenir. Pastörize edilip soğutulur ve ambalajlanır. Bu proseste şişe, tank ve benzeri yerlerin temizlenmesi sırasında atıksu oluşmaktadır.

Krema üretim ünitesinde, kremalı süt, ekşi/tatlı kremadan tereyağı üretilir. Kremayı sütten ayırmak için süt santrifüjlenir. Kremasız süt, ihtiyacı olan proseslere gönderilirken, krema karıştırılarak tereyağı üretilir. Bu proseste, yerlerin yıkanması ve kullanılan aletlerin temizlenmesi sırasında atıksu oluşmaktadır.

Peynir üretim ünitesinde, kremalı/kremasız süt ve krema peynir kalıplarına doldurularak mayalanır. Ayrıca asit ve ekşitici maddeler ilave edilerek kazeinin kaymak halinde ayrılması sağlanır. Kalıplardaki peynir şekillendirilerek ambalajlanır. Bu prosesteki en önemli atıksu kaynağı peyniraltı suyudur. Peyniraltı suyu yoğunlaştırılıp daha sonra da kurutularak tekrar kullanılabilmektedir. Bu nedenle peyniraltı suları, atıksu kaynağı olmaktan çok hazır gıda (bisküvi, çikolata vb.) üretiminde tekrar kullanılabilmektedir.

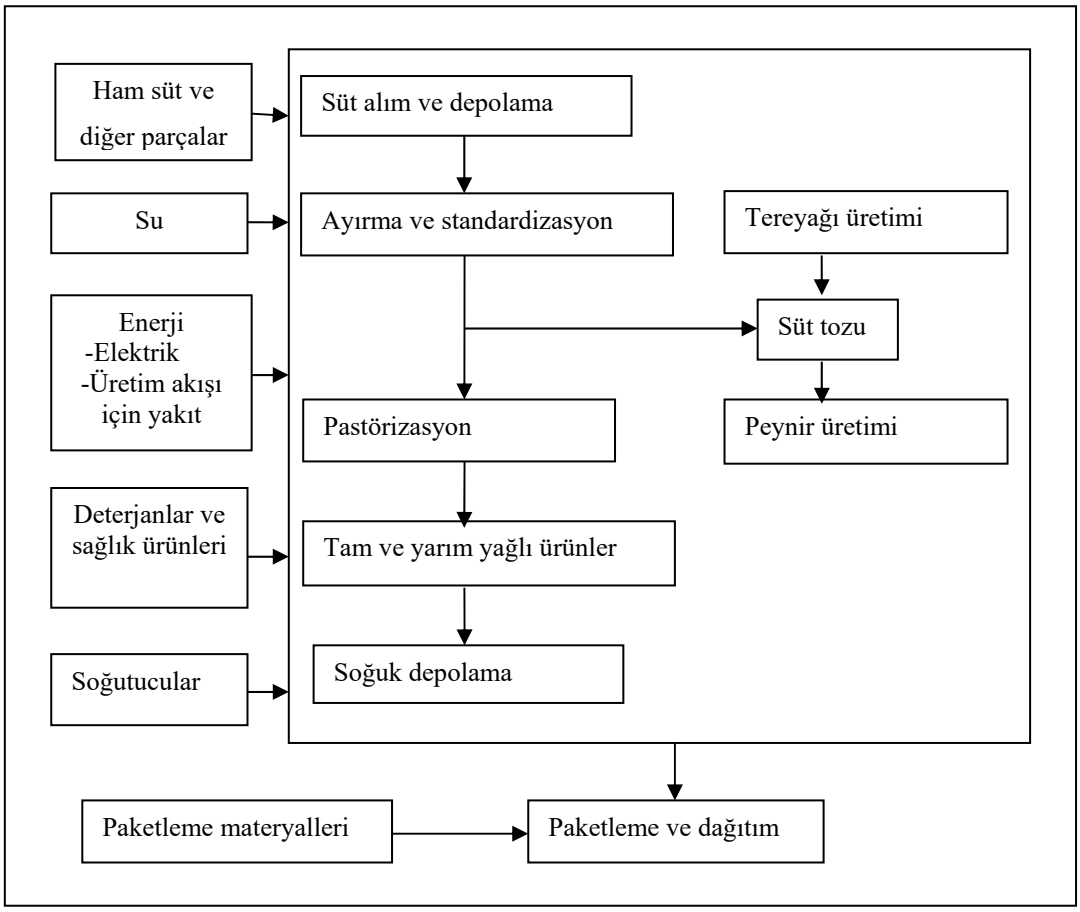
Dondurma üretim ünitesinde, kremalı/kremasız süt, katkı maddeleri, şeker ve kıvam artırıcılar karıştırılır. Pastörize edilip soğutulduktan sonra aromalar eklenerek ambalajlanır. Bu proseste, temizlik ve dezenfeksiyon sırasında deterjan ve dezenfektan içeren atıksular oluşur.

Konsantre süt üretimi ünitesinde, kremalı/kremasız süt buharlaştırılarak konsantre süt elde edilir. Bu teknikle ısıtılmış yağlı süt buharlaştırılıp homojenize edilerek şekersiz süt elde edilir.

Süt tozu üretiminde, süte vakum uygulayarak ya da püskürterek kurutarak süt tozu elde edilmektedir (Kılıç, 2006).

Süt ve süt ürünlerinin üretimi ile ilgili detaylı bilgiler ileride süt ürünleri bölümünde ayrıca ele alınmıştır.

Süt endüstrine ait üretim akım şeması aşağıda Şekil 2.12'de verilmektedir (Anacak, 2008).




Şekil 2.12: Süt endüstrisi üretim prosesi akım şeması (Anacak, 2008)

Taşıdığı sağlık risklerinden dolayı sütün ham olarak satılması sakıncalı olduğundan işlenmiş süte olan talep artmakta ve buna paralel olarak süt işleme tesisleri gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

İlk açılan süt fabrikaları şehir merkezlerine yakın yerlerde kurulurken günümüzde özellikle uzun ömürlü (Ultra Yüksek Sıcaklık-UHT) süt, peynir ve süt tozu üreten fabrikalar ham süt kaynağına yakın yerlere kurulmaktadır. Yüksek kapasiteli süt işleme fabrikalarının sayıca artmasına paralel olarak bu fabrikaların üretiminin çevreye olan etkilerini arttırmıştır.

### 2.3.2. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrinin Türkiye' deki Durumu

Türkiye'de süt işleme sektörü, modern ve geleneksel üretim birimleri içeren ikili bir yapıya sahiptir. Üretilen çiğ sütün % 40'ı hijyen ve kalite standartlarından uzak üretim yapan, sayıları yaklaşık 3000 olan mandıralarda işlenmekte, % 20'si ise modern işletmeler tarafından işlenmektedir (Wılson, S., 2007).

Tarım ve Köyişleri Bakanlığınca yapılan Gıda Sanayi Envanter Çalışmasına göre süt ve süt ürünleri endüstrisi, gıda endüstrisinin %16' sını oluşturmaktadır. Türkiye'de 1000 ton/yıl ve üzeri kapasiteye sahip yaklaşık 1300 işletme bulunmaktadır. Bu işletmelerin çoğrafi dağılımına bakıldığında; Ege Bölgesi (%38.8) ve Marmara Bölgesi (%26.5) tesis sayısı açısından ilk iki sırayı paylaşmaktadır. Hayvancılığa yapılan yatırımlara paralel olarak özellikle Doğu Anadolu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinin de gelecek yıllarda önemli üretim merkezleri haline geleceği düşünülmektedir. Bölge ürünlerinin Türkiye pazarında rekabet edebilmeleri ancak sürekli ve kaliteli bir üretim geliştirmeleriyle mümkündür. Ancak, üretimin süt üretimine bağlı olarak mevsimsellik göstermesi, firmaların düşük kapasitede çalışıyor olmaları ve uygun pazarlama altyapısının bulunmayışı bölge ürünlerinin ulusal pazardaki rekabet gücünü düşürmektedir (Ekdal, 2000, Wılson, S., 2007).

Türkiye "Süt, Et, Gıda Sanayicileri ve Üreticileri Birliği'nin süt tüketimi konusunda yaptığı bir araştırmaya göre ise Türkiye'de yılda kişi başına ortalama 146 litre süt ve süt ürünleri tüketilmektedir. Bu miktarın 23 litrelik kısmı içme sütü, geri kalanı ise süt ürünlerinden oluşmaktadır. Aynı araştırmada, kişi başına ortalama yıllık süt tüketiminin Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde 292, Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde ise 342,5 litre olduğu belirtilmektedir. Sonuç olarak Türk halkı gelişmiş batı ülkelerine kıyasla oldukça az süt tüketmekte; ancak yoğurt, ayran, tereyağı ve peynir gibi düt ürünleri ile bu açığını büyük ölçüde kapatmaktadır (Wılson, S., 2007).

Ülkemizde süt ve süt ürünleri tüketiminin gelişmiş ülkelerin tüketimi ile karşılaştırıldığında oldukça düşük düzeyde bulunması, sektörde yabancı yatırımların yapılmasına neden olmuştur.

Avrupa Birliği'ne (AB) ihracatta Üçüncü Ülkeler C Grubunda bulunan Türkiye'de Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından AB'ye ihracat yapmak isteyen ve AB komisyonu 92/46/EEC no'lu Temel Süt Direktifi ve eklerinin teknik ve hijyen istemlerini yerine getiren süt ve süt ürünleri tesisleri kontrol edilmekte ve onay numarası verilmektedir. Türkiye'de AB ihracat numarası almış 13 tesis bulunmaktadır (Ekdal, 2000).

### 2.3.3. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisinde Uygulanan Temel Prosesler

Süt ve süt ürünleri endüstrisi kapsamında bazı işlemler hemen hemen bütün üretimlerde uygulanmaktadır. Bu işlemler şu şekilde sıralanabilir: Isıtma, klarifikasyon, separasyon, hava giderme, pastörizasyon, homojenizasyon ve standardizasyon. Buzdolabına konulmadan aylarca saklanabilen dayanıklı süt üretimi için UHT işlemi uygulanmaktadır. Aşağıda bu işlemler hakkında aşağıda bilgi verilmiştir.

#### *2.3.3.1. Isıtma*

Isıtmanın amacı, çiğ sütün 8ºC' den daha yüksek sıcaklıklarda saklanma kalitesinin, ılık bir sıcaklıkta işlenip soğutularak iyileştirilmesidir. Bu işlem çiğ süte 60–65 ºC ve 10–20 saniye boyunca ısı değiştiricilerde uygulanır. Bu uygulama sonunda sütü bozulmadan uzun süre depolamak mümkün olmaktadır.

#### *2.3.3.2. Klarifikasyon*

Klarifikasyonda amaç, prosese girmeden önce sütün içindeki katı safsızlıkların giderilmesidir. Bu filtrasyonla veya sürekli süt temizleyicisinde santrifüjle ayırma metoduyla daha verimli bir şekilde yapılabilir. Bu yöntemle geniş bir yelpazedeki yabancı maddeler giderilebilir; bunlar: toz ve kir, ölü epital hücreler, akyuvarlar, eritroksitler ve yüksek konsantrasyonda bakteri, mikroorganizma grupları içeren protein gruplarıdır.

*2.3.3.3. Separasyon*

Separatörün kullanılmasıyla süt (yağsız, düşük yağlı) ve krema olarak iki ayrı madde elde edilir. Yağ zerrecikleri çevresini saran su fazından daha hafiftirler ( yoğunluğu daha az) ve süt kendi haline bırakıldığında yüzeyde toplanırlar.

Genelde kendi kendine temizlenen separatörler ve soğuk süt separatörleri kullanılır. Separatör, operatörün yağ içeriğini önceden belirlemesine yardımcı olur. Eğer sıvı süte vitamin ve mineral eklenecekse, bu noktada eklenir. A ve D vitaminleri yağsız ve düşük yağlı sütlere eklenmelidir, yağlı süt için isteğe bağlıdır.

*2.3.3.4. Hava Giderme*

Süt her zaman sıvı içerisinde çözünmüş veya disperse halde gazlar içerir. Gazın toplam miktarı karıştırma ve pompalama sırasında süt tarafından emilen hava miktarına bağlıdır. Sütte çözünen hava miktarı sıcaklıkla ters orantılıdır.

Yüksek miktarda gaz bulunması proses hattında sorun yaratabilmektedir. Bunlar; yağ separatörlerinde verimin düşmesi, ısı değiştiricilerin fazla ısınması veya kabuklanması ve kültür katılmış ürünlerde peynir altı suyunun ayrılma eğiliminin artmasıdır.

*2.3.3.5. Pastörizasyon*

Çiğ sütün pastörizasyonunda esas amaç, insanlarda hastalık yapan patojen mikroorganizmaların ısıyla öldürülmesidir. Endüstriyel pastörizasyon, sütün fiziksel ve kimyasal özelliklerini minimal derecede değiştirilmesi ve bu amaca ulaşmak için gerekli teknik adımlar arasındaki en uygun bileşkedir. Yapılan çalışmalarla geniş bir güvenlik aralığı sağlamak için sütün 62.8$^{o}$C'de 30 dakika ısıtılmasının bütün bakterileri öldürmek için yeterli olduğu anlaşılmıştır, bu sisteme de "düşük sıcaklık uzun süre" (LTLT) adı verilmiştir.

Farklı zaman ve sıcaklık kombinasyonlarıyla da patojen bakteriler aynı etkiyle yok edilebilir. Çok daha kısa sürede ve daha yüksek sıcaklıkta güvenli süt elde etmek mümkündür. Örneğin "yüksek sıcaklık düşük süre" (HTST) prosesinde minumum yasal standart 71.7$^{o}$C ve en az 15 saniye olarak belirlenmiştir. Bu yöntem sürekli akış prosesidir ve ısı değiştiricilerdeki teknolojik gelişmeler sayesinde oluşmuş, süt pastörizasyonunda tercih edilir hale gelmiştir. Daha yüksek katı içeri bulunan süt

ürünlerinde daha yüksek sıcaklık ve daha uzun süre kombinasyonları tavsiye edilmektedir. (Chandan,1997)

*2.3.3.6. Homojenizasyon*

Süt yağı, süt içinde ebatı 0.1 ve 22 μm arasında değişen yağ zerrecikleri olarak bulunur. Zerreciklerin miktarı; 1.5–5 milyar zerrecik/ml süt aralığında değişmektedir.

Homojenizasyonun amacı, depolanan sütte krema oluşmasını önlemek amacıyla zerreciklerin boyutunu ≤1 μm olacak şekilde azaltmaktır. İyi homojenize edilmiş bir süt, 7ºC' de hareketsiz bir şekilde saklanan ve üst fazın %10'unun içerdiği yağ miktarıyla geri kalan kısmın içerdiği yağ miktarının farkı %10'dan fazla olmayandır.

İşlemin en etkili olduğu durum yağ fazının sıvı olduğu zamandır. Örneğin pastörizatördeki ön ısıtma adımından sonra ulaşılan 55–60ºC bu durum için uygun bir sıcaklıktır. Homojenizasyonun diğer etkileri mekanik türbülans nedeniyle aktif olacak doğal lipazların aktivitesinin azaltılması ve ayrıca zengin bir tat sağlamasıdır. Homojenizasyon ve pastörizasyon herhangi biri önce gelmek kaydıyla arka arkaya uygulanmalıdır.

*2.3.3.7. Standardizasyon*

Yağ konsantrasyonu çiğ sütte en fazla değişkenlik gösteren parametredir. Yağ içeriğinin istenen bir seviyeye getirilmesi işlemine standardizasyon adı verilir. Kesikli standartizasyonda süt daha düşük ve yüksek yağ içeriği elde etmek amacıyla yağı alınmış süt veya kremayla karıştırılır. Proses, pastörize edilmiş ham maddelerle veya pastörize edilmiş ürünlerle yürütülebilir.

*2.3.3.8. Ultra Yüksek Sıcaklık (UHT) İşlemi*

Süt ve Süt ürünleri endüstrisinde işleme ve paketleme alanındaki gelişmeler, süt ve diğer süt ürünleri oda sıcaklığında 6 aya kadar saklayabilme olanağını mümkün kılmaktadır. Sütü HTST sistemi için tavsiye edilenden daha yüksek sıcaklıklarda ısıtmak bakteriyel topluluğa daha fazla zarar vermektedir. Aslında, doğru bir teknolojiyle daha yüksek sıcaklıklarda sütün kalitesine gelebilecek zararları sınırlamak amacıyla temas süresi daha kısa tutulabilir. UHT işleminin tanımı, sütün sürekli bir akım şeklinde 130–150ºC'de 2-8 saniye ısıttıktan sonra aseptik koşullarda paketlenmesini şart koşar. Bu şekilde işlenen süt hemen hemen sterildir ve kapalı

kaplarda buzdolabına konmadan birkaç ay saklanabilir. UHT işlemi üzerinde uygulanan dikkatli kontrollerle ve uygun paketlemeyle, sütün besin değeri protein, yağ, karbonhidrat, yağda çözünen vitaminler, suda çözünen vitaminlerin çoğu ve mineraller bakımından korunur (Ekdal, 2000).

### 2.3.4. Süt Ürünleri

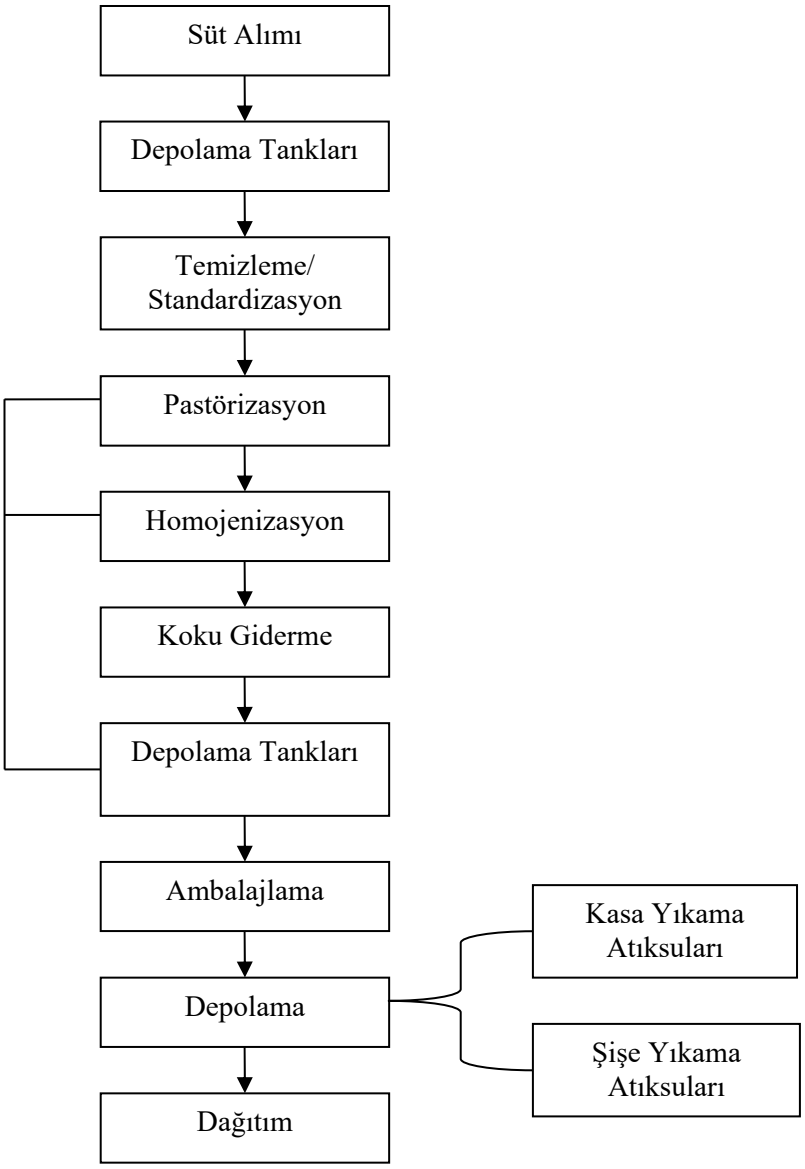
#### *2.3.4.1. Çiğ Sütün Toplanması*

Süt sektörünün en büyük sorunu hammaddedir. Türkiye'de günümüze kadar uygulanan hayvancılık politikaları nedeniyle modern ahırlar kurulamamış ve kurulan ahırlar da ekonomik koşullardan dolayı kapanmak zorunda kalmıştır. Bunun sonucunda da ülkemizdeki hayvancılık işletmelerinin çoğunluğu köylerde küçük aile işletmeciliği düzeyinde kalmıştır. Üretim ve ahır hijyeninde gelişme sağlanamadığı için süt daha sağım anında kirlenmektedir. Bu durum, sütün üreticiden alınıp işletmeye ulaştırılmasını zorlaştırmaktadır.

Kaliteli bir ürünün, ancak kaliteli ham maddeden üretileceğini bilen modern büyük işletmeler, kontrol ederek aldıkları sütleri köylerde veya belirli merkezlerde kurdukları toplama merkezlerinde 4ºC' ye soğutarak, izolasyonlu tankerlerle soğuk zincir altında işletmeye ulaştırılmasını sağlamakta ve işletme laboratuarında yeniden analiz ederek, uygun görülen üretim birimine dağıtımını yapmakta ve standart tipte kaliteli ürün üretmektedirler.

#### *2.3.4.2. Pastörize Süt Üretim Yöntemi*

Pastörize içme sütü, çiğ sütün doğal ve biyolojik özelliklerine zarar vermeden pastörizasyon işlemi uygulanarak patojen mikroorganizmaların vejetatif formlarının tamamen, diğer mikroorganizmaların büyük bir kısmının yok edilmesiyle elde edilen ve pastörizasyondan hemen sonra, kısa sürede 6ºC'yi geçmeyecek sıcaklığa soğutulan türüdür. Şekil 2.13'de pastörize süt üretim akım şeması verilmiştir.




Şekil 2.13: Pastörize Süt Üretimi Akım Şeması

*2.3.4.3. Peynir Üretim Yöntemi*

Yerli peynir çeşitlerimizden en önemlisi ve en çok tüketilen peynir çeşidi olan beyaz peynirin büyük bir kısmı mandıralarda ilkel şartlarda üretilmektedir. Çiğ sütten üretilen bu peynirler zararlı mikroorganizmaları içerdiğinden halk sağlığı yönünden potansiyel bir tehlike arz ederler. Bu nedenle bu peynirleri en az 90 günlük olgunlaşma dönemini tamamlamadan kesinlikle tüketime verilmemelidir. Endüstriyel anlamda beyaz peynir üretim aşamaları şöyledir:

- Çiğ süt ve kalite kontrolü
- Klarifikasyon ve standardizasyon
- Sütün pastörizasyonu, mayalama sıcaklığına kadar soğutulması
- Kalsiyum klorür, starter kültür ve peynir mayası ilavesi
- Pıhtı oluşması
- Pıhtının kesilmesi, peynir suyunun uzaklaştırılması, pıhtının toplanması ve baskıya alınması
- Pıhtının kalıplarda bekletilmesi
- Telemenin kesilmesi ve salamuraya alınması
- Paketleme
- Soğuk depolama, olgunlaştırma

*2.3.4.5. Yoğurt Üretim Yöntemi*

Türkiye'de en çok tanınan fermente bir süt ürünü olan yoğurt normal veya kısmen yağı alınmış sütten yapılmaktadır. Ayrıca, ülkemizde birçok gelişmiş ülkede olduğu gibi meyveli veya probiyotik bakterileri içeren yoğurt üretimi de yapılmaktadır. Yoğurt, genellikle pıhtısı parçalanmamış veya pıhtısı parçalanmış olmak üzere iki tipte üretilmektedir. Her iki tip yoğurdun üretim aşamaları aşağıda verilmiştir:

- Çiğ süt ve kalite kontrolü
- Klarifikasyon ve standardizasyon
- Homojenizasyon
- Isıtma işlemi
- İnokülasyon ısına kadar soğutma
- Starter kültür ilavesi

*2.3.4.6. Tereyağ Üretim Yöntemi*

Günümüzde tahta yayıklar hijyenik nedenlerden dolayı yerini paslanmaz çelikten yapılmış yayıklara bırakmıştır. Üretim miktarının fazla olduğu işletmelerde daha çok sürekli tip tereyağı yayık makineleri kullanılmaktadır. Endüstriyel anlamda tereyağ üretim aşamaları şu bölümlerden oluşmaktadır:

- Çiğ süt ve kalite kontrolü
- Ön ısıtma
- Separasyon

- Kremanın pastörizasyonu, olgunlaştırılması, nötralizasyonu
- Standardizasyon
- Starter ilavesi
- Yayıklama
- Yıkama
- Yoğurma, tuzlama(isteğe bağlı)
- Paketleme

*2.3.4.7. Süttozu Üretim Yöntemi*

Süt, yağı alınarak ya da alınmadan silindir veya püskürtme olmak üzere iki yöntemle üretilmektedir. Özellikle tam yağlı süttozu imalatında silindir yönteminin yağı toz taneciklerinin üzerinde tutması, püskürtme yönteminde ise kuruyan damlacığın ortasında tutması, teknolojik bazı avantaj ve dezavantajları oluşturmaktadır.

*2.3.4.8. Dondurma Üretim Yöntemi*

Dondurma, kesikli ya da sürekli olmak üzere değişik şekillerde üretilebilmektedir. Farklı aroma ve katkı maddeleri kullanılarak dondurma çeşitli şekillerde üretilmektedir. Dondurma yapım aşamaları şu şekildedir:

- Karışımın hazırlanması
- Pastörizasyon
- Homojenizasyon
- Soğutma
- Olgunlaştırma
- Aroma ve renk maddesi ilavesi
- Dondurma
- Paketleme
- Sertleştirme (Çapraz ve Yılmaz, 2005)

### 2.3.5. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Özellikleri

Süt endüstrisinin alt kategorilerini oluşturan üretim dallarında baslıca hammadde süt olmasına rağmen, sağlıklı koşulların sağlanabilmesi için bütün işlemlerde su kullanımı zorunlu hale gelmektedir.

Süt ve süt ürünleri işletmelerinden gelen atıksuları dört grupta toplamak mümkündür. Isıtma ve soğutma sistemlerinden gelen temiz sular, evsel atıksular, tesis ve makinaların yıkanmasından gelen atıksular ile peyniraltı atıksularıdır. Küçük isletmelerde genellikle ilk üç gruptaki sular birlikte, peyniraltı suları ayrı olarak toplanabilmektedir. Atıksuların arıtılmasında her tip atıksuyun ayrı ayrı toplanıp arıtılması esas olmakla birlikte küçük isletmelerde ilk üç gruptaki sular birlikte arıtılmaktadır. Bu atıksuların dışında kalan protein ve mineral maddeler açısından zengin peyniraltı atıksuları tekrar kullanılarak farklı gıda ürünlerinin üretiminde değerlendirilmektedir (Sponza ve Pala, 1994).

Atıksu miktar ve özellikleri üretim şekli ve ürün cinsine bağlı olduğu için tesisten tesise büyük farklar göstermektedir. Süt endüstrisi atıksularının karakterizasyonunda kullanılan en önemli parametreler Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı ($BOI_5$), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), pH, yağ-gres ve sıcaklıktır. Aşağıda Tablo 2.11'de süt ve sütü ürünleri üretimine ait atıksulara ait örnek bir karakterizasyon verilmiştir.

Tablo 2.11: Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının karakterizasyonu (Khojare, 2005)

| **Parametre** | **Aralık** |
|---|---|
| $BOI_5$ (mg/L) | 1630–4950 |
| KOİ (mg/L) | 3800–8650 |
| AKM (mg/L) | 84–4950 |
| Yağ-Gres (mg/L) | 280–2200 |
| Toplam Azot (mg/L) | 1–200 |
| Toplam Fosfor (mg/L) | 0.3–0.8 |
| Klorür (mg/L) | 50–2000 |
| Sıcaklık ($^oC$) | 18–55 |
| pH | 5.6–9.4 |

Süt üretim proseslerinden kaynaklanan atıksuların miktar ve özellikleri, günlük ve mevsimsel değişiklik gösterebilmektedir. Süt fabrikalarında ortaya çıkan atıksuların büyük bir kısmı üretim yapılan genellikle sabah olup, öğleden sonra tesiste temizlik yapılmaktadır. Süt endüstrisinden kaynaklanan atıksuların büyük bir kısmı CIP (Cleaning in place-yerinde yıkama) temizleme sistemlerinden gelmektedir. Bir ürünün üretiminden farklı bir ürünün üretimine geçildiğinde, pastörizasyon ünitelerini değiştirirken ve bazı ürünlerin yıkanmasında atıksu oluşmaktadır. Süt işlenmesi sırasında oluşan ürün kaybı normalde %0.5–%1.5 olmasına rağmen %3–%4 gibi yüksek seviyelere de ulaşabilmektedir (Anacak, 2008).

Tesislerde oluşan atıksu debilerini, işlenen süt miktarına veya üretilen ürün miktarına bağlı olarak verebilmek büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Tablo 2.12'de süt endüstrisine ait çeşitli işlemlerde kullanılan birim su miktarlarını gösterilmektedir (Orhon ve Artan, 1984).

Tablo 2.12: Süt ve süt ürünleri endüstrisinde çeşitli işlemlerde kullanılan birim su miktarları

| **İşlem** | **Su Kullanımı ($m^3$/ton işlenen süt)** |
|---|---|
| Süt kaplarının yıkanması | 0.001 |
| Süt tankerlerinin yıkanması | 0.07 |
| Depoda sütün soğutulması | 0.2 |
| Pastörizasyon | 0.35 |
| Şişe yıkama | 0.5 |
| Kazanlar ve evaporatörler | 0.25 |
| Temizleme | 0.23 |
| Püskürtme ile tankların temizlenmesi | |
| • Ön çalkalama | 0.005 |
| • Temizleme | 0.01 |
| • Son çalkalama | 0.005 |
| • Sağlıklı koşula getirme | 0.005 |
| Boruların temizlenmesi | |
| • Ön çalkalama | 0.0005 |
| • Temizleme | 0.001 |
| • Son çalkalama | 0.0005 |
| • Sağlıklı koşullara getirme | 0.0025 |
| Buharlaştırma | 9.0 |
| Yoğunlaştırma | 12.0 |
| Soğutma, teslim alma, şişeleme, dondurma, krem peynir | 1.2 |

Süt ve süt ürünleri endüstrisinin ülkemiz ekonomisinde önemli bir yeri olmasına karsın, oluşan atık su hacmi, kirliliği ve kullanılan su miktarı bakımından önemli bir paya sahiptir. Türkiye'de 1 yılda islenen süt miktarı 10.5 milyon ton, 1 kg süt islenmesinden ortaya çıkan $BOI_5$, 5,8 kg ve evsel atıksularda, nüfus basına 1 günde ortaya çıkan $BOI_5$ 54 g alınarak yapılan yaklaşık bir hesapla, süt isleme tesislerinin toplam kirletici potansiyelinin, evsel atıksulardan kaynaklanan toplam kirlenmenin %3'ü kadar olduğu görülmektedir (Eroğlu ve Akça, 1989).

### 2.3.6. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Süt ve süt ürünleri üreten fabrikalarda atıksu arıtımından önce katı atıkların ayrılması, atıkların ve yan ürünlerin kullanılması, tesiste oluşan fazla suyun tekrar kullanımı gibi

önlemlere başvurulur. Süt endüstrisinde oluşan atıksuların tekrar kullanılması mümkündür (örneğin soğutma suları geri devir yaptırılır). Süt fabrikalarına ait atıksular organik kökenli atıklar içerdiklerinden evsel atıksulara benzer şekilde arıtılabilirler. Arıtmada ekonomi sağlamak üzere atıksu miktarını ve kirlilik derecesini azaltma yoluna gidilmelidir. Bu amaca yönelik olarak alınabilecek önlemleri aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür.

- Yüksek kirlilik içeren atıkların az kirli atıklardan ayrılması
- Taşma ve kazalardan ileri gelen hammadde ve ürün kayıplarının en aza indirilmesi
- Süt şişelerindeki ve süt kutularındaki kalıntıların özel toplama kaplarına alınması
- Yıkama sularının toplanması
- Süt işleme proseslerinde ileri yöntemlerin uygulanması
- Dikkatli ve kontrollü çalışma

Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan arıtma işlemlerini ve proseslerini şu şekilde sıralayabiliriz:

- Izgaralar
- Kum tutucular
- Yağ tutucular
- Flotasyon
- Çöktürme havuzları
- Damlatmalı filtreler
- Aktif çamur prosesi
- Lagünler
- Kimyasal arıtma
- Anaerobik arıtma
- Uzun havalandırmalı aktif çamur sistemleri
- Oksidasyon hendekleri

Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksuları evsel atıksular ile birlikte arıtılıyorsa ızgara ve kum tutuculardan geçirmek gereklidir. Tereyağı, peynir ve süt fabrikalarından gelen atıksular ise yağ tutuculardan geçirilir.
Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının çökeltildiği çökeltme havuzlarında ortalama bekletme süresi 1–3 saattir. Burada %25–35 oranında BOİ giderme verimi elde edilir. Büyük süt işletmeleri için biyolojik arıtma yöntemlerinden birisi olan damlatmalı filtre kullanımı uygun sonuçlar vermektedir. Düşük hızlı damlatmalı filtreler çok kısa sürede tıkanabilmekte ve %60 oranında KOİ giderim verimi elde edilebilmektedir. Yüksek hızlı damlatmalı filtrelerin kullanımı ile KOİ ve BOİ giderim verimi arttırılabilmektedir.

Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılacak diğer bir biyolojik arıtma yöntemi de aktif çamur prosesleridir. Elde edilen BOİ giderim verimi %85–97 arasında değişmektedir. Havalandırma havuzunda hidrolik bekletme süresi 10 saat, son çökeltme havuzunda bekletme süresi ise 2 saattir. Oksidasyon hendekleri de bu tür atıksularının arıtılmasında başarıyla kullanılmakta ve %95–98 oranında BOİ giderimi elde edilmektedir (Eroğlu ve Akça, 1989).

Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının kimyasal olarak arıtılması ile sadece albümin ve diğer askıda katı maddelerin giderilmesi sağlanır. Buna karşılık çözünmüş haldeki bileşikler giderilemez.

Süt ve süt ürünleri endüstrisinin ana amacı, artan talebi karşılamak için çok sayıda ve çeşitte üretim yapmaktadır. Meydana gelen atıkları arıtmak için kurulması düşünülen arıtma tesisi endüstriye ek bir ekonomik yük getirmektedir. Bu nedenle endüstriye mali yük getirmeyen, aksine kazanç sağlayan tesis içi önlemler ve geri kazanma uygulamaları büyük bir önem kazanmaktadır.

Arıtılmış atıksuların geri kazanımı konusu, süt ve süt ürünleri endüstrisi gibi su tüketiminin yüksek olduğu endüstrilerde gittikçe önem kazanmaktadır. Atıksuların geri kazanımı ile alıcı ortama deşarj edilen arıtılmış atıksu miktarı azalmakta ve atıksuların alıcı ortama verdikleri zararlı etkilerin önlenmesi sağlanabilmektedir. Aşağıda süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının geri kazanımında ileri arıtım teknolojilerinin kullanıldığı çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir.

### 2.3.7. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Arıtımı Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Yapılan literatür araştırması sonucunda süt endüstrisi atıksularının arıtımında biyolojik arıtmanın yaygın olarak kullanıldığı dikkati çekmiştir. Aerobik arıtmanın havalandırma maliyetinin yüksek olması, oluşan çamur miktarının fazla olması ve daha fazla alan kaplaması, bu tür atıksuların arıtımında anaerobik arıtmayı ön plana çıkarmıştır. Bazı çalışmalarda ise süt endüstrisi atıksularının arıtım veriminin anaerobik ve aerobik arıtmanın kombinasyonu ile arttırıldığına dikkat çekilmiştir. Yapılan çalışmalar aşağıda Tablo 2.13'de kısaca özetlenmiştir.

Tablo 2.13: Süt ve süt endüstrisi atıksularının aerobik ve anaerobik prosesler ile arıtıldığı çalışmaları

| **Proses tipi** | **Atıksu Özellikleri** | **Organik yükleme** | **Hidrolik bekletme süresi (saat)** | **Giderim/ Giderim verimi (%)** | **Kaynak** |
|---|---|---|---|---|---|
| Hibrit anaerobik reaktör sistemi | Sentetik atıksu | 0.82–6.11kg KOİ/$m^3$.gün | 40.8 – 98.4 | KOİ: % 90–97 | Strydom, 1995 |
| Yukarı akışlı havasız çamur yatağı | KOİ: 1440 mg/L | 2.4–13.5 kg KOİ/$m^3$.gün | 3<br>12 | KOİ: % 95.6–96,3<br>KOİ: % 92–90 | Ramasamy ve diğ., 2004 |
| Yukarı akışlı çamur yatağı | KOİ: 12 - 60 g/L | 7.3 g KOİ/$m^3$.gün | 720 – 960 | KOİ: %81 | Demirel ve diğ., 2005 |
| Yukarı akışlı çamur yatağı | pH: 2,9 – 4,8<br>KOİ= 10000–12000 mg/L<br>BOİ= 7000 – 9000 mg/L<br>Yağ ve Gres= 868 mg/L<br>Bulanıklık: 757 NTU<br>Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM): 944 mg/L | 4 kg KOİ/$m^3$.gün | 20 | KOİ: %90<br>Bulanıklık: %75<br>Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM): %90 | Cammarota ve diğ., 2001 |
| Ters akışlı akışkan yatak | Sentetik Atıksu | 10–12 kg KOİ/$m^3$.gün | 72 – 1440 | KOİ: %90 | Arnaiz ve diğ., 2003 |
| Membran biyoreaktör | KOİ: 591–7450 mg/L<br>BOİ: 234–2256 mg/L<br>$NH_4$-N: 0.2–9.0 mg/L<br>$PO_4$-P: 05–55.0 mg/L | - | 120 – 124 | BOİ: %95–96,5<br>KOİ: %96–99<br>$PO_4$-P: 0.5 -2.6 mg/L | Nakhla ve diğ., 2005 |

Biyolojik arıtma sonrası ileri arıtma proseslerin uygulandığı süt endüstrisi ile ilgili çalışmalar aşağıda verilmiştir:

Yetilmezsoy ve Sakar (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, havasız yukarı akışlı çamur yataklı reaktörde arıtılan süt endüstrisi atıksuyunun Fenton prosesi ile ileri arıtılabilirliği araştırılmıştır. KOİ değeri 12100±910 mg/L olan atıksu ile doldurulan

15.7 L kapasiteli reaktör 72 gün boyunca işletilmiştir. Hidrolik bekletme süresi, 15.7, 12 ve 8 gün olarak seçilmiştir. 72 gün sonunda KOİ değeri 1750±200 mg/L'ye düşmüştür. Biyolojik olarak arıtılmış atıksuya Fenton prosesi uygulanmıştır. Fenton prosesinde önemli faktörler olan atıksuyun pH değeri ile $H_2O_2$ ve $Fe^{+2}$ konsantrasyonunun etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Sonuç olarak Fenton prosesi sonrasında KOİ %95 ve renk %96 oranında giderilebilmiştir. Süt endüstrisi atıksularının arıtımında biyolojik arıtmanın tek başına yeterli olmadığına ve kanala deşarj standartlarına Fenton gibi ileri arıtma prosesleriyle ulaşılabilineceğine dikkat çekilmiştir.

Banu ve diğ. (2008) 5000 mg/L KOİ değerine sahip süt endüstri atıksuyunun havasız çamur yataklı reaktörde arıtımı üzerine çalışmışlardır. 5.9 L kapasiteli reaktörde, organik yükleme hızı 8–20 kgKOİ/$m^3$gün arasında seçilmiş ve 110 gün boyunca işletilmiştir. 19.2 kgKOİ/$m^3$gün organik yükleme hızında %84 KOİ giderimi sağlanmış ve bu şartlarda elde edilen arıtılmış atıksu $TiO_2$ ile fotokatalitik arıtmaya tabi tutulmuştur. Fotokatalitik oksidasyon sonrasında %64 KOİ giderimi saptanmış, ikili arıtma sonrasında toplam KOİ giderimi verimi ise %95'e ulaşmıştır.

Yasar ve dig. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise havasız çamur yataklı reaktörde süt, tekstil, şeker ve un endüstrisi atıksularının birilikte arıtılması sonrasında elde olan atıksuyun ozonlama prosesi ile ileri arıtımı araştırılmıştır. Anerobik arıtma sonrasında atıksuyun KOİ değeri 515 mg/L'den 108 mg/L'ye düşmüştür. Anaerobik arıtılmış atıksu ozonlama işlemine tabi tutulmuş ve farklı deney şartlarında (pH:7–11, sıcaklık: 25–60ºC, ozon dozu:50 mg/saat) çalışılmıştır. 25ºC ve pH 8'de yapılan deneylerde yaklaşık %94 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Yapılan literatür araştırmasından da görüldüğü üzere, süt endüstrisi atıksularının ileri arıtımı konusunda sayılı çalışma bulunmaktadır. Membran prosesinin ise ileri arıtım amaçlı olarak süt ve süt ürünleri endüstrisine uygulanabilirliği konusunda bir çalışma olmaması da dikkati çekmektedir.

## 2.4. DENEY TASARIMI

Deney tasarımı özellikle araştırma-geliştirme faaliyetlerinde kullanılan bir kalite tekniğidir. Genelde, öngörülen kalitede ürün üretmeye yönelik çalışmalarda ve optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılmaktadır. Bu yöntem matematikçi ve istatistikçiler tarafından deneylerin sayısını azaltmak ve deneylere etki eden faktörlerin tek başlarına ve diğer faktörlerle beraber deney sonuçlarını nasıl etkilediklerini ortaya koymak amacıyla geliştirilmiştir. Deney tasarımı, bağımlı faktördeki degişikliğin nedeni olarak ele alınan bagımsız faktörün etkilerinin ölçülmesi işlemini yürütmek için kullanılmaktadır. Deney tasarımı teknikleri, yeni bir proses geliştirmede ve performans arttırma amacıyla mevcut prosesi düzeltme çalışmalarında önemli bir rol oynamaktadır. Deney tasarımının amaçları kısaca aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Savaşkan, 2003, Şanyılmaz, 2006);

- Sonuç üzerinde en etkin girdi faktörlerini belirlemek
- Performans karakteristiğini hedef değere en yakın sonuca ulaştıracak girdi faktörlerinin seviyelerini belirlemek
- Kontrol edilemeyen girdi faktörlerinin çıktı üzerindeki etkisinin en az olacagı kontrol edilebilen girdi faktörleri kombinasyonunu oluşturmak (Şanyılmaz , 2006)

Deney sonuçlarının kalitesi ve içeriği büyük ölçüde deneylerin planlaması aşamasında belirlenir. Planlama aşamasındaki eksiklikler ve hatalar kesinlikle deneyler sonrasında sonuçların değerlendirilmesi sırasında giderilemezler. Deney tasarımı aşaması dolayısı ile deney sonuçlarının yorumlanması sırasında kullanılacak değerlendirme ve inceleme stratejilerinin de belirlenmesini kapsar ve matematiksel istatistiksel prensiplere dayanır (Şavaşkan, 2003).

Deney tasarımında, süreci etkileyen her türlü etken “faktör” olarak adlandırılır. Faktörlerin çeşitli kategorileri, dereceleri ve yoğunlukları ise “seviye“ olarak adlandırılır. Bir deney tasarımı sırasında birden fazla faktör ve seviye grupları bulunabilir (Şanyılmaz , 2006).

### 2.4.1. Deney Tasarımının Uygulama Aşamaları

Deney tasarımı uygulamaları yedi adımdan oluşmakta olup bu adımlar aşağıda açıklanmıştır.

*Problemin Belirlenmesi:* Problemin tanımlanması kolay bir nokta gibi görünse de tasarımın en önemli adımlarından birisidir. Yapılacak her işte olduğu gibi, deney tasarımından da en iyi sonucu alabilmek için yapılacak deneylere konu olan sorunun tam olarak bilinmesi şarttır. İlk bakışta konu ile ilgili bir çok problem olabilir ancak bunların içinden temel sorunu bulmak gerekir. Deneyin amacı ile ilgili tüm fikirler problemin belirlenmesi aşamasında ortaya konulmalıdır. Konu ile ilgili birimlerden (üretim planlama, pazarlama, kalite güvence) gerekli verilerin toplanması gerekir.

*Faktör ve Seviyelerinin Belirlenmesi:* Deney tasarımcısı, problemi belirledikten sonra ilk olarak oluşturacağı tasarımın sonucunu belirleyen süreci etkileyen faktörleri ve bu faktörlerin seviyelerini (derece) belirlemelidir. Tasarımcı belirlediği faktörleri ve bu faktörlerin seviyelerini tespit ederken daha önce bu konuda yapılan çalışmalar ile bu konudaki kendi bilgisini göz önünde tutmalıdır. Seviyeler sonuç üzerindeki etkisine göre ve uygun aralıklarla seçilmelidir.

*Cevap Değişkenin Seçimi:* Cevap (bağımlı) değişkeninin seçimi sırasında deney tasarımcısı cevap değişkeni olarak seçtigi değişkeni, deneyin amacı hakkında kesin bilgiler verdigine emin olması gerekir. Cevap değişkenin nasıl ölçüleceği ve bu ölçümlerin kesinlik derecelerinin güvenilirliği konusunda dikkatli olunmalıdır. Cevap degişkeni olarak genellikle ölçülen karakteristiğin ortalaması veya standart sapması seçilir.

*Deney Tasarımının Seçimi:* İlk üç aşamayı dogru olarak yapan deney tasarımcısı ihtiyaç duyduğu bilginin çeşidine ve uygulamayı yapacağı koşullara göre deney tasarımı tekniğini seçer. Bu aşamada ilk olarak dikkat edilecek konu örnek büyüklüğü, deneylerin yapılış sırası ve tekrarlama sayısına bağlı olarak deneylerin maliyetini de hesaba katmaktır.

*Deneylerin Yapılması:* Asıl verilerin toplanacağı aşamadır. Rassallık, tekrarlama ve bloklama gibi deney tasarımı ilkelerine dikkat edilmelidir. Bu aşamada yapılacak deney hataları deney geçerliliğinin bozulmasına sebep olur.

*Verilerin Analizi:* Yapılan deneylerden elde edilen veriler çeşitli istatistiksel metotlarla bu aşamada analiz edilir. En çok kullanılan analiz yöntemleri grafiksel yöntem ve varyans analizi yöntemleridir.

*Sonuç:* Yapılan veri analizinden çıkan sonuçlar bu aşamada degerlendirilir. Bulunan istatistiksel sonuçlar fiziksel olarak da yorumlanabilir olmalıdır. Sonuçların güvenirliliği için bulunan sonuçlarla bir deneme testi yapılmalıdır. Bütün bu aşamalardan sonra tasarlanan deneyin sonuçları proses veya sistem hakkında bize önemli bilgiler sunar (Şanyılmaz, 2006).

### 2.4.2. Deney Tasarımı Yöntemleri

Mühendis olarak karşımıza çıkan ürün ve proses geliştirme problemlerini iki çeşitte görebiliriz:

- Bilinen ve kontrol edilebilen faktörleri değerlendirerek ürün/proses performansını artırmak ve optimum değere getirmek veya
- Daha düşük maliyetli çözümlerle (tasarım, malzeme) aynı performans seviyesini tutturmak.

Bunu gerçekleştirmek için de gerekli şartlar (genelde tahmini olarak) belirlenir, bu şartlar altında deneyler yapılır ve ürünün performansı izlenerek gerekli seçim bu şartların kabul veya reddi seklinde yapılır. Verilen kararın kalitesini yükseltmek için ise uygun deney stratejilerini uygulamanın faydalı olduğu şimdiye kadar yapılan birçok çalışmada gözükmektedir. Ancak bu yöntemler de ilk kullanılmaya başladıkları geçen yüzyılın basından beri geliştirilmişlerdir ve farklı yaklaşımlar şekillenmişlerdir. Bu farklı yaklaşımlar içerisinde öncelikle klasik ve modern yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

*Bir kerede bir faktör*: Klasik deney tasarımı yaklaşımlarına bakarsak en kolay ve sık uygulanılan yöntem her bir deneyde tek bir faktörün bulundugu seviyeyi değiştirerek ürün veya proses performansındaki degişimi gözlemektir. Elimizdeki faktörlerin sayısı arttığında, uygulanabilecek farklı klasik tasarımlar da karşımıza çıkmaya baslar. Mesela dört faktörün söz konusu olduğu bir deneyde her seferinde bir faktörü en alt ve en üst seviyelerini almak kaydıyla degiştirir.

*Tam faktöriyel ve kısmı faktöriyel deney tasarımları*: Faktörlerin etkilerinin değerlendirilmesi ve yorumlanması açısında en 'optimal' gözüken deney tasarım metodu Tam Faktöriyel Deney Tasarımlarıdır, çünkü faktörlerin farklı seviyelerinin mümkün olan tüm kombinasyonları değerlendirilmektedir. Bu tür tasarımlarda her faktörün her seviyesinden eşit sayıda deney sonucu alınır ve bunlar birbirleri ile karşılaştırılır. Sadece çok az sayıda faktör söz konusu olduğunda kullanılabilir çünkü gerekli deney sayısı faktörlerin ve seviyelerinin sayısı ile hızlı bir artış gösterir. Faktörlerin sadece en alt ve en üst seviyelerinin alındığı Tam Faktöriyel bir tasarımda gerekli test sayısı $2^f$ kadardır; burada f değeri faktör sayısını gösterir, 2 değeri ise her faktörün iki seviyeli olduğunu, yani bir düşük, bir de yüksek seviyesinin olduğunu belirtir.

Faktör sayısının artması ile deney sayısının nasıl hızla arttığını görmek için sadece en alt ve en üst seviyelerin incelendiği (2 seviyeli) toplam 7 faktörün olduğu bir deney sisteminde Tam Faktöriyel bir tasarım yaptığımızda 7*2 = 128 deney karsımıza çıktığını tespit edebiliriz. Ancak bu kadar deneyin yapılması ve incelenmesi verimli olmayacaktır.

Bunun yerine sergilenebilecek farklı bir yaklaşım Kısmi Faktöriyel Deney Tasarımıdır. Kısmi Faktöriyel Deney Tasarımında mümkün olan kombinasyonların sadece bilinçli şekilde seçilmiş olan belli bir kısmı denenir ve değerlendirilir. Bu sayede deneylerin yapılmasında insan gücü başta olmak üzere tüm kaynaklardan, zamandan ve paradan tasarruf edilmiş olur. Bu tasarım yönteminde ortogonal dizinler kullanılmaktadır. Her bir deneyde birden fazla sayıda faktörün seviyesi değiştirilerek az sayıda deney ile bütün faktörlerin seviyelerinin denenmesi sağlanmaktadır. Kısmi faktöriyel deney tasarımında deney sayılarının azaltılması için faktör seviyeleri mümkün olduğunca

“yüksek değer” ve “düşük değer” olarak 2 seviyeli seçilmektedir. Böylece, deneylerin bütün kombinasyonlarının yapılması yerine sadece sonucu etkileyeceği düşünülen faktör ve seviyelerinin performans karakteristiği üzerindeki etkisi araştırılabilmektedir (Şavaşkan, 2003).

Modern deney tasarımının çeşitli uygulama yöntemleri vardır. Ancak bunların içinden özellikle 1990’lardan sonra en çok dikkat çekeni Taguchi yöntemi olarak bilinen Dr. Genichi Taguchi’nin geliştirdiği yöntemdir.

### 2.4.3. Taguchi Deney Tasarımı

Taguchi yöntemi, tam faktöriyel deneylerin az sayıda ve yüksek derecede kısmi faktöriyel seçim ile oluşturulmasına imkân sağlamaktadır. Bu yöntem ile gerçekleştirilen deneysel tasarımda, deneysel hatalar azaltılabilmekte ve laboratuar deneylerinin yeniden gerçekleştirilebilirlikleri ve etkinlikleri arttırılabilmektedir. Farklı durumların bir arada, esnek ve birbirine uygun olarak tasarlanmasını sağlayan bu yöntemde, parametrelerin sonuç üzerine etkileri, birbirinden bağımsız olarak belirlenebilmektedir. Bu yöntemde, 4 farklı aşamadan oluşan bir deneysel tasarım yapısı uygulanmaktadır. Bunlar:

1) Planlama
2) Yürütme
3) Analiz
4) Doğrulama aşamalarıdır

Taguchi tasarımında, belli bir seviye aralığı değerlerinde tanımlanan bağımsız değişkenler için seçili bir sistemde tasarım çalışması gerçekleştirilir. Ortalama proses performansı parametrelerini göz önüne alan geleneksel tasarımın yanı sıra Taguchi tasarımında, değişkenlerin uygun tasarımı yapılarak, değişkenlerin ve değişken seviyeleri değişimlerinin prosesin tanımlanan özellikleri üzerine olan etkileri belirlenir ve proses performansının bu değişimlerden etkilenmemesi sağlanır. Aynı zamanda bu yaklaşımla, her bir değişkenin belirlenmiş etkisinden hareketle, değişkenler ve işletme şartları arasındaki ilişkinin tanımlanması suretiyle optimum seviyede proses performansı sunan şartlar tespit edilebilir (Aydıner, 2006).

Taguchi, uzun yıllar yaptığı çalışmalar sonucunda çok az deneme ile çok iyi neticeler alınabilmesi için ortogonal dizinleri geliştirmiştir. Ortogonal dizinler, yapılacak deney tasarımı çalışmalarında her bir deneyde faktör seviyelerini teker teker değiştirmek yerine bu seviyeleri eş zamanlı olarak değiştirmeyi önermektedir. Bu sayede bir deneyle birden fazla sayıda faktörün ve seviyesinin etkisi ölçülebilmektedir. Ortogonallik kavramı istatistikte denge anlamında kullanılmaktadır. Ortogonal dizinin sütunlarına atanan faktörlerin her seviyesi eşit sayıda yer almaktadır. Bu durum her ikili faktör grubunun kendi aralarında bir faktöriyel tasarım oluşturmasına ve aralarındaki ilişkinin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Örneğin; 2 seviyeli 7 faktörün performans karakteristiği üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, faktöriyel deney tasarımında $2^7$ (129) tane deney yapılırken Taguchi deney tasarımına göre ortogonal dizinler kullanılarak 8 tane deney yapılması yeterli olmaktadır (Özçelep, 2009).

Ortogonal dizinler $L_A(B)^C$ şeklinde gösterilmektedir. Bu dizinler latin kare tasarımından türetildiği için burada L latin kare tasarımını göstermektedir. A; deneylerin sayısını veya deneyde kullanılan faktörlerin kombinasyonlarını, B; her kolondaki seviye sayısını, C; faktör sayısını yani ortogonal dizindeki kolon sayısını ifade etmektedir. En az 2 seviyeden en çok 5 seviyeye kadar değişen seviyelerde ortogonal dizinler vardır. Genellikle 2 veya 3 seviyeli ortogonal dizinler kullanılmaktadır. Bununla birlikte bazen 2 ve 3 seviyeyinin bir arada kullanıldığı karışık seviyeli tasarımlar da bulunmaktadır. $L_4(2^3)$, $L_8(2^7)$, $L_{12}(2^{11})$ ve $L_{16}(2^{15})$ en çok kullanılan 2 seviyeli ortogonal dizinlerdir. $L_9(3^4)$, $L_{18}(2^1x3^7)$ ve $L_{27}(3^{13})$ ise en çok kullanılan 3 seviyeli ortogonal dizinlerdir. 4 seviyeli ortoganol dizinlerden ise $L_{16}(4^4)$ ve $L_{16}(4^5)$ sık kullanılmaktadır.

Aşağıda, Tablo 2.14 ve Tablo 2.15'de 3 seviyeli $L_9$ ve 4 seviyeli $L_{16}$ ortogonal dizinleri gösterilmektedir (Ross, 1996).

Tablo 2.14: $L_9$ ortogonal dizini

| | **Kolon numarası** | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Deney numarası** | **1** | **2** | **3** | **4** |
| **1** | 1 | 1 | 1 | 1 |
| **2** | 1 | 2 | 2 | 2 |
| **3** | 1 | 3 | 3 | 3 |
| **4** | 2 | 1 | 2 | 3 |
| **5** | 2 | 2 | 3 | 1 |
| **6** | 2 | 3 | 1 | 2 |
| **7** | 3 | 1 | 3 | 2 |
| **8** | 3 | 2 | 1 | 3 |
| **9** | 3 | 3 | 2 | 1 |

Tablo 2.15: $L_{16}$ ortogonal dizini

| | **Kolon numarası** | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Deney numarası** | **1** | **2** | **3** | **4** |
| **1** | 1 | 1 | 1 | 1 |
| **2** | 1 | 2 | 2 | 2 |
| **3** | 1 | 3 | 3 | 3 |
| **4** | 1 | 4 | 4 | 4 |
| **5** | 2 | 1 | 2 | 3 |
| **6** | 2 | 2 | 1 | 4 |
| **7** | 2 | 3 | 4 | 1 |
| **8** | 2 | 4 | 3 | 2 |
| **9** | 3 | 1 | 3 | 4 |
| **10** | 3 | 2 | 4 | 3 |
| **11** | 3 | 3 | 1 | 2 |
| **12** | 3 | 4 | 2 | 1 |
| **13** | 4 | 1 | 4 | 2 |
| **14** | 4 | 2 | 3 | 1 |
| **15** | 4 | 3 | 2 | 4 |
| **16** | 4 | 4 | 1 | 3 |

Taguchi yöntemini bir ürün veya süreçte başarılı bir sekilde uygulayabilmek için sistematik bir yaklaşım izlemek, hem deneysel tasarımının anlaşılabilirligi, hem de en doğru sonuçların daha kolay bir şekilde alınabilmesi için gereklidir.

Taguchi deneysel tasarım yönteminin uygulama adımları aşağıda sırayla verilmektedir (Şanyılmaz, 2006):

- Problemin belirlenmesi
- Performans karakteristiginin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi
- Performans karakteristigini etkileyen faktörlerin ve seviyelerinin belirlenmesi
- Faktörlerin kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörler olarak ayrılması
- Etkilesimlerin belirlenmesi
- Uygun ortogonal dizinin seçilmesi ve faktörlerin bu dizinlere atanması
- Performans istatistiklerinin belirlenmesi
- Deneylerin yapılması ve sonuçların kaydedilmesi
- Verilerin analizi
- Doğrulama deneyinin yapılması

Taguchi Deney Tasarım yönteminde elde edilen deney sonuçları sinyal/gürültü oranına (S/N) çevrilerek değerlendirilmektedir. Sinyal/gürültü oranı değeri, küçük değer iyi, büyük değer iyi, nominal değer iyi gibi kalite değerinin hedeflendiği değere göre değişik formüllerle hesaplanır ve analiz edilir (Savaşkan, 2003). “Düşük değer iyi” yaklaşımı, ulaşılmak istenen hedefin çıktı değerinin sıfıra mümkün olduğunca yakın olduğu durumlarda kullanılır. Amacın ulaşılması istenen hedefin çıktı değerini maksimize etmek olduğu durumlarda ise “büyük değer iyi” yaklaşımı kullanılır. Bazı durumlarda amaç, performans kriterini yani hedeflenen çıktı değerini düşürmek ya da yükseltmek dışında belirli bir değere mümkün olmak da yaklaştırmak da olabilir. Bu durumda S/N oranının hesaplanmasında “nominal değer iyi” yaklaşımı kullanılır. Sinyal değeri sistemin verdiği ve ölçülmek istenen gerçek değeri, gürültü faktörü ise ölçülen değer içerisindeki istenmeyen faktörlerin payını temsil eder. Birimi desibeldir (dB).

ANOVA (analysis of variance-varyans analizi), ANOVA, yani varyans analizi, deneysel bilgilerin analizinde ve gerekli kararların verilebilmesinde kullanılan istatistiksel bir

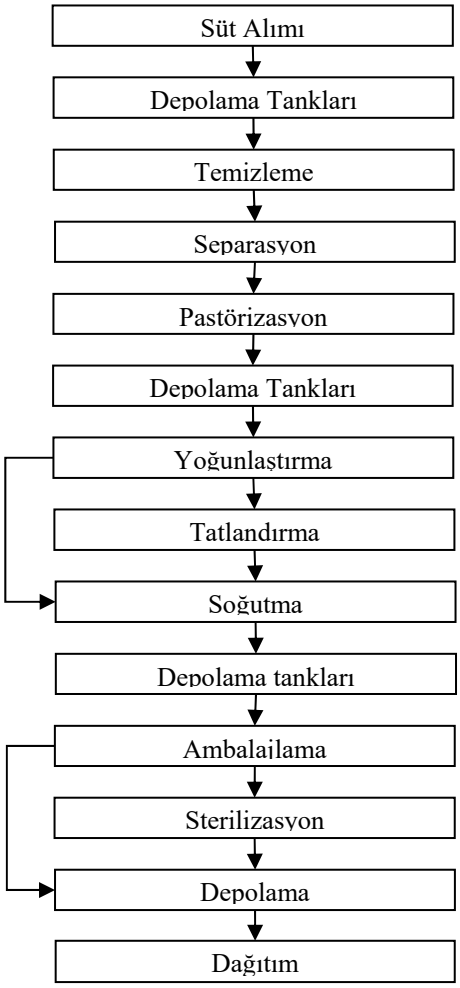
yöntemdir. Temeli oldukça basit bir yöntemdir ve sadece bir grup değerin ortalama performansa kıyasla oluşturduğu farkı (değişkenliği) incelemek olarak tanımlanabilir. ANOVA ile elde edilen sonuçların istatistiksel olarak güvenilirliği test edilir.

# 3. MALZEME VE YÖNTEM

## 3.1. SÜT ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN KARAKTERİZASYONU

Deneylerde kullanılan atıksu, sütün günlük pastörize süte, uzun ömürlü süte, yoğurda,ayrana, peynire ve tereyağına dönüştürüldüğü Bursa Karacabey'de bulunan bir süt işleme fabrikasından alınmıştır. Fabrika günde ortalama 1200 ton süt işleme kapasitesine sahiptir. Fabrikada geniş bir alana kurulmuş olan toplama-soğutma merkezleri ile 25 bin süt üreticisinden yılın 365 günü, günde ortalama 1000 ton süt toplanmaktadır. Fabrikada hammaddenin getirilişinden itibaren ürüne kadar olan üretim adımları Şekil 3.1'de verilmiştir. Fabrikanın üretim prosesinden kaynaklanan atıksular, fiziksel ön arıtma, iki kademeli biyolojik arıtma (anaerobik+aerobik), çamur yoğunlaştırma ve çamur susuzlaştırma proseslerinden oluşan 3500 $m^3$/gün kapasiteli tesis ile arıtılmaktadır. Fabrika, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 5.3'de Gıda Sanayi (süt ve süt ürünleri) için belirtilen deşarj limitlerini sağlamakta ve atıksularını alıcı ortama deşarj etmektedir.

Atıksu numunesi fabrikanın biyolojik arıtma tesisi çıkışından alınmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında atıksu $+4^0$C'de buzdolabında saklanmıştır. Çalışmada kullanılan deşarj atıksuyuna ait karakterizasyon Tablo 3.1' de verilmiştir.




Şekil 3.1: Atıksu temin edilen fabrikaya ait üretim prosesi

Tablo 3.1: Süt ve süt ürünleri endüstrisi deşarj atıksuyunun karakterizasyonu

| **Parametre** | **Değer** |
|---|---|
| pH | 8.4 |
| Toplam Sertlik (mg $CaCO_3$/L) | 220 |
| Klorür (mg/L) | 650 |
| Sülfat (mg/L) | 363 |
| İletkenlik (mS/cm) | 5.55 |
| KOİ (mg/L) | 120 |
| $SAK_{254}$ ($m^{-1}$) | 65.5 |
| $RES_{436}$ ($m^{-1}$)<br>$RES_{525}$ ($m^{-1}$)<br>$RES_{620}$ ($m^{-1}$) | 18.1<br>12.3<br>9.1 |
| $NH_3$-N (mg/L) | 42 |
| Toplam Koliform | 7 EMS/100 mL |

## 3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN MEMBRANLARIN ÖZELLİKLERİ

Çalışmada plaka tipi (flat sheet) 4 farklı ticari nanofiltrasyon membranı kullanılmıştır. Kullanılan nanofiltrasyon membranlarının isimleri Desal 5DL (GE-Osmonics), FM NP010 (Microdyn-Nadir GmbH), NF 90 (Dow-FilmTech) ve NF 270 (Dow-FilmTech) olup, membranlara ait teknik özellikler Tablo 3.2–3.5'de verilmektedir.

Tablo 3.2: FM NP010 nanofiltrasyon membranın teknik özellikleri

| **Membran malzemesi** | Hidrofilik polietersülfon |
|---|---|
| **Saf su akısı*** | > 200 L/m$^2$h |
| **MWCO** | 1000 Da |
| **pH aralığı** | 0–14 |
| **Maks. sıcaklık** | 95$^0$C |
| **Maks. işletme basıncı** | 40 bar |
| **Giderme verimi (%)**<br>NaCl (% 0,5)<br>$Na_2SO_4$ (% 0,5)<br>Laktoz (% 4) | <br>5–15<br>25–55<br>25–45 |

* Test şartları: 40 bar, 20 $^0$C, karıştırıcılı hücre (700 rpm)

Tablo 3.3: Desal 5DL nanofiltrasyon membranının teknik özellikleri

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

* Test şartları: 6 bar, 40 $^0$

Tablo 3.4: NF 90 nanofiltrasyon membranının teknik özellikleri

| **Membran malzemesi** | İnce Film Kompozit (TFC)<br>Aktif Tabaka: Poliamid<br>Destek tabaka: Polisülfon |
|---|---|
| **Saf su akısı*** | 32 $L/m^2h$ |
| **MWCO** | 100 Da |
| **pH aralığı** | 3–10 |
| **Maks. sıcaklık** | $45^0C$ |
| **Maks. işletme basıncı** | 31 Bar |
| **Giderme verimi (%)**<br>NaCl<br>$MgSO_4$ | <br>85<br>> 97 |

* Test şartları: 5 bar, 25 0C

Tablo 3.5: NF 270 nanofiltrasyon membranının teknik özellikleri

| **Membran malzemesi** | İnce Film Kompozit (TFC)<br>Aktif Tabaka: Yarıaromatik piperazin-poliamid<br>Destek tabaka: Polisülfon |
|---|---|
| **Saf su akısı*** | 120 $L/m^2h$ |
| **MWCO** | 200–300 Da |
| **pH aralığı** | 3–10 |
| **Maks. sıcaklık** | $45^0C$ |
| **Maks. işletme basıncı** | 31 Bar |
| **Giderme verimi (%)**<br>NaCl<br>$MgSO_4$ | <br>40<br>> 97 |

* Test şartları: 6 bar, 40 $^0C$

Çalışmanın 2. aşamasında kullanılan plaka tipi (flat sheet) ticari ters ozmoz (GE-Osmonics) membranına ait teknik özellikler ise Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6: Ters ozmoz membranının teknik özellikleri

| **Membran malzemesi** | İnce Film Kompozit (TFC)<br>Aktif Tabaka: Aromatik poliamid-üre<br>Destek tabaka: Polisülfon |
|---|---|
| **Saf su akısı*** | > 22 $L/m^2h$ |
| **pH aralığı** | 1-11 |
| **Maks. sıcaklık** | $50^0C$ |
| **Maks. işletme basıncı** | 15 Bar |
| **Giderme verimi (%)**<br>NaCl | 98.2 |

* Test şartları: 15 bar, 25 $^0C$

## 3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmektedir:

$HNO_3$ (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)

## 3.4. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR

Çalışmada kullanılan cihazlar ve araçlar aşağıda verilmektedir:

Laboratuvar ölçekli membran sistemi (OSMO)
Gonyimetre (KSV Instruments, CAM 101 Model-Bilgisayar bağlantılı ve temas açısını otomatik belirleyen yazılım destekli)
AFM cihazı (NanoScope IV)
ESEM cihazı (Philips XL series, XL 30ESEM-FEG)
Masaüstü bilgisayar
Terazi (Sartorious GP 3202-OCE, ölçüm sonuçlarını otomatik olarak bilgisayara aktaran Sartoconnect yazılım destekli)
UV/Vis Spektrofotometre (T60 Model PG Instruments)
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (VELP Scientifica)
Vakum pompası
Filtrasyon seti
Etüv
Otoklav
İnkübatör
Pasteur fırını
Termoreaktör (TODAYS Marka CR 25 Model)
Fotometre (MERCK PICCO)
10 mm kalınlığında kuvars küvet
0.45 μm membran ve GF/C filtre
1 mL hacimli mikro şırınga

## 3.5. ANALİTİK YÖNTEMLER

Aşağıda çalışmada kullanılan analitik yöntemler verilmiştir.

### 3.5.1. pH

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

### 3.5.2. İletkenlik

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

### 3.5.3. Toplam Sertlik

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

### 3.5.4. Klorür

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

### 3.5.5. Askıda Katı Madde (AKM)

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

### 3.5.6. Sülfat

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

### 3.5.7. Amonyak Azotu ($NH_3$-N)

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

### 3.5.8. Toplam Koliform

Toplam koliform ölçümü 9221 B (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen çoklu tüp fermantasyon tekniğine göre yapılmıştır. Toplam koliform miktarı, 100 mL'de en muhtemel sayı (EMS) olarak hesaplanmıştır.

### 3.5.9. 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.

### 3.5.10. 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

### 3.5.11. 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 5$m^{-1}$, 620 nm için 3 $m^{-1}$'dir. 436 nm sarı, 525 nm kırmızı ve 620 nm mavi renge karşılık gelmektedir.

Spektral Absorpsiyon değeri $\alpha$ ($\lambda$), aşağıdaki şekilde hesaplanır (EN ISO 7887):

$$\alpha = \frac{A}{d} f \tag{3.2}$$

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:

$$RES = 100x(E_\lambda / d) \tag{3.3}$$

$E_\lambda$ : Ekstinksiyon (belirli dalga boyunda)

d : Su numunesi kalınlığı (cm)

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

### 3.5.12. 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)

### 3.5.13. Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi (ESEM) Ölçümleri

Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopisi 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.

### 3.5.14. Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı ölçümleri, membran yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin belirlenerek yüzeydeki kirlenmenin analizi için yapılmıştır. Ölçümler, KSV CAM 101 Model Gonyimetre cihazı ile "Sessile Drop" metodu ile gerçekleştirilmiştir.

Ölçüm öncesinde membran numunesi saf su ile ıslatılıp kurutulduktan sonra gonyimetre cihazının numune tablasına yerleştirilmiştir. Mikroşırınga ile membran yüzeyi üzerine yaklaşık 2 µL saf su damlatılmıştır. Oluşan görüntü cihazın bağlı bulunduğu kamera ile anında görüntülenmiştir. Su damlası ile membranın yaptığı sağ ve sol açı, cihazda yer alan yazılım desteği ile bilgisayarda otomatik olarak ölçülmüştür. Bu iki açının ortalaması membranın temas açısı olarak kaydedilmiştir.

## 3.6. DENEY DÜZENEĞİ

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 3.1'de membran sisteminin şematik çizimi verilmektedir.

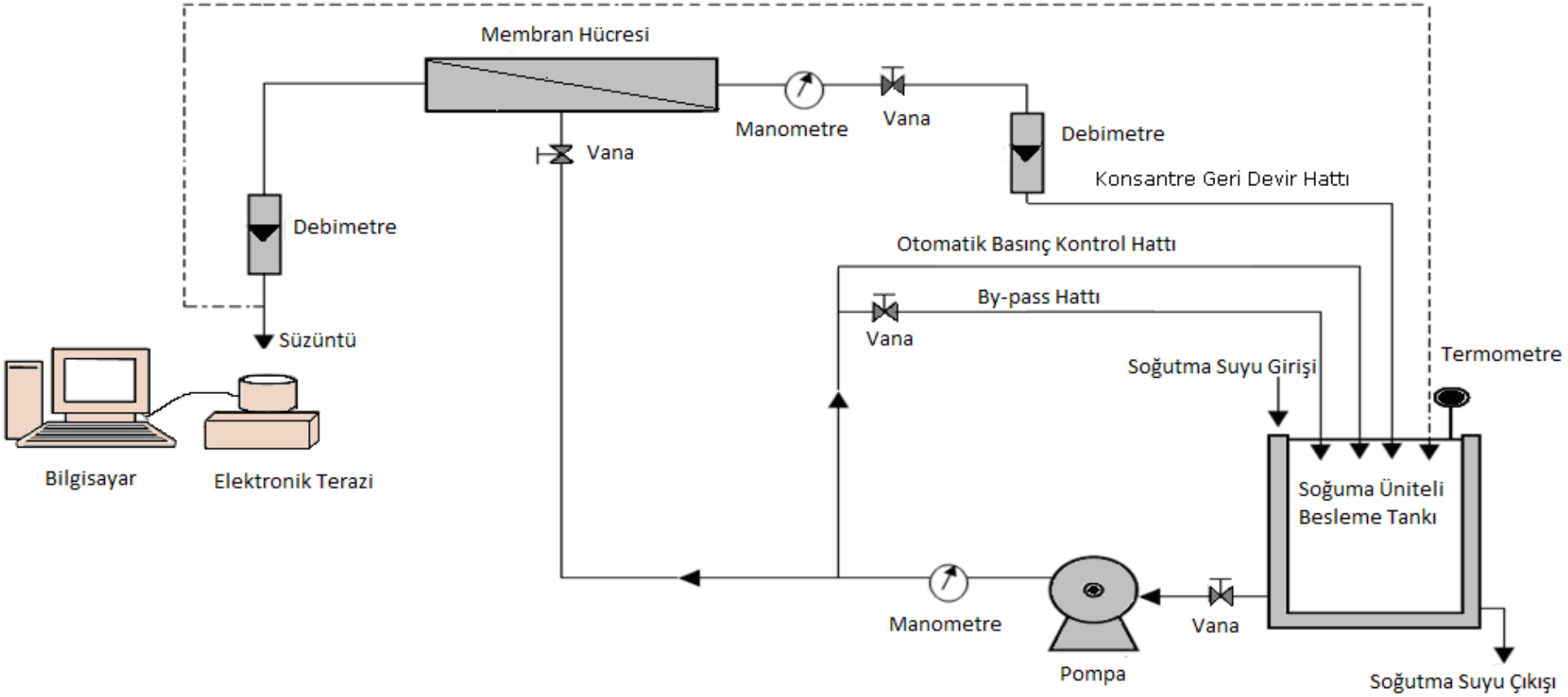
Sistem, yüksek basınç pompası, membran hücresi, membrana girişte ve çıkışta olmak üzere iki adet manometre, süzüntü (permeat) ve konsantre miktarının ölçüldüğü iki adet debimetre, hidroakümülatör, soğutma sistemi ve besleme tankı ünitelerinden meydana

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 10 Litre hacminde ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Besleme tankı soğutma ceketli olup, soğutma suyu olarak musluk suyu kullanılmış ve besleme çözeltisinin sıcaklığının sabit kalması sağlanmıştır. Besleme tankının kapağına monte edilmiş termometre yardımı ile sıcaklık sürekli olarak izlenebilmiştir. 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

## 3.7. ÇALIŞMADA KULLANILAN HESAPLAMALAR

### 3.7.1. Akı, Akı Kayıpları, Giderim Verimi ve Hacim Azalma Faktörü (VRF)'nin Hesaplanması

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:

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

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.

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

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

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

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.

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

### 3.7.2. Taguchi Deneysel Tasarım Yöntemi ile İlgili Hesaplamalar

Deneylerin 1. adımında uygun filtrasyon koşullarının (membran, pH, sıcaklık ve basınç) belirlenmesinde Taguchi deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile elde edilen deney sonuçları S/N oranına çevrilerek değerlendirilmektedir. S/N oranının hesaplanmasında deneyler sonucunda ulaşılması hedeflenen kalite değerinin özelliği önemlidir. Burada; düşük değer iyi (hedef en düşük değere ulaşmaktır), yüksek değer iyi (hedef en yüksek değere ulaşmaktır) ve nominal değer iyi (hedef nominal değere ulaşmaktır) olmak üzere 3 temel kategori söz konusu olup, aşağıda verilmiştir (Ross, 1996, Savaşkan, 2003).

$$\text{S/N (dB)} = -10\log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i^{\,2}\right) \tag{3.12}$$

$$\text{S/N (dB)} = -10\log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{y_i^{\,2}}\right) \tag{3.13}$$

$$\text{S/N (dB)} = -10\log V_e \tag{3.14}$$

n : i sayılı deneye ait tekrar sayısı

$y_i$ : i sayılı deneye ait deney sonucu

$V_e$ : Hata varyansı

Çalışma kapsamında düşük değer iyi ve yüksek değer iyi kategorilerine ait S/N oranları kullanılmıştır. Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde hangi S/N oranı kullanılırsa kullanılsın sonuç olarak en yüksek S/N oranına sahip olan değer en iyi performansı verecektir.

Taguchi deneysel tasarım yönteminde S/N oranlarından belirlenen en iyi faktör-seviye kombinasyonu için performans karakteristiğinin optimum değeri bir eşitlik yardımıyla hesaplanmaktadır (Ross, 1996, Safarzadeh, 2008). Çalışma kapsamında uygun filtrasyon koşullarının belirlenmesinde membran kirlenmesi (toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, temas açısındaki artış) ve kirletici madde giderim verimi (toplam sertlik, klorür, sülfat, iletkenlik, KOİ, $NH_3$-N, $SAK_{254}$) parametrelerinin her biri için performans karakteristiğinin optimum değeri, seçilen (A, B, C, D) 4 faktör göz önüne alınarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir.

$$Y_{opt} = \frac{T}{N} + (\overline{A_i} - \frac{T}{N}) + (\overline{B_j} - \frac{T}{N}) + (\overline{C_r} - \frac{T}{N}) + (\overline{D_s} - \frac{T}{N}) \quad (3.15)$$

$Y_{opt}$ : optimum koşullar altındaki performans istatistiğinin değeri

T : tüm deney sonuçlarının toplamı

N : toplam deney sayısı

$\overline{A_i}$ : A faktörünün (membran tipi) i seviyesindeki deney sonuçlarının ortalaması

$\overline{B_j}$ : B faktörünün (pH) j seviyesindeki deney sonuçlarının ortalaması

$\overline{C_r}$ : C faktörünün (sıcaklık) r seviyesindeki deney sonuçlarının ortalaması

$\overline{D_s}$ : D faktörünün (Basınç) s seviyesindeki deney sonuçlarının ortalaması

i, j, r, s : A, B, C, D faktörleri için belirlenen optimum seviyeler

Performans istatistiğinin değerinin tahmini deneyden elde edilen sonuçların ortalamalarına dayandırılan bir nokta tahminidir. Bu nedenle bu değerin anlamlı olup olmadığını belirlemek için güven aralığı hesaplanmalıdır.

Son aşamada deney, seçilen en iyi şartlar altında tekrarlanır. Bu doğrulama deneyleri sonucunda elde edilen değerler beklenen güven aralığının içinde ise bulunan faktör-seviye kombinasyonu en iyi performans karakteristiği değerini veren kombinasyondur ve deney tasarımı amacına ulaşmıştır. Ancak doğrulama deneyi sonuçları belirlenen güven aralığı değerleri içerisinde değilse o zaman yapılan deney tasarımında bir başarısızlık vardır. Bu durumda proses tekrar incelenir ve hatalar tespit edilmeye çalışılır. Hataların bulunması ile deney tasarımı tekrar başlatılarak en iyi faktör-seviye kombinasyonu bulunmaya çalışılır (Şanyılmaz, 2006).

Güven aralığı, belirlenen güven düzeyinde gerçek ortalamanın arasına düşmesi beklenen maksimum ve minimum değerler aralığıdır. Seçilen hata seviyesindeki güven aralığı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (Şanyılmaz, 2006, Özçelep, 2009).

$$G.A. = \sqrt{F_{\alpha}(1, sd_e) x V_e x \left[\left(\frac{1+c}{N}\right) + \left(\frac{1}{r}\right)\right]} \tag{3.16}$$

G.A. : güven aralığı

F : istenilen güvenilirlik düzeyi için F tablosundan okunan F değeri

α : güvenilirlik düzeyi

$sd_e$ : hatanın serbestlik derecesi

c : tüm faktörlerin serbestlik derecelerinin toplamı

r : doğrulama deneyindeki tekrar sayısı

Tahmin edilen performans karakteristiği değerinin aşağıda verilen eşitlik 3.17'deki aralıkta olması beklenmektedir.

$y_i$-G.A.≤performans istatistiği değeri≤$y_i$+G.A. (3.17)

Eğer deneylerden elde edilen sonuçlar yüzdelik değerler (%) şeklinde ise eşitlik (3.15) ve (3.16) hesaplanmadan önce aşağıdaki eşitlik yardımıyla yüzdelik değerlerin omega dönüşümü yapılır. Daha sonra ilgilenilen değerler aynı eşitlik yardımıyla ters dönüşüm yapılarak belirlenir (Yildiz, 2008, Yeşilyurt, 2004, Demirer, 2008). Omega dönüşümü aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\Omega(\mathrm{dB}) = -10\mathrm{Log}\left(\frac{1}{\mathrm{P}} - 1\right) \tag{3.18}$$

$\Omega(\mathrm{dB})$ : yüzdelik değerin omega dönüşümü ile bulunan desibel değeri

P : deney sonucunun yüzdelik değeri

### 3.7.3. ANOVA (Analysis Of Variance-Varyans Analizi) İle İlgili Hesaplamalar

Taguchi deneysel tasarımı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen deneylere ait sonuçların istatistiksel analizinde ANOVA yöntemi kullanılmıştır. ANOVA, yani varyans analizi, bir grup değişkenin ortalama performansa kıyasla oluşturduğu farkı (değişkenliği) incelemek olarak tanımlanmaktadır. Toplam değişkenliği bileşenlerine ayıran matematiksel bir tekniktir ve kareler toplamı, serbestlik derecesi, varyans, F oranı, %P gibi değerlerin hesaplanmasıyla gerçekleştirilir (Özçelep, 2009). Hesaplamalara ilişkin kullanılan eşitlikler örnek olarak A faktörü için aşağıda verilmektedir. Diğer faktörler ve hata için de hesaplamalar aynı şekilde yapılmıştır.

Membran kirlenmesi ve kirletici madde giderim verimi parametrelerinin her biri için ayrı ayrı olmak üzere ilk olarak her bir faktöre ait kareler toplamı (SS- sum of squares) belirlenmiştir. Aşağıda A faktörüne ait kareler toplamının hesaplanmasına ilişkin eşitlik verilmiştir.

$$\mathrm{SS_A} = \left(\sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{k_A}} \frac{\mathrm{A_i}^2}{\mathrm{n_{A_i}}}\right) - \frac{\mathrm{T}^2}{\mathrm{N}} \tag{3.19}$$

$\mathrm{SS_A}$ : A faktörünün kareler toplamı

$\mathrm{k_A}$ : A faktörünün seviye sayısı

$\mathrm{A_i}$ : A faktörünün i seviyesindeki deney sonuçlarının toplamı

$\mathrm{n_{Ai}}$ : A faktörünün i seviyesindeki deney sayısı

Faktörlere ait kareler toplamı hesaplandıktan sonra toplam kareler toplamı hesaplanmıştır.

$$SS_T = \sum_{i=1}^{N} {y_i}^2 - \frac{T^2}{N} \tag{3.20}$$

$SS_T$ : toplam kareler toplamı

Hataya ait kareler toplamı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$SS_e = SS_T - (SS_A + SS_B + .....) \tag{3.21}$$

$SS_e$ : hatanın kareler toplamı

Serbestlik derecesi (sd) bir sonuca varabilmek için yapılması gereken bağımsız karşılaştırmaların sayısı olarak tanımlanmaktadır. Herhangi bir faktörün serbestlik derecesi, faktörün deneysel tasarımdaki toplam seviye sayısının 1 eksiğine eşittir. Toplam serbestlik derecesi ise deneysel tasarımdaki toplam deney sayısının 1 eksiğidir.

Her bir faktör için membran kirlenmesi ve kirletici madde giderim verimi parametrelerinin her biri için ayrı ayrı hesaplanan kareler toplamı kullanılarak ortalama kareler toplamı (MSS-mean of sum of squares) hesaplanmıştır. Aşağıda A faktörüne ait ortalama kareler toplamının hesaplanmasına ilişkin eşitlik verilmiştir.

$$\mathrm{MSS_A} = \frac{\mathrm{SS_A}}{\mathrm{sd_A}} \tag{3.22}$$

$MSS_A$ : A faktörünün ortalama kareler toplamı

$sd_A$ : A faktörünün serbestlik derecesi

Ortalama kareler toplamı hesaplandıktan sonra F değeri hesaplanmıştır. A faktörüne ait F değerinin hesaplanmasına ilişkin eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\mathrm{F_A} = \frac{\mathrm{MSS_A}}{\mathrm{MSS_e}} \tag{3.23}$$

$F_A$ : A faktörünün F oranı

$MSS_e$ : hatanın ortalama kareler toplamı

Herhangi bir faktör için hesaplanan F değeri, o faktörün parametreler (membran kirlenmesi ve kirletici madde giderim verimi) üzerindeki etkisinin önemli ya da önemsiz olduğunun belirlenmesinde kullanılır. Bu duruma karar verebilmek için hesaplanan F değeri, istatistiksel tablolardan belirli bir güven düzeyi için faktörün ve hatanın serbestlik derecesi göz önüne alınarak belirlenen $F_{kritik}$ değeri ile karşılaştırılır. Aşağıda Tablo 3.7'de %95 güvenilirlik seviyesi için F tablosu verilmektedir (Ross, 1996). Hesaplanan F değeri $F_{kritik}$ değerinden büyük ise faktörün parametre üzerindeki etkisinin önemli olduğuna, küçük ise önemsiz olduğuna karar verilir.

F değerleri belirlendikten sonra faktörlerin parametreler üzerindeki rölatif etki değerlerinin (%p) belirlenmesi için öncelikle faktörlere ait saf toplam (PS-pure sum) değerleri hesaplanmıştır. Aşağıda A faktörüne ait saf toplamın hesaplanmasına ilişkin eşitlik verilmiştir.

$$PS_A = SS_A - (MSS_e x sd_A) \tag{3.24}$$

$PS_A$ : A faktörünün saf toplamı

Hesaplanan saf toplam değerleri kullanılarak her faktör için rölatif etki değeri (%p) belirlenmiştir. Aşağıda A faktörüne ait rölatif etki değerinin hesaplanmasına ilişkin eşitlik verilmiştir.

$$p_A(\%) = \frac{PS_A}{SS_T} \tag{3.25}$$

Tablo 3.7: %95 güvenirlilik seviyesi için F tablosu (α=0.05)

| $F_{0,05;V1;V2}$ %95 Güvenilirlik Seviyesi (α =0,05) | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Pay İçin Serbestlik Derecesi ($V_1$) | | | | | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Payda İçin Serbestlik Derecesi ($V_2$) | 1 | 161 | 200 | 216 | 225 | 230 | 234 | 237 | 239 | 241 | 242 |
| | 2 | 18,50 | 19,00 | 19,20 | 19,30 | 19,30 | 19,40 | 19,40 | 19,40 | 19,40 | 19,40 |
| | 3 | 10,10 | 9,55 | 9,28 | 9,21 | 9,01 | 8,94 | 8,89 | 8,85 | 8,81 | 8,79 |
| | 4 | 7,71 | 6,94 | 6,59 | 6,39 | 6,26 | 6,16 | 6,09 | 6,04 | 6,00 | 5,96 |
| | 5 | 6,61 | 5,79 | 5,41 | 5,19 | 5,05 | 4,95 | 4,88 | 4,82 | 4,77 | 4,74 |
| | 6 | 5,99 | 5,14 | 4,76 | 4,53 | 4,39 | 4,28 | 4,21 | 4,15 | 4,10 | 4,06 |
| | 7 | 5,59 | 4,74 | 4,35 | 4,12 | 3,97 | 3,87 | 3,79 | 3,73 | 3,68 | 3,64 |
| | 8 | 5,32 | 4,46 | 4,07 | 3,84 | 3,69 | 3,58 | 3,50 | 3,44 | 3,39 | 3,35 |
| | 9 | 5,12 | 4,26 | 3,86 | 3,63 | 3,48 | 3,37 | 3,29 | 3,23 | 3,18 | 3,14 |
| | 10 | 4,96 | 4,10 | 3,71 | 3,48 | 3,33 | 3,22 | 3,14 | 3,07 | 3,02 | 2,98 |
| | 11 | 4,84 | 3,98 | 3,50 | 3,26 | 3,20 | 3,01 | 2,95 | 2,90 | 2,85 | 2,82 |
| | 12 | 4,75 | 3,89 | 3,49 | 3,26 | 3,11 | 3,00 | 2,91 | 2,85 | 2,80 | 2,75 |
| | 13 | 4,67 | 3,81 | 3,41 | 3,18 | 3,03 | 2,92 | 2,83 | 2,77 | 2,71 | 2,67 |
| | 14 | 4,60 | 3,74 | 3,34 | 3,11 | 2,96 | 2,85 | 2,76 | 2,70 | 2,65 | 2,60 |
| | 15 | 4,54 | 3,68 | 3,29 | 3,06 | 2,90 | 2,79 | 2,71 | 2,64 | 2,59 | 2,54 |
| | 20 | 4,35 | 3,49 | 3,10 | 2,87 | 2,71 | 2,60 | 2,51 | 2,45 | 2,39 | 2,35 |
| | 30 | 4,17 | 3,32 | 2,92 | 2,69 | 2,53 | 2,42 | 2,33 | 2,27 | 2,21 | 2,16 |
| | 40 | 4,08 | 3,23 | 2,84 | 2,61 | 2,45 | 2,34 | 2,25 | 2,18 | 2,12 | 2,08 |
| | 50 | 4,03 | 3,18 | 2,79 | 2,56 | 2,40 | 2,29 | 2,20 | 2,13 | 2,07 | 2,03 |
| | 100 | 3,94 | 3,09 | 2,70 | 2,46 | 2,31 | 2,19 | 2,10 | 2,03 | 1,97 | 1,93 |
| | 200 | 3,89 | 3,03 | 2,65 | 2,42 | 2,26 | 2,14 | 2,06 | 1,98 | 1,93 | 1,88 |
| | 500 | 3,86 | 3,01 | 2,62 | 2,39 | 2,23 | 2,12 | 2,03 | 1,96 | 1,90 | 1,85 |
| | 1000 | 3,85 | 3,00 | 2,61 | 2,38 | 2,22 | 2,11 | 2,02 | 1,95 | 1,89 | 1,84 |
| | 0 | 3,84 | 3,00 | 2,60 | 2,37 | 2,21 | 2,10 | 2,01 | 194 | 1,88 | 1,83 |

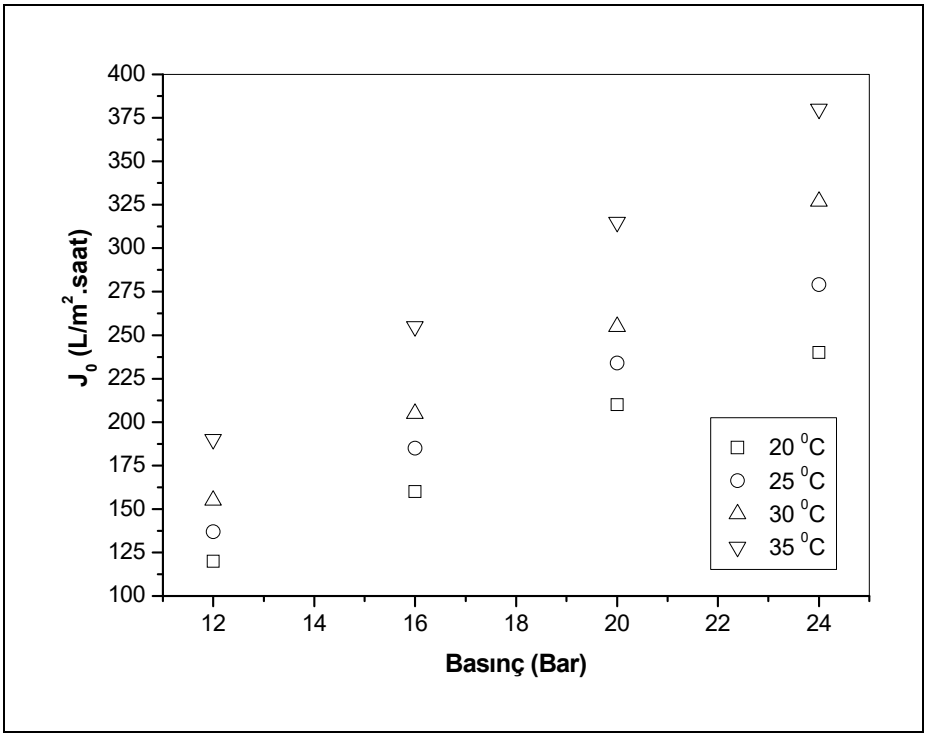
# 4. BULGULAR

## 4.1. NANOFİLTRASYON VE TERS OZMOZ MEMBRANLARININ SAF SU AKILARININ BELİRLENMESİ

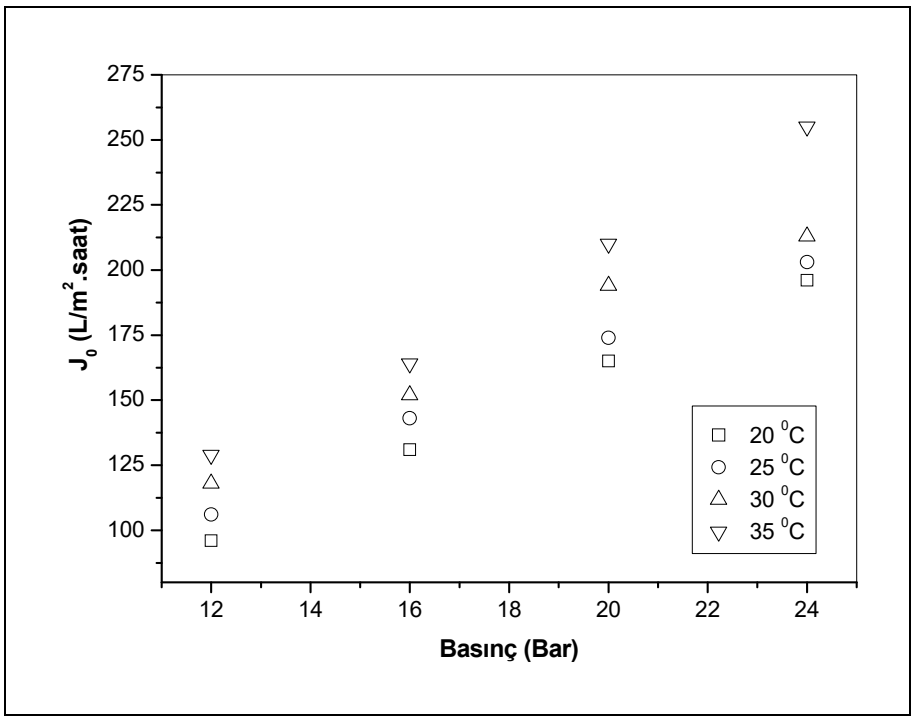
Çalışmanın bu bölümünde deneylerde kullanılan nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranlarının farklı basınç ve sıcaklıklardaki saf su akılarının belirlenmesine yönelik deneyler yapılmıştır. Saf su akı değerleri, atıksu geçirilmesi sonucunda membranlarda meydana gelen akı kayıplarının belirlenmesi için gerekli parametrelerden birisi olarak karşımıza çıkmaktadır.

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 2 saat, ters ozmoz membranı için ise yaklaşık 1.5–2 saat sürmüştür. Bu işlemden sonra membranların farklı basınç ve sıcaklık değerlerinde saf su akıları ($J_0$) belirlenmiştir.

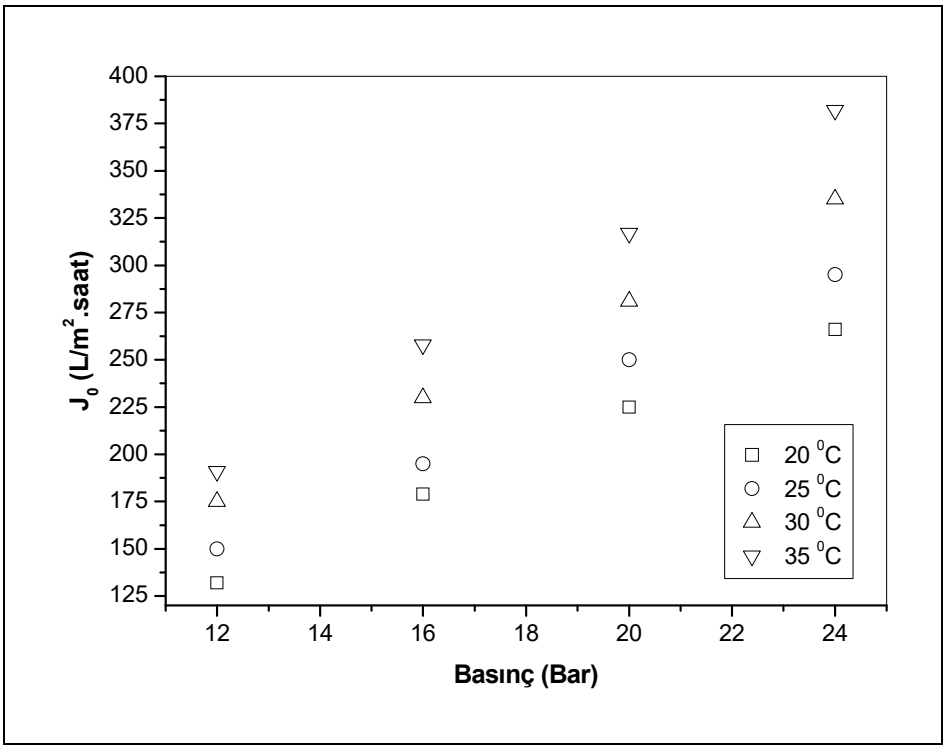
Nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranlarının basınca ve sıcaklığa bağlı saf su akı grafikleri Şekil 4.1–4.5'de verilmektedir. Tablo 4.1'de membranların farklı sıcaklık ve basınçtaki saf su akı değerleri ($J_0$) toplu olarak gösterilmektedir.



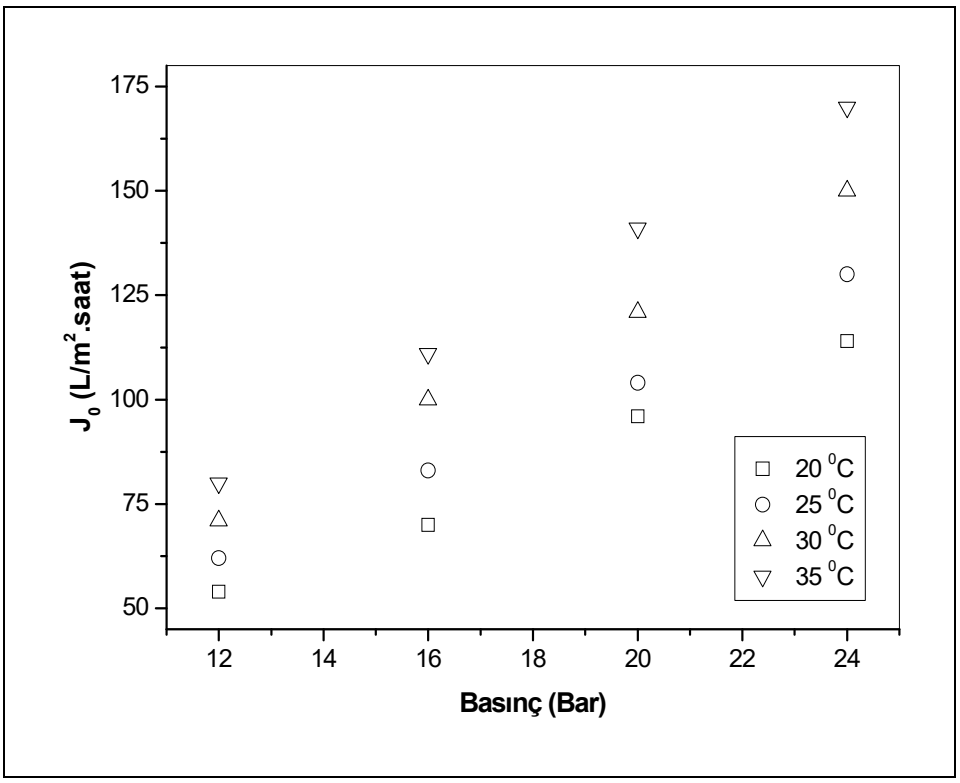

Şekil 4.1: FM NP010 nanofiltrasyon membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi



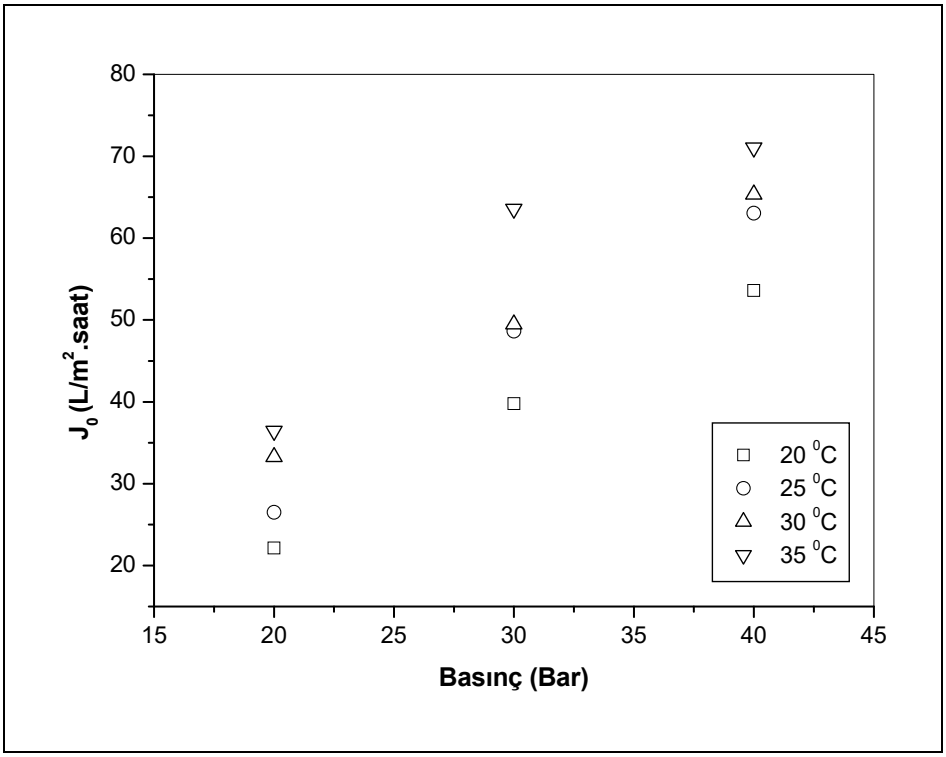

Şekil 4.2: Desal 5DL nanofiltrasyon membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi




Şekil 4.3: NF 270 nanofiltrasyon membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi




Şekil 4.4: NF 90 nanofiltrasyon membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi




Şekil 4.5: Desal SG ters ozmoz membranında saf su akısının sıcaklığa ve basınca bağlı değişimi

Tablo 4.1: Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz membranlarının saf su akı değerleri ($J_0$)

| **Membran** | **Basınç (bar)** | **Jo (L/m².saat)** | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | **20ºC** | **25ºC** | **30ºC** | **35ºC** |
| **FM NP010** (Nanofiltrasyon) | **12** | 120 | 137 | 155 | 190 |
| | **16** | 160 | 185 | 205 | 255 |
| | **20** | 210 | 234 | 255 | 315 |
| | **24** | 240 | 279 | 327 | 380 |
| **Desal 5DL** (Nanofiltrasyon) | **12** | 96 | 106 | 118 | 129 |
| | **16** | 131 | 143 | 152 | 164 |
| | **20** | 165 | 174 | 194 | 210 |
| | **24** | 196 | 203 | 213 | 255 |
| **NF 270** (Nanofiltrasyon) | **12** | 132 | 150 | 175 | 191 |
| | **16** | 179 | 195 | 230 | 258 |
| | **20** | 225 | 250 | 281 | 317 |
| | **24** | 266 | 295 | 335 | 382 |
| **NF 90** (Nanofiltrasyon) | **12** | 54 | 62 | 71 | 80 |
| | **16** | 70 | 83 | 100 | 111 |
| | **20** | 96 | 104 | 121 | 141 |
| | **24** | 114 | 130 | 150 | 170 |
| **Desal SG** (Ters Ozmoz) | **20** | 22 | 27 | 33 | 36 |
| | **30** | 40 | 49 | 50 | 64 |
| | **40** | 54 | 63 | 65 | 71 |

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi, sıcaklık ve basınç arttıkça membranların saf su akılarında da artış görülmüştür. Nanofiltrasyon membranları arasında en yüksek saf su akı değerleri NF270 membranında, en düşük saf su akı değerleri ise NF 90 membranında elde edilmiştir. Desal SG ters ozmoz membranın saf su akı değerleri ise nanofiltrasyon membranlarının saf su akı değerlerinden daha düşük bulunmuştur.

## 4.2. UYGUN NANOFİLTRASYON MEMBRANI ve FİLTRASYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Çalışmanın ilk aşamasını oluşturan bu bölümde, biyolojik (anaerobik+aerobik), olarak arıtılmış süt ve süt ürünleri endüstrisi deşarj atıksuyunun ileri arıtımında kullanılacak olan en uygun nanofiltrasyon membranı (FM NP010, Desal 5DL, NF 270, NF 90) ile filtrasyon koşullarının (pH, sıcaklık, basınç) seçimi çalışması yapılmıştır. Bu amaca yönelik olarak, 4 farklı nanofiltrasyon membranının ve filtrasyon koşullarının kirletici madde giderim verimleri ve membranda meydana gelen kirlenme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneylerde debi (Q) 2 L/dakika, çapraz akış hızı (υ) 1.06 m/sn, ve atıksu besleme hacmi (V) 5 litre olarak sabit alınmıştır. Deney süresi olarak belirli bir zaman dilimi esas alınmamış olup deneyler VRF değeri 4 olana kadar devam ettirilmiştir.

Taguchi deneysel tasarım yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlar S/N oranı esas alınarak değerlendirilmiştir. En uygun membran ve filtrasyon koşulları belirlenmiştir. Tasarım çerçevesinde belirlenen uygun filtrasyon koşulları altındaki membran performansı ve membranda meydana gelen kirlenme, oluşturulan model denklem ile hesaplanmıştır. Ayrıca ANOVA analizi yapılarak filtrasyon koşullarından hangi faktörün ne derece önemli oldukları istatistiksel olarak ortaya konmuştur.

Deneysel tasarım uygulaması için membran, pH, sıcaklık ve basınç olmak üzere 4 faktör seçilmiştir. Bu faktörlerin ve faktör seviyelerinin membran prosesi performansı ve kirlenme üzerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Proses performansının değerlendirilmesi için kirletici madde (toplam sertlik, klorür, sülfat, iletkenlik, KOİ, $NH_3$-N, toplam koliform, $RES_{436}$, $RES_{525}$, $RES_{620}$ ve $SAK_{254}$) giderim verimleri ve membranda meydana gelen kirlenme (toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ve temas açısı ölçümleri) dikkate alınmıştır. Ayrıca membran yüzeyinde ve

porlarında meydana gelen kirlenmelerin yorumlanmasında sırasıyla AFM ve ESEM görüntülerinden faydalanılmıştır.

Taguchi deneysel tasarım yöntemine göre seçilecek uygun ortogonal (dengeli) tasarımın belirlenmesi için tespit edilecek ilk veri, toplam serbestlik derecesidir. 4 seviyeli bir faktör için serbestlik derecesinin üç olması dolayısı ile seçilecek tasarımın sağladığı serbestlik derecesi, 4 faktör için ihtiyaç duyulan on iki serbestlik derecesinden yüksek olmalıdır. Bu açıdan değerlendirildiğinde çalışma için uygun tasarım olarak onaltı deneyli $L_{16}$ ($4^4$) dengeli tasarımı karşımıza çıkmaktadır. Deneyler, deneysel tasarım çerçevesinde $L_{16}$ ($4^4$) ortogonal dizinine göre belirlenen şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Aşağıda Tablo 4.2'de $L_{16}$ dengeli tasarımına göre yapılacak olan deneysel plan, Tablo 4.3' de deneysel tasarımında kullanılacak faktörler ve seviyeleri gösterilmektedir.

Tablo 4.2: Taguchi $L_{16}$ ($4^4$) deneysel tasarımına ait deney planı

| | **Faktörler ve seviyeleri** | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Deney numarası** | **A Membran** | **B pH** | **C Sıcaklık (ºC)** | **D Basınç (Bar)** |
| **1** | 1 | 1 | 1 | 1 |
| **2** | 1 | 2 | 2 | 2 |
| **3** | 1 | 3 | 3 | 3 |
| **4** | 1 | 4 | 4 | 4 |
| **5** | 2 | 1 | 2 | 3 |
| **6** | 2 | 2 | 1 | 4 |
| **7** | 2 | 3 | 4 | 1 |
| **8** | 2 | 4 | 3 | 2 |
| **9** | 3 | 1 | 3 | 4 |
| **10** | 3 | 2 | 4 | 3 |
| **11** | 3 | 3 | 1 | 2 |
| **12** | 3 | 4 | 2 | 1 |
| **13** | 4 | 1 | 4 | 2 |
| **14** | 4 | 2 | 3 | 1 |
| **15** | 4 | 3 | 2 | 4 |
| **16** | 4 | 4 | 1 | 3 |

Tablo 4.3: Taguchi deneysel tasarımına ait faktörler ve seviyeleri

| Faktörler | Parametre | Birim | 1. seviye | 2. seviye | 3. seviye | 4.seviye |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | Membran | - | NF 90 | Desal 5DL | FM NP010 | NF 270 |
| B | pH | - | 4 | 6 | 8 | 10 |
| C | Sıcaklık | $^0$C | 20 | 25 | 30 | 35 |
| D | Basınç | Bar | 12 | 16 | 20 | 24 |

Nanofiltrasyon membranlarının seviye sıralaması, saf su akı değerleri göz önünde bulundurularak düşükten yükseğe göre yapılmıştır. İşletme parametrelerinin sıralamasında da benzer yol izlenmiştir. Deneylerde atıksuyun pH ayarı 1 N NaOH ve 1 N $HNO_3$ ile yapılmıştır.

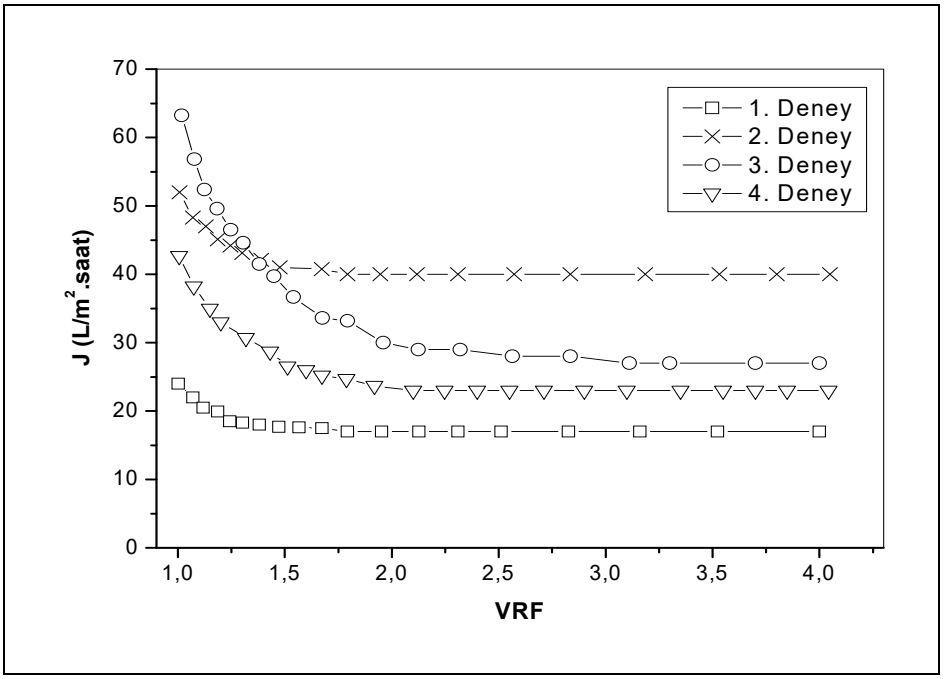
### 4.2.1. Taguchi Deneysel Çalışmaları

Deneyler, Tablo 4.4'de gösterilmekte olan deneysel plan çerçevesinde deney sırasına bağlı kalınmaksızın rastgele olarak yapılmıştır.

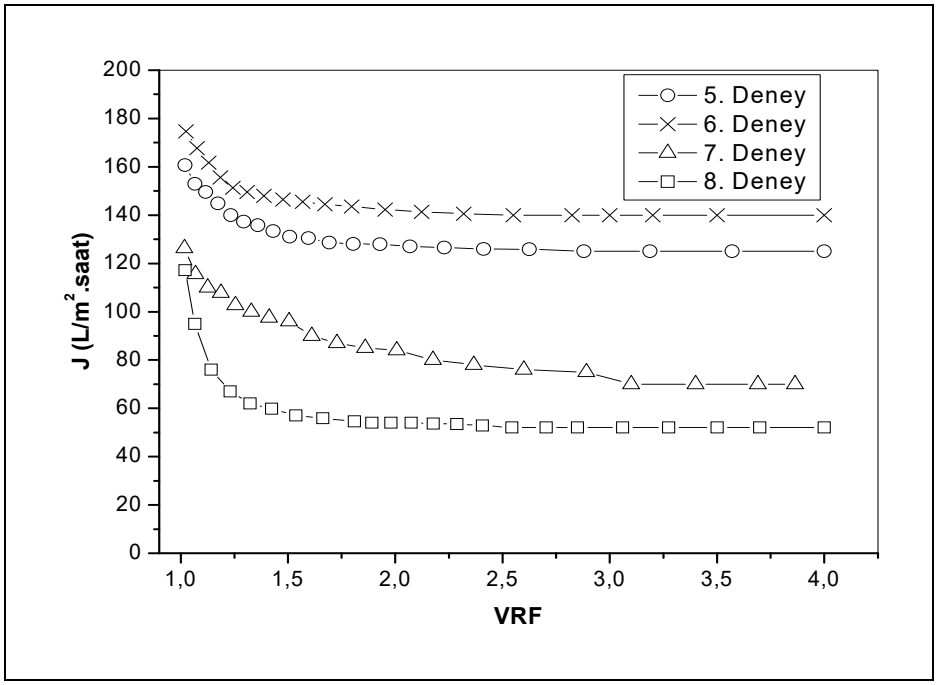
Tablo 4.4: Taguchi deneysel tasarım planı

| Deney numarası | Membran | pH | Sıcaklık ($^0$C) | Basınç (Bar) |
|---|---|---|---|---|
| **1** | NF 90 | 4 | 20 | 12 |
| **2** | NF 90 | 6 | 25 | 16 |
| **3** | NF 90 | 8 | 30 | 20 |
| **4** | NF 90 | 10 | 35 | 24 |
| **5** | Desal 5DL | 4 | 25 | 20 |
| **6** | Desal 5DL | 6 | 20 | 24 |
| **7** | Desal 5DL | 8 | 35 | 12 |
| **8** | Desal 5DL | 10 | 30 | 16 |
| **9** | FM NP010 | 4 | 30 | 24 |
| **10** | FM NP010 | 6 | 35 | 20 |
| **11** | FM NP010 | 8 | 20 | 16 |
| **12** | FM NP010 | 10 | 25 | 12 |
| **13** | NF 270 | 4 | 35 | 16 |
| **14** | NF 270 | 6 | 30 | 12 |
| **15** | NF 270 | 8 | 25 | 24 |
| **16** | NF 270 | 10 | 20 | 20 |

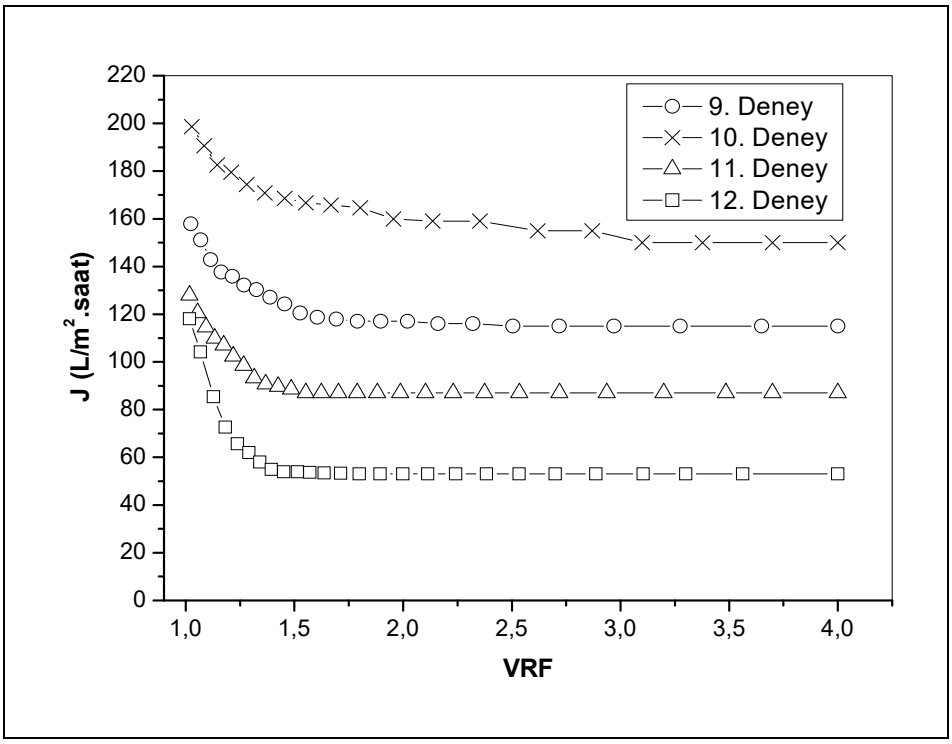
Belirlenen deneysel plan çerçevesinde nanofiltrasyon membranlarından atıksu geçirilmiştir. Aynı membranlarla yapılmış olan deneyler, deney numaraları esas alınarak gruplandırılmış olup, VRF ve akı değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.6–4.9'da verilmektedir.



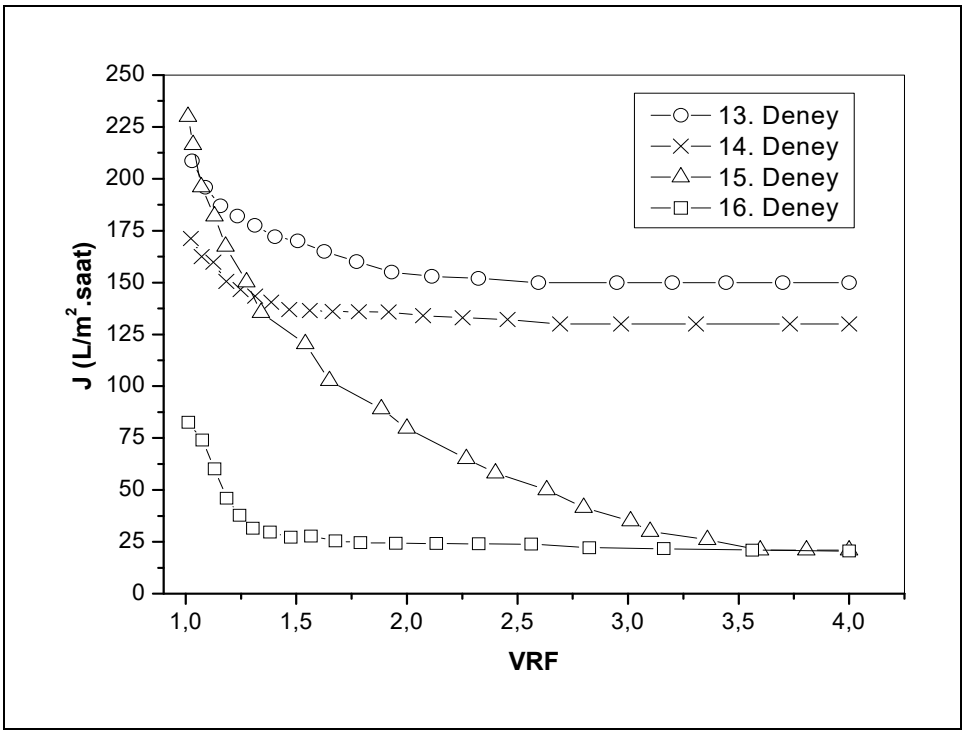

Şekil 4.6: NF 90 membranı ile yapılan deneylere ait VRF-Akı değerleri arasındaki ilişki




Şekil 4.7: Desal 5DL membranı ile yapılan deneylere ait VRF-Akı değerleri arasındaki ilişki




Şekil 4.8: FM NP010 membranı ile yapılan deneylere ait VRF-Akı değerleri arasındaki ilişki




Şekil 4.9: NF 270 membranı ile yapılan deneylere ait VRF-Akı değerleri arasındaki ilişki

Şekil 4.6–4.9'dan da görüldüğü gibi, değişen deney şartlarına rağmen, 15. Deney hariç akı, yaklaşık olarak VRF değeri 1,5 olana kadar hızlı bir azalma göstermiş, daha sonra yavaş yavaş sabitlenmeye başlamıştır. Proseste en yüksek başlangıç ve deney sonu akı değerleri sırasıyla 230 L/m$^2$.saat ile 15. Deney ve 150 L/m$^2$.saat ile 10. Deney ve 13. Deney şartlarında elde edilmiştir. En düşük başlangıç ve deney sonu akıları ise sırasıyla, 24 L/m$^2$.saat (1. Deney) ve 17 L/m$^2$.saat (1. Deney) olarak tespit edilmiştir.

Deneysel plan çerçevesinde farklı koşullar altında atıksu geçirilen 16 adet membrandan, atıksuyun geçirildiği basınç ve sıcaklık değerinde tekrar saf su geçirilmiştir. Böylece $J_f$ akı değerleri bulunmuştur. Yapılan deneylerin her biri için membranlara ait $J_0$, J, $J_f$ akı değerleri ve bu akılar kullanılarak hesaplanan toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı değerleri Tablo 4.5'de verilmektedir

Tablo 4.5: Tasarım deneylerine ilişkin akı, akı kaybı değerleri

| **Deney numarası** | **Akı (L/m$^2$.saat)** | | | **Akı kaybı (%)** | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **$J_0$** | **J** | **$J_f$** | **Toplam akı kaybı** | **Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı** |
| **1** | 54 | 17 | 41.5 | 68.5 | 23 |
| **2** | 83 | 40 | 71.5 | 51.8 | 13.8 |
| **3** | 121 | 27 | 57 | 77.7 | 52.9 |
| **4** | 170 | 23 | 40.5 | 86.5 | 76 |
| **5** | 174 | 125 | 169 | 28.1 | 2.8 |
| **6** | 196 | 140 | 190 | 28.5 | 3 |
| **7** | 129 | 70 | 105 | 45.7 | 18.6 |
| **8** | 152 | 52 | 100 | 65.8 | 34.2 |
| **9** | 327 | 115 | 160 | 64.8 | 51 |
| **10** | 315 | 150 | 234 | 52.3 | 25.7 |
| **11** | 160 | 87 | 120 | 45.6 | 25 |
| **12** | 137 | 53 | 71 | 61.3 | 48 |
| **13** | 258 | 150 | 200 | 41.8 | 22.4 |
| **14** | 175 | 130 | 162 | 25.7 | 8.5 |
| **15** | 295 | 21 | 101 | 92.9 | 65.7 |
| **16** | 225 | 20.5 | 60 | 90.8 | 73.3 |

Deneysel plan çerçevesinde farklı filtrasyon koşulları altında atıksu geçirilmesi sonucunda kirlenen membranların temas açısı ölçümleri de yapılmıştır. Kirli membranların temiz membrana göre temas açısı değerlerinde meydana gelen artış hesaplanmıştır. Temiz ve kirli membranlarda ölçülen temas açısı değerleri ve temas açısındaki artış değerleri aşağıda Tablo 4.6'da verilmektedir.

Tablo 4.6: Tasarım deneylerine ilişkin membranların temas açılarında meydana gelen değişim

| **Deney numarası** | **Temiz membranların temas açıları ($\theta^0$)** | **Kirli membranların temas açıları ($\theta^0$)** | **Temas açısındaki artış ($\theta^0$)** |
|---|---|---|---|
| **1** | 33 | 37 | 4 |
| **2** | 33 | 40 | 7 |
| **3** | 33 | 45 | 12 |
| **4** | 33 | 50 | 17 |
| **5** | 30 | 32 | 2 |
| **6** | 30 | 32 | 2 |
| **7** | 30 | 36 | 6 |
| **8** | 30 | 38 | 8 |
| **9** | 28.5 | 40.5 | 12 |
| **10** | 28.5 | 39.5 | 11 |
| **11** | 28.5 | 37 | 8.5 |
| **12** | 28.5 | 40.5 | 12 |
| **13** | 10 | 14 | 4 |
| **14** | 10 | 13 | 3 |
| **15** | 10 | 28 | 18 |
| **16** | 10 | 30 | 20 |

Deneylerde kullanılan membranlardan NF 90, Desal 5DL ve FM NP010 nanofiltrasyon membranlarının temas açıları kendi aralarında birbirine yakın olarak gözükmektedir. Bununla birlikte temas açısı en büyük olan membran NF 90, en düşük olan membran ise NF 270 membranıdır. Temas açısı arttıkça membranın hidrofobik olma özelliğinin artış gösterdiği bilinmektedir (Kaya, 2007).

Tablo 4.6'dan da görüldüğü gibi temiz membranların hidrofobisitesi NF 90>Desal 5DL>FM NP010>NF 270 sırasına göre azalma göstermektedir. Hidrofobik membranların hidrofilik membranlara göre kirlenmeye karşı daha hassas olduğu bilinmektedir (Singh ve diğ. 1998). Deney sonuçları, NF 270 membranının kirlenmeye karşı hassasiyeti en düşük olan membran olduğunu göstermiştir.

Kirli membranlarda yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda temiz membranlara göre temas açısı değerlerinin yükseldiği belirlenmiştir. Özellikle 3, 4, 9, 10, 11, 12, 15 ve 16. deneylerde membranların kirli durumdaki temas açısı temiz durumdakine oranla oldukça artmıştır ve membranların hidrofilik özelliği azalmıştır.

Kirletici madde giderim verimleri, membranlardan farklı filtrasyon koşullarında atıksu geçirilmesi sonucunda elde edilen kompozit süzüntülerdeki kirletici madde konsantrasyonu ve giriş besleme atıksuyundaki kirletici madde konsantrasyonu esas alınarak hesaplanmıştır. Yapılan deneylerden elde edilen süzüntülere ait kirletici madde miktarları ve giderim verimleri Tablo 4.7–4.8' de verilmektedir.

Tablo 4.7: Nanofiltrasyon membranları ile yapılan deneyler sonucu elde edilen kompozit süzüntü numunelerindeki kirletici madde miktarları

| **Deney numarası** | **Toplam sertlik (mg/L $CaCO_3$)** | **Klorür (mg/L)** | **Sülfat (mg/L)** | **İletkenlik (mS/cm)** | **KOİ (mg/L)** | **$SAK_{254}$ ($m^{-1}$)** | **$RES_{436}$ ($m^{-1}$)** | **$RES_{525}$ ($m^{-1}$)** | **$RES_{620}$ ($m^{-1}$)** | **$NH_3$-N (mg/L)** | **Toplam koliform (EMS/100mL)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 4 | 45 | 0 | 1 | <25 | 2.8 | 0 | 0 | 0 | 9.2 | 0 |
| **2** | 2 | 35 | 0 | 0.75 | <25 | 2.1 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 |
| **3** | 1 | 35 | 0 | 0.4 | <25 | 0.7 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 |
| **4** | 1 | 30 | 0 | 0.175 | <25 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 16 | 0 |
| **5** | 20 | 500 | 0 | 4.3 | <25 | 10 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| **6** | 12 | 450 | 0 | 3.3 | <25 | 8.2 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| **7** | 12 | 440 | 0 | 3.1 | <25 | 5 | 0 | 0 | 0 | 23 | 0 |
| **8** | 4 | 420 | 0 | 2.3 | <25 | 1.5 | 0 | 0 | 0 | 28 | 0 |
| **9** | 180 | 600 | 55 | 5.2 | <25 | 16 | 0 | 0 | 0 | 19 | 0 |
| **10** | 175 | 595 | 49 | 5 | <25 | 13.8 | 0 | 0 | 0 | 19 | 0 |
| **11** | 90 | 600 | 19 | 4.5 | <25 | 6.4 | 0 | 0 | 0 | 25 | 0 |
| **12** | 85 | 600 | 19 | 4.8 | <25 | 6 | 0 | 0 | 0 | 31 | 0 |
| **13** | 25 | 530 | 0 | 5 | <25 | 16 | 0 | 0 | 0 | 21 | 0 |
| **14** | 10 | 520 | 0 | 4.5 | <25 | 13.2 | 0 | 0 | 0 | 20 | 0 |
| **15** | 10 | 400 | 0 | 2.45 | <25 | 0.7 | 0 | 0 | 0 | 16 | 0 |
| **16** | 9 | 410 | 0 | 2.41 | <25 | 1.4 | 0 | 0 | 0 | 23 | 0 |

Tablo 4.8: Nanofiltrasyon membranları ile yapılan deneyler sonucu elde edilen kirletici madde giderim verimleri

| **Deney numarası** | **Toplam sertlik (%)** | **Klorür (%)** | **Sülfat (%)** | **İletkenlik (%)** | **KOİ (%)** | **$SAK_{254}$ (%)** | **$RES_{436}$ (%)** | **$RES_{525}$ (%)** | **$RES_{620}$ (%)** | **$NH_3$-N (%)** | **Toplam koliform (%)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 98.2 | 93 | 100 | 81.9 | >79.2 | 95.7 | 100 | 100 | 100 | 78 | 100 |
| **2** | 99 | 94.6 | 100 | 86.5 | >79.2 | 96.8 | 100 | 100 | 100 | 85.7 | 100 |
| **3** | 99.5 | 94.6 | 100 | 92.8 | >79.2 | 98.9 | 100 | 100 | 100 | 76.2 | 100 |
| **4** | 99.5 | 95.4 | 100 | 96.8 | >79.2 | 99.2 | 100 | 100 | 100 | 62 | 100 |
| **5** | 91 | 23 | 100 | 22.5 | >79.2 | 84.7 | 100 | 100 | 100 | 58.2 | 100 |
| **6** | 94.5 | 30.8 | 100 | 40.5 | >79.2 | 87.5 | 100 | 100 | 100 | 58.2 | 100 |
| **7** | 94.5 | 32.3 | 100 | 44.1 | >79.2 | 92.4 | 100 | 100 | 100 | 45.2 | 100 |
| **8** | 98.2 | 35.4 | 100 | 58.5 | >79.2 | 97.7 | 100 | 100 | 100 | 33.3 | 100 |
| **9** | 18 | 7.8 | 84.8 | 6.3 | >79.2 | 75.5 | 100 | 100 | 100 | 54.8 | 100 |
| **10** | 20.4 | 8.5 | 86.5 | 9.9 | >79.2 | 78.9 | 100 | 100 | 100 | 54.8 | 100 |
| **11** | 59 | 7.8 | 94.8 | 18.9 | >79.2 | 90.2 | 100 | 100 | 100 | 40.5 | 100 |
| **12** | 61.4 | 7.8 | 94.8 | 13.5 | >79.2 | 90.8 | 100 | 100 | 100 | 26.2 | 100 |
| **13** | 88.6 | 18.5 | 100 | 9.9 | >79.2 | 75.5 | 100 | 100 | 100 | 50 | 100 |
| **14** | 95.4 | 20 | 100 | 18.9 | >79.2 | 79.8 | 100 | 100 | 100 | 52.4 | 100 |
| **15** | 95.4 | 38.5 | 100 | 55.8 | >79.2 | 98.9 | 100 | 100 | 100 | 62 | 100 |
| **16** | 96 | 37 | 100 | 56.6 | >79.2 | 97.8 | 100 | 100 | 100 | 45.2 | 100 |

Taguchi deneysel tasarımında, tasarım çerçevesinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi için sonuçlara ilişkin S/N (Signal/Noise-İşaret/Gürültü) oranları hesaplanmalıdır. Membran kirlenmesi parametrelerine (toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı, temas açısı değerindeki artış) ve kirletici madde giderim parametrelerine (toplam sertlik, klorür, sülfat, iletkenlik, $SAK_{254}$, $NH_3$-N giderim verimleri) ait S/N oranları ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Membran kirlenmesinin değerlendirilmesinde; çalışılan filtrasyon koşulları arasında en düşük kirlenmeyi sağlayan filtrasyon koşulunun belirlenmesi amaçlandığı için S/N oranı hesaplanırken "düşük değer iyi" yaklaşımı kullanılmıştır. Membran kirlenmesi parametrelerine ilişkin hesaplanan S/N oranları Tablo 4.9'da verilmektedir.

Tablo 4.9: Membran kirlenmesi parametrelerine ait S/N oranları

| **Deney numarası** | **S/N oranı (dB)** | | |
|---|---|---|---|
| | **Toplam akı kaybı** | **Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı** | **Temas açısındaki artış** |
| **1** | -36.71 | -27.23 | -12.04 |
| **2** | -34.28 | -22.79 | -16.90 |
| **3** | -37.80 | -34.46 | -21.58 |
| **4** | -38.74 | -37.61 | -24.60 |
| **5** | -28.97 | -8.94 | -6.02 |
| **6** | -29.09 | -9.54 | -6.02 |
| **7** | -33.19 | -25.39 | -15.56 |
| **8** | -36.36 | -30.68 | -18.06 |
| **9** | -36.23 | -34.15 | -21.58 |
| **10** | -34.37 | -28.19 | -20.82 |
| **11** | -33.17 | -26.02 | -18.58 |
| **12** | -35.74 | -33.62 | -21.58 |
| **13** | -32.42 | -27.00 | -12.04 |
| **14** | -28.19 | -18.58 | -9.54 |
| **15** | -39.36 | -36.35 | -25.10 |
| **16** | -39.16 | -37.30 | -26.02 |

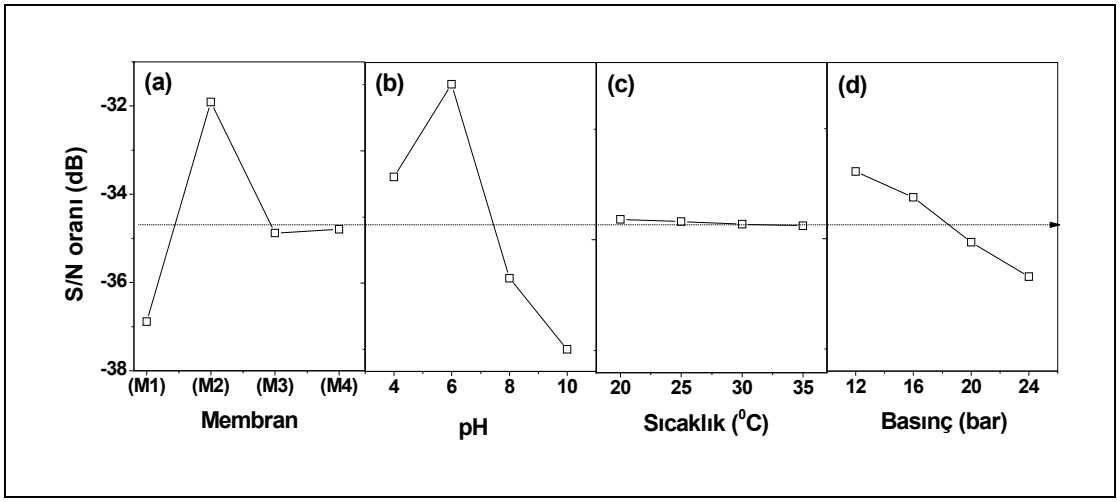
Kirletici madde giderim verimlerinin değerlendirilmesinde; çalışılan filtrasyon koşulları arasında en yüksek giderim verimini sağlayan filtrasyon koşulunun belirlenmesi amaçlandığı için S/N oranı hesaplanırken "yüksek değer iyi" yaklaşımı kullanılmıştır. Kirletici madde giderim verimlerine ilişkin hesaplanan S/N oranları Tablo 4.10'da verilmektedir.

Tablo 4.10: Kirletici madde giderim verimlerine ait S/N oranları

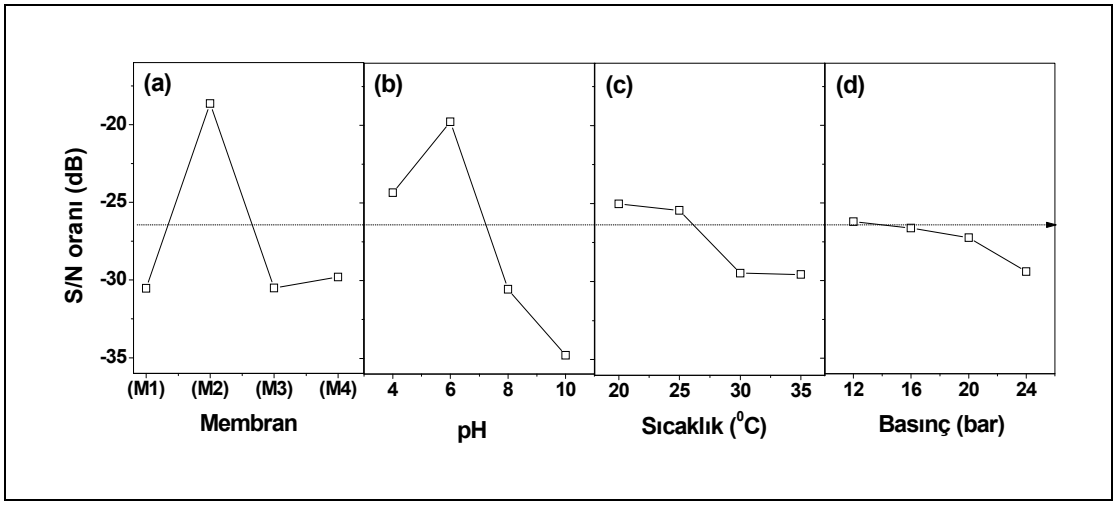
| Deney No | S/N oranı (dB) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Toplam Sertlik | Klorür | Sülfat | İletkenlik | KOİ | $SAK_{254}$ | $NH_3$-N | $RES_{436}$ $RES_{525}$ $RES_{620}$ | Toplam Koliform |
| 1 | 39.84 | 39.37 | 40 | 38.27 | 37.97 | 39.62 | 37.84 | 40 | 40 |
| 2 | 39.91 | 39.52 | 40 | 38.74 | 37.97 | 39.72 | 38.66 | 40 | 40 |
| 3 | 39.96 | 39.52 | 40 | 39.35 | 37.97 | 39.90 | 37.64 | 40 | 40 |
| 4 | 39.96 | 39.59 | 40 | 39.72 | 37.97 | 39.93 | 35.85 | 40 | 40 |
| 5 | 39.18 | 27.23 | 40 | 27.04 | 37.97 | 38.56 | 35.30 | 40 | 40 |
| 6 | 39.51 | 29.77 | 40 | 32.15 | 37.97 | 38.84 | 35.30 | 40 | 40 |
| 7 | 39.51 | 30.18 | 40 | 32.89 | 37.97 | 39.31 | 33.10 | 40 | 40 |
| 8 | 39.84 | 30.98 | 40 | 35.34 | 37.97 | 39.80 | 30.45 | 40 | 40 |
| 9 | 25.11 | 17.84 | 38.57 | 15.99 | 37.97 | 37.56 | 34.78 | 40 | 40 |
| 10 | 26.19 | 18.59 | 38.74 | 19.91 | 37.97 | 37.94 | 34.78 | 40 | 40 |
| 11 | 35.42 | 17.84 | 39.53 | 25.53 | 37.97 | 39.10 | 32.15 | 40 | 40 |
| 12 | 35.76 | 17.84 | 39.54 | 22.61 | 37.97 | 39.16 | 28.37 | 40 | 40 |
| 13 | 38.95 | 25.34 | 40 | 19.91 | 37.97 | 37.56 | 33.98 | 40 | 40 |
| 14 | 39.59 | 26.02 | 40 | 25.53 | 37.97 | 38.04 | 34.39 | 40 | 40 |
| 15 | 39.59 | 31.71 | 40 | 34.93 | 37.97 | 39.90 | 35.85 | 40 | 40 |
| 16 | 39.65 | 31.36 | 40 | 35.05 | 37.97 | 39.81 | 33.10 | 40 | 40 |

Bir sonraki aşamada ise her faktörün (membran, pH, sıcaklık, basınç) her seviyesindeki etkisi, kirletici madde giderim verimleri ve membran kirlenmesi parametreleri için birbirinden ayrı olarak belirlenmiştir. Bunun için Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da hesaplanmış olan S/N oranlarının ortalaması her faktörün her bir seviyesi için ayrı ayrı alınmıştır. Örneğin bir membran kirlenme parametresi olan toplam akı kaybı için sıcaklık değerinin 25 $^0$C olduğu birinci seviyeye ait oranı belirlemek için 2, 5, 12 ve 15 numaralı deneylerde toplam akı kaybına ilişkin hesaplanan S/N oranlarının ortalaması

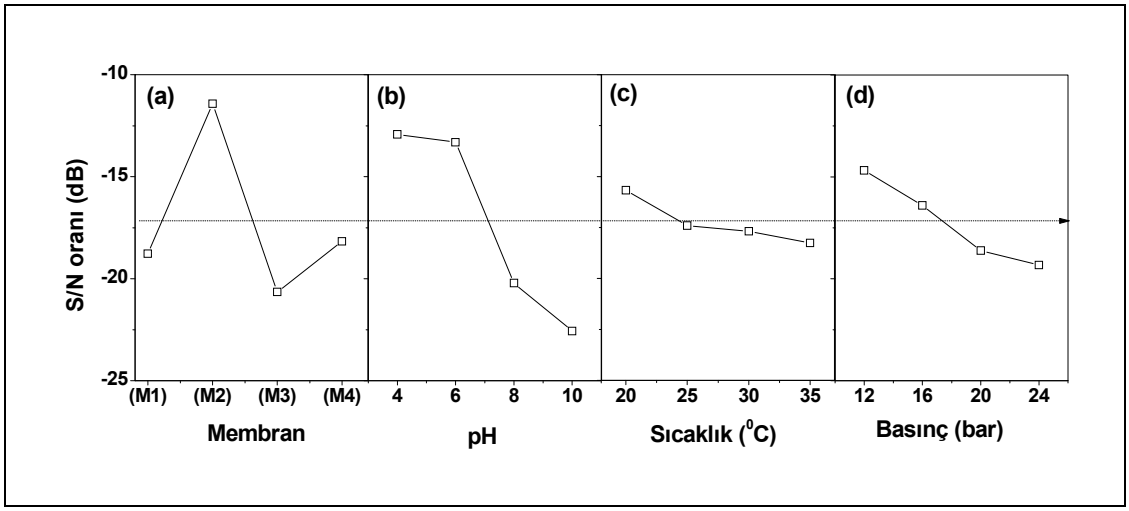
alınmıştır. Aynı şekilde bir kirletici madde parametresi olan sertlik giderimi için pH değerinin 4 olduğu birinci seviyeye ait ortalama S/N oranını belirlemek için 1, 5, 9 ve 13 numaralı deneylerde sertlik giderimine ilişkin hesaplanan S/N oranlarının ortalaması alınmıştır. Aynı işlem bütün parametreler ve bütün seviyeler için ayrı ayrı yapılmıştır. Kirletici madde parametrelerinden KOİ, $RES_{436}$, $RES_{525}$, $RES_{620}$ ve toplam koliform parametreleri için hesaplanan S/N oranları yapılan bütün deneyler için kendi aralarında eşit olduğundan bu parametrelerin ortalama S/N oranları hesaplanamamıştır. Membran kirlenmesi parametreleri için elde edilen sonuçlar grafikler halinde gösterilmiştir (Şekil 4.10–4.12). S/N oranlarının hesaplandığı tüm grafiklerde NF 90 (M1), Desal 5DL (M2), FM NP010 (M3) ve NF 270 (M4) olarak gösterilmiştir




Şekil 4.10: Toplam akı kaybında faktör seviyelerinin etkileri
membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç




Şekil 4.11: Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybında faktör seviyelerinin etkileri
(a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç




Şekil 4.12: Temas açısındaki artışta faktör seviyelerinin etkileri
(a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç

Şekil 4.10–4.12'ye göre membran kirlenmesi parametreleri olan toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ve temas açısındaki artış için ortalama S/N oranları sırasıyla -34.62, -27.37 ve -17.26 olarak belirlenmiştir. Bu ortalama değerler etrafındaki değişimlerin en az olduğu faktörler toplam akı kaybı için sıcaklık, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı için basınç ve temas açısındaki artış için ise sıcaklık olarak gözükmektedir. Her faktörün her seviyesi için hesaplanan ortalama S/N oranları için en yüksek ve en düşük S/N oranı değeri arasındaki farklar hesaplanarak değer değişimleri bulunmuştur. Membran kirlenmesi parametrelerinde en çok değer değişimleri toplam akı kaybı için pH faktöründe 6.01, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı için pH faktöründe 15.03 ve temas açısındaki artış için pH faktöründe 9.65 olarak belirlenmiştir.

Membran kirlenmesi parametreleri için pH faktörünün etkisi ayrı ayrı incelendiğinde; toplam akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklı akı kaybı parametreleri için de S/N oranının en yüksek olduğu seviye pH 6'dır. Bu durumda çalışılan pH değerleri için membranda en az kirlenmenin pH 6 değerinde meydana geldiğini söyleyebiliriz. Temas açısındaki artış parametreleri için S/N oranı pH değeri 4>6>8>10 sırasına göre azalma göstermiştir. Fakat pH 4 ve pH 6'da S/N değerlerinin birbirine yakın değerlerde olduğu (-12.92 ve-13.32) gözükmektedir (Şekil 4.12).

Sıcaklık faktörünün membran kirlenmesi parametreleri üzerindeki etkisine bakıldığında her üç parametre için de en düşük sıcaklık seviyesi olan $20^0$C'de S/N oranının en

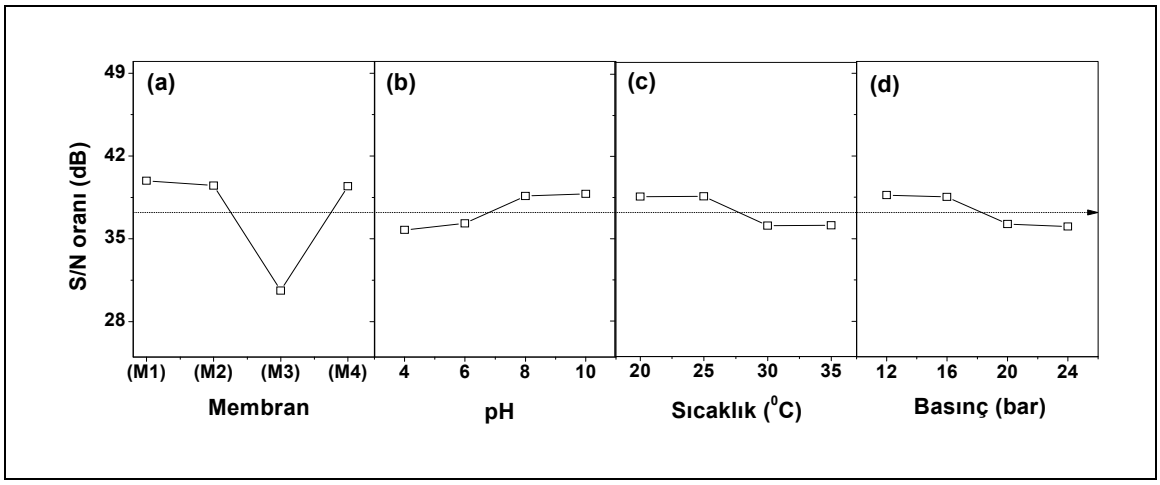
yüksek değerde olduğu gözükmektedir. Bu durumda çalışılan sıcaklık değerleri için membranda en az kirlenmenin $20^0$C'de meydana geldiğini söyleyebiliriz. Sıcaklık değeri $20^0C>25^0C>30^0C>35^0C$ sırasına göre artış gösterdikçe bütün kirlenme parametreleri için S/N oranı da azalma göstermiştir. Sıcaklık arttıkça toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ve temas açısı da artmıştır.

12, 16, 20 ve 24 bar olmak üzere çalışılan farklı basınç değerlerinin membran kirlenmesi parametreleri üzerindeki etkisi incelendiğinde; her üç parametre için de S/N oranının en yüksek değer aldığı basınç seviyesi 12 bar olarak belirlenmiştir. Bu durumda çalışılan basınç değerleri için membranda en az kirlenmenin 12 barda meydana geldiğini söyleyebiliriz. Öte yandan bütün kirlenme parametreleri için S/N oranının en düşük olduğu basınç seviyesi 24 bardır. Dolayısıyla membranda en yüksek kirlenme 24 barda meydana gelmiştir.

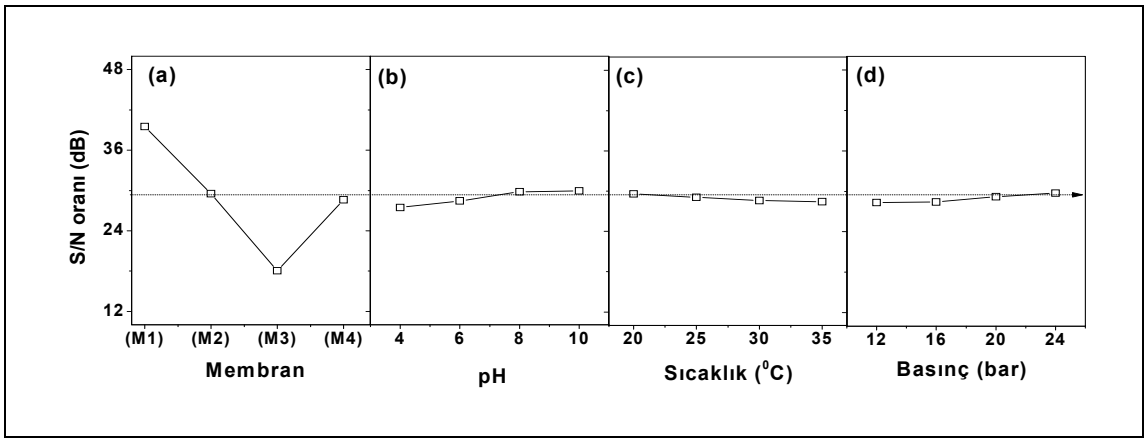
Membran kirlenmesi parametreleri için membran faktörünün etkisi incelendiğinde her üç parametre için Desal 5DL>NF 270>FM NP010>NF 90 sırasına göre artış göstermiştir. Desal 5DL nanofiltrasyon membranı için S/N oranının en yüksek değerde olduğu gözükmektedir. En az kirlenme de Desal 5DL membranında gerçekleşmiştir.

Membran kirlenmesi parametrelerine ait elde edilen S/N oranları birlikte değerlendirildiğinde temas açısındaki artış parametresi hariç, en düşük kirlenmenin sağlandığı en uygun filtrasyon koşulları;
$A_2$ (Membran=Desal 5DL),
$B_2$ (pH=6)
$C_1$ (T=$20^0$C),
$D_1$ ($\Delta$P=12 bar) olarak belirlenmiştir.

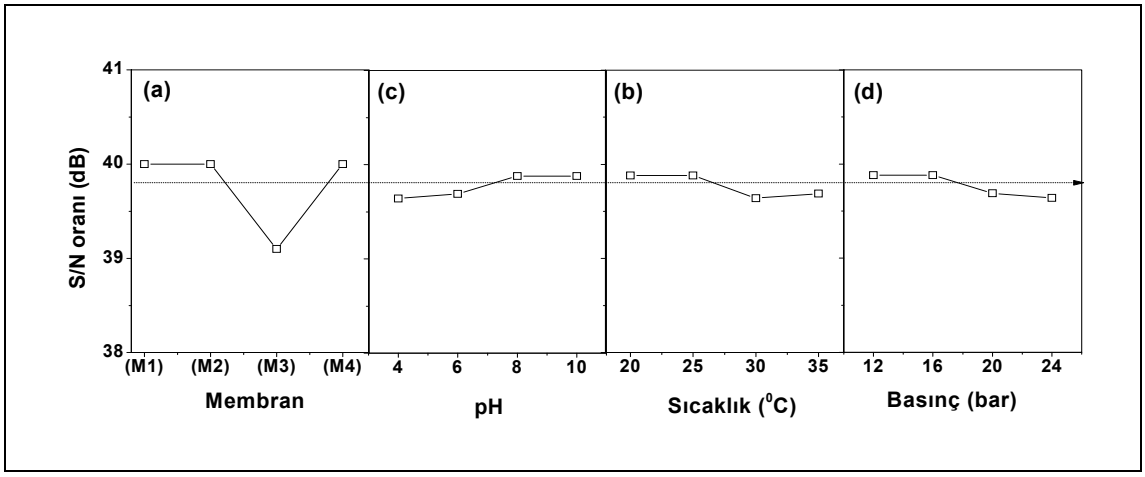
Membran kirlenmesi parametreleri üzerinde faktör seviyelerinin etkileri incelenerek en düşük kirlenmenin meydana geldiği faktör seviyeleri belirlendikten sonra kirletici madde giderim verimi parametreleri için en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği faktör seviyeleri araştırılmıştır. Faktör seviyelerinin kirletici madde giderim verimi parametreleri üzerindeki etkileri Şekil 4.13–4.18'de gösterilmektedir.



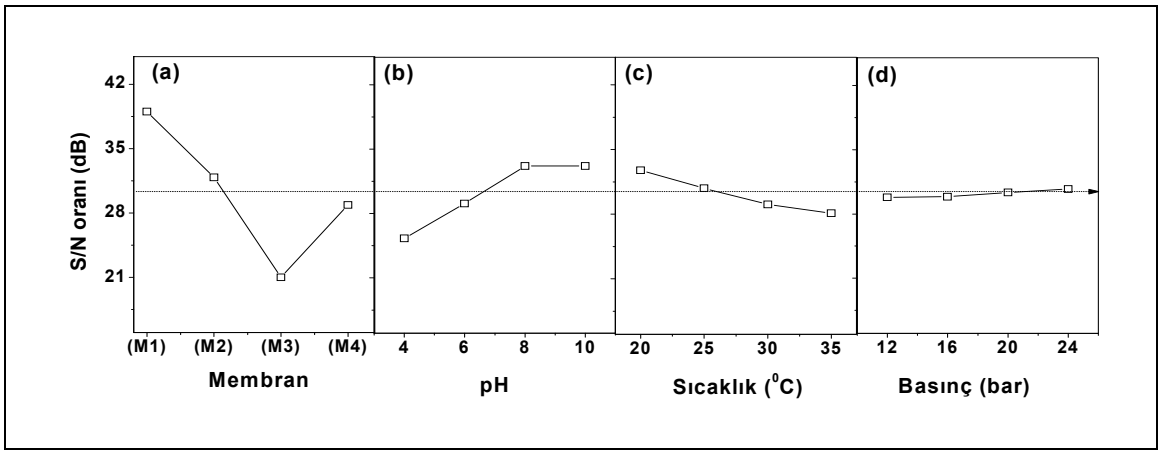

Şekil 4.13: Toplam sertlik gideriminde faktör seviyelerinin etkileri
(a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç



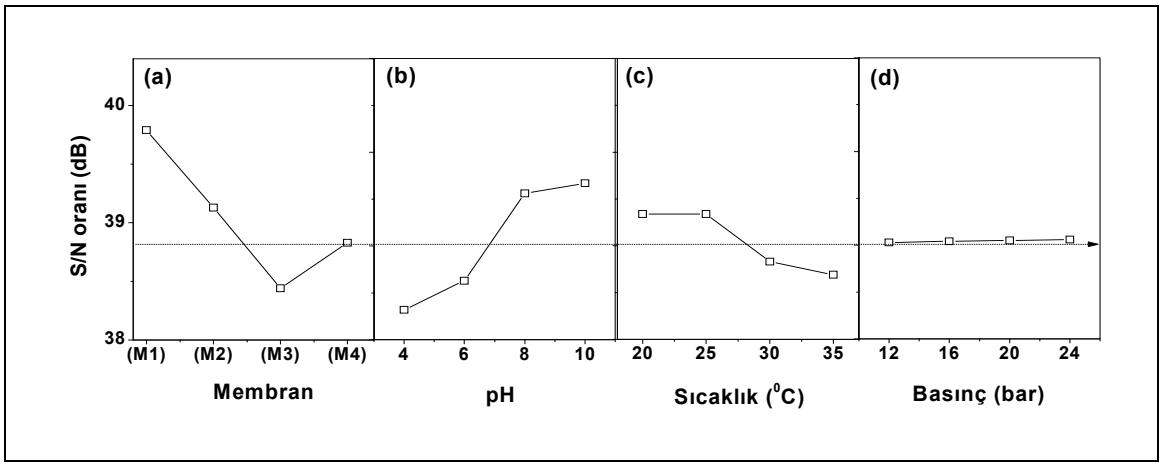

Şekil 4.14: Klorür gideriminde faktör seviyelerinin etkileri
(a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç



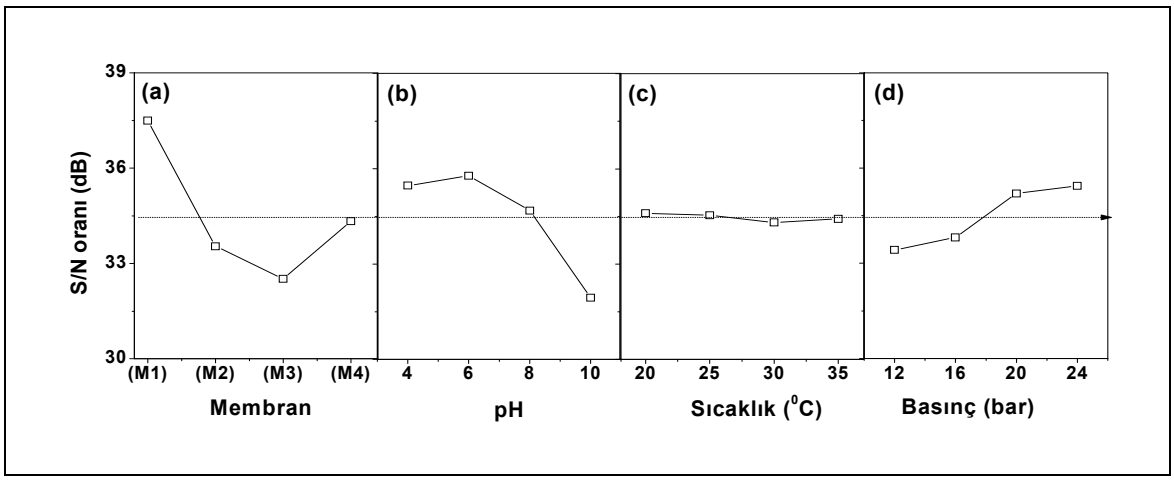

Şekil 4.15: Sülfat gideriminde faktör seviyelerinin etkileri
(a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç




Şekil 4.16: İletkenlik gideriminde faktör seviyelerinin etkileri
(a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç




Şekil 4.17: $SAK_{254}$ gideriminde faktör seviyelerinin etkileri
(a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç




Şekil 4.18: $NH_3$-N gideriminde faktör seviyelerinin etkileri
(a) membran (b) pH (c) sıcaklık (d) basınç

Şekil 4.12–4.18'e göre kirletici madde giderim verimi parametreleri olan toplam sertlik, klorür, sülfat, iletkenlik, $SAK_{254}$ ve $NH_3$-N giderimi için ortalama S/N oranları sırasıyla 37.37, 28.92, 39.77, 30.19, 39.05 ve 34.47 olarak belirlenmiştir. Belirlenen ortalama değerler etrafındaki değişimlerin en az olduğu faktörlerin iletkenlik ve $SAK_{254}$ için basınç faktörü olduğu yukarıda verilen şekillerden net olarak gözükmektedir. $NH_3$-N için sıcaklık faktörünün düşük olduğunu söyleyebiliriz. Öte yandan toplam sertlik ve sülfat parametreleri için pH, sıcaklık ve basınç faktörlerinin, klorür parametresi için ise sıcaklık ve basınç faktörlerinin ortalama değerler etrafındaki değişimlerinin birbirine yakın ve membran faktörüne kıyasla oldukça düşük olduğunu söyleyebiliriz. Kirletici madde giderim parametrelerinde en çok değer değişimleri toplam sertlik için membran faktöründe 9.3, klorür için membran faktöründe 21.47, sülfat için membran faktöründe 0.9, iletkenlik için membran faktöründe 18.01, $SAK_{254}$ için membran ve pH faktöründe 1.35, $NH_3$-N için pH faktöründe 3.87 olarak belirlenmiştir. Buradan $NH_3$-N hariç diğer kirletici madde giderim verimi parametreleri için membran faktörünün diğer faktörlere göre daha etkili olduğunu söyleyebiliriz. Bu etki özellikle klorür ve iletkenlik parametrelerinde daha belirgin olmuştur. $NH_3$-N parameteresinde pH etkili faktör olmakla birlikte membran parametresinin diğer parametrelere kıyasla daha etkili olduğunu söyleyebiliriz (Şekil 4.17 (b) ve Şekil 4.18 (b)).

Membran faktörünün kirletici madde giderim verimi parametreleri üzerindeki etkisi incelendiğinde toplam sertlik, klorür, iletkenlik, $SAK_{254}$ ve $NH_3$-N parametreleri için S/N oranı NF 90>Desal 5DL>NF 270>FM NP010 sırasına göre azalma görülmüştür. Bu durumda en yüksek giderim verimlerinin NF 90 membranında meydana geldiğini söyleyebiliriz. Sülfat parametresinde ise NF90, Desal 5DL ve NF270 membranları için eşit S/N oranları elde edilmiştir.

Kirletici madde giderim verimi parametreleri üzerinde pH faktörünün etkisi ayrı ayrı incelendiğinde; toplam sertlik, klorür ve $SAK_{254}$ parametreleri için S/N oranı pH değeri 10>8>6>4 sırasına göre azalma göstermiştir. Sülfat ve iletkenlik parametreleri için 10=8>6>4 sırasına göre S/N oranında azalma görülmüştür. $NH_3$-N parametresi için ise 6>4>8>10 sıralamasına göre azalma olmuştur. Bu durumda $NH_3$-N parametresi dışında en yüksek giderim verimlerinin pH 10 değerinde meydana geldiğini söyleyebiliriz.

Sıcaklık faktörünün kirletici madde giderim verimi parametreleri üzerindeki etkisi incelendiğinde toplam sertlik parametresi hariç diğer parametreler için en düşük sıcaklık seviyesi olan $20^0$C'de S/N oranının en yüksek değerde olduğu gözükmektedir. Toplam sertlik parametresinde ise $20^0$C ve $25^0$C'de S/N oranları birbirine eşittir. Sıcaklık arrtığında kirletici madde giderim verimlerinin azaldığını söyleyebiliriz.

Kirletici madde giderim verimi parametreleri üzerindeki basınç etkisine bakıldığında; toplam sertlik ve sülfat dışındaki bütün parametreler için S/N oranının en yüksek değer aldığı basınç seviyesi 24 bar olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla 24 barda en yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Basınç azaldıkça giderim verimleri de azalmıştır. Toplam sertlik ve sülfat parametreleri için basınç 12>16>20>24 sırasına göre arttıkça S/N oranı azalma göstermiştir (Sülfat parametresinde 12 ve 16 bar için S/N oranları eşittir). Dolayısıyla kirletici madde giderim verimlerinin, toplam sertlik ve sülfat parametreleri için en yüksek 12 barda meydana geldiğini söyleyebiliriz.

Kirletici madde giderim verimi parametrelerine ait elde edilen S/N oranları birlikte değerlendirildiğinde toplam sertlik, sülfat ve $NH_3$-N parametreleri hariç en yüksek giderim verimlerinin sağlandığı en uygun filtrasyon koşulları;
$A_1$ (Membran=NF 90),
$B_4$ (pH=10),
$C_1$ (T=$20^0$C),
$D_4$ ($\Delta$P=24bar) olarak belirlenmiştir.

$NH_3$-N parametresinde pH faktörünün değeri 6, toplam sertlik parametresinde sıcaklık faktörünün değeri $25^0$C ve sülfat parametrelerinde basınç faktörünün değeri 12 bar olarak belirlenmiştir.

### 4.2.2. ANOVA Analizi

Membran kirlenmesi ve kirletici madde giderim verimleri açısından uygun membran ve filtrasyon koşulları belirlendikten sonra uygulanan deneysel tasarım çerçevesinde elde edilen sonuçların ANOVA analizleri yapılmıştır. Böylece incelenen faktörlerin (membran, pH, sıcaklık, basınç) membran prosesi performansını (kirletici madde giderim verimi parametreleri, membran kirlenmesi parametreleri) ne ölçüde etkiledikleri

ve farklı seviyelerin nasıl bir değişkenliğe yol açtıkları incelenmiştir. Bütün membran kirlenmesi parametreleri ve kirletici madde giderim verimi parametreleri için ANOVA analizleri ayrı ayrı yapılarak elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 4.11: Toplam akı kaybı için ANOVA sonuçları

| **Faktör** | **Serbestlik Derecesi** | **Kareler Toplamı** | **Ortalama Kareler Toplamı** | **F oranı** | **%P** |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 1818 | 606 | 1.36 | 25.36 |
| B | 3 | 3099.2 | 1033.1 | 2.32 | 43.23 |
| C | 3 | 10.7 | 3.6 | $8.09*10^{-3}$ | 0.15 |
| D | 3 | 904.9 | 301.6 | 0.68 | 12.62 |
| Hata | 3 | 1335.5 | 445.2 | | 18.64 |
| Toplam | 15 | 7168.4 | | | 100 |

Tablo 4.12: Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı için ANOVA sonuçları

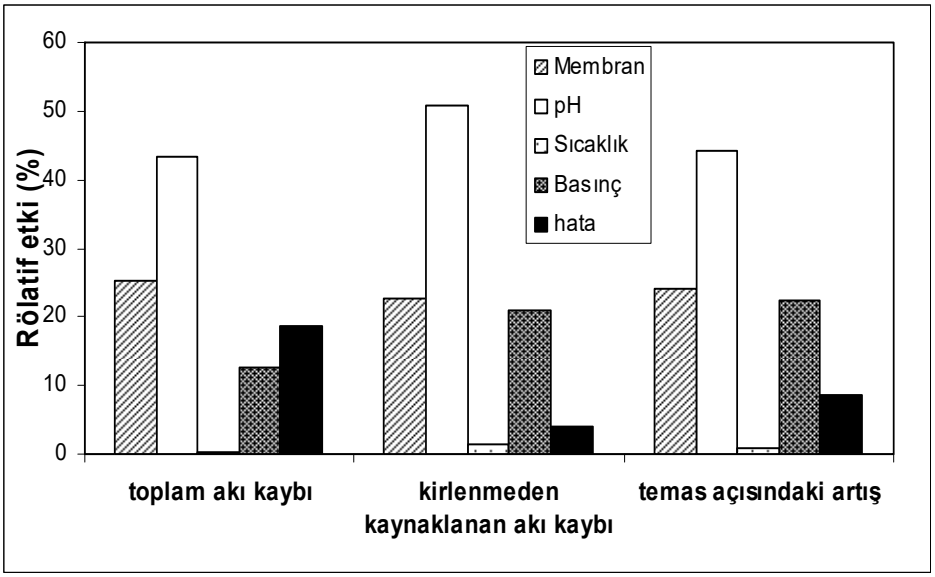
| **Faktör** | **Serbestlik Derecesi** | **Kareler Toplamı** | **Ortalama Kareler Toplamı** | **F oranı** | **%P** |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 2022,8 | 674.3 | 5.39 | 22.72 |
| B | 3 | 4535.6 | 1511.9 | 12.09 | 50.94 |
| C | 3 | 115.53 | 38.51 | 0.31 | 1.3 |
| D | 3 | 1855.7 | 618.6 | 4.95 | 20.84 |
| Hata | 3 | 374.6 | 125 | | 4.2 |
| Toplam | 15 | 8904.3 | | | 100 |

Tablo 4.13: Temas açısındaki artış için ANOVA sonuçları

| **Faktör** | **Serbestlik derecesi** | **Kareler toplamı** | **Ortalama Kareler toplamı** | **F oranı** | **%P** | **Faktör** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 118.9 | 39.6 | 2.79 | 24.03 | A |
| B | 3 | 219.2 | 73.1 | 5.14 | 44.29 | B |
| C | 3 | 3.7 | 1.2 | 0.09 | 0.74 | C |
| D | 3 | 110.4 | 36.8 | 2.59 | 22.31 | D |
| Hata | 3 | 42.7 | 14.2 | | 8.62 | Hata |
| Toplam | 15 | 494.9 | | | 100 | Toplam |

ANOVA analizi sonuçlarının değerlendirilmesi F oranı ve %p değerleri göz önüne alınarak yapılmaktadır. Denklem 3.23 kullanılarak hesaplanmış olan F oranı istatistiksel tablolardan belli bir güven aralığı değeri için tespit edilen $F_{kritik}$ değeri ile karşılaştırılmakta ve F oranı öngörülen güven aralığında tablodan belirlenmiş olan $F_{kritik}$ değerinden büyük ise incelenen performans için söz konusu faktörün etkisinin önemli olduğu sonucuna varılmaktadır (Aydiner ve diğ., 2006). Tablo 4.11–4.13'den görüldüğü gibi bütün membran kirlenmesi parametreleri için, her bir faktörün ve hatanın serbestlik derecesi 3'dir. Bu durumda $F_{kritik}$ değeri Tablo 3.7'den %95 güven aralığı için ($F_{0,05;3,3}$) 9,28 olarak belirlenmiştir. Tablo 4.11–4.13'deki F oranları $F_{kritik}$ değeri ile karşılaştırıldığında kirlenmeden kaynaklı akı kaybı için; pH faktörünün etkisinin önemli olduğunu söyleyebiliriz.

F oranı; faktörlerin etkilerinin niteliksel olarak değerlendirilmesinde kullanılırken, niceliksel olarak değerlendirmek için %p değerleri kullanılmaktadır. Tablo 4.11–4.13'deki %p değerlerinden hareketle faktörlerin membran kirlenmesi parametreleri üzerindeki rölatif etkileri Şekil 4.19'da gösterilmektedir.




Şekil 4.19: Faktörlerin membran kirlenmesi parametreleri üzerindeki rölatif etkileri

Şekil 4.19'a göre faktörlerin membran kirlenmesi parametreleri üzerindeki rölatif etki sıralaması aşağıdaki gibidir:

Toplam akı kaybı: pH>membran>basınç>>sıcaklık

Kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı: pH>membran>basınç>>sıcaklık

Temas açısındaki artış: pH>membran>basınç>>sıcaklık

Tüm sonuçlara ilişkin bir değerlendirme yapıldığında, membran kirlenmesi parametreleri için sıcaklık faktörünün kirlenmeden kaynaklı akı kaybında çok az bir etkisi varmış gibi gözükse de diğer parametreler göz önüne alındığında etkisiz bir faktör olduğunu görülmüştür. Membran kirlenmesi parametrelerinde en etkili faktörün atıksuyun pH değeri olduğu belirlenmiştir. Membran faktörünün etkisinin her üç parametre için birbirine yakın olduğunu söyleyebiliriz.

Membran kirlenmesi parametreleri için yapılan ANOVA analizi sonrasında kirletici madde giderim verimi parametreleri için ANOVA analizi yapılmıştır. Aşağıda kirletici madde giderim verimi parametreleri için elde edilen ANOVA sonuçları Tablo 4.14–4.19'da verilmektedir.

Tablo 4.14: Toplam sertlik giderim verimi için ANOVA sonuçları

| **Faktör** | **Serbestlik Derecesi** | **Kareler Toplamı** | **Ortalama Kareler Toplamı** | **F oranı** | **%P** |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 9510.9 | 3170.3 | 31.48 | 84.45 |
| B | 3 | 633.5 | 211.2 | 2.10 | 5.63 |
| C | 3 | 412.3 | 137.4 | 1.36 | 3.66 |
| D | 3 | 402.8 | 134.3 | 1.33 | 3.58 |
| Hata | 3 | 302.2 | 100.7 | | 2.68 |
| Toplam | 15 | 11261.8 | | | 100 |

Tablo 4.15: Klorür giderim verimi için ANOVA sonuçları

| **Faktör** | **Serbestlik Derecesi** | **Kareler Toplamı** | **Ortalama Kareler Toplamı** | **F oranı** | **%P** |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 16837.8 | 5612.6 | 107.38 | 97.50 |
| B | 3 | 190.5 | 63.5 | 1.21 | 1.10 |
| C | 3 | 28.9 | 9.6 | 0.18 | 0.17 |
| D | 3 | 55.2 | 18.4 | 0.35 | 0.32 |
| Hata | 3 | 156.8 | 52.3 | | 0.91 |
| Toplam | 15 | 17269.3 | | | 100 |

Tablo 4.16: Sülfat giderim verimi için ANOVA sonuçları

| Faktör | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Ortalama Kareler toplamı | F oranı | %P |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 286.6 | 95.5 | 13.5 | 77.10 |
| B | 3 | 21.3 | 7.1 | 1 | 5.73 |
| C | 3 | 21.3 | 18.3 | 2.6 | 5.73 |
| D | 3 | 21.3 | 7.1 | 1 | 5.73 |
| Hata | 3 | 21.3 | 7.1 | | 5.73 |
| Toplam | 15 | 371.8 | | | 100 |

Tablo 4.17: İletkenlik giderim verimi için ANOVA sonuçları

| Faktör | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Ortalama Kareler toplamı | F oranı | %P |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 12663.0 | 4221.0 | 26.38 | 82.62 |
| B | 3 | 1790.7 | 596.9 | 3.73 | 11.68 |
| C | 3 | 174.3 | 58.1 | 0.36 | 1.14 |
| D | 3 | 218.4 | 72.8 | 0.45 | 1.42 |
| Hata | 3 | 480.0 | 160.0 | | 3.13 |
| Toplam | 15 | 15326.4 | | | 100 |

Tablo 4.18: $SAK_{254}$ giderim verimi için ANOVA sonuçları

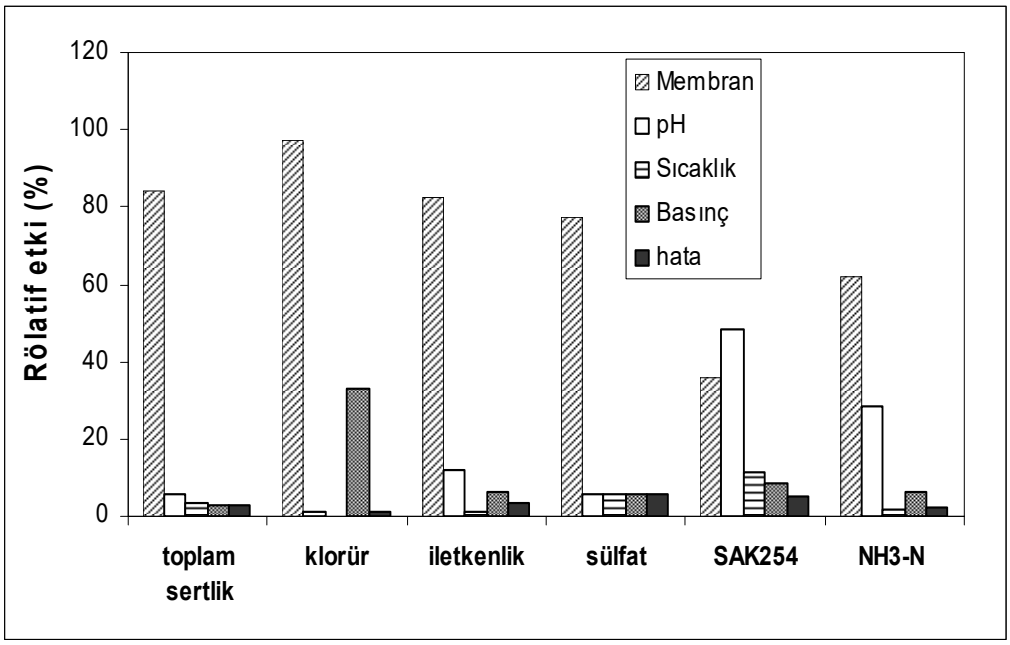
| Faktör | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Ortalama Kareler toplamı | F oranı | %P |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 402.7 | 134.2 | 7.25 | 35.62 |
| B | 3 | 543.3 | 181.1 | 9.78 | 48.06 |
| C | 3 | 128.1 | 42.7 | 2.31 | 11.33 |
| D | 3 | 0.8 | 0.3 | 0.01 | 0.07 |
| Hata | 3 | 55.5 | 18.5 | | 4.91 |
| Toplam | 15 | 1130.4 | | | 100 |

Tablo 4.19: $NH_3$-N Giderimi için ANOVA sonuçları

| Faktör | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Ortalama Kareler toplamı | F oranı | %P |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 2338.4 | 779.5 | 29.36 | 61.97 |
| B | 3 | 1065.6 | 355.2 | 13.38 | 28.24 |
| C | 3 | 55.8 | 18.6 | 0.70 | 1.48 |
| D | 3 | 234.0 | 78.0 | 2.94 | 6.20 |
| Hata | 3 | 79.6 | 26.5 | | 2.11 |
| Toplam | 15 | 3773.5 | | | 100 |

Her bir faktörün ve hatanın 3 serbestlik derecesi için %95 güven aralığında $F_{kritik}$ değeri ($F_{0,05;3,3}$) 9.28 olarak belirlenmiştir. Kirletici madde giderim verimi parametrelerine ait ANOVA tablolarındaki F oranları ve $F_{kritik}$ değeri karşılaştırıldığında toplam sertlik, klorür, sülfat, iletkenlik ve $NH_3$-N gideriminde membran faktörünün etkisi önemli iken, $SAK_{254}$ gideriminde ise pH faktörünün etkisinin daha fazla olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 4.14–4.19'da hesaplanan %p değerlerinden hareket edilerek faktörlerin kirletici madde giderim verimi parametreleri üzerindeki rölatif etkileri Şekil 4.20'de gösterilmektedir.




Şekil 4.20: Faktörlerin kirletici madde giderim verimi parametreleri üzerindeki rölatif etkileri

Şekil 4.20'ye göre faktörlerin kirletici madde giderim verimi parametreleri üzerindeki rölatif etki sıralaması aşağıdaki gibidir:

Toplam sertlik giderimi: membran>pH>sıcaklık> basınç

Klorür giderimi: membran>basınç>pH>sıcaklık

İletkenlik giderimi: membran>pH> basınç>sıcaklık

Sülfat giderimi: membran>basınç>sıcaklık=pH

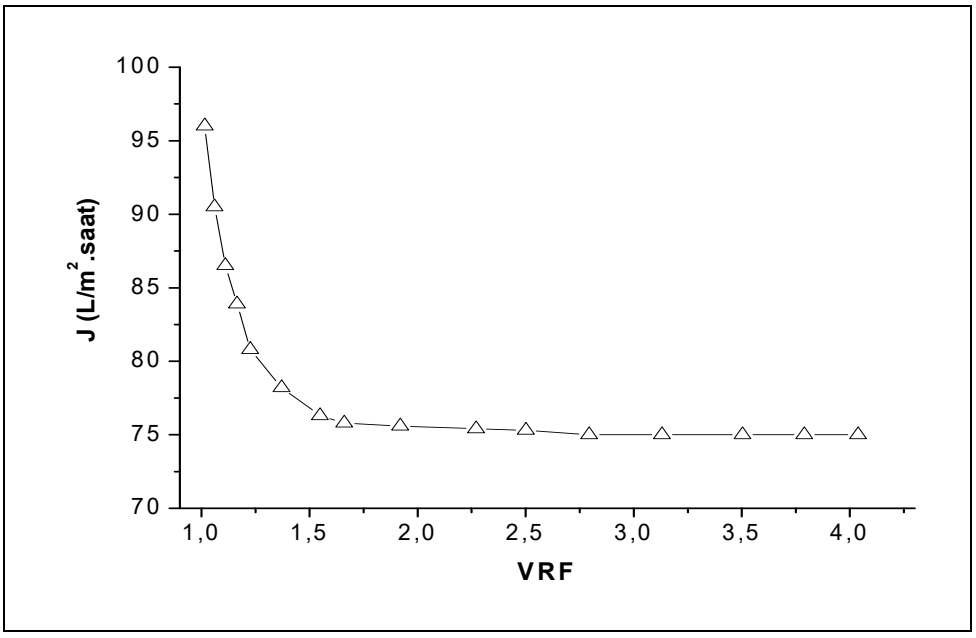
$SAK_{254}$ giderimi: pH>membran>sıcaklık>basınç

$NH_3$-N giderimi: membran>pH>basınç>sıcaklık

Faktörlerin kirletici madde giderim parametreleri üzerindeki rölatif etlilerine ilişkin değerlendirme yapılacak olursa $SAK_{254}$ giderimi hariç kirletici madde giderim verimi üzerindeki en etkili faktörün membran olduğunu söyleyebiliriz.

### 4.2.3. Doğrulama Deneyi

Taguchi deneysel tasarım yöntemi ile gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre en düşük kirlenmenin meydana geldiği uygun filtrasyon koşulları ($A_1$:Desal 5DL, $B_2$: pH=6; $C_1$: T=$20^0$C; $D_1$: ΔP=12 bar;) esas alınmış ve bu koşullar altında doğrulama deneyi yapılmıştır. Desal 5DL membranından belirlenen uygun filtrasyon koşulları altında atıksu geçirilmesi sonucunda VRF ve akı değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.21'de verilmektedir.




Şekil 4.21: Doğrulama deneyine ait VRF ve akı değerleri arasındaki ilişki

Membrandan atıksu geçirilmesi sonucunda deney sonunda elde edilen akı değeri (J) 75 $L/m^2$.saat olarak bulunmuştur. Membrandan atıksu geçirildikten sonra saf su geçirilmesi sonucunda kirlenmiş membranın saf su akısı ($J_f$) 94 $L/m^2$.saat olarak belirlenmiştir.

Kirli membranda yapılan temas açısı ölçümü sonucunda temas açısının $30^0$'den $32^0$'ye yükseldiği belirlenmiştir.

Desal 5DL membranından uygun filtrasyon koşulları altında atıksu geçirilmesi sonucunda elde edilen kompozit süzüntüde elde edilen kirletici madde konsantrasyonları Tablo 4.20'de verilmektedir.

Tablo 4.20: Doğrulama deneyi sonucunda elde edilen kompozit süzüntü numunesinde kirletici madde miktarları

| **Parametre** | **Giriş** | **Kompozit süzüntü** |
|---|---|---|
| Toplam Sertlik (mg $CaCO_3$/L) | 220 | 16 |
| Klorür (mg/L) | 650 | 460 |
| Sülfat (mg/L) | 363 | 0 |
| İletkenlik (mS/cm) | 5.55 | 3.35 |
| KOİ (mg/L) | 120 | <25 |
| $SAK_{254}$ ($m^{-1}$) | 65.5 | 8.1 |
| $RES_{436}$ ($m^{-1}$) | 18.1 | 0 |
| $RES_{525}$ ($m^{-1}$) | 12.3 | 0 |
| $RES_{620}$ ($m^{-1}$) | 9.1 | 0 |
| $NH_3$-N (mg/L) | 42 | 21 |
| Toplam Koliform | 7EMS/100 mL | 0 EMS/100 mL |

Doğrulama deneyi (Membran: Desal 5D; pH=6; $T=20^0C$; $\Delta P=12$ bar) gerçekleştirildikten sonra elde edilen membran kirlenmesine ait deneysel sonuçlar, hesaplanan sonuçlar ve güven aralıkları Tablo 4.21' de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 4.21: Membran kirlenmesi parametrelerine ait doğrulama deneyi sonuçları, hesaplanan değerler ve güven aralıkları

| **Membran kirlenmesi parametreleri** | **Elde edilen sonuçlar** |
|---|---|
| Hesaplanan toplam akı kaybı (%) | 20 |
| Deneysel olarak bulunan toplam akı kaybı (%) | 22 |
| Güven aralığı (%) | 3–70 |
| Hesaplanan membran kirlenmesi (%) | 2,6 |
| Deneysel olarak bulunan membran kirlenmesi (%) | 2 |
| Güven aralığı (%) | 2–3 |

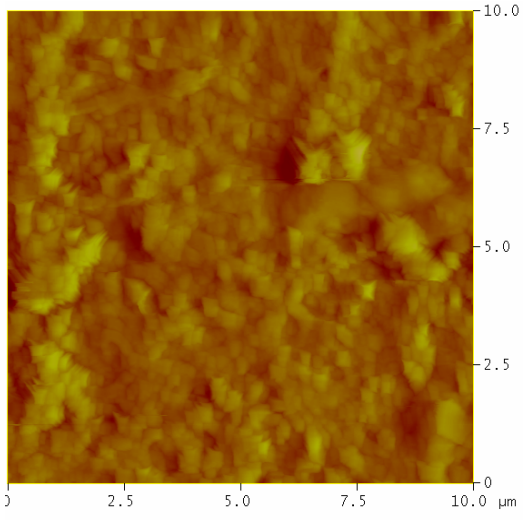
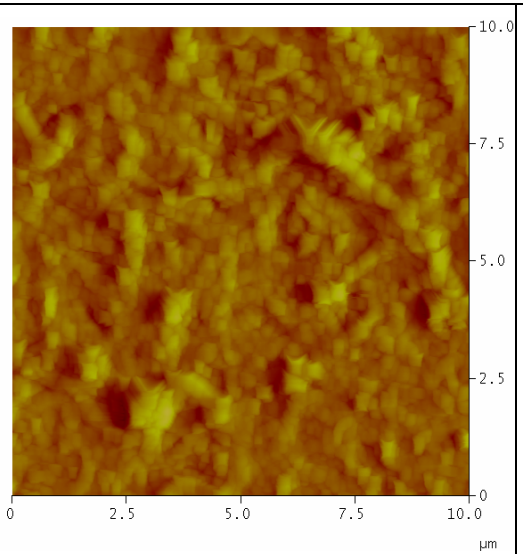
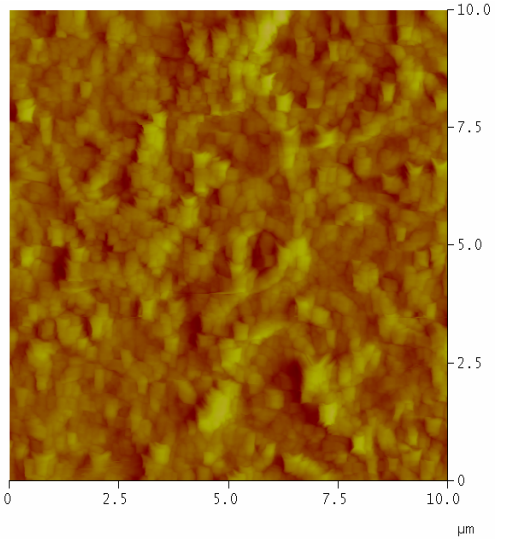
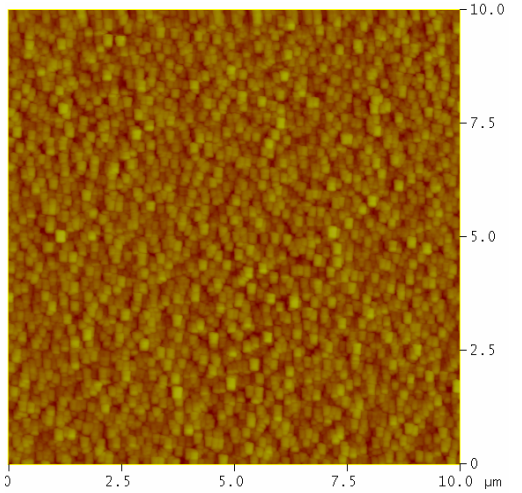
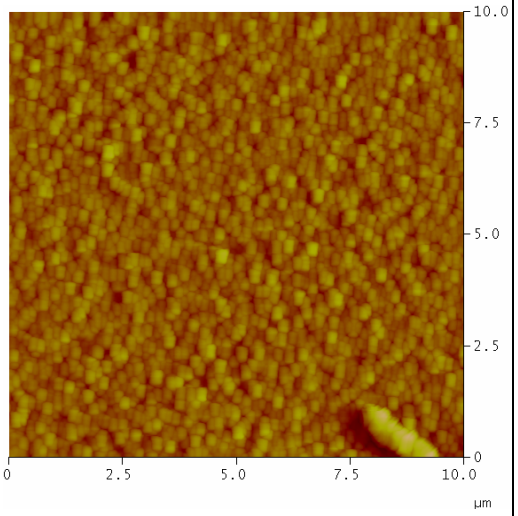
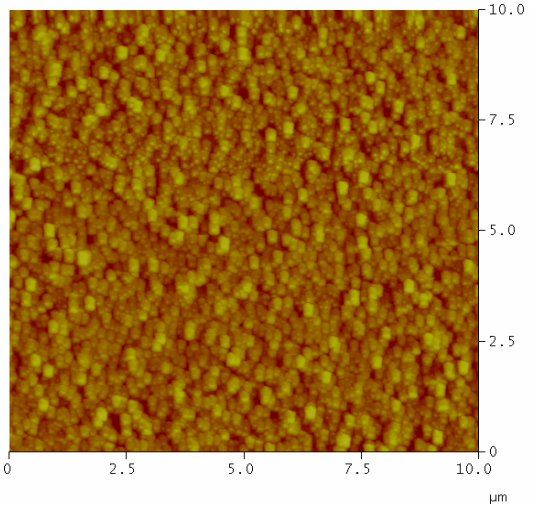
Tablo 4.21' de görüldüğü gibi doğrulama deneyinde, deneysel olarak elde edilen değerler ile hesaplanan değerlerin genel olarak birbiriyle uyumlu olduğu ve sonuçların %95 güven aralığı içerisinde kaldığını görülmüştür.

### 4.2.4. Membranlara Ait AFM ve ESEM Görüntüleri

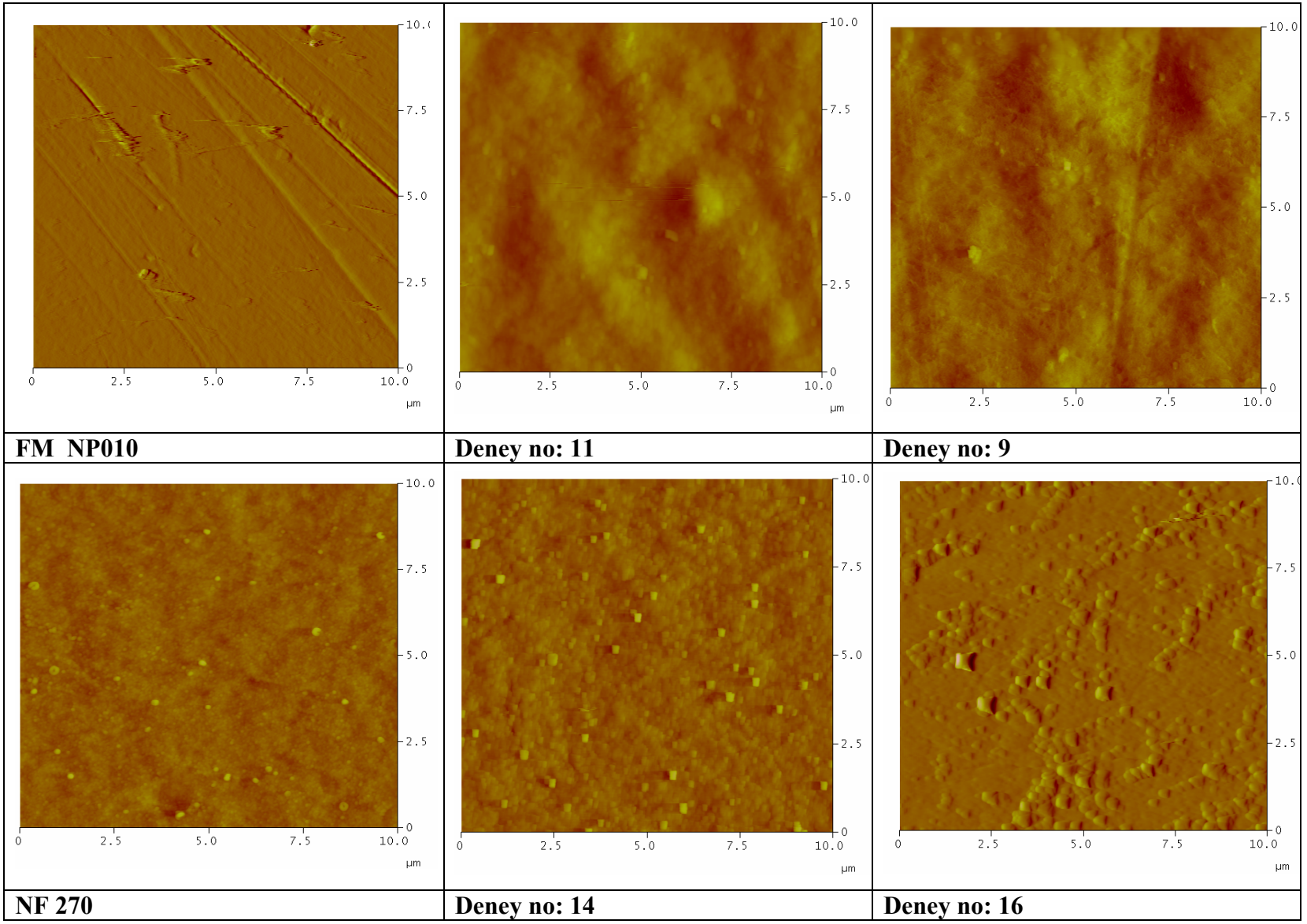
Çalışmanın bu bölümünde deneysel tasarım planı çerçevesinde farklı filtrasyon koşullarında atıksu geçirilen nanofiltrasyon membranlarında meydana gelen kirlenmenin daha detaylı olarak incelenmesi için membranlarda AFM ve ESEM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. AFM ölçümleri ile membran yüzeyinde meydana gelen kirlenme, ESEM ölçümleri ile de membran porlarında meydana gelen kirlenme araştırılmıştır.

Membran kirlenmesi parametreleri için yapılan ANOVA analizinde faktörlerin parametreler üzerindeki rölatif etki düzeyleri incelenmiş ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybında pH faktörünün diğerlerine göre daha fazla etki düzeyine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.19). Bu nedenle AFM ve ESEM görüntüleri 16 deneye ait kirli membranların hepsinde değil, sadece farklı pH değerlerinde atıksu geçirilmiş olan membranlarda gerçekleştirilmiştir. Bu durumda Tablo 4.5'e göre, kirlenmeden kaynaklanan akı kayıplarının en yüksek ve en düşük olduğu pH değerlerinde yapılan deneylere ait membranlardan AFM ve ESEM görüntüleri alınmıştır.

Aşağıda Şekil 4.22'de temiz ve kirli membranlara ait AFM görüntüleri verilmektedir. AFM ölçümlerinden elde edilen $R_a$, $R_{rms}$ ve $R_z$ değerleri Tablo 4.22'de gösterilmektedir.

| Temiz Membran | Kirli Membran | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| **NF 90** | **Deney no: 2** | **Deney no: 4** |
|  |  |  |
| **Desal 5DL** | **Deney no: 5** | **Deney no: 8** |

Şekil 4.22: Temiz ve kirli membranlara ait AFM görüntüleri



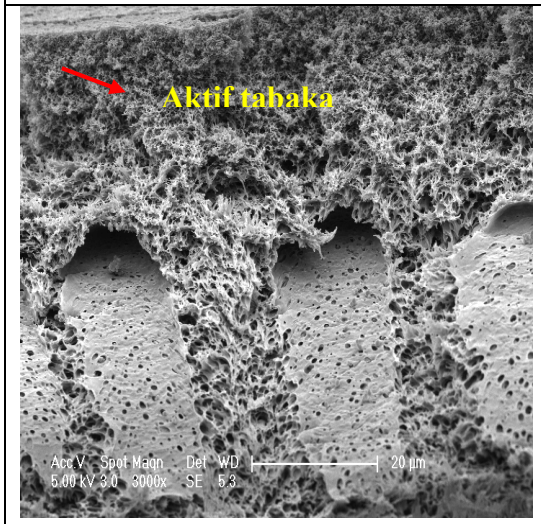
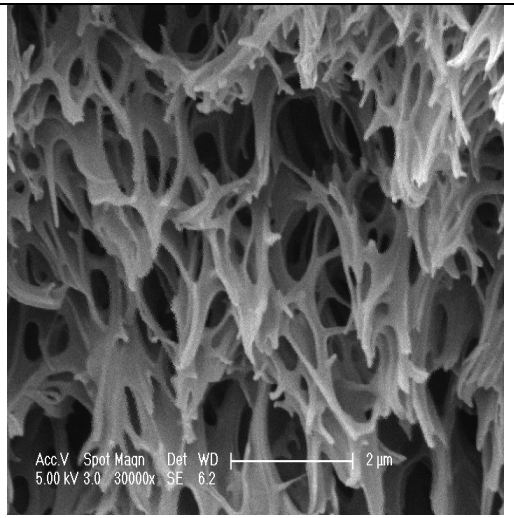
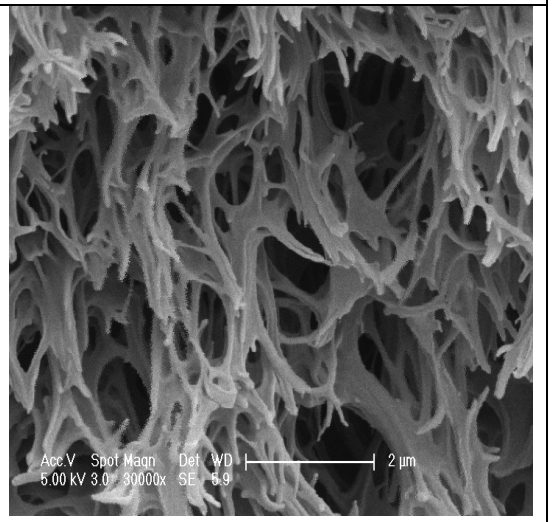
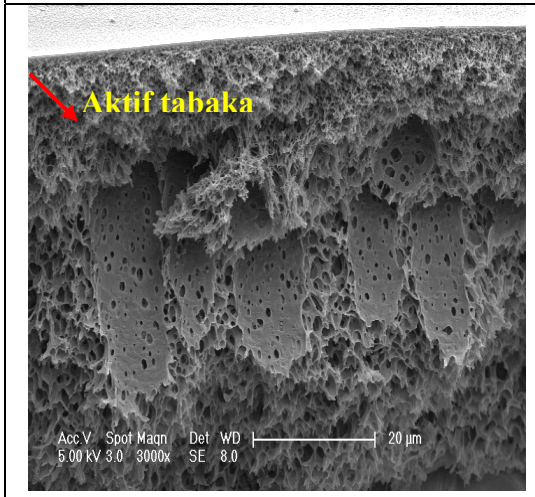
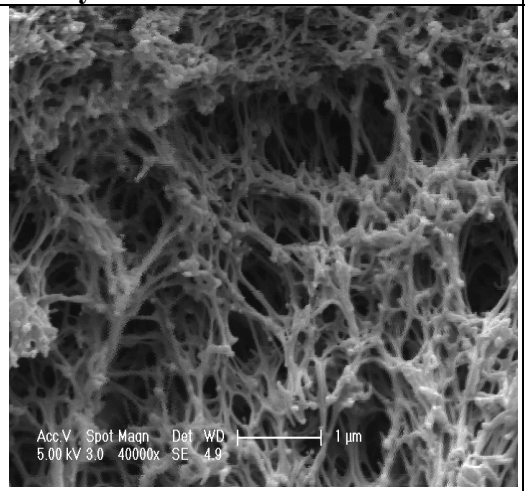
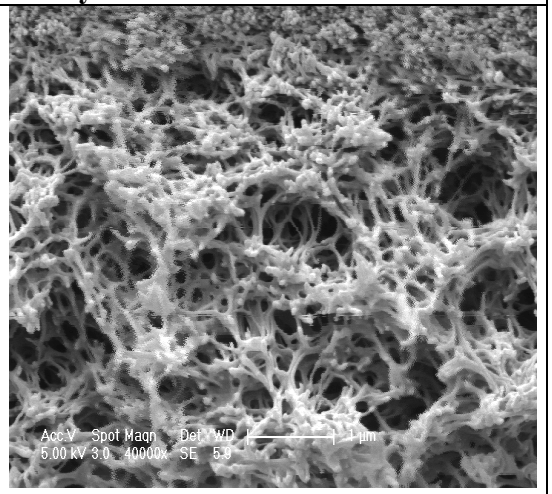

Şekil 4.22: Temiz ve kirli membranlara ait AFM görüntüleri (devam)

Tablo 4.22: Temiz ve kirli nanofiltrasyon membranların AFM görüntülerinden elde edilen $R_a$, $R_{rms}$ ve $R_z$ değerleri

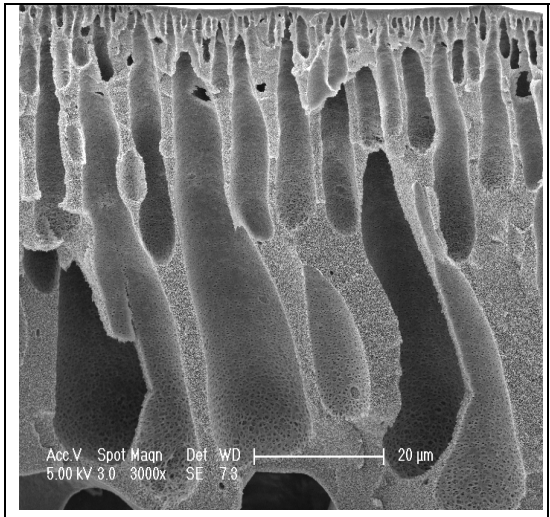
| **Membran** | **$R_a$ (nm)** | **$R_{rms}$ (nm)** | **$R_z$ (nm)** |
|---|---|---|---|
| NF 90 (Temiz membran) | 32.845 | 44.605 | 167.16 |
| NF 90 (Kirli membran, Deney no:2) | 41.141 | 46.334 | 173.48 |
| NF 90 (Kirli membran, Deney no:4) | 45.607 | 53.903 | 202.64 |
| Desal 5DL (Temiz membran) | 7.789 | 9.855 | 42.732 |
| Desal 5DL (Kirli membran, Deney no:5) | 12.541 | 10.012 | 61.076 |
| Desal 5DL (Kirli membran, Deney no:8) | 11.719 | 10.804 | 64.479 |
| FM NP010 (Temiz membran) | 0.239 | 0.442 | 2.335 |
| FM NP010 (Kirli membran, Deney no:11) | 0.484 | 0.503 | 2.708 |
| FM NP010 (Kirli membran, Deney no:9) | 0.488 | 0.540 | 2.952 |
| NF 270 (Temiz membran) | 4.046 | 6.597 | 32.398 |
| NF 270 (Kirli membran, Deney no:14) | 5.939 | 7.837 | 38.757 |
| NF 270 (Kirli membran, Deney no:16) | 8.885 | 17.122 | 55.945 |

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). Bu nedenle elde edilen değerlerden $R_{rms}$ değerlerine ilişkin değerlendirmeler yapılmıştır.

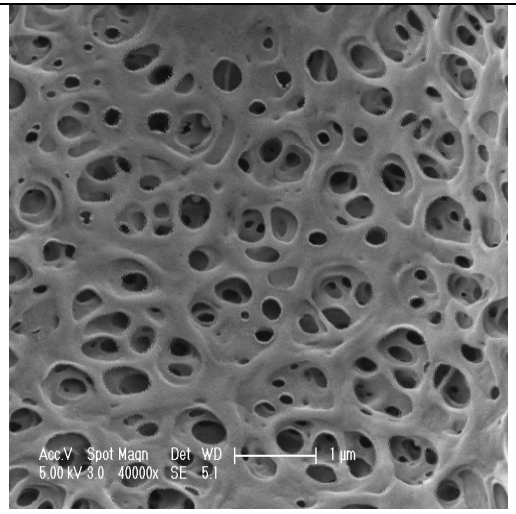
AFM görüntüleri çekilen membranların ESEM görüntüleri de çekilmiştir. Membranlara ait ESEM görüntüleri Şekil 4.23'de verilmektedir.

| Temiz Membran | Kirli Membran | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| **NF 90** | **Deney no: 2** | **Deney no: 4** |
|  |  |  |
| **Desal 5DL** | **Deney no: 5** | **Deney no: 8** |

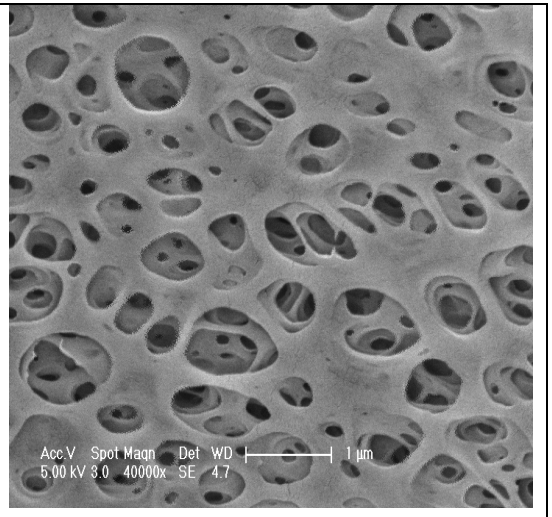
Şekil 4.23: Temiz ve kirli membranlara ait ESEM görüntüleri



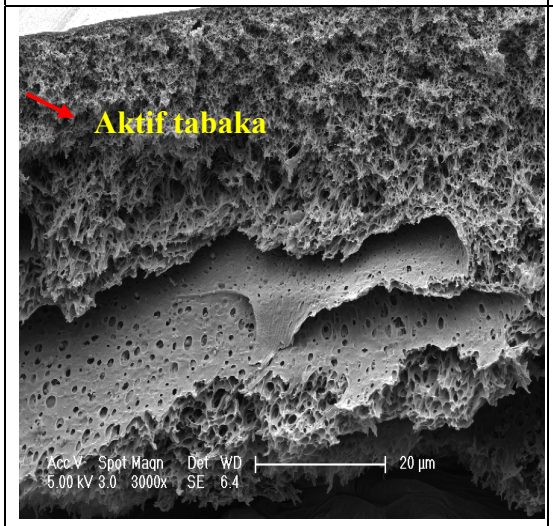

**FM NP010**



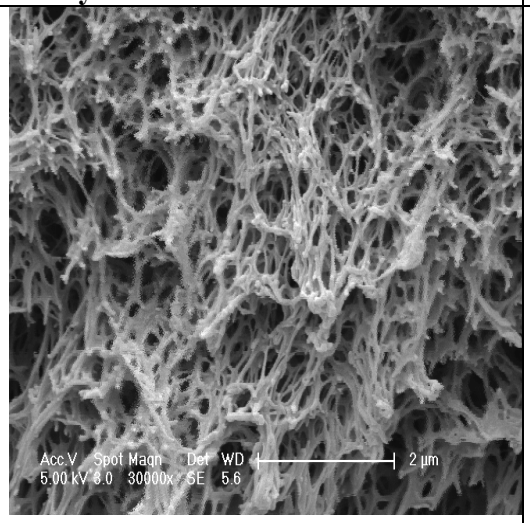

**Deney no: 11**



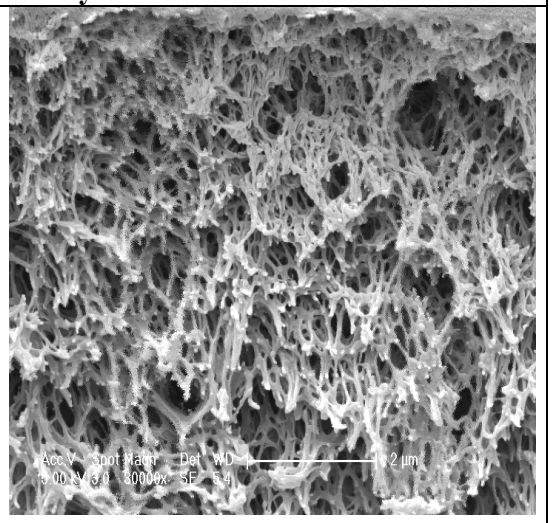

**Deney no: 9**




**NF 270**




**Deney no: 14**

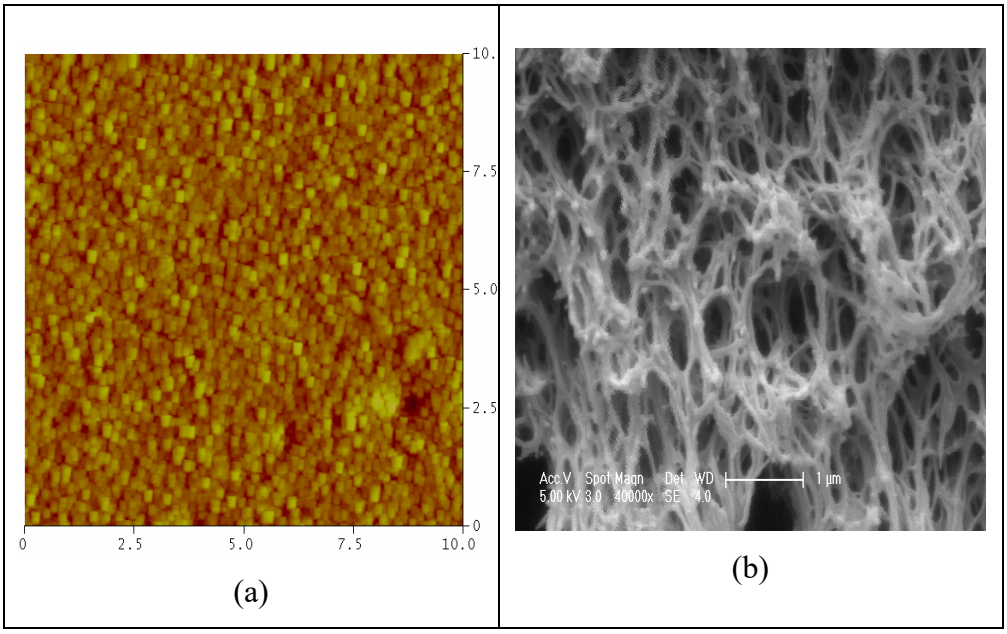



**Deney no: 16**

Şekil 4.23: Temiz ve kirli membranlara ait ESEM görüntüleri (Devam)

İnce film kompozit membranlar olan NF 90, NF 270 ve Desal 5DL membranlarının ESEM görüntüleri aktif tabaka kısmı esas alınarak çekilmiştir. Şekil 4.23'de verilen temiz ve kirli membranlara ait ESEM görüntüleri genel olarak incelendiğinde temiz membrana göre kirli membranlarda görülebilen por miktarında bir azalma olduğunu söyleyebiliriz. Özellikle kirlenmeden kaynaklanan akı kaybının en yüksek olduğu 16 nolu deneye ait membranda porlarda meydana gelen değişim daha net bir şekilde görülmektedir. NF 90 membranında ise 2 ve 4 nolu membranların ESEM görüntüleri arasında çok fazla fark olmadığı da söylenebilir.

Doğrulama deneyinde kullanılan membrana ait AFM ve ESEM görüntüleri de aşağıda Şekil 4.24'de verilmiştir.




Şekil 4.24: Uygun filtrasyon koşulları altında atıksu geçirilmiş Desal 5DL membranına ait (a)AFM ve (b)SEM görüntüleri

Doğrulama deneyinde uygun filtrasyon şartlarında atıksu geçirilen Desal 5DL membranının AFM görüntüsünden elde edilen $R_{rms}$ değeri 10.574 nm olarak bulunmuştur. Temiz Desal 5DL membranının $R_{rms}$ değerine (9.855 nm) göre kirli membranın $R_{rms}$ değerinde yüzeyde meydana gelen kirlenmeye bağlı olarak bir miktar artış meydana gelmiştir. Uygun koşullar altında atıksu geçirilen kirli Desal 5DL membranına ait ESEM görüntüsü ile bu membranda en düşük kirlenmenin görüldüğü 5 nolu deney ait membranın ESEM görüntüsüyle (Şekil 4.23) karşılaştırıldığında ise por yapısında fazla bir değişiklik gözlenmediğini söyleyebiliriz.

## 4.3. PROSES SUYU ELDESİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Çalışmanın bu bölümünde uygun filtrasyon koşulları altında Desal 5DL membranı ile elde edilen kompozit süzüntünün kalitesinin iyileştirilmesi ve fabrikada proses suyu olarak kullanılmasına yönelik deneyler yapılmıştır. Aşağıda Tablo 4.23'de atıksuyun temin edildiği süt fabrikasında kullanılan proses suyunun karakterizasyonu verilmektedir.

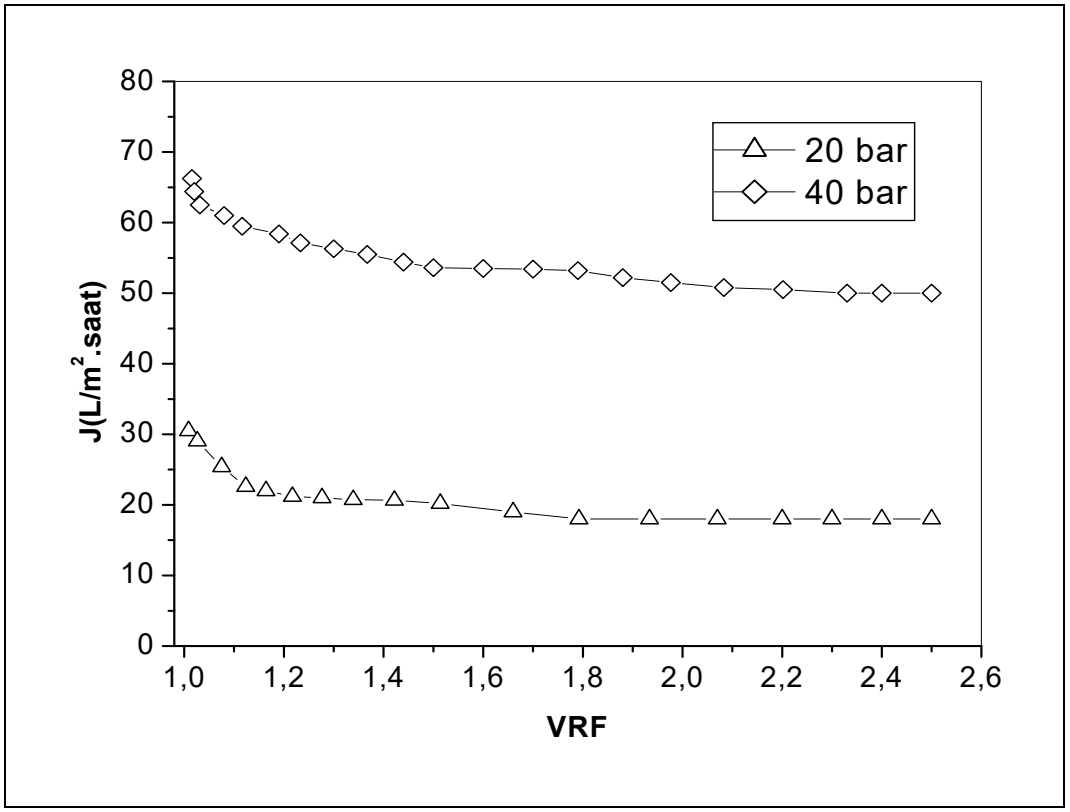
Tablo 4.23: Fabrikada kullanılan proses suyunun karakterizasyonu

| **Parametre** | **Proses Suyu** | **Kompozit süzüntü** |
|---|---|---|
| Toplam Sertlik (mg $CaCO_3$/L) | 160 | 16 |
| Klorür (mg/L) | 480 | 460 |
| Sülfat (mg/L) | 540 | 0 |
| İletkenlik (mS/cm) | 3.14 | 3.35 |
| KOİ (mg/L) | < 25 | <25 |
| $SAK_{254}$ ($m^{-1}$) | 4.1 | 8.1 |
| $RES_{436}$ ($m^{-1}$) | 0 | 0 |
| $RES_{525}$ ($m^{-1}$) | 0 | 0 |
| $RES_{620}$ ($m^{-1}$) | 0 | 0 |
| $NH_3$-N (mg/L) | 1.5 | 21 |
| Toplam Koliform | 0 EMS/100 mL | 0 EMS/100 mL |

Desal 5 DL ile uygun filtrasyon koşulları altında yapılan doğrulama deneyi sonrasına elde edilen süzüntünün, $SAK_{254}$, iletkenlik ve $NH_3$-N parametreleri hariç fabrikada kullanılan proses suyundan daha iyi kalitede olduğu söylenebilir (Tablo 4.20 ve Tablo 4.23). Fakat nanofiltrasyon membranı ile elde edilen süzüntünün fabrikada proses suyu amaçlı kullanılabilmesi için ikinci adım bir membran prosesine ihtiyaç duyulduğu açıktır. Bu amaca yönelik olarak çalışmanın bu bölümünde ters ozmoz membranı (Desal SG) kullanılmış ve daha iyi kalitede bir süzüntü elde edilmesi düşünülmüştür.

Süzüntü kalitesinin iyileştirilmesi için yapılan deneyler T=20 $^0$C, Q=2 L/dak ve VRF=2,5 filtrasyon koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Desal 5 DL membranından elde dilen 3.75 L kompozit süzüntü, 20 ve 40 bar değerlerinde ters ozmoz membranından geçirilmiştir. Ters ozmoz membranı ile yapılan deneyler sonrasında yaklaşık 2,25 L süzüntü toplanmıştır (VRF:2,5).

Desal 5DL membranı ile elde edilen süzüntülerin 20 ve 40 barda ters ozmoz membranından geçirilmesi ile elde edilen VRF değerleri ve akı arasındaki ilişki Şekil 4.25'de verilmiştir.




Şekil 4.25: Farklı basınç değerlerinde Desal SG ters ozmoz membranından Desal 5DL membranına ait kompozit süzüntünün geçirilmesi sonucunda VRF ve akı değerleri arasındaki ilişki

Ters ozmoz membranından kompozit süzüntünün geçirilmesi sonrasına deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) 20 bar için 18 L/m$^2$.saat ve 40 bar için 47 L/m$^2$.saat olarak bulunmştur. Şekil 4.24'de görüldüğü gibi 20 ve 40 bar basınç altında gerçekleştirilen deneylerde akı değerleri başlangıçta VRF artışına bağlı olarak bir miktar azalma göstermiş, belli bir noktadan sonra (VRF=1,5) ise yüksek VRF değerlerinde kararlı hale gelmiştir.

Membranda kirlenmeden kaynaklanan akı kayıplarının değerlendirilmesi için farklı basınçlarda kompozit süzüntü geçirilen membranlardan tekrar saf su geçirilerek $J_f$ akı değerleri bulunmuştur. 20 ve 40 bar için $J_f$ akı değerleri sırasıyla 20.5 ve 51 L/m$^2$.saat olarak belirlenmiştir.

Ters ozmoz membranı ile 20 ve 40 bar basınç altında yapılan deneyler sonrasında meydana gelen akı kayıpları; toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ve konsantrasyon

polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı esas alınarak hesaplanmıştır. Akı kaybı değerleri aşağıda Tablo 4.24'de verilmektedir.

Tablo 4.24: Farklı basınçlarda ters ozmoz membranından kompozit süzüntü geçirilmesi sonucunda meydana gelen akı kayıpları

| **Basınç (Bar)** | **Akı kaybı (%)** | | |
|---|---|---|---|
| | **Toplam ($J_0$-J/$J_0$)** | **Konsantrasyon polarizasyonu ($J_f$-J/$J_0$)** | **Kirlenme ($J_0$-$J_f$/$J_0$)** |
| 20 | 18 | 11.4 | 6.6 |
| 40 | 13 | 7.4 | 5.6 |

Tablo 4.24'de görüldüğü gibi 20 ve 40 barda yapılan deneylerde membranda meydana gelen akı kayıpları yakın değerlerde bulunmuştur. Her iki basınç değerinde de toplam akı kaybının büyük bir kısmı konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanmıştır. Kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları ise oldukça düşük değerlerdir.

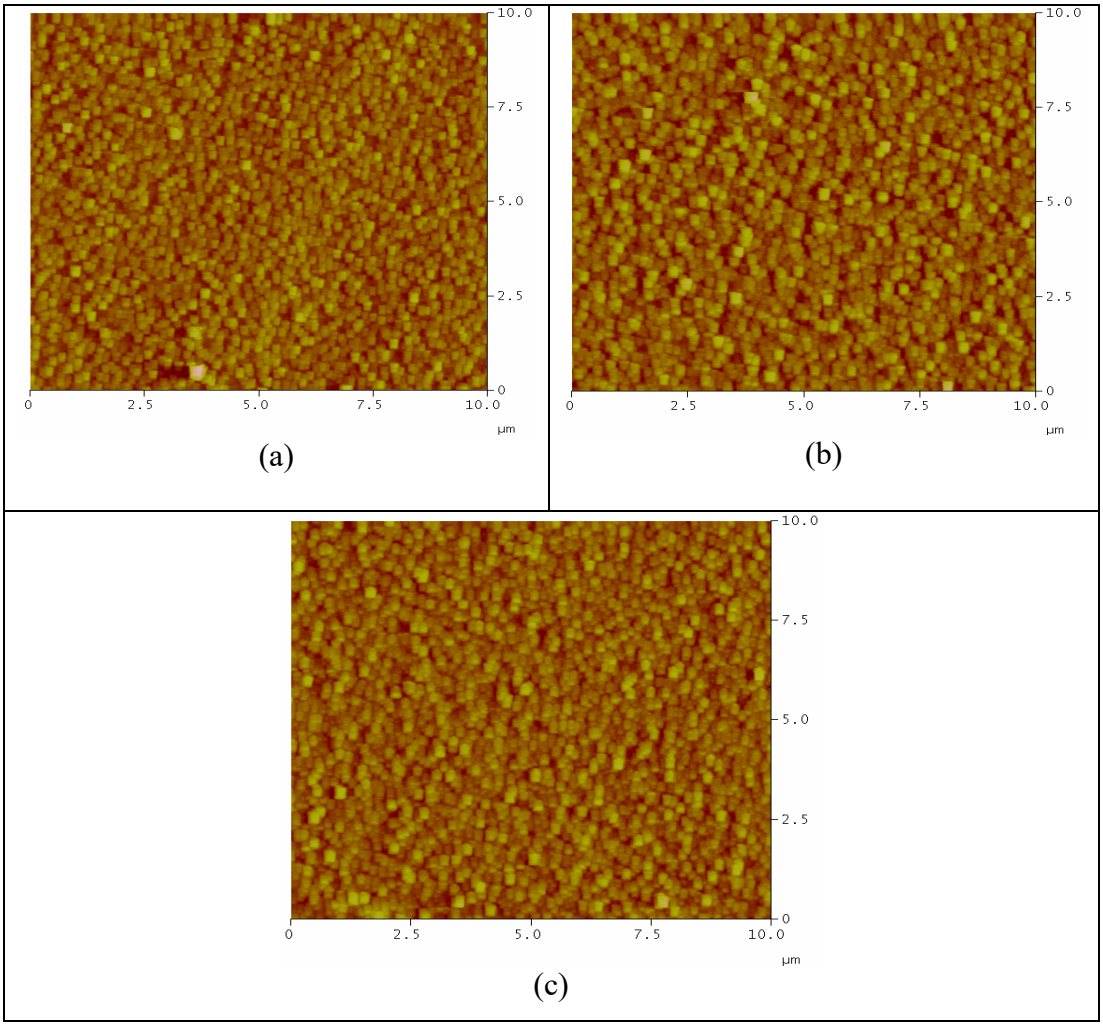
Farklı basınç değerlerinde kompozit süzüntü geçirilen ters ozmoz membranlarında temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Membranlarda ölçülen temas açısı değerleri Tablo 4.25'de verilmektedir.

Tablo 4.25: Temiz ve farklı basınç değerlerinde kompozit süzüntü geçirilmiş ters ozmoz membranlarında ölçülen temas açıları

| **Membran** | **Temas açısı ($\theta^o$)** |
|---|---|
| Temiz membran | 61 |
| Kirli membran (20 bar) | 67 |
| Kirli membran (40 bar) | 62 |

Tablo 4.32'den görüldüğü gibi ters ozmoz membranında iki farklı basınç değerinde yapılan deneyler sonrasında membranların temas açısı değeri basınç arttığında azalmıştır. Özellikle 40 barda yapılan deney sonrasında kirli membranın temas açısı değerinin temiz membranın temas açısı değerine çok yakın olduğu görülmüştür. 20 barda yapılan deneyde ise membranın temas açısı değerinde çok az bir artış meydana geldiği görülmektedir.

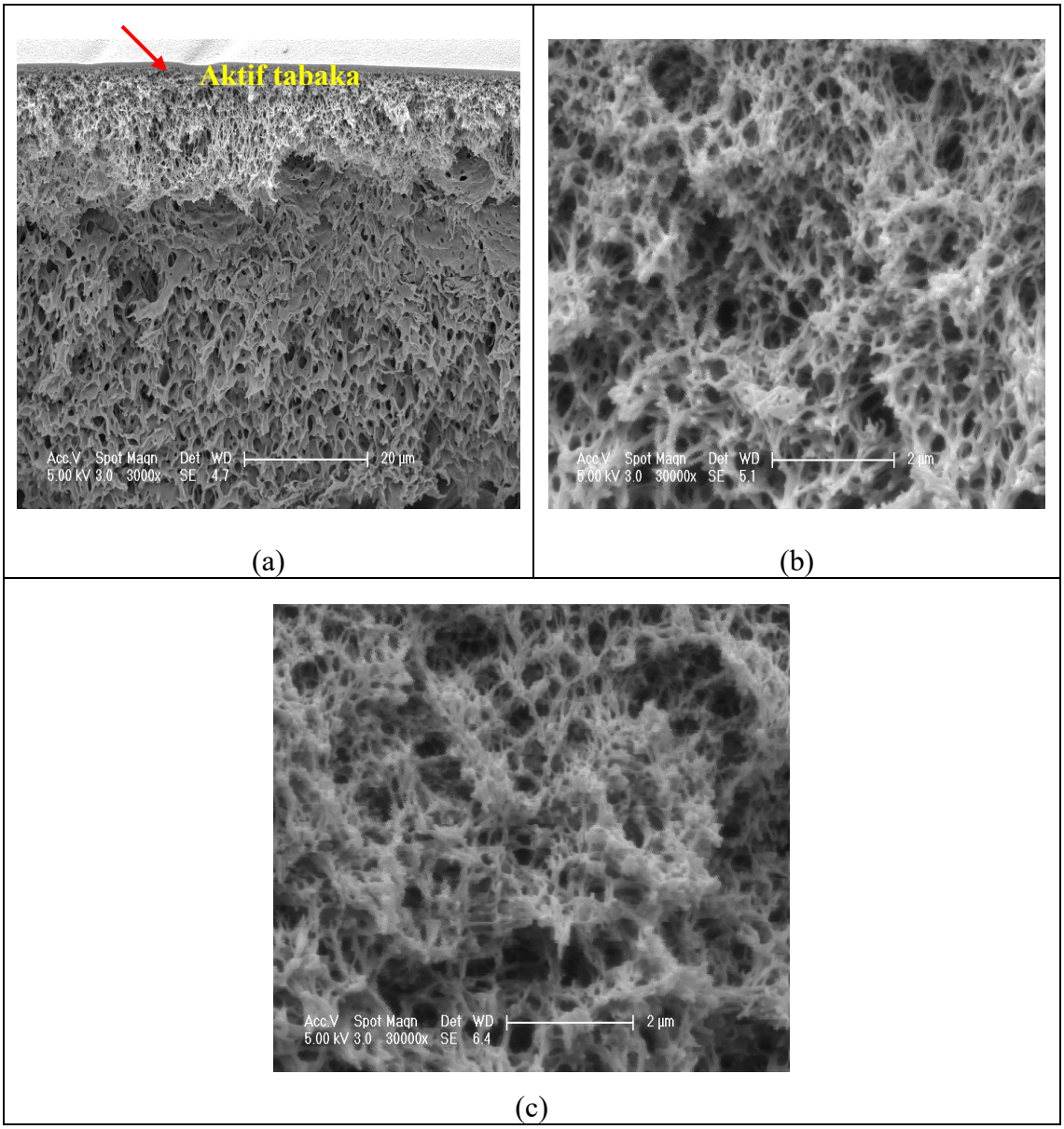
Aşağıdak şekillerde temiz ve kirli ters ozmoz membranlarına ait AFM ve ESEM görüntüleri verilmektedir. AFM ölçümlerinden elde edilen $R_a$, $R_{rms}$ ve $R_z$ değerleri ise Tablo 4.26'da gösterilmektedir.




Şekil 4.26: Ters ozmoz membranına ait AFM görüntüleri (a) temiz membran (b) 20 barda kompozit süzüntü geçirilmiş membran (c) 40 barda kompozit süzüntü geçirilmiş membran

Tablo 4.26: Temiz ve kirli ters ozmoz membranlarının AFM görüntülerinden elde edilen $R_a$, $R_{rms}$ ve $R_z$ değerleri

| **Temiz Membran** | | | **Kirli Membran (20 bar)** | | | **Kirli Membran (40 bar)** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$R_a$ (nm)** | **$R_{rms}$ (nm)** | **$R_z$ (nm)** | **$R_a$ (nm)** | **$R_{rms}$ (nm)** | **$R_z$ (nm)** | **$R_a$ (nm)** | **$R_{rms}$ (nm)** | **$R_z$ (nm)** |
| 7.346 | 9.463 | 41.949 | 10.098 | 12.165 | 70.554 | 9.120 | 10.679 | 44.353 |




Şekil 4.27: Ters ozmoz membranına ait ESEM görüntüleri (a) temiz membran (b) 20 barda kompozit süzüntü geçirilmiş membran (c) 40 barda kompozit süzüntü geçirilmiş membran

Tablo 4.26'da görüldüğü gibi 20 barda yapılan deneyde membranın $R_{rms}$ değeri temiz membranın $R_{rms}$ değerine göre az bir artış göstermiştir. Bu durumda membranların temas açısı ölçüm sonuçları ve AFM görüntülerine göre, 20 barda membran yüzeyinde daha fazla bir kirlenme olduğu sonucu çıksa da, akı azalması sonuçlarından membranda ciddi bir kirlenme olmadığı söylenebilir. Kirli membranların ESEM görüntüleri arasında ise fazla bir değişim gözlenmemiştir.

Ters ozmoz membranından 20 ve 40 bar basınç değerlerinde VRF değeri 2,5 olana kadar kompozit süzüntü geçirilmesi sonucunda elde edilen kompozit süzüntülerde kirletici madde konsantrasyonları belirlenmiştir. Aşağıda Tablo 4.27'de belirlenen kirletici madde konsantrasyonları proses suyundaki kirletici madde konsantrasyonları ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 4.27: Farklı basınç değerlerinde ters ozmoz membranı ile elde edilen kompozit süzüntülerde kirletici madde miktarları

| | **Kompozit Süzüntü** | | |
|---|---|---|---|
| **Parametre** | **Proses suyu** | **20 bar** | **40 bar** |
| Toplam sertlik (mg $CaCO_3$/L) | 160 | 0 | 0 |
| Klorür (mg/L) | 480 | 11 | 8 |
| Sülfat (mg/L) | 540 | 0 | 0 |
| İletkenlik (µS/cm) | 3140 | 225 | 127 |
| KOİ (mg/L) | < 25 | < 25 | < 25 |
| $SAK_{254}$ ($m^{-1}$) | 41 | 0.9 | 0.5 |
| $NH_3$-N (mg/L) | 1.5 | 0 | 0 |

Tablo 4.27'de görüldüğü gibi uygulanan 20 ve 40 bar basınç değerlerinde de fabrikada kullanılan proses suyundan daha iyi kalitede süzüntüler elde edilmiştir. Toplam sertlik, sülfat ve $NH_3$-N'nın her iki basınç değerinde %100 giderimi sağlanmıştır. Klorür, iletkenlik ve $SAK_{254}$ parametrelerinde ise 40 barda yapılan deneyde daha iyi giderim sağlanmıştır.

20 barda hem membranda ciddi bir akı kaybı ve kirlenme meyana gelmemesi hem de elde edilen süzüntü kalitesinin de prose suyu olarak kullanılabilir özellikte olması, proses için 20 bar basınç değerinin ekonomik açıdan daha uygun olduğunu düşündürmektedir.

# 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, bir süt ve süt ürünleri endüstrisinin biyolojik arıtma sonrası alıcı ortama deşarj edilen atıksularının Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz'dan oluşan iki adımlı membran prosesi ile ileri arıtılması araştırılmıştır. Arıtım sonrası elde edilen suyun tesiste proses suyu olarak kullanılması hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçların değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir:

**1.** Çalışmanın ilk bölümününde farklı özelliklere sahip nanofiltrasyon membranları ile yürütülen deneylerde, uygun membran ve filtrasyon koşullarının (pH, sıcaklık, basınç) belirlenmesi hedeflenmiştir. Farklı filtrasyon koşullarının membranların giderim verimleri ve kirlenme mekanizmaları üzerindeki etkileri, membranların sahip olduğu fiziksel ve kimyasal karakteristikler de dikkate alınarak incelenmiştir. Bu bağlamda, deneyler Taguchi deneysel tasarım yöntemi kullanılarak $L_{16}$ ortogonal dizinin seçildiği deneysel plan çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarım kapsamında, membran tipi, pH, sıcaklık ve basınç için deney sonuçları ayrı ayrı irdelendiğinde elde dilen sonuçlar şöyledir:

- Membran kirlenmesinin değerlendirilmesinde esas alınan toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ve temas açısındaki artış değerlerine ait S/N oranları incelendiğinde (Şekil 4.10–4.12 (a)), en yüksek S/N oranının Desal 5DL membranında elde edildiği görülmektedir. Toplam akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı için S/N oranı Desal 5DL>NF 270>FM NP010>NF 90 sırasına göre artış göstermiştir. Temas açısındaki artışta ise bu sıra Desal 5DL>NF 270>NF 90>FM NP010 şeklinde bulunmuştur. Membranların kirlenme mekanizmaları üzerinde, membran polimer yapısının önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Schäfer ve diğ., 2005). Özellikle deneylerde uygulanan farklı filtrasyon koşullarının, polimer yapısına bağlı olarak membranlarda farklı kirlenme mekanizmaları oluşturduğu

düşünülmektedir. Yapılan literatür araştırmasında, çalışmada kullanılan nanofiltrasyon membranlarının sahip oldukları zeta potansiyelleri değerlerine bağlı olarak farklı pH'larda yüzey yüklerinin değiştiği görülmüştür. Membranın zeta potansiyeli sıfırdan küçük olduğunda membran negatif yüklü, sıfırdan büyük olduğunda ise pozitif yüklü olduğu bilinmektedir. Zeta potansiyeli değerinin sıfır olduğu pH değeri ise izoelektrik noktadır. Ayrıca çözeltinin pH değeri arttığında yani izoelektrik noktadan uzaklaşıldığında negatif yük yoğunluğunun da arttığı bilinmektedir (Kaya, 2007). NF 90, Desal 5DL, FM NP010 ve NF 270 membranları ile yapılan çalışmalarda membranların izoelektrik noktalarını oluşturan pH değerleri sırasıyla, 3.5, 3.2, 4.2, 3.3 olarak belirtilmiştir (Tanninen ve diğ., 2007, Nghiem ve diğ., 2008). Bu durumda membranlar bu pH değerlerinin üzerinde negatif, altında ise pozitif yüke sahiptirler (Koschuh ve diğ., 2005).

Membran kirlenmesi üzerinde pH, membran polimeri ve membran MWCO değerlerinin etkili bir faktörler olduğu düşünelerek, bu faktörlerin membranlarda meydana gelen kirlenme ve kirletici madde giderim verimleri üzerindeki etkilerini şöyle yorumlayabiliriz:

Membranların izoelektrik noktalarına göre, çalışılan tüm pH değerlerinde (4, 6, 8, 10) membranların negatif yüklü olduğunu söyleyebiliriz. Süt endüstrisi atıksularının negatif yüklü çözünmüş organik madde içeriği bakımından zengin olduğu bilinmektedir (Sarkar ve diğ., 2006). Bu durumda, tüm pH değerlerinde atıksudaki kirletici maddeler ile membranın aynı yüke sahip olmasından dolayı artan elektrostatik itme kuvvetlerinin yüksek giderim verimleri ile düşük akı kayıplarına yol açması beklenmektedir. Fakat toplam akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybına ait S/N oranları incelendiğinde, en yüksek S/N oranının pH 6'da en düşük S/N oranın ise pH 10'da elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.10–4.11 (b)). Zeta potansiyelinin sıfır olduğu ve bu noktaya yakın pH değerlerinde, membranın por boyutu ve geçirgenliği artmakta, membran yüzeyinde ozmotik basınç azalmaktadır. Bu etkiler ise membranda akının artmasına neden olmaktadır (Childress ve Elimelech, 2000). Membranların izoelektrik nokta değerlerine en yakın pH değeri 4'de membranların negatif yük yoğunluğunun düşük olmasından dolayı kirletici madde giderim verimi üzerinde çok fazla etkili olamadığı düşünülmektedir. Buna göre pH 4 değerinde kirletici maddelerin

membranların por ve yüzeyinde birikerek akı azalmasına neden olduğu sonucu çıkmaktadır. Yapılan deneylerde de pH 6'da atıksuda bulunan tüm kirletici maddelerin pH 4'e göre daha yüksek verimle giderildiği bulunmuştur (Şekil 4.13–4.18). pH 6'da membranların negatif yük yoğunluğunun pH 4'e göre daha yüksek olması ile daha az kirletici madde ile kirlenmeye maruz kalması giderim verimlerinin yüksek bulunmasında etkili olmuştur. Ayrıca, çalışılan diğer pH değerleri arasında izoelektrik noktaya en yakın pH değeri 6'da, membran por boyutlarının genişlemesi ve geçirgenliklerinin artması düşük akı kayıplarına neden olmuştur. Diğer bir membran kirlenme parametresi olan temas açısı artışında ise, pH 4 ve pH 6'nın hemen hemen yakın değerlerde etkili olduğu görülmüştür (Şekil 4.12 (b)).

pH 8 ve pH 10 değerlerinde ise toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ve temas açısı artışına ait S/N oranlarında yüksek değerler elde edilmiştir (Şekil 4.10–4.12 (b)). Tüm kirlenme parametrelerinde membranın izoelektrik noktasından uzaklaştıkça, membran polimerindeki yüklü gruplar arasında meydana gelen elektrostatik itmeden dolayı uzun zincirler oluşmakta ve membranın por büyüklüğü azalmaktadır. Membranın por büyüklüğünde meydana gelen bu değişikliğe bağlı olarak akı da düşmektedir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde ozmotik basıncın artması, membrana uygulanan net basıncı azaltmakta ve akının düşmesine neden olmaktadır (Childress ve Elimelech, 2000). pH 8 ve pH 10' da kirlenme parametrelerinin yüksek bulunmasında bu etkilerin rol oynadığı düşünülmektedir.

Membran kirlenmesi üzerinde, membran polimeri ve membranın MWCO değeri de pH kadar önemlidir. NF 90 ve Desal 5DL membranları benzer kimyasal malzemeden (poliamid) üretilmiş ince film kompozit membranlardır. Diğer bir ince film kompozit membran olan NF 270 membranın ise malzemesi yarıaromatik piperazin-poliamid'dir. FM NP010 membranı ise malzemesi ise polietersülfon olup asimetrik yapıdadır. FM NP010 membranının MWCO değeri 1000 Da olup porlu membran, NF 90 membranı 100 Da MWCO değeri ile porsuz membran sınıfına girmektedir. NF 270 ve Desal 5DL membranlarının MWCO değerleri ise birbirine yakındır (150–300 Da).

Poliamid ve özellikle pipereazin poliamid yapıya sahip membranlar düşük pH değerlerinde yapılarından bulunan amin gruplarının $NH_3^+$ e dönüşmesi ile hidrofilik

özellik göstermektedir. Buna karşılık yüksek pH değerlerinde ise yapılarında bulunan karboksil gruplarının $COO^-$ formuna dönüşmesi ile hidrofilik özelliklerini kaybettikleri ve kirlenmeye karşı daha hassas bir yapı kazandıkları bilinmektedir (Li ve diğ., 2009). NF 90, NF 270 ve Desal 5DL membranlarında da benzer durum ortaya çıkmış, pH 8 ve pH 10'da yapılan deneylerde tüm membranlarda yüksek akı kayıpları bulunmuştur (Tablo 4.5). Özellikle piperazin poliamid malzemeye sahip NF 270 membranından % 91–92 gibi yüksek akı kayıpları ortaya çıkmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda, pipereazin poliamid membanların hidrofilik yapıya sahip olmalarına rağmen poliamid membranlar ile kıyaslandığında kirlenmeye karşı daha hassas oldukları dikkati çekmektedir (Jahanshahi ve diğ., 2010, An ve diğ., 2011) Aynı malzemeye sahip NF 90 ve Desal 5DL membranları karşılaştırıldığında ise NF 90'da tüm pH değerlerinde akı kayıpları daha yüksek bulunmuştur. Burada, NF 90 membranının düşük MWCO (100 Da) değerine sahip olmasının etkisi olmuştur. Düşük MWCO'ya sahip membranlarda akı kaybında yüzeyde biriken kek tabakasının daha etkili olduğu porlarda ise çok fazla birikmenin oluşmadığı bilinmektedir (Mohammadi ve diğ., 2003). Diğer üç membrandan farklı bir polimer (Polietersülfon) yapısına sahip FM NP010 membranında ise pH 4 ve pH 10'da yakın değerlerde akı kayıpları görülmüştür. pH 6 ve pH 8'de de yine akı kaybı değerleri birbirine yakındır (Tablo 4.5). Bu membranın MWCO değerinin yüksek olması, kirlenmenin porlarda da etkili olabileceğini göstermektedir.

Kirletici madde giderim verimi açısından bir değerlendirme yapıldığında ise, en iyi giderim verimleri NF 90 membranında elde edilmiştir (Tablo 4.8). Yapılan tüm deneylerde $RES_{436}$, $RES_{525}$, $RES_{620}$ ve toplam koliform tamamen giderilmiştir. KOİ'nin ise giderim verimi tüm deneylerde $>\%79.2$ olarak bulunmuştur. Toplam sertlik, klorür, sülfat, iletkenlik, $SAK_{254}$ ve $NH_3$-N parametrelerinin giderim verimlerine ait S/N oranları incelendiğinde en yüksek S/N oranlarının NF 90 membranında elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.13–4.18 (a)). Yukarıda da bahsedildiği gibi, NF 90 membranının düşük MWCO değerine sahip olması giderim verimi üzerinde olumlu bir etki yapmış ve kirletici maddelerin diğer membranlar ile kıyaslandığında daha iyi giderildiği görülmüştür. FM NP010 membranının ise porlu bir yapıya sahip olması, kirletici madde giderim verimlerini düşük bulunmasına neden olmuştur. Yakın MWCO değerlerinde olan Desal 5DL ve NF 270 membranlarında ise kirletici madde giderim verimleri de hemen hemen yakın değerlerdedir (Tablo 4.5).

Sonuç olarak, membran kirlenme parametreleri toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ve temas açısı artışı değerleri dikkate alındığında Desal 5DL membranı ve pH 6 değerinin uygun faktörler olduğu gözükmektedir. Kirletici maddelerin en yüksek giderim verimlerinin sağlandığı membran NF 90 ve pH değeri 10'dur. NF 90 ve pH 10'da yüksek akı kayıplarının görülmesinden dolayı, Desal 5DL membranı ve pH 6 değerinin kullanımının uygun olacağı düşünülmüştür.

- Membran kirlenmesi parametreleri ve kirletici madde giderim verimi parametreleri üzerinde etkili olan diğer bir faktör sıcaklıktır. Sıcaklık faktörünün farklı seviyelerine ait ($20^0$C, $25^0$C, $30^0$C, $35^0$C) S/N grafikleri incelendiğinde, sıcaklık azaldığında tüm parametrelere ait S/N oranlarının arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.10–4.12 (c), Şekil 4.13–4.18 (c)). En yüksek S/N oranının görüldüğü $20^0$C, en düşük kirlenmenin ve en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir. Literatürde, sıcaklık arttığında atıksuda bulunan organik ve inorganik maddelerin difüzyon hızının arttığı ve giderim verimlerinin düştüğü belirtilmiştir. (Manttari ve diğ., 1997, Archer ve diğ., 1999). Yapılan deneylerde de benzer bir durum görülmüş ve kirletici madde giderim verimleri sıcaklık artışıyla azalmıştır. Membranlarda meydana gelen kirlenmenin sıcaklık artışı ile artması ise membrandan geçen kirletici maddelerin daha fazla kirlenmeye sebep olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu durumda çalışma için uygun sıcaklık değerinin $20^0$C olarak belirlenmiştir.

- Farklı basınç değerlerinde (12, 16, 20 ve 24 bar) yapılan deneylerde membran kirlenme parametrelerine ait en yüksek S/N oranı en düşük basınç değeri 12 barda sağlanmıştır (Şekil 4.10–4.12 (d)). Toplam sertlik ve sülfat parametreleri hariç en yüksek giderim verimlerinin sağlandığı basınç değeri 24 bar olarak bulunmuştur (Şekil 4.13–4.18 (d)). 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, 2011). Ayrıca yüksek basınç değerlerinde oluşan kek tabakasının ikincil membran gibi davranıp kirletici madde giderim verimlerini arttırdığı da düşünülmektedir. Membran kirlenme parametreleri esas alındığında 12 barın uygun basınç değeri olduğuna karar verilmiştir.

- Membran kirlenmesi parametreleri üzerinde faktörlerin rölatif etki düzeylerinin belirlenmesi için yapılan ANOVA analizi sonucunda, atıksuyun pH değerinin en etkili faktör olduğu belirlenmiştir. Membran faktörü de membran kirlenmesi üzerinde bir diğer önemli faktör olarak bulunmuştur (Tablo 4.11–4.13; Şekil 4.19). Giderim verimi parametreleri toplam sertlik, klorür, sülfat ve iletkenlik parametreleri için en etkili faktör olarak membran bulunmuştur. Bu parametrelerin giderim verimlerinde pH, sıcaklık ve basınç faktörlerinin etkisi düşük seviyelerde kalmıştır. $NH_3$-N gideriminde de membran etkili faktör olmakla birlikte pH'nın da etkisi diğer faktörlerden daha yüksektir. $SAK_{254}$ parametresinin gideriminde ise pH faktörü etkili olmuştur. Membran kirlenmesi ve kirletici madde giderim verimi birlikte değerlendirildiğinde en etkili faktörlerin membran ve atıksuyun pH değeri olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca $SAK_{254}$ parametresi hariç diğer parametrelerin gideriminde membran faktörünün oldukça yüksek etkiye sahip olmasında, membranların MWCO değerlerinin etkisi olduğu düşünülmektedir. $SAK_{254}$ parametresinde ise kirlenme parametrelerinde olduğu gibi pH ve membran faktörlerinin etkili olması, membran kirlenmesinde atıksuda bulunan organik maddelerin etkili bir rol oynadığını düşündürmektedir.

- Membran kirlenmesinin en düşük seviyede meydana geldiği uygun filtrasyon koşulları (Membran: Desal 5DL, pH=6 T=$20^0$C; ΔP=12 bar; VRF=4) esas alınarak yapılan doğrulama deneyinde elde edilen sonuçların %95 güven aralığı içerisinde olduğu ve bu membran için de tasarımın başarılı bir şekilde uygulandığı belirlenmiştir (Tablo 4.21).

- Temiz membranlarda yapılan AFM ölçümleri sonucunda elde edilen $R_{rms}$ değerlerine bakıldığında en yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip membran NF 90'dır. En az pürüzlüğüne sahip membran ise FM NP010'dur. Desal 5 DL ve NF 270 membranlarının ise $R_{rms}$ değerleri yakındır (Tablo 4.22). NF 90 membranında en düşük ve en yüksek akı kaybının görüldüğü deneylere ait membranların ESEM göüntüleri incelendiğinde ise membranların por yapısı arasında çok fazla fark olmadığı gözükmektedir (Şekil 4.23). En düşük MWCO değerine ve en yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip NF 90 membranında kirlenmenin yüzeyde meydana geldiği söylenebilir. Bu durumu kirli NF 90 membranına ait $R_{rms}$ değerleri de desteklemektedir (Tablo 4.22). NF 270 membranında ise özellikle pH 10'da yapılan 16 nolu deneye ait

görüntüler incelendiğinde hem yüzeyde hem de porlarda kirlenme olduğu açıktır. En yüksek MWCO değeri ve en düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip FM NP010 membranına ait temiz ve kirli membranlara ait $R_{rms}$ değerleri ve ESEM görüntüleri değerlendirildiğide kirlenmenin porlarda daha etkili olduğu gözükmektedir. Çalışmamızda uygun membran tipi olarak bulmuş olduğumuz Desal 5DL membranında ise yüzeyde ve porlarda meydana gelen değişim daha az olmuştur. Doğrulama deneyinin yapıldığı Desal 5DL membranına ait ESEM görüntüsü ile bu membranda en düşük kirlenmenin görüldüğü 5 nolu deneye ait membranın ESEM görüntüsüyle (Şekil 4.23) karşılaştırıldığında ise por yapısında fazla bir değişiklik gözlenmemiştir.

**2.** Çalışmanın ikinci aşamasında, Desal 5DL membranı ile uygun filtrasyon koşullarında elde edilen kompozit süzüntünün kalitesinin iyileştirmek ve fabrikada proses suyu olarak kullanılmasına yönelik olarak ters ozmoz membranı kullanılmıştır. Desal 5DL mebranından elde edilen kompozit süzüntü bu membrandan iki farklı basınç (20 ve 40 bar) altında geçirilmiştir. Her iki basınç değerinde de toplam sertlik, sülfat ve $NH_3$-N'nin %100 giderimi sağlanmıştır. Klorür, iletkenlik ve $SAK_{254}$ parametrelerinde ise 40 barda yapılan deneyde daha iyi giderim sağlanmıştır. 20 ve 40 barda elde edilen her iki süzüntü, fabrikada kullanılan proses suyundan daha iyi kalitededir. 20 ve 40 barda yapılan deneylerde membranda meydana gelen akı kayıpları da yakın değerlerde bulunmuştur (%5.6-6.6). Kirli membranlarda yapılan AFM, ESEM ve temas açısı ölçümlerinde de membranların yüzey ve porlarında çok fazla kirlenme meydana gelmediği görülmüştür. 20 barda membranda yüksek akı kaybı ve kirlenme meyana gelmemesi ve elde edilen süzüntü kalitesinin de prose suyu olarak kullanılabilir özellikte olmasından dolayı, proses için bu basınç değerinin ekonomik açıdan daha uygun gözükmektedir.

Sonuç olarak, atıksuyun temin edildiği süt fabrikasının biyolojik olarak arıtılmış deşarj atıksuyunun nanofiltrasyon ve ters ozmozdan oluşan iki adımlı bir membran prosesi ile ileri arıtımı sonucunda proses suyundan daha iyi kalitede kompozit süzüntü elde edilebilmiştir. Tez kapsamında önerilen 2 adımlı ileri arıtma prosesinin ilgili endüstride pilot ölçekli çalışmalar ile uygulanarak doğrulanması önerilmektedir.

# KAYNAKLAR

ANACAK, S., 2008, *Süt endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı*, Lisans Bitirme Tezi, Uludağ Üniversitesi.

AN Q., Lİ F., Jİ Y., CHEN H., 2011, Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 367, 158–165

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

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

ARNAIZ C., BUFFIERE P., ELMALEH S., LEBRATO J., MOLETTA R., 2003, Anaerobic digestion of dairy wastewater by inverse fluidization: The inverse fluidized bed and the inverse turbulent bed reactors, *Environmental Technology*, 24, 11, 1431-1443.

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.

AYDINER, C., BAYRAMOGLU, M., KARA, S., KESKINLER, B., INCE, O., 2006, Nickel removal from waters using surfactant-enhanced hybrid PAC/MF process.I. The influence of system-component variables, *Industrial Engineering Chemical Research*, 45, 3926-3933.

BANU, J. R., ANANDAN, S., KALIAPPAN, S., YEOM, I-T., 2008, Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods, *Solar Energy*, 82, 812-819

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.

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

CAMMAROTA M.C., TEIXEIRA G.A., FREIRE D.M.G. (2001). Enzymatic pre-hydrolysis and anaerobic degradation of wastewaters with high fat contents, *Biotechnology Letters,* 23, 1591-1595.

CHANDAN, R., 1997, *Dairy-Based ingredients, Eagan Press*, Minnesota.

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.

ÇAPRAZ, İ., YILMAZ, V., 2005, *Süt ve süt ürünleri sektör profili*, İstanbul Ticaret Odası Kobi Araştırma ve Geliştirme Şubesi.

DEMİREL B, YENİGÜN O., ONAY TURGUT T. 2005, Süt endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı, *İTÜ dergisi*, cilt 15 sayı 1-3, 3-16

DEMIRER, S., 2008, A study on nutrient removal from municipal wastewater by struvite formation using Taguchi's design of experiments, *Environmental Engineering Science*, 25 (1), 1-10.

DIN 38404-C3, 2003, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)- Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung; Spektraler Absorptionskoeffizient (C3),* Beuth Verlag, Berlin.

EKDAL, A., 2000, *Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının kimyasal arıtılabilirliği,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

EROĞLU, V., AKÇA L., 1989, *Besinci Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi*, Çukurova Üniversitesi, s.523-533

EUROPA NORM, EN ISO 7887, 1998, *Water quality-Examination and determination of colour*, Çevre İhtisas Grubu

JAHANSHAHİ M., RAHİMPOUR A., PEYRAVİ M., 2010, Developing thin film composite poly (piperazine-amide) and poly(vinyl-alcohol) nanofiltration membranes, *Desalination*, 257, 129–136

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

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., 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.

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

KILIÇ, A., 2006*, Süt endüstrisi atıksularının arıtımında ardışık kesikli reaktörde (SBR) hareketli biofilm uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

KHOJARE, A.S, KADU, A. B., WASNIK, P.G., PATIL, M.R., 2005, Adaptability of membrans for Dairy Waste Water Managent, *Asian Exp. Sci*, Vol. 19, no. 2, 105–112

KOSCHUH, W., THANG V.H., KRASTEVA S., NOVALIN S., KULBE K.D., 2005, Flux and retention behaviour of nanofiltration and fine ultrafiltration membranes in filtrating juice from a gren biorefinery: A membrane screening, *Journal of Membrane Science*, 261 (1–2),121–128.

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

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

KÖSEOĞLU, 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.

Lİ L., ZHANG S., ZHANG X., 2009, Preparation and characterization of poly(piperazineamide) composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and piperazine, *Journal of Membrane Science,* 335 (2009) 133–139

MANTTARI, M., NUORTILA-JOKINEN, J., NYSTROM, M., 1997, Influence of filtration conditions on the performance of NF membranes in the filtration of paper mill total effluent, Journal of Membrane Science, 137, 187-199

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

MOHAMMADI, T., KAZEMIMOGHADAM, M., SAADABADI, M., 2003, Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions, *Desalination*, 157, 369-375.

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

NAKHLA, G., LUGOWSKİ, A., PATEL, J., RIVEST, V., 2005, Combined biological and membrane treatment of food-processing wastewater to achieve dry-ditch criteria: Pilot and full-scale performance, *Bioresource Technology*, 97, 1–14.

NGHIEM, L. D., COLEMAN, P. J., 2008, NF/RO filtration of the hydrophobic ionogenic compound triclosan: Transport mechanisms and the influence of membrane fouling, *Separation and Purification Technology*, 62, 709-716.

OKTAV, E., 2007, *Yüksek kirlilik içeren atıksuların arıtımında membran işlemlerinin uygulanması*, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ORHON, D., ARTAN, N., 1984. *Endüstriyel Atık suların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi*- Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi.

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

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

ÖZTÜRK, M., 2002, Ters Ozmoz Sistemleri ile Suların Arıtımı, *Tesisat Dergisi*, İstanbul

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

RAMASAMY E.V., GAJALAKSHMI S., SANJEEVI R., JİTHESH M.N. ve ABBASI S.A. (2004). Feasibility studies on the treatment of dairy wastewaters with upflow anaerobic sludge blanket reactors, *Bioresource Technology*, 93, 209-212.

ROSS, P. J., 1996, *Taguchi Techniques for quality engineering*, Second Edition, New York: McGraw-Hill

SAFARZADEH, M. S., MORADKHANI, D., ILKHCHI, M. O., GOLSHAN, N. H., 2008, Determination of the optimum conditions for the leaching of Cd-Ni residues from electrolitic zinc plant using statistical design of experiments, *Separation and Purification Technology*, 58, 367-376.

SARKAR, B., CHAKRABARTI, P. P., KALE, V., 2005, Wastewater treatment in dairy industries-possibility of reuse, *Desalination* 195 (2006) 141-152

SAVAŞKAN, M., 2003, *Deney tasarımı yöntemlerinin karşılaştırmalı kullanımı ile ince sert seramik kaplı matkap uçlarının performans değerlendirmesi ve optimizasyonu*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

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

SCOTT, K., 1995, *Handbook of industrial membranes*, Elsevier Advanced Technology Oxford, London.

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

SINGH, S., KHULBE, K.C., MATSUURA, T., RAMAMURTHY, P., 1998, Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science*, 142, 11-127.

SPONZA, D., PALA, A., 1994. Bir Süt Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu ve Arıtma Sisteminin incelenmesi, *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, Cilt: 4, Sayı: 3.

STRYDOM J.P., MOSTERT J.F., BRITZ T.J., 1995, Anaerobic treatment of a synthetic dairy effluent using a hybrid digester, *Water SA*, 21, 125-130.

ŞANYILMAZ, M., 2006, *Deney tasarımı ve kalite geliştirme faaliyetlerinde Taguchi yöntemi ile bir uygulama*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

TANNINEN, J., MÄNTTÄRI, M., NYSTROM, M., 2007, Effect of electrolyte strength on acidic separation with NF membranes, *Journal of Membrane Science*, 294, 207-212.

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

TAŞIYICI, 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.

UZAL, N., 2007, *İndigo boyama atıksularının membran teknolojileri kullanılarak geri kazanımı ve yeniden kullanımı*, Doktora Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

WILSON, S., 2007, *Süt ve Süt Ürünleri – TRA2*, Düzey 2 Bölgeleri Kalkınma Programı, RD-AKKM.419.TR

YASAR, A., AHMAD, N., CHAUDHRY, M.N., REHMAN, M.S.U, KHAN, A.A.A., 2007, Ozone for color and COD removal of raw and anaerobically biotreated combined industrial wastewater, *Polish J. of Environ. Stud.*16 (2), 289–294.

YESILYURT, M., 2004, Determination of the optimum conditions for the boric acid extraction from colemanite ore in $HNO_3$ solutions, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1189-1194.

YETİLMEZSOY, K., SAKAR, S., 2008, Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 547-558.

YILDIZ, Y. Ş., 2008, Optimization of bomaplex red CR-L dye removal from aqueous solution by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 194-200.

# ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul'da doğdu. 2003 senesinde Fatih Kız Lisesi'nden mezun oldu, aynı yıl içerisinde Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Lisans eğitimine başladı. 2008 senesinde Çevre Mühendisliği Bölümü' nü tamamlayarak, 2009 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı ve halen aynı bölümde eğitimine devam etmektedir. 2009 yılından beri özel bir şirkette çalışmaktadır.