

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYODİZEL ÜRETİM TESİSİ ATIK SULARININ
MEMBRAN FİLTASYONU**

YÜKSEK LİSANS

Çevre Müh. Aynur HACİFETTAHOĞLU

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Danışman: Doç. Dr. Ertan DURMUŞOĞLU

KOCAELİ, 2009

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYODİZEL ÜRETİM TESİSİ ATIKSULARININ
MEMBRAN FİLTASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Aynur HACİFETTAHOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 02 Ocak 2009

Tezin Savunulduğu Tarih: 05 Şubat 2009

Tez Danışmanı

Üye

Üye

Doç.Dr. Ertan DURMUŞOĞLU

Doç.Dr. Aykan KARADEMİR

Prof.Dr. Bülent KESKİNLER

(.....)

(.....)

(.....)

KOCAELİ, 2009

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde artan nüfus karşısında daralan ve kirlenen toprak parçası üzerinde daha az yer kaplayan, çıkış suyu kalitesi bakımından oldukça verimli olan ve ekonomik boyutta oldukça avantajlı arıtma prosesleri üzerinde araştırmalar yoğunlaşmıştır. Dünya’da kullanma suyunun sınırlı olduğu yerlerde arıtılmış atık suyun tekrar kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Membran teknolojisi, atık suların tekrar kullanımını sağlaması, klasik ayırma metotlarına göre ekonomikliği ve uygulama kolaylığı bakımından son yıllarda ayırma işlemlerinde oldukça fazla uygulama alanı bulmaktadır. Ayrıca konvansiyonel arıtım metodları ile arıtılmayan atık suların membran prosesler ile güvenli bir şekilde arıtılması mümkündür.

Bu çalışmada biyodizel tesisinden çıkan atık suların mikrofiltrasyon membran yöntemi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Laboratuvar ölçekli mikrofiltrasyon düzeneğinde çeşitli özelliklere sahip membranlarda biyodizel endüstrisi atık suyunun arıtma verimleri incelenmiştir.

Bu çalışmada yardımlarını ve anlayışını esirgemeyen tez danışmanım, Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ertan Durmuşoğlu’na, bu konunun seçiminde ve laboratuvar ölçekli membran düzeneğinin temininde yardımcı olan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Bülent Keskinler’e, laboratuvarını kullandığım çalışmakta olduğum Ezici Yağ. San. Biyodizel’e, laboratuvar çalışmamda bana yardım eden mesai arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca her daim bana destek olup anlayış gösteren sevgili eşim ve aileme sonsuz teşekkür ve minnet duygularımı sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER.....	vii
ÖZET.....	ix
İNGİLİZCE ÖZET.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2.İLERİ ATIK SU ARITIMI.....	3
2.1.İleri Arıtma Tanımı.....	3
2.2.İleri Atık Su Arıtma İhtiyacı.....	4
2.3.İleri Atık Su Arıtımı için Kullanılan Arıtma Teknolojileri.....	5
2.3.1.Teknolojilerin sınıflandırılması.....	5
2.3.2.Proseslerin arıtma seviyeleri.....	6
3.MEMBRAN FİLTRASYONU.....	7
3.1.Membran Sistemler.....	7
3.2.Membran Teknolojilerinin Avantajları ve Dezavantajları.....	9
3.3.Membran Ayırma Prosesleri ve Sürücü Kuvvetler.....	10
3.4.Membran Sınıflandırması.....	10
3.4.1.Kirletici boyutuna bağlı olarak membran çeşitleri.....	11
3.4.1.1.Mikrofiltrasyon (MF).....	11
3.4.1.2.Ultrafiltrasyon (UF).....	14
3.4.1.3.Nanofiltrasyon (NF).....	16
3.4.1.4.Ters osmoz (RO).....	17
3.4.1.5.Elektrodiyaliz (ED).....	19
3.4.2.Ayırma mekanizmasına göre membran çeşitleri.....	21
3.4.2.1.Poroz (gözenekli) membranlar.....	21
3.4.2.2.Nonporoz (gözeneksiz) veya dense membranlar.....	21
3.4.2.3.İyon-değişim membranları.....	22
3.4.3.Kimyasal yapılarına göre membran çeşitleri.....	23
3.4.3.1.Organik membranlar.....	23
3.4.3.1.1.Selüloz asetat (CA) membranlar.....	23
3.4.3.1.2.Selüloz tri asetat (CTA) membranlar.....	24
3.4.3.1.3.İnce film kompozit (TFC) membranlar.....	24
3.4.3.1.4.Sülfanatlı polisülfon (SPS) membranlar.....	24
3.4.3.1.5.Poliamid (PA) membranlar.....	25
3.4.3.2.İnorganik membranlar.....	25
3.4.4.Akış yönüne göre filtrasyon çeşitleri.....	26
3.4.4.1.Son (dead-end) veya sıralı (in-line) filtrasyon.....	26
3.4.4.2.Çapraz akış (cross-flow) filtrasyonu.....	27

3.4.5. Morfolojilerine göre filtrasyon çeşitleri.....	27
3.4.5.1.Simetrik membranlar.....	28
3.4.5.1.1.Mikrogözenekli membranlar.....	28
3.4.5.1.2.Homojen (yoğun) membranlar.....	29
3.4.5.2.Asimetrik membranlar	29
3.4.5.2.1.İntegral asimetrik membranlar.....	29
3.4.5.2.2.Kompozit asimetrik membranlar.....	30
3.5.Arıtmada Kullanılan Membran Konfigurasyonu.....	31
3.5.1.Tubuler (borulu) model.....	31
3.5.2.Spiral wound (spiral kıvrılmış) model.....	32
3.5.3.Hollow fiber (boşluklu elyaf) modüller	32
3.5.4.Plate/ frame (plaka/ çerçeve) membran modüller.....	33
3.6.Membranları Temizleme Çözeltileri.....	34
3.6.1.İnorganik kirleticileri gidermek için kullanılan temizleme çözeltileri.....	34
3.6.2.Organik kirleticileri ve biyolojik organizmaları gidermek için kullanılan temizleme çözeltileri.....	36
3.7.Membran Performansını Etkileyen Faktörler.....	38
4.BİYODİZEL PROSESİ.....	40
4.1.Bitkisel Kaynaklı Yağlar ve Yağ Asitleri.....	40
4.2.Biyodizel.....	41
4.3.Biyodizel Elde Etme Yöntemleri.....	43
4.3.1.Transesterifikasyon yöntemi.....	43
4.3.2.Piroliz yöntemi.....	45
4.3.3.Süperkritik yöntemi.....	46
4.4.Biyodizel Tesislerinde Atık Su Kaynakları ve Karakterleri.....	47
5.MALZEME VE YÖNTEM.....	49
5.1.Yağlı Atık Sularda Membran Filtrasyonun Kullanıldığı Literatür Çalışmaları..	49
5.2.Arıtılabilirlik Çalışması Yapılan Biyodizel Tesisindeki Atık Su Kaynakları ve Karakterleri.....	53
5.3.Deney Düzeneği.....	54
5.4.Membran Modülü.....	56
5.5.Deneysel Yöntem.....	58
5.6.Bulgular.....	59
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Membran proseslerde geçen ve geçmeyen akımlar.....	8
Şekil 3.2. Çeşitli parametrelere göre membran sınıflandırılması.....	10
Şekil 3.3. Kirletici boyutuna bağlı olarak membran çeşitleri.....	11
Şekil 3.4. Mikrofiltrasyon.....	12
Şekil 3.5. Elek ve derin membran filtre.....	13
Şekil 3.6. Elek membran filtrenin üretimi.....	13
Şekil 3.7. Derin (depth) membran filtrenin üretimi.....	14
Şekil 3.8. Ultrafiltrasyon.....	15
Şekil 3.9. Ters osmoz.....	18
Şekil 3.10. Elektrodiyaliz membran.....	20
Şekil 3.11. Poroz (gözenekli) membran.....	21
Şekil 3.12. Nonporoz (gözeneksiz) membran.....	22
Şekil 3.13. Son (dead-end) veya sıralı (in-line) filtrasyon.....	26
Şekil 3.14. Çapraz akışlı (cross-flow) filtrasyon.....	27
Şekil 3.15. Simetrik ve asimetrik membran filtrasyon çeşitleri.....	28
Şekil 3.16. Tubuler (borulu) model.....	31
Şekil 3.17. Spiral wound (spiral kıvrılmış) model.....	32
Şekil 3.18. Hollow fiber (boşluklu elyaf) modüller.....	33
Şekil 3.19. Plate/ frame (plaka/ çerçeve) membran modüller.....	34
Şekil 4.1. Biyodizel üretim denklemi.....	43
Şekil 4.2. Transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretim prosesi.....	45
Şekil 5.1. Yağlı atık suların UF membran yöntemiyle arıtımının genel şeması.....	50
Şekil 5.2. Sartolon poliamid ve selüloz asetat filtrenin basınca karşı KOI giderim verimleri.....	62
Şekil 5.3. Sartolon poliamid ve selüloz asetat filtrenin basınca karşı BOI giderim verimleri.....	64
Şekil 5.4. Sartolon poliamid ve selüloz asetat filtrenin basınca karşı AKM giderim verimleri.....	65
Şekil 5.5. Biyodizel tesisi atık suyunun arıtım şeması.....	65

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 5.1.Mikrofiltrasyon deney düzeneği görüntüsü.....	55
Fotoğraf 5.2.Mikrofiltrasyon deney düzeneği görüntüsü.....	55
Fotoğraf 5.3.Mikrofiltrasyon deney düzeneği görüntüsü.....	56
Fotoğraf 5.4.Membran düzeneğinde filtrenin yerleştirildiği alan görüntüsü.....	57
Fotoğraf 5.5.Membran düzeneğinde filtrenin yerleştirildiği alan görüntüsü.....	57
Fotoğraf 5.6.Membran düzeneğe filtre yerleştirildikten sonraki görüntüsü.....	58
Fotoğraf 5.7.Membran filtreden atık su geçişinden sonraki görüntüsü.....	58
Fotoğraf 5.8.KOI ve BOI analizinin yapıldığı spektrofotometrenin görüntüsü.....	59

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. İleri atık su arıtma işlem ve prosesleri ile kirlilik giderimi.....	5
Tablo 2.2. İleri atık su arıtımında kullanılan çeşitli temel işlem ve proses düzenlemeleri ile ulaşılabilecek arıtma seviyeleri.....	6
Tablo 3.1. Farklı maddelerin membran yüzeyi temizleme verimliliği.....	36
Tablo 4.1. Sulu yıkama yapan biyodizel tesislerinden çıkan atık su numunesinin analiz sonuçları	47
Tablo 4.2. Kuru yıkama yöntemini kullanan biyodizel tesislerinden çıkan atık su numunesinin analiz sonuçları.....	48
Tablo 5.1. Su kirliliği kontrolü yönetmeliği tablo 5.4.sektör: gıda sanayi (yağlı tohumlardan yağ çıkarılması ve sıvı yağ rafinasyonu-zeytinyağı hariç)....	54
Tablo 5.2. Çeşitli basınçlarda ve pH'larda sartolon poliamid (SP) filtre ile yapılan çalışma sonuçları.....	60
Tablo 5.3. Çeşitli basınçlarda ve pH'larda selüloz asetat (CA) filtre ile yapılan çalışma sonuçları.....	61
Tablo 5.4. Sartolon poliamid (SP) ve selüloz asetat (CA) filtreler ile yapılan çalışma sonucundaki KOI giderim verimleri.....	62
Tablo 5.5. Sartolon poliamid (SP) ve selüloz asetat (CA) filtreler ile yapılan çalışma sonucundaki BOI giderim verimleri.....	63
Tablo 5.6. Sartolon poliamid (SP) ve selüloz asetat (CA) filtreler ile yapılan çalışma sonucundaki AKM giderim verimleri.....	64

SEMBOLLER

F	: besleme akımı
M	: membran
P	: membrandan geçen elemanlar
R	: alıkonma faktörü

Kısaltmalar

AÇ	: Aktif Çamur
AÇD	: Aktif Çamur Dönüşü
AKM	: Askıda Katı Madde
BAÇ	: Birinci Kademe Arıtma Çıkışı
BFG	: Biyolojik Fosfor Giderimi
BiAÇ	: Biyolojik Arıtma Çıkışı (çöktürmeden önce)
BNG	: Biyolojik Azot Giderimi
BOI	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CA	: Selüloz Asetat
COD	: Chemical Oxygen Demand
CTA	: Selüloz Tri Asetat
ED	: Elektrodializ
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
EPA	: Environmental Protection Agency
GF	: Granüler Filtrasyon
GP	: Gaz Permeation
HA	: Ham Atık Su
İAÇ	: İkinci Kademe Arıtma Çıkışı (çöktürmeden sonra)
KA	: Karbon Adsorpsiyonu
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyoreaktörü
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
Nit-denit	: Nitrifikasyon-Denitrifikasyon
PA	: Poliamid
PEG	: Polietilen Glikol
PTFE	: Politetra Furanetilen
PV	: Pervaporation
PVA	: Polivinil Alkol
PVC	: Polivinil Klorür
PVDF	: Polivinilden Florür
RO	: Ters Osmoz
SP	: Sartolon Poliamid
SPS	: Sülfanathlı Polisülfon
SS	: Suspended Solids
TÇK	: Toplam Çözünmüş Katı
TFC	: İnce Film Kompozit

TOC : Toplam Organik Karbon
UF : Ultrafiltrasyon

BIYODİZEL ÜRETİM TESİSİ ATIK SULARININ MEMBRAN FİLTRASYONU

Aynur HACIFETTAHOĞLU

Anahtar Kelimeler: Membran, Filtrasyon, Mikrofiltrasyon, Ultrafiltrasyon, Nanofiltrasyon, Ters Osmoz, Elektrodializ, Biyodizel, Biyodizel Tesisi Atık Suyu.

Özet: Nüfus artışı, sanayileşme ve etkin tarım faaliyetlerinin, dünyanın kısıtlı yeraltı ve yerüstü kaynaklarını tükettiği ve çevre sorunlarını arttırdığı bir gerçektir. Sanayileşme ve gelişme hamlelerine paralel olarak ülkemizde de kaynak tüketimi hızla artmaktadır. Dünyada su kaynaklarının giderek tükenmesi ve mevcut su kaynaklarının kullanılmayacak duruma gelmesi artırılmış atık suyun yeniden kullanımı konusunu ön plana çıkarmaktadır.

Membran prosesleri atık suların deşarj standartlarına uygun arıtılmasını veya atık suların yeniden kullanımını mümkün kılarak onların alternatif su kaynağı olarak değerlendirilmelerini sağlamaktadır. Bu çalışmada kuru yıkama yapan biyodizel tesisinden çıkan atık suların mikrofiltrasyon yöntemi ile arıtılması incelenmiştir. Bu amaçla, 0,45 mikron por boyutuna sahip sartolon poliamid ve selüloz asetat mikrofiltrelerinin Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI), Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOI) ve Askıdaki Katı Madde (AKM) parametreleri üzerindeki giderim verimleri araştırılmıştır.

Sonuç olarak, biyodizel atık sularının mikrofiltrasyon yönteminde sartolon poliamid filtre ile KOI'de % 42-84, BOI'de % 41-84 ve AKM'de % 68-99'lük giderim sağladığı bulunmuştur. Selüloz asetat filtre ise KOI'de % 10-43, BOI'de % 7-43 ve AKM'de % 65-96'lük giderim sağlamıştır. Bu giderim verimleri Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde verilen alıcı ortam değerlerini sağlamamasına rağmen bir ön arıtım gerçekleştirdiği görülmüştür. Bu şekilde ön arıtımı sağlanan biyodizel tesisi atık suları, aerobik prosesle arıtılabilir veya ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve/veya ters osmoz yöntemleriyle ileri arıtım yapılabilir.

MEMBRANE FILTRATION OF WASTEWATER FROM BIODIESEL PRODUCTION PROCESS

Aynur HACIFETTAHOĞLU

Keywords: Membrane, Filtration, Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, Reverse Osmosis, Electrodialysis, Biodiesel, Wastewater of Biodiesel Process.

Abstract: It is a well known fact that high population, industrialization and some agricultural activities are used up limited resources of the world and caused environmental problems. Being a developing country, consumption of the resources is also increasing in Turkey. Water resources are getting exhausted at all over the world so that it is getting more important to reuse of treated wastewater.

Membrane processes are used to treat the wastewater or applied as an advance treatment option so that the treated wastewater is reused as an alternative water source. In this study, microfiltration treatment of wastewater from a dry cleaning biodiesel process is studied. Sartolon polyamide and cellulose acetate microfilters having 0.45 micron pore size are investigated for the removal efficiency of Chemical Oxygen Demand (COD), Biological Oxygen Demand (BOD) and Suspended Solids (SS) parameters.

As a result, the removal efficiencies in COD, BOD and SS are 42-84 %, 41-84 % and 68-99 %, respectively, for microfiltration using sartolon polyamide microfilter. On the other hand, the removal efficiencies in COD, BOD and SS are 10-43 %, 7-43 %, and 65-96 %, respectively, for microfiltration using cellulose acetate microfilter. Even these removals do not maintain the standards given by the Water Pollution Control Regulation, they provide a removal that can be considered as pre-treatment. Hence, the pre-treated wastewater from biodiesel facility can be further treated by an aerobic process or ultrafiltration, nanofiltration and/or reverse osmosis can be applied as advanced treatment methods.

1. GİRİŞ

Artan su ihtiyacı ile birlikte çok sık baş gösteren su darboğazları, çevresel otoriteleri dünya çapında çok sıkı atık su standartları oluşturmaya, endüstrileri ise atık suyun mümkün oldukça geri kazanılması (sıfır atık ideali) yoluna itmektir (EPA, 2005).

Alıcı ortam üzerinde olumsuzluklar meydana getiren atık suların deşarj standartlarını sağlayabilmesi için bazı özel durumlar dışında klasik arıtım yöntemleri yeterli olmaktadır. Fakat arıtılmış su çıkışı üretim prosesine geri döndürmek veya sulama da dahil tekrar kullanım söz konusu olduğunda bu arıtma sistemlerine ilave olarak ileri arıtım gerekmektedir.

Günümüzde, çıkış suyu kalitesi bakımından oldukça verimli, alan bakımından daha az yer kaplayan ve yatırım/işletme maliyeti ekonomik olan arıtma prosesleri önem kazanmıştır. Özellikle son yıllarda geliştirilen ileri arıtım teknolojileri bu özellikleri ile kullanımlarını cazip hale getirmiştir (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005).

Arıtılmış atık suların deşarj standartlarını sağlayabilmesi için; biyolojik arıtma, adsorpsiyon, flotasyon, filtrasyon, ters osmoz ve membran biyoreaktörleri, havalandırılmalı kimyasal oksidasyon, buharlaştırma, yumaklaştırma ve yakma gibi çeşitli arıtma teknolojileri uygulanmaktadır (Hasar, 2001).

Son 20 yılda ekonomik olan birçok ileri arıtma teknolojisi geliştirilmiş ve uygulamaya sokulmuştur. Suyun kıt olduğu yörelerde ve çok su kullanan endüstrilerde atık suların tekrar kullanımı ekonomik bir alternatif olarak dikkate alınmaktadır. İleri arıtım yöntemlerinden olan membran prosesleri ile de atık suların tekrar kullanımı mümkün olmaktadır (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005).

Membran proseslerin kullanımları son yıllarda her alanda oldukça artmıştır. Bu prosesler ile güvenilir ve oldukça iyi düzeyde çıkış suyu kalitesi sağlanmaktadır. Bu sistemler endüstriyel ve evsel atık su arıtımı ve geri kazanımı gibi birçok amaçlar için kullanılabilir (Hasar, 2001).

Bu çalışmada kuru yıkama yöntemiyle çalışan biyodizel tesisi atık sularının mikrofiltrasyon membran yöntemi ile arıtılabilirliği üzerinde çalışılmıştır. Atık su numunesi arıtma tesisi giriş kanalından alınmış ve fabrika saha temizliği, tank ve teçhizat temizliği, atık yağların geldiği bidonların yıkama suları ve evsel kaynaklı atık suları içermektedir. Biyodizel; bitkisel ya da hayvansal kökenli yağların katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile reaksiyonu sonucunda açığa çıkan, yakıt amaçlı ürünün adıdır.

Biyodizel tesislerinden çıkan atık suların KOI ve BOI değerleri başta olmak üzere bazı parametreleri oldukça yüksek ölçülmektedir. Özellikle ham madde olarak ham yağın yanında kullanılmış atık yağ kullanan proseslerde daha yüksek değerler de görülebilmektedir. Bu sebeple biyodizel tesisi atık suları aerobik arıtma yöntemleri ile arıtılmaları güç olmakta ve işletme açısından daha problemlili olan anaerobik sistemleri gerektirmektedir. Dolayısıyla, mikrofiltrasyon ile ön arıtması yapılmış olan biyodizel tesisi atık suları biyolojik olarak aerobik yöntem ile arıtılması sağlanabilir. Ayrıca, bu sular ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve/veya ters osmoz yöntemleri uygulanarak tesis içinde kullanım amaçlı proses suyu veya sulama suyu olarak kullanılabilir.

Bu çalışmada kuru yıkama prensibi ile çalışan biyodizel üretim tesisinden alınan atık suyun mikrofiltrasyon prosesi ile arıtılabilirliği üzerine laboratuvar ölçekli membran filtrasyon düzeneğinde çeşitli özelliklere sahip membran filtreler ile denemeler yapılması amaçlanmıştır. 0,45 mikron por boyutuna sahip selüloz asetat ve sartolon poliamid mikrofiltrasyon membranlar ile değişik basınç değerlerinde çalışılmıştır. Bu membranlardan atık su filtre edildikten sonra arıtılmış suyun çeşitli parametrelerine bakılarak giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

2. İLERİ ATIK SU ARITIMI

2.1. İleri Arıtma Tanımı

Hızla artan nüfus, endüstrileşme ve sosyal refaha bağlı olarak artış gösteren atıkların çevreye, dolayısıyla da canlı yaşamına olası zararlı etkilerini azaltmak amacıyla değişik arıtma yöntemleri geliştirilmiştir (Hasar, 2001).

Kullanımları nedeniyle özellikleri değişikliğe uğramış atık sularda, organik bileşikler; azot ve fosfor gibi inorganik nütrientler; iz elementler; zehirli organik ve inorganik maddeler; hastalık yapan (patojen) mikroorganizmalar ve diğer maddeler bulunmaktadır (Lue-hing ve diğ., 1992). Bu nedenle, atık suların olası zararlı etkilerini azaltmak için alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtma tesislerinde arıtılmaları gerekmektedir. Yapılan arıtma tesisleri genellikle karbonlu bileşiklere göre projelendirilirler. Azotlu bileşiklerin oksidasyonu istenirse, projelerde ayrıca ek üniteler tasarlanır. Atık suların yapısında bulunan maddeler ve uygulanabilecek arıtma yöntemleri şu şekilde özetlenebilir. Atık su içerisindeki maddeler; çökebilir maddeler (organik ve anorganik) için çökeltme, havalandırma ve flotasyon gibi mekanik arıtma, oksijen tüketen (organik ve çökmeyen) maddeler için aktif çamur havuzları ve damlatmalı filtreler gibi biyolojik arıtma, çözülmüş azot ve fosfor için biyolojik denitrifikasyon ve kimyasal çöktürme gibi ileri arıtım, zor veya hiç indirgenmeyen maddeler (inorganik tuzlar) için ise buharlaştırma, yakma, deponi, fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri uygulanır.

Atık suların arıtımı başlıca üç kademe yapılmaktadır. Ancak her arıtımda üç kademe beraber kullanılmamaktadır. Bazı arıtımlar birinci kademe, bazıları da ikinci kademe bırakılabilmektedir. Birinci kademe arıtımda; fiziksel olarak atık sulardaki katı parçacıklar ayrılmakta ve atık sular klorlanarak ve böylece sularda bulunan zararlı bakteriler yok edilerek nehir veya başka bir alıcı ortama deşarj edilmektedir. İkinci kademe arıtım; biyolojik ve kimyasal reaksiyonların ağırlık taşıdığı bir süreç olup, bu kademe alınan su doğal sulara karıştırılmaktadır. Üçüncü kademe arıtım (ileri arıtım) ise genellikle az uygulanan bir sistem olup suda

denitrifikasyon, fosfor eliminasyonu ve membran filtrasyonu işlemlerini kapsamaktadır (Hasar, 2001).

Klasik arıtma sistemleri çıkışında arıtılmış atık suda kalan AKM, çözülmüş madde, organik maddeler vb. gibi kirleticilerin de arıtımına ilave arıtma sistemlerini gerektirmekte olup bu sistemlere “ileri arıtma sistemleri” denmektedir.

Bu kirleticiler organik maddeler, askıda katı maddeler, inorganik maddeler (Ca, K, SO₄, fosfat, nitrat vb.) veya kompleks sentetik organik bileşikler olabilmektedir. Söz konusu bileşiklerin çoğunun çevre üzerine etkileri bilinmektedir. Son yıllarda özellikle zehirli bileşiklerin çevreye etkileri ile klasik ve ileri arıtma sistemlerindeki arıtım mekanizmaları araştırılmaktadır.

Arıtılmış atık suda geriye kalan bileşiklerin çevredeki potansiyel etkisi deşarj ortamına göre önemli değişiklikler gösterir. Her ne kadar askıda katı ve biyolojik olarak parçalanabilen organiklerin arıtımı için klasik ikinci kademe arıtma sistemleri yeterli olsa da deşarjın göl, nehir, dere veya hassas bölgelere yapılması durumunda daha fazla arıtım gerekmekte, bu da ileri arıtma sistemlerinin ilavesini zorunlu kılmaktadır (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005).

2.2. İleri Atık Su Arıtma İhtiyacı

Atık suda bulunan bileşiklerin bilimsel olarak tespiti, genişleyen bilgi ağına ulaşım ve çevre izleme çalışmaları, arıtılmış atık suyun deşarj limitlerinin daha sıkı ve sınırlayıcı olmasına yol açmıştır. Birçok yerde deşarj limitleri ikinci kademe arıtım sistemlerinde arıtılamayan organik maddenin (askıda katının, besi maddelerinin (N ve P) ve öncelikli kirleticilerin) arıtımını gerektirebilir. Dünya’da kullanma suyunun sınırlı olduğu yerlerde arıtılmış atık suyun tekrar kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Bu nedenle sulama da dahil olmak üzere atık suyun tekrar kullanımı söz konusu olduğunda atık suyun daha ileri arıtımı gereklidir (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005). Ayrıca yüksek kalitede su ihtiyacı olan proseslerde veya tuzlu deniz suyundan kullanma suyu elde etmek içinde ileri arıtım kullanılmaktadır (Öztürk, 2007).

2.3. İleri Atık Su Arıtımı için Kullanılan Arıtma Teknolojileri

Özellikle son 20 yılda birçok ileri arıtma teknolojisi geliştirilmiş ve uygulamaya sokulmuştur.

2.3.1. Teknolojilerin sınıflandırılması

İleri atık su arıtma sistemleri temel işlem ve proseslerine veya uygulanan arıtma prensibine göre sınıflandırılabilirler. Bu işlem ve proseslerin kıyaslanmasını kolaylaştırmak için arıtmanın amacı, beklenen fonksiyonu gerçekleştirmek için kullanılan işlem ve proses tipi, arıtılan atık su özelliği ile ilgili bilgiler dikkate alınır.

Tablo 2.1: İleri atık su arıtma işlem ve prosesleri ile kirlilik giderimi (Metcalf ve Eddy,1991)

Giderim prensibi	İşlem veya prosesin tanımı	Arıtılmış atıksu tipi
Askıda katı madde giderimi	Filtrasyon Mikroelek	BAÇ, İAÇ İAÇ
Amonyak oksidasyonu	Biyolojik nitrifikasyon	BAÇ, BiAÇ, İAÇ
Azot giderimi	Biyolojik nitrifikasyon/ Denitrifikasyon	BAÇ, İAÇ
Nitrat giderimi	Ayrı basamak biyolojik Denitrifikasyon	İAÇ + nitrifikasyon
Biyolojik fosfor giderimi	Ana akımda fosfor giderimi Yan akımda fosfor giderimi	HA, BAÇ AÇD
N ve P'nin birlikte giderimi	Biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon ve fosfor giderimi	HA, BAÇ
Fiziksel ve kimyasal metotlarla azot giderimi	Hava ile sıyırma Klorlama kırılma noktası lyon değişimi	İAÇ İAÇ + filtrasyon İAÇ+ filtrasyon
Kimyasal ilavesi ile fosfor giderimi	Metal tuzları ile kimyasal çöktürme	HA, BAÇ, BiAÇ, İAÇ
Toksik bileşik ve refraktör(kararlı) organiklerin giderimi	Kireç ile kimyasal çöktürme Karbon adsorpsiyonu	HA, BAÇ, BiAÇ, İAÇ İAÇ + filtrasyon
Çözülmüş inorganik katıların giderimi	Aktif çamur toz aktif karbon	BAÇ
	Kimyasal oksidasyon	İAÇ + filtrasyon
	Kimyasal çöktürme	HA, BAÇ, BiAÇ, İAÇ
	lyon değişimi	İAÇ+ filtrasyon
	Ultrafiltrasyon	İAÇ+ filtrasyon
	Ters osmos	İAÇ+ filtrasyon
Uçucu organik bileşikler	Elektrodializ Buharlaştırma ve gaz sıyırma	İAÇ+ filtrasyon+ karbon adsorpsiyonu HA, BAÇ

BAÇ: Birinci kademe arıtma çıkışı, İAÇ: İkinci kademe arıtma çıkışı (çöktürmeden sonra), BiAÇ: Biyolojik arıtma çıkışı (çöktürmeden önce), AÇD: Aktif çamur dönüşü, HA: Ham atık su

2.3.2. Proseslerin arıtma seviyeleri

Proses ve işlem seçimi;

- Arıtılmış atık suyun potansiyel kullanımına,
- Atık suyun özelliğine,
- Çeşitli proses ve işlemlerin bir arada uygulanabilirliğine,
- Deşarj standartlarına,
- Çeşitli sistemlerin çevresel ve ekonomik fizibilitesine bağlıdır.

İleri arıtmada özel ve öncelikli kirleticilerin giderilmesi söz konusu olduğundan ekonomik fizibilite sistem tasarımında kontrol edici faktör olmamaktadır. Uygun temel işlem ve proses düzenlemeleri ile elde edilebilecek çıkış suyu kirletici konsantrasyonları Tablo 2.2.'de verilmektedir. Bu işlem ve proseslerin farklı düzenlemeleri arıtma ekonomisine ve arıtılacak maddeye bağlı olarak oluşturulabilmektedir (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005).

Tablo 2.2: İleri atık su arıtımında kullanılan çeşitli temel işlem ve proses düzenlemeleri ile ulaşılabilecek arıtma seviyeleri (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005)

Arıtma Prosesi	Arıtılmış Çıkış Suyu						
	AKM mg/l	BOI ₅ mg/l	KOI mg/l	Top.N mg/l	NH ₃ -N mg/l	PO ₄ -P mg/l	Bulanıklık NTU
AÇ+GF	4-6	<5-10	30-70	15-35	15-25	4-10	0,3-5
AÇ+GF+KA	<3	<1	5-15	15-30	15-25	4-10	0,3-3
AÇ/Nit	10-25	5-15	20-45	20-30	1-5	6-10	5-15
AÇ/Nit-denit.	10-25	5-15	20-35	5-10	1-2	6-10	5-15
Metal tuz+AÇ	10-20	10.-20	30-70	15-30	15-25	<2	5-10
Metal tuz + AÇ + Nit-denit.+filtrasyon	<5-10	<5-10	20-30	3-5	1-2	<1	0,3-3
BFG (ana akım)	10-20	5-15	20-35	15-25	5-10	<2	5-10
BN+BFG+Filtr.	<10	<5	20-30	<5	<2	<1	0,3-3

AÇ : Aktif çamur
GF : Granüler filtrasyon
KA : Karbon adsorpsiyonu
Nit-denit : Nitrifikasyon-denitrifikasyon
BFG : Biyolojik fosfor giderimi
BNG : Biyolojik azot giderimi

3. MEMBRAN FİLTRASYONU

3.1. Membran Sistemler

Son yıllarda geliştirilen bazı arıtma teknolojileri ile atık suyun tekrar kullanımı ekonomik olarak mümkün olmaktadır. Özellikle suyun kıt olduğu yörelerde ve çok su kullanan endüstrilerde önemli altyapı yatırımları yapılmadan önce evsel atık suların ve kötü kalitedeki yüzey sularının tekrar kullanımı ekonomik bir alternatif olarak dikkate alınmalıdır. Membran prosesleri atık suların tekrar kullanımını mümkün kılarak onların alternatif su kaynağı olarak değerlendirilmelerini gündeme getirmiştir (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005).

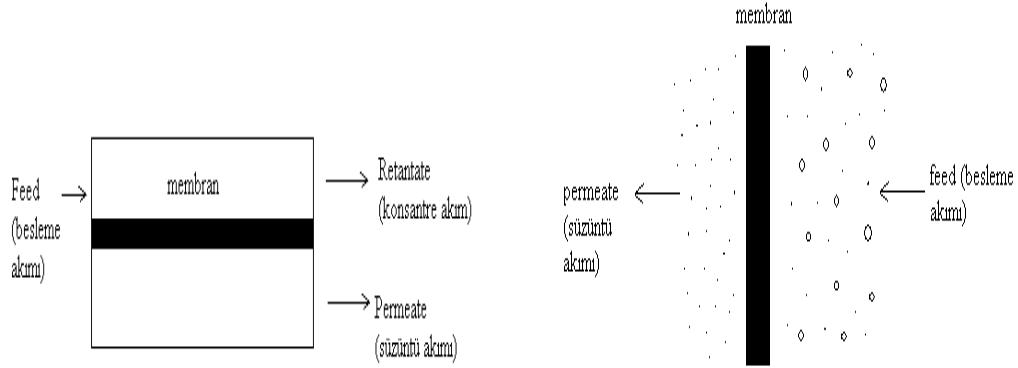
Gelişen teknolojik ilerlemelere bağlı olarak membran filtrasyon teknolojisi uygulama alanını, kimyasal, petrokimyasal, mineral, biyoteknoloji, farmakoloji, kağıt ve su gibi bir çok endüstriyel sektöre genişletmiştir. Membran ünitelerinin ve özellikle membranların fiyatları üretici firmalar tarafından gerçekleştirilen araştırmalar ve firmalar arasındaki rekabetin etkisi ile önceki fiyatlarına oranla yaklaşık % 50 oranında bir indirim göstermiştir. Günümüzde, düşük operasyon basınçları ile ayırmanın mümkün olabilmesi nedeni ile azalan enerji ihtiyacına paralel olarak düşen işlem maliyeti, membran teknolojisinin uygulama alanını arttıran bir faktör olarak öne çıkmaktadır (Kurama, 2002).

Membran, iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve bir tarafından diğer tarafa maddelerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan geçirgen bir tabakadır (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005). Membran, bir maddenin diğer maddelere nazaran daha kolay gözeneklerinden geçebildiği ve bu yüzden ayırma prosesinin temelini oluşturan materyal olarak da düşünülebilir (Hasar, 2001).

Tüm membranla ayırma teknolojilerinde membrandan geçme yönünde akış sağlamak üzere itici bir kuvvet ve bazı maddelerin geçişini engelleyen ayırma faktörü, temel iki prensiptir. Kütle transferi; konsantrasyon farkı, basınç farkı ve elektriksel potansiyel fark gibi itici güçler yardımıyla gerçekleşmektedir. Membran

proseslerinde en yaygın itici kuvvet basınçtır (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005).

Membran proseslerde iki faz vardır. Bunlar besleme ve süzüntü akımlarıdır. Arıtma işlemi, birinci fazdaki bir bileşenin membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanır. Membrandan geçen akım iki kısma ayrılır. Bunlar, membrandan geçen ve geçmeyen akımlardır. Membrandan geçen süzüntü akım, geçmeyen ise konsantre akım olarak adlandırılır (Hasar, 2001). Membranın por aralığından daha ufak olan partiküller membranı geçerek süzüntüye karışır. Bu esnada daha büyük parçalar veya çözülmüş maddeler tutularak konsantre akımında kalırlar (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1: Membran proseslerde geçen ve geçmeyen akımlar (Hill, 2003)

Membran ayırma prosesleri mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO) ve elektrodializ (ED)'dir. Bu yöntemlerde ayırma, moleküllerin boyutlarına ve molekül kütlelerine göre olur. Bu membranlar geçirdikleri maksimum molekül ağırlığına göre ayırt edilirler (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005).

Membran prosesleri sayesinde kötü kalite suların güvenilir, emniyetli ve ekonomik olarak kullanımının mümkün olduğu kanıtlanmıştır. Atık suların membran teknolojisiyle arıtılmasında, öncelikle atık suyun kalitesi ve miktarı, membran modül tipi, membran malzemesi, membran temizleme yöntemi, işletme parametreleri ve oluşan konsantre akımının uzaklaştırılma türü gibi bilgilere gereksinim vardır.

Atık su arıtımında, artan yükümlülükler için membran ayırma sistemlerinin seçiminde veya tasarımında en önemli parametre, arıtılacak suyun içeriklerini

ayırarak için uygun membran özelliğinin bilinmesidir. Birçok proses için membran süspanse veya çözülmüş halde olabilen kirleticileri tutarak suyun kirleticilerden büyük ölçüde temizlenmesini sağlar. Bazı durumlarda ise, membran atık sudan kirleticileri ekstraktif membran biyoreaktöründe (ekstraktif MBR) ekstrakte etmek veya daha az kabarcıklı oksidasyon MBR’de atık sudan gaz transferi şeklinde rol oynayabilir (Hasar, 2001).

Membran seçimini etkileyen faktörler; besleme suyunun asiditesi, sertliği, pH’ı, sıcaklığı, askıda katı madde miktarı, çözülmüş toplam madde ve klor miktarıdır (Öztürk, 2007).

3.2. Membran Teknolojilerinin Avantajları ve Dezavantajları

Avantajları;

1. Ayırma sürekli modda yapılabilir.
2. Enerji tüketimleri genellikle düşüktür.
3. Yer ihtiyacı çok azdır.
4. Çok yüksek konsantrasyonlu atık su arıtımında uygulanabilir.
5. Taşınabilir özelliktedir.
6. Herhangi bir inşaat gerektirmemektedir.
7. Güvenilir ve oldukça iyi düzeyde çıkış suyu sağlamaktadır.
8. Membran prosesler diğer ayırma prosesleri ile kolayca birleştirilebilir.
9. Up-scaling kolaydır.
10. Membran özellikleri değiştirilebilir veya ayarlanabilir.
11. İlave madde gerektirmez.
12. Modüler olarak kullanılabilir.
13. Maliyeti gün geçtikçe daha da aşağılara çekilmektedir (Hasar, 2001).

Dezavantajları;

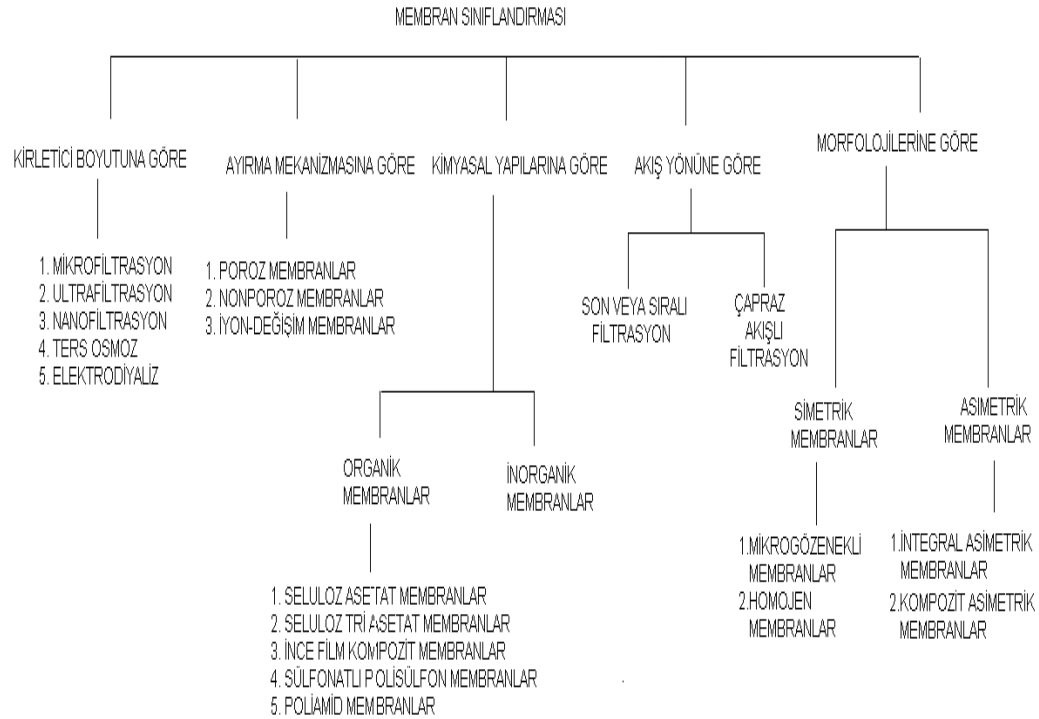
1. Konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesi.
2. Düşük membran ömrü.
3. Genellikle düşük seçicilik (Hasar, 2001).

3.3. Membran Ayırma Prosesleri ve Sürücü Kuvvetler

Tüm membranla ayırma teknolojilerinde membrandan geçme yönünde akış sağlamak üzere itici bir kuvvet ve bazı maddelerin geçişini engelleyen ayırma faktörü, temel iki prensiptir. Kütle transferi; konsantrasyon farkı, basınç farkı ve elektriksel potansiyel fark gibi itici güçler yardımıyla gerçekleşmektedir. Membran proseslerinde en yaygın itici kuvvet basınçtır. Basınç farkı uygulaması sonucunda membran bir elek gibi hareket etmektedir (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005).

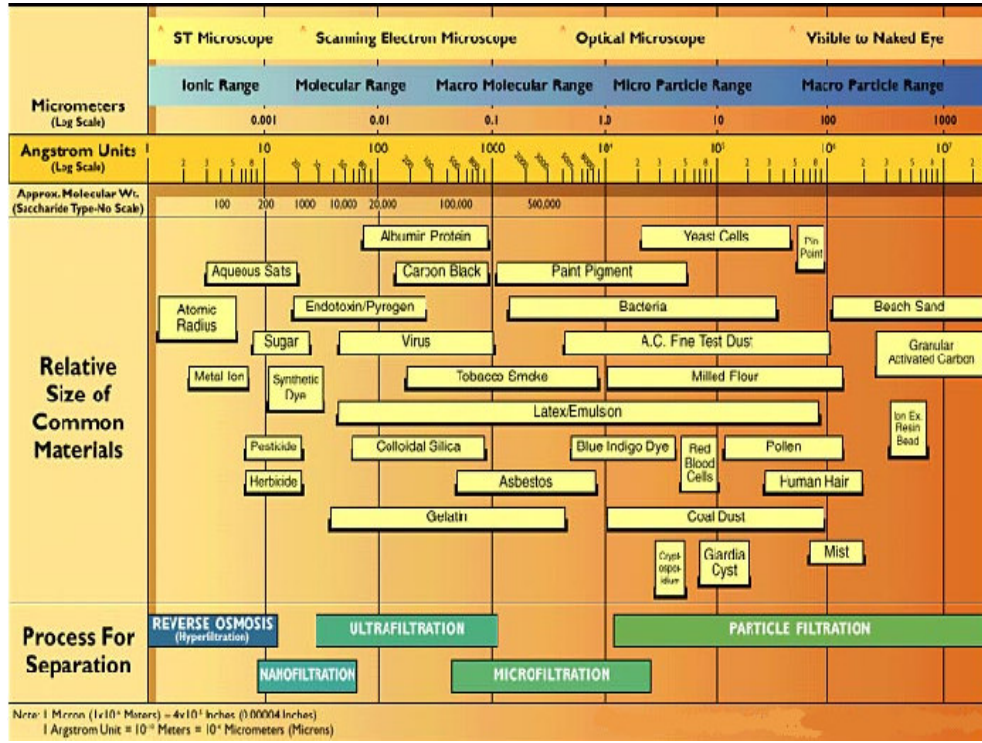
MF ve UF’de itici kuvvet tamamen basınçtır. Nanofiltrasyonun çalışma prensibi ise ters osmoza benzer. Aralarındaki fark uygulanan basınç miktarının farklı olmasıdır. Ters osmoz işlemi esnasında nanofiltrasyondan çok daha yüksek basınca ihtiyaç duyulur. Ayrıca RO membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması membranı oluşturan zincirlerin ısıl hareketine de dayanır. ED’de ise sulu çözeltilerden iyonların ayrılması için elektriksel potansiyel farkı itici kuvvet olarak kullanılır (Cardew ve Le, 1998).

3.4. Membran Sınıflandırması



Şekil 3.2: Çeşitli parametrelere göre membran sınıflandırılması

3.4.1. Kirlenici boyutuna bağlı olarak membran çeşitleri

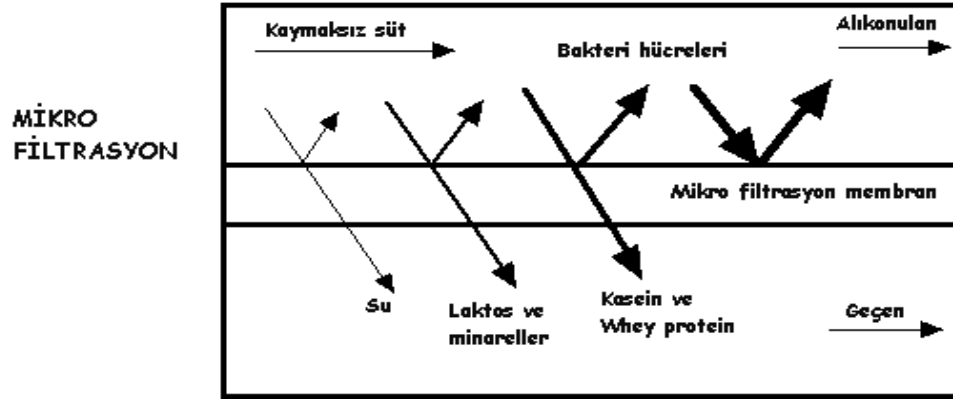


Şekil 3.3: Kirlenici boyutuna bağlı olarak membran çeşitleri (Öztürk, 2007)

3.4.1.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Düşük basınçlı (10- 100 psi), çapraz akışlı membran prosesidir. Membranların por çapı yaklaşık 0,03- 10 mikrondur. Mikrofiltrasyon ile askıda maddeler giderilebilir. Düşük basınçlı proseslerde bakteriler, yağlar, maya ve mantarlar gibi yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin gideriminde, kimyasal, biyolojik, farmakolojik ve gıda çözeltilerinin arıtımında ve atık su arıtmada kullanılır. Kum, çamur, balçık, Giardia lamblia ve Cryptosporidium kistlerini, algler ve bazı bakteri türlerini temizler. Virüsler için bariyer oluşturmaz. Maliyeti en az olan membrandır. Genellikle polipropilen, akrilonitril, naylon ve politetrafloroetilenden yapılır (Ho ve Sirkar, 1992).

MF’de basınç 0,1- 2 bar, akı ise $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ gün.bar}$ ’dır (EPA, 2005).



Şekil 3.4. Mikrofiltrasyon (Öztürk, 2007)

Yıllarca MF oldukça küçük gözenekli simetrik membranların kullanıldığı sonlu bir derinlik filtresi tipi olmuştur. Böyle membranlar partikülleri tutar ve bir filtre keki oluşmasına neden olurlar. Bu da akış hızını düşürür ve basınç düşüşü belirli bir değere ulaştığında membranın değiştirilmesi veya rejenere edilmesi gerekir. Ayrıca filtre keki membrandan geçmesi gereken partikülleri tuttuğundan filtrasyon karakteristiklerini değiştirir. Bu nedenlerle büyük ölçekte kullanılması pratik olmamıştır (www.kimyaevi.org).

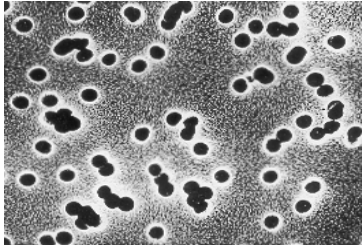
MF membranların geometrik yapısı UF membranlarla aynıdır. Bu nedenle modül barınakları ve yardımcı ekipmanları da benzerdir. Ayrıca membran tipleri de (selüloz, sentetik polimer, inorganik) UF ile aynıdır. Ancak inorganik membranlara MF uygulamalarında, UF ve RO uygulamalarından daha fazla rastlanır. Hatta bazı inorganik membran tipleri yalnızca MF gözenek boyutlarında görülür.

Membran üretiminde cam, metal, alüminyum, zirkonyum ve titanyum karışımlarından oluşan farklı inorganik materyaller kullanılmıştır. Ayrıca membran geometrisinde de geleneksel membran dizaynlarına göre önemli farklılıklar görülebilir (www.kimyaevi.org).

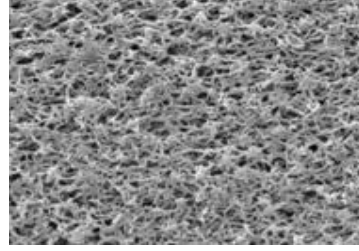
MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabilirdiği gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir (Salt ve Dinçer, 2006).

Mikrofiltrasyon yöntemi; içecek ve farmakolojik çözeltilerinin soğuk sterilizasyonunda, meyve suyu, şarap ve bira endüstrilerinde, biyolojik atık su arıtma tesislerinde sudan bakterileri uzaklaştırmada, atık su arıtma işlemlerinde, su-yağ emülsiyonlarının ayrılmasında, NF ve RO için ön arıtma işlemlerinde ve ilaç ve gıda endüstrilerinde katı-sıvı ayrımında kullanılır (www.lenntech.com).

Por yapısına göre 2 çeşit mikrofiltr membran vardır. Bunlar elek ve derin membran filtredir.



Elek(screen) membran filtre

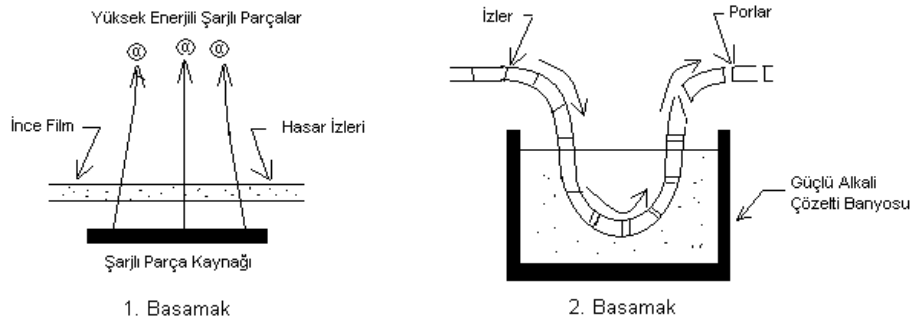


Derin(depth) membran filtre

Şekil 3.5: Elek ve derin membran filtre (Baker ve diğ., 1990)

Elek (Screen) Membran Filtre şu şekilde üretilir:

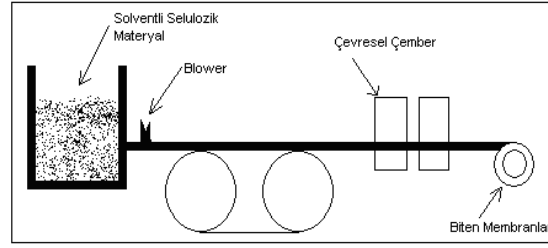
Ticari olarak polikarbonat ve polyester ince filmden yapılanlar kabul edilir. İki basamakta üretilir. Çekirdeksel iz ve dağlama prosesidir. Şekil 3.6'da polikarbonat üretimi gösterilmektedir. Birinci basamak plastik film radyasyonla iyonize olup izlerin açığa çıkması sonucu oluşturulur. İkinci basamakta izler güçlü alkali çözeltisiyle dağlanır.



Şekil 3.6: Elek membran filtrenin üretimi (Baker ve diğ., 1990)

Derin (Depth) Membran Filtre şu şekilde üretilir:

Ticari olarak saf gümüş, PVC, PVDF, PTFE, çeşitli selülozik bileşikler, naylon, polietersülfon, polipropilen gibi malzemelerden yapılanlar kabul edilir. Genellikle derin membranlar döküm makinası kullanılarak üretilirler. Şekil 3.7.'de selülozik membranların üretimi gösterilmektedir. Organik çözücü karışımı içerisinde selüloz esterlerinin çözdürülmesiyle üretilir. İçerisine çeşitli kimyasallar ilave edilir. Sonra çözelti hareketli bant üzerine 150 m kalınlıkta film olacak şekilde dökülür. Kontrollü şartlar altında çözücüler buharlaştırılır ve kıvrık por yapısı oluşur (Baker ve diğ., 1990).

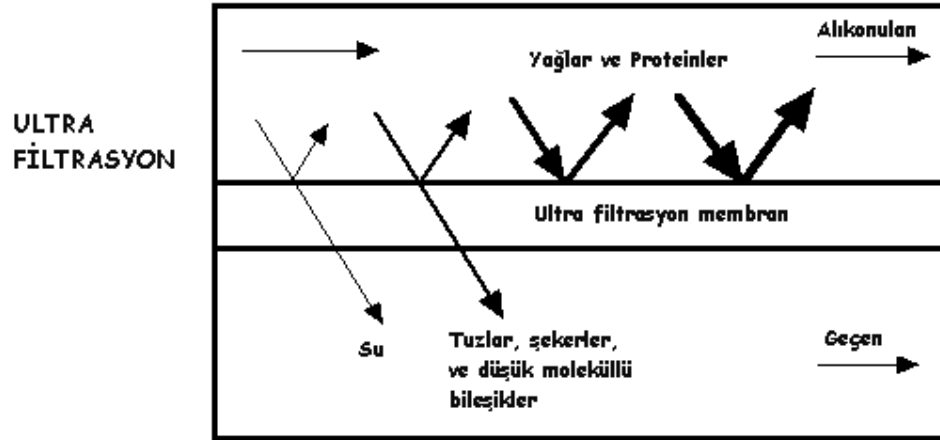


Şekil 3.7: Derin (depth) membran filtrenin üretimi (Baker ve diğ., 1990)

3.4.1.2. Ultrafiltrasyon (UF)

UF membranları, çözünmüş ve koloidal makromolekülleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılmaktadır. Ayırmada temel etken molekül büyüklüğü olmakla beraber, molekül şekli ve yükü de rol oynamaktadır (Dikme, 2007). UF'de itici kuvvet tamamen basınçtır. Asimetrik membranlardır. UF prosesinde 0,1- 0,01 µm büyüklüğündeki partiküller tutulur. UF proseslerinde membranların gözenek boyutları daha büyük olduğundan ayırma için daha düşük basınç gerekir. Tipik olarak UF 10 ile 1000 Angstrom arasında değişiklik gösteren gözenek büyüklüğüne ve 300 ile 500 000 dalton arası ağırlığındaki molekülleri tutma kabiliyetine sahiptirler (Cheryan, 1998). Büyük delikli bir taşıyıcı (polimer) üzerine ince bir polimer filmi (skin) çekilerek elde edilir. Esas resitans bu ince film (skin tabaka) üzerinde olduğundan, yani filtrasyon hacimsel değil yüzeysel olduğundan, tıkanma sadece bu film üzerinde beklenir (Hill, 2003).

UF membranlarda basınç 1- 5 bar, akı ise 0,1- 0,5 m³/m² gün.bar'dır (EPA, 2005).



Şekil 3.8: Ultrafiltrasyon (Öztürk, 2007)

Ultrafiltrasyon membranlarının çoğu asimetrik yapıdadır ve üst tabakaları gözeneklidir. Membranların hazırlanmasında polimerik ve inorganik materyaller kullanılır. Polimerik UF membranlar sıklıkla daldırarak çökeltme prosesiyle hazırlanır. Bu amaçla bir polimer solüsyonu ince bir film halinde dökülür ve polimer için çözücü olmayan bir madde içeren koagülasyon banyosuna daldırılır. Çözücü homojen likid polimer filmin dışına doğru difüze olmaya başlarken çözücü olmayan madde içine difüze olur. Faz ayrımı polimer film içinde gerçekleşir ve polimer gözenekli asimetrik membran yapısını oluşturmak üzere katı faz olarak çöker (www.kimyaevi.org).

UF prosesleri süt endüstrilerinde (peynir üretiminde sütün konsantre edilmesi, peyniraltı suyunun konsantre edilmesi), gıda endüstrisinde (meyve suyu, bira, şarap sirke berraklaştırma, yumurta akının konsantre edilmesi, jelatinin temizlenmesi ve konsantre edilmesi, yağ sanayinde emülsiyonların kırılması), biyoteknoloji ve ilaç sanayinde (fermentasyon sıvılarının berraklaştırılması, enzimlerin konsantre edilmesi ve temizlenmesi, hücre eldesi, aktif biyolojik maddelerin eldesi), metal endüstrilerinde (yağ-su emülsiyonlarının ayrımında, boya endüstrilerinde), tekstil endüstrilerinde ve elektronik sanayinde kullanılır. UF prosesi, RO prosesi öncesi ön arıtım kademesi olarak da kullanılır (Ho ve Sirkar, 1992).

UF membranları polisülfon, polieter sülfon, selüloz asetat, rejenere selüloz, poliamidler, polivinildenflorit, poliakrilonitril, alumina membranlar, borosilikatcam,

pirolize karbon, zirkonya/ paslanmaz çelik, zirkonya/karbon gibi materyallerden üretilir (Baker ve diğ., 1990).

3.4.1.3. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon ters osmoz ile ultrafiltrasyon arasında yer alan bir membran ayırma prosesidir. Nanofiltrasyon membranları asimetrik yapıya sahiptir. Basınç sürücülü bir ayırma prosesidir. Membran por boyutu 0,5- 2 nm ve basınç 5- 40 bar arasındadır. Moleküler cut-off (ayırma) değeri 300- 500 g/mol'dür. Yani bu molekül ağırlığındaki maddeler ile daha yüksek mol ağırlığındaki maddelerin ayrımını yapar. Kütle transfer mekanizması difüzyondur. NF çapraz akışlıdır. Çalışma prensibi olarak ters osmoza benzer. Aralarındaki fark uygulanan basınç farkıdır. Ters osmozdaki basınçtan daha düşük basınç uygulanır. Daha düşük basınç uygulandığı için enerji ihtiyacı azdır. Bu nedenden dolayı çoğu durumda ters osmoza tercih edilir. İyi bir ayırım için 10 bar veya daha üstü basınç uygulanması gerekir (Cardew ve Le, 1998).

Nanofiltrasyon son zamanlarda kullanılmaya başlamış ve moleküler ağırlık sınırı ultrafiltrasyon ile ters osmoz arasında (200 ile 2000 Dalton) olan bir membran ayırma yöntemidir. Genellikle bakterilerin, virüslerin, organik kalıntıların ve sertliğin uzaklaştırılmasında kullanılır. Ayrılma işlemi organik bir yarı geçirgen membrandan oluşan seçici geçirgen bir tabaka üzerinde gerçekleşir. İşlemde itici güç membranın iki tarafındaki besleme ve süzüntü arasındaki basınç farkıdır. Membran seçiciliğinden dolayı su ve molekül ağırlığı 200 Da'dan küçük bileşenler yarı geçirgen ayırıştırma tabakasını geçebilirken çözünmemiş karışımların bir veya birkaç bileşeni itici güce rağmen membran tarafından tutulur (www.kimyaevi.org).

Bu proste çok değerlikli iyonların giderimi sağlanır. NF membranları düşük molekül ağırlıklı bileşikleri reject eder. Bu proses hemen hemen bütün kistleri, bakterileri, virüsleri ve humik maddeleri uzaklaştırır (www.lenntech.com). Polimerik, homojen asimetrik olan NF'ler selüloz asetat ve sülfonlanmış polisülfondan üretilir. İnce film yapıda olanlar ise çapraz bağlı poliamid polimerler, polisülfon, polietersülfon, polivinilden florid vb. materyallerden üretilir (EPA, 2005).

NF membranlarının performansını etkileyen parametreler; basınç, sıcaklık çapraz akış hızı ve pH'dır.

Nanofiltrasyonun, atık su veya reaksiyon ortamındaki tek değerlikli iyonların ayırımında, farklı değerlikli iyonların ayırımında, düşük veya yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin ayırımında ve düşük konsantrasyonlarda tuz içeren sularda kullanımı yaygındır (Hill, 2003).

NF; gıda endüstrisinde (fermentasyon prosesindeki nütrientlerin geri dönüşümünde, organik asitlerin saflaştırılmasında, şeker çözeltilerinin demineralizasyonunda ve amino asitlerin ayırımında), tekstil sanayinde (prosesten çıkan atık suların arıtımında), deri sanayinde (atık sudan suyun ve tuzun geri kazanımında), metal kaplama endüstrisinde (asidik çözeltilerden ağır metallerin geri kazanımında, nikel arıtımında vb.) kullanılır (Ho ve Sirkar, 1992).

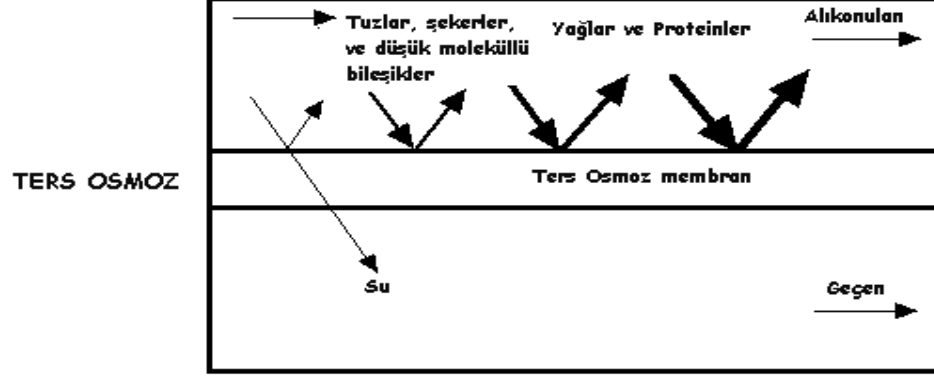
3.4.1.4. Ters osmoz (RO)

İçme suyunun kısıtlı olduğu yerlerde deniz suyundan tatlı su elde edilmesinde ve sulardaki sertliği gidermede ters osmoz metodu kullanılmaktadır. İlaç sanayi ve laboratuvar gibi sektörlerde ise daha kaliteli su elde etmek için ters osmoz metodu geniş olarak uygulanmaktadır.

Ters osmoz, yüksek basınçta yarı geçirgen membran arasından tuzlu su veya atık su içinde çözünür halde bulunan maddeleri belli basınç altında geçirilerek sudaki istenmeyen maddeleri filtre etme işlemidir. Ters osmoz sistemleri, su kalitesini iyileştirmek ve atık suları arıtmak amacı ile uygulanmaktadır (Öztürk, 2007).

Ters osmoz işlemi esnasında, yüksek basınçta ihtiyaç duyulur. Bu basınç bir pompa vasıtası ile sağlanır. 1 Mpa- 20 Mpa (10- 200 bar) arasında basınç uygulanır. Membran gözenek boyutu 1- 10 Angstrom arasındadır. RO sistemi çapraz akış filtrasyon prensibine göre çalışır. Bu membranlar poliamid ve benzeri malzemeden yapılmıştır (Ho ve Sirkar, 1992).

Ters osmoz sistemlerle katyon ve anyon gibi iyonik yapılı ve boyutları 0,0001- 0,001 µm olan suda çözünür halde bulunan maddeleri gidermek mümkündür.



Şekil 3.9: Ters osmoz (Öztürk, 2007)

Ters osmoz sistemleri;

- Çok tuzlu deniz suyunu veya hafif tuzlu suyu içme suyuna dönüştürmek,
- Endüstriyel işletmelerde çözünmüş tuzları geri kazanmak,
- Sanayide ve içme suyunda istenen kalitede su elde etmek,
- Buhar kazanlarında kazan taşı oluşumunu önlemek,
- Sulardaki sertliği gidermek,
- Çok kirli atık suları arıtmak,
- Konsantre meyve suyu ve salça elde etmek,
- Toksik maddeleri ve mikroorganizmaları bertaraf etmek,
- Kimyasal işletmelerde daha kaliteli su kullanmak,

amacı ile geniş olarak kullanılmaktadır. Özellikle içme suyunda koku, tat, renk, çözünmüş madde ve sertliği gidermek amacı ile ters osmoz işlemi son yıllarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Ters osmoz sistemlerle mikrobiyal canlıları gidermek mümkün olmasına rağmen sadece mikrobiyal olarak emniyetli suların beslenmesi tavsiye edilir. Bununla beraber, bazı ters osmoz sistemler, yüzeysel sularda bulunan ve su ile taşınan protozoan cysts (crytosporidium ve giardia) bertaraf etmek için kullanılır.

Ters osmoz sistemleri son zamanlarda özellikle çok kirli atık suların arıtılmasında da ciddi olarak uygulanmaya başlanılmıştır. Zeytin karasuyu, peynir altı atık suyu, katı atık sızıntı suyu, kaplama sanayi atık suyu, tekstil sanayi atık suları, asit üretim

tesisleri, gıda sanayi atık sularının arıtılmasında ters osmoz sistemi kullanılmaya başlanmıştır.

Levha (plate) ve çerçeve (frame) sistemler yüksek, hollow fine fiber modeller düşük hızlarda çalışırlar. Membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyonunu minimize etmek için türbülans akım gereklidir.

Ters osmoz filtrasyon kapasitesi, membran özelliğine, besleme suyu sıcaklığına, işletme basıncına, bertaraf edilecek çözünmüş maddeye ve sistemin konfigürasyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Ters osmoz sistemler sulardaki tüm maddeleri gidermez. Karbon dioksit gibi gazlar yanında etanol gibi sıvılar ters osmoz membran arasından reddedilmeden geçer. Ters osmoz sistemlerde bazı organik maddeleri (tri halo metanları, pestisitleri ve diğer VOC'ları) etkili olarak bertaraf etmek mümkün değildir.

Çok kirli ama az atık su üreten tesislerden çıkan atık suları arıtmak içinde ters osmoz metodu dünyada geniş olarak uygulanmaktadır. Ancak membran yüzeyinde tıkanma ve kirlenmeye yol açması sanayide kullanımını kısıtlayan en önemli faktördür (Öztürk, 2007).

3.4.1.5. Elektrodializ (ED)

Elektrodializ, elektrik alanı kullanılarak, seçilmiş iyon zartlarıyla eriyikten elektriksel olarak yüklenmiş taneciklerin ayrılması işlemidir. Katyon ve anyonlar seçici membran tarafından reject edilirler. Bu reject edilen anyonlar elektrodializ hücresinden deşarj edilirler (Baker ve diğ., 1990).

Elektrodializ prosesleri sudan iyonları dahi ayırabilmektedir. Elektrodializ prosesinde membrandan süzüntü sağlamak amacıyla elektromotiv kuvvet uygulanmaktadır (Hasar, 2001).

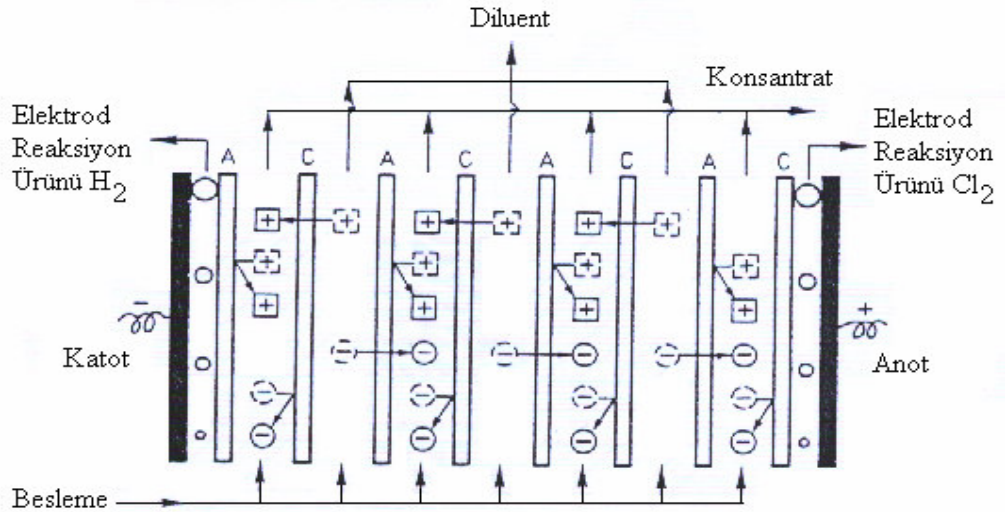
ED'de iyonlar elektriksel itici kuvvetin etkisiyle çözeltilerden ve membranlardan aktarılırlar. Günümüzde ED, en genel kullanımı ile, elektriksel alan ve iyon değiştirici membranlar vasıtasıyla sisteme beslenen sulu elektrolit çözeltilsinin,

yüksek tuz oranlı suya ve tuzu giderilmiş suya ayrılmasında kullanılan elektrolitik bir proses olarak nitelendirilebilir (Büyükerkek, 2004).

ED, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, pH kontrolü ve ağır metal geri kazanımı, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Salt ve Dinçer, 2006).

İleri bir membranda; 200- 1200 membran kullanılır. 1 m² yüzey alanına sahip ve 400 membran kullanılıyorsa 100 amp, 200 volt elektrik akımına ihtiyaç duyulur (EPA, 2005).

Elektrodiyalizinin esas şematik olarak Şekil 3.10.'da gösterilmektedir. Bir elektrodiyaliz ünitesi, bir anot ve bir katot arasında, anyon değişimini sağlayan zarların sıralanmasıyla meydana gelmektedir. Katyon zarları sadece pozitif yüklenmiş iyonların difüzyonuna, anyon zarları ise negatif yüklenmiş iyonların geçişine izin vermektedir. Uygulanan elektrik alanı sayesinde, sodyum iyonları katyon geçirgen membranın bir tarafından diğer tarafına geçer ve besleme suyu bölümünü terk ederler. Klorür iyonları diğer yönde anoda doğru hareket ederler ve besleme suyundan benzer şekilde ayrılırlar (Can, Etemoğlu ve Avcı, 2002).

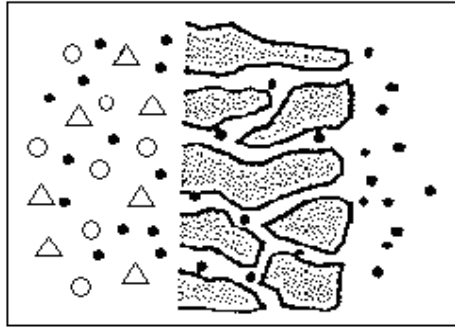


Şekil 3.10: Elektrodiyaliz membran (Can, Etemoğlu ve Avcı, 2002)

3.4.2. Ayırma mekanizmasına göre membran çeşitleri

3.4.2.1. Poroz (gözenekli) membranlar

Boyuttaki büyüklük farklılıklarına dayanan ayırma prensibi (eleme etki mekanizması) ile çalışan membran çeşididir. Poroz membranlarda por boyutları ayırma karakteristiğini belirler. Bu membranlarda, çözünen boyutu por boyutundan büyük olduğunda yüksek seçicilik sağlanır (Mulder, 1994). Burada uygulanan taşıma mekanizması elek mekanizmasının bir çeşididir.



Şekil 3.11: Poroz (gözenekli) membran (Crespo ve Bøddeker, 1994)

MF, UF, NF ve ED membranları porozdur. Aslında NF membranları poroz ve nonporoz membranları arasında kabul edilebilir. Çünkü NF mekanizması çözünme-difüzyon mekanizmasını içine alır. Hatta elektrokimyasal etkilerde kütle transferi eşitliklerinde yer almalıdır (Crespo ve Bøddeker, 1994).

Makroporoz > 50 nm

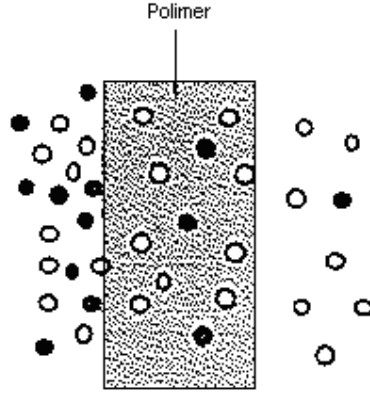
Mesoporoz 2- 50 nm

Mikroporoz < 2 nm

3.4.2.2. Nonporoz (gözeneksiz) veya dense membranlar

Membranda materyalin çözünmesi ve difüzivitesine dayanan ayırma prensibi (çözünme-difüzlenme mekanizması) ile çalışan membran çeşididir. Bu membranlar yoğun ortam olarak göz önünde bulundurulur. Türlerin difüzyonu membran materyalinin makromoleküler zincirleri arasında bulunan serbest hacimde meydana gelir (Crespo ve Bøddeker, 1994).

Bu tip ayırmalarda moleküler boyut veya molekül ağırlığından ziyade polimerik membranın morfolojisi, kimyasal yapısı ve aynı zamanda polimer ve geçen moleküller arasındaki etkileşimler önemli faktördür. Bu membranlarda ayırma, çözünürlüğün ve difüzyonun farklılığı ile sağlanmaktadır. Nonporoz membranlar makroskopik porları içermemektedir (Crespo ve Bøddeker, 1994). GP (gaz permeation), PV (pervaporation) ve RO membranları bu tiptedir.



Şekil 3.12: Nonporoz (gözeneksiz) membran (Crespo ve Bøddeker, 1994)

3.4.2.3. İyon-değişim membranları

Ayrılan türün yük farklılığına dayanan ayırma prensibi (elektrokimyasal etki) ile çalışan membran çeşididir. İyon-değişim membranları nonporoz membranların özel bir türüdür. Bu membranlar pozitif veya negatif yük taşıyan oldukça şişmiş jellerden oluşur. Bu tip membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik ya da katyonik olarak adlandırılırlar. Katyon değiştirici membranlar, katyonların geçişine izin verip, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise anyonları geçirip, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir (Xu, 2005). Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır (Salt ve Dinçer, 2006).

NR₃⁺ taşıyanlar anyon-exchange

SO₃⁻ taşıyanlar kation-exchange

3.4.3. Kimyasal yapılarına göre membran çeşitleri

3.4.3.1. Organik membranlar

Membran olarak selüloz asetat (CA), selüloz tri asetat (CTA), poliamid (PA), diğer aromatik poliamitler, poliüretanlar ve polieter amitler kullanılmaktadır. İnce film kompozit (TFC) membranlar birçok farklı malzemeden oluşan değişik polimerlerden elde edilir. Organik membranlar hidrofilik ve hidrofobik özelliğe sahip olabilir.

3.4.3.1.1. Selüloz asetat (CA) membranlar

Doğal polimer selülozun bir türevi olan selüloz asetat (CA) ilk on yılda UF için ana membran malzemesi olarak kullanılmıştır. Selüloz asetat (CA) membranlar, daha fazla asetil grubu içerir. Bu membranlar daha çok çözünmüş maddeyi reddeder. Daha düşük su değişimine sahiptir. CA membranlar daha ucuzdur. Besleme suyunda serbest klor konsantrasyonu 1 mg/l kadar olduğu zaman dahi kullanılabilir. Sürekli klorlama yapılan sistemlerde CA membranların kullanılması tavsiye edilir. CA membranlar, biyolojik reaksiyonlara uğrayarak daha kısa sürede hidrolize uğrayabilir. CA membranlar hidrofilik özelliktedir. Dolayısıyla daha az kirlenme meylindedir. CA membranlar, çok düşük veya yüksek pH'larda hızlı bir şekilde selüloza ve asetik asite dönüşür. Hidroliz olayı besleme suyunun sıcaklığının artması veya optimum pH 6 ila 8'nin altında veya üstünde hızlanır. Optimum pH aralığını muhafaza etmek için besleme suyunun pH'ı bu ünitelerde muhafaza edilmelidir. CA membranlar takriben 30° C gibi düşük sıcak sularda kullanılabilir. CA membranlar bakterilere karşı dayanıklı değildir (Öztürk, 2007).

CA membranların hazırlanması diğerlerine göre daha kolaydır. Bununla birlikte kimyasal stabilitesi de düşüktür yani diğerlerine göre daha dar bir pH aralığına toleranslıdır, biyo bozunurluğu yüksektir. Membran performansı polimer kaymasından dolayı zamanla azalır (Wagner, 2001). CA membranların avantajı ucuz ve klora karşı dirençli olmasıdır. Dezavantajı ise termal, kimyasal ve mekanik stabilitelelerinin zayıf olmasıdır (Hasar, 2001).

3.4.3.1.2. Selüloz tri asetat (CTA) membranlar

CA membranlar bakterilere karşı dayanıklı olmadığı halde CTA membranlar bakterilere karşı dayanıklıdır. CTA membranlar pH 4,5 ila 8 arasında kullanılır. Bu membranlar hidrofilik özelliğe sahiptir. CTA membranların kullanıldığı sularda klor önceden bertaraf edilmelidir. Bu tür işletmelerde kloru gidermek için ya aktif karbon ya da sodyum meta bisüfit kullanılır. Mümkünse kimyasal madde ilavesinden kaçınılır. Çünkü ilave edilen kimyasal maddeler membranlar üzerinde bakteri büyümesine katkıda bulunur. Piyasada en fazla kullanılan membranlardan biridir.

3.4.3.1.3. İnce film kompozit (TFC) membranlar

İnce film kompozit (TFC) membranlar, kloru veya diğer oksidantlara maruz kaldıklarında bozunurlar. TFC membranlar mikrobiyolojik etkiye karşı dayanıklıdır. Yüksek pH'larda (9'dan daha büyük değerlerde) kullanılabilir. Bu membranlar pH 4 ila 11 arasında ve 45° C gibi yüksek sıcaklıklarda hidrolize uğramadan en iyi şekilde çalıştırılabilir. TFC membranlar pahalı oldukları halde çok kuvvetli ve kararlıdır. Yüksek miktarda çözünmüş maddeleri reddetme meylindedir (>% 99). 1500- 2000 mg/lit toplam çözünmüş katı madde içeren suları TFC membranlarla arıtmak mümkündür. TFC membranlar, klorlu sularda hızlı bir şekilde bozulur. Eğer ön filtrasyonla (aktif karbon gibi) klor giderilirse daha sağlıklı olarak kullanılır. Bir işletmede fazla miktarda arıtılmış suya ihtiyaç varsa TFC membranların kullanılması tavsiye edilir. TFC membranlar, genel olarak CTA membranlardan daha uzun ömürlüdür.

3.4.3.1.4. Sülfanatlı polisülfon (SPS) membranlar

Sülfanatlı polisülfon (SPS)'dan yapılmış membranlar, kloru karşı toleransı daha yüksek (CTA gibi) ve daha yüksek pH seviyelerinde (TFC'e benzer) kullanılabilir. Fakat CTA kadar düşük maliyetli ve performansı TFC'nin performansı kadar yüksek değildir. SPS membranlar hidrofobik özelliğe sahiptir. Eğer besleme suyunun sertliği düşük, pH yüksek veya nitrat (NO₃⁻) konsantrasyonu yüksekse ters osmoz sistemlerde SPS membranların kullanılması tavsiye edilir. Özellikle yüksek miktarda

kaliteli su ihtiyacı olan gıda ve içecek sanayinde geniş olarak kullanılmaktadır. SPS membranlar yağ, gres, katı yağlar ve polar solventli sulara karşı toleranslı değildir.

3.4.3.1.5. Poliamid (PA) membranlar

Poliamid (PA) membranlar, pH 4- 11 arasında çalışabilir. Çalışma sıcaklığı 4- 35° C'dir. Bakterilerden olumsuz etkilenmezler. Dolayısıyla atık suların arıtılmasında kullanılabilir. Serbest klordan olumsuz olarak etkilenir. Serbest kloru gidermek için başta aktif karbon olmak üzere çeşitli kimyasallar kullanılabilir. Poliamid membranlar hidrofilik özelliğe sahiptir (Öztürk, 2007).

PA membranların avantajı kimyasal ve termal kararlılığının iyi olmasıdır. Dezavantajı ise kloru karşı hassastır (Hasar, 2001).

Atık sulardaki amonyak maddesi pH ayarlaması ile iyonik faza dönüştürülebilir. Özellikle katı atık depolama tesislerinde oluşan sızıntı sularında çok yüksek miktarda amonyak bulunur.

Piyasalarda en fazla kullanılan membranlar CTA, PA ve TFC'dir. CTA membranlar, sadece 5 µm sediment ön filtrasyonu kullanmak şartı ile atık su arıtımında kullanılabilir (Öztürk, 2007).

3.4.3.2. İnorganik membranlar

İnorganik membranlar önceden hazırlanmış gözenekli destek üzerinde ince tozların preslenmesi ve kristalleştirilmesiyle oluşturulur. Özellikle ince ve dar gözenek boyut dağılımlı bir membran yüzeyi üretilecekse, bu çok pahalı bir işlem gerektirir. Bu nedenle bu membranlar ekonomik değildir (Hasar, 2001).

İnorganik membranlar oldukça yüksek kimyasal ve ısı stabiliteyi nedeniyle önem kazanmaktadır. Bunlar cam, metal ve seramik materyallerden yapılabilmektedir. Mükemmel dayanıklılıkla birlikte daha uzun ömürlü olmaları özellikle daha sert prosesler için inorganik membranları polimerik membranlara göre daha elverişli kılmaktadır. Diğer yandan inorganik membranlar genellikle polimerik membranlardan daha pahalıdır ve oldukça kırılabilirler. Seramik membranlar genellikle alüminyum oksit veya zirkonyum oksitten; cam membranlar silikon

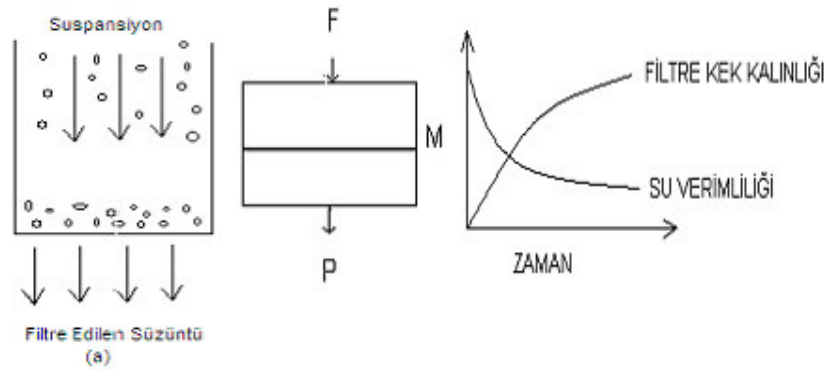
oksitten yapılırlar. Tipik olarak seramik membranlar, Al, Zr, Ti'un carbid, nitrit ve oksitleridir (www.kimyaevi.org).

İnorganik membranlar mikrogözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikrogözenekli membranlar daima, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenmiş ince bir film olarak hazırlanırlar. Bazı yoğun metalik membranlar da bu şekilde hazırlanabilirler. Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısı kararlılığın gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir (Salt ve Dinçer, 2006).

3.4.4. Akış yönüne göre filtrasyon çeşitleri

3.4.4.1. Son (dead-end) veya sıralı (in-line) filtrasyon

Son veya sıralı filtrasyon yönteminde akış membran yüzeyine diktir. Ayrılması istenen katı veya bileşikler membran üzerinde birikirken filtre edilen süzöntü diğer tarafa geçer. Bu filtrasyon yöntemindeki enerji kaybı çapraz akış filtrasyonundan daha azdır. Akış membran yüzeyine dik olduğu için membran üzerinde filtre kek oluşur. Buda akış hızının zamanla azalmasına yol açar. Oluşan bu kek filtrenin daha çabuk tıkanmasına neden olur (Cardew ve Le, 1998).

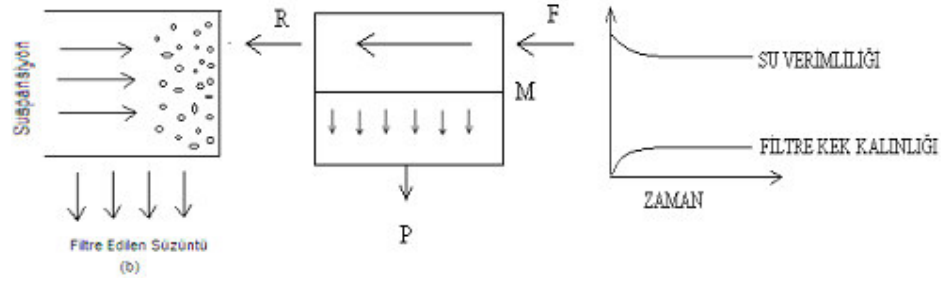


F: Besleme akımı, M: Membran, P: Membrandan geçen akım

Şekil 3.13: Son(dead-end) veya sıralı(in-line) filtrasyon (Cardew ve Le, 1998)

3.4.4.2. Çapraz akış (cross-flow) filtrasyonu

Çapraz akış filtrasyonu, askıda ya da çözülmüş maddelerin molekül ağırlıklarına ve molekül büyüklüklerine göre ayrılmasını sağlayan bir teknolojidir. Dışarıdan uygulanan basınç sayesinde membran bir elek vazifesi görür. Çapraz akış filtrasyonunda akış membran yüzeyine paraleldir. Akış paralel olduğu için membran üzerinde filtre kek oluşmaz. Bu nedenle akış zamanında azalma olmaz ve membran üzerinde oluşan tabaka devamlı yüzeyden sıyrılarak membranın geçirgenliği artırılmış olur (Cardew ve Le, 1998).



F:Besleme akımı, M:Membran, P:Membrandan geçen akım, R:Membrandan geçmeyen akım

Şekil 3.14: Çapraz akışlı (cross-flow) filtrasyon (Cardew ve Le, 1998)

3.4.5. Morfolojilerine göre filtrasyon çeşitleri

Membranlar simetrik ve asimetric olarak sınıflandırılabilirler. Bu iki membran tipi arasındaki fark asimetric membranlarda gözenek boyutu gradienti olmasıdır. Yani üst tabakadaki gözenekler alt tabakadakilerle karşılaştırıldığında farklı boyutta olabilir. Üst tabakanın tamamen gözeneksiz olması veya farklı malzemedan yapılmış olması da mümkündür. Eğer farklı malzeme kullanılmışsa bu durumda kompozit membran olarak adlandırılır (www.kimyaevi.org). Membranın simetrik veya asimetric olması membranın her iki yüzeyindeki fonksiyonel grupların aynı ya da farklı olmasına göre değişmektedir. Başka bir deyişle, poroz membranın her iki tarafına farklı grup bağlanırsa asimetric membran, aynı grup bağlanırsa simetrik membran elde edilir (Osada ve Nakagava, 1992).



Şekil 3.15: Simetrik ve asimetric membran filtrasyon çeşitleri (Salt ve Dinçer, 2006)

3.4.5.1. Simetrik membranlar

Poroz membranın her iki tarafına aynı grup bağlanırsa simetrik membran elde edilir. Simetrik membranlarda gözenekler ya uzun kanallar formunda ya da sünger yapıda olabilir. Bu membranlar tamamen gözeneksiz de (ör: homojen filmler) olabilir. Bununla birlikte membranların kesitinde yapısal bir farklılık yoktur (EPA, 2005). Mikrogözenekli ve homojen (yoğun) olmak üzere 2 çeşidi bulunmaktadır.

3.4.5.1.1. Mikrogözenekli membranlar

Mikrogözenekli bir membran yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelere benzer. Bununla beraber 0,01- 10 μm çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar (Salt ve Dinçer, 2006). Elde edilmiş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikrogözenekli yapılar mevcuttur. Bunlar arasında en ilgi çekici olanları sinterlenmiş membranlar, gerdirilmiş membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranlarıdır (Pinto ve diğ., 1999). En büyük gözenekten daha büyük olan parçacıklar membrandan geçemezler. En büyük gözenekten daha küçük ve en küçük gözenekten daha büyük parçacıklar membrandan kısmen geçerler. En küçük gözenekten daha küçük olanlar ise membrandan tamamen geçerler. Sonuç olarak, mikrogözenekli bir membrandan çözünen maddelerin ayrılması moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur (Salt ve Dinçer, 2006).

3.4.5.1.2. Homojen (yoğun) membranlar

Homojen membranlar yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Bu tip membranlar boyunca taşınım sadece difüzyon değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığına bağlıdır (Pinto ve diğ., 1999). Yoğun membranlar, permeantların basınç, derişim veya elektriksel potansiyel fark gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filminden oluşur. Karışımı oluşturan bileşenlerin ayrılması membran içindeki difüzivite ve çözünürlükleriyle belirlenen göreceli geçiş hızlarıyla ilişkilidir. Birçok gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranı yoğun membrandır. Yoğun membranlar, film hazırlama için kullanılan yöntemlerden herhangi biriyle hazırlanabilir. Bunlar; eriyik ekstrüzyonu, basınçla kalıplama ve çözelti dökümüdür. Çoğunlukla polimer çözeltisinin cam tabaka veya sıvı yüzeyi üzerine yayıldıktan sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilirler. Bu membranların makroskobik tipi düz bir film şeklinde, ince duvarlı ama geniş çaplı tüp şeklinde olabilir (Fried, 2003).

3.4.5.2. Asimetrik membranlar

Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları asimetrik yapıya sahiptir. Asimetrik membranlarda porların tıkanması nadiren görülmekle birlikte membran yüzeyinde bir fouling tabakasının meydana gelmesi oldukça bilinen bir durumdur. Tipik olarak asimetrik membranın kalınlığı 150 mikrondur. Bunun yaklaşık 95 mikronu destek tabakası, 50 mikron ise membrandır (Cardew ve Le, 1998).

Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. İntegral asimetrik ve kompozit asimetrik membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir (Salt ve Dinçer, 2006).

3.4.5.2.1. İntegral asimetrik membranlar

İntegral asimetrik membran faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır. Bir membranda taşınım hızı membran kalınlığıyla ters orantılıdır. Ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membran mümkün olduğunca ince olmalıdır.

Geleneksel film imalat teknolojisi ile yaklaşık 20 µm kalınlığa kadar mekanik açıdan güçlü ve hatasız film üretimi gerçekleştirilebilir.

3.4.5.2.2. Kompozit asimetrik membranlar

Kompozit membranlar 2 veya 3 tabaka halinde dizayn edilirler. Bu membranlar çok ince bir üst tabakadan (skin) ve bunu destekleyen daha kalın ve poroz bir alt tabakadan oluşur. Membranın ana fonksiyonu bu skin tabakada görülür. Bu tabakanın kalınlığı 0,1- 0,5 µm'dir. Skin tabaka poroz destek tabakanın % 1'i kadardır. Bu poroz alt tabaka kütle transferine önemsiz bir direnç gösterir ve ana görevi skin tabakaya destektir. Kompozit membranlar en az 80° C'de işletilir ve alçak basınç altında yüksek sıcaklıklara kadar dayanabilir (Wagner, 2001).

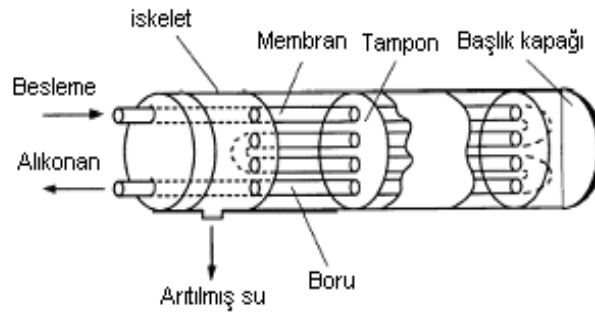
Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit asimetrik membranlar çok daha kalın gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşur. Yüzey tabakası ve alt destek yapısı tek bir işlemle veya ayrı olarak gerçekleştirilebilir. Kompozit bir membranda tabakalar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Ayırma özellikleri ve permeasyon hızları yüzey tabakasından belirlenir. Alt tabaka mekanik destek işlevi görür. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır (Salt ve Dinçer, 2006). Bu tip membranlar, ince yoğun bir tabaka ve kalın bir makrogözenekli substrat üreten faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanabilir. Asimetrik membranların faz dönüşümü prensibine göre hazırlanabileceği dört yöntem vardır; kuru, yağ, ısı ve polimer katkı yöntemleri. Bu yöntemlerin tümü ortalama derişimdeki polimer çözeltisinin faz ayrımını içerir. Ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelerden çözücünün uzaklaştırılması asimetrik membranın makrogözenekli yapısını oluşturan boşluklar meydana getirir. Faz dönüşümü; membran çözeltisinin termodinamik olarak kararsız hale gelmesine ve sonuçta faz ayrımına gitmesine neden olan, ya su gibi çözücü olmayan bileşenin hareketi, ya da sıcaklık değişimiyle (ısı katkı) sağlanır (Fried, 2003).

3.5. Arıtmada kullanılan membran konfigürasyonu

Su arıtımında halihazırda dört membran konfigürasyonu kullanılmaktadır. Bunlar, tubuler, hollow fine fiber, spiral wound ve plate/frame'dir.

3.5.1. Tubuler (borulu) model

Tubuler modeller uzun süredir bilinmektedir. Dizaynı basit ve kolaydır. Üniversitelerde araştırma amacı ile tubuler modeller kullanılmaktadır. Çünkü bu modellerle Reynold sayısını hesaplamak ve kütle transfer sabitleri hakkında teori kurmak kolaydır. Seramik, karbon veya plastikten üretilmiş gözenekli tüplerin iç çapları 3,2 mm ile 2,5 cm arasında değişir. Gözenekli tüpün iç tarafı membranla kaplanmıştır (Öztürk, 2007). Basıncılı besleme suyu, membrandan veya membran film iç tarafından girip gözenekli tüp arasından çıkarak arıtılmış su elde edilir (Hill, 2003). Tubuler modeller, türbulanslı şartlarda çalıştırıldığı için zamanla kirlenmeye karşı bir dereceye kadar dayanıklıdır. Membran üretimi yüksek maliyetli olduğu için büyük hacimli su arıtma tesislerinde kullanılmaz. Fakat küçük kapasiteli endüstride kullanılabilir. Tubuler elemanlar birim hacim başına küçük membran alanına sahiptir (Şekil 3.16.).

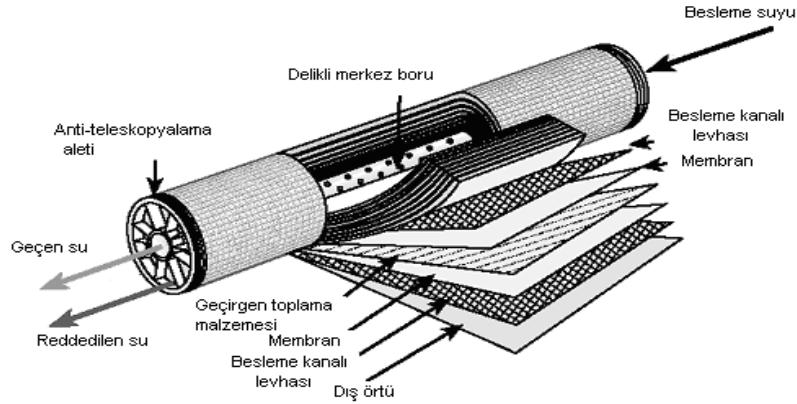


Şekil 3.16: Tubuler (borulu) model (Öztürk, 2007)

Tubuler modeller askıda katı maddeler için toleranslıdır. Bu modellerin en büyük dezavantajı, çok yer gerektirir. Membranların değişimi oldukça zor ve zaman alabilir. Büyük kapasiteliler çok enerji tüketir. Geniş iç hacminden dolayı temizlemek zor ve zahmetlidir. Tubuler dizaynını değiştirmek de zor ve maliyetlidir (Öztürk, 2007).

3.5.2. Spiral wound (spiral kıvrılmış) model

Bir zarf oluşturulmak üzere üç tarafı sızdırmaz yapılarak kapatılmış gözenekli destek levha ile ayrılmış iki düz tabaka membrandan ibarettir. Dördüncü tarafı ise artılmış suyu toplamak üzere gözenekli plastik boruya yapışık olarak bağlanmıştır. Bu membran zarfların iki veya daha fazlası, artılmış suyu toplayan gözenekli tüpe yapıştırılır ve spiral şekilde yuvarlanır. Spiral wound model, jölemsi bir ruloya benzer. Spiral modüllerin çoğu genel olarak fiber glas kapta seri olarak bağlanır (Şekil 3.17.). Destek tabakaları basınç düşüşünü minimize etmek ve daha yüksek paketleme yoğunluğu elde etmek için dizayn edilir. Yüksek basınç kararlılığındadır. Çapı 40 cm'e kadar olanlar vardır. Spiral wound modellerin yoğunluğu 300- 1000 m²/m³ arasında değişir. Ayrıca spiral-wound modüller türbülanslı iletirmek için ekipman destekleri ile dizayn edilir. Böylece membrana karşı kütle transferi arttırılabilir. Son zamanlarda geliştirilen modeller yüksek yüzey alanına sahip olduğu için endüstriyel amaçlıda kullanılmaktadır. Son zamanlarda içecek ve kağıt sanayinde geniş olarak kullanılmaktadır. Spiral wound modelleri yüksek sıcaklıklarda ve yüksek pH'larda kullanmak mümkündür. Son zamanlarda bu modelde hızlı bir gelişme gözlenmektedir (Öztürk, 2007).

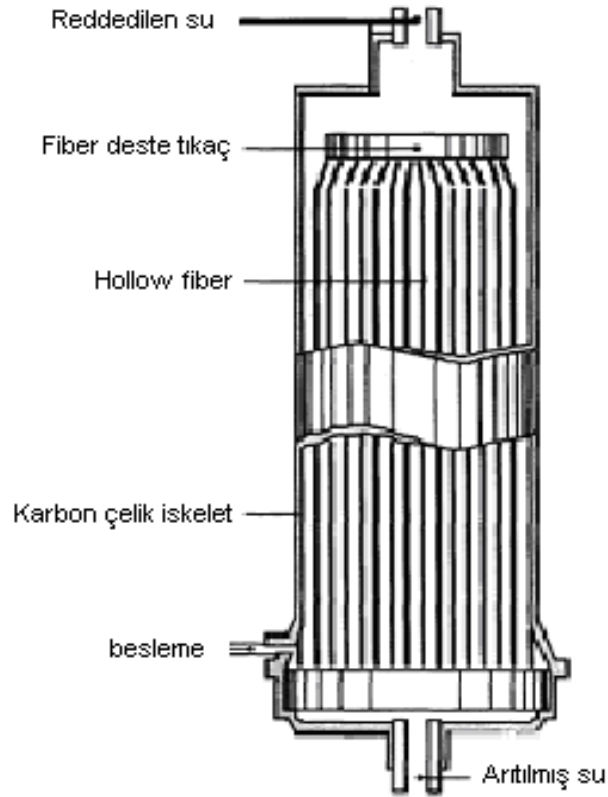


Şekil 3.17: Spiral wound (spiral kıvrılmış) model (Öztürk, 2007)

3.5.3. Hollow fiber (boşluklu elyaf) modüller

Hollow fiber modüller, silindirik sert basınçlı kapların içine boğçalanmış küçük çaplı çok sayıda membrandan ibarettir. Bir modül üzerinde fiberler dış taraftan bastırılır.

Tubuler modellerde olduğu gibi su beslemesi genellikle fiberin iç tarafından aşağı doğru yapılır. Deste içine her biri saç gibi olan fiberler U şeklinde yerleştirilir ve her iki ucu, epoksi reçine destek tıkaçla tutulmaktadır. Hollow fiber modüllerde kapiller özellikli olanlar $600-1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$, fiber olanların ise $30.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ kadar yüksek paketleme yoğunluğuna sahiptir (Şekil 3.18.). Hollow fiber modeller model hacmi başına diğerlerine göre daha yüksek membran yüzey alanına ve kapasiteye sahiptir. Belli performans kapasitesi için boyutları diğer modüllerden çok daha küçüktür. Hollow fiber modeller diğer modellerden düşük işletme maliyetine sahiptir. Dolayısıyla spiral wound modellere göre daha kısa sürede tıkanır veya kirlenir (Öztürk, 2007).

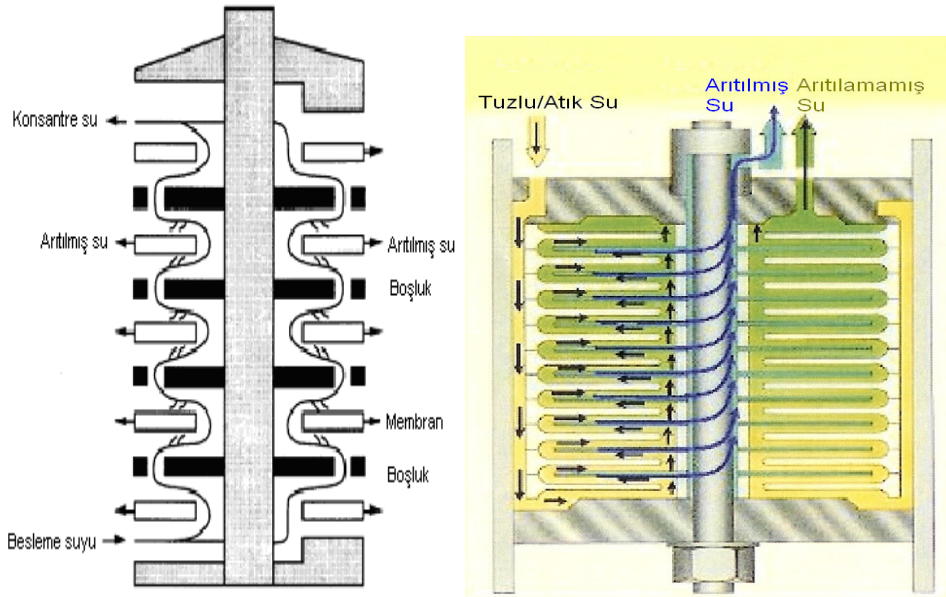


Şekil 3.18: Hollow fiber (boşluklu elyaf) modüller (Öztürk, 2007)

3.5.4. Plate/ frame (plaka/ çerçeve) membran modüller

Dairesel veya kare plakalar arasına sandwich edilmiş membranlardır. Plate/ frame modüllerde, ara levhalar ile destekleyiciler arasına düz tabaka membranlar

yerleştirilir. Yapısı basittir. Destekleyiciler, besleme suyu için akış kanalı oluşturur. Besleme suyu düz tabakadan akarak bir tabakadan diğerine geçer. Son yıllarda yeni modellerde paketleme yoğunluğu artırılmıştır (Şekil 3.19.). Plate/ frame membran modüllerin bakımı, sökme ve takma işlemi kolaylığından dolayı daha sağlıklı yapılabilir. Daha fazla besleme suyu verildiğinden daha fazla suyu geri kazanmak mümkündür. Dolayısıyla daha sık aralıklarla tıkanmaya neden olur. Yoğunluğu 100-400 m²/m³ arasında değişir. Son yıllarda geliştirilen yeni modellerde % 25 çözünmüş katı madde içeren suları arıtan modeller geliştirilmiştir. İşletme basıncı 4500 psi'a kadar çıkarılabilmektedir. Bu modeller metal kaplama sanayinde oluşan atık suların, metallerin geri kazanılmasında kullanılmaktadır (Öztürk, 2007).



Şekil 3.19. Plate/ frame (plaka/ çerçeve) membran modüller (Öztürk, 2007)

3.6. Membranları Temizleme Çözeltileri

3.6.1. İnorganik kirleticileri gidermek için kullanılan temizleme çözeltileri

Membran yüzeyinde biriken inorganik kirleticileri gidermek için kullanılan temizleme çözeltileri ya düşük pH veya chelation kullanmak için dizayn edilir. Bu temizleme kademeleri detaylı olarak aşağıda verilmiştir.

Düşük pH'larda birçok inorganik kirletici asidik çözeltilerde çözüldüğünden düşük pH'lı temizleme çözeltisi membranları temizlemek için faydalı olarak kullanılır. Kirleticilerin tam olarak çözünmemesine rağmen katı çökelekler kısmen çözülebilir. Membran yüzeyinden bu maddeler giderilebilir.

HCl asidi, temizleme çözeltisinin pH'ını düşürmek için sık aralıklarla kullanılır. Artan sülfat konsantrasyonu, çözünür olmayan sülfat tortuları oluşturacağından sülfürik asit (H_2SO_4) kullanımında dikkatli olunmalıdır. HF asit, silika polimerizasyonundan ileri gelen kirlenmeyi çözmek için kullanılır. HF aşırı derecede zararlı ve dikkatli kullanılması gerekli bir asidik maddedir.

Her membran tipi için hangi pH aralığında çalışılacağına dair bir sınırlama getirilmiştir. Bu limitler temizleme çözeltisinin sıcaklığına bağlı olarak da değişir. Üretici firmalardan bunlarla ilgili bilgi alınmalıdır.

Chelating agents: Bu kimyasal maddeler bünyelerinde çok iyonlu yapı bulundurur. Bu negatif bölgeler inorganik kirleticilerdeki pozitif iyonları bağlayan elektrik yüklü saldırganlar gibi hareket ederler. Chelating agents tam olarak kirleticideki katı yapısından dolayı pozitif iyonları çekerler. Böylece maddelerin su fazına geçmesine neden olurlar. İki genel chelating agents, sitrik asit ($C_6H_8O_7$) ve EDTA (etilen diammin tetra asetik asit ($CH_2N(CH_2OOH_2)$))'dır. Sitrik asit, demir bertarafında, EDTA ise Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} gibi iyonları bertaraf etmek için kullanılır. EDTA'nın % 1'lik çözeltisi yeterlidir. Chelation meydana gelirken chelating molekülleri üzerinde negatif bölgeleri iyonize olmuş olarak kalmasını garanti etmek için yüksek pH aralığında çalışılır.

Süre: İnorganik maddelerin membran üzerinden sökülüp alınabilmesi için yeterli temas süresi gereklidir. Temizleme süresi birkaç gün alabilir.

Sıcaklık: İnorganik kirleticilerin membran üzerinden bertarafı ile ilgili reaksiyonlar temizleme çözeltisinin sıcaklığı yükseldiği zaman çok daha hızlı gerçekleşir. Üretici firmanın membran için tavsiye ettiği sıcaklık şartları aşılmamalıdır. Özellikle düşük pH çözeltileri kullanılmışsa buna dikkat etmek gerekir. Sıcaklık limitleri, pH ekstremlerinde genel olarak oldukça düşüktür.

Membran yüzeyinde oluşan pullanmayı önlemek için birçok kimyasal kullanılmaktadır. Farklı kimyasallar için membran yüzeyi temizleme verimliliği Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Farklı maddelerin membran yüzeyi temizleme verimliliği (Öztürk, 2007)

Kimyasal Madde	Çözücü Maddeyi Geri Kazanma, %	Direnç Bertarafı %
HCl	18	21
HNO ₃	25	27
H ₃ PO ₄	44	46
Sülfamik Asit	45	49
Sitrik Asit	62	65
NH ₄ OH	51	55
NH ₄ Cl	60	63
KOH	71	67
NaOH	72	76
Yekta	74	79
Goli	79	81
SDS+NaOH	65	69
EDTA+NaOH	82	86
EDTA+SDS+NaOH	100	100
EDTA+SDS+KOH	100	100

SDS: Sodyum Dodesil Sülfat

Tablo incelendiği zaman asitlerin temizleme kapasitesinin bazlara göre düşük olduğu anlaşılmaktadır. En iyi temizleyicilerin EDTA + NaOH, EDTA + SDS + NaOH, EDTA + SDS + KOH'in olduğu görülmektedir.

3.6.2. Organik kirleticileri ve biyolojik organizmaları gidermek için kullanılan temizleme çözeltileri

Organik kirlenmenin bertarafı aşağıda özetlendiği gibi yüksek pH ile katkısız deterjan bileşimi kullanımı ile başarılabilir.

Yüksek pH'larda, organik bileşik içeren birçok doğal madde (karboksil asit grupları gibi) bulunur. Düşük veya nötr pH'larda bu gruplar net yüklü olmama sonucu hidrojen iyonu içerir. Bununla birlikte yüksek pH'larda hidrojen iyonu ayrışır ve negatif yüklü iyon oluşur. Bu yük oluşumu organik maddeleri daha çok suyu seven yapıya dönüştürür.

Yüksek pH'daki temizleme çözeltisi membranı kendi kendine değiştirecektir. Membran üzerindeki asit grupları yüksek pH'larda kendi kendine ayrışır. Daha fazla hidrofilik membran oluşur. Buda kirleticilerin kimyasal yapısına bağlı olarak membran temizlemeye yardımcı olur.

Sodyum hidroksit (NaOH), temizleme çözeltisinin pH'ını ayarlamak için kullanılır. Mümkünse yüksek pH'larda membranları temizlemede deiyonize su kullanılmalıdır. Musluk suyu fazla miktarda kalsiyum ve bikarbonat içerebilir. Bu ise pH yükseldiği zaman kalsiyum karbonat olarak çökelmeye neden olur.

Katkısız deterjanlar (sodyum dodesil sülfat gibi), çamaşırhane gibi yerlerde membran temizlemede kullanılır. Deterjanların bir ucu çok hidrofilik diğer ucu ise çok hidrofobiktir. Bu demektir ki deterjanlar, su ile reaksiyona girmeyen organik maddeleri çözmek için gidip gelme gibi hareket eder.

Bir çok jenerik deterjan membran temizleme amacı ile kullanılır. Bununla beraber çamaşırhanede kullanılan formülasyonu ters osmozda kullanılmamasına dikkat edilmelidir. Çünkü çamaşırhanede kullanılan deterjanlar oksitleyici içerir. Oksitleyiciler ince film kompozitlerin (polamidleri) üzerinde zararlı etki meydana getirir. Ayrıca temizleme çözeltisinde aşırı konsantrasyonda deterjan kullanılması mevcut kirlenme problemini zorlaştırır. Deterjan konsantrasyonu % 1 ile 5 olmalıdır.

Bazı organik maddelerin membran yüzeyinde birikmesi ile biyolojik kirlenme başlar. Bu kirlenme koku ve tat problemine neden olur. Mikrobiyal organizmaları tahrip edici maddeler, bazı hallerde biyolojik organizmalar organik kirlenmelerde olduğu gibi yüksek pH'lı deterjan çözeltisi ile bertaraf edilir. Biyolojik organizmalar, elbette organik bileşiklerden oluşmuştur. Bununla beraber mikroorganizmaların defans mekanizmalarından dolayı membran sistemi üzerinde bunları gidermek bazı ekstra yardımlar gerektirir.

Mikrobiyal organizmaları tahrip edici kimyasallar organizmaları öldürmek ve membran üzerindeki biyokütleyi ve besleme yüzeyi materyalini kırmak için kullanılır. Mikroorganizmaları bertaraf edici maddeler hidrojen peroksit, sodyum hipoklorür, ozon, sodyum bisülfid, bakır sülfat, formaldehit ve UV'dir. Hidrojen peroksit veya sodyum hipokloritin zayıf çözeltileri belli hallerde kullanılabilir. Bu

maddeler çok kuvvetli oksitleyici olduklarından membranlara (poliamid gibi) zarar verebileceği için dikkatli kullanılmalıdır.

Temizleme çözeltilerinde çözünmeyen birçok biyolojik kirlenmeyi durdurmak için yüksek pH'lı çözeltiler kullanılmaktadır. Bu yüzden yüksek pH'lı çözeltilerde akış oldukça önemlidir. Yeterli akış membran yüzeyindeki kirleticileri karıştırmak için mevcut olmalıdır.

Düşük pH'larda çalışan temizleyiciler olduğu gibi yüksek pH'larda kullanılan temizleyicilerde vardır. Üreticilerin tavsiyelerine uymak gereklidir.

Membran üzerinde kirlenmeyi minimize etmek için sisteminin sürekli çalışması tavsiye edilir (Öztürk, 2007).

3.7. Membran Performansını Etkileyen Faktörler

Membran performansı akı ve giderme verimi ifadeleri ile belirtilir. Akı birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır ($m^3/m^2/sn$ veya $l/m^2/saat$). Giderme verimi ise membranın tuttuğu madde miktarının ölçüsüdür. Membranların performansını geçirimsizlik derecesi, çözünen madde akımını reject etme derecesi, geçirim derecesi ve çözücünün membrandan geçme kolaylığı gibi kriterler belirler. Membranların performansını etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir.

Basınç: Akı, uygulanan basınç ile membrandaki ozmotik basınç farkı ile artar. Uygulanan basınç ne kadar fazla ise akıda o kadar fazladır. Ancak membrana uygulanabilecek basınç limitlidir. Genellikle 68 atm olarak alınır. Uygulamada ise 27- 41 atm olarak alınmaktadır.

Sıcaklık: Akı, besleme atık suyu sıcaklığı ile artar. Standart sıcaklık $21^{\circ}C$ olarak verilmektedir, ancak $29^{\circ}C$ 'a kadar sıcaklıklar tolere edilmektedir. $29^{\circ}C$ 'ın üstündeki $38^{\circ}C$ 'a kadar olan sıcaklıklar membranın bozulmasını hızlandırmakta olup uzun süre işletmeye dayanamaz.

Membran diziliş yoğunluğu: Birim hacime yerleştirilecek membran alanı olarak tanımlanır. Bu faktör ne kadar büyükse sistemden çıkan toplam akı da o kadar büyük olur. Tipik membran yoğunluğu $160- 1640 m^2/m^3$ olarak verilmektedir.

Akı: Borulu sistemler için akı $6 \times 10^{-3} - 10,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{gün}$, plakalı sistemler için ise $6,1 \times 10^{-1} - 10,2 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{gün}$ 'dür. Akı çalıştırma süresi ile ve 1- 2 yıl işletmeden sonra azalır.

Geri kazanım faktörü: Sistemin kapasitesini gösterir, uygulamada ulaşılan maksimum değer % 80'dir. Daha yüksek geri kazanım faktörüne proses suyunda daha yüksek tuz konsantrasyonu olduğunda ulaşılır. Yüksek konsantrasyonlarda membranın yüzeyinde çökme fazla olur, bu da işletme veriminin düşmesine neden olur.

Tuzu reject etme: Atık sudaki tuzu reject etme kullanılan membranın tip, karakter ve atık sudaki tuzun konsantrasyon dağılımına bağlıdır. Bu değer % 95 alınır.

Membran ömrü: Atık sudaki fenol, bakteri, mantar gibi maddelerin varlığı, yüksek sıcaklık ve yüksek veya düşük pH değerleri membran ömrünü etkiler. Membranlar en fazla iki yıl kullanılır.

pH: Selüloz asetat membranlar yüksek ve düşük pH'larda hidroliz olurlar. Optimum işletme pH aralığı 4,5- 5,5'tir.

Ön arıtma: Membran sistemlerinin Toplam Çözünmüş Katı (TÇK) miktarı 10 000 mg/l'nin üstündeki besleme akımlarına doğrudan uygulanması uygun değildir. Bunun dışında kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, demir oksit ve hidroksitleri, mangan ve silikon, baryum ve stronsiyum sülfat, çinko sülfür ve kalsiyum fosfat gibi tabakalaşma yapan maddelerin ön arıtma ile kontrol altına alınmaları gerekir. Bu maddeler pH ayarlaması kimyasal arıtım, çöktürme, inhibisyon ve filtrasyon gibi yöntemlerle kontrol altına alınabilirler. Organik kalıntılar ve bakteri filtrasyon, karbonla ön arıtım ve klorlama ile kontrol edilebilir. Yağ ve gres ise membranın yüzeyini saracağından ve tıkanmaya neden olacağından membran prosesi öncesi giderilmelidir (Öztürk, Timur ve Koşkan, 2005).

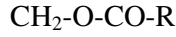
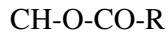
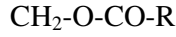
4. BİYODİZEL PROSESİ

4.1. Bitkisel Kaynaklı Yağlar ve Yağ Asitleri

Bitkisel yağlar; zeytin, ayçiçeği, mısır, pamuk, soya, kanola ve aspir gibi yağlı bitki tohumlarından elde edilen yağların genel adıdır.

Karboksilik asitler bir trihidroksi alkol olan gliserol (gliserin) $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$ ile de ester oluşturur ki, bu esterler günlük yaşantımızda karşılaştığımız iç yağ, zeytinyağı, pamuk yağı, susam yağı, beziryağı, tereyağı, margarinler gibi doğal veya yapay ürünlerdir. Bu nedenle monokarboksilik asitlere “yağ asitleri” de denir.

Yağlar,



genel formülüne sahip bileşikler olduğundan gliserid olarak da adlandırılır. Yağ molekülündeki üç açıl birbirinden farklı, fakat özdeş moleküllerden ibaret olabildiği gibi, moleküldeki üç açıl birbirinin aynı, fakat yağ özdeş olmayan moleküllerin bir karışımı olabilir. Açilleri aynı olan gliseridlere “basit gliseridler” farklı olanlara “karma gliseridler” denir. Yağlar genellikle karma gliserid moleküllerinden oluşurlar. Yağlarda açilleri halinde bulunan asitler, yüksek moleküllü karboksilik asitlerdir. Bu asitlerden bir kısmı alkanlardan türeyen doymuş asitler, bir kısmı ise alkenlerden türeyen doymamış asitlerdir (Ün, 1984).

Yağ asitleri genel olarak çift karbon sayılı, cis konfigürasyonunda, dallanmış ve düz zincirli monokarboksilik asitlerdir. Hidrokarbon zincirindeki bağlara göre doymuş veya doymamış yağ asitleri olarak ayrılırlar.

Karbon-karbon (-C-C-) bağları tek bağdan oluşan yağ asitleri doymuş yağ asitleri olarak isimlendirilir. Genel formülleri R-COOH'dir. Burada R hidrokarbon zincirini gösterir. Bitkisel yağlarda doymuş yağ asitlerinden stearik ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$) ve palmitik ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$) bulunur. Doymuş yağ asitlerinin erime ve kaynama noktaları zincir uzunluğu arttıkça artar.

Doymamış yağ asitleri molekülde bir veya daha çok sayıda çift bağ sayı ile gösterilirler. Zincir formunda dallanmamış mono karboksilli asitlerin içinde alken asitleri grubuna dahildirler. Doymamış bağların sayısı bir veya daha fazla olabilir ve doymamış yağ asitleri doymuş hale getirilebilir. Doymamış yağ asitleri kolaylıkla okside olabilirler. Özellikle çift bağ sayısının artması oksidasyonu kolaylaştırmaktadır.

Yağ asitlerindeki karbon sayısı 2- 34 arasında değişmektedir. Yağ asidi molekülünde karbon sayısı 6'dan az ise "kısa", 6- 10 arasında ise "orta", 12 ve daha fazla ise "uzun zincir" yağ asidi olarak tekrar bir alt gruplama oluşturulabilir (Köroğlu ve diğ., 2006).

4.2. Biyodizel

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlardan türetilen yağ asidi zincirinin mono alkil esteri olarak tanımlanmaktadır. "Bio" kelimesi yakıtın yenilenebilir ve biyolojik olduğunu, "Dizel" kelimesi ise dizel motorlarda kullanımını ifade eder (Zhang ve diğ., 2003).

Biyodizel, hayvansal ve bitkisel yağlar gibi trigliseridlerin alkol ve katalizör varlığındaki transesterifikasyonu ile üretilir. Her çeşit kompleks yağ asidi biyodizel ve gliserin üretiminde kullanılabilir. Günümüzde soya fasulyesi kullanılmış kızartma yağı, don yağı, kolza yağı, orman atıkları, kompleks yağ asitleri için iyi kaynaklardır, dolayısıyla biyodizel üretimi için de iyi kaynaklardır. Biyodizel üretiminde kullanılan kaynaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Soya fasulyesi, kolza, ayçiçek yağı, mısır yağı, pamuk yağı, palm yağı gibi bitkisel kaynaklar.
- Hayvansal yağlar.

- Restoran atığı kızartma yağları.
- Yenilebilir yağ teknolojileri yan ürünleri (asit yağı, soap-stock).
- Bitkisel yağların rafine edilmesinde kullanılan ağartma toprağı (Verhe, 2005; Mittelbach, 2005).

Günümüzde hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilen yağ asidi metil esterlerinin en önemli kullanım alanlarından biri petrol bazlı dizel yakıtlara alternatif olarak gösterilen biyodizel yakıtı üretimidir. Biyodizel petrol içermez; fakat saf olarak veya her oranda petrol kökenli dizelle karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Saf biyodizel ve dizel-biyodizel karışımları herhangi bir dizel motoruna, motor üzerinde herhangi bir modifikasyona gerek kalmadan veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir (Karaosmanoğlu, 2002).

Biyodizel, dizel ile karışım oranları bazında aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır:

B5 : % 5 Biyodizel + % 95 Dizel

B20 : % 20 Biyodizel + % 80 Dizel

B50 : % 50 Biyodizel + % 50 Dizel

B100 : % 100 Biyodizel

Biyodizel enerji kaynağı önemli bir sektör oluşturma aşamasında çok hızlı bir potansiyel kazanmaktadır. Bunun nedenleri; dizel yakıt yerine doğrudan kullanılabilmesi, dizele yakın bir yakıt verimi olması, hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilebilir olması, enerji tarımı için işgücü ve ekonomik sektör oluşturması, çevreci olması şeklinde sıralanabilir (Karaosmanoğlu, 2002).

Biyodizel, tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeniyle, biyolojik karbon döngüsü içinde, fotosentez ile CO₂'i dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığı için sera etkisini arttırıcı yönde etki göstermez. Yani biyodizel CO₂ emisyonları için doğal bir yutak olarak düşünülebilir. Ayrıca CO, SO emisyonlarının, partikül madde ve yanmamış hidrokarbonların (HC) daha az salındığı kanıtlanmıştır (Noureddini ve diğ., 2005).

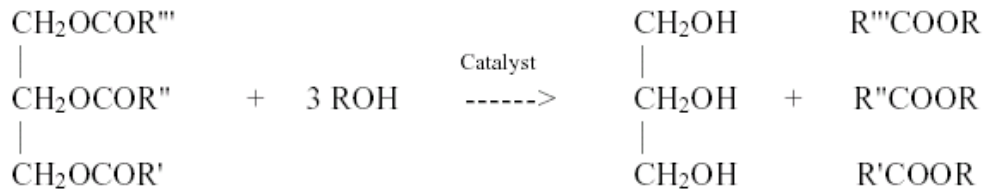
Ozon tabakasına olan olumsuz etkiler biyodizel kullanımında dizel yakıtı nazaran % 50 daha azdır. Asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri biyodizel yakıtlarda

yok denecek kadar azdır. Biyodizel yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan CO (zehirli gaz) oranı dizel yakıtların yanması sonucu oluşan CO oranından % 50 daha azdır (Noureddini ve diğ., 2005).

4.3. Biyodizel Elde Etme Yöntemleri

4.3.1. Transesterifikasyon yöntemi

Yağların transesterifikasyonu 1800'lerin ortasından beri kullanılmaktadır. Bu yöntem ilk zamanlarda sabun yapımında gliserinin ayrılması için kullanılmıştır. Bu prosesin yan ürünleri ise metil ve etil esterlerdir. Biyodizel bu esterlerin karışımıdır. Transesterifikasyonun temel prosesi bir katalizör varlığında hayvansal veya bitkisel yağların bir alkol ile reaksiyonu sonucu, gliserin ve etil veya metil esterlerinin oluşmasıdır (Vicente ve diğ., 2005). Trigliseridlerin alkolle transesterifikasyonu aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.1: Biyodizel üretim denklemi (Vicente ve diğ., 2005)

Alkoliz olarak da adlandırılabilen transesterifikasyon, trigliseridlerin viskozitesini azaltmak amacıyla uygulanan bir işlemdir. Transesterifikasyon reaksiyonunda yağ, monohidrik bir alkolle (etanol, metanol), katalizör (asidik, bazik katalizörler ile enzimler) varlığında ana ürün olarak yağ asidi esterleri ve gliserin vererek esterleşir. Ayrıca esterleşme reaksiyonunda yan ürün olarak di- ve monogliseridler, reaktan fazlası ve serbest yağ asitleri oluşur (Köroğlu ve diğ., 2008).

Alkoliz reaksiyonları denge reaksiyonları olup alkol fazlası genellikle reaksiyonu ürün lehine döndürür. Bu reaksiyon için stokiyometrik oran 3 mol alkole karşılık 1 mol yağ olmasına karşın pratikte ürün verimini arttırmak adına stokiyometrik orandan farklı olarak genellikle daha yüksek alkol mol oranlarında çalışılmaktadır (Çanakçı ve Özseren, 2005; Tomasevic ve diğ., 2003).

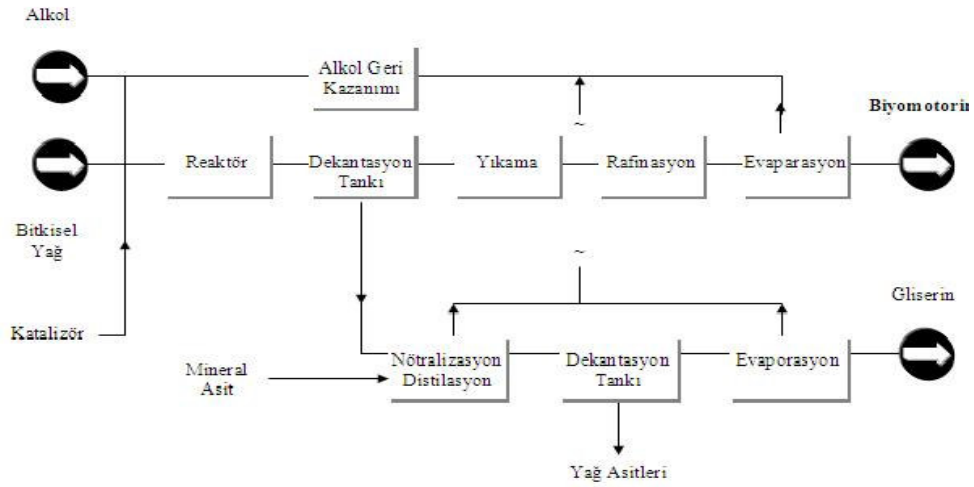
Alkoliz reaksiyonunu hızlandırmak için asit, alkali veya enzimatik katalizörler kullanılabilir. Alkali katalizörler olarak NaOH, KOH, sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum propoksit veya sodyum butoksit tercih edilir. NaOH ise hem ucuz olması hem de kolay temin edilebilmesi sebebiyle bu reaksiyon için en çok kullanılan alkali katalizördür. Genel olarak bakıldığında ise alkali katalizörler reaksiyonu asit katalizörlere göre daha hızlı yürüttüğünden daha çok tercih edilirler.

Alkolizde kullanılan asit katalizörler ise sülfirik asit, fosforik asit, hidroklorik asit ve organik sulfonik asitlerdir. Alkali katalizörlü reaksiyonlara göre daha yavaş gerçekleşmelerine rağmen su ve serbest yağ asidi içeren triaçilgliserollerin alkolizi için uygundur (Khan, 2002).

Enzimatik katalizörler olarak genellikle lipazlar kullanılır. Ancak enzimin aktivitesini korumak için reaksiyon koşullarının çok iyi denetlenmesi gerekmektedir (Khan, 2002). Alkoliz reaksiyonu için katalizör olarak lipaz kullanıldığında triaçilgliseroller ve kısmi gliseroller lipaz varlığında hidrolize olarak kısmi gliserol ve serbest yağ asidi verirler. Metil esterler de, metanol ve serbest yağ asidinin esterleşme reaksiyonu sonucu oluşur (Çanakçı ve Özseren, 2005).

Alkoliz reaksiyonlarında sadece metanol, etanol, propanol, bütanol ve amil alkol gibi basit alkoller kullanılır. Bu alkoller arasında en çok tercih edilen alkol metanoldür. Çünkü metanol en kısa zincirli alkoldür ve ayrıca polar bir bileşiktir (Tomasevic ve diğ., 2003).

Alkali katalizör ile transesterifikasyon reaksiyonu için trigliserid ve alkol sudan arınmış olmalıdır. Çünkü su reaksiyonu önleyici etkiye sahiptir. Ayrıca reaksiyonda oluşan sabun, ester ürünlerini azalttığı gibi esterin, gliserinin ve suyun ayrıştırılmasını da zorlaştırır (Çanakçı ve Özseren, 2005).



Şekil 4.2: Transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretim prosesi (Karaosmanoğlu, 2002)

Transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretiminin proses şeması Şekil 4.2.'de verilmiştir.

Transesterifikasyon yönteminde biyodizelin içindeki safsızlıklardan arındırmak için oldukça fazla su kullanılması ve sistemden çıkan atık suyun çok kötü karakterde olması nedeni ile birçok tesis bu vaksları gidermek için yine transesterifikasyon yöntemine dayanan kuru yıkama veya reçine sistemini tercih etmektedir. Bu sistemlerde biyodizel içindeki istenmeyen vakslar reçine veya adsorbanlarda tutulmaktadır. Bazı sistemlerde de biyodizel distillenerek safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanır. Bu proseslerde biyodizelin saflaştırılması işleminde su kullanılmadığından herhangi bir sulu atık meydana gelmemektedir.

4.3.2. Piroliz yöntemi

Piroliz hava veya azot varlığında termal enerji uygulanması sonucu ortaya çıkan kimyasal değişim olarak tanımlanır. Günümüze kadar yapılan çalışmalar; sıcaklığın elde edilen ürün üzerindeki etkisi, katalizör kullanımı, çoğunlukla metalik tuzlar, hidrokarbon kökenli dizel yakıtında bulunanlara benzer parafin ve olefin elde etmek, termal ayrışma ürünlerinin tamamlanması gibi konuları içermektedir.

Piroliz gaz, sıvı ve katı ürün üretmek amacıyla oksijensiz ortamda organik maddelerin ısı bozundurulmasıdır. Piroliz, aktif karbon üretiminde yüzyıllardan beri

kullanılmaktadır. Üretilen maddenin miktarı, uygulanan metot ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Yüksek miktarda katı ürün elde etmek için, hammadde düşük sıcaklıklarda yavaş tepkimeye sokulmaktadır. Hızlı veya flash piroliz maksimum sıvı ürün elde etmek için uygulanır.

Piroliz işleminde sıvı ürün verimi reaksiyon hızına bağlıdır. Genellikle 450-650°C gibi düşük sıcaklıklarda çok yüksek ısıtma hızları (1000-10000°C/sn) ile kısa sürede gerçekleştirilen flash ve hızlı piroliz tekniklerde sıvı ürün verimi yüksektir. Bu şekilde uygulanan piroliz işlemlerinde, oluşan büyük moleküllü sıvı ürünlerin gaz halindeki daha küçük moleküllere parçalanması engellenerek, sıvı ürün veriminin artması sağlanmaktadır (Köroğlu ve diğ., 2006).

Katıların sıvılaştırılması, katı ve sıvıların gazlaştırılması işlemlerinde kullanılan piroliz yöntemi, doymuş yağlar ve soapstock hammaddelerinden transesterifikasyon ile bir sonuç alınmadığında kullanılacak yüksek sıcaklık gerektiren bir yöntemdir.

4.3.3. Süperkritik yöntemi

Süperkritik yönteminde reaksiyon sıcaklığı 350° C'ye ve basınç ise 30 kPa'a kadar çıkarılır. Metanol/trigliserid oranı ise yaklaşık olarak 47/1'dir. Bu şartlar altında metanol ortamda CH_3O^- ve H^+ 'ya dissosiyeye olur. Böylece OCH_3^- formunun yağ asitlerine bağlanarak $\text{R-COCH}_3\text{-O}$ yani yağ asidi metil esteri oluşturması sağlanmış olacaktır. Süperkritik metodun arkasında yatan temel fikir, basınç ve sıcaklığın, solventin (metanol) dielektrik sabiti, viskozitesi, spesifik ağırlığı gibi termodinamik özellikleri üzerinde ki ilişkisidir.

Bu yöntemin avantajı hem çok kısa sürede reaksiyonu tamamlaması hem de katalizör kullanılması ile hazırlanan metoksit oluşumu esnasında ortaya çıkan suyun bu yöntemde ortaya çıkmamasıdır. Şu anda biyodizel üretiminde kullanılmakta olan metotların çoğu alkali katalizör kullanılmaktadır. Fakat alkali katalizör kullanımı katalizörü çıkarmak, gliserinin geri kazanımı gibi ek efor gerektirir bu da enerji sarfiyatını ve harcanan zamanı artırır. Bununla birlikte serbest yağ asitleri ve/veya su içeren yağlar tam olarak transesterifike edilemezler ve serbest yağ asitleri alkali katalizörle reaksiyona girerek daha sonra içerikten çıkarılması gereken sabun oluştururlar.

Katalizör kullanılmayan ileri gelen dezavantajlar ve katalizörün içerikten çıkarılmasıyla ilgili problemler, yağların katalitik olmayan alkol ile transesterifikasyonu ile aşılabılır (Kusdiana ve Saka, 2001).

4.4. Biyodizel Tesislerinde Atık Su Kaynakları ve Karakterleri

Biyodizel tesislerinden çıkan atık suların KOI ve BOI değerleri başta olmak üzere bazı parametreleri oldukça yüksek ölçülmektedir. Özellikle ham madde olarak ham yağın yanında kullanılmış atık yağ kullanan proseslerde daha yüksek değerler de görülebilmektedir. Biyodizel üretimi yapılırken biyodizelin içinde kalan istenmeyen vaksları almak için transesterifikasyon yönteminde anlatıldığı gibi biyodizel temizlik suyla yıkanmaktadır. Bu yıkama esnasında biyodizelin içinde kalan vakslar suya geçmekte, buda atık su olarak sistemden dışarı edilmektedir. Transesterifikasyon yönteminden kaynaklanan atık suyun özellikleri Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Sulu yıkama yapan biyodizel tesislerinden çıkan atık su numunesinin analiz sonuçları (TÜBİTAK-MAM, 2006)

Parametre	Birim	Analiz Sonuçları
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI)	mg/l	120930
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/l	296
Yağ ve Gres	mg/l	533

Transesterifikasyon yönteminden çıkan atık suyun arıtılmasının problemlili olması nedeni ile birçok tesis bu vaksları gidermek için yine transesterifikasyon yöntemine dayanan kuru yıkama veya reçine sistemini tercih etmektedir. Bu sistemlerde biyodizel içindeki istenmeyen vakslar reçine veya adsorbanlarda tutulmaktadır. Bazı sistemlerde de biyodizel distillenerek safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanır. Bu proseslerde biyodizelin saflaştırılması işleminde su kullanılmadığından üretimden herhangi bir sulu atık meydana gelmemektedir.

Biyodizel üretim aşamasında su kullanılmayan tesislerde atık su kaynakları; alan temizliği, tank ve teçhizat temizliği, atık yağların geldiği bidonların yıkama suları ve evsel kaynaklı atık sular gibi işlemlerdir. Bu yöntemler ile biyodizel üreten tesislerden çıkan atık suyun özellikleri Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Kuru yıkama yöntemini kullanan biyodizel tesislerinden çıkan atık su numunesinin analiz sonuçları (Temsat Mühendislik, 2008)

Parametre	Birim	Analiz Sonuçları
pH	-	7.65
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/l	46300
Yağ ve gres	mg/l	1265

Tablo 4.1. ve 4.2.'de görüldüğü gibi biyodizel üretim aşamasında su kullanılmazsa tesisten kaynaklanan atık suların KOİ değeri ortalama % 65 oranında düşmektedir.

5. MALZEME VE YÖNTEM

5.1. Yağlı Atık Sularda Membran Filtrasyonunun Kullanıldığı Literatür Çalışmaları

Yağlı atık sular çok çeşitli endüstri dallarından kaynaklanmaktadır. Yağ içeren atık sular aşağıdaki üretim kollarında oluşmaktadır.

- Metal kesme ve şekillendirme işlemleri,
- Basınçlı yıkama,
- Metallerin son şekillendirilmesi,
- Gıda üretimi,
- Matbaa veya baskı işlemleri,
- Makine yağlama (Arvanitis, 2004).

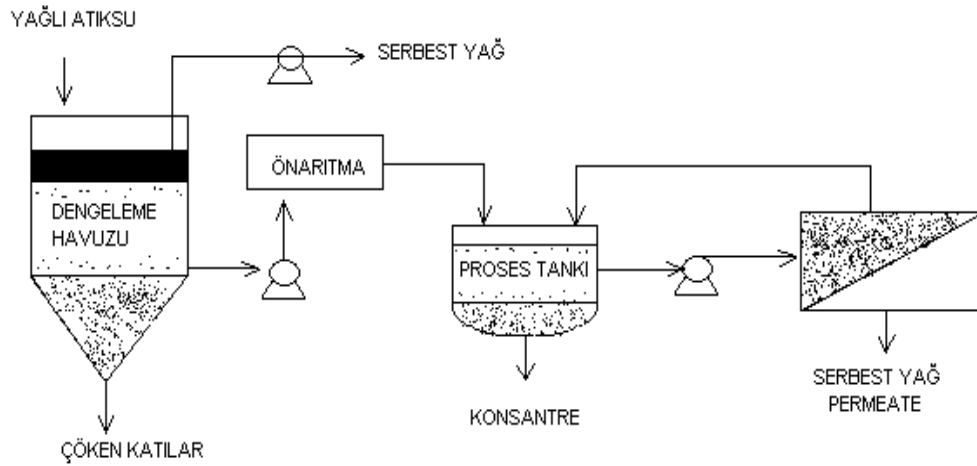
Bu üretim kollarından çıkan atık sularda bulunan yağlar genel olarak 3 kategoride gruplandırılırlar.

- Serbest-hareketli yağ içeren atık sular
- Durağan olmayan yağ-su emülsiyonları
- Yüksek stabiliteye sahip yağ-su emülsiyonları

Serbest yağ içeren atık sularda serbest yağ mekanik ayırma ekipmanları ile yerçekimi kuvvetinin etkisi altında kolayca giderilebilir. Durağan olmayan yağ-su emülsiyonlarında yağ mekanik ve kimyasal olarak parçalanır, daha sonra yerçekimi kuvveti ile ayrılır. Bununla birlikte stabil emülsiyonlar, özellikle suda çözülmüş halde yağ içeren atık sular, günümüzdeki deşarj standartlarının karşılanması için daha sofistike arıtmalar gerektirir. Membranların geliştirilmesinden önce, standart kimyasal işlemlerden; flok ve filtrelenmiş su ile birlikte yağ fazı içeren sulu çamur çıkmaktadır. Bu sulu çamur her zaman diğer muamelelerden önce daha fazla stabilizasyon gerektirir. Kimyasal arıtmadan çıkan su fazı atık su deşarj standartlarını karşılaması için ek bir arıtıma ihtiyaç duymaktadır (Cheryan, 1998).

Diğer taraftan membran arıtım metodları ön arıtım gerektirmeden kanalizasyona deşarj yapılabilecek kadar temiz su fazı sağlamaktadır. Yağ fazının giderimi ise yağın konsantrasyonuna bağlıdır. Bu metodlarda kimyasal ilavesine veya dengelemeye ihtiyaç duyulmaz. Ayrıca bu prosesler ilave çamura da neden olmaz. Sistem operasyonu arıtma işlemi süresince otomatiktir. Fakat yağlı atık suların arıtımı için membran seçerken dikkatli olunmalıdır (Baker ve diğ., 1990).

Atık suların membran teknolojisiyle arıtılması etkili ama pahalı bir yöntemdir. Şekil 5.1.'de yağlı atık suların UF prosesindeki arıtımının gösterildiği şema verilmiştir. Bazı membran proseslerde olduğu gibi yağlı atık suların arıtımında da ön arıtım işlemlerine gerek duyulabilir (Cheryan, 1998).



Şekil 5.1: Yağlı atık suların UF membran yöntemiyle arıtımının genel şeması (Cheryan, 1998)

Membranın zarar görmesini engellemek ve membran kirlenmesini minimize etmek için büyük partiküller ve serbest yağ daha önce uzaklaştırılmalıdır. Eğer büyük çaplı tubuler modüller kullanılacaksa, serbest-hareketli yağ ve yoğun katıların giderilmesi için dengeleme tankıyla basit bir ön arıtım yeterli gelebilir. Dengeleme zamanı ise 1-2 gündür. Diğer bir yöntem ise partiküllerin, besleme kanalının çapına, partikül boyutuna ve konsantrasyonuna bağlı olarak düzlemsel elek filtre, dairesel fırça süzgeç ve/veya santrifüj seperatör ile uzaklaştırılmasıdır. Yağ içeren konsantre akımın proses tankına geri devri yapılırken temiz süzüntünün devamlı olarak alınabilmesi için membran sistemler çoğunlukla kesikli devirli işletilir. Sabit düzeyin

sürdürülmesi için proses tankına besleme akımı ilavesine devam edilir. Önceden saptanmış zamanda, konsantre akımının final konsantrasyonuna ve süzüntü akımında izin verilebilecek olan maksimum yağ konsantrasyonuna bağlı olarak besleme akımı ilavesine son verilir. Finaldeki konsantre hacimdeki bu sonuç proses tankına beslenenin, ilk hacminin sadece % 3- 5 arasındadır. Sistem böylece temizlenir.

Kesme yağ (cutting oil) atıkları genellikle % 0,1- 10 arasında yağ veya gres içermektedir. Konvansiyonel çapraz akışlı UF ile % 40- 70'in üstündeki konsantrasyonlarda yağ ve katılar elde edilebilir. Beslemede % 1- 2 arasında, konsantrede ise % 60 konsantrasyonda emülsiyeye yağ içeren atık suların akışı 25° C'de ve 50 psi'de 50 LMH olmaktadır. Sentetik yağlar daha az membran kirlenmesine neden olup daha yüksek akış hızı meylindedir. Doğal hayvansal ve bitkisel yağlar düşük akış hızı ve daha fazla membran kirlenmesi göstermektedir. Hidrofilik membranlar yağdan daha çok su çektiğinden yüksek hızda akış sağlar.

Bazı membran üreten firmalar yağlı atık sular için 50.000- 200.000 MWCO membranların kullanılmasını tavsiye etmektedir. Çözünmüş yüzey aktif madde veya polar solvent konsantrasyonu yüksek olmadıkça bu membranlarda konsantre akımında 10- 100 ppm yağdan daha az konsantre oluşmaktadır (Cheryan, 1998).

Arvanitis çalışmalarında yağlı atık sularda ultrafiltrasyon membran yönteminin avantajları üzerinde durmuştur. Yağlı atık suların arıtımında UF membran yöntemleri, suyun diğer tarafa geçişine izin verirken yağ ve gresi tutmaktadır. UF membranlar özellikle emülsiyeye yağın ayrımında etkilidir. Burada kullanılan UF membranlar iç kısmında ince film bulunan tüp şeklindedir. Filtrasyon prosesi süresince atık su tubuler membranın yüzeyinden diğer tarafa doğru yüksek hızda pompalanır. Bu yüzey bir taraftan diğer tarafa sıvı geçişi ile filtre kek oluşmasını engeller. Tipik olarak operasyon sıcaklığı 100- 1300° F ve operasyon basıncı 20- 70 psi'dir. Filtrasyon süresince UF filtreleri bütün yağı tutarken sadece su ve diğer düşük molekül ağırlığına sahip maddelerin geçişine izin verir (Arvanitis, 2004).

Wu ve diğ., sentetik yağlı atık sularda polyvinilalkol (PVA) malzemeden yapılmış membranın kullanıldığı ultrafiltrasyon üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışma pilot ölçekteki devamlı çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminde yürütülmüştür.

Sıcaklığın, yağ konsantrasyonunun, membran basıncının ve çapraz akış hızının; membran süzüntü akımı ve yağın giderimi üstüne etkisi üzerinde durmuşlardır. Bu çalışmanın sonucunda PVA ultrafiltrasyon membranların yüksek yağ giderim değerine ve konsantre akışına sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca PVA membranların yağ ile membran kirlenmesine daha az meyilli olduğu anlaşılmış olup, akım geri kazanım oranı % 95 civarı çıkmıştır (Wu ve diğ., 2007).

Mueller ve diğ., yağlı atık suların çapraz akışlı mikrofiltrasyon membran ile arıtılması konusunda denemeler yapmışlardır. Bu çalışmada 2 alfa alumina seramik (0,2 ve 0,8 µm por boyutuna sahip) membran ve yüzeyi modifiye edilmiş poliakrilonitril (0,1 µm por boyutuna sahip) malzemedan yapılmış membran ile damlacık boyutu (çapı) 1- 10 µm olan ham yağ içeren çeşitli konsantrasyondaki (250- 1000 ppm) yağlı atık sular ile çalışmışlardır. Membran kirliliği ve akış hızı gözlemlenmiştir. Çeşitli konsantrasyondaki yağlı atık suların neden olduğu membran kirliliği üzerinde çalışmışlardır (Mueller ve diğ., 1996).

De-wen ve diğ., polietilen glikol UF membranlar ile yağ-su emülsiyonlarının arıtılması üzerinde çalışmışlardır. Farklı moleküler cut-off değerine sahip polietilen glikol (PEG) membranlar ile yağ-su emülsiyonlarının arıtımı üzerine denemeler yapmışlardır. Süzüntü akımına ve KOI giderme verimine, deneysel şartlarda basınç, sıcaklık ve değişik operasyon modellerinin etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar UF membrandaki süzüntü akımını, basınç ve sıcaklık değerlerinin etkilediğini göstermiştir. PEG için moleküler cut-off değeri 8000 olduğunda elverişli basıncın 0,3- 0,7 MPa, yine PEG için moleküler cut-off değeri 2500 için elverişli basıncın 0,7- 1,0 MPa ve elverişli sıcaklığın 25- 32° C seçilmesinin gerektiği anlaşılmıştır. Farklı operasyon modellerinin de süzüntü akımı ve KOI giderme oranı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Kesikli çapraz akışlı ve sıralı çapraz akışlı durumlarda giderilen KOI oranı % 93 civarındadır (De-wen ve diğ., 2005).

Cui ve diğ., yağ ile kontamine olmuş atık suların zeolit/seramikten yapılmış mikrofiltre membranlar ile arıtılması konusunda çalışmışlardır. Çalışmalarında yağlı atık suların arıtılması için α -Al₂O₃ üstünde doğal hidrotermal sentez metod ile üretilen NaA zeolit mikrofiltre membran kullanmışlardır. 1,2 µm, 0,4 µm ve 0,2 µm por boyutundaki membranlar ile çalışmışlardır. Por boyutu 1,2 µm ve 0,4 µm olan

membranları 100 mg/l yağ içeren yağ-su emülsiyonların arıtımında kullanmışlardır. Bu membran ile % 99 yağ geri kazanımı sağlanmakta ve 50 MPa basınçta 1 mg/l yağ içeren atık su elde edilmektedir (Cui ve diğ., 2008).

Hua ve diğ., seramik membranlar ile yağlı atık suların arıtılması konusu üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada süzüntü akımı ve membran kirlenme direnci üstüne transmembran basınç düşüşü, çapraz akış hızı ve yağ konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Sonuçlar süzüntü akımının bu faktörlerden etkilendiğini göstermiştir. TOC için ise red etme veriminin % 85'in üstünde olduğu anlaşılmıştır. Transmembran basınç artışı gibi filtrasyonun değişmez direnci de apaçık şekilde artmıştır (Hua ve diğ., 2006).

Kım ve diğ., yağlı atık sularda mikrofiltrasyon membran üzerinde çalışmışlardır. Yağ-su emülsiyonlarında 3 tip cam tubuler mikroporoz membranın kullanıldığı çapraz akışlı mikrofiltrasyon uygulamışlardır. Bu çalışmada 0,27, 0,75 ve 1,47 µm por boyutunda mikroporoz membranlar kullanılmıştır. Por boyutunun süzüntü akımına ve yağın reddedilmesine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca çeşitli tipteki filtrasyon modellerine dayanan filtrasyon mekanizmaları analiz edilmiştir (Kım ve diğ., 1996).

5.2. Arıtılabilirlik Çalışması Yapılan Biyodizel Tesisindeki Atık Su Kaynakları ve Karakterleri

Bu çalışmada atık su örneği alınarak arıtılabilirliği araştırılan biyodizel tesisi kuru yıkama prensibi ile üretim yaptığından üretim prosesinde herhangi bir atık su kaynağı bulunmamaktadır.

Numune alınan biyodizel tesisindeki atık su kaynakları;

- Fabrika saha temizliği,
- Tank ve teçhizat temizliği,
- Atık yağların geldiği bidonların yıkama suları,
- Evsel kaynaklı atık sular gibi işlemlerdir.

Biyodizel fabrika sahasının temizliğinden kaynaklanan atık suların içerisinde boşaltma-yükleme esnasında yerlere dökülen biyodizel ve bitkisel-hayvansal yağ

bulunmaktadır. Tank ve teçhizat temizliğinden çıkan atık sular ise tankların dibinde kalan dip tortuları, gliserin, yağ, biyodizel ve sabun gibi maddeleri içermektedir. Bidonların yıkama aşamasından gelen atık sular da yağ ve yemek artıkları ihtiva etmektedir.

Biyodizel tesisi atık suları; 31.12.2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ndeki Tablo 5.4. (Sektör: Gıda Sanayi -Yağlı Tohumlardan Yağ Çıkarılması ve Sıvı Yağ Rafinasyonu-Zeytinyağı Hariç)’e uygun olarak arıtılarak deşarj edilmelidir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

Tablo 5.1: Su kirliliği kontrolü yönetmeliği tablo 5.4.sektör: gıda sanayi (yağlı tohumlardan yağ çıkarılması ve sıvı yağ rafinasyonu-zeytinyağı hariç) (Çevre ve Orman Bak., 2004)

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 saatlik)	Kompozit Numune (24 saatlik)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/l)	200	170
Yağ ve gres	(mg/l)	60	30
pH	-	6-9	6-9

Biyodizel üretim tesisinden alınan atık suyun membran filtrasyonu ile arıtılabilirliği üzerine laboratuvar ölçekli mikrofiltrasyon düzeneğinde çeşitli özellikteki membran filtreler ile denemeler yapılmıştır. Ham atık suyun özellikleri Tablo 4.2.’de verilmiştir. Bu şekilde KOİ’si yüksek atık sular genellikle anaerobik arıtım yöntemleri ile arıtılabilmektedir. Aerobik sistemlerde arıtılabilmesi için bir ön arıtım gerekmekte olup, direkt aerobik sistemlere verilememektedir.

5.3. Deney Düzeneği

Bu çalışmada kullanılan mikrofiltrasyon düzeneği Fotoğraf 5.1., 5.2. ve 5.3.’de verilmiştir. Bu düzende itici güç basınçtır. Basınç oluşturmak için azot gazı kullanılmıştır. Bu cihaz UF ve MF için dizayn edildiğinden sistem 10 bar basınca kadar dayanmaktadır. Bu sistemde son veya sıralı filtrasyon yönteminin kullanıldığı mikrofiltrasyon üzerinde çalışılmıştır.



Fotoğraf 5.1: Mikrofiltrasyon deney düzeneğinin görüntüsü



Fotoğraf 5.2: Mikrofiltrasyon deney düzeneğinin görüntüsü



Fotoğraf 5.3: Mikrofiltrasyon deney düzeneğinin görüntüsü

5.4. Membran Modülü

0,45 μm por boyutundaki sartolon poliamid ve selüloz asetat mikrofiltre ile çeşitli basınçlarda çalışılmıştır. Membran filtrenin düzeneğe yerleştirileceği alanın görüntüsü Fotoğraf 5.4. ve 5.5.'de verilmiştir. Kullanılan membran filtrenin çapı 90 mm'dir. Poliamid membran filtreler pH 4- 11, selüloz asetat filtreler pH 6- 8 arasında kullanılır.

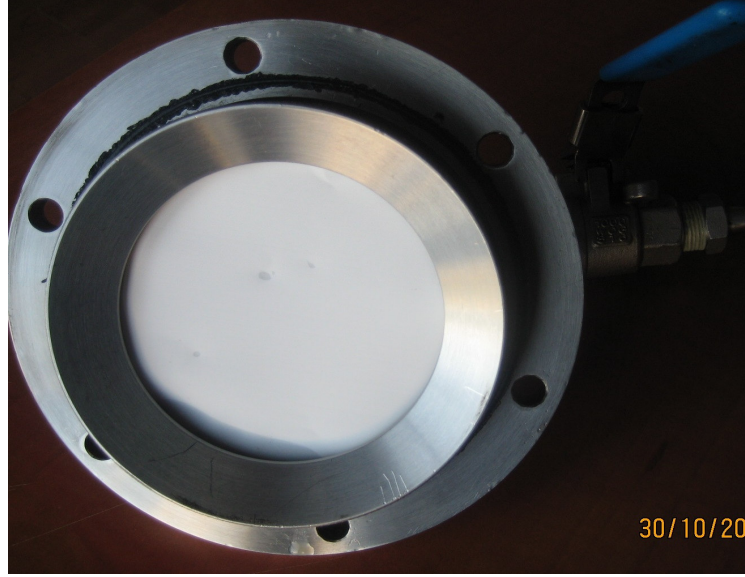


Fotoğraf 5.4: Membran düzeneğinde filtrenin yerleştirildiği alanın görüntüsü



Fotoğraf 5.5: Membran düzeneğinde filtrenin yerleştirildiği alanın görüntüsü

Fotoğraf 5.6.'da membran düzeneğine filtre yerleştirildikten sonraki görüntüsü verilmiştir.



Fotoğraf 5.6: Membran düzeneğe filtre yerleştirildikten sonraki görüntüsü

Fotoğraf 5.7.'de membran filtreden atık su geçirildikten sonraki görüntüsü verilmiştir.



Fotoğraf 5.7: Membran filtreden atık su geçişinden sonraki görüntüsü

5.5. Deneysel Yöntem

Biyodizel tesisi atık suyunun arıtma tesisi giriş kanalından numune alınarak mikrofiltrasyon yöntemi ile arıtılabilirlik çalışması yapılmıştır. Bu çalışma çeşitli

basınçlarda yürütülmüştür. Membran filtrasyondan geçirilen atık suyun KOI, BOI, pH ve AKM gibi parametrelerine laboratuvar şartlarında bakılarak arıtma verimi karşılaştırılmıştır. Laboratuvar çalışması 14 Ekim - 21 Kasım 2008 tarihleri arasında yapılmıştır.

Alınan atık su numunelerinin KOI ve BOI değerleri Spektrofotometre (Hach-Lange DR 2800) ile belirlenmiştir (Fotoğraf 5.8).



Fotoğraf 5.8: KOI ve BOI analizinin yapıldığı spektrofotometrenin görüntüsü

5.6. Bulgular

Yapılan çalışmaların sonuçları tablo halinde verilmiştir. Sartolon poliamid (SP) filtre ile yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 5.2.'de, Selüloz asetat (CA) ile yapılan çalışmalar ise Tablo 5.3.'de sunulmuştur. Membran filtrasyondan geçmeden önceki ham atık suyun analiz sonuçları da karşılaştırma yapabilmek için tablolara eklenmiştir.

Tablo 5.2: Çeşitli basınçlarda ve pH'larda sartolon poliamid (SP) filtre ile yapılan çalışma sonuçları

Deney No	pH	Basınç (bar)	Ham Atık Su			Filtre Sonrası		
			KOI (mg/l)	BOI (mg/l)	AKM (mg/l)	KOI (mg/l)	BOI (mg/l)	AKM (mg/l)
SP1	10	0,25	36545	12543	2567	5675	1934	17
SP2	11	0,25	35437	12134	2432	10467	3524	97,28
SP3	8	0,5	39480	12954	2785	12870	4265	194,95
SP4	6	0,75	29870	10276	1589	12280	4110	158,9
SP5	10	1	38889	12875	3362	16150	5290	383,27
SP6	9	1,25	42560	14239	3579	18020	5963	465,27
SP7	6	1,5	35678	11953	2689	15180	5035	430,24
SP8	7	1,5	31234	10642	1865	13350	4578	317,05
SP9	6	1,75	29690	9885	1690	13375	4432	338
SP10	8	1,75	38450	12659	3390	17452	5636	813,6
SP11	8	2	35434	11613	2754	17031	5577	688,5
SP12	6	2	29870	9851	1674	14367	4256	418,5
SP13	9	0,2	29870	9896	1674	5342	1694	33,48
SP14	6	0,4	41322	13762	3295	12998	4335	98,85
SP15	10	0,6	39070	13000	3421	16324	5395	205,26
SP16	10	0,8	37600	12322	2678	15800	5205	214,24
SP17	8	1	32766	10343	1976	13832	4546	217,36
SP18	8	2	32766	10343	1954	16320	5480	468,96
SP19	6	2,5	41230	13643	3176	23491	7790	825,76
SP20	6	3	24466	8155	1345	14020	4665	403,5
SP21	9	3,5	27865	9198	1504	16030	5298	466,24
SP22	8	4	24466	8055	1345	14166	4720	423,68
SP23	10	5	29650	9883	1650	17191	5798	528

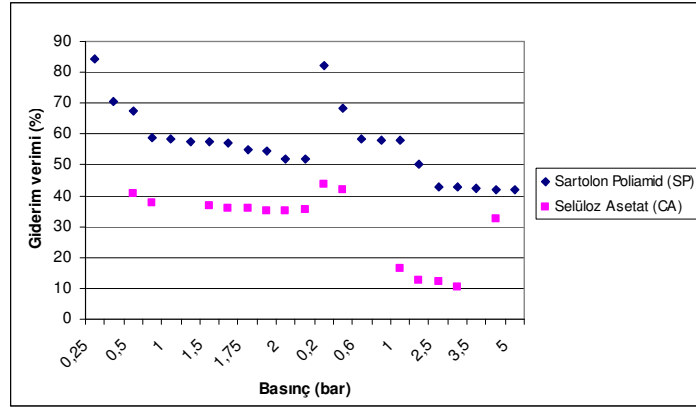
Tablo 5.3: Çeşitli basınçlarda ve pH' larda selüloz asetat (CA) filtre ile yapılan çalışma sonuçları

Deney No	pH	Basınç (bar)	Ham Atık Su			Filtre Sonrası		
			KOI (mg/l)	BOI (mg/l)	AKM (mg/l)	KOI (mg/l)	BOI (mg/l)	AKM (mg/l)
CA1	11	0,25	35437	12134	2432	-*	-*	-*
CA2	8	0,5	39480	12954	2785	23450	7800	167,1
CA3	6	0,75	41256	13750	1589	25657	8954	158,9
CA4	10	1	38889	12875	3362	-*	-*	-*
CA5	9	1,25	42560	14239	3579	-*	-*	-*
CA6	6	1,5	35678	11953	2689	22598	7365	457,1
CA7	7	1,5	31234	10642	1865	19965	6789	373
CA8	6	1,75	29690	9885	1690	19090	6342	363,4
CA9	8	1,75	38450	12659	3390	24986	8326	847,5
CA10	8	2	35434	11613	2754	23070	7436	757,4
CA11	6	2	29870	9851	1674	19250	6316	502,2
CA12	6	0,2	29870	9896	1674	16789	5545	66,96
CA13	8	0,4	41322	13762	3295	23917	7876	230,7
CA14	10	0,6	39070	13000	3421	-*	-*	-*
CA15	10	0,8	37600	12322	2678	-*	-*	-*
CA16	8	1	32766	10343	1976	27396	9200	256,9
CA17	8	2	32766	10343	1954	28678	9570	547,1
CA18	6	2,5	41230	13643	3176	36231	12000	952,8
CA19	6	3	24466	8155	1345	21876	7196	423,7
CA20	9	3,5	27865	9198	1504	-*	-*	-*
CA21	8	4	24466	8055	1345	16491	5400	470,8
CA22	10	5	29650	9883	1650	-*	-*	-*

Tablo 5.4.'de poliamid ve selüloz asetat filtreler ile sağlanan KOI giderim verimleri verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi basınç arttıkça verim azalmaktadır (Şekil 5.2.). Burada (*) ile işaretlenen analizlerde arıtım gözlenmediğinden veriler dikkate alınmamıştır. Bu mikrofiltrasyon membranlar ile SKKY'deki deşarj standartlarına ulaşmak mümkün olmamakla birlikte, bir ön arıtım sağlamaktadır. Mikrofiltrasyon ile ön arıtımı yapılmış olan atık su, aerobik arıtım yapılarak biyolojik olarak arıtılabilir veya ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve/veya ters osmoz yöntemleri ile ileri arıtıma tabi tutulabilir.

Tablo 5.4: Sartolon poliamid (SP) ve selüloz asetat (CA) filtreler ile yapılan çalışma sonucundaki KOI giderim verimleri

Sıra No	pH	Basınç (Bar)	Sartolon Poliamid (SP) Filtre ile Elde Edilen KOI Giderim Verimi (%)	Selüloz Asetat (CA) Filtre ile Elde Edilen KOI Giderim Verimi (%)
1	10	0,25	84,47	
2	11	0,25	70,46	- *
3	8	0,5	67,4	40,6
4	6	0,75	58,89	37,81
5	10	1	58,47	-*
6	9	1,25	57,66	-*
7	6	1,5	57,45	36,66
8	7	1,5	57,26	36,08
9	6	1,75	54,95	35,7
10	8	1,75	54,61	35,02
11	8	2	51,94	34,89
12	6	2	51,9	35,55
13	9	0,2	82,12	43,79
14	6	0,4	68,54	42,12
15	10	0,6	58,22	-*
16	10	0,8	57,98	-*
17	8	1	57,79	16,39
18	8	2	50,19	12,48
19	6	2,5	43,02	12,12
20	6	3	42,7	10,59
21	9	3,5	42,47	-*
22	8	4	42,1	32,6
23	10	5	42,02	-*

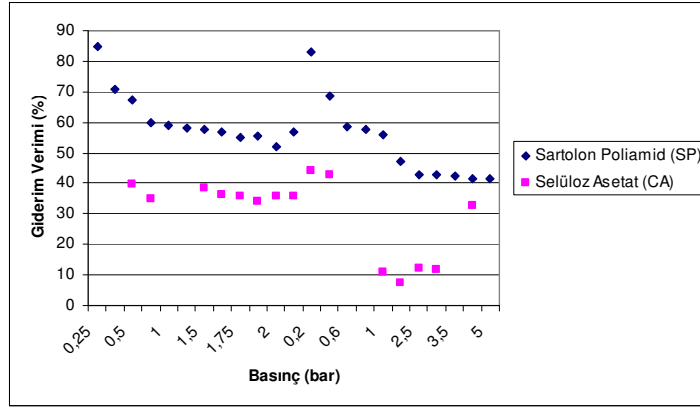


Şekil 5.2: Sartolon poliamid ve selüloz asetat filtrenin basınca karşı KOI giderim verimleri

Tablo 5.5’da sartolon poliamid ve selüloz asetat filtrelerin BOI giderim verimleri verilmiştir. Bu filtreler ile ulaşılan BOI giderim verimleri de deşarj standartlarına uygun arıtım sağlanamadığını göstermektedir.

Tablo 5.5: Sartolon poliamid (SP) ve selüloz asetat (CA) filtreler ile yapılan çalışma sonucundaki BOI giderim verimleri

Sıra No	pH	Basınç (Bar)	Sartolon Poliamid (SP) Filtre ile Elde Edilen BOI Giderim Verimi (%)	Selüloz Asetat (CA) Filtre ile Elde Edilen BOI Giderim Verimi (%)
1	10	0,25	84,58	
2	11	0,25	70,96	_*
3	8	0,5	67,08	39,79
4	6	0,75	60	34,88
5	10	1	58,91	_*
6	9	1,25	58,12	_*
7	6	1,5	57,88	38,38
8	7	1,5	56,98	36,21
9	6	1,75	55,16	35,84
10	8	1,75	55,48	34,23
11	8	2	51,98	35,97
12	6	2	56,8	35,88
13	9	0,2	82,88	43,97
14	6	0,4	68,5	42,77
15	10	0,6	58,5	_*
16	10	0,8	57,76	_*
17	8	1	56,05	11,05
18	8	2	47,02	7,47
19	6	2,5	42,9	12,04
20	6	3	42,8	11,76
21	9	3,5	42,4	_*
22	8	4	41,4	32,96
23	10	5	41,33	_*

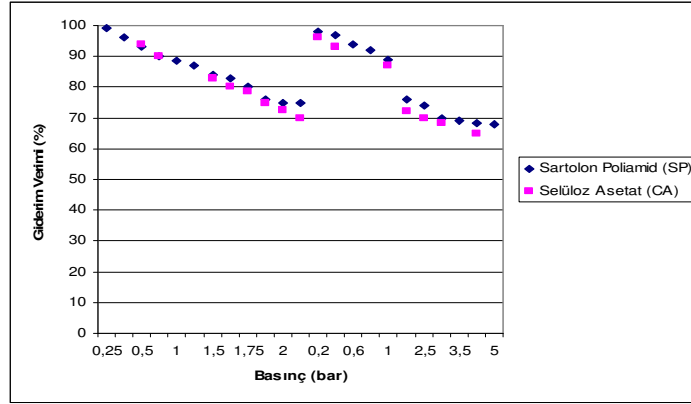


Şekil 5.3: Sartolon poliamid ve selüloz asetat filtrenin basınca karşı BOI giderim verimleri

Tablo 5.6'da poliamid ve selüloz asetat filtrelerin AKM giderim verimleri verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi bu filtrelerin AKM giderim verimleri yüksektir.

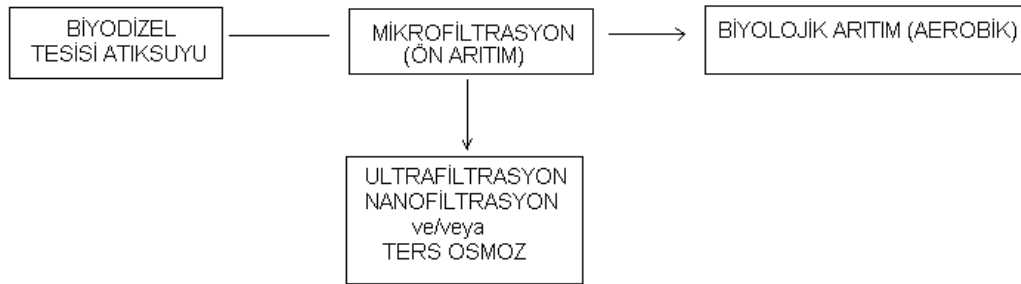
Tablo 5.6: Sartolon poliamid (SP) ve selüloz asetat (CA) filtreler ile yapılan çalışma sonucundaki AKM giderim verimleri

Sıra No	pH	Basınç (Bar)	Sartolon Poliamid (SP) Filtre ile Elde Edilen AKM Giderim Verimi (%)	Selüloz Asetat (CA) Filtre ile Elde Edilen AKM Giderim Verimi (%)
1	10	0,25	99,34	
2	11	0,25	96	-*
3	8	0,5	93	94
4	6	0,75	90	90
5	10	1	88,6	-*
6	9	1,25	87	-*
7	6	1,5	84	83
8	7	1,5	83	80
9	6	1,75	80	78,5
10	8	1,75	76	75
11	8	2	75	72,5
12	6	2	75	70
13	9	0,2	98	96
14	6	0,4	97	93
15	10	0,6	94	-*
16	10	0,8	92	-*
17	8	1	89	87
18	8	2	76	72
19	6	2,5	74	70
20	6	3	70	68,5
21	9	3,5	69	-*
22	8	4	68,5	65
23	10	5	68	-*



Şekil 5.4: Sartolon poliamid ve selüloz asetat filtrenin basınca karşı AKM giderim verimleri

Tüm bu bulgular MF yöntemi ile tek başına deşarj standartlarına uygun arıtım yapılamadığını göstermektedir. Biyodizel tesisi atık suları gibi yüksek KOI'li atık sular genellikle anaerobik yöntemler ile arıtılabilmektedir. Aerobik sistemlere bu şekilde yüksek KOI'li atık sular verilememektedir. Fakat mikrofiltrasyon yöntemi ile KOI ve BOI değerleri aerobik arıtmaya verilebilecek kadar düşürülmüştür. Bu çalışmada uygulanan MF sonrası Şekil 5.5.'de gösterildiği gibi biyolojik veya UF, NF ve/veya RO yöntemleri uygulanabilir. Yani bu çalışmada Mikrofiltrasyon ile ön arıtım uygulanmış olmaktadır.



Şekil 5.5. Biyodizel tesisi atık suyunun arıtım şeması

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada biyodizel tesisi atık suyundan arıtma tesisi giriş kanalından numune alınarak mikrofiltrasyon membran prosesinde arıtılabilirlik çalışması yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Çalışma 0,45 µm por boyutundaki sartolon poliamid ve selüloz asetat mikrofiltre ile çeşitli basınçlarda yürütülmüştür. Membran filtrasyondan geçirilen atık suyun KOI, BOI, pH ve AKM gibi parametrelerine bakılarak arıtma verimleri karşılaştırılmıştır.

Sartolon poliamid ve selüloz asetat membranların seçilmesinin nedeni bu malzemelerin hidrofilik olmasıdır. Çünkü hidrofilik membranlar yağdan daha çok suyu çektiğinden yüksek hızda akış sağlar. Poliamid filtreler pH 4- 11, selüloz asetat filtreler pH 6- 8 arasında kullanılır. Arıtılabilirlik çalışması yapılan atık suyun PH'ı 6- 11 arasında değişmektedir. Bazı denemelerde selüloz asetatın toleranslı olduğu pH değerinden farklı pH'lı atık su ile çalışıldığı için arıtım gözlenmemiştir.

Tablo 5.4.'de sartolon poliamid ve selüloz asetat membran filtrasyonundaki KOI giderim verimleri çıkartılmıştır. Filtreye giriş ve çıkış sularının KOI değerleri karşılaştırılarak verim hesabı yapılmıştır. Tablodan görüldüğü gibi poliamid filtre ile yapılan çalışma neticesinde elde edilen verim selüloz asetat filtreninkinden daha fazladır. Fakat yinede bu por boyutundaki filtreler ile KOI giderimi konusunda istenen verim sağlanamamıştır. BOI giderim verimleri ise Tablo 5.5.'de verilmiştir. Bu parametre için de istenen verim değerlerine ulaşılammıştır. Ancak AKM giderimindeki verim yüksektir (Tablo 5.6.). Basınç arttıkça giderim verimlerinin azaldığı saptanmıştır. Düşük basınçlarda ve kullanılan membran materyalinin cinsine uygun pH'lı atık su ile çalışıldığında AKM gideriminin bu filtre tipleri ile yapılabileceği görülmüştür. Fakat biyodizel tesisi atık sularının asıl problemi yüksek KOI ve BOI değerine sahip olmasıdır. KOI ve BOI giderimi için uygun por boyutunun 0,45 µm olmadığı açıktır.

Bu por boyutunda mikrofiltrasyon yöntemi ile deşarj standartlarında istenen değerlere ulaşmak mümkün değildir. Ancak bu çalışmada bulunan sonuçları deşarj standartlarına indirebilmek için mikrofiltrasyondan sonra aerobik arıtım veya ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve/veya ters osmoz uygulanabilir. Yani bu çalışmada mikrofiltrasyon ile bu prosesler öncesi ön arıtım uygulanabilir. Zaten bu şekilde yüksek KOI'li atık sular genellikle anaerobik sistemlerde arıtılabilmektedir. Fakat bu şekilde mikrofiltrasyonla ön arıtım yapıldığında aerobik sistemler veya UF, NF ve/veya RO yöntemlerle deşarj standartları sağlanabilir.

KAYNAKLAR

Arvanitis T., “Advantages of Ultrafiltration in Oily Wastewater Treatment”, *Water Technology Magazine*, (2004).

Baker R.W., Cussler E.L., Eykamp W., Koros W.J., Riley R.L., Strathmann H., “Membrane Separation Systems”, *Research Needs Assessment Final Report*, (1990).

Büyükerkek Tor T., “Sudaki Kromun Membranlar Kullanılarak Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı*, Konya, (2004).

Can M., Etemoğlu A.B., Avcı A., “Deniz Suyundan Tatlı Su Eldesinin Teknik ve Ekonomik Analizi” *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, Bursa, (2002).

Cardew P.T., Le M.S., “Membrane Processes a Technology Guide”, Cambridge UK, (1998).

Cheryan M., “Ultrafiltration and Microfiltration Handbook”, 71-96 ve 376-384, London, (1998).

Crespo G. Joao, Bøddeker W. Karl, “Membrane Processes in Separation and Purification”, London, 229-262, (1994).

Cui J., Zhang X., Liu H., Liu S., Yeung K., “Preparation and Application of Zeolite/Ceramic Microfiltration Membranes for Treatment of Oil Contaminated Water”, *Journal of Membrane Science*, 325, 420-426, China, (2008).

Çanakçı M., Özseren N., “Atık Mutfak Yağlarının Alternatif Dizel Yakıtı Olarak Değerlendirilmesi”, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 18, 81-91, (2005).

Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Ankara, <http://www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25687.doc>, (Ziyaret Tarihi: 4 Şubat 2008).

De-wen H., Yu-tang X., Xiong L., Yan J., “Treatment of Oil/Water Emulsion by Polyethylene Glycol Ultrafiltration Membrane”, *Journal of Central South University of Technology*, 12, 542-545, China, (2005).

Dikme Ş., “BOSB Bursa Organize Sanayi Bölgesi”, *Geri Dönüşüm Teknoloji Sistemleri Dergisi*, 5. Sayı, 10-11, (Kasım-Aralık 2007).

Fried, J.R., “Polymer Science and Technology”, *Prentice-Hall PTR*, Second Edition, 485-525, (2003).

Hasar H., “Batık Membran Aktif Çamur Sistemlerinin Arıtma Kapasitesinin Geliştirilmesi ve Modellenmesi”, Doktora Tezi, *Elazığ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, 1-21, Elazığ, (2001).

Hill G., Metcalf&Eddy, “Waste Engineering Treatment and Reuse”, 1104-1137, (2003).

Ho Winston W.S., Sirkar K., “Membrane Handbook”., Newyork, 219- 222 ve 265-324 ve 393-460, (1992).

<http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp?dosya> (**Ziyaret tarihi: 14 Nisan 2008**).

<http://www.lennotech.com/microfiltration-and-ultrafiltration.htm> (**Ziyaret tarihi: 17 Nisan 2008**).

Hua F., Chua H., Wang Y., Chan S., Tsang Y., “Oily Wastewater Treatment by Means of Ceramic Membrane”, *Advanced Technology in the Environmental Field*, China, (2006).

Karaosmanoğlu F., “Türkiye için Çevre Dostu-Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin”, *Ekojenereasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi*, ICCI., 10, 50-56, (2002).

Khan A. K., “Research into Biodiesel Kinetics Catalyst and Development”, *The University of Queensland*, Australia, (2002).

Kim J., Chinen A., Ohya H., “Membrane Microfiltration of Oily Water”, *36th IUPAC International Symposium on Macromolecules*, Coree, 4-9 Ağustos, (1996).

Köroğlu J., Doğan Ö., Gül Ö.F., “Ezici A.Ş. Bitkisel Atık Yağ Geri Kazanım Tesisi Proses Yeterliliğinin Belirlenmesi Raporu”, *TÜBİTAK MAM, 57AG101*, Gebze, (2008).

Köroğlu J., Doğan Ö., Karahan Ş., “Ezici A.Ş. Bitkisel Atık Yağ Geri Kazanım (Biyodizel Üretim) Tesisi Proses Yeterliliğinin Belirlenmesi Sonuç Raporu”, *TÜBİTAK MAM, KÇE 1.06.99*, Gebze, (2006).

Kurama H., “ İçme Sularından Amonyum İyonlarının Uzaklaştırılmasında Membran Filtrasyon Uygulaması”, *Çevkor*, 11. Cilt, 42. Sayı, 45-48, (2002).

Kusdiana D., Saka S., “Biodiesel Fuel for Diesel Fuel Substitute Prepared by a Catalyst-free Supercritical Methanol”, *Grad. School of Energy Science*, 80, Japan, (2001).

Lue-Hing C., Zenz D.R., Kuchenrither R., “Municipal Sewage Sludge Management: Processing, Utilization and Disposal”, (1992).

Metcalf & Eddy, “Treatment, Disposal and Reuse”, *Wastewater Engineering McGraw-Hill international Editions*, (1991).

Mittelbach M., “Biofuels, Renewable Biomaterials, Socrates Intensive Programme Renewable Biomaterials”, Toulouse, 9-24 April (2005).

Mueller J., Cen Y., Davis R., “Crossflow Microfiltration of Oily Water”, *Journal of Membran Science*, 129, 221-235, USA, (1996).

Mulder M., “The Use of Membrane Processes in Environmental Problems an Introduction”, 229-255, London, (1994).

Noureddini H., Gao X., Philkana R.S., “Immobilized Pseudomonas Cepacia Lipase for Biodiesel Fuel Production from Soybean Oil”, *Bioresource Technology*, 96, 769-777, (2005).

Osada Y., Nakagava T., “Membrane Science and Technology”, *Marcel Dekker Inc.*, 3-57, USA, (1992).

Öztürk İ., Timur H., Koşkan U., “Atık su Arıtımının Esasları Evsel, Endüstriyel Atık Su Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü”, 181-185 ve 223-227, (2005).

Öztürk M., “Ters Osmoz Sistemleri ile Tuzlu/Atık Suların Arıtımı”, Ankara, (2007).

Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordero, B.M., “Analytical Applications of Separation Techniques through Membranes”, *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130, (1999).

Salt Y., Dinçer S., “Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri”, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma 2006/4, İstanbul, (2006).

Temsat Mühendislik Su Arıtma Dan. ve İnş. Ltd. Şti., “Ezici Yağ San. Biyodizel ve En. Ürt. Paz. Lab.Hiz. A.Ş. Atık Su Analiz Raporu”, Kocaeli, Nisan (2008).

Tomasevic A. V., Siler-Marinkovic, S. S., “Methanolysis of Used Frying Oil”, *Fuel Process. Technol.*, 81,1-6, (2003).

TÜBİTAK MAM, “Ezici Yağ San. Biyodizel ve En. Ürt. Paz. Lab. Hiz. A.Ş. Atık Su Analiz Raporu”, Gebze, (2006).

United States Environmental Protection Agency, “Membrane Filtration Guidance Manuel”, *EPA*, 815-R-06-009, (2005).

Ün R., “Organik Kimya”, *İstanbul Üniversitesi Yayınları* No:3220, (1984).

Verhe R., “Biodiesel Production and Utilization, Socrates Intensive Programme Renewable Biomaterials”, Toulouse, 9-24 April (2005).

Vicente G., Martinez M., Aracil J., “Integrated Biodiesel Production a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems”, *Bioresource Technology*, 92, 297-305, (2005).

Wagner J., "Membrane Filtration Handbook", 2, 1-50, (2001).

Wu C., Li A., Li L., Zhang Y., Wang H., Qi X., Zhang Q., "Treatment of Oily Water by a Poly (Vinyl Alcohol) Ultrafiltration Membrane", Nanjing, China, (2007).

Xu, T., "Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective", *Journal of Membrane Science*, 263, 1-29, (2005).

Zhang Y., Dube M. A., McLean D.D., Kates M., "Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process design and Technological Assessment", *Bioresource Technology*, (2003).

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Kocaeli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 2001 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2005 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. 2006 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisansa başladı. Evli olup, 2005 yılında çalışmaya başladığı Ezici Yağ San. Biodizel’de hala Çevre Koordinatörlüğü görevine devam etmektedir.