Süt Endüstrisi Atık Sularının Nanofiltrasyon Yöntemiyle Arıtımı

Ayman Alkhattab

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2020

Treatment of Dairy Industry Wastewater by Nanofiltration Process

Ayman Alkhattab

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2020

Süt Endüstrisi Atık Sularının Nanofiltrasyon Yöntemiyle Arıtımı

Ayman Alkhattab

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

Danışman: Prof. Dr. Duygu Kavak

Ocak 2020

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ayman Alkhattab'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Süt Endüstrisi Atık Sularının Nanofiltrasyon Yöntemiyle Arıtımı" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Duygu Kavak

İkinci Danışman : ---

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Duygu Kavak

Üye : Prof. Dr. Yeliz Aşçı

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Elif Demirel

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Duygu Kavak danışmanlığında hazırlamış olduğum "Süt Endüstrisi Atık Sularının Nanofiltrasyon Yöntemiyle Arıtımı" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 13/01/2020

Ayman Alkhattab

İmza

ÖZET

Son zamanlarda sanayileşme ve hızlı şehirleşme sebebiyle suyun kalitesi, çeşitli toksik kimyasallar tarafından kirlenmesi ile artan bir sorun haline gelmiştir. Gıda endüstrisinden gelen atık su miktarı ve bileşiminin çeşitliliği nedeniyle ileri arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. İleri arıtma yöntemlerinden biri olarak, su ve atık su arıtımındaki önemli rolü nedeniyle hızla gelişen membran filtrasyon prosesleridir.

Bu çalışmanın amacı nanofiltrasyon yöntemi ile süt endüstrisi atık sularının arıtımının incelenmesidir. Ayrıca, iki farklı nanofiltrasyon (NF270 ve NF-DK) membranı kullanılmıştır. Süt endüstrisinin atık suları ile farklı sıcaklıklar (25, 35°C) ve farklı basınçlar (10, 14, 20 bar) koşullarında çalışılmış ve bu parametrelerin askıda katı madde (AKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve renk verimleri üzerine etkileri incelenmiştir. Farklı çalışma koşullarında atık suyun akı değerleri hesaplanıp değişimleri incelenmiştir. Deneylerin sonunda toplanan süzüntülerin pH ve iletkenlik değerleri ve AKM, KOİ ve renk giderim verimleri hesaplanıp uygun çizelgeler ve şekillerde sunulmuştur.

Süt endüstrisi yıkama işlemlerinden kaynaklanan atık suyunun renk gideriminde kullanılan iki membran, çalışma koşullarına bakılmaksızın, çok yüksek bir giderim verimleri göstermişlerdir. Membranların gerçekleştirdikleri en yüksek KOİ giderimleri, NF270 için (25°C ve 10 bar) koşullarında %86,17, NF-DK için aynı koşullarda %95,34 olarak bulunmuştur. En yüksek AKM giderimleri ise, NF270 için (25°C ve 20 bar, 35°C ve 15 bar, 35°C ve 20 bar) koşullarında %98,18, NF-DK için (25°C'deki tüm basınçlarda) %100 olarak bulunmuştur. Peynir altı suyunun (PAS) renk gideriminde kullanılan iki membran, çalışma koşullarına bakılmaksızın, çok yüksek giderim verimleri göstermişlerdir. Membranların gerçekleştirdikleri en yüksek KOİ giderimleri, NF270 için (25°C ve 10 bar) koşullarında %93,8, NF-DK için (25°C ve 15 bar) %89,33 olarak bulunmuştur. Elde edilen AKM giderimlerinin, her membran için, %98-99,9 arasında değiştiklari görülmüştür. Deneysel sonuçlara göre, KOİ için SKKY'de verilen sınır değerleri ulaşılmıştır. Bu nedenle NF-DK ve NF270 membranları süt endüstrisi atık suları için etkin bir şekilde kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Nanofiltrasyon, DK, NF270, Süt endüstrisi atık suyu, KOİ, AKM

SUMMARY

Recently, due to the rapid industrialization and urbanization, water quality has become an increasing issue due to pollution by various toxic chemicals. However, due to the diversity in the amount and composition of wastewater from the food industry, advanced treatment technologies are needed. As one of the advanced treatment methods, membrane filtration processes are rapidly developing due to its important role in water and wastewater treatment.

The aim of this study is to investigate the treatment of dairy industry wastewaters by nanofiltration process. Two different nanofiltration membranes (NF270 and NF-DK) were used in the experimental study. Dairy industry wastewaters have been treated under different temperatures (25, 35°C) and different pressures (10, 14, 20 bar) conditions and the effects of these parameters on suspended solids (SS), chemical oxygen demand (COD), color and conductivity yields was also investigated. Membranes Flux values were calculated and flux changes were investigated under different operating conditions. At the end of each experiment, pH and conductivity values as well as SS, COD and color removal efficiencies of the collected permeates were calculated and presented in appropriate charts and figures.

Both membranes used for cleaning process wastewater treatment showed very high decolorization efficiencies, regardless of operating conditions. The highest COD removal was found to be 86.17% for NF270 (25°C and 10 bar) and 95.34% for NF-DK at the same operating conditions. The highest SS removal was 98.18% for NF270 at (25°C and 20 bar, 35°C and 15 bar and 35°C and 20 bar) and 100% for NF-DK (for all pressures at 25°C). The two membranes were also used for the decolorization of cheese whey showed a very high removal efficiency regardless of operating conditions. The maximum COD removal of the membranes were 93.8% for NF270 (25°C and 10 bar) and 89.33% for NF-DK (25°C and 15 bar). The obtained SS removals was found to vary between 98-99.9% for each membrane. Based on experimental results, the COD limit values given in the SKKY were reached. Therefore, DK and NF270 membranes can be used effectively for dairy industry wastewater.

Keywords: Nanofiltration, DK, NF270, Dairy industry wastewater, COD, SS

TEŞEKKÜR

Beni besleyip büyüten, kendime ve topluma faydalı bir birey olarak yetiştirip, meslek sahibi olabilmem icin büyük emek ve fedakarlık sarfeden, bu hayattaki en büyük şansım anneme "Vefa Alkhattab" ve babama "Müvaffak Alkhattab", tüm hayatım boyunca yanımda duran ve bana maddi ve manavi olarak destek eden abilerime, hayatımın tüm anılarını güzelleştiren kız kardeşlerime sonsuz teşekkürler.

Gerek tez hazırlıgımda gerekse yüksek lisans egitimim sürecince; degerli bilgilerini benimle paylaşıp büyük emek veren çok kıymetli hocalarıma, büyük bir sabır ve ilgiyle bana faydalı olabilmek icin elinden gelenin fazlasını sunan çok değerli hocam Prof. Dr. Duygu Kavak'a teşekkürlerimi bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Analizler sırasında bana yol gösteren Araş. Gör. Dr. Şefika Kaya'ya; deneyler sırasında sabırla bana yardımcı olan Emre Çubukçu'ya; çalışmada kullanılan malzemelerin ve cihazların temini için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) kuruluna minnetlerimi sunuyorum.

Saygılarımla....

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET..... vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR..... viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ…….…….…….....…xii
ÇİZELGELER DİZİNİ……..…….....xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ……..……xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. ATIK SU 4
2.1. Atık Su Karakterizasyonunda Ana Parametreler…….……..5
2.1.1. Fiziksel parametreler…….……..5
2.1.2. Kimyasal parametreler…….…….....6
2.1.3. Biyolojik parametreler…….7
2.2. Atık Su Arıtım Seviyeleri…….…….8
2.2.1. İlk (Mekanik) arıtma……..…..9
2.2.2. Birincil atırma……...…9
2.2.3. İkincil arıtma……...……10
2.2.4. Üçüncül arıtma (İleri arıtma yöntemleri)……...11
3. MEMBRAN PROSESLERİ……..……..13
3.1. Membran Tanımı…….…13
3.2. Membran Gelişimi……...13
3.3. Membran Yöntemlerinin Avantaj ve Dezavantajları……..….15
3.4. Membran Uygulama Alanları…….…17
3.5. Membran Modül Yipleri……..……18
3.5.1. Plaka çerçeve membran modülü……...…….18
3.5.2. İçi boşluklu fiber membran modülü……...…...19
3.5.3. Spiral sargılı membran modülü…...……..20
3.5.4. Tübüler membran modülleri……..22
3.6. Membran Akış Türleri…….…23
3.6.1. Dik akışlı membranlar……...23
3.6.2. Çapraz akışlı membranlar…….23

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.6.3. Hibrit Akışlı membranlar……..…….…..24
3.7. Membran Materyalleri…….……24
3.7.1. Organik veya polimerik membranlar…….……....24
3.7.2. İnorganik membranlar…….……..25
3.7.2.1. Seramik membranlar …….……...….25
3.7.2.2. Metal membranlar …….……...26
3.7.2.3. Zeolit membranlar…….……...27
3.7.2.4. Karbon membranlar……..……27
3.8. Simetrik ve Asimetrik Membran Yapıları…….……28
3.8.1. Simetrik membranlar……...28
3.8.2. Asimetrik membranlar…….…29
3.9. Membran Teknolojisinin Zorlukları…….……..30
3.9.1. Konsantrasyon polarizasyonu…….….30
3.9.2. Membran kirlenmesi…….……...31
3.10. Membran Performansını Etkileyen Parametreler…….…33
3.11. Membranlarda Sürücü Kuvvetler…….……34
3.11.1. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri…….35
3.11.1.1. Mikrofiltrasyon prosesi…….…….….36
3.11.1.2. Ultrafiltrasyon prosesi…….…….……...37
3.11.1.3. Nanofiltrasyon prosesi…..……...39
3.11.1.4. Ters osmoz (TO) prosesi…….……....40
4. SÜT ENDÜSTRİSİ……..…….……....43
4.1. Süt Genel Özellikleri…….……...43
4.2. Süt ve Süt Ürünleri Üertim İşlemleri…….……...44
4.2.1. Süt ve süt ürünleri üertiminde uygulanan ön işlemler…….……....44
4.2.2. UHT içme sütü üretimi…….…….…46
4.2.3. Peynir üretim yöntemi…….……...46
4.2.4. Kaşar peynir üretim yöntemi…….……..…47
4.2.5. Yoğurt üretim yöntemi…….……..…47
4.2.6. tereyağı üretim yöntemi……...……..……48
4.3. Süt Endüstrisi Atık Suları……...…….……48

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.3.1. Süt endüstrisi atık sularının kaynakları……..…49
4.3.2. Süt endüstrisi atık sularının kategorileri……....50
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI……..……..……52
6. MATERYAL VE YÖNTEM……..……..……55
6.1. Analizler ve Ölçümler Yapmak İçin kullanılan Ekipmanlar ……..……..……55
6.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Membranlar ……....…..…56
6.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Ham Atık Sular……...……...57
6.4. Deneysel Yöntemin Tanımı……..……58
6.5. Akı Değerlerinin ve KOİ, AKM ve Renk Giderim Veriminin Hesaplanması……..60
7. BULGULAR VE TARTIŞMA……..……..…62
7.1. Yıkama İşlemlerinden Kaynaklanan Atık Su İçin Deneysel Sonuçlar…….……62
7.1.1. Akı değerleri……...62
7.1.2. Renk giderim verimi……...67
7.1.3. KOİ ve AKM giderim verimleri ve iletkenlik ve pH sonuçları …….……69
7.2. Peynir Atlı Suyu (PAS) İçin Deneysel Sonuçlar…….…75
7.2.1. Akı değerleri……...75
7.2.2. Renk giderim verimleri……..79
7.2.3. KOİ ve AKM giderim verimleri ve iletkenlik ve pH sonuçları……..…81
8. SONUÇ VE ÖNERİLER……..……..…..87
KAYNAKLAR DİZİNİ……..……..……91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Plaka çerçeve modülün çalışma prensibi……19

3.2. içi boşluklu fiber bodülün (a) içten-dışa konfigürasyonu, (b) dıştan-içe konfigürasyonu……20

3.3. İçi boşluklu fiber modülü……20

3.4. Spiral sargılı modülündeki melzeme katmanları……21

3.5. Tübüler membran modülü……22

3.6. çapraz akışlı ve dik akışlı rejimler……23

3.7. Hbrit akışlı rejim……24

3.8. Sodalit SiO_4/AlO_4 β-kafesi hücrelerinin birbirine bağlanmasıyla çeşitli zeolit yapıları……27

3.9. Karbon membran üretim prosesi……28

3.10. Asimetrik bir membranın tipik bir yan görünüşü……30

3.11. Ultrafiltrasyon membranında yüzey ve Dahili kirlenmesi……32

3.12. Ters ozmoz olgusu……41

6.1. Çapraz Akışlı Membran Filtrasyon Sistemi (a) Pompa ve Besleme Tankı, (b) Bilgisayar ve Hassas Terazi (c) Membran Hücresi, Isıtıcı ve El Pompası……60

7.1. N1 atık suyu için 25˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri……63

7.2. N1 atık suyu için 35˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri……63

7.3. N2 atık suyu için 25˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri……65

7.4. N2 atık suyu için 35˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri……66

7.5. N1 atık suyu için (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, 10, 15, ve 20 bar'da renk giderim verimileri……68

7.6. N2 atık suyu için (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, 10, 15, ve 20 bar'da renk giderim verimleri……69

7.7. N1 atık suyu için (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, 120. dakikalarda AKM ve KOİ giderim verimleri……71

7.8. N2 atık suyu için (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, 120. dakikalarda AKM, KOİ ve iletkenlik giderim verimleri……73

7.9. 25˚C ve farklı basınçlarda NF270 ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri……76

7.10. 35˚C ve farklı basınçlarda NF270 ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri……76

7.11. 25˚C ve farklı basınçlarda NF-DK ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri……78

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.12. 35˚C ve farklı basınçlarda NF-DK ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri……..…78
7.13. PAS için NF270 kullanılarak (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, renk giderim verimi……80
7.14. PAS için NF-DK kullanılarak (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, renk giderim verimi……..…80-81
7.15. NF270 kulanılarak (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de KOİ ve AKM giderimleri…….....82
7.16. NF-DK kulanılarak (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de KOİ ve AKM giderimleri…….……..84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Üçüncül arıtma/ileri arıtma teknikleri…….……12
3.1. Konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak için uygulanan metotlar……....31
3.2. Membran ayırma proseslerinin sürücü kuvvete göre sınıflandırılması……...35
6.1. Çalışmada kullanılmış cihazlar ve kullanış amacı……..….56
6.2. NF270 ve NF-DK membranların özellikleri……..……..57
6.3. Deneysel çalışmada kullanılan ham atık suların özellikleri…….……....58
6.4. Deneysel çalışma parametreleri……..…….……58
7.1. N1 atık suyu için 25˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri……..…62
7.2. N1 stık suyu için 35˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri……..…63
7.3. N2 atık suyu için 25˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri…….……65
7.4. N2 atık suyu için 35˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri…….……65
7.5. SKKY'de belirletilen atık suların alıcı ortama deşarj standartları……..….70
7.6. N1 için 25˚C'de 120. dakikalarda KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri……..……....70
7.7. N1 için 35˚C'de 120. dakikalarda KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri……..……....70
7.8. N2 için 25˚C'de 120. dakikalarda KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri…….….72
7.9. N2 için 35˚C'de 120. dakikalarda KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri…….….73
7.10. 25˚C ve farklı basınçlarda NF270 ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri……..……....75
7.11. 35˚C ve farklı basınçlarda NF270 ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri……..…....76
7.12. 25˚C ve farklı basınçlarda NF-DK ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri……..…77
7.13. 35˚C ve farklı basınçlarda NF-DK ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri……..…78
7.14. NF270 kulanılarak 25˚C'de KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri.……..…...81
7.15. NF270 kulanılarak 35˚C'de KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri.…….....82
7.16. NF-DK kulanılarak 25˚C ve 35˚C'de KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri.…….….83
7.17. NF-DK kulanılarak 25˚C ve 35˚C'de KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri.…….….83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
J_V	Membrandan geçen akı miktarı
t	Zaman
Q	Membrandan geçen akış miktarı
A	Membran etkin alanı
R_x	*X*'in Giderim verimi
C_b	*X'in* beslemedeki konsantrasyonu
C_s	*X*'in süzüntüdeki konsantrasyonu

Kısaltma	**Açıklama**
KOİ	Kimyasal oksigen ihtiyacı
$BOİ_5$	Biyolojik oksigen ihtiyacı
AKM	Askıda katı madde
TOİ	Toplam oksigen ihtiyacı
TOK	Toplam organik karbon
TKM	Topkam katı madde
ÇO	Çözünmüş oksigen
TO	Ters osmoz
NF	Nanofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
MF	Mikrofiltrasyon
ED	Elektrodiyaliz membran prosesi
PV	Pervaporasyon membran prosesi
GG	Gaz geçirgenliği
ML/gün	Megalitre/gün
GAK	Granüal şeklinde aktif karbon
PAK	toz şeklinde aktif karbon
MWCO	Moleküler ağırlık engelleme sınırında
CIP	Yerinde temizleme
TMP	Transmembran basıncı
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltma	Açıklama
PEA	Poli(furfuril alkol)
PVDC	Poli(viniliden klorür)
PAN	Poliakrilonitril
CA	Selilüz asitat
PA	Poliamid
TFC	İnce tabaka kompozit

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya genelinde su kullanımı; nüfus artışı, ekonomik sosyal kalkınma ve değişen tüketim modellerinin birleşimi ile 1980'lerden bu yana her yıl yaklaşık %1 oranında artmaktadır. Küresel su talebinin, 2050 yılına kadar benzer bir oranda artmaya devam etmesi beklenmektedir. Bu durum, sanayii ve yerli sektörlerde artan talep nedeniyle mevcut su kullanım seviyesinde %20-30 oranında bir artışa işaret etmektedir (UNESCO, 2019). Suyun yeniden kullanılması, doğal kaynakların aşırı kullanılmasını engelleyeceği gibi olumsuz çevresel etkilerini de azaltacağı aynı zamanda halk sağlığına da destek olacağı bir gerçektir. Yıllardır çeşitli yeniden kullanım teknolojileri mevcuttur. Arıtım bilimindeki gelişmeler arıtımın hem karmaşıklıklarını hem de maliyetlerini azaltmıştır (Hartley vd., 2019).

Srivastava, (2002) atık suyun endüstriyel büyümenin kaçınılmaz bir sonucu olduğunu belirtmiştir. Ayrıca, Meena vd. (2004) de son zamanlarda sanayileşme ve hızlı şehirleşme sebebiyle suyun kalitesinin, çeşitli toksik kimyasallar tarafından kirlenmesi nedeniyle artan bir tehdit haline geldiğini işaret etmişlerdir (Narwal vd., 2014).

Sıvı atıklar; arıtma tesisinden, kanalizasyonlardan veya endüstriyel atıklardan kaynaklanan atık sulardır. En ciddi çevresel sorunlardan biri, endüstriyel atık sularda tehlikeli ve toksik kirleticilerin varlığıdır. Bu atık suların çoğu; çevreye boşaltıldığından her zaman çevreyi bir bütün olarak etkiler. Hava, su ve toprak kalitesi için büyük bir tehdit oluştururlar. Bu nedenle, bu kirleticilerin etkili bir şekilde arıtılması gerekli hale gelmiştir (Oluwasesan, 2015). Atık su arıtma sistemleri; arıtılmamış atık suların, doğal su sistemlerine deşarj edilmesinin çevresel etkilerini en aza indirecek şekilde tasarlanmıştır. Farklı atık su arıtma seçenekleri değişik performans özelliklerine ve aynı zamanda çevre üzerinde farklı doğrudan etkilere sahiptir (Al-Dosary vd., 2015).

Gıda endüstrisi, gıda üretmek için sterilize su gibi pek çok amaç için de büyük miktarlarda su kullanır. Aynı zamanda temizlik, taşıma veya soğutmada da kullanılmaktadır (García-Ballesteros vd., 2016). Farklı tüketimin bir sonucu olarak, gıda endüstrisinden gelen atık su miktarı ve bileşimi çok çeşitlilik göstermektedir. Atık su özellikleri büyük miktarda toplam askıda katı madde, azot, yağlar, proteinler, diğer organik maddeler, fosfor, klor ve

temizlik ve sanitasyon aşamalrında kullanılan diğer kimyasallardan oluşmaktadır (Meneses and Flores, 2016). Bu nedenle; gıda endüstrisindeki atık suyun farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu için, atık suyun yeniden kullanımının değerlendirilmesi, spesifik biyo-kimyasal kalitesinin ve alan çevresi ile etkileşiminin belirlenmesine bağlı olmalıdır (Beneduce vd., 2017).

Süt ve süt ürünleri endüstrisi; gıda endüstrisinde %15 üretim değerine sahip, çok önemli bir alt sektördür. Türkiye'de modern süt işleme tesisleri son yıllarda artmıştır. Özellikle son on yılda, süt işleme endüstrisinde birçok ileri teknoloji yatırımı yapılmıştır (Gönenç ve Tanrivermiş, 2008). Britz vd.ne göre süt atık suları, farklı ürünlerin üretim döngülerindeki süreksizliğe bağlı olarak akış oranlarındaki geniş dalgalanmalarla karakterize edilmiştir. Süt işleme endüstrisinden kaynaklanan atıklar, proteinler, karbonhidratlar ve lipitler, BOİ ve KOİ gibi yüksek konsantrasyonda organik madde, askıda katı madde ve askıda yağ içermektedir. Tüm bunlar, çevresel sorunlarını önlemek veya en aza indirmek için özel arıtmalar gerektirmektedir (Farizoglu ve Uzuner, 2011).

Membran ayırma işlemleri süt endüstrisinde; bakteri, konsantrasyon, bileşen ayrımı ve atık su arıtımı için yaygın olarak kullanılır (Chen vd., 2018). Özellikle su tüketimini en aza indirmek ve bu endüstriler tarafından atık su oluşumunu azaltmak için yeniden kullanılabilen kaliteli bir su üretme olasılığı, süt endüstrisine ilgi yaratmıştır (Galvão, 2018).

Bu çalışmada süt endüstrisinden kaynaklanan atık suyun membran işlemi ile arıtımı incelenmiştir. Kullanılan atık su, sanitasyon suyu ile birlikte deşarj edilen genel yıkama işlemlerinden (yıkama ekipmanı, tankerler, leğenler, zeminler, vb.) gelen ve farklı bölgelerdeki birçok tesiste atık su olarak deşarj edilen peynir altı suyudur (PAS). Bu çalışma, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (SKKY) verilen standartlara göre arıtılmış su elde edilerek, bu atık suların çevreye deşarjının olumsuz etkilerini önlemek amacıyla uygulanmıştır. Bu çalışmada, endüstriyel atıksu arıtımında membran işlemlerinden biri olarak nanofiltrasyon işlemleri uygulanmış olup hem yıkama işlemlerinden kaynaklanan atık su hem de peynir altı suyu için iki farklı nanofiltrasyon membranı (NF270 ve NF-DK) kullanılmıştır. Bu nanofiltrasyon membranlarının performansı ve arıtma etkinliği, farklı basınç (10, 15 ve 20 bar) ve sıcaklık (25 ve 35°C) çalışma koşulları altında

değerlendirilmiştir. Deneylerde uygulanan sıcaklık ve basıncın KOİ, AKM ve renk giderimi ve akı, iletkenlik ve pH değerleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. ATIK SU

Su; insan yaşamı için temel öneme sahiptir ve aynı zamanda insanların sağlıklı bir yaşam sürmeleri ve ülkelerin gelişmesi için temel bir ihtiyaç olarak sayılmaktadır. Orta ekonomik büyüme senaryosu altında herhangi bir verimlilik kazanımı kabul edilmezse, global su ihtiyaçları 2030 yılına kadar 4.500 milyar metreküpten 6.900 milyar metreküpe yükselecektir. Ayrıca, endüstri sektöründeki su tüketimi, global talebin yüzde 16'sını oluşturmakta ve 2030'da yüzde 22'ye yükselmesi olasıdır (Addams vd., 2009).

Su kirliliği, su kalitesini doğrudan veya dolaylı olarak etkileyen kimyasal ve fiziksel değişiklikler olarak tanımlanmaktadır. Su kirliliği, su içinde yaşayan ve su tüketen canlıları olumsuz yönde etkileyip gerekli kullanımlar için de uygun olmayan bir hale getirmektedir. Ayrıca, atık su şunlardan biri veya daha birkaçının birleşimi olarak tanımlanabilir:

- Kara su ve gri sudan (mutfak ve banyo atıksuyu) oluşan evsel atık su,
- Hastaneler de dahil olmak üzere ticari kurum ve kuruluşlardan gelen su,
- Endüstriyel atık su, yağmur suyu ve diğer kentsel akıntılar,
- Çözünmüş veya askıda kalmış madde olarak tarım, bahçecilik ve akuakültür atık suları (Corcoran vd., 2010).

Evsel atık su; konutlar, umumi tuvaletler, oteller, restoranlar, okullar, ibadet yerleri, stadyumlar, hastaneler ve diğer sağlık merkezleri vb. tarafından üretilen tüm atık suları içerir. Hepsi yüksek miktarda atık su üretmektedir. Ayub vd.na (2011) göre evsel atık su esas olarak %99 su ile birlikte nispeten küçük konsantrasyonlarda askıda ve çözünmüş organik ve organik katılardan oluşmaktadır. Kanalizasyonda bulunan organik maddeler; karbonhidratlar, lignin, yağlar, sabunlar ve çeşitli doğal organik kimyasallardır. Dipak ve Arti (2011) de kanalizasyonun, küçük hacimli atık su üreten küçük endüstrilerden gelen kadmiyum, krom, bakır, kurşun, çinko ve demir gibi potansiyel olarak toksik elementler içerebileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca evsel atık su, çok sayıda patojenik mikrop da içermektedir (Dash, 2013).

Birçok ülkede tarım, büyük su kirliliği kaynaklarından biridir. Global düzeyde, yeraltı suyu rezervuarlarındaki en yaygın kimyasal kirletici tarımdan gelen nitratlardır. Gıda

ve Tarım Örgütü (FAO) ve Uluslararası Su Yönetimi Enstitüsü tarafından Tacikistan'daki bir konferansta (19-22 Haziran) başlatılan raporda, modern tarımın su kütlelerine büyük miktarlarda tarım kimyasalları, organik maddeler, çökeltiler ve tuzluluk taşınmasından sorumlu olduğu belirtilmiştir (FAO, 2019). Tarımda kullanılan kimyasal gübreler ve böcek ilaçları gibi kimyasalların büyük miktarlarda su ortamına sızması, kirli su oluşumuna ve dolayısıyla doğal dengenin bozulmasına neden olur.

Çevresel bozulma ile ilgili sorunlar genellikle endüstriyel gelişimden kaynaklanmaktadır. Endüstriyel atık sular ise, evsel atık sular veya fırtına akışlarından kaynaklananlar dışındaki tüm atık sular olarak tanımlanabilir. Endüstriyel atık sular kimya, ilaç, elektrokimyasal, elektronik, petrokimya ve gıda işleme endüstrilerinden kaynaklanabilir. Endüstriyel atık sular deşarjları genellikle önemli miktarlarda yağ, çözünür organik bileşikler, katı madde, çözünmüş metaller ve diğer maddeleri içermektedir ve bu yüksek konsantrasyonlu kirleticileri içeren atık sular genellikle evsel atıklar için normalde kullanılmayan arıtma işlemlerini gerektirmektedir (HQDA, 1987).

Endüstriyel atık sular, işlenen endüstri ve malzeme türüne bağlı olarak çok çeşitli bileşimlere sahiptir. Bu atık suların bazıları organik olarak çok güçlü, kolayca biyolojik olarak bozulabilir, büyük ölçüde inorganik veya potansiyel olarak önleyici olabilir. Bu AKM, $BOİ_5$ ve KOİ değerlerinin on binlerce mg/L cinsinden olabileceği anlamına gelmektedir (Ng, 2006). Bu nedenle, uygun arıtma yöntemlerini belirlemek için endüstriyel atık su özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere göre sınıflandırılmıştır.

2.1. Atık Su Karakterizasyonunda Ana Parametreler

2.1.1. Fiziksel parametreler

Atık suyun başlıca fiziksel özellikleri katı içeriği, rengi, kokusu, pH'ı ve sıcaklığıdır. Bir atık sudaki toplam katı maddeler, çözünmeyen ya da askıda katı maddelerden ve sudaki çözünür bileşiklerden oluşmaktadır. Katı maddelerin %40-65'i askıdadır. Askıda katı madde içeriği, numunenin filtrelenmesi ile çıkarılan artığın kurutulması ve tartılmasıyla bulunmaktadır (Munter, 2003).

Renk, atık suyun genel durumunu değerlendirmek için kullanılabilen nitel bir özelliktir. Örneğin, atık suyun kararması genellikle çeşitli sülfürlerin, özellikle demir sülfürün oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu, anaerobik koşullar altında üretilen hidrojen sülfürün, demir gibi mevcut olan iki değerlikli metal ile birleşmesi ile sonuçlanır. Renk estetik olarak istenmez ve aynı zamanda suya ışık girmesini azaltır. Bu da su bitkilerinde fotosentez verimliliğini azaltır, böylece büyümeleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olur (Khattri ve Singh, 2000).

Kokunun belirlenmesi giderek daha önemli hale gelmiştir. Taze atık suyun kokusu genellikle rahatsız edici değildir. Ancak atık su anaerobik koşullar altında biyolojik olarak ayrıştırıldığında çeşitli kokulu bileşikler açığa çıkar. Başlıca kokulu bileşik hidrojen sülfürdür. Anaerobik koşullar altında oluşturulan veya kağıt fabrikalarının atık sularında bulunan indol, skatol, kadaverin ve merkaptan gibi diğer bileşikler de oldukça rahatsız edici bir kokuya neden olabilir (Munter, 2003).

Hidrojen-iyon konsantrasyonu, hem doğal sularda hem de atık sularda önemli bir parametredir. pH, hidrojen iyonu konsantrasyonunun logaritmasının eksi değeridir (pH = -log [H]). pH'ın kimyasal işlemlerde çökelebilirliği ve biyolojik işlemlerde organizma aktivitesini etkilediği için, atık suların arıtımının verimini etkileyen önemli bir parametredir.

Sıcaklığın su ortamındaki gazların çözünürlüğünü etkilediği bilinmektedir. Sıcaklık, biyolojik aktivitenin ve dolayısıyla sürecin etkilendiği atık suyun biyolojik arıtımında en önemli parametredir.

Sıcaklık ve pH, nehirlerde ve göllerde bitkisel ve biyolojik yaşamı etkileyen önemli parametrelerdir. Bu iki parametre çözünmüş oksijen (ÇO) ve KOİ gibi birçok kalite parametresinin değerini belirlemektedir (Tan, 2006).

2.1.2. Kimyasal parametreler

Atık su; azot, fosfor, çözünmüş oksijen ve çözünmüş organik maddeler gibi kimyasallar içermektedir. Atık sulardaki ana organik bileşikler proteinler, karbonhidratlar, yağlardır (Öztürk vd., 2017). Atık suda bulunan organik maddeler biyolojik oksijen ihtiyacı

(BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam oksijen ihtiyacı (TOİ), toplam organik karbon (TOK) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilmektedir.

KOİ, bir atık su numunesindeki herhangi bir organik maddeyi güçlü bir kimyasal oksitleyici vasıtasıyla oksitlemek için gereken eşdeğer miktarda oksijendir. Kimyasal olarak oksitlenebilen bileşikler biyolojik olarak oksitlenebilenlerden daha fazla olduğu için, kimyasal oksijen ihtiyacı daima biyokimyasal oksijen ihtiyacından daha fazladır. Arıtılmamış atık sular için $BOİ_5$/KOİ = 0,4-0,8 (ortalama 0,65) alınabilmektedir (Öztürk vd., 2017).

BOİ, organik oksijen gerektiren malzemelerin miktarını ölçmek için en yaygın kullanılan yöntemdir (Abu Shmeis, 2018). Biyokimyasal oksidasyon, suda çözünmüş oksijenin kullanıldığı bir yanma olayıdır (Öztürk vd., 2017). Mevcut organik madde ne kadar fazla olursa, atıkların CO_2 ve H_2O'ya oksitlenmesinde mikroorganizmaların tüketeceği oksijen miktarı artar.

TOK, az miktarda organik madde içeren atık sular için uygun bir parametredir. Bu parametre, bilinen konsantrasyonlarda bir numunenin yüksek sıcaklıktaki bir fırına enjekte edilmesiyle belirlenir ($BOİ_5$/TOK = 1-1,6).

Atık sudaki karbonil sülfit, çok atomlu iyonlar ve karbonat gibi inorganik karbon bileşiklerinin varlığı potansiyel olarak insan, su ve mikroorganizma yaşamı için zehirlidir (Aljuboury ve Palaniandy, 2018). Yanısıra, fenol ve türevleri önemli kirleticilerdir. Zehirlilikleri nedeniyle biyolojik bozulmayı sınırlarlar. Ayrıca suda kötü tat ve kokuya neden olurlar (Külah Kuzu, 2018). Çözünmüş gazlar atık sularda çeşitli konsantrasyonlarda bulunur. Yüzey havalandırmasının bir sonucu olarak oksijen suya geçer ve bu çözünmüş oksijen miktarı atık su arıtımında önemli bir kimyasal parametredir (Tan, 2006).

2.1.3. Biyolojik parametreler

Su alıcı ortamındaki su kalitesi, orada meydana gelen biyolojik etkileşimlerden büyük ölçüde etkilenir. Alıcı sulara deşarj edilen atık su, biyolojik döngünün normal bir parçası haline gelir ve bu suların, arıtma tesisinin işletilmesinde en üst düzeyde dikkate

alınması gereken su organizmaları üzerindeki etkisidir. Arıtma tesisinde atık su, aerobik veya anaerobik olarak iyi mikrobiyal büyüme için mükemmel ortamı sağlar. Bakteriler ve protozoalar, normal arıtma tesisi, biyolojik birim işlemi ve alıcı sulardaki doğal biyolojik döngünün anahtarlarıdır. Yeterli çözünmüş oksijen varlığında, bakteriler çözünür organik maddeyi yeni hücrelere ve inorganik elementlere dönüştürür (Muttamara, 1996). Bakteriyolojik testler, içme veya kullanım için suyun kullanılabilirliğini sağlamak ve kalite standartlarını karşılayıp karşılamadığını belirlemek için yapılır. Suda bulunabilen tek hücreli veya çok hücreli patojenlerin miktarı bu testlerle belirlenir. En yaygın patojen türleri koli basili ve streptokoktur (Tan, 2006).

2.2. Atık Su Arıtma Seviyeleri

Genellikle endüstriyel atık su arıtımının tek amacının, kirleticileri deşarj standartlarını karşılayan seviyelere gidermek olduğu varsayılmaktadır. Ancak, bazı kirleticiler geri kazanımlarını önemli kılan değere sahiptir. Bu nedenle, amaçlar kirleticileri geri kazanma ve bunları gerekli seviyelere gidermeye uydurmalıdır. Daha da önem kazanan bir diğer amaç suyun kendisidir. Endüstriyel atıksu arıtımı, bir dizi fiziksel, fizyokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemine sahip geniş bir alandır. Herhangi bir özel yöntemin seçimi ve uygulaması büyük ölçüde çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunların en önemlisi kirleticilerin sayısı ve doğası açısından atık suyun kalitesi ve bu kirleticilerin azaltılacak seviyedir (Bhandari ve Ranade, 2014).

Birçok teknik faktör, bir teknolojinin teorik veya pratik optimal verimlerine ulaşmamızı engeller. Bunlar, hedef kirletici özelliğinin kompleksleşmesini, iyonik güç ve termal etkileri ve faz değişim teknolojileri için, askıda katı madde ayırma verimliliği sınırlarını içermektedir. En iyi arıtım performansı üzerinde olumsuz etki sağlayan aşağıdaki örnekleri tanımlayabiliriz :

- Atık deşarjı üzerinde imalatla ilgili kontrol eksikliği.
- Yetersiz içeriye akan atık akışı ve/veya atık gücü dengelemesi.
- Reaktör konsantrasyonu veya yoğunluk gradyanlarının önlenememesi.
- Proses kimyası kontrolü uygulama hatası.
- Yetersiz giderme kapasitesi (örneğin adsorpsiyon kapasitesini aşma).

- Otomatik arıtmada kimyasal ilave için uzun süreli tepki/uzun gecikme süresi.
- Yetersiz reaksiyon süresi.

2.2.1. İlk (Mekanik) arıtma

İlk arıtmanın amacı, ham atık sularda bulunan kaba katıların ve diğer büyük maddelerin giderilmesidir. İlk arıtma; büyük, sürüklenmiş, askıda veya yüzen katıların giderilmesinde veya boyutunun azaltılmasında yardımcı olur. Bu katılar odun, kumaş, kağıt, plastik, çöp vb. parçalardan oluşmaktadır (Sonune ve Ghate, 2004). Tipik olarak ilk arıtma ızgara ve elekler, kum tutucu, dengeleme havuzu ve yağ ve gres tutucu birimlerinden oluşmaktadır.

Izgaralar hem kaba ızgaralardan (çubuk ızgaralar, elekler ve öğütücüler) hem de ince ızgaralardan (çubuk aralığı genellikle 15-25 mm mertebesinde ve hareketli veya hareketsiz olarak tanımlanır) oluşmaktadır. Kum tutucular ise, arıtma sistemlerindeki hareketli olan mekanik ekipmanların aşınmasını önlemek, borularda ve kanallarda birikintileri önlemek ve kum birikiminden kaynaklanan çamur çürütücünün temizlenme süresini azaltmak için ısı değiştirici, santrifüj ve yüksek basınçlı diyafram pompalarından önce kullanılmalıdır. Dengeleme ünitesinde, konsantrasyonu dengelemek ve çökelmeyi önlemek için karıştırma uygulanır. Arıtma sistemlerinde dengelemenin amacı, atık su özelliklerindeki değişiklikleri en aza indirerek arıtma aşamalarında optimum koşulları sağlamaktır (Öztürk vd., 2017).

2.2.2. Birincil arıtma

Birincil işlem, çökeltme ve yüzdürmenin fiziksel süreçleriyle organik ve inorganik katıları gidermek için tasarlanmıştır. Biyolojik oksijen ihtiyacının (BOİ) yaklaşık %25-50'si, toplam askıda katıların %50-70'i ve yağlar ve greslerin %65'i birincil arıtma sırasında uzaklaştırılmaktadır. Bazı organik azot, organik fosfor ve katı maddelerle ilişkili ağır metaller de birincil çökeltme sırasında uzaklaştırılır. Ancak, kolloidal ve çözünmüş bileşenler etkilenmemektedir (Sonune ve Ghate, 2004). Çökeltme ve yüzdürme işlemleri, konvansiyonel ön çökeltme işlemi olarak de bilinir.

Ayrıca, fiziko-kimyasal işlemi olarak bilinen ileri birincil arıtma, atık sulara kimyasal maddelerin (koagülant ve flokülant) ilavesiyle daha yüksek BOİ, AKM ve patojen giderimleri sağlanabilmektedir. Koagülasyon, koagülantlar olarak adlandırılan spesifik kimyasalların eklenmesiyle (yada bir elektrik akımı geçirerek) askıda katılar üzerindeki itici kuvvetlerin kısmen veya tamamen azaltılmasının gerçekleştiği yük değişimine dayanan bir ayırma işlemidir. Bunun aksine, flokülasyon, kısmen veya tamamen nötralize edilmiş partiküllerin floklar oluşturmak için birbirleriyle temas ettiği ve flokların topaklaşmasının gerçekleştiği bir işlemidir. Aglomeralar sudan daha ağırdır ve bu nedenle sudan kolayca ayrılmaktadır (Bhandari ve Ranade, 2014).

Endüstriyel atık sularda bulunan bir takım kirleticiler koloidal formdadır ve yüklü türlerdir. Bu türler:

- Organik maddeler.
- Metaller ve metal oksitler.
- Çözünmeyen toksik bileşikler.
- Kararlı emülsiyonlar.
- renk ve bulanıklık üreten maddeler.
- İlaç kalıntıları, bakteri, virüsler ve algler gibi diğer maddeler.

2.2.3. İkincil arıtma

İkincil arıtma aşaması esas olarak biyolojik arıtmayı içerir. Arıtmanın ikincil aşaması, içerisindeki bakterileri kullanarak atık sudaki organik maddenin yaklaşık %85'ini giderir. Konvansiyonel ikincil arıtımda kullanılan ana teknikler, damlatmalı filtre ve aktif çamur işlemidir. Damlatmalı filtre, atık suyun geçtiği 0,8-1,8 metre derinlikteki bir taş veya birbirine bağlayan oluklu plastik parçalar veya diğer sentetik ortamdır. Bugünkü eğilim, damlatmalı filtreler yerine aktif çamur işleminin kullanımına yöneliktir. Atık su birincil aşamada çökeltme tankından ayrıldıktan sonra hava ile karıştırıldığı, çamurun bakterilerle yüklendiği ve birkaç saat kalmasına izin verilen bir havalandırma tankına pompalanır. Bu süre içinde, bakteriler organik maddeyi zararsız yan ürünlere dönüştürmektedir. Havalandırma tankında kısmen arıtılmış atık su, içindeki fazla bakterilerin uzaklaştırılması için başka bir çökeltme tankına akar. İkincil arıtmayı tamamlamak için, çökeltme tankındaki atık su genellikle alıcı sulara deşarj edilmeden önce klor ile dezenfekte edilir. Klor, patojenik

bakterileri öldürmek ve kokuyu azaltmak için suya verilmektedir. Ultraviyole ışık veya ozon gibi klor dezenfeksiyonuna alternatifler de kullanılmaktadır (Thakur, 2013).

2.2.4. Üçüncül arıtma (İleri arıtma yöntemleri)

Üçüncül arıtma, artık organik ve inorganik maddelerin ve bazı durumlarda çözünmüş ve kolay işlenmez maddelerin gerekli derecede uzaklaştırılması amacıyla birincil ve ikincil arıtmaya bir tamamlayıcıdır. Üçüncül arıtmada gelişmiş arıtma seçenekleri kullanır ve belirli kirleticilerin giderilmesi, patojenlerin konsantrasyonunun azaltılması (Prasad vd., 2019) ve organik (çözünür veya partikül) maddeleri çıkararak dezenfeksiyon işleminin etkinliğini arttırılmasında etkili olabilir (Maier vd., 2009).

Filtrasyon en yaygın işlem olabilir ve üçüncül arıtma sanayileşmiş ülkelerde genellikle mikrofiltrasyon ve sentetik membranlar kullanılarak uygulanır (Ameta ve Ameta, 2018). Üçüncül arıtma işlemleri fizyo-kimyasal niteliktedir. Dezenfeksiyon, oksidasyon, su kalitesini düzeltmek için kimyasal dozlar, filtrasyon, yumuşatma, aktif karbon arıtımı, iyon değişimi ve membran süreçlerini içermektedir (Muralikrishna ve Manickam, 2017).

Ozon, UV radyasyonu, klorlama vb. kullanan ileri oksidasyon işlemleri üçüncül arıtma kapsamındadır. Ayrıca, ters osmoz (TO) çeşitli kirleticilerin giderilmesinde yaygın bir kullanıma sahiptir. Ancak maliyet ve yüksek su reddi ile ilgili belirli sınırlamaları vardır (Prasad vd., 2019). Ozon atık su arıtımında, ozon jeneratörü kullanımı yaygınlaştı; burada, ozon kabarcıkları, tanktan içeri girdiğinde kirleticiler uzaklaştırılır. Ancak bu işlem çok enerji tüketmektedir (Ameta ve Ameta, 2018).

Adsorpsiyon tipik olarak organik bileşikler için kullanılır. Ancak bazı inorganik türler de etkili bir şekilde adsorbe edilir. Van der Waals kuvvetleri, atık su bileşenlerinin adsorban üzerine adsorpsiyonunun temelini oluşturur ve bu tür adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. kimyasal adsorpsiyonda adsorbe edilebilir madde, adsorban ile kimyasal etkileşimlere girmektedir.

Çizelge 2.1. Üçüncül arıtma/ileri arıtma teknikleri (Prasad vd., 2019)

Arıtma teknikleri	Arıtmayı etkileyen faktörler
Aktif karbon: GAK ve PAK	- Organik maddelerin varlığı adsorpsiyon için rekabet edebilir. - Atık su tipine, temas süresine, pH'a, yapıya, karbon miktarına, hedef bileşiklere bağlıdır. - Düşük seviyenin giderilmesinde etkilidir. - Rejenerasyon verimli bir giderme için kritiktir.
Düşük basınçlı membran teknikleri (MF & UF) ve Yüksek basınçlı membran teknikleri (TO & NF)	- Hidrofobik bileşikler için düşük giderme verimliliği. - RO, PAC, vb. ile birleşimi etkili çıkarma. - Özellikle membran biyoreaktör ile birleştiğinde steroidleri uzaklaştırır.. - UF, flokülasyon ile birleştiğinde daha iyi çıkarma verimliliği sağlar. - Membran ve bileşiklerin yüzey yükü, kaldırma verimliliğinde önemli rol oynamaktadır. - TO reddi yönetimi bir sorundur
Ozonlama	- Yüksek giderim verimliliği sağlar. - Çözünmüş organik karbon büyük oranda azaltılmaz. - Arıtmanın yan ürünleri oluşur.
UV, UV/H_2O_2, foto-fenton oksidasyon	- İncelenen bileşikler için yüksek giderme verimliliği sağlar. - sıcaklık, pH ve belirli bileşikler için hidrojen peroksit/fenton reaktifinin dozajının belirlenmesi gerekir.

3. MEMBRAN PROSESLERİ

3.1. Membran Tanımı

Membranlar, seçici ayırma ve taşınmanın gerçekleştirildiği yarı geçirgen bariyerler olarak tanımlanabilir. Yani bir membran, bileşenleri yapılarına ve boyutlarına göre ayıran bir ara fazdır (Aslan, 2016). Seçiciliği ve çeşitli kirleticiler için bir bariyer olması nedeniyle önemli bir ayırma malzemesidir (Koyuncu, 2018). Özünde bir membran, onunla temas eden kimyasal türlerin nüfuzunu azaltan ayrık, ince bir ara fazdan başka bir şey değildir. Bu ara faz homojen (yani, bileşimde ve yapıda tamamen homojen) olabilir veya fiziksel yada kimyasal olarak heterojen (örneğin: sonlu boyutlarda delikli, gözenekli veya bir çeşit katmanlı yapıdan oluşumlu) olabilir. Normal bir filtre bir membranın bu tanımını karşılayabilir. Ancak ortak düşünce olarak filtre terimi genellikle 1-10 μm'den daha büyük parçacıkları ayıran yapılarla sınırlıdır (Baker, 2012).

3.2. Membran Gelişimi

Membran olgularının sistematik çalışmaları 18. yüzyıl filozof bilim adamlarına kadar uzanabilir. Örneğin, Abbe Nolet 1748'de bir diyaframdan su geçirgenliğini tanımlamak için "osmoz" kelimesini bulmuştur (Baker, 2012). Nollet, muhtemelen yarı geçirgen membran ile ozmotik basınç arasındaki ilişkiyi tanmlayan ilk kişidir (Strathmann vd., 2011). Membran olgularının, teknik ve endüstriyel uygulamalar için membranlar geliştirmek yerine öncelikle bariyer özelliklerini ve ilgili olayları aydınlatmak için 18. yüzyılın ortasında incelenmiştir (Mulder, 2012).

19. ve 20. yüzyılın başlarında membranların endüstriyel veya ticari kullanımının olmadığına rağmen, fiziksel/kimyasal teorileri geliştirmek için bir laboratuvar aracı olarak kullanılmıştır. Örneğin, Traube ve Pfeffer tarafından membranlarla yapılan çözelti osmatik basıncı ölçümleri, 1887'de van't Hoff tarafından ideal seyreltilmiş çözeltilerin davranışını açıklayan limit yasasını geliştirmek için kullanılmıştır (Baker, 2012). Traube, ince bir gözenekli porselen tabakasında bakır ferrosiyanürü çökelterek, yapay olarak hazırlanmış yarı geçirgen bir membranı ilk tanıtan olmuştur. Ozmotik olayların ve membranlardan kütle

taşınmasının çoğu, çözeltilerdeki difüzyon konsantrasyon gradyanlarının bir fonksiyonu olarak açıklayan Fick'in çalışmalarına dayanmaktadır (Strathmann vd., 2011). 1907'de Bechhold, kabarcık testi ile belirlediği, kademeli gözenek boyutuna sahip nitroselüloz membranları hazırlamak için bir teknik geliştirmiştir. Diğer ilk çalışanlarda, özellikle Elford, Zsigmondy ve Bachmann ve Ferry, Bechhold'un tekniğini geliştirdiler ve 1930'ların başında mikro-gözenekli kollodion membranlar ticari olarak mevcut olmaya başlamıştır (Baker, 2012). Bechhold'un tekniğine dayanan membranlar, asetik asitin nitroselüloza oranı değiştirilerek farklı geçirgenliklerle hazırlanabilir ve doğru şekilde yeniden üretilebilir (Strathmann vd., 2011). Pratik uygulamalar için ilk ticari membran, 1. Dünya Savaşı'ndan sonra Sartorius tarafından Almanya'da üretilmiştir. Bu membranları hazırlamak için gerekli olan prosedürel bilgiler Zsigmondy'un önceki çalışmalarından kaynaklanmaktaydı (Mulder, 2012). Membranlar, 2. Dünya Savaşı'ndan sonra içme suyunun test edilmesinde ilk önemli uygulamasını bulmuştur çünkü Almanya'da ve Avrupa'nın başka yerlerinde büyük topluluklara hizmet veren içme suyu kaynakları bozulmuştur (Baker, 2012). Diyaliz fenomeni uzun zamandır bilinmesine rağmen, hemodiyaliz üzerine ilk pratik membran uygulaması 1940'larda Kolff tarafından bulunmuştur (Mulder, 2012).

Membran kullanımları ve uygulamaları, teknik uygulamalarda membranların pratik kullanımının ana ilgi odağı haline geldiği ve hızla önemli bir membrana dayalı endüstrinin geliştiği 1950'den itibaren büyük ölçüde değişmiştir. Polimer kimyasında kaydedilen ilerlemeler, spesifik taşıma özelliklerine ek olarak mükemmel mekanik ve termal kararlılığa sahip yeni membranların hazırlanması için çok sayıda sentetik polimere yol açmıştır. Membran taşıma özellikleri, tersinmez işlemlerin termodinamiğine dayanan kapsamlı bir teori ile tanımlanmıştır (Strathmann vd., 2011).

Membran teknolojisi nispeten kısa fakat yoğun bir geçmişe sahiptir. Asimetrik membranlar ilk olarak 1960'larda sentezlenmiştir. O vakitte, membranların herhangi bir uygulama için iyi oldukları kabul görmemiştir. Daha sonra 1970'lerde ve 1980'lerde membran teknolojisi büyük ölcüde gelişmiştir (Cui ve Muralidhara, 2010). Modern membran ayırma endüstrisi 1960'larda başlamıştır. Bu endüstrinin yaratılması dört aşamaya ayrılabilir. İlk aşamada, orijinal Loeb-Sourirajan tekniğine dayanarak, yüksek performanslı membranlar yapmak için arayüzey polimerizasyonu ve çok katmanlı kompozit kaplama dahil olmak üzere diğer membran oluşturma porsesleri geliştirilmiştir. İkinci aşamada,

1970'lerin başlarından itibaren, gelişmeler ticari membran birimlerinde görünmeye başlamıştır. 1980'lerde mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodiyaliz prosesleri oluşturulmuştur. 1980'lerde başlayan üçüncü aşama ise, endüstriyel membranlar kullanılarak gaz ayırma işlemlerinin ortaya çıkmasıydı; hidrojen ayrımı, havadan azot ayrımı ve doğal gazdan karbondioksit ayrımı (Baker, 2012). 1980'lerin başında, asitlerin ve bazların geri kazanımı için bipolar membranların kullanılmasıyla elektrodiyalizin uygulanması için tamamen yeni bir alan ortaya çıkmıştır (Strathmann vd., 2011). 1990'ların ortalarında başlayan son aşama, belediye su kaynaklarının arıtılması ve kanalizasyon arıtma tesislerinde membranın biyo-reaktörlerinde kullanılması için iyi güvenilir ve ekonomik mikrofiltrasyon/ultrafiltrasyon sistemlerinin geliştirilmesidir (Baker, 2012). 1980'lerin ikinci yarısında nanofiltrasyon yavaş yavaş olgunlaşmaya başlamış ve ilk uygulama bildirilmiştir. 1990'ların ikinci yarısında nanofiltrasyon ile ilgili araştırmalar artmıştır. Sonuç olarak, bilim insanları ve sanayiciler bugünlerde nanofiltrasyon membranlarından neler beklenebileceğinden daha fazla güvenmektedir ve daha fazla uygulama bnun başarılı olduğunu kanıtlamıştır (Li vd., 2011).

1970'lerde ve 1980'lerde elektrodiyaliz, pervaporasyon ve gaz ayrımında gelişmeler meydana gelmiştir. Son zamanlarda, membranlar kontrollü ilaç salınımı, yakıt hücreleri ve pillerde enerji dönüşümü için kullanılmaktadır. 2000'li yıllarda, nanoteknolojinin gelişmesiyle, membran özellikleri iyileştirilmek amacı ile nanopartikül eklentili kompozit membranlar üretilmiştir. Mevcut membranlar büyük ölçüde sınırlarına ulaşmıştır. Bu amaçla, membranlar, düşük basınçta çalıştırılabilen yüksek akı ve geçirgenliğe sahip biyomimetik yaklaşımlar kullanılarak geliştirilmiştir (Koyuncu, 2018). 2000 yılına kadar, nanofiltrasyonun kurulu kapasitesi yaklaşık 6000 ML/gün idi. Bu 1990'dan 10 kat daha fazladır (Li vd., 2011). Günümüzde, membran preseslerinin geliştirilmesine odaklanan araştırma ve incelemeler uygulanmakta ve membranların daha geniş ve daha faydalı kullanımları konusunda kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır (Külah Kuzu, 2018).

3.3. Membran yöntemlerinin Avantaj ve Dezavantajları

Membran teknolojisinin uygulamaları yayılarak önemli bir ayırma teknolojisi haline gelmiştir (Padaki vd., 2015). Membran ayırma teknikleri, yani mikrofiltrasyon,

ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektrodiyaliz ve diğerleri, endüstriyel ölçekte farklı bileşenlerin çözeltilerden ayrılması için kullanılmaktadır (Parhi, 2012).

Membranlar yönteminin avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Kimyasal madde eklemeden çalışması,
- Düşük enerji gereksinimi ile çalışması,
- İyi düzenlenmiş proses koşullarına sahip,
- Ve geleneksel teknolojilere kıyasla daha fazla verimliliğe sahiptir (Padaki vd., 2015).
- Operasyonel kolaylık ile temiz bir teknoloji,
- Yüksek değerli ürünlerin geri kazanımı,
- Sistem tasarımı konusunda daha fazla esnekliğe sahip,
- Hibrit proses geliştirmeye önemli bir katkısı vardır (Nath, 2017).
- Sürekli çalışabilirliği (Xie vd., 2008).
- Termal kararlılığı,
- Organik çözücülere karşı dayanıklılığı,
- Kimyasallara ve asidik ve bazik pH'ye dayanıklılığı (Tsuru, 2001).
- Ticari membran geniş çeşitlilikleri mevcuttur; çok sayıda uygulama ve modül konfigürasyonu,
- Büyük alana ihtiyaç duymaması,
- Yüksek konsantrasyonlarda bile basit, hızlı ve verimli,
- Çok çeşitli gerçek uygulamalar: arıtma (MF), polimerlerin ayrılması (UF), çok değerlikli iyonlar (NF), polimer çözeltilerinden (diyaliz) ve iyonik olmayan çözünenlerden (ED) tuzların ayrımı, saf suyun disalinasyonu ve üretimi (ters ozmoz) (Crini ve Lichtfouse, 2019).
- Taşınabilir olması,
- Maliyetinin gün geçtikçe daha da aşağılara çekilmesi,
- Membran proseslerde nispeten basit ve zararsız malzemeler kullanılabilir,
- Genelde, seçicilik derecesi yüksektir (Aslan, 2016).

Bu avantajlara ek olarak, bazı dezavantajlar da vardır:

- Membran seçiciliği sınırlı olduğundan, konsantreler olarak tutulan bileşenlerin çeşitliliği sınırlı,

- Sadece tek aşamada işletilmeleri zordur, bu yüzden genellikle iki veya üç aşamalı,
- Membran yapıları yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerde kısa sürede bozulur,
- Daha yüksek akılarda çalıştırılması için daha fazla modül kullanılmasını gerektirir (Aslan, 2016).
- Yatırım maliyetleri genellikle küçük ve orta ölçekli endüstriler için çok yüksek,
- Membran filtrasyon sistemlerinin tasarımı önemli ölçüde farklılık gösterebilir,
- Hızlı membran tıkanması (yüksek konsantrasyonlarda kirlenme),
- Sınırlı akış hızları (Crini ve Lichtfouse, 2019).
- Birçok uygulamada, özellikle kimya ve petrokimya endüstrilerinde, uzun süreli dayanıklılıkları henüz kanıtlanmamıştır (Strathmann vd., 2011).

3.4. Membranların Uygulama Alanları

- Evsel ve endüstriyel atık suların arıtılması ve yeniden kullanılmasında,
- Deniz suyundan içme suyu elde edilmesinde,
- Gaz ayırımında,
- Sertlik, organik madde ve mikro kirletici gideriminde,
- Proses suyu eldesinde,
- Biyoenerji ve biyogaz üretiminde,
- Metal giderilmesi ve geri kazanılmasında,
- Yiyecek ve içecek sektöründe,
- Petrol endüstrisinde olefin/parafin ayrımı, aromatik ve fenol bileşenlerin geri kazanımında,
- Protein ve enzim ayrımında ve geri kazanılmasında,
- Protein çözeltilerinin yoğunlaştırılmasında (Koyuncu, 2018).
- Meyve suyu elde edilmesinde,
- Alkollü içeceklerde dealkolizasyon işleminde,
- Değerli metallerin su, atık su ve sıvı çözeltilerden geri kazanımı gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Aslan, 2016).
- İlaç endüstrisindeki biyo-ayırmalara uygulanması (Baker, 2010).
- Otomobil endüstrisinde (elektropozisyon boyasının geri kazanımı için kapalı sistem),
- Elektronik endüstrisinde (yarı iletken üretimi için ultra saf su üretimi) (Li vd., 2011).

- Buhar kazanı ve buhar jeneratörü besleme suyu arıtımı,
- Azetropik karışımların ayrılması,
- Gıda endüstrisinde hammadde geri kazanımı ve üretimi (Özkan, 2007: Külah Kuzu, 2018).
- Partiküllerin, askıda katıların ve mikroorganizmaların, uçucu ve uçucu olmayan organik maddelerin, çözünmüş inorganik maddenin etkili bir şekilde gideriminde (Crini vd Lichtfouse, 2019).

3.5. Membran Modül Tipleri

Membranların su giriş ve çıkış ekipmanı dahil çeşitli ek parçalarla düzenlenmesine membran modülü denir. Düz plaka membranlar, tübüler membranlar, içi boşluklu fiber membranlar ve diğer membran tipleri kullanılarak, farklı uygulama amaçları için çok çeşitli özelliklerde membran modülleri üretilmektedir.

Membran modülü seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar şunlar gibidir (Öztürk vd., 2017):

- Fiyatları yüksek olmamalı,
- Delik, Hasar ve sızıntılara karşı güvenilir olmalı,
- Minimum hidrolik kayıp oluşturmalı,
- yüksek enerji gerektirmemeli,
- Temizlenmesi zor olmamalıdır.

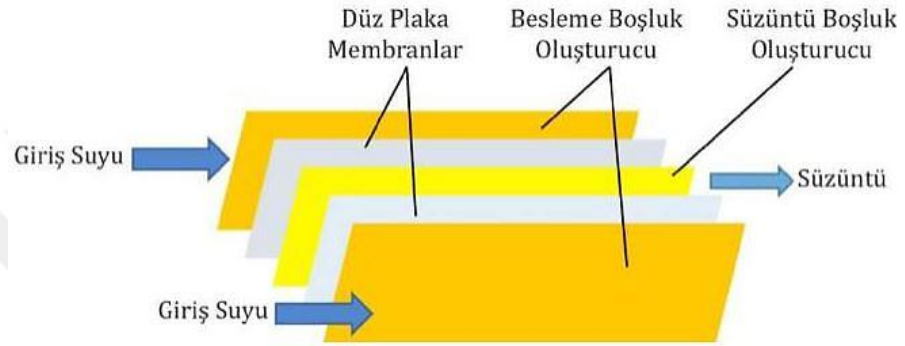
3.5.1 Plak çerçeve membran modülü

Dairesel veya çerçeve-plaka şeklinde levhalandırılmış membran modülleridir. Ara plakalar ile destekçiler arasına düz membranlar yerleştirilir. Destek plakaları besleme için akış kanalını oluşturur (Aslan, 2016). Plaka çerçeve modüller, iki membranın besleme yüzlerinin birbirine bakacak biçimde bir sandviç olarak yerleştirilmesiyle oluşturulan modül düzenlemesidir (Drioli ve Giorno, 2016). Bu modül tipinde kullanılan elemanlar (Koyuncu, 2018):

- Düz plaka membran,
- Membran destekleyici/süzüntü boşluk oluşturucu malzeme,

- Besleme dağıtımı için boşluk oluşturan malzeme.

Özkal'ın (2010) belirttiği gibi, günümüzdeki plaka çerçeve modülleri PV ve ED uygulamalarında ve sınırlı sayıda UF ve TO sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu modüllerin bir başka uygulaması membran biyoreaktör (MBR) prosesleridir (Koyuncu, 2018). Plaka çerçeve modüllerin çalışma prensibi Şekil 3.1'de verilmiştir.



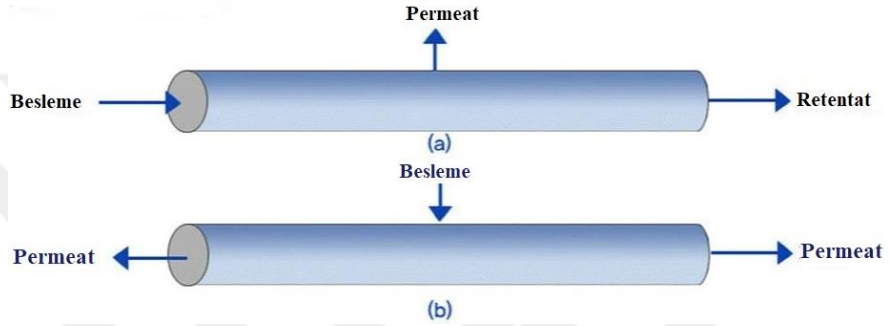
Şekil 3.1. Plak çerçeve modülün çalışma prensibi

3.5.2. İçi boşluklu fiber membran modülü

İçi boşluklu fiber modüller aslında kompakt modüllerde "ince" boru şeklindeki membranlardır. Ancak yüksek basınca dayanmalarını sağlayan kendi kendine destek biçimindedir (Cui ve Muralidhara, 2010). Belirlenen alana göre, bir demet şeklinde belirli sayıda içi boşluklu fiber toplanır ve bir dış kabında, her iki uçta bir epoksi reçinesi içinde demet şeklinde monte edilmektedir (Aslan, 2016). Pabby vd.ne (2009) göre, modüllün diğer modüllerden daha fazla tercih edilen ana özellikleri şunlardır (Koyuncu, 2018):

- Paketleme alanı yüksektir, yani membran yüzey alanı/modülün kapladığı hacim oranı yüksektir.
- Geri kazanım oranını artıran ve enerji tüketimini azaltan kompakt bir tasarıma sahiptir.
- Esnek fonksiyonlara sahip (her iki yönde de, dışarıdan içeriye, içeriden dışarıya doğru çalıştırılabilir)
- Yüksek bir geri kazanım verimliliğine sahiptir.

Genel olarak içi boşluklu fiber modülün iki konfigürasyonu vardır: dıştan-içe konfigürasyon ve içten-dışa konfigürasyon. Dıştan-içe konfigürasyon için, içi boşluklu fiberlerin etrafından akacak olan besleme miktarında daha fazla esneklik vardır. Oysa içten-dışa konfigürasyonda, içi boşluklu fiberlerin iç hacmindeki basınç düşüşü dikkate alınmak zorundadır. Ayrıca, içten-dışa konfigürasyon, içi boşluklu fiberlerin deliğinden dıştan içe konfigürasyona kıyasla çok daha düzgün akış dağılımı sunmaktadır. Şekil 3.3 içi boşluklu fiber modülünü, Şekil 3.2 ise bu modülünün iki konfigürasyonu göstermektedir (Anonim, 2009).



Şekil 3.2. İçi boşluklu fiber modülün (a) içten-dışa konfigürasyonu, (b) dıştan-içe konfigürasyonu

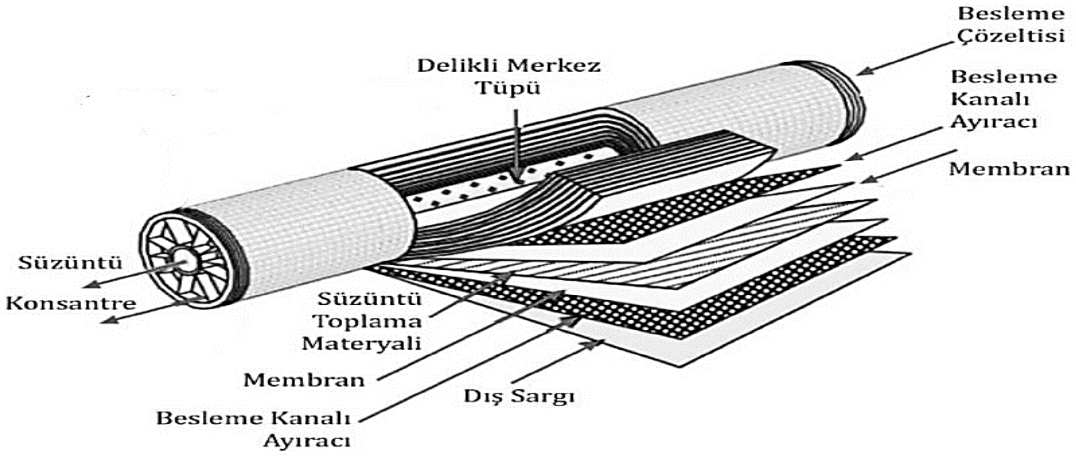


Şekil 3.3. İçi boşluklu fiber modülü

3.5.3. Spiral sargılı membran modülü

Spiral sargılı membran modülü TO'da yaygın olarak kullanılmaktadır. Prensip olarak, toplanmış bir plaka çerçeve sistemidir. Besleme akış kanalı, membran ve gözenekli membran destekleyici (ayırıcı) sarılır ve bir dış boru şeklindeki basınç kabına sokulur. Süzüntü, rulonun merkezindeki bir tüp içinde toplanır. Tüm spiral sargılı membran

modüllerinde, birim hacim başına membran yüzeyi yüksek, sermaye ve işletme maliyetleri düşüktür. Maalesef, bu modüllerde konsantrasyon polarizasyon etkilerini kontrol etmek zordur ve ciddi membran kirlenmesi meydana gelmektedir (Belfort, 2012). Beslemenin bir kısmı merkeze doğru hareket ederek membran kaplama içine süzülür. Toplama borusu boyunca sistemi terk etmektedir. Çoklu tabaka, merkezi boruya doğru hareket eden süzüntü sıvı tarafında karşılaşılan basınç düşüşünü minimize etmektedir (Aslan, 2016). Baker (2004), biyoteknoloji alanında protein ayırımında ve kağıt endüstrisinde sıklıkla kullanıldığını belirtmiştir. Aşağıdaki Şekil 3.4, spiral sargılı membran modülü göstermektedir (Wagner, 2001: Koyuncu, 2018).



Şekil 3.4. Spiral sargılı modülündeki malzeme katmanları

Spiral sargılı modüllerin performansını etkileyen parametrelere örnekler (Koyuncu, 2018):

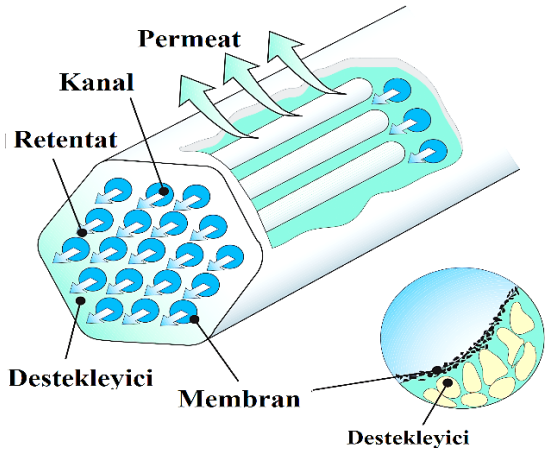
- Temizlenebilirliği.
- Tıkanma eğilimi.
- İşletme koşulları (ön arıtma yapılıp yapılmaması, besleme konsantrasyonu, besleme basıncı ve süzüntü verimi).
- Yaprak geometrisi.
- Yaprakların uzunluğu ve genişliği.
- Besleme ve süzüntü kanalı yükseklikleri.
- Boşluk oluşturucular (bölgesel karıştırmayı, kütle transferini ve basınç kayıplarını etkilemektedir).

3.5.4. Tübüler membran modülleri

1965 yılında ortaya çıkan bu tip modül genellikle nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon uygulamaları ile sınırlıdır. Kapiler ve içi boşluklu fiber membranlar ile aynı geometriye sahip fakat sadece daha büyüktür. Gözenekli seramik, paslanmaz çelik veya polimerik malzemelerden imal edilebilirler (Koyuncu, 2018). Tübüler modüller, bir kabuk-ve-boru düzenlemesine monte edilmiş bir dizi membran borulardan meydana gelmektedir. Membran tüpleri genellikle iç kısmında seçici membran bulunan gözenekli kumaş/plastik destekleyiciden yapılmaktadır. Boruların iç çapları 5-25 mm arasında ve boru uzunlukları 0,6-6 m arasında değişmektedir. Tübüler modüllerin bazı önemli özellikleri vardır (Koca ve Muralidhara, 2010):

- Büyük çapları nedeniyle, oldukça büyük parçacıklar içeren besleme akışı ile uğraşabilmektedir.
- Büyük pompalama kapasitesine ihtiyaç duyarlar çünkü 10000'den daha büyük Renolds sayısına sahip türbülanslı akış koşullarında çalıştırılırlar.
- Dört membran modülü arasında en düşük yüzey alan / hacim oranına sahiptir.
- Tübüler modüller herhangi bir modül tasarımına göre en yüksek enerji tüketimine sahiptir (Baker, 2012).

Aşağıdaki Şekil 3.5, tübüler membran modülünün çalışma prensibini göstermektedir (Anonim, 2015).



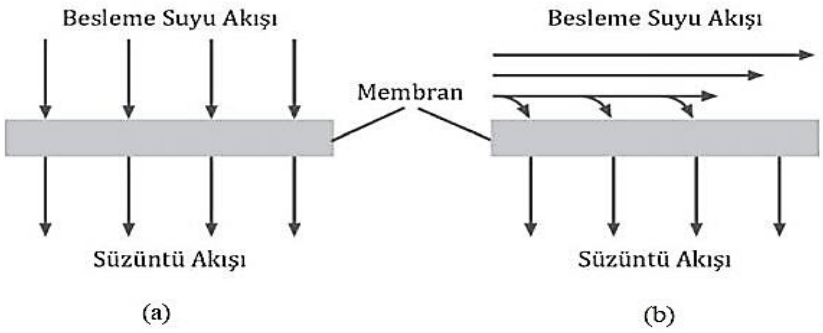
Şekil 3.5. Tübüler membran modülü

3.6. Membranlarda Akış Türleri

Membran filtrasyonu, bir sürücü kuvvetin etkisi ile besleme bileşeninin organik veya inorganik membranlardan geçirilmesi olayı olduğuna göre, membran yüzeyindeki ve gözeneklerdeki akış şekli önemlidir (Aslan, 2016).

3.6.1. Dik akışlı filtrasyon

Bu tür filtrasyon en yaygın olarak laboratuvar ve tıbbi filtrasyon için kullanılmıştır. Çapraz akışlı membran işlemlerinden farklı olarak - RO, NF, UF, MF - filtrelenecek akışkan, filtre membranına dikey olarak beslenir ve tüm akışkan, tutulan katılar nedeniyle membran yüzeyinde bir kek tabakası oluşturarak filtre membranından geçmektedir. Dik akışlı membran sisteminin avantajları arasında çok düşük sermaye maliyeti ve çapraz akışlı membran sistemi ile karşılaştırıldığında oldukça konsantre bir besleme geri kazanımıdır (Singh, 2006). Çapraz akışlı ve dik akışlı rejimler Şekil 3.6'de şematik olarak gösterilmiştir (Koyuncu, 2018).



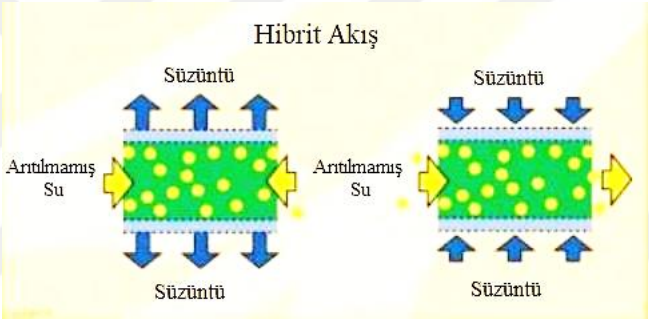
Şekil 3.6. Çapraz akışlı ve dik akışlı rejimler

3.6.2. Çapraz akışlı filtrasyon

Çapraz akışlı filtrasyonda, besleme akışı membran yüzeyine teğet geçerek membran boyunca bir basınç farkına yol açar. Bu, bazı parçacıkların membrandan geçmesine neden olur ve kalan parçacıklar da membran boyunca akmaya devam eder (Li ve Li, 2015a). Bu filtrasyon türünün avantajı, filtre keki oluşumunu azaltmasıdır. Filtre keki oluşumu bu filtrasyon türünde düşük seviyelerde kalmaktadır (Gürel ve Büyükgüngör, 2015).

3.6.3. Hibrit akışlı filtrasyon

Curcio vd.nin (2002) açıkladıkları gibi, hibrit akış prosesi dik akışlı ve çapraz akış prensibine dayanmaktadır. Filtrasyon işleminin iki aşaması vardır: üretim aşaması ve yıkama aşaması. Üretim aşaması sırasında, tüpler bir taraftan kapatılır ve dik akışlı filtrasyon uygulanır. Yıkama aşaması sırasında, tüp her iki tarafta açıktır ve membran yüzeyini temizlemek için, çapraz akışlı filtrasyonda olduğu gibi, membranlardan geçmeyen parçacıklar çıkarılır. Bu filtrasyon tekniği özellikle düşük konsantrasyonlarda askıda katı madde içeren su akımlarının işlenmesi için uygundur. Böyle bir konfigürasyonda bir kontrol sistemi benimsenebilir (Basile ve Nunes, 2011). Şekil 3.7, hibrit akışlı rejimi şematik olarak göstermektedir.



Şekil 3.7. Hibrit Akışlı rejim

3.7. Membran Materyalleri

3.7.1. Organik veya polimerik membranlar

Üretildikleri malzemeler açısından, membranlar polimerik veya organik membranlara ve seramik veya inorganik membranlara ayrılabilir. Organik membranlar genellikle çeşitli polimerlerden oluşur, tipik olanlar arasında selüloz asetat (CA), poliamid (PA), polisülfon (PS), polietersülfon (PES), poli-viniliden florür (PVDF), polipropilen (PP) ve diğerleri.

Polimerik membranlar nispeten ucuzdur, üretimi kolaydır, çok çeşitli gözenek boyutlarında mevcuttur ve çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak,

polimerik membranların çoğunun, daha geniş uygulamalarını engelleyen bir veya daha fazla çalışma koşulunda (pH veya sıcaklık veya basınç veya klor toleransı, vb.) sınırlamaları vardır. Örneğin, CA genellikle derili membranları üretmek için kullanılan klasik malzemedir. Bununla birlikte, düşük sıcaklık limiti (30-40 °C), dar pH aralığı (2-8, tercihen 2-6) ve düşük klor toleransı (1 mg/L serbest klor altında) gibi birçok dezavantajı vardır (Cui vd Muralidhara, 2010).

3.7.2. İnorganik membranlar

İnorganik membranlar 1980'lerin başından beri ticarileştirilmektedir. Yüksek mekanik mukavemet, konvansiyonel polimerik membranlara göre kimyasal ve termal stabilite avantajları nedeniyle, membran teknolojisinin birçok yeni alana uygulanmasını genişletmiştir. İnorganik membranlar ("f-alümina/a-alümina, borosilikat cam, pirolize karbon, zirkonya/paslanmaz çelik veya zirkonya/karbon gibi) aşırı çalışma koşullarına bile güçlü bir dayanıklılığa sahiptir. Bununla birlikte, inorganik membranlar çok kırılgandır, bu nedenle membranlar düşürülerek ya da usulüne uygun şekilde titreşim görmeden kolaylıkla hasar görebilir.

Bu tür membranların varlığı, günümüzde sadece çoğunlukla OF membranları ve MF membranları ile sınırlıdır. Buna ek olarak, inorganik membran uygulamalarında maliyet en büyük dezavantaj olup, polimerik membranlardan çok daha pahalıdır (Cui ve Muralidhara, 2010).

3.7.2.1. Seramik membranlar

Seramik membranlar titanyum, alüminyum ve silikon oksitlerinden yapılır. Seramik membranlar, çözücü direnci ve termal kararlılığın gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında kullanılmaktadır (Aslan, 2016). Seramik membranların polimerik membranlara kıyasla avantajları genellikle şöyle ifade edilir (Hofs vd., 2011):

- Nispeten dar gözenek boyutu dağılımı ve daha yüksek gözeneklilik, daha iyi ayırma özellikleri ve daha yüksek akı ile sonuçlanır,
- Daha yüksek mekanik kararlılığı (daha yüksek basınçlara izin verir),
- Daha uzun membran ömrü ile sonuçlanan daha yüksek kimyasal kararlılığı,

- Düşük basınçlarda yüksek akılara neden olan daha yüksek hidrofilikliği. Daha yüksek hidrofiliklik, daha düşük kirlenme ile de ilişkilidir.

Yüksek sıcaklıklara ve kimyasallara karşı dayanıklıdır. Bu kararlılık, seramik membranlarla üretilen MF ve UF işlemlerini gıda, biyoteknoloji ve ilaç endüstrilerinde çekici hale getirir. Seramik membranlar gaz ayırma ve üretim işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, çözülmesi gereken bazı sorunları vardır. Bunlar;

- Yüksek sıcaklıklarda aşırı hassasiyet,
- Bazı türlerinde stabilizasyon eksikliği,
- Membran kırılması ve çatlaması,
- Yüksek sıcaklıklarda son derece hassas seçicilik,
- Düşük sızdırmazlık olarak sıralanabilir.

3.7.2.2. Metal membranlar

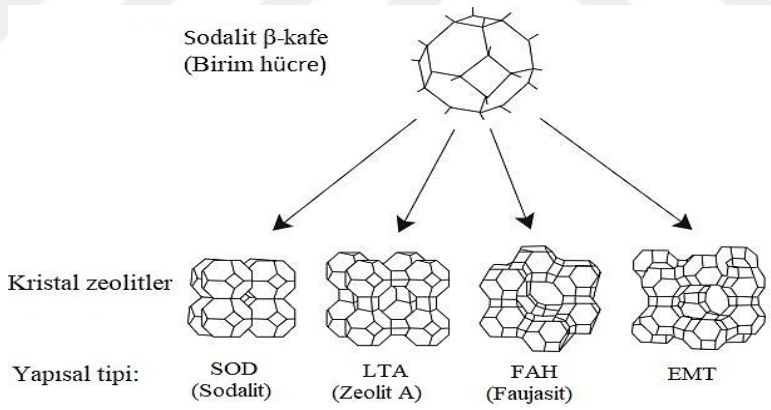
Metal membranlar, özellikle paladyum membranlar, hidrojen ayırımı için uzun süredir dikkata alınmaktadır. 1950'lerde ve 1960'larda Union Carbide, hidrojeni uçucu gazlara sahip bir rafineri akışından ayırmak için bir paladyum membran tesisi kurup işletmiştir. Ancak, paladyum membranların hidrojen ayrımı için çok yüksek sıcaklıkta çalışması gibi bazı ciddi dezavantajları vardır.

Metal membranların geçirgenlik çalışmalarında birçok gelişşim meydana gelmiştir. Hunter, paladyum/gümüş karışımlı membranların, hidrojene geçirgenliği için oda sıcaklığında bile kullanıldığında hidrojen gevrekleşmediğini bulmuştur. Son zamanlarda, hidrojen sülfürün zehirlenmesine karşı daha dirençli olan paladyum-bakır ve paladyum-altın karışımları popüler hale gelmiştir. Bir yaklaşım, 1000-5000 Å metal filmini mikro-gözenekli metal veya polimerik destek üzerine kaplamaktır. Film ince olduğu için, bu membranlar yüksek hidrojen akılarına sahiptir. Buxbaum tarafından kullanılan bir başka yaklaşım, bir tantal veya vanadyum destek filmi üzerine ince bir paladyum tabakası kaplamaktır (Baker, 2012).

3.7.2.3. Zeolit membranlar

Son yıllarda, zeolit (moleküler elek) membranlar geliştirmek için bir dizi girişimde bulunulmuştur. Zeolitler, üç boyutlu bir SiO_4 ve AlO_4 tetrahedra ağından oluşturulan silikatit veya alüminosilikat malzemeleridir. Tetrahedra, kafes oluşturmak için paylaşılan oksijen atomları ile bağlanır. Bir zeolit yapıda, bu ayrı kafesler, tanımlanmış düzenli şekiller ve boyutlarda gözenek açışları oluşturan çeşitli geometrik formlarda birbirine bağlanır. Şekil 3.8, bir tür yapı bloğunun, sodalit β-kafesinin, 3 ila 8 Å arasında değişen gözeneklere sahip çeşitli yapıları nasıl oluşturabildiğini göstermektedir (Baker, 2012).

Son derece kararlı kimyasal, mekanik ve termal özellikler nedeniyle, zeolit membranlar, güçlü solvent ortamı veya yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerektiren zor durumlarda büyük avantajlar gösterir. Zeolit membranların bu özellikleri, organik kirlenme ve yapı kararsızlığı nedeniyle geleneksel polimerik membranların uygulanamadığı yerlerde su arıtmada yararlı olabileceğini düşündürmektedir. (Liu vd., 2007).

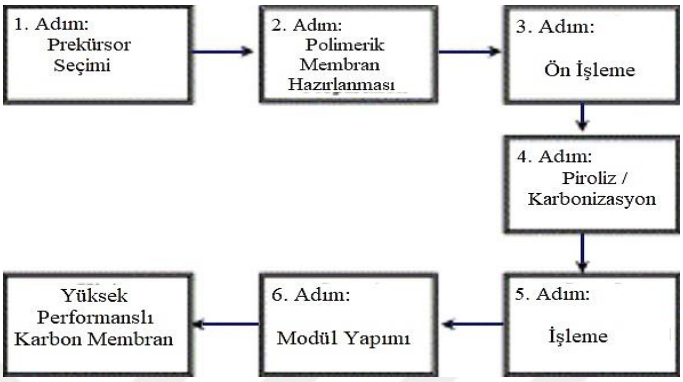


Şekil 3.8. Sodalit SiO_4/AlO_4 β-kafesi hücrelerinin birbirine bağlanmasıyla çeşitli zeolit yapıları

3.7.2.4. Karbon membranlar

Karbon membran bir gözenekli inorganik membrandır. Her ne kadar gaz ayrımı için karbon membran kavramı 1970 başlarında bulunmuş olsa da, Koresh ve Soffer başarılı bir şekilde çatlaksız moleküler eleme içi boşluklu fiber karbon membranlar hazırladığından itibaren karbon membran geliştirme konusundaki ilgi artmıştır (Ismail ve David, 2001).

Yüksek performanslı bir karbon membran üretmek kolay bir iş değildir, çünkü kontrol edilmesi ve optimize edilmesi gereken birçok adım içerir. Genel olarak, karbon membranların üretimi, Şekil 3.9'da gösterildiği gibi altı önemli adım içermektedir (Saufi ve Ismail, 2004).



Şekil 3.9. Karbon membran üretim prosesi

Saufi ve Ismail'e (2004) göre, bu adımlar arasında piroliz işlemi en önemli adımdır ve karbon membran üretim sürecinin kalbi olarak kabul edilebilir. Bu aşamada, karbon membranın gözenek yapısı oluşur ve bu, bir karbon membranın gazları ayırma yeteneğini belirlemektedir.

Moleküler elek karbonu, poli (viniliden klorür) (PVDC), poli (furfuril alkol) (PFA), selüloz, selüloz triasetat, saran kopolimer, poliakrilonitril (PAN), fenol formaldehit ve hindistan cevizi kabuğu gibi çeşitli kömürler gibi birçok ısıl sertleşen polimerlerin pirolizi ile elde edilebilir. Karbon membranlar iki kategoriye ayrılabilir: desteklenmeyen ve desteklenen karbon membranlar. Desteklenmeyen membranların üç farklı konfigürasyonu vardır: düz (film), içi boşluklu fiber ve kılcal, desteklenen membranlar ise düz ve tüp olarak iki konfigürasyondan oluşur. (Ismail ve David, 2001).

3.8. Simetrik ve Asimetrik Membran Yapıları

3.8.1. Simetrik membranlar

Tanımı gereği homojen yapıda olan simetrik membranlar genellikle aşağıdaki yöntemlerden biriyle üretilir (Scott ve Hughes, 1996):

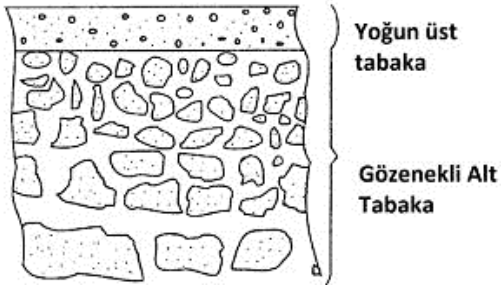
a) Sinterleme veya gerdirme: mikro gözenekli membranların üretimi için.
b) Dökme: pervaporasyon membranları ve iyon değişim membranları üretimi için.
c) Faz inversiyon ve boşluk oluşturma: üretilen malzemeler gözenek zarı görevi görür ve MF, UF ve diyalizde kullanılır.
d) Ekstrüzyon: bu yöntemle üretilen malzemeler gaz geçirgenliği ve pervaporasyon için difüzyon membranları olarak işlev görür.

Simetrik membranın akı özelliği membran kalınlığı ile belirlenir. MF, elektrodiyaliz ve diyaliz simetrik membran yapısını kullanmıştır (Yaldız, 2017). Cam ve seramik gibi bir takım inorganik malzemeler simetrik membranlar kategorisine girmektedir. Ancak bu membranlar ayrıca spesifik özellikler, geliştirilmiş ret, yapısal iyileştirme, artan akı ve seçicilik sunmak için kompozitler oluşturmak üzere kaplanabilmektedir (Scott ve Hughes, 1996).

3.8.2. Asimetrik membranlar

Endüstrilerde kullanılan membranların çoğu asimetriktir. Şekil 3.10, asimetrik bir membranın tipik bir yan görünüşünü göstermektedir. İki tabakadan oluşan bu yapının üst kısmı çok ince bir seçici tabaka (aktif tabaka) tarafından oluşturulur. Alt tabaka, gözenekli bir destek tabakası biçimindedir. Asimetrik membranların üst tabakası membranın performansını belirlerken, gözenekli alt tabaka membranların sadece mekanik dayanımını sağlamaktadır (Shilton vd., 1997: Türken, 2013).

Bu membranlar difüzyon membranları olarak sınıflandırılır ve TO (ters ozmoz), GG (gaz geçirgenliği) ve PV'de (pervaporasyon) kullanılmaktadır. Bu membranlar ya tek polimerlerden faz inversiyonu ile ya da kompozit yapılar olarak üretilir. Faz inversiyonu, homojen bir polimer çözeltisinden çökeltme ile oluşan gözenekli yapıları içermektedir (Scott ve Hughes, 1996).



Şekil 3.10. Asimetrik bir membranın tipik bir yan görünüşü

Dört tip anizotropik (asimetrik) membran vardır (Baker, 2004: Güçlü, 2012), onlar:

- Faz ayırma membranları.
- Arayüzey polimerizasyon membranları.
- Çözelti kaplamalı kompozit membranlar.
- Diğer anizotropik membranlardır.

3.9. Membran Teknolojisinin Zorlukları

3.9.1. Konsantrasyon polarizasyonu

Süzüntü, besleme hacminden daha düşük çözünen konsantrasyonuna sahiptir, çünkü membran çözüneni reddeder ve çözücünün içinden geçmesine izin vermektedir. Reddedilen moleküllerde konsantrasyon artışları zamanla membran yüzeyinde gözlenir. Belli bir noktadan sonra, membran yüzeyinin konsantrasyonu, yığın çözeltinin konsantrasyonundan daha yüksek olacaktır. Bu fenomene konsantrasyon polarizasyonu denir. Beslemedeki bileşenler farklı geçme oranlarına sahiptir. Bu fark, membranın her iki tarafında konsantrasyon eğimine neden olur ve böylece konsantrasyon polarizasyonu oluşmaktadır. Ek olarak, reddedilen moleküllerin tekrar besleme yığınına difüzyonu görülecektir. Stabilizasyon sağlandıktan sonra, membran yüzeyine doğru çözünen konvektif akış ile membrandan çözünen akış arasında denge olacaktır (Hajarat, 2010: Yaldız, 2017). Bu konsantrasyon polarizasyonu, geçen bileşenin membrandaki konsantrasyon farkını azaltır ve buna bağlı olarak akısını ve membran seçiciliğini azaltır.

Benzer bir fenomen, bir arayüz boyunca ısı veya kütlenin taşınmasını içeren diğer işlemlerde ortaya çıkar. Konsantrasyon polarizasyonunun önemi, membran ayırma işlemine

bağlıdır. Konsantrasyon polarizasyonu ters osmozda membran performansını önemli ölçüde etkileyebilir, ancak genellikle endüstriyel sistemlerde iyi kontrol edilir. Öte yandan, ultrafiltrasyon, elektrodiyaliz ve bazı pervaporasyon işlemlerinde membran performansı konsantrasyon polarizasyonundan ciddi şekilde etkilenmektedir (Baker, 2012).

Konsantrasyonun polarizasyonunu etkileyen en önemli parametreler yüzey yapısal özellikleri, sınır tabakası kalınlığı, membran akısı ve çözünen maddelerin difüzyon katsayısıdır (Koyuncu, 2018). Aşağıdaki Çizelge 3.1'de, membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak için uygulanan metotları verilmiştir (Hasar, 2003: Aslan, 2016).

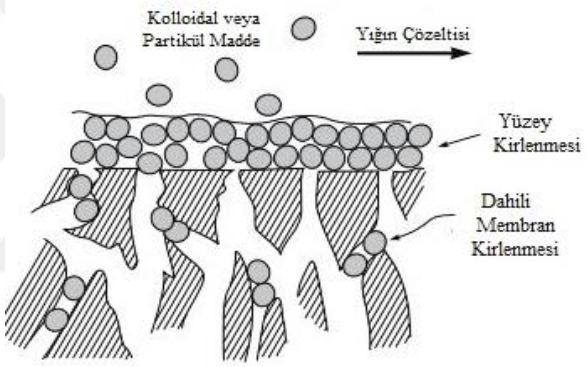
Çizelge 3.1. Konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak için uygulanan metotlar

Metot	Etki
İyi bir ön arıtma	Su kalitesi iyileştiğinden konsantrasyon polarizasyonu etkisi azalır.
Yatay hızın arttırılması	Konsantrasyon polarizasyonunun etkisi azalır.
Türbülans etkenleri oluşturmak	Basınç azalması yüksek olabilir.
Akım kararsızlıkları	Şaşırtıcılar ile akım oluşturmak
Aşırı ses dalgaları	Aşırı ses dalgaları membran yüzeyinde kavitasyona sebep olur. Kompleks modül tasarımı meydana getirir.
Elektriksel yük	Elektrik alanları, makro molekül yüklerini etkiler.
Kimyasal metotlar	Membran yüzeyinde yük değişiklikleri meydana getirir.

3.9.2. Membran kirlenmesi

Meyn'nin (2011) belirlettiği gibi membran filtrasyon işlemindeki ana zorluk, üretim azalmasına, enerji tüketiminin artmasına, membran değişimine, kimyasal kullanımına neden olan membran kirlenmesidir. Akı düşüşü sırasında, besleme konsantrasyonu, akış hızı ve basınç sabit kalır. Bir membranın performansında ve akısında azalma, dış yüzeylerde asılı veya çözünmüş molekül birikiminden kaynaklanır. Buna membran kirlenmesi denmektedir. Başlıca kirlenme oluşumları aşağıda açıklanmaktadır (Yaldız, 2017):

- Adsorpsiyon: membran ile çözünen madde arasındaki karşılıklı ilişkinin sonucudur. Adsorpsiyondan kaynaklanan parçacık ve çözünenin oluşturdukleri tek tabaka, hidrolik direnç olarak işlev görür.
- Biriktirme: membran yüzeyinde tabakalar halinde partiküllerin birikmesi olarak tanımlanabilir. Bu de önemli hidrolik dirence neden olur.
- Yüksek konsantrasyon polarizasyonu, makromoleküller ile jel tabakasının oluşumuna neden olmaktadır. Bu jel tabakası, Şekil 3.11'de gösterildiği gibi membrandan geçirgenliğe karşı ikincil bir bariyer oluşturur (Baker, 2012).
- Biyo-tıkanma: bakterilerin bir membran yüzeyine yapışması ile meydana gelir. Ayrıca, bakterilerin hücre dışı polimerik maddeler (EPS) salgılaması ile birlikte biyofilm oluşması gözlenmektedir (Koyuncu, 2018).



Şekil 3.11. Ultrafiltrasyon membranında yüzey ve Dahili kirlenmesi

Meyn'nin (2011) belirlettiği gibi, oluşan membran direnci hidrolik ters yıkama ile giderilebilirse, buna tersinir kirlenme denir. Kirlenme belirli bir seviyeye ulaştığında kirlenmeyi gidermek için kimyasal temizleme uygulanır. Kirlenme, kimyasal ve ters yıkama teknikleri ile giderilemezse, bu tip kirlenme geri dönüştürülemez kirlenme olarak adlandırılmaktadır.

Membranın gözeneklerine geçen ve membranın içine yerleşen madde ile membranın iç (dahili) kirlenmesi devamlı akı kaybına neden olur. Düşük MWCO değerine sahip bir membran, genellikle dahili kirlenmesi daha az olduğu için, besleme çözeltileri ile daha sabit bir akış sağlamaktadır (Baker, 2012).

3.10. Membran Performansını Etkileyen Parametreler

Membran performansı membran işlemlerinin en önemli parametrelerinden biridir ve neredeyse her zaman işlemleri ve uygulamaları geliştirmek için belirleyici faktördür (Lau vd., 2018). Çalışma koşulları ve membran özellikleri proses performansını önemli ölçüde etkileyebilmektedir.

Besleme konsantrasyonu: Besleme çözeltisi konsantrasyon değerinin membran performansı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Çözeltinin viskozitesinin artması ve polarizasyon tabakasının erken oluşması nedeniyle, besleme konsantrasyonu artırıldığında süzüntü akısı azalır. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça, ozmotik basıncın artması nedeniyle membrana uygulanan net basınç azalır, böylece giderme etkinliğinin düşmektedir (Aslan, 2016).

Akı: Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Genel olarak birimi m^3/m^2.sn veya L/m^2.st olarak ifade edilmektedir. Membran filtrasyonunda, membran süzüntü akısı, membrana uygulanan basınçla doğru orantılıdır. Akı azalışı istenmeyen bir durumdur. Tıkanma ve kirlenme nedeniyle kek tabakası akıyı azaltmaktadır.

Sıcaklık: Akı, besleme atıksuyu sıcaklığı ile artar. Organik membran yönteminde optimum sıcaklık aralığı 20°C-40°C, ve inorganik membranlarda optimum sıcaklık 300°C olarak verilmektedir. Bu değerlerin üzerindeki sıcaklıklarda, membranlarda bozulma ve aşınma meydana gelebilir (Aslan, 2016).

pH: Organik membranların pH işletme aralığı, inorganik membranlara kıyasla düşüktür. Polimerik membranlar sınırlı bir pH tolerans aralığına da sahip olabilir. Spesifik olarak, birinci nesil selüloz asetat membranlar genellikle 4 ila 8 arasında nispeten dar bir pH tolerans aralığına sahiptir. Ancak, selüloz asetat membranların optimum işletme pH aralığı 4,5-5,5'tur. Bu aralığın dışında, polimer hidrolize olur ve membran seçiciliğinin azalmasına yol açar, bu da daha yüksek su akısı ve daha düşük tuz reddi ile sonuçlanabilir (Cath vd., 2013).

Basınç: Akı, uygulanan basınç ile membrandaki ozmotik basınç farkıyla artmaktadır. Uygulanan basınç ne kadar yüksek ise akı o kadar yüksektir. Ancak, membrana uygulanabilecek basınç sınırlıdır. Örneğin mikrofiltrasyonda 2 bar'dan düşük, ultrafiltrasyonda 1-8 bar arası, nanofiltrasyonda 10-30 bar arası, ters osmozda ise 10-100 bar arası basınç değerleri uygulanabilmektedir (Öztürk vd., 2005: Külah Kuzu'dan (2018)).

Transmembran basıncı (TMP): Akışkan filtrasyonu sağlamak için gerekli basınçtır. Ayrıca membran arasındaki basınç farkı veya TMP olarak da isimlendirilir. Süzüntü akısı transmembran basıncından önemli ölçüde etkilenir. Çözünen maddenin polarize edilmiş jel tabakasının konsolidasyonu nedeniyle, diğer çalışma parametrelerinden bağımsız olarak, yüksek basınçlarda akış ve basınç arasındaki doğrusal ilişkiden sapmalar gözlenmektedir.

Viskozite: Membran yüzeyi çevresindeki türbülans ve ters akım esnasında membran yüzeyi üzerindeki hız derecesi çamur viskozitesi ile ilişkilidir. Daha yüksek bir çözünen madde konsantrasyonunun akışkanın yüksek viskozitesine yol açtığı ve süzüntü akısını azalttığı onaylanmıştır. Öte yandan, artan sıcaklık viskoziteyi azaltır, böylece süzüntü akısında bir artışa yol açmaktadır.

Membran ömrü: Fenol, mantar ve bakteriler gibi maddelerin varlığı, yüksek sıcaklık ve yüksek veya düşük pH değerleri membran ömrünü etkilemektedir. Membranlar maksimum iki yıl kullanılmaktadır.

Ön arıtma: Ön arıtma olarak; pH ayarı, sıcaklık düzenleme, kompleks kimyasalların eklenmesi, adsorpsiyon, klorlama, pıhtılaşma-flokülasyon-çökeltme ve bazı durumlarda nanofiltrasyon ve ters osmozdan önce ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon kullanılır (Koyuncu, 2018). Ön arıtma, kirlenme kontrol tekniğinden biridir ve membran ömrünü uzatmak için etkili bir çözümdür.

3.11. Membranlarda Sürücü Kuvvetler

Bir bileşenin bir membrandan geçiş hızı, membranın geçirgenliği ve sürücü kuvvet ile belirlenir. Membran proseslerindeki sürücü kuvvet, moleküllerin difüzyonuna, iyonların

yerini değiştirmesine ve kütlenin taşınmasına neden olabilecek kimyasal potansiyel, elektrik potansiyeli ve hidrostatik basınçtaki gradyanlardır (Li ve Li, 2015b). Aslan'ın (2016) belirlettiği gibi, sürücü kuvvet seçimi, membranların özelliklerine ve tutulacak bileşenlere bağlı olarak belirlenmektedir. Çizelge 3.2'de itici kuvvetlere göre çalışan membran işlemleri, ayırma mekanizması ve faz ilişkisi verilmiştir. Ayrıca, Yoğunlukla uygulanan itici kuvvetler aşağıda belirlendiği gibi,

- Basınç farkı (ΔP),
- Konsantrasyon farkı (ΔC),
- Elektrik potansiyeli farkı (ΔE), ve
- Sıcaklık farkı (ΔT) olmak üzere dört ana grupta toplanmaktadır.

Çizelge 3.2. Membran ayırma proseslerinin sürücü kuvvete göre sınıflandırılması

Membran Prosesi	Besleme Fazı	Süzüntü Fazı	Sürücü Kuvvet	Ayırma Mekanizması
Mikrofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	ΔP	Boyut
Ultrafiltrasyon	Sıvı	Sıvı	ΔP	Boyut
Nanofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	ΔP	Boyut ve çekim
Ters Osmos	Sıvı	Sıvı	ΔP	Boyut ve çekim
Gaz ayırma	Gaz	Gaz	ΔP	Boyut ve çekim
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔC	Boyut
Osmoz	Sıvı	Sıvı	ΔC	Kimyasal özellik
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	ΔP	Çekim
Elektrodiyaliz	Sıvı	Sıvı	ΔE	Elektrik yükü
Termo-osmoz	Sıvı	Sıvı	ΔT/ΔP	Buhar basıncı
Membran distilasyonu	Sıvı	Sıvı	ΔT/ΔP	Buhar basıncı

3.11.1. Basınç Farkının Yürütücü Kuvvet Olduğu Membran Prosesleri

Basınçla çalışan membran işlemleri, moleküler düzeyde kirleticilerin ayrılmasını ve sonuç olarak hem ultra saf suyun hazırlanmasında hem de mikro kirliliğin su akışlarından

uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır (Łaskawiec vd., 2019).

Basınçla çalışan membran süreçleri, çözücüyü (genellikle su) membrandan geçirmek için itici bir kuvvet olarak besleme ve süzüntü arasındaki basınç farkını kullanır. Parçacıklar ve çözünmüş bileşenler boyut, şekil ve yük gibi özelliklere dayanarak (kısmen) tutulur. Basınçla çalışan membran prosesleri; membranın özellikleri (gözenek boyutu), tutulan moleküllerin büyüklüğü ve yükü ve membrana uygulanan basınç gibi çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozu olarak adlandırılır (Van Der Bruggen vd., 2003).

3.11.1.1. Mikrofiltrasyon prosesi

1960'lı yılların ortalarına kadar, mikrofiltrasyon membranlarının kullanımı laboratuvara veya çok küçük ölçekli endüstriyel uygulamalarla sınırlıydı. 1960'larda ve 1970'lerde, mikrofiltrasyon biyolojik ve farmasötik endüstrilerde büyük önem kazanmıştır. 1980'lerin ortalarından itibaren seramik boru şekilli çapraz akışla filtrelerin ticari olarak bulunabilirliği, özellikle yüksek konsantrasyonlu çözeltilere çapraz akışlı filtrasyonun uygulanmasını arttırmıştır. Son birkaç yılda, yarı kör-uçlu filtrasyon olarak adlandırılmış üçüncü tip bir mikrofiltrasyon işletim sistemi ortaya çıkmıştır (Baker, 2012).

MF, 100.000 Dalton'dan daha büyük bir moleküler ağırlık engelleme sınırında (MWCO), yaklaşık olarak 1-4 bar aralığında nispeten düşük basınç uygulamalı bir membran ayırma prosesi olarak tanımlanmaktadır. Yaklaşık 0.05 ila 2 μm çap aralığındaki makro-molekülleri ve askıda katı maddeleri ayırabilir. Tipik olarak, nişasta, yağ, bakteri, maya, silt ve algler ve benzeri maddeler MF işlemi ile giderilebilmektedir (Aslan, 2016).

MF, dik akış modunu kullanan en eski membran işlemidir. Bu modda, çapraz akışlı MF'den farklı olarak, tüm besleme membrandan geçirilir ve retentat (konsantre) geri dönüşüm akımı yoktur. MF ayırma mekanizması, boyutları gözenek boyutundan daha büyük parçacıklar reddedilirken, daha küçük olan parçacıkların gözenek içinden serbestçe aktığı çok basit bir elek mekanizması değildir. Birçok durumda ayrılacak parçacıklar, gözeneğin yüzeyine adsorbe edilir, bu da gözeneğin boyutunda önemli bir azalmaya neden olmaktadır.

Parçacıklar ayrıca membranın üzerinde birikerek ikincil bir filtre tabakası olarak işlev gören bir kek tabakası oluşturur. Bu nedenle, MF membranları ile ayrılabilen parçacıklar genellikle gözenek boyutundan çok daha küçüktür (Singh, 2006).

Akı düşüşü, MF membran işlemlerindeki en büyük zayıflıktır. Kirlenme ve konsantrasyon polarizasyonu akı azalmasında iki ana faktördür. Çözünmüş maddenin membran gözeneği veya yüzeyi üzerinde birikmesi membran kirlenmesine neden olur. Kirlenmedeki diğer bir parametre membran çalışma modudur. Çapraz akış modu, konsantrasyon polarizasyonunu ve kirlenmeyi azaltmak için ayarlanmaktadır (Yaldız, 2017).

MF öncelikle sıvıların saflaştırılması için kullanılır. Biyomühendislikte MF, hem fermantasyon ürünlerinden mikroorganizmalarin hem de penisilinin geri kazanılması için kullanılır. İçecek endüstrisinde ise MF, mayayı alkollü içeceklerden uzaklaştırmak ve fermantasyon ürünlerinin bulanıklığı gidermek için kullanılır. Ayrıca, gıda endüstrisinde de, sütü dezenfekte etmek için bakterileri geri kazanmak ve yağları sütten ayırmak için kullanılır. Çapraz akışlı MF, ayçiçeği yağı gibi gıda yağlarından uzun zincirli doymuş yağlar gidermek için de kullanılabilmektedir (Singh, 2006). MF'nin bazı kullanım alanları:

- Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında,
- NF ve TO membranlar öncesinde ön arıtma prosesi olarak,
- Suda bulunabilen protozoa, alg, virüs yanısıra silt, kum ve benzeri boyutlardaki askıda ve çökebilen maddelerin giderilmesi,
- MF membranları, doğal ve sentetik organik maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır.

3.11.1.2. Ultrafiltrasyon prosesi

Ultrafiltrasyon (UF) membranları genellikle Loeb-Sourirajan işlemi ile yapılan anizotropik yapılardır. Çok daha açık bir mikro gözenekli alt tabaka üzerinde desteklenen ince gözenekli bir yüzey tabakasına sahiptir. İnce gözenekli yüzey tabakası ayrımı gerçekleştirirken mikro gözenekli alt tabaka mekanik dayanım sağlamaktadır. UF membranları 1,001-0,1 μm aralığında gözenek çaplarına sahiptir (Baker, 2012).

UF membranlarında gözenekli membran yapısı gözlenir. UF membran hazırlanmasında organik (polimerik) ve inorganik (seramik) malzemeler kullanılır. Polimerik UF membranlar hazırlanmasında faz inversyon tekniği tercih edilmektedir. Bu membranlar düşük maliyet, iyi seçicilik ve yüksek geçirgenliğe sahiptir. Öte yandan, kirlenme problemleri vardır ve yüksek sıcaklık uygulamalarında, asidik ve alkali ortamlarda kullanılamazlar (Hajarat, 2010: Yaldız'dan (2017)).

Endüstriyel UF, öncelikle atık suyun arıtılması amacıyla partikül ve makromoleküler maddeleri uzaklaştırmak için geliştirilmiştir. Uygulamaları, su arıtımı ve gıda, biyoteknoloji ve kimyasal işlemelerde bulunmaktadır. UF prosesi makromoleküller, kolloidler, kolloidal silika, emülsifiye yağ, endotoksinler, pirojenler, virüsler ve bakterileri uzaklaştırmak için kullanılır.

Başlıca UF gıda uygulamaları süt endüstrisindedir. Süt endüstrisinde UF membranları, süt proteinlerini geri kazanmak amacıyla peynir altı suyunun işlenmesi ve peynir üretimi için kullanılır. UF membran sistemleri ayrıca tam ve yağsız süt konsantrelerinin üretiminde kullanılır ve düşük laktozlu süt ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır. İçecek endüstrisinde ise, ürün verimini ve kalitesini artırmak için kullanılmaktadır. UF sistemleri, proteinleri, kolloidleri, polifenolik bileşikleri, nişastayı, pektin ve mikro-organizmaları doğal meyve suyundan uzaklaştırarak, uzun süreli depolamadan sonra bile saflığı çok kararlı bir meyve suyu sağlamaktadır.

Diğer önemli endüstriyel uygulamaları arasında, boya geri kazanımı için elektrokaplama işleminde kullanılan durulama suyu arıtımı, yağ/su emülsiyonlarının arıtımı, ağır metaller, yağ ve gres içeren endüstriyel atık suların arıtımı bulunmaktadır (Singh, 2006). Ayrıca, UF proseslerinin bazı ek kullanım alanları (Aslan, 2016):

- Makromoleküller, kolloidal parçacıklar giderilmesinde,
- Sadece belirli boy ve ağırlıktaki molekülleri filtrelenesinde,
- Mikroorganizmların giderilmesinde,
- Çeşitli virüslerin giderilmesinde,
- UF'nin ilaç ve gıda endüstrisinde,
- Evsel ve endüstriyel atık sularının sterilizasyonu, temizlenmesi ve arıtımında,

- Tekstil endüstrisinde yün yıkama sularının geri kazanılmasında,
- TO prosesi öncesinde ön arıtma prosesi olarak kullanılmaktadırlar.

3.11.1.3. Nanofiltrasyon prosesi

Nanofiltrasyon (NF) membranları ve özellikleri oldukça çeşitlidir, ancak genellikle "gevşek" TO'dan "sıkı" ultrafiltrasyona kadar reddedilme karakteristiklerine sahip olarak tanımlanabilir. Bu membranların benzersizliği, farklı çözünmüş tuzları seçici olarak reddetmesi ve düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin yüksek oranda reddetme kabiliyetleri ile vurgulanmaktadır. Ayrıca, membran kirlenmesi, artan enerji gereksinimi ve süzüntü stabilizasyonu için gerekli kimyasalların kullanımı nedeniyle hem su kalitesini hem de işletme maliyetini etkileyebilecek bir seçicilik değişikliğine ve membran geçirgenliğinin azalmasına neden olabilir. Değişken sertlik reddi ve kirlenme direnci de dahil olmak üzere benzersiz özelliklere sahip yeni membranlar geliştirilmiştir. Bu yeni membranlar, yeni nanofiltrasyon tesislerinin daha zorlu gereksinimlerini karşılamayı mümkün kılmıştır (Bartels vd., 2008).

NF membranları küçük gözenekli olduğundan ve 200 Da ağırlıktaki molekülleri ve üzerini tutabilmesinden dolayı daha yüksek giderme verimliliğine sahiptir. NF membranları iyonlaşabilir gruplar nedeniyle bir yüzey yüküne sahiptir. Bu gruplar karboksilik veya sülfonik asit gruplarıdır. Yüklü membran ve yığın çözelti arasındaki denge, Donnan potansiyeli olarak adlandırılan bir elektrik potansiyeli ile karakterize edilir. Donnan'ın potansiyel etkisi nedeniyle gözenek boyutundan daha küçük iyonlar reddedilir. NF genellikle negatif yüklüdür, böylece anyon itimi, çözünmüş madde reddinin birincil bir belirleyicisidir. İki değerli iyonların NF tarafından reddedilme etkinliği yaklaşık %98 iken, tek değerlikli iyonların reddedilmesi yaklaşık %50'dir (Singh, 2006).

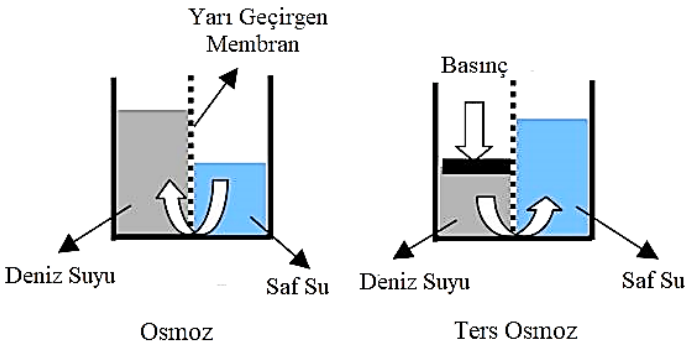
NF'nın akı kalitesi büyük ölçüde membran tipine bağlıdır ve besleme suyu kalitesindeki değişikliklere karşı çok duyarlı değildir. Bu nedenle, NF uygulaması daha çok organik bileşiklerin giderilmesine odaklanmış olduğuna rağmen, yüzey suları arıtımı için de etkili bir seçimdir. Birçok ülkede, içme ve kullanma suyunda yeni düzenlemeler sonucunda, birçok kullanıcı NF'nin bu alandaki uygulanmasını değerlendirmektedir (Aslan, 2016).

NF membranları endüstrilerde, tuzlu peynir sularının arıtılmasında, süt endüstrisi atıklarındaki değerli maddelerin geri kazanılmasında, tekstil endüstrisinde organik maddeler ve rengin giderilmesinde, tekstil, gıda ve eczacılıkta organik maddelerin konsantre edilmesi ve tuz gideriminde kullanmaktadır. NF membranları, çeşitli endüstriyel atık suların (tekstil, sızıntı suyu, vb.) arıtılması için UF ve TO ile birlikte uygulamaları mevcuttur (Koyuncu, 2018). Nanofiltrasyonun kullanım alanları şunları içerebilir (Aslan, 2016):

- Kısmi tuzdan arındırma,
- Sakkaroz, yumurta albümin vb. gideriminde,
- Tuzlu peynir suyunun arıtımında,
- Tekstil endüstrisinde TOK ve renk gideriminde,
- Süt endüstrisi atıksuyunun arıtımında,
- Metal endüstrisinde, metal nitratların ve sülfat ayrılmasında,
- Pestisit gideriminde,
- Dezenfeksiyon yan ürünlerinin giderilmesinde kullanılmaktadır.

3.11.1.4. Ters osmoz (TO) prosesi

TO, çözülmüş iyonlar gibi çözünenlerin çözeltiden uzaklaştırılması için bir işlemdir. Osmoz, bir konsantrasyon gradyanının etkisi altında bir zardan çözücü transferidir. Yarı seçici bir membran ile ayrılmış ve farklı konsantrasyonlarda iki çözelti içeren iki bölümlü bir sistem düşünürsek, ozmoz seyreltik çözeltiden konsantre çözeltiye yönlendirilen bir su akışı ile sonuçlanır. Konsantre çözeltiye basınç uygularsak, ozmoz tarafından aktarılan su miktarı azalacaktır. Yeterince yüksek bir basınç ile su akışı bile durdurulacaktır: bu basınca ozmotik basınç P denir (seyreltilmiş çözeltinin saf su olduğu varsayılarak). Ozmotik basıncın değerini aşarsak, ozmotik akışa zıt bir su akışı gözlenir: bu, Şekil 3.12'de gösterildiği gibi ters osmoz olgusudur (Sallami vd., 2018).



Şekil 3.12. Ters ozmoz olgusu.

En önemli TO membranları, homojen asimetrik selüloz asetatlar ve faz inversiyon işlemi ile yapılan poliamidler (PA) ve çapraz-bağlı TFC (ince film kompozit) poliamidlerdir. CA ve PA membranlarının her ikisi de ekonomik olarak uygun bir yüksek reddetme ve su akısının kombinasyonuna sahiptir. TFC membranları CA membranlarından daha pahalıdır, ancak daha yüksek bir akıya sahiptir ve bu nedenle CA membranlarından daha düşük bir besleme basıncında çalıştırılmaktadır. TFC membranları biyolojik olarak parçalanamaz ve CA membranlarından daha yüksek silika, nitrat ve organik bileşik reddine sahiptir. Yukarıdaki performans özellikleri nedeniyle, TFC membranları artık özellikle yüksek saflıkta su üreten tesislerde kullanılmaktadır. Kompozit membranlar, bir polisülfon UF membran desteğinin üstüne kimyasal olarak bağlı, 0.2 μm kalınlığında yoğun bir ultra ince bariyer tabakasından oluşur. Üst ince tabaka için çeşitli organik polimerler kullanılmaktadır (Singh, 2006).

İlk membran modülleri tübüler veya plaka-çerçeve sistemlerdi, ancak Westmoreland, Bray ve diğerleri (Gulf General Atomics'in San Diego Laboratuvarlarında) kısa süre sonra spiral sargılı modülleri geliştirmişlerdir. Arayüzey kompozit membran neredeyse tüm uygulamalarda anizotropik selüloz asetat membranının yerini almıştır. Arayüz kompozit membranlar, iyi su akıları ile birlikte yüksek tuz reddine sahiptir. Bu membranlar spiral sargılı modül formunda sağlanmaktadır.

Rautenbach ve Albrecht sulu çözeltilerde ters osmoz membran seçiciliği için aşağıdaki gibi özetlenebilen bazı genel yönergeler önermişlerdir (Baker, 2012):

- Çok değerlikli iyonlar, tek değerlikli iyonlardan daha iyi tutulur.
- Amonyak, karbon dioksit, sülfür dioksit, oksijen, klor ve hidrojen sülfit gibi çözünmüş gazlar her zaman membrandan iyi geçer.
- Zayıf asitlerin ve bazların reddedilmesi oldukça pH'a bağlıdır. Asit veya baz iyonize formda olduğunda, reddetme yüksek olacaktır.
- Nötr organik çözünen maddelerin reddedilmesi genellikle çözünen maddenin molekül ağırlığı (veya çapı) ile artar. 100'ün üzerinde moleküler ağırlığa sahip bileşenler, tüm ters osmoz membranları tarafından iyi bir şekilde reddedilmektedir.

RO, ilaç ve tıp sektörlerinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ayrıca, kullanılmış suyun yeniden kullanımı ve metallerin geri kazanımında, meyve suyu gibi yüksek kaliteli suya ihtiyaç duyan sektörlerde kullanılır. Genel olarak, ters osmoz işleminin uygulama alanları aşağıdaki gibi verilebilir:

- Deniz suyunun arıtılması ve tuzsuzlaştırılmasında,
- Tekstil ve Kağıt endüstrilerinde renk gideriminde,
- Metal kaplama ve son işleme endüstrisinde metal geri kazanımında,
- Gıda endüstrisinde,
- Sızıntı suyu arıtımında,
- Demir çelik endüstrisinde,
- Tarımsal drenaj suyunun tekrar kullanılmasında,
- Bira ve şaraptan alkol seyreltmesi ve/veya giderilmesinde
- Endüstriyel işletmelerde çözünmüş tuzları geri kazanmada,
- Sanayide ve farklı kullanım alanlarında amaçlanan kalitede su elde etmek,
- Sularda sertliği neden olan Ca, Mg ve benzeri bileşenleri gidermek,
- Toksik maddeleri, istenmeyen bileşenleri ve mikroorganizmaları gideriminde.

4. SÜT ENDÜSTRİSİ

Süt ve süt endüstrisinde çiğ süt, peynir, ayran, tereyağı, yoğurt, süt tozu ve konsantre süt üretmek için işlenir. Gıda endüstrisinde üretim miktarı en yüksek olan endüstridir. Entegre süt işleme tesisleri ve küçük işletmeler olan mandıralarda üretim gerçekleştirilmektedir. Üretim, mevsimlere göre çok değişir. Yaz aylarında üretim artmakta ve yılın diğer aylarında ürünlerin satışı yapılmaktadır.

Türkiye'de süt işleme tesislerinin çoğu ülkenin çeşitli yerlerinde küçük işletmeler şeklinde faaliyet göstermektedir. Sütün doğrudan tüketilmesine ek olarak, işlenerek çeşitli ürünler elde edilir. Bu ürünleri üretirken, farklı proseslerden farklı atıklar ortaya çıkar ve sütteki besinlerin önemli bir kısmı bu atık sulara geçmektedir (Saral, 2018).

4.1. Süt Genel Özellikleri

Sütün yoğunluğu, yüzey gerilimi, viskozite, rengı, pH değeri, kaymak bağlama kabiliyeti, donma ve kayma noktası, spesifik ısısı gibi kendine özgü özelliklere sahiptir. Sütün yoğunluğu ile içindeki bulunan kolloid çözünmüş maddelerin miktarı ve tipi arasında bir ilişki vardır. Sütteki yüksek yağ içeriği, sütün yoğunluğunu azaltırken şeker, protein ve tuzlardaki artış sütün yoğunluğunu arttırmaktadır. Sütün rengi genelde mat ve porselen beyazıdır. Sütte bulunan yağ, proteinli maddeler ve serbest yağ asitleri sütün yüzey aktivitesini veren bileşenlerdir. Kazein oranının yükseldığında yüzey gerilimi azalır. Sütün ısıtılması ve çalkalanması yüzey gerilimini etkilemektedir.

Sütün kaymak bağlama kabiliyeti, sütün yağsız veya yağlı olmasına bağlıdır. Yağlı çiğ sütte, yağ küreciklerinin birleşerek salkımlar oluşmasını ve bunların süt yüzeyinde bir kaymak kitlesini oluşturmalarını sağlamaktadır. Sıcaklık derecesi yükseldikçe sütün viskozitesi azalmaktadır. Sütün viskozitesindeki değişiklik, sütün yağ globüllerinin değişen boyutlarından kaynaklanmaktadır. Sütün kuru madde içeriği ne kadar yüksek olursa, viskozite o kadar yüksek olur. Sütün pH'ı 6,3 ile 6,6 arasında değişmektedir. Süt ısıtılırsa pH değeri artar. Sütün pıhtılaşması için pH değerinin 4,9'a düşmesi gerekmektedir. Sütün spesifik ısısı, sütü oluşturan ve erimiş ve emülsiyon formda bulunan bileşenlerin spesifik

ısısından oluşmaktadır. Yağ miktarındaki artışa bağlı olarak spesifik ısısı artar. Sıcaklık artışına bağlı olarak, spesifik ısısı da değişmektedir (Demiral, 2012).

4.2. Süt ve Süt Ürünleri Üretim İşlemleri

Süt endüstrisinde şu işlemler gerçekleştirilir; hammaddelerin toplanması ve depolanması, işlenmekte olan hammaddelerin nihai ürünlere dönüştürülmesi, nihai ürünlerin paketlenmesi ve depolanması ve maddelerin işlenmesinde dolaylı olarak yer alan bir grup yardımcı işlemler (Karakaş, 2013).

Çiğ süt, süt ve süt ürünleri üretiminde işletme için gerekli en önemli hammaddedir. Süt işleme tesisinde üretim süreci hayvancılık işletmelerinden süt alımı ile başlar. Çiğ sütün bozulma olasılığı çok yüksek olduğu için, sütün toplama merkezlerinden işleme başlanana kadar, taşıma işlemi soğutmalı sistemli tanklara sahip kamyonlar tarafından gerçekleştirilir (Kondal, 2019). Süt sağımdan sonra iki saat içinde toplanmayacaksa 8 °C'de, günlük toplanacaksa 8 °C'nin altına, günlük toplanmayacaksa 6 °C'nin altına soğutulmalıdır. Ancak, sağımdan sonra 2 saat içinde teslim edilecekse soğutma yapılamayabilmektedir (Anonim, 2016).

4.2.1. Süt ve süt ürünleri üretiminde uygulanan ön işlemler

Süt ve süt ürünleri endüstrisinde bazı işlemler neredeyse tüm üretiminde uygulanır. Bu işlemler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Chandan,1997: Hepşen'den (2010)):

Isıtma: Isıtmanın amacı, çiğ sütün 8 °C'den yüksek sıcaklıklarda depolanma kalitesini iyileştirmektir. Bu işlem, çiğ süte 60-65 °C ve 10-20 saniye boyunca ısı eşanjörlerinde uygulanmaktadır. Bu uygulamanın sonunda, sütün bozulmadan uzun süre saklanması mümkündür.

Klarifikasyon: Klarifikasyon amacı, prosese girmeden önce sütteki katı safsızlıkları gidermektir. Bu, filtreleme ile veya sürekli süt temizleyicisinde santrifüjlü ayırma metodu ile daha verimli bir şekilde yapılır. Bu yöntem çok yabancı maddeler giderilir; bunlar: toz ve

kir, ölü epital hücreler, lökositler, mikroorganizma grupları içeren protein grupları ve yüksek konsantrasyonlarda bakteridir.

Separasyon (Ayırma): Separatör kullanılarak süt (az yağlı, yağsız) ve krema olarak iki ayrı madde elde edilmektedir. Yağ globülleri çevredeki su fazından daha hafiftirler ve süt kendi haline bırakıldığı zaman yüzeyde toplanabilirler. Genel olarak, kendi kendini temizlenen separatörleri veya soğuk süt separatörleri kullanılmaktadır. Ayırıcı, Separatör yağ içeriğini önceden belirlenmesinde yardımcı olur. Sıvı süte vitaminler ve mineraller ilave edilecekse, bu noktada ilave edilmaktedir.

Hava giderme: Süt her zaman sıvı içerisinde bulunan çözünmüş veya dağılmış gazlar içermektedir. Toplam gaz miktarı, karıştırma ve pompalama işlemleri sırasında sütün emdiği hava miktarına bağlıdır. Sıcaklık arttıkça sütte çözünen hava miktarı azalır. Yüksek miktarda gaz, proses hattında sorunlara neden olabilir. Bunlar; yağ separatöründe verimin düşmesi, ısı eşanjörlerinin kabuklanması veya aşırı ısınması ve kültürün katıldığı ürünlerde peynir altı suyunun (PAS) ayrılma eğiliminin artması.

Pastörizasyon: İşletmeye gelen sütten bir numune alınarak analiz yapıldıktan sonra süzme işlemi gerçekleştirilip süt pastörizöre gönderilmektedir. Pastörizasyon işlemi ile patojenik mikroorganizmaların vejetatif formları tamamen, diğer mikroorganizmaların çoğu yok edilir. Pastörize süt pastörizasyondan hemen sonra kısa sürede 6 °C'yi aşmayan bir sıcaklığa soğutulmaktadır. Pastörizasyon prosesi Türkiye'de iki yöntemle; düşük derecede uzun süreli (63-65 °C'de 30 dk.) veya yüksek derecede ve kısa sürede (71,7 °C'de 15 sn.) olarak gerçekleştirilmektedir. Bu proses ile doğal kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerine zarar gelmeden işlenmiş bu süt, homojenizasyon prosesi ile işlendikten sonra değerli bir ürün sayılıp ve pastörize içme sütü olarak tüketilmektedir.

Homojenizasyon: Süt yağı, sütte 0,1 ila 22 µm arasında değişen yağ granülleri olarak bulunmaktadır. granüllerin miktarı; 1,5 ila 5 milyar granül/ml süt aralığında değişmektedir. Homojenizasyonun ana amacı, depolanan sütte krema oluşumunu önlemek amacı ile granüllerin boyutunu ≤1 µm'ye düşürmektir. Homojenizasyonun en etkili olduğu durumu, yağ fazının sıvı hale dönüştüğü zamandır. Örneğin, pastörizatördeki ön ısıtma aşamasından sonra ulaşılan 55-60 °C bu durum için uygun bir sıcaklıktır. Bu işlemin

uygulanmasının diğer etkileri, mekanik türbülans nedeniyle aktif olabilecek doğal lipazların faaliyetinin azaltılması ve zengin bir tat sağlanmasıdır.

Standardizasyon: Çiğ sütte yağ konsantrasyonu en değişken parametredir. Yağ içeriğinin istenen seviyeye ulaştırılması işlemine standardizasyon denmektedir. Kesikli standardizasyonda, süt daha düşük ve daha yüksek bir yağ içeriği elde etmek için yağsız süt veya krema ile karıştırılmaktadır. İşlem pastörize hammaddeler veya pastörize ürünler ile gerçekleştirilebilir.

4.2.2. UHT içme sütü üretimi

UHT (ultra yüksek sıcaklık) içme sütü, daha önce standartlaştırılmış ve homojen hale getirilmiş sütün ultra yüksek sıcaklıkta işlenmesi ile elde edilen süttür. UHT işleminin tanımı, sütün 130-150 °C'de sürekli bir akış şeklinde 2-8 saniye ısıtıldıktan sonra hızla oda sıcaklığına soğutulup aseptik koşullarda paketlenmesini şart koşar. Bu şekilde işlenen süt neredeyse sterildir ve soğuk ortamda bulunmadan birkaç ay boyunca kapalı kaplarda saklanabilir. UHT işlemi üzerinde dikkatli kontrollerin uygulanması ile ve uygun şekilde paketleme ile sütün besin değeri protein, karbonhidrat, yağda çözünen vitaminler, çoğu suda çözünen vitaminler ve mineraller bakımından korunur (Hepşen, 2010).

4.2.3. Peynir üretim yöntemi

Beyaz peynir üretiminde uygun süt sıcaklığında mayalanan pastörize edilmiş süt pıhtı haline dönüştükten sonra teleme haline getirilir ve bu noktada kesim işlemi yapılır ve peynir altı suyunda bekletilir. Bu arada, belirli bir süre içinde hazırlanan salamura ile tuzlandıktan sonra paketlenir ve soğuk hava deposına alınmaktadır (Kondal, 2019). Endüstriyel peynir üretim aşamaları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Hepşen, 2010):

- Çiğ süt kalitesinin kontrolü
- Klarifikasyon ve standardizasyon
- Sütün pastörizasyonu, mayalama sıcaklığına kadar soğutulması
- Kalsiyum klorür, starter kültür ve peynir mayası ilavesi
- Pıhtı oluşması

- Pıhtının kesilmesi, peynir suyunun uzaklaştırılması, pıhtının toplanması ve baskıya alınması
- Pıhtının kalıplarda bekletilmesi
- Telemenin kesilmesi ve salamuraya alınması
- Paketleme
- Soğuk depolama, olgunlaştırma

4.2.4. Kaşar peynir üretim yöntemi

Kaşar peyniri ülkemizde beyaz peynirden sonra en çok tüketilen bir peynir çeşididir. İlkel yöntemlerle çalışan küçük işletmelerde kaşar peyniri çiğ sütten yapılmakta ve teleme sıcak suda haşlanarak el ile yoğurulmaktadır. Kaşar peyniri üretiminin, beyaz peynir üretimindeki pıhtının toplanması ve baskıya alınması aşamasından sonra şu aşamalara geçirilir:

- Telemenin kesilmesi
- Telemenin fermentasyonu
- Telemenin doğranması, haşlanması, şekillendirilmesi
- Telemenin kalıplanması
- Kalıpların çevrilmesi
- Ön olgunlaşma ve tuzlama
- Kabuk baglama
- Soğuk depoda muhafaza

4.2.5. Yoğurt üretim yöntemi

Ülkemizde tanınan fermente bir süt ürünü olan yoğurt, normal veya kısmen yağı alınmış sütten yapılır. Ayrıca birçok gelişmiş ülkede olduğu gibi ülkemizde de meyveli veya probiyotik bakteri içeren yoğurt üretimi yapılmaktadır. Yoğurt, pıhtısı parçalanmamış veya pıhtısı parçalanmış olmak üzere iki tip olarak üretilmektedir. Her iki tipin üretimi aşağıdaki aşamaları içerkektedir:

- Çiğ süt ve kalite kontrolü
- Klarifikasyon ve standardizasyon

- Homojenizasyon
- Isıtma işlemi
- İnokülasyon ısısına kadar soğutma
- Starter kültür ilavesi

Pıhtısı parçalanmamış yoğurt üretmek için, son aşamadan sonra peketlenip soğutulur ve soğuk depolanmaktadır. Pıhtısı parçalanmış yoğurt için ise, yoğurt soğutulduktan sonra pıhtı parçalama aşamasına geçerilir. Bu aşamadan sonra da peketlenip soğuk depolanmaktadır.

4.2.6. Tereyağ Üretim Yöntemi

Tereyağ üretim miktarının yüksek olduğu işletmelerde sürekli tip tereyağı yayık makineleri kullanılır. Genel olarak bu yayık makineler paslanmaz çelikten yapılmaktadır. Endüstriyel tereyağı üretimi aşağıdaki aşamalardan oluşur:

- Çiğ süt ve kalite kontrolü
- Ön ısıtma
- Ayırma
- Kremanın pastörizasyonu, olgunlaştırılması, nötralizasyonu
- Standardizasyon
- Starter ilavesi
- Yayıklama
- Yıkama
- Yoğurma, tuzlama
- Paketleme

4.3. Süt Endüstrisi Atık Suları

Süt endüstrisinde, su önemli bir işleme ortamı olmuştur. Su, temizlik, sanitasyon, ısıtma, soğutma ve zemin yıkama dahil olmak üzere süt endüstrisinin tüm aşamalarında kullanılır ve normal olarak su gereksinimi çok büyüktür. Süt atık suyu, yüksek KOİ içeriği ve yağlar, gres ve besinler de dahil olmak üzere yüksek seviyelerde çözünmüş veya askıda

katı madde ile karakterize edilir ve bu nedenle deşarj edilmeden önce büyük ilgi gerektirmektedir (Sarkar vd., 2006).

Süt endüstrisi, sadece üretilen atık su hacmi açısından değil, aynı zamanda özellikleri açısından da en çok kirleten endüstrilerden biridir. İşlenen sütün litresi başına yaklaşık 2,5 litre atık su üretir. Süt endüstrisinde ortaya çıkan atık suların hacmi, konsantrasyonu ve bileşimi, işlenmekte olan ürünün tipine, üretim programına, işletim yöntemlerine, işleme tesisinin tasarımına ve uygulanan su yönetiminin derecesine bağlıdır. Bu süt endüstrileri, üretim hattından çıkan atık sular (ekipman ve boruların temizlenmesi) soğutma suyu, evsel atık su, asit ve tatlı peynir altı suyu gibi farklı atık türleri üretmektedir. Bu nedenle, belirli bir zamanda süt atıksularındaki ürün içeriğinin kalitesi ve miktarı, işlemede farklı teknolojik döngülerin uygulanmasıyla değişmektedir (Shete ve Shinkar, 2013).

4.3.1. Süt endüstrisi atık sularının kaynakları

Süt, süt endüstrisinde kullanılan ana hammaddedir. Ancak, üretimde sağlığa uygunluğun sağlanması için tüm süreçlerde su kullanılması gerekmektedir. Hijyen için kullanılan bu sular, atık su olarak ortaya çıkmaktadır. Ana atıksu kaynakları aşağıda belirtilmektedir (Karakaş, 2013):

- Süt alımı sırasında doğrudan süt dökülmesi, işletme sırasında süt veya süt ürünleri dökülmesi, tanklardan taşmalar, boru hatları, pompalar ve işlem ünitelerinde sızıntılardan meydana gelen atıksu,
- Süt taşıyan tankerlerin yıkanması, şişelerin temizlenmesi, işlemden sonrası tanklarda kalan süt ve süt ürünlerinin kalıntılarından kaynaklanan atık su,
- Proses ekipmanlarının yıkanmasından kaynaklanan atık sular,
- Soğutma suları ile oluşan atık su,
- Bozulabilir ürünler, geri dönenler veya peynir altı suyu gibi yan ürün atıklar,
- Fabrikanın genel temizliği, yıkamada kullanılan deterjanlar, atık olarak deşarj edilen diğer bileşikler ve dezenfeksiyon çözeltiler,
- Evsel nitelikli atıksulardır.

4.3.2. Süt endüstrisi atık sularının kategorileri

Çok çeşitli süt ürünleri, birçok atık su türünün varlığını gerektirir. Bununla birlikte, kökenlerine ve kompozisyonlarına göre, dört ana kategori özetlenebilir (Slavov, 2017):

İşleme suyu: İşleme suyu, özel soğutucu ve yoğunlaştırıcılarda sütün soğutulmasında ve ayrıca süt veya peynir altı suyunun buharlaşmasından kaynaklanan suyudur. Süt ve peynir altı suyunun kurutulması, uçucu maddeleri ve buharlaştırıcılardan gelen süt veya peynir altı suyu damlacıkları içerebilmesine rağmen, yoğunlaştırıcıdan sonra temiz atık suyu oluşturan buharlar üretir. Genel olarak, işleme sularında kirletici madde yok sayıldığı kader az olup ve minimum ön arıtmadan sonra, yağmur suyu ile birlikte tekrar kullanılabilir veya deşarj edilebilir.

Temizleme atık suyu: Temizleme atık suyu genellikle, süt veya süt ürünleri ile doğrudan temas eden ekipmanların yıkanmasından gelir. Yerinde temizleme (CIP) prosedürlerinde uygulanan temizlik maddeleri temel olarak atık pH'sını etkiler, $BOİ_5$ ve KOİ' yüklemesine %10'dan daha az katkıda bulunur ve temizlik ve dezenfeksiyon için su miktarını artırmaktadır. Alkali temizleme maddeleri genellikle sodyum hidroksit (kostik soda), potasyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum silikatlardan oluşmaktadır. Ayrıca, artan Na^+ miktarları süt fabrikalarında alkali temizleme maddelerinin uygulanmasını göstermektedir.

Temizleme atık suyu; süt ve ürün dökülmesi, peynir altı suyu, sıkıştırma suyu ve tuzlu su, CIP atık suları veya ekipman arızası ve hatta çalıştırma hataları da içermektedir. Atık sulardaki organik katıların %90'ından fazlası süt ve üretim kalıntılarından gelir. Bu kalıntılar; peynir parçaları, peynir altı suyu, krema, ayırma ve Klarifikasyondan gelen su, starter kültürler, yoğurt veya meyve konsantreleri olabilir.

Süt atık sularındaki inorganik kirleticiler, Na^+, K^+, Ca^{+2} ve Cl^- iyonları ile temsil edilir. Bu iyonların en yüksek miktarları peynir ve lor peyniri üretiminde %0.46-10 olarak bulunmuştur. İyonların çoğu, önceden eklenen NaCl ve KCl (> %50) ve $Ca_3(PO_4)_2$ tuzlarından gelmektedir.

Tesisatların dezenfekte edilmesi için güçlü oksidanlar veya ağartıcılar (NaOCl ve ClO_2) uygulanmaktadır. Cl içeren ağartma maddeleri, süt atıklarında tehlikeli organo-klorür maddeler üretebilmektedir.

Evsel nitelikli atık su: Evsel nitelikli atık su, lavabolarda, duş odalarında vb. bulunur. Evsel nitelikli atık su, bileşimde belediye atık sularına benzerdir ve genellikle doğrudan kanalizasyon işlerine bağlıdır. İkincil aerobik arıtma öncesi dengesiz süt atıkları için azot kaynağı olarak kullanılabilir.

Peynir altı suyu (PAS): Ek olarak, peynir altı suyu gibi üretim proseslerinin yan ürünleri, diğer atık su akışlarından ayrı olarak toplanırlarsa ayrı olarak gruplandırılabilir. Süt işleme atık sularındaki ana kirletici, yüksek organik ve hacimsel yükü nedeniyle peynir altı suyudır. Peynir altı suyu esas olarak peynir üretiminde üretilir ve hacmi peynirin üretkenliğine bağlıdır. Süt hacminin yaklaşık %85-95'ini ve süt bileşenlerinin %55'ini temsil etmektedir. Peynir altı suyu, çoğunlukla laktozdan oluşan karbonhidratlardan (% 4-5) oluşur. Proteinler ve laktik asit %1'den az, yağlar %0.4-0.5 civarındadır, tuzlar ise %1-3 arasında değişmektedir. Enzimin ılımlı etkisi ile, pH'ı = 6-7 olan tatlı peynir altı suyu üretilir. İkinci peynir altı suyu ise, süt fermente edildikten ya da organik veya mineral asitlerle pıhtılaştıktan sonra lor peyniri üretiminde bir yan üründür. Güçlü asit koşulları nedeniyle ortalama pH değeri nadiren 5'i geçmektedir.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Membran teknolojisinin ortaya çıkması ve verimlilik ve maliyet etkinliğinde önemli gelişmelerle birlikte, süt atık sularının deşarj üzerine geri dönüşümünün rekabet gücü büyük ölçüde artmıştır (Sarkar vd. 2006). Süt atıkları için birkaç membran operasyonu önerilmiştir. Bunlar; ultrafiltrasyon (Blanchard, 1991), nanofiltrasyon (Koyuncu vd., 2000), ters ozmoz (Delbeke, 1981) gibi tek aşamalı işlemler, veya UF+TO (Argellier ve Pannuzzo, 1999), NF+NF (Mavrov vd., 2001) ve TO+TO (Koyuncu vd., 2000) gibi iki aşamalı işlemler (Arvanitoyannis ve Kassaveti, 2008).

Balannec vd.nin (2005) çalışmalarında, proses suyu olarak 1:3 seyreltilmiş, yüksek yüklü (KOİ ≈ 36000 mg/L) yağsız süt kullanılmıştır. Bu çözeltinin 1:1 olarak konsantre edilmesinde beş NF ve dört TO membranları kullanılmıştır. Seyreltilmiş çözelti, 25 °C'de NF membranları için 15 bar'lık ve TO membranları için 25 bar'lık basınç uygulanmıştır. Hem laktoz ve KOİ hem de çok değerlikli iyonların, tüm NF ve TO membranlarında, reddedilmesinin %94'den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca, NF membranları kullanılarak iki değerlikli katyonların reddedilmesinin de %90'dan daha yüksek olduğu bulunmuştur. NF membranlarının süzüntü akılarının 15 bar'da, 3,5-5 L/m^2saat arasında değiştikleri gözlenmiştir. TO membranları için 25 bar'da süzüntü akılarının 3,5–4 L/m^2saat'e düştüğü görülmüştür. Ayrıca, NF ve TO membranları ile elde edilen İletkenlik gideriminin sırasıyla %33-80 ve yaklaşık %96 olarak bulunmuştur.

Gong vd.nin (2012) çalışmalarında, süt atık sularının ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF) ile iki aşamalı bir membran yöntemi ile arıtılması araştırılmıştır. Süt fabrikasından toplanan ham atık su UF ile arıtıldıktan sonra elde edilen süzüntünün NF membranının beslemesi olarak kullanılmıştır. UF membranının performansı, beslemenin farklı pH değerlerinde değerlendirilmiştir. UF'nun en yüksek akı değeri pH=4,6'da elde edilmiştir. Ayrıca, NF aşamasında iki farklı membran (NF90 ve NF270) kullanılmıştır. NF90 ile karşılaştırıldığında, NF270 membran gözeneklerine adsorbe edilme eğilimi gösteren protein nedeniyle NF270 akısındaki düşüşün daha yüksek olduğu görülmüştür. Protein, UF ile neredeyse reddedilmiş ve laktoz reddetmelerinin NF90 ve NF270 için sırasıyla %98,5 ve

%54 oldukları bulunmuştur. Bu deneyin sonucu, KOİ değerinin NF90 süzüntüsünde 70 mg/L'nin altında olduğunu görülmüştür.

Luo vd.nin (2011) çalışmalarında, Hazırlanmış süt atık suyu numunesinin (modeli) arıtılması için iki aşamalı bir ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon (UF/NF) prosesi, süt atık sularındaki besinleri ve suyun yeniden kullanımı için araştırılmıştır. Bu çalışmada üç UF membranı ve beş NF membranı kullanılmıştır. Ultracel-PLGC ve NF270 membranların bu amaç için en uygun oldukları bulunmuştur. UF aşamasında, proteinin %100'ü ve lipidin %34'ünün reddedilmesi Ultracel-PLGC membranı ile gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise, UF süzüntüsü, laktozun reddedilmesi ve yeniden kullanılabilir su elde etmek için NF270 membran ile konsantre edilmiştir. Sonuç olarak, iki aşamalı filtrasyon prosesi olarak süt atık sularının Ultracel-PLGC ve NF270 ile arıtılmasının yeniden kullanılabilir su üretmek için etkili olduğu bulunmuştur.

Andrade vd.nin (2014) çalışmalarında, süt endüstrisi atık sularının yeniden kullanımı için membran biyoreaktörünün (MBR) ve nanofiltrasyon (NF) yöntemi uygulanması değerlendirilmiştir. MBR işlemden çıkan atık su NF'nin beslemesi olarak kullanılarak, NF %88 oranında bir KOİ giderimi ve %86,93 oranında bir toplam katı madde (TKM) gideriminin sağladığı bulunmuştur.

Luo ve Ding'in (2011) çalışmalarında, nanofiltrasyon prosesi ile pH'ın süt atık suyu arıtılması üzerindeki etkisi araştırılmıştır. NF süzüntüsünün iletkenliğinin artan pH ile azaldığı bulunmuştur. NF membranı, beslemenin tüm pH değerleri için KOİ giderim verimlerinde yüksek bir performans göstermiştir. Ayrıca, en düşük KOİ değeri pH=7,4'te, %99 giderim verimi ile 36 mg/L olarak elde edilmiştir.

Vourch vd.nin (2005) çalışmalarında, süt işletmelerinde gözlemlenen ana bileşim çeşitliliklerini temsil eden beş model proses suyunun tek aşamalı ve iki aşamalı NF+TO ve TO+TO membran yöntemi ile arıtımı araştırılmıştır. Bu beş model proses suyunun KOİ değerileri 7600-9000 mg/L arasında değişmiştir. Süzüntülerin KOİ giderim verimleri, tek aşamalı NF yöntemi ile, %92-99 arasında, tek aşamalı TO yöntemi ile %99 olarak elde edilmiştir. Ancak, iki aşamalı proseslerin performansı, TO süzüntülerinde elde edilen toplam organic karbon (TOK) ve iletkenliğin giderim verimleri açısından değerlendirilmiştir. TOK

ve iletkenliğin giderim verimleri, sırasıyla NF+TO için %99 ve %98 ve TO+TO için %100 ve %99 olarak elde edilmiştir.

Bortoluzzi vd.nin (2017) çalışmalarında, iki aşamalı filtrasyon sistemlerinin performansını değerlendirilmiştir. Entegre sistemler, süt atık sularının arıtılması için farklı basınçlar altında MF+NF ve MF+TO'un ardışık olarak kullanımını içermektedir. MF+NF sistemi %100 bulanıklık, %96 renk, ve %51 kimyasal oksijen ihtiyacının azalttığı görülmüştür. MF+TO sistemi ise, %100 bulanıklık, %100 renk ve %84 toplam organik karbonu azalttığı bulunmuştur. Bu nedenle, MF+TO sisteminin toplam katıları ve organik maddeleri tutmak için daha verimli olduğu sonuca ulaşılabilir.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Yapılan bu çalışmada süt ve süt ürünleri endüstrisinden kaynaklanan iki farklı atık suyun nanofiltrasyon membranları (NF270, NF-DK) ile arıtılmasında süzüntü akısı, renk, AKM ve KOİ giderim verimi ve pH ve iletkenlik değerleri üzerine basınç (10, 15, 20 bar) ve sıcaklık (25, 35°C) parametrelerinin etkisi araştırılmıştır.

6.1. Analizler ve Ölçümler Yapmak için Kullanılan Ekipmanlar

Renk, KOİ ve AKM analizleri için UV spektrofotometresi (Hach Lange DR 3900) ve termoreaktör (Hach LT 200), pH ölçümlerinde pH metre (Mettler Toledo, SevenCompact), iletkenlik ölçümlerinde (Janwey 4310) ve süzüntü akısının değerlerini hesaplamak için bilgisayara (Exper) bağlı hassas terazi (A&J EJ6100) cihazları kullanılmıştır. Çizelge 6.1'de çalışmada kullanılmış ekipmanlar verilmiştir.

KOİ'nin belirlenmesi için kullanılan KOİ kitleri (Hach Lange, LCK 514) sülfürik asit, civa sülfat ve potasyum dikromat içermektedir.

KOİ'nin belirlenmesi, atık sudaki organik yükün karbondioksit (CO_2) ve suya (H_2O) neredeyse tamamen oksidasyonuna dayanmaktadır. Organik yükün potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile oksidasyonu, 1970'lerin sonundan beri uluslararası olarak kullanılan standart yöntemdir (Kolb vd., 2017). Potasyum dikromat, asidik koşullar altında güçlü bir oksitleyici maddedir. Asidik koşulları sağlayan madde sülfürik asittir (H_2SO_4). Su örneğinde bulunan organik maddelerin oksitlenmesi sürecinde, potasyum dikromat azaltılarak Cr(+3) oluşturulur. Cr(+3) miktarı, oksitlenme tamamlandıktan sonra belirlenir ve su numunesinin organik içeriğinin dolaylı bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır (Kosseva, 2013). Evsel ve endüstriyel atık su, g/L olarak yüksek miktarda klorür içermektedir. Klorür de dikromat ile oksitleneceğinden, bu yükseltilmiş KOİ değerlerine yol açmaktadır. Bu nedenle, klorür iyonlarının - onlarla kompleksler oluşturularak - etkileri önlenmek için cıva sülfat ($HgSO_4$) kullanılmaktadır (Kolb vd., 2017).

KOİ değerleri belirtilmek için, ham atık sudan ve elde edilen her süzüntüden 2 ml alınıp KOİ kitlerine eklenmiştir. Termoreakör 148 °C'lık sıcaklığa ayarlanıp KOİ kitleri termoreaktörün içinde 2 saat bekletilmiştir. KOİ kitleri termoreaktörden çıkartıldıktan sonra spektrofotometrede kullanılarak KOİ değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 6.1. Çalışmada kullanılmış cihazlar ve kullanış amacı

Kullanılan Ekipmanlar	Kullanış amacı
Çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi, Sterlitech	Atık su arıtımında.
Isıtıcı, WiseCircu	Besleme tankındaki atık suyun uygun sıcaklığa getirilmesi için.
Saf su cihazi	Gerekli çözeltilerin hazırlanmasında ve membran sisteminin temizlenmesinda.
UV spektrofotometresi, Hach Lange DR3900	AKM, KOİ ve renk analizleri için.
Termoreaktör, Hach LT 200	KOİ analizinde.
KOİ kiti	KOİ analizinde.
pH metre, Mettler Toledo, SevenCompact	pH ölçümlerinde.
İletkenlik metre, Janwey 4310	İletkenlik ölçümlerinde.
Hassas terazi, A&J EJ6100	Birim zaman başına süzüntü akısı miktarının belirlenmesinde.
Bilgisayar, Exper	Akı değerlerinin hesaplamasında.
Buzdolabı, Arçelik	Atık suların ve numunelerin bozulmaması için
Hidrolik el pompası, Enerpac	Membran hücresi sıkıştırmak için.

6.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Membranlar

Bu çalışmada, iki farklı ince film kompozit nanofiltrasyon membranı, NF-DK ve NF270, test edilmiştir. Deneylerde kullanılan membranlar, düz plaka tipi membranlardır ve bu düz plaka membranların etkili filtre alanı 150 cm^{2}'dir ve boyutları. Membranların özellikleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. NF270 ve NF-DK membranların özellikleri (Sterlitech, 2019)

Membran adı	NF270	NF-DK
Tip	Organik Giderme, Yumuşatma	Yüksek Reddetme
pH aralığı	2-11	2-10
$MgSO_4$ reddetme	%99,2	%96
Gözenek boyutu/MWCO	200-400 Da	150-300 Da
Akı (GFD)/psi	72-98/130	22/100
Polimer	Poliamid-TFC	Poliamid-TFC

Vieira vd.nın çalışmasında, NF270 ve NF-DK membranlar dahil olmak üzere altı farklı NF membranın karakterizasyonu yapılmıştır. NF-DK membran gözeneklerinin ağırlıklı olarak mikro-gözenekliyken (> 0,002 μm), NF270 membran gözeneklerinin ağırlıklı olarak mezo-gözenekli (0,05 μm) olduğu bulunmuştur (Vieira vd., 2018).

Buna ek olarak, Ahmad vd.nın çalışmasında, NF270 ve NF-DK membranlar dahil olmak üzere dört farklı NF membranın süzüntü akıları performansı incelenmiştir. NF270 en yüksek süzüntü akısını gösterirken NF-DK en düşük süzüntü akısı performansını göstermiştir (Ahmad vd., 2008).

6.3. De neysel Çalışmada Kullanılan Ham Atık Sular

Çizelge 6.3, süt fabrikasından toplanan iki ham atık suların özelliklerini göstermektedir. Deneylerde bir süt ve süt ürünleri fabrikasından alınan iki farklı atık su kullanılmıştır. Birinci atık su, fabrikada yapılan tüm yıkama işlemlerinden kaynaklanan atık sudur. İkinci atık su ise, peynir üretiminde üretilen peynir altı suyudır (PAS).

Fabrikadan elde edilen atık sular deneysel çalışmaya başlamadan bir gün önce alınıp atık suların özelliklerinin değişmemesi sağlanmak için laboratuvarda bulunan buzdolabında saklanmıştır.

PAS'nun son yıllarda, özellikle proteinleri içeren bir ürün olduğundan dolayı gıda endüstrisinde çok değerli bir ürün olduğu düşünülürken birçok fabrikaların tarafından atık

olarak sayılıp fabrikadan kaynaklanan diğer atık sular ile birlikte arıtılmaktadır.

Çizelge 6.3. Deneysel çalışmada kullanılan ham atık suların özellikleri

Parametre	Yıkama işlemlerinden kaynaklanan atık su		Peynir altı suyu (PAS)
	Ham atık su (N1)	Ham atık su (N2)	
Maksimum Absorbans (nm)	320	321	337
A_0 (nm)	0,184	0,264	1,72
İletkenlik (µs/cm)	1384	785	2152
pH	6,90	9,53	3,47
KOİ (mg/L)	561	2402	37734
AKM (mg/L)	55	19	995

6.4. Deneysel Yöntemin Tanımı

Bu çalışmada, besleme sıcaklığının (25, 35°C) ve basıncın (10, 15, 20 bar) akı değişimi ve KOİ, renk ve AKM giderim verimi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Deneyin yapıldığı basınç ve sıcaklıklardaki renk değerlerini ölçmek için belirli dakikalarda UV küvetlerine örnekler alınmıştır ve böylece renk giderme verimi incelenmiştir. İletkenlik, pH, AKM ve KOİ analizleri yapılarak basınç ve sıcaklığın süzüntü kalitesi üzerine etkisi incelenmiştir ve optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Çizelge 6.4'de NF deneylerin koşulları ve arıtımın değerlendirilmesi için dikkate alınmış parametreler verilmiştir.

Çizelge 6.4. Deneysel çalışma parametreleri.

Koşullar		**Parametreler**
Sıcaklık (°C)	25, 35	Kimyasel Oksijen İhtiyacı Giderimi (%) İletkenlik (µs/cm) Renk (%) Askıda Katı Maddeler Giderimi (%) Akı Değişimi (L/m^{2}saat)
Basınç (bar)	10, 15, 20	

Deneyleri gerçekleştirilmek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nün araştırma laboratuvarında bulunan çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Bu membran filtrasyon sistemi membranın yerleştirildiği membran modülü, santrifüj pompa, sistemin besleme tankı, hidrolik el pompası, ısıtıcı, süzüntü toplama beheri ve bilgisayara bağlanan hassas terazinden oluşmaktadır. Sistemdeki membran etkin alanı 150 cm^2'dir. Kullanılan membran filtrasyon sistemi Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

Membran hücresi, atık suların içindeki bulunabilen kimyasal maddelere dayanıklı paslanmaz çelik malzemesinden üretilmiştir. Membran hücresi yerleştirildikten sonra membran modülü hidrolik el pompası ile sıkıştırılır. Sistem çalışırken WiseCircu ısıtıcının boruları atık suyun sıcaklığının kontrolünü sağlar.

Deneye başlamadan önce besleme tankı ve membran filtrasyon sistemi içerisindeki kirlilikleri azaltmak amacı ile temizlenmiştir. Membran sistemi temizlenmesi üç aşamada gerçekleştirilmiştir; ilk önce membran sistemi saf su ile çalıştırılır sonra %0,1-0,2'lik asidik çözelti (H_2SO_4) ile çalıştırılır ve son aşama membran sistemi yine saf su ile çalıştırılmaktadır.

Deneye başlamak için besleme tankına atık su koyulup membran hücresi hidrolik el pompası ile sıkıştırılıp ısıtıcı çalıştırılır. Atık su istenen sıcaklığa ulaştığında besleme pompası çalıştırılıp istenen basınç değeri ayarlanır. Farklı koşullarda yapılan deneylerde 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120. dakikalarda renk ölçümleri yapmak için süzüntüden UV küvetlerine numuneler alınır ve 120. dakikada KOİ ve AKM analizleri ve iletkenlik ve pH ölçümleri yapılmaktadır. Membrandan geçen süzüntü bir beherde toplanır. Ayrıca, bilgisayarda tartım verileri, süzüntünün ilk damlasından her 60 saniye çevrimiçi olarak kaydedilir. Süzüntü akısı değişimini ve membran performansını izlemek amacıyla belirli dakikalarda akı değerleri hesaplanır.



(a) (b)



(c)

Şekil 6.1. Çapraz Akışlı Membran Filtrasyon Sistemi (a) Pompa ve Besleme Tankı, (b) Bilgisayar ve Hassas Terazi (c) Membran Hücresi, Isıtıcı ve El Pompası

6.5. Akı Değerinin ve KOİ, AKM ve Renk Giderim Veriminin Hesaplanması

Akı, üretilecek süzüntü miktarı ve hızının hesaplanmasında, membranın verimliliği ve performanslarının değerlendirilmesinde kullanılan önemli bir faktördür. Akı, L/m^2saat veya $m^3/m^2gün$ birimi ile ifade edilir ve cihaz farklı bir birim ile kayıt yaptığı için aşağıdaki denklem kullanılarak değer dönüşümü yapılıp ve çizelgeler oluşturulmuştur.

$$J_V = {}^{Q}/_{A} \tag{6.1}$$

t_1 (dk) için $V=V_1$ ve t_2 (dk) için $V=V_2$

Q (t_2 - t_1 dk'da membrandan geçen alış miktarı) = V_2 - V_1

A (Membran etkin alanı) = 150 cm^2 (sabit)

Renk, KOİ ve AKM değerleri elde edildikten sonra onların giderim verimleri hesaplanmak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\%R_X = \left(\frac{C_b - C_s}{C_b}\right).100 \quad (6.2)$$

R_x: Giderim verimi; x: AKM, KOİ, renk olabilir

C_b: Beslemedeki x değeri, C_s: Süzüntüdeki x değeridir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi, her iki atıksu için 10, 15 ve 20 bar basınçlarda 120 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Deneyler, 25 ve 35°C'de tekrarlanmıştır. Süzüntülerin İletkenlik ve pH değerleri ölçülmüştür. Akı değerleri, KOİ, AKM ve renk giderim verimleri hesaplanıp MS. Excel programı kullanılarak akı ve giderim verimleri grafikleri çizilmiştir.

7.1. Yıkama İşlemlerinden Kaynaklanan Atık Su için Deneysel Sonuçlar

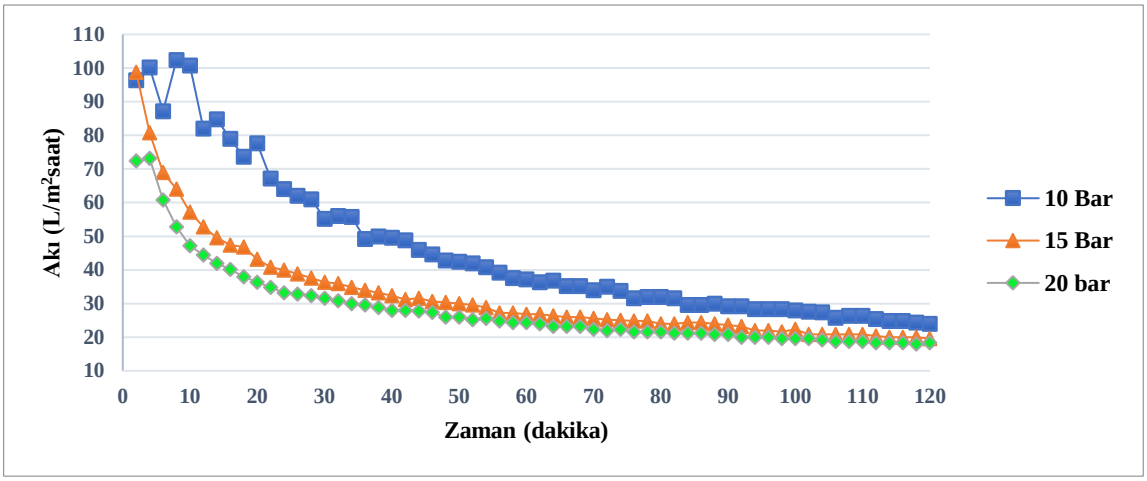
Yıkama işlemlerinden kaynaklanan atık sudan alınmış iki numune (N1, N2) aynı koşullar altında arıtılmıştır. Ancak, N1 atık su için NF270 membran ve N2 için NF-DK membran kullanılmıştır.

7.1.1. Akı değerleri

Membran akısı önemli bir çalışma parametresidir ve bir dizi farklı parametreden etkilenir. Bu deneysel çalışmada, basınç ve sıcaklığın akı üzerine etkileri araştırılmıştır. N1 numunesi için Çizelge 7.1 ve Şekil 7.1'de 25˚C'lik sıcaklıkta çalışılan 10, 15 ve 20 bar'daki akı değerleri verilmiştir. Sadece sıcaklık 35˚C'e değiştirilip deneyler tekrarlandığında elde edilen akı değerleri Çizelge 7.2 ve Şekil 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. N1 atık suyu için 25˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri

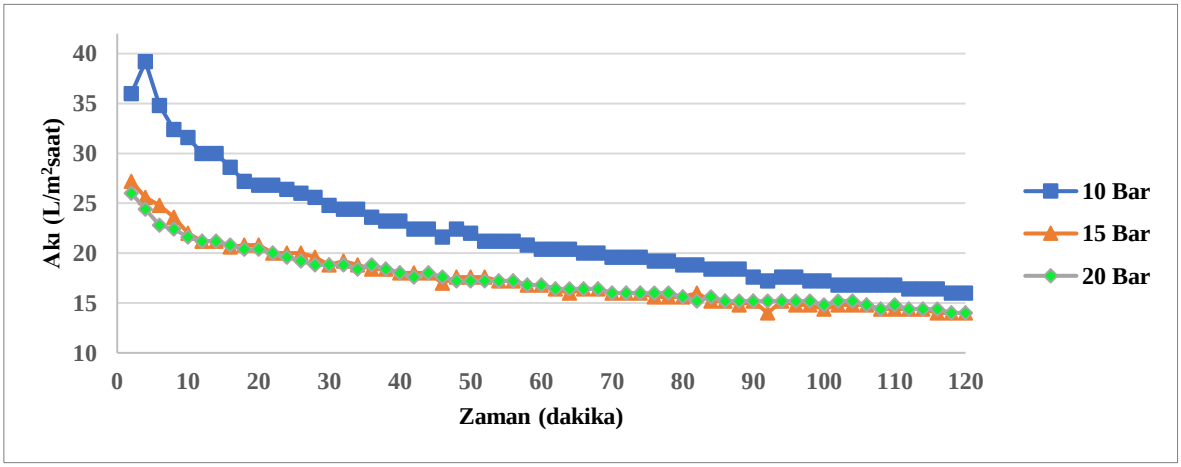
Zaman (dakika)	10 bar		15 bar		20 bar	
	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)
5	100,20	0	80,80	18,22	73,20	0
60	37,20	62,89	26,80	72,87	24,40	66,67
120	24,00	76,05	19,60	80,16	18,40	74,86



Şekil 7.1. N1 atık suyu için 25˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri

Çizelge 7.2. N1 stık suyu için 35˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri

Zaman (dakika)	10 bar		15 bar		20 bar	
	Akı (L/m²saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m²saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m²saat)	Akı düşüşü (%)
5	39,20	0	25,60	5,88	24,40	6,15
60	20,40	47,96	16,80	38,24	16,80	35,38
120	16,00	59,18	14,00	48,53	14,00	46,15



Şekil 7.2. N1 atık suyu için 35˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri

N1 atık suyu NF270 nanofiltrasyon membranı ile arıtılmıştır. Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2'de verilen sonuçlara göre, artan basınçla süzüntü akısı azalmıştır. Bunun nedeni, membranın tıkanması olabilir. N1 atık suyu için 120. dakikada elde edilen maksimum akı değeri 25°C ve 10 bar koşullarında 24 L/m^2saat olarak bulunmuştur.

Gong vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, süt endüstrisi atık sularının UF ve NF membranları ile arıtımı incelenmiştir. NF aşamasında NF270 kullanıldığında, oda sıcaklığında ve 10 bar'lık basınçta elde edilen süzüntünün akısının, 60 dakikalık filtreleme süresinden sonra %60 oranında düştüğü gözlenmiştir. Çizelge 7.1'e göre, 25˚C ve 10 bar'lık çalışma koşulları için gözlemlenen akının düşüşü (%62,89), Gong vd.nın çalışmasındaki akının düşüşüne yakındır.

Çalışma modunun da membran kirlenmesi üzerinde büyük etkisi vardır. Sabit basınç modunda çalıştırılan NF270 membranının, sabit akı modunda elde edilen kirlenme değerine kıyasla, daha fazla kirlenme değerine sahip olduğu gösterilmiştir (Mänttäri vd., 2004).

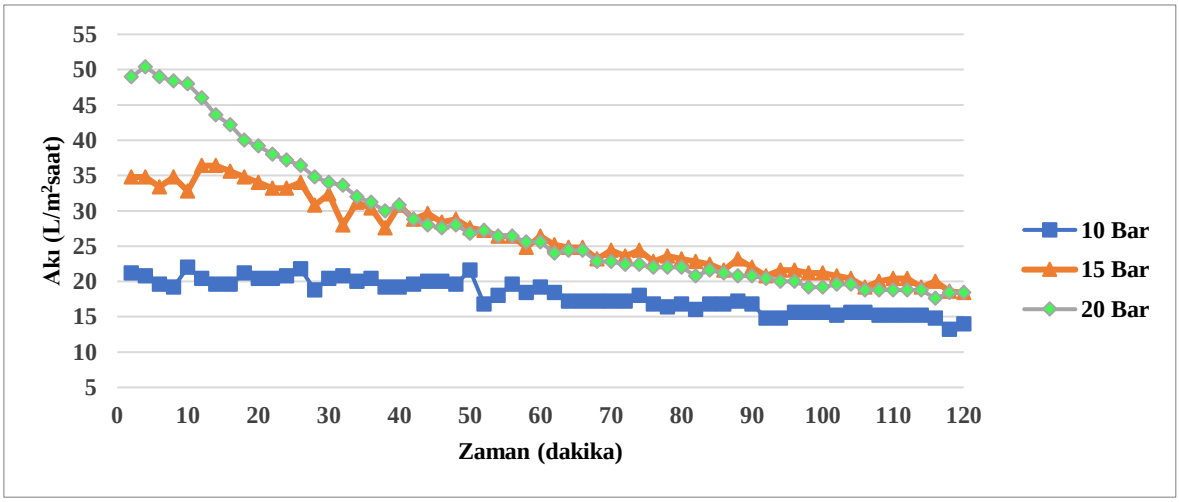
25°C ve 35°C'de elde edilen akı verileri incelendiğinde, sırasıyla Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2, 25°C'de akı değerlerinin 35°C'deki değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Böylece, sıcaklığın artışı akı üzerine olumlu bir etkisi bulunmamıştır.

Belirli atık sular için, daha yüksek sıcaklık besleme bileşenlerinin çözünürlüğünü azaltabilir ve bu da akının azalmasına neden olabilir. Daha açık bir şekilde, biyolojik sistemler için çok yüksek sıcaklık, protein denatürasyonuna neden olur ve bu da akının azalmasına neden olabilir (Silva, 2018).

N2 atık suyu için Çizelge 7.3 ve Şekil 7.3'de 25˚C'lik sıcaklıkta çalışılan 10, 15 ve 20 bar'daki akı değerleri verilmiştir. Sadece 35˚C'e değiştirilip deney tekrarlandığında elde edilen akı değerleri Çizelge 7.4 ve Şekil 7.4'de verilmiştir.

Çizelge 7.3. N2 atık suyu için 25˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri

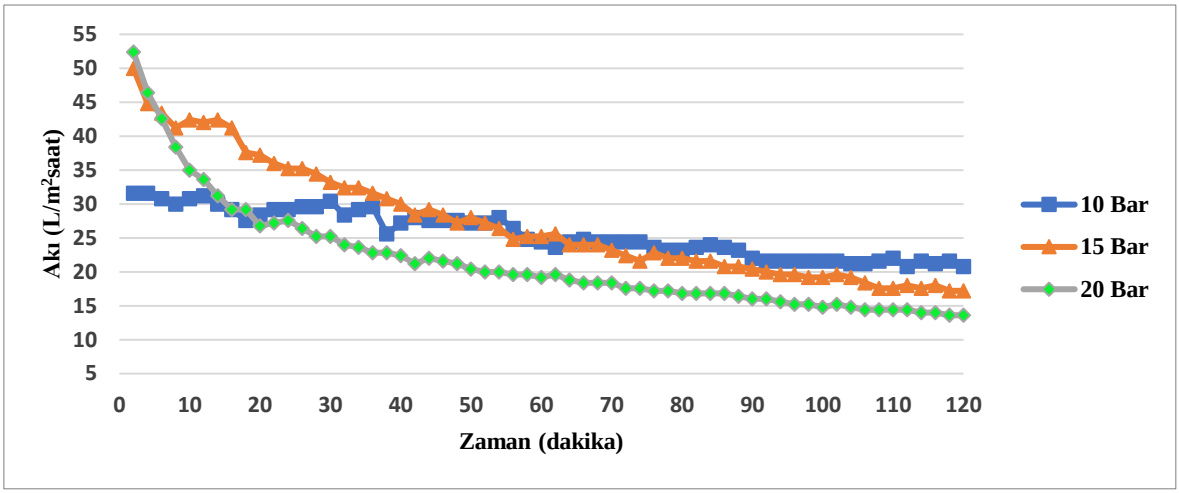
Zaman (dakika)	10 bar		15 bar		20 bar	
	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)
5	20,80	1,89	34,80	0	50,40	0
60	19,20	9,43	26,40	24,14	25,60	47,76
120	14,00	33,96	18,40	47,13	18,40	62,45



Şekil 7.3. N2 atık suyu için 25˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri

Çizelge 7.4. N2 atık suyu için 35˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri

Zaman (dakika)	10 bar		15 bar		20 bar	
	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)
5	31,60	0	44,80	10,40	46,40	11,45
60	24,40	22,78	25,20	49,60	19,20	63,36
120	20,80	34,18	17,20	65,60	13,60	74,05



Şekil 7.4. N2 atık suyu için 35˚C'de ve 10, 15 ve 20 bar basınçlardaki akı değerleri

N2 atık suyu, NF-DK nanofiltrasyon membranı ile arıtılmıştır. Çizelge 7.3'de verildiği akı değerlerine göre, 25˚C'lik sıcaklıkta yapılan çalışmada, basınç 10 bar'dan 15 bar'a arttırıldığında daha yüksek akı elde edilmiştir. Ancak, 120. dakikalarda 15 ve 20 bar için elde edilen akı değerleri karşılaştırıldığında, akıların aynı değere sahip (18,40 L/m^{2}saat) oldukları görülmemiştir. 35˚C'lik sıcaklıkta ise (Çizelge 7.4) 120. dakikalardaki akı değerleri incelendiğinde, akı değerinin artan basınçla azalmıştır. Buna göre, 35˚C'de en yüksek akı değeri 10 bar'da elde edilmiştir.

N2 atık suyunun NF-DK membran ile arıtımında akı üzerine sıcaklık etkisi incelendiğinde, akının sıcaklık ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, 25°C ve 35°C'lik sıcaklıklarda akı değerleri karşılaştırıldığında, 35°C'lik sıcaklıktaki akı değerlerinde düşüş oranı daha yüksektir. 35°C'de akı değerlerinde bulunan bu büyük düşüşten, sıcaklık artışının NF-DK membranın kirlenmesine sebep olduğu sonuca ulaşılabilmektedir. Özellikle 35°C'de yüksek basınç uygulandığında, akı değeri %74 azalmıştır. N2 atık suyu için 120. dakikada elde edilen maksimum akı değeri 35˚C ve 10 bar koşullarında 20,8 L/m^{2}saat olarak elde edilmiştir.

Kaya vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada sıcaklığın artışıyla akının daha hızlı azaldığı bulunmuştur. Ayrıca, akı düşüşüne neden olan membran kirlenmesi 40˚C'de, 25˚C'ye göre, önemli derecede hakim olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni muhtemelen sıcaklığın gözenekler ve membran yüzeyi üzerinde biriken yüzey aktif madde miktarının güçlü bir şekilde etkilemesidir.

Akı açısından da süt ve süt ürünleri fabrikasından kaynaklanan atık su arıtımında hangi membranın daha verimli olduğunu bilmek önemlidir. NF-DK membranı ile yapılmış deneylerde elde edilen akının değerlerinin, NF270 membranı ile elde edilen akı değerlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Gong vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, NF270 membran akısının, 60 dakikalık filtreleme süresinden sonra %60 oranında, NF90 membran akısının, aynı süre için sadece %20 oranında azaldığı rapor edilmiştir. Bu düşüş, küçük çaplı gözenekleri nedeniyle NF90'da adsorbe edilemeyen proteinin NF270 membran gözeneklerine adsorpsiyonu şeklinde açıklamışlardır. Ayrıca, Xu vd. de çalışmalarında, membran gözenek boyutu azaldıkça membran kirlenmesinin etkisinin önemli ölçüde azaldığını rapor etmişlerdir (Nghiem ve Hawkes, 2007).

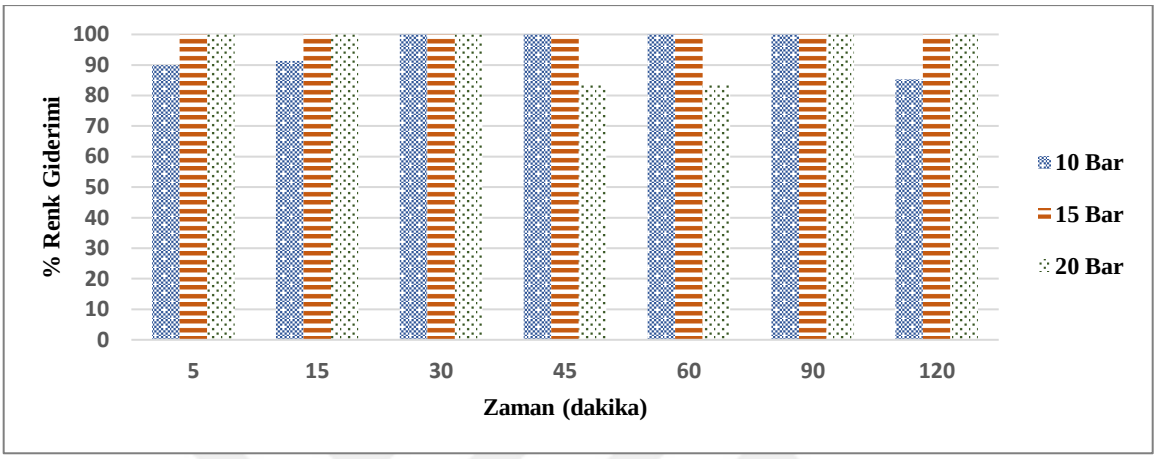
7.1.2. Renk giderim verimi

N1 numunesi ile yapılan deneylerin 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120. dakikalarında süzüntülerden UV küvetlerine örnekler alınmıştır ve UV spektrofotometresi ile 25˚C ve 35˚C için 10, 15 ve 20 bar'da renk değerleri okunmuştur. Okunan renk değerlerinden renk giderim verimi yüzde olarak hesaplanıp 25˚C için Şekil 7.5-(a)'da ve 35˚C için Şekil 7.5-(b)'de verilmiştir. NF-DK membranı ile arıtılmış N2 atık suyu ile yapılan deneylerde elde edilen süzüntünün renk giderim verimi 25˚C için Şekil 7.6-(a)'da ve 35˚C için Şekil 7.6-(b)'de verilmiştir.

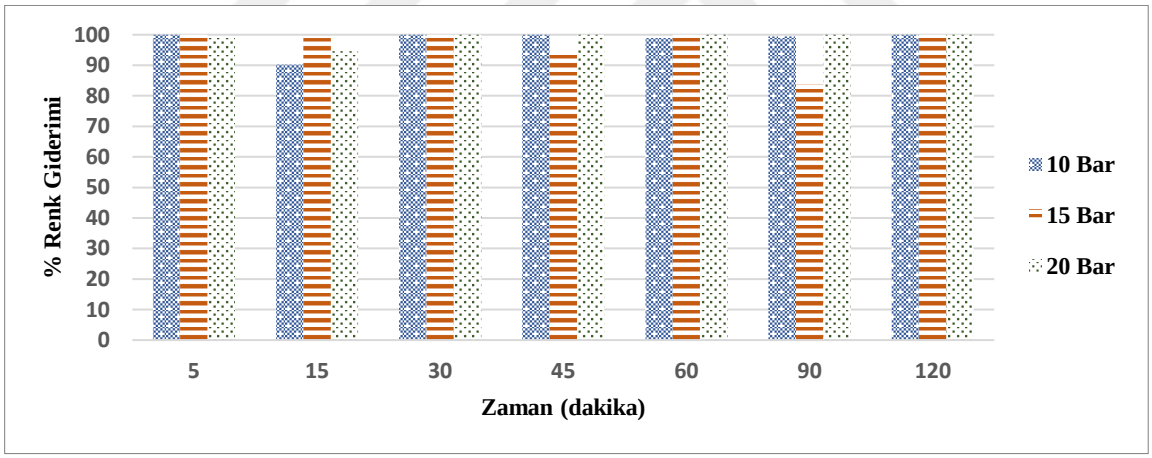
Farklı sıcaklıklarda ve farklı basınçlarda, kullanılmış her iki nanofiltrasyon membranı yüksek renk giderim etkinliği göstermiştir. Ayrıca, NF270 membran ile renk giderim verimi %83-100 arasında değişirken, NF-DK membran ile renk giderim verimi %92-100 arasında değişmiştir.

Lopes vd.nın (2005) çalışmasında nanofiltrasyon yönteminin uygulaması esas olarak tekstil endüstrisi atık sularında bulunan renk ve KOİ gideriminde araştırılmıştır. DK1073 ve NF45 membranlar ile yaklaşık %99 renk giderimi sağlanmıştır.

Akzo Nobel Chemicals üretim birimi tarafından üretilen atık akımının %90'ını geri kazanmak için iki aşamalı bir nanofiltrasyon işlemi geliştirilmiştir. Atık akımının renk içeriğinin nanofiltrasyon işlemi ile azaltılması yaklaşık %99,8 olarak bulunmuştur (Frank vd., 2002).

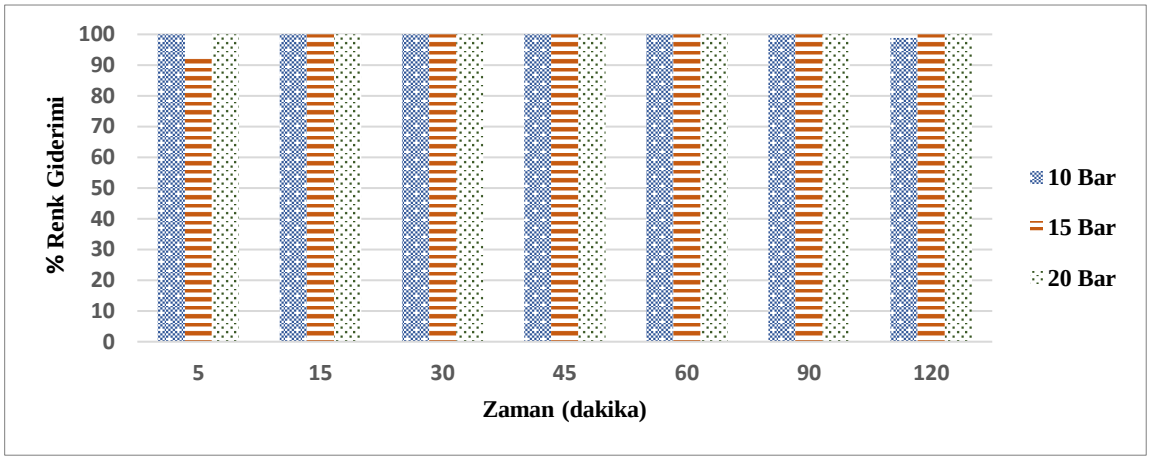


(a)

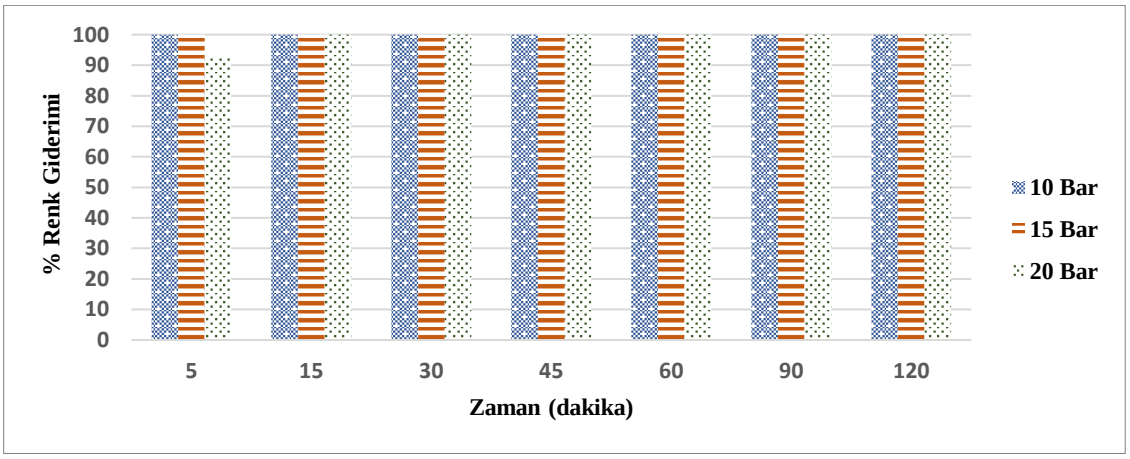


(b)

Şekil 7.5. N1 atık suyu için (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, 10, 15, ve 20 bar'da renk giderim verimileri



(a)



(b)

Şekil 7.6. N2 atık suyu için (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, 10, 15, ve 20 bar'da renk giderim verimleri

7.1.3. KOİ ve AKM giderim verimleri ve iletkenlik ve pH sonuçları

Çizelge 7.6 ve Çizelge 7.7, N1 için sırasıyla 25˚C ve 35˚C'de, çalışılan 10, 15, ve 20 bar'da elde edilen KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri verilmiştir. Şekil 7.7-(a) ve Şekil 7.7-(b) ise, sırasıyla 25˚C ve 35˚C için AKM ve KOİ giderim verimlerini göstermektedir.

Çizelge 7.6 ve Çizelge 7.7'de gösterildiği gibi, süt ve süt ürünleri fabrikasından alınan N1 ham atık suyun pH'ı 6.9'dur. Ayrıca, deneylerin yapıldığı tüm farklı çalışma koşullarında, NF270 süzüntülerinin pH değerleri 6,18-6,94 arasında değişmiştir. Böylece SKKY'nde belirtilen pH deşarj kriterleri (6-9) sağlanmıştır (Çizelge 7.5). Bu nedenle, elde edilen süzüntülerin pH'ı acısından, NF270'in süt atık suyunun arıtımında kullanımı uygundur.

Çizelge 7.5. SKKY'de belirletilen atık suların alıcı ortama deşarj standartları

Parametre	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/L)	170	160
pH	6-9	6-9

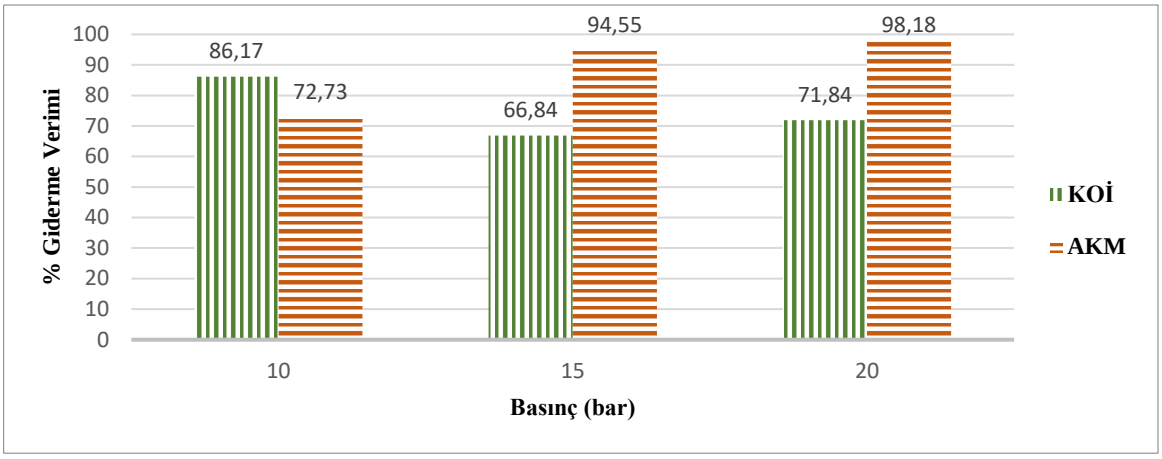
Çizelge 7.6. N1 için 25˚C'de 120. dakikalarda KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri

	25˚C					
	KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)	AKM (mg/L)	AKM giderim verimi (%)	İletkenlik (µs/cm)	pH
Ham Atık Su (N1)	561	-	55	-	1384	6,9
10 bar	77,60	86,17	15	72,73	749	6,18
15 bar	186	66,84	3	94,55	730	6,38
20 bar	158	71,84	1	98,18	805	6,74

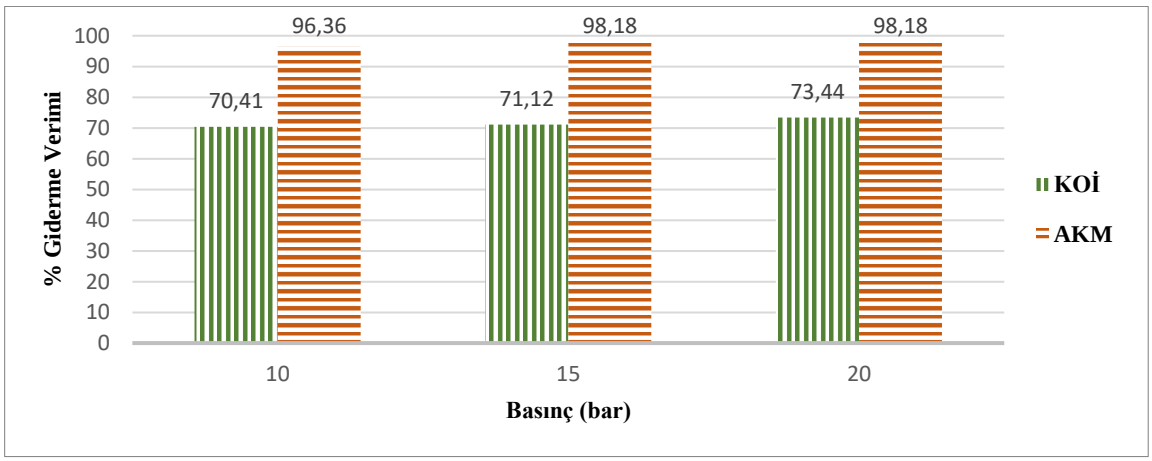
Çizelge 7.7. N1 için 35˚C'de 120. dakikalarda KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri

	35˚C					
	KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)	AKM (mg/L)	AKM giderim verimi (%)	İletkenlik (µs/cm)	pH
Ham Atık Su (N1)	561	-	55	-	1384	6,9
10 bar	166	70,14	2	96,36	920	6,68
15 bar	162	71,12	1	98,18	922	6,94
20 bar	149	73,44	1	98,18	927	6,71

Şekil 7.7'ye göre, artan sıcaklıkla ve artan basınçla AKM'nin giderim verimleri yükselmiştir. Maksimum AKM giderimi (25˚C, 20 bar), (35˚C, 15 bar) ve (35˚C, 20 bar) koşullarında %98,18 olarak bulunmuştur. Bu AKM'nin en yüksek giderim verimine karşılık gelen AKM değeri 1 mg/L'dir.



(a)



(b)

Şekil 7.7. N1 atık suyu için (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, 120. dakikalarda AKM ve KOİ giderim verimleri

Şekil 7.7'e göre, KOİ giderim verimlerinin sıcaklıkla net bir ilişkisi bulunmamıştır. 35˚C'de KOİ giderim verimleri basınçla birlikte artmıştır. Ancak, 25˚C'de böyle bir ilişki bulunmamıştır. Maksimum KOİ giderimi 25˚C ve 10 bar çalışma şartında %86,17 olarak bulunmuştur. Bu giderim verimine karşılık gelen KOİ değeri 77,60 mg/L, SKKY'nde belirtilen KOİ deşarj sınırın (170 mg/L) altındadır.

Andrade vd. çalışmasında, süt endüstrisi atık sularının tekrar kullanımı için membran biyoreaktör (MBR) ve nanofiltrasyon (NF) yönteminin uygulanması değerlendirilmiştir. MBR işlemden çıkan atık su NF'nin beslemesi olarak kullanıldığında, NF %88 oranında KOİ giderimini sağlamıştır (Andrade vd., 2014). Vourch vd. süt endüstrisinde gözlenen ana bileşim çeşitlilikleri temsil eden beş model proses suyu ile, bir aşamalı ve iki aşamalı

(NF+TO ve TO+TO) membranın arıtım verimliliğini incelemişlerdir. Bu beş modeli, bir aşamalı NF işlemiyle arıtılarak %92-99 oranında bir KOİ giderimi elde etmişlerdir (Vourch vd., 2005).

Yapılan iletkenlik ölçümleri incelendiğinde (Çizelge 7.6 ve Çizelge 7.7) 25˚C'de elde edilen süzüntülerin iletkenlik değerlerinin, 35˚C'den daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu sonuç enerji tasarrufu açısından olumludur. En düşük iletkenlik değeri 25˚C ve 15 bar'da 730 µs/cm elde edilmiştir.

Aktaş vd. güvenli bir deşarj veya suyun yeniden kullanımı için NF ve TO membranları kullanarak endüstriyel atık sulardan yüksek kaliteli bir süzüntü üretmeyi araştırmışlardır. Ham atık suyun iletkenlik değeri 10150 µs/cm'iken, NF270 için elde edilen süzüntünün iletkenlik değerinin 5700 µs/cm olduğunu bulmuşlardır (Aktaş vd., 2017). Luo ve Ding (2011) pH'ın, NF270 membranla süt atık suyu arıtımı üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada farklı pH değerlerine sahip iki süt atıksu numunesi kullanılmış ve pH=8,7 ve pH=9,6 için beslemenin iletkenlik değerleri sırasıyla 1084 ve 1516 µs/cm'iken, süzüntülerin iletkenlik değerlerinin sırasıyla 525 ve 317 µs/cm olarak bulunmuştur.

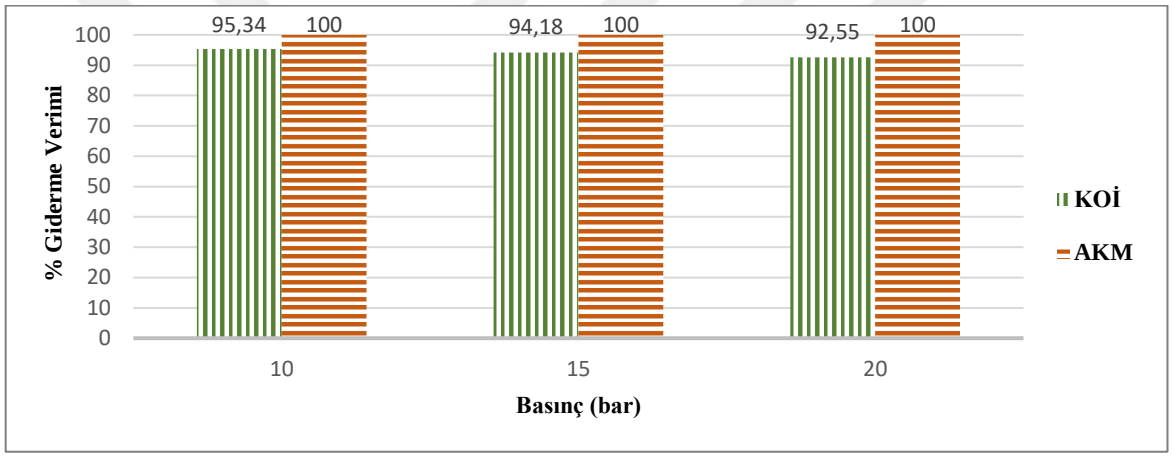
N2 için çalışılan farklı sıcaklıklarda ve farklı basınçlarda elde edilen süzüntülerin KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri Çizelge 7.8 ve Çizelge 7.9'da verilmiştir. Şekil 7.8-(a) ve Şekil 7.8-(b) ise, sırasıyla 25˚C ve 35˚C için AKM ve KOİ giderim verimlerini göstermektedir.

Çizelge 7.8. N2 için 25˚C'de 120. dakikalarda KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri

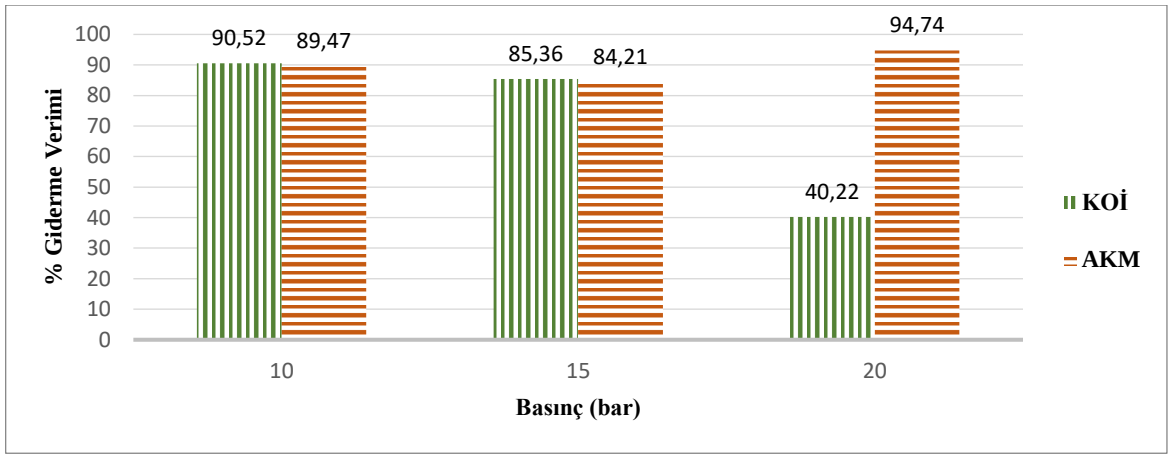
	25˚C					
	KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)	AKM (mg/L)	AKM giderim verimi (%)	İletkenlik (µs/cm)	pH
Ham Atık Su (N2)	2402	-	19	-	785	9,53
10 bar	112	95,34	0	100	297	8,85
15 bar	140	94,18	0	100	303	8,95
20 bar	179	92,55	0	100	392	9,02

Çizelge 7.9. N2 için 35˚C'de 120. dakikalarda KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri

	35˚C					
	KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)	AKM (mg/L)	AKM giderim verimi (%)	İletkenlik (µs/cm)	pH
Ham Atık Su (N1)	2402	-	19	-	785	9,53
10 bar	228	90,52	2	89,47	517	8,31
15 bar	352	85,36	3	84,21	583	7,15
20 bar	1437	40,22	1	94,74	659	5,28



(a)



(b)

Şekil 7.8. N2 atık suyu için (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, 120. dakikalarda AKM ve KOİ giderim verimleri

Çizelge 7.8 ve Çizelge 7.9'a göre, N2 atık suyunun pH'ı (9,53) N1 atık suyunun pH'ından (6,9) daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ancak, SKKY'ye göre, deşarj edilecek atık suyun pH'ı 6-9 arasında olmalıdır. Tüm süzüntülerin pH'ları için yapılan ölçümler incelendiğinde, SKKY'nde belirtilen pH deşarj sınırlarında dahil olmayan tek değer 35˚C ve 20 bar koşullarında 5,28 olarak eldilmiştir. Bu koşullarda da KOİ giderim verimi en düşük olduğuna göre, KOİ'den sorumlu bileşiklerin asidik süzüntülerinden sorumlu olduğu sonuca ulaşılabilir.

NF-DK membran kullanılarak 25˚C'lik sıcaklıkta elde edilen KOİ giderim verimlerinin (Şekil 7.8) 35˚C'lik sıcaklıktaki KOİ giderim verimlerine göre, daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca, her iki sıcaklıkta, artan basınçla KOİ giderim veriminin düştüğü görülmüştür. 25˚C'de ve farklı basınçlarda KOİ giderim verimleri %92,55-95,34 arasında değişmiştir. 35˚C'lik sıcaklıkta ise, elde edilen KOİ değerleri (Çizelge 7.9) SKKY'e göre kabul edilmemektedir. Sıcaklık artışının, NF-DK'nin KOİ giderim verimi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu ve bu sıcaklıkta yüksek basınçlar uygulandığında membran performansının azaldığı bulunmuştur. Elde edilen en yüksek KOİ giderimi, 25˚C ve 10 bar'da %95,34 olarak bulunmuştur. Bu giderim verimine karşılık gelen değer 112 mg/L'dir.

Şekil 7.8'deki AKM giderim verimleri incelendiğinde, NF-DK, farklı sıcaklık ve basınç koşullarında çok yüksek AKM giderim verimlerini sağlamıştır. Ayrıca, 25˚C'de çalışılan tüm basınçlarda %100 bir AKM giderimi gerçekleştirilmiştir.

Külah Kuzu yüksek lisans çalışmasında NF-DK membran kullanılarak reçel ve tekstil atık sularının arıtımı araştırmıştır. Bu çalışmada yapılmış deneyler iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ancak, NF-DK membran, hem reçel atık suyu hem de tekstil atık suyu için 35˚C'ye göre, 25˚C'de KOİ giderim verimlerinde daha yüksek performans göstermiştir. Hem reçel atık suyu hem de tekstil atık suyu için, NF-DK ile en yüksek KOİ giderim verimliliği 25˚C ve 14 bar'da sırasıyla %78,57 ve %96,40 olarak bulunmuştur. NF-DK membran, reçel ve tekstil atık sulardan yüksek oranda AKM gidererek, yüksek performans göstermiştir (Külah Kuzu, 2018).

NF-DK kullanılarak elde edilen süzüntülerin iletkenlik değerleri incelendiğinde, (Çizelge 7.8 ve Çizelge 7.9), artan basınçla iletkenlik değerinin arttığı bulunmuştur. 25°C'de

elde edilen iletkenlik değerleri, 35°C'den daha düşüktür. Elde edilen iletkenlik değerlerine göre, en düşük iletkenlik değeri, 25°C ve 10 bar çalışma koşullarında 297 µs/cm olarak elde edilmiştir.

İletkenlik; çözünmüş tuzlardan ve alkaliler, kloritler, sülfitler ve karbonat bileşikleri gibi inorganik maddelerden gelen iyonların konsantrasyonu ile doğrudan ilgilidir (Suman vd., 2017). Hamoda ve Al-Awadi'ye (1996) göre, arıtılmamış süt atık suyunun elektrik iletkenliği 1075-2886 µS/cm arasında değişirken endüstride arıtılmış atık su için 885-1950 µS/cm arasındadır ve bunlar sulama yönergeleri tarafından izin verilen limitler (3000 µS/cm) dahilinde bulunmuştur (Noorjahan vd., 1970).

7.2. Peynir Altı Suyu (PAS) için Deneysel Sonuçları

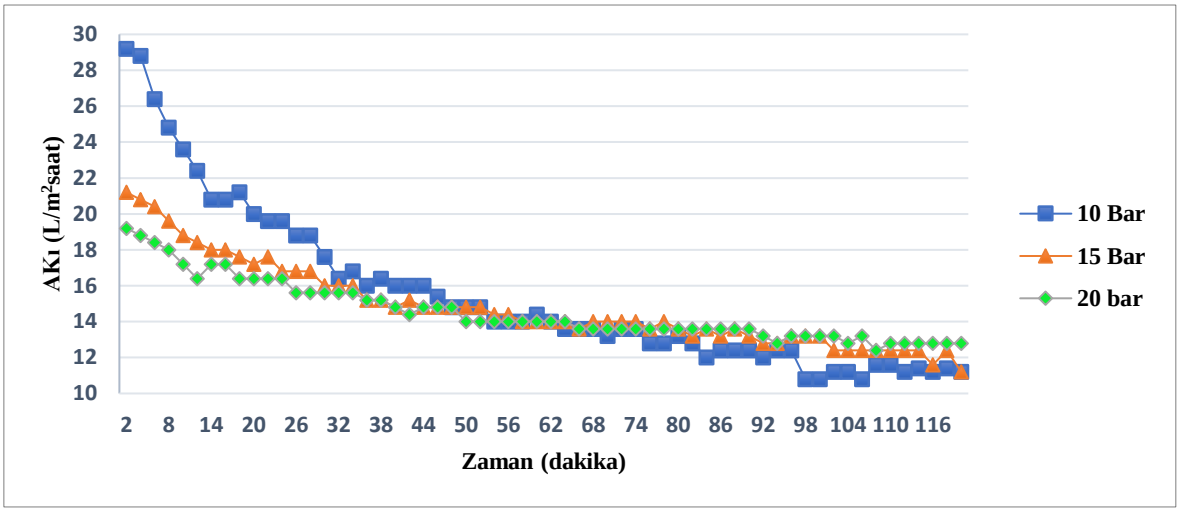
PAS membran filtrasyon sistemi ile farklı sıcaklarda (25 ve 35˚C) ve her sıcaklıkta farklı basınçlar (10, 15 ve 20 bar) uygulanarak arıtılmıştır. Ayrıca, bu sıcaklık ve basınç koşulları iki farklı nanofiltrasyon membranının (NF270 ve NF-DK) her birine uygulanmıştır.

7.2.1. Akı değerleri

25˚C'de ve farklı basınçlarda (10, 15 ve 20 bar) NF270 membran ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri Çizelge 7.8 ve Şekil 7.9'da verilmiştir. Sadece sıcaklık 35˚C'ye değiştirilip deney tekrarlandığında elde edilen akı değerleri Çizelge 7.9 ve Şekil 7.10'da verilmiştir.

Çizelge 7.10. 25˚C ve farklı basınçlarda NF270 ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri

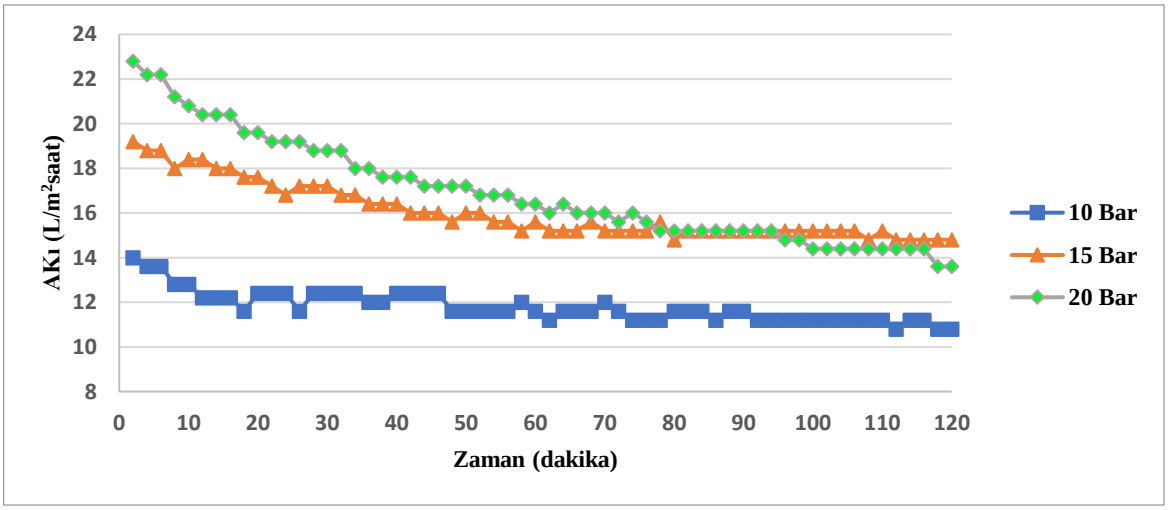
Zaman (dakika)	10 bar		15 bar		20 bar	
	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)
5	28,80	1,37	20,80	1,89	18,80	2,08
60	14,40	50,68	14,00	33,96	14,00	27,08
120	11,20	61,64	11,20	47,17	12,80	33,33



Şekil 7.9. 25˚C ve farklı basınçlarda NF270 ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri

Çizelge 7.11. 35˚C ve farklı basınçlarda NF270 ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri

Zaman (dakika)	10 bar		15 bar		20 bar	
	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)
5	13,60	2,86	18,80	2,08	22,20	2,63
60	11,60	17,14	15,60	18,75	16,40	28,07
120	10,80	22,86	14,80	22,92	14,40	36,84



Şekil 7.10. 35˚C ve farklı basınçlarda NF270 ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri

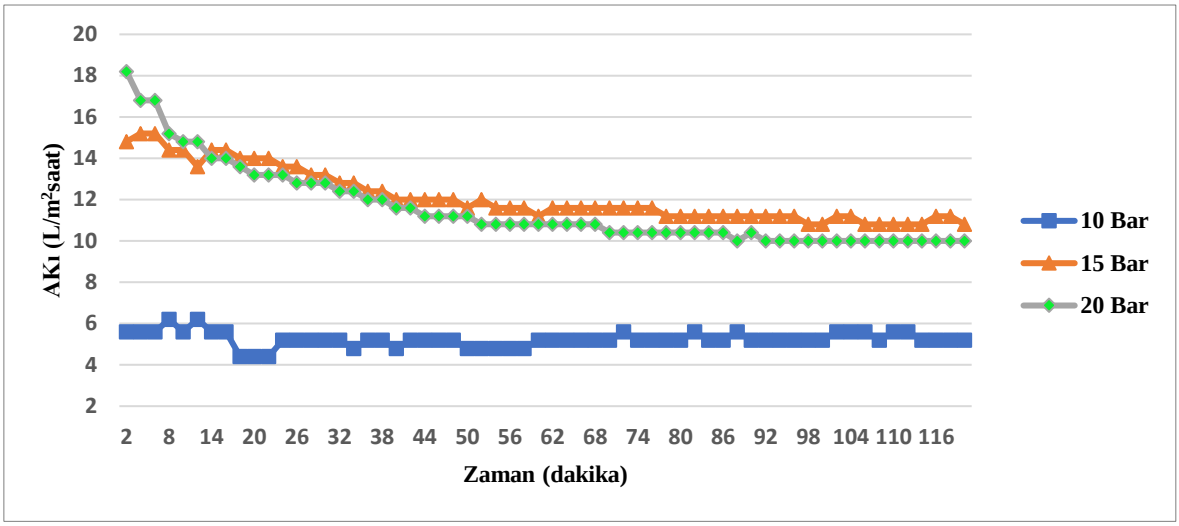
Şekil 7.9'a göre, 25˚C'de 10, 15 ve 20 bar'daki akıların 60. dakikadan itibaren yaklaşık aynı değere (14 L/m^2saat) sahip olduğu gözlenmiştir. Akıların düşük durumundaki değerleri incelendiğinde, yüksek basınçta daha yüksek akı değerleri elde edildiği görülmüştür. Şekil 7.10'a göre ise, 35˚C'de en yüksek akı değeri 15 bar'da 14,8 L/m^2saat olarak gözlenmiş olup ve NF270 için bu koşullarda elde edilen bu akı değerinin en yüksek olduğu görülmüştür. Buna göre, NF270'in optimum çalışma koşulları 35˚C ve 15 bar olarak kabul edilebilir.

Kyrychuk vd.ne göre, süzüntü akısındaki düşüş konsantrasyon polarizasyonundan ve membran yüzeyine yakın çözeltinin ozmotik basıncındaki artıştan kaynaklanmaktadır (Kyrychuk vd., 2015). PAS gibi yüksek konsantrasyonlu atık suların arıtılması sırasında, konsantrasyon polarizasyonundan sorumlu olan jel tabakası oldukça konsantre olur ve daha yüksek besleme basıncı uygulandığında, bu tabaka daha da yoğunlaşır ve böylece membran hızlı bir şekilde tıkanır (Yorgun vd., 2008).

NF-DK membran kullanıldığında 25˚C'de ve farklı basınçlarda (10, 15 ve 20 bar) akıların değerleri aşağıdaki Çizelge 7.12 ve Şekil 7.11'de verilmiştir. Sadece sıcaklık 35˚C'ye değiştirilip deney tekrarlandığında elde edilen akı değerleri aşağıdaki Çizelge 7.13 ve Şekil 7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.12. 25˚C ve farklı basınçlarda NF-DK ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri

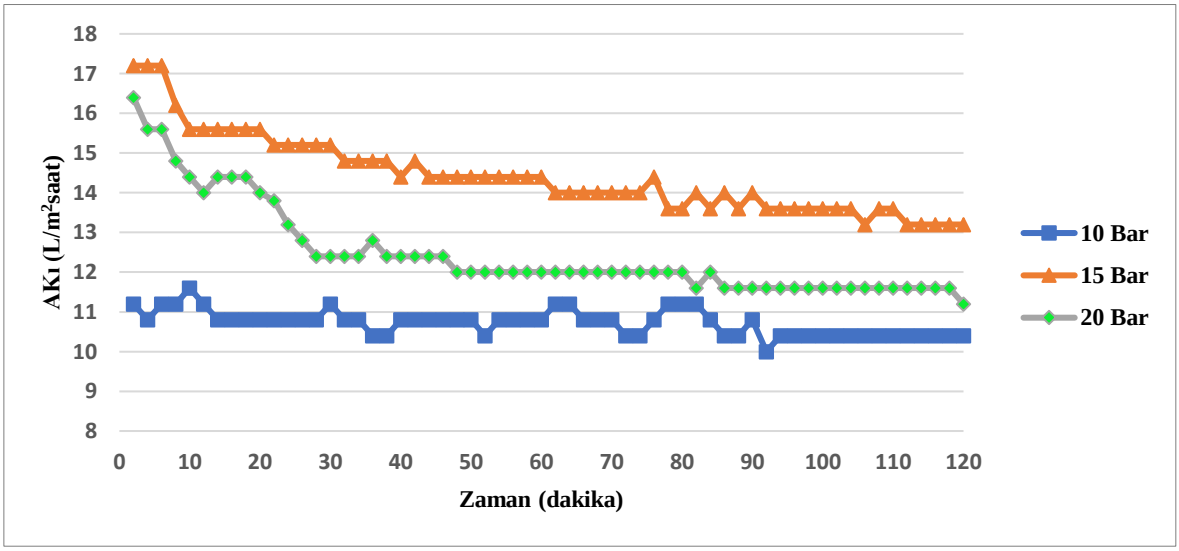
Zaman (dakika)	10 bar		15 bar		20 bar	
	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)
5	5,60	0	15,2	0	16,80	7,69
60	5,20	7,14	11,20	24,32	10,80	40,66
120	5,20	7,14	10,80	27,03	10,00	45,05



Şekil 7.11. 25˚C ve farklı basınçlarda NF-DK ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri

Çizelge 7.13. 35˚C ve farklı basınçlarda NF-DK ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri

Zaman (dakika)	10 bar		15 bar		20 bar	
	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)	Akı (L/m^2saat)	Akı düşüşü (%)
5	10,80	3,57	17,20	0	15,60	4,88
60	10,80	3,57	14,40	16,28	12	26,51
120	10,40	7,14	13,20	23,26	11,20	31,71



Şekil 7.12. 35˚C ve farklı basınçlarda NF-DK ile arıtılmış PAS süzüntüsünün akı değerleri

Beklenildiği gibi NF-DK membranın daha küçük çaplı gözeneklere sahip olduğundan, PAS NF-DK ile arıtıldığında daha düşük akılar elde edilmiştir. 25˚C ve 35˚C'deki elde edilen akıların değerleri karşılaştırıldığında (Çizelge 7.12 ve Çizelge 7.13), bu iki farklı sıcaklık için 15 bar'daki akıların daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak, elde edilen en yüksek akı değeri, 35˚C ve 15 bar koşullarında 13,2 L/m^2saat olarak bulunmuştur.

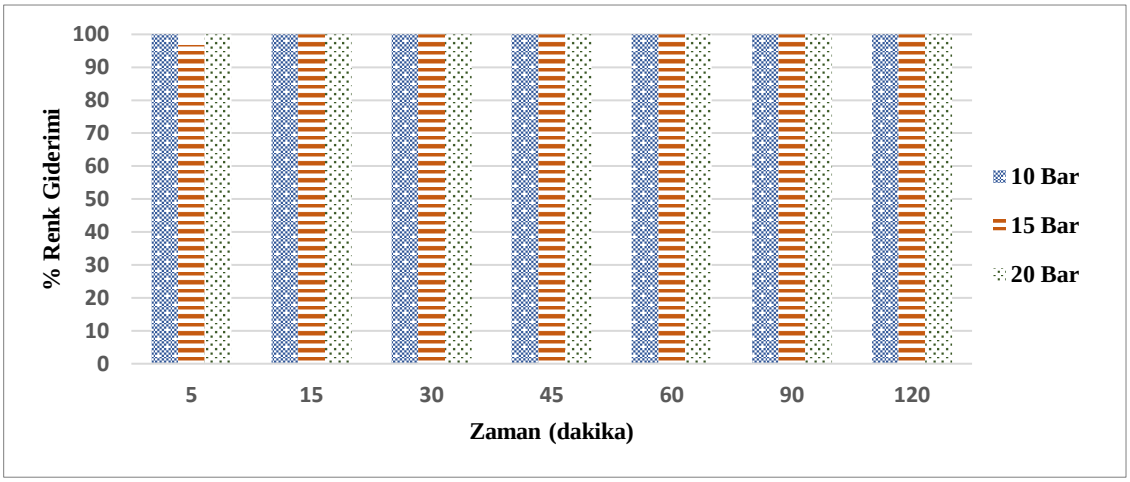
NF270 ve NF-DK membranların akı değerleri karşılaştırıldığında, NF270 nanofiltrasyonda daha yüksek akı değeri elde edilmiştir. Bunun nedeni, NF270'in daha büyük çaplı gözeneklere sahip olmasıdır.

7.2.2. Renk giderim verimi

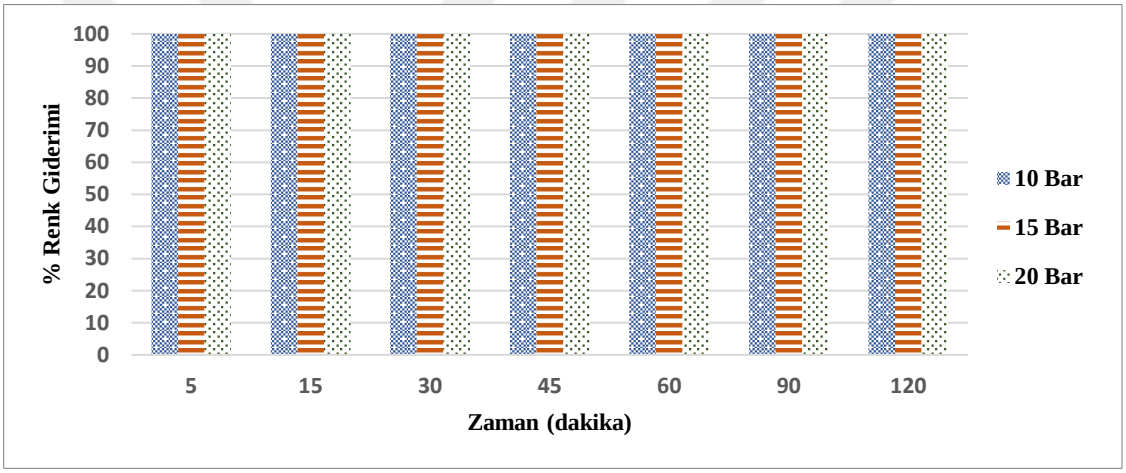
PAS için farklı sıcaklıklarda ve farklı basınçlarda NF270 membran kullanılarak yapıldığı deneylerin 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120. dakikalarında alınmış örnekler UV spektrofotometresi ile renk değerleri okunduktan sonra renk giderim verimi yüzde olarak hesaplanıp 25˚C'de çalışılan basınçlar için Şekil 7.13-(a), ve 35˚C'de çalışılan basınçlar için Şekil 7.13-(b)'de verilmiştir.

Aynı şekilde NF-DK membran kullanılıp deneyler tekrarlandığında hesaplanmış renk giderim verimleri yüzde olarak, 25˚C'de çalışılan basınçlar için Şekil 7.14-(a), ve 35˚C'de çalışılan basınçlar için Şekil 7.14-(b)'de verilmiştir.

Renk giderim verimleri incelendiğinde, hem NF270 hem de NF-DK membranların kullanıldığı tüm çalışma koşullarında %99-100 arasında çok yüksek renk giderim verimleri sağlanmıştır. Buna göre, renk giderimi açısından, bu çalışmada kullanılan membranların 25˚C ve 10 bar koşullarında çalıştırılmasının uygun olduğu görülmüştür.

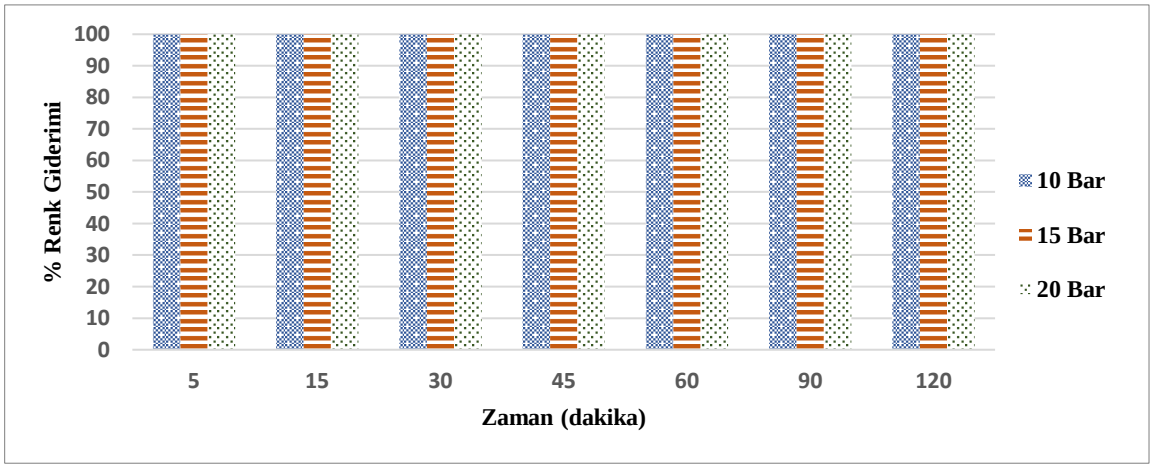


(a)

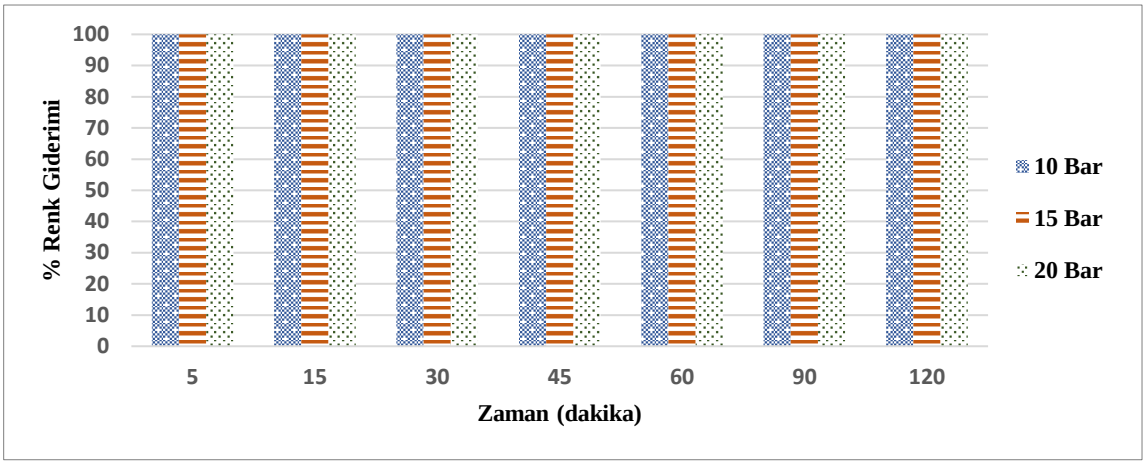


(b)

Şekil 7.13. PAS için NF270 kullanılarak (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, renk giderim verimi



(a)



(b)

Şekil 7.14. PAS için NF-DK kullanılarak (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de, renk giderim verimi

7.2.3. KOİ ve AKM giderim verimleri ve iletkenlik ve pH sonuçları

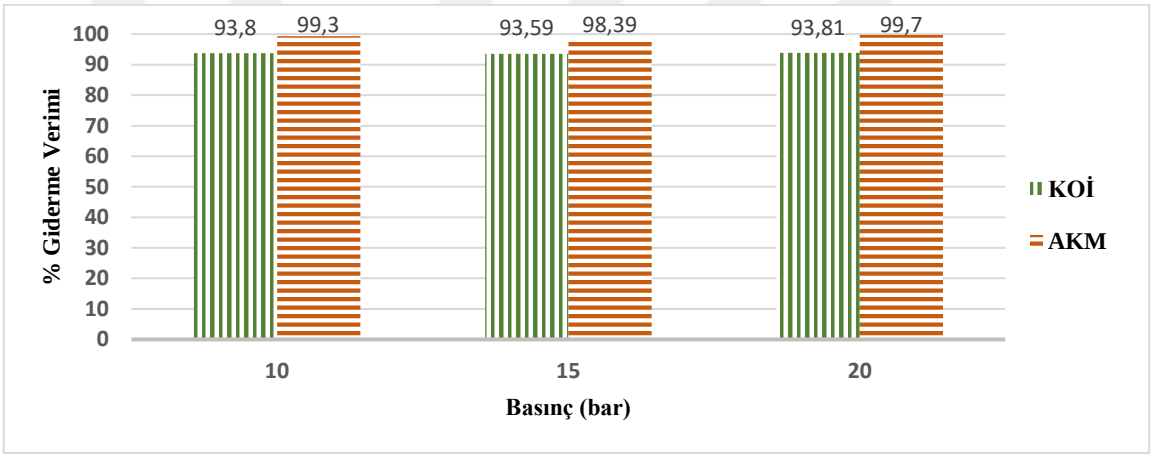
Aşağıdaki Çizelge 7.14 ve Çizelge 7.15'de, sırasıyla 25˚C ve 35˚C'de çalışılan 10, 15, ve 20 bar'da NF270 kullanılarak PAS arıtımında elde edilen süzüntülerin KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri verilmiştir. Şekil 7.15-(a) ve Şekil 7.15-(b) ise, sırasıyla 25˚C ve 35˚C için AKM ve KOİ giderim verimlerini gösterirler.

Çizelge 7.14. NF270 kulanılarak 25˚C'de KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri

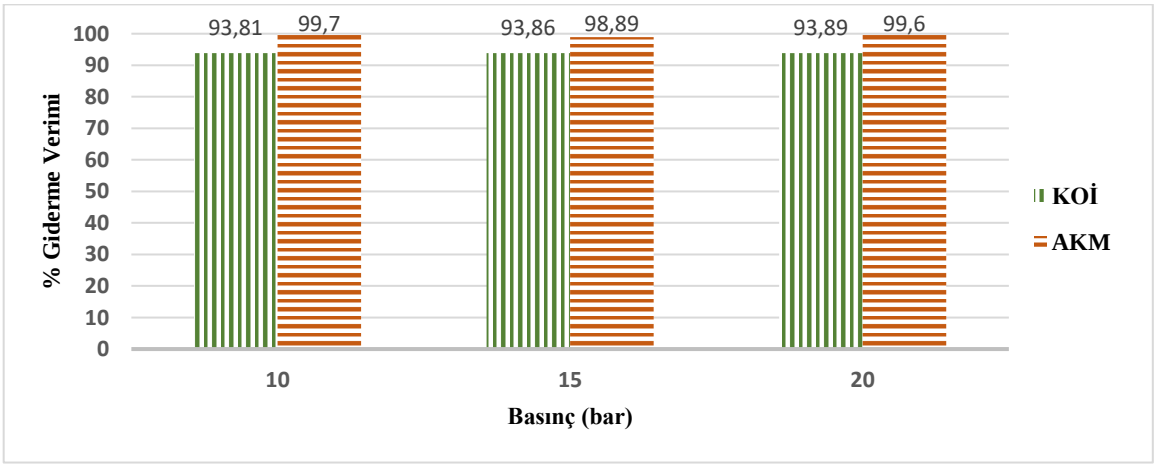
	25˚C					
	KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)	AKM (mg/L)	AKM giderim verimi (%)	İletkenkil (µs/cm)	pH
Ham PAS	37734	-	995	-	2152	3,47
10 bar	2341	93,80	7	99,30	1425	3,65
15 bar	2419	93,59	16	98,39	1335	3,59
20 bar	2335	93,81	3	99,70	1265	3,62

Çizelge 7.15. NF270 kulanılarak 35˚C'de KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri

	35˚C					
	KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)	AKM (mg/L)	AKM giderim verimi (%)	İletkenlik (µs/cm)	pH
Ham Atık Su (N1)	37734	-	995	-	2152	3,47
10 bar	2337	93,81	3	99,70	1534	3,78
15 bar	2318	93,86	11	98,89	1485	3,98
20 bar	2307	93,89	4	99,60	1496	4,03



(a)



(b)

Şekil 7.15. NF270 kulanılarak (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de KOİ ve AKM giderimleri

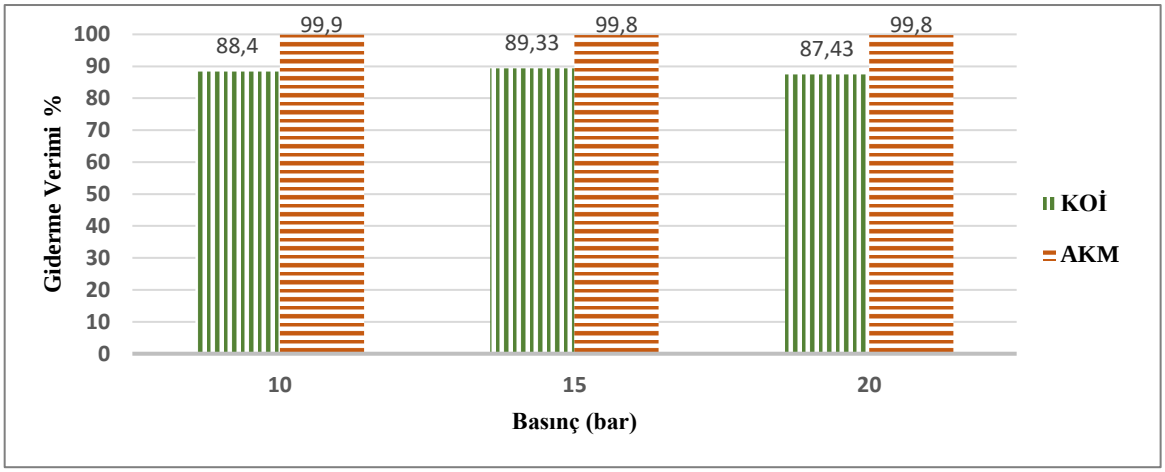
Çizelge 7.16 ve Çizelge 7.17'de, peynir altı suyu (PAS) arıtımında NF-DK membran kullanılıp daha önce belirtilmiş çalışma koşullarında deneyler tekrarlandığında, elde edilen süzüntülerin KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri verilmiştir. Şekil 7.16-(a) ve Şekil 7.16-(b) ise, sırasıyla 25˚C ve 35˚C için farklı basınçlarda elde edilen AKM ve KOİ giderim verimlerini göstermektedir.

Çizelge 7.16. NF-DK kulanılarak 25˚C'de KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri

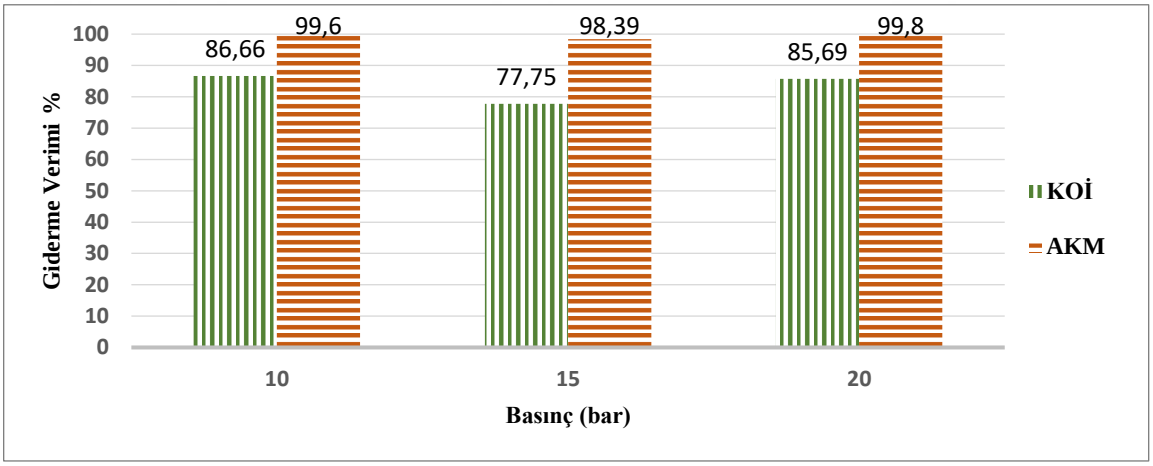
	25˚C					
	KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)	AKM (mg/L)	AKM giderim verimi (%)	İletkenkil (µs/cm)	pH
Ham PAS	37734	-	995	-	2152	3,47
10 bar	4377	88,40	1	99,90	1075	3,61
15 bar	4028	89,33	2	99,80	955	3,51
20 bar	4745	87,43	2	99,80	1066	3,50

Çizelge 7.17. NF-DK kulanılarak 35˚C'de KOİ, AKM, iletkenlik ve pH değerleri

	35˚C					
	KOİ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)	AKM (mg/L)	AKM giderim verimi (%)	İletkenlik (µs/cm)	pH
Ham PAS	37734	-	995	-	2152	3,47
10 bar	5032	86,66	4	99,60	1235	3,39
15 bar	8397	77,75	16	98,39	1125	3,34
20 bar	5401	85,69	2	99,80	1273	3,28



(a)



(b)

Şekil 7.16. NF-DK kulanılarak (a) 25˚C'de ve (b) 35˚C'de KOİ ve AKM giderimleri

NF270 kullanıldığında (Çizelge 7.14 ve Çizelge 7.15) süzüntülerin pH değerinin, ham PAS pH değerinden biraz daha yüksek olduğu bulunmuştur. NF-DK kulanıldığında ise (Çizelge 7.16 ve Çizelge 7.17) ham PAS'nın pH değerine göre, süzüntülerin pH değerlerinde büyük bir değişikliğinin olmadığı gözlenmiştir. Hem NF270 hem de NF-DK için elde edilen tüm süzüntüler asidik oldup süzüntülerin pH değerleri de deşarj standartlarında izin verilen pH değerlerin arasında değildir.

Asidik PAS (pH <5,0), süt, krema veya PAS'in asit pıhtılaşmasını, ya da bir asit ve peynir mayası veya asit ve ısıtmanın bir birleşimini içeren taze tip peynir üretiminde üretilir. Böylece PAS yüksek asit içeriğine sahiptir (Lievore vd., 2015).

Şekil 7.15'e göre, PAS'nın NF270 membran ile arıtıldığında, çalışma koşulları olarak sıcaklık ve basınç değişiminin KOİ giderimi üzerinde önemli bir etkisi bulunmamıştır. Farklı sıcaklık ve basınç çalışma koşullarında %93,59-93,89 arasında KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Buna göre, 25˚C ve 10 bar'lık çalışma koşullarının uygun olduğu görülmüştür. KOİ değerleri 2307-2419 mg/L arasında değişmiştir. Süzüntülerin KOİ değerleri 170 mg/L'den altında olmadığı için KOİ değerleri, SKKY'ın atık su deşarj standardlarına göre, çok yüksek sayılıp kabul edilmemektedir.

Şekil 7.16'e göre, NF-DK membran kullanıldığında, NF270'e göre daha düşük KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderim verimleri %77,75-89,33 arasında değişmiştir. NF-DK ile 25˚C'de daha iyi sonuçlar sağlanmıştır ve bu sıcaklıkta en yüksek KOİ giderimi 15 bar'da %89,33 olarak elde edilmiştir. Bu KOİ giderim verimine karşılık gelen KOİ değeri 4028 mg/L'dir. Ancak, PAS'nin arıtılmasında, kendi optimum koşulları altında NF270 ile membran sistemi çalıştırılmak daha avantajlı olarak görülmektedir.

Laktoz ve yağ, KOİ'den sorumlu olan ana madde olarak kabul edilen peynir üretiminde oluşan atık içeriğidir (Carvalho vd., 2013). Literatür verilerine göre, nanofiltrasyon PAS süzüntünün KOİ'si, esas olarak laktoz nedeniyle 3000 mg/L değerine ulaşabilmektedir (Kyrychuk vd., 2015). Laktoz katkısının süzüntü toplam KOİ'sine hesaplanmıştır ve NF süzüntüleri için $KOİ_{Laktoz}/KOİ_{Toplam}$ oranı ($\leq$ %94) olarak belirlenmiştir (Balannec vd., 2005).

İki nanofiltrasyon membranı (NF270 ve NF-DK) AKM gideriminde çok yüksek bir performans göstermiştir. Membran sisteminin çalışma koşullarına bakılmaksızın, hem NF270 membran hem de NF-DK membran %98-99,9 arasında bir AKM giderimi sağlamıştır. Ayrıca, AKM değerleri incelendiğinde, sıcaklık ve basınç değişiminin AKM giderimi üzerindeki önemli bir etkisi bulunmamıştır. Buna göre, AKM giderimi açısından, bu çalışmada kullanılan membranların 25˚C ve 10 bar koşullarında çalıştırılmasının uygun olduğu görülmüştür.

Bough ve Landes'in çalışmalerinde, peynir altı suyunda askıda katı maddelerin geri kazanımı için kitosan kullanımını araştırmaktır. Elde edilen pıhtılaşmış katı maddeler, %0,15 yağ, %9,5 kül, %6 laktoz ve %72,3-73,8 protein içerdiği bulunmuştur (Bough ve

Landes, 1976). Bough ve Landes'in elde ettikleri bu sunuca göre, bu çalışmada kullanılmış hem NF270 hem de NF-DK membranların etkili bir şekilde kül, laktoz ve proteinin giderimlerini sağladıkları düşünebilir.

NF270 ve NF-DK'ın süzüntülerin iletkenlik değerleri incelendiğinde, 25˚C'lik sıcaklıkta hem NF270 süzüntüleri hem de NF-DK süzüntülerinin iletkenlik değerleri, 35˚C'lik sıcaklıktaki değerlerinden daha düşüktür. 25˚C'lik sıcaklıkta NF270 kullanıldığında iletkenlik değerleri basınçla birlikte azalmıştır. Ancak, 25˚C için NF-DK membranın kullanıldığında bu sonuç gözlenmemiştir. NF270 membran kullanıldığında en düşük iletkenlik değeri 25˚C ve 20 bar'da 1265 µs/cm olarak elde edilmiştir. NF-DK membran kullanıldığında ise, en düşük iletkenlik değeri 25˚C ve 15 bar'da 955 µs/cm olarak elde edilmiştir

Balannec vd. süzüntüden ve reddedilen akısından numuneleri alıp iletkenlik değerleri ölçmüştür. Bu yapılmış ölçümlere göre iyonların reddedilmesi tahmin edilmiştir. Bu çalışmada da, NF membranları için iletkenlik reddi düşük (%33-80) ve süzüntünün iletkenliği 1000 ila 1900 µs/cm arasında değiştiği bildirilmiştir. NF membranları yüksek derecede iki değerlikli iyonları (Ca^{2+}, Mg^{2+}) reddederken, düşük veya orta derecede tek değerlikli iyonları (Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}) reddeder ve bu tek değerlikli iyonlar esas olarak yüksek iletkenlikten sorumludur (Balannec vd., 2005).

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Endüstriyel kirlilikler, uzun yıllar boyunca ekosistemi etkilemekdir. Endüstriyel işlemlerin çoğunun büyük miktarda suya ihtiyacı duyar. Su, bir dizi işlemde kullanıldığında ağır metaller, zararlı kimyasallar, radyoaktif atıklar ve hatta organik çamurla temas edebilir. Bu suları ya okyanuslara ya da nehirlere deşarj edilir. Sonuç olarak, su kaynaklarımızın çoğunun içinde, ekosistemimizin sağlığını ciddi şekilde etkileyen yüksek miktarda endüstriyel atıklar vardır. Bu düşük kaliteli su kaynakları, daha sonra çiftçiler tarafından sulama amacıyla kullanıldığında, üretilen gıda kalitesini etkileyebilnektedir.

Bu çalışmada, süt ve süt ürünleri üretim işlemlerinde ve yıkanma ve dezenfeksiyon gibi aşamalarda kullanılan ve tesis çıkışında atık olarak ayrıldığı noktadan alınan atık suyunun, iki farklı nanofiltrasyon membran kullanılarak çapraz akışlı filtrasyon sistemi ile arıtılmıştır. Genel olarak, bu atıklar hem organik hem inorganik içerği açısından yüksek derecede kirlidir. Süt endüstrisinden kaynaklanan diğer atık su, peynir üretiminin yan ürünü olarak bilinen ve ayrı olarak toplanan PAS'dur. PAS'nun de aynı sistem ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. PAS, sadece yüksek organik yük nedeniyle değil, aynı zamanda üretilen hacimi açısından de süt atık sularında en önemli kirletici olarak kabul edilir. Atık sular, sisteme zarar vermemesi amacıyla öncelikle kaba filtreden geçirilmiştir. Bu atık suların giderimleri, farklı sıcaklık ve basıç çalışma koşulların altında incelenmiştir. Sıcaklık ve basınç parametrelerinin, süzüntünün akısına ve iletkenlik, renk, KOİ, AKM giderim verimlerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

- **Yıkama işlemlerinden kaynaklanan atık su arıtıldığında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:**

– NF270 kullanıldığında, Her sıcaklıkta (25, 35°C), artan basınçla süzüntü akısı azalmıştır. Sıcaklığın artışı, süzüntü akısına olumlu bir etkisi bulunmamıştır. Bunun nedeni basınçla birlikte membran yüzeyinde biriken kek tabakası veya NF270 gözeneklerinin tıkanması veya bu iki olayın birlikte oluşması olabilir. En yüksek akı değeri 25°C ve 10 bar'da 24 L/m^2saat olarak bulunmuştur.

NF-DK kullanıldığında, 25°C'de 10 bar'dan daha yüksek basınç uygulandığına daha yüksek akı elde edilmiştir. Ancak, 15 ve 20 bar'daki 120. dakikalarda elde edilen akı değerlerinin arasında önemli bir fark bulunmamıştır. 35°C'de ise, artan basınçla süzüntü akısının azaldığı görülmüştür. NF-DK süzüntü akılarındaki düşüş oranları, NF270'e göre daha düşüktür. Bu da NF-DK membranın gözeneklerinin, daha küçük olduğu için, tıkanma oranının daha düşük olduğu düşünebilir. En yüksek akı değeri 35°C ve 10 bar'da 20,8 L/m^2saat olarak bulunmuştur.

– Hem NF270 hem de NF-DK membran 25°C'lik sıcaklıkta elde edilen süzüntülerin, 35°C'e göre, daha düşük iletkenlik değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni membranın yapısının sıcaklıkla değişmesi veya iyonların membrandan geçmesinin sıcaklıkla artması olabilir. NF270 ile elde edilen en düşük iletkenlik değeri, 25°C ve 15 bar çalışma koşullarında 730 µs/cm olarak elde edilmiştir. NF-DK ile ise, en düşük iletkenlik değeri, 25°C ve 10 bar çalışma koşullarında 297 µs/cm olarak elde edilmiştir.

– NF270 ile AKM giderim verimleri incelendiğinde, artan sıcaklıkla ve artan basınçla AKM'nin giderim verimleri yükselmiştir. Maksimum AKM giderimi 25˚C-20 bar, 35˚C-15 bar ve 35˚C-20 bar koşullarında %98,18 olarak bulunmuştur.

NF-DK ile AKM giderim verimleri incelendiğinde, 25˚C'de çalışılan tüm basınçlarda %100 bir AKM giderimi gerçekleştirilmiştir. NF-DK membran gözeneklerinin, NF270 membranın gözeneklerinden daha küçük olduğu için askıda katı maddeleri reddetmesi daha yüksektir.

– Süt atık sularının rengi, beyaz ve sarı arasında değişmektedir. Tüm deneylerde kullanılan iki membran için tamamen renksiz süzüntüler elde edilmiştir. NF270 membran ile renk giderim verimi %83-100 arasında değişirken, NF-DK membran ile renk giderim verimi %92-100 arasında değişmiştir.

– NF270 ile KOİ giderim verimleri incelendiğinde, 35°C'de artan basınçla arttığı görülmüştür. Ayrıca, 35°C'de elde edilen tüm KOİ değerleri SKKY'ye göre belirtilen deşarj limitleri içindedir. 25°C'de ise, KOİ giderim verimi ve basınç arasında net bir ilişki bulunmamıştır. 25˚C'lik sıcaklıkta, 10 bar ve 20 bar için elde edilen KOİ değerleri SKKY'e

göre kabul edilmekte ve 15 bar için elde edilen KOİ değerinin (186 mg/L) SKKY'ye göre belirtilen deşarj KOİ limitine yaklaştığı görülmüştür. Maksimum KOİ giderimi 25˚C ve 10 bar çalışma şartında %86,17 olarak bulunmuştur.

NF-DK ile KOİ giderim verimleri incelendiğinde, Farklı basınçlarda KOİ giderim verimleri %92,55-95,34 arasında değişmiştir. Ancak, artan basınçla KOİ giderim veriminin düştüğü görülmüştür. 25˚C'lik sıcaklıkta ise, 10 bar ve 15 bar için elde edilen KOİ değerleri SKKY'e göre kabul edilmekte ve 20 bar için elde edilen KOİ değerinin (179 mg/L) SKKY'ye göre belirtilen deşarj KOİ limitine yaklaştığı görülmüştür.

- **Peynir altı suyu (PAS) arıtıldığında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:**

– NF270 kullanıldığında, 25°C'de daha yüksek basınçta daha yüksek akı değeri elde edilmiştir. 10 bar'da sıcaklığın artışı, süzüntü akısına olumlu bir etkisi bulunmamıştır. Ancak, 15 ve 20 bar'larda sıcaklığın artışı daha yüksek akı değerine neden olmuştur. Bunun nedeni; sıcaklığın artışının, membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon polarizasyon tabakasının etkisini azaltması olabilir. En yüksek akı değeri 35°C ve 15 bar'da 14,8 L/m^2saat olarak bulunmuştur.

NF-DK kullanıldığında, Beklenildiği gibi daha küçük çaplı gözeneklere sahip olduğundan daha düşük akılar elde edilmiştir. Sıcaklık ve süzüntü akısı arasında bir ilişki bulunmamıştır. Uygulanan her sıcaklık için elde edilen en yüksek akı değerinin 15 bar'da olduğu görülmüştür. Ancak, elde edilen en yüksek akı değeri, 35˚C ve 15 bar koşullarında 13,2 L/m^2saat olarak bulunmuştur.

– NF270 ve NF-DK membranları ile 25°C'lik sıcaklıkta elde edilen süzüntülerin, 35°C'e göre, daha düşük iletkenlik değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. NF270 ile elde edilen en düşük iletkenlik değeri, 25°C ve 20 bar çalışma koşullarında 1265 µs/cm olarak elde edilmiştir. NF-DK ile ise, en düşük iletkenlik değeri, 25°C ve 15 bar çalışma koşullarında 955 µs/cm olarak elde edilmiştir.

– NF270 ve NF-DK ile elde edilen süzüntülerindeki AKM giderimleri %98-99,9 arasında değişmiştir.

– Tüm deneylerde kullanılan iki membran için tamamen renksiz süzüntüler elde edilmiştir. Hem NF270 hem de NF-DK membranların kullanıldığı tüm çalışma koşullarında %99-100 arasında çok yüksek renk giderim verimleri sağladığı görülmüştür.

– NF270 ile KOİ giderim verimleri incelendiğinde, 25°C ve 35°C'de uygulanan tüm basınçlarda %93,59-93,89 arasında değişen bir KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

NF-DK membran kullanıldığında, NF270'e göre daha düşük KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderim verimleri %77,75-89,33 arasında değişmiştir. NF-DK membarn birinci atık su ile, NF270'e göre, daha yüksek KOİ giderimi sağladığı gibi PAS ile sağlayamadığı görülmüştür. Bu da, NF-DK membran performansının beslemenin artan konsantrasyonu ile azaldığı sonuca ulaşılabilir.

PAS gibi yüksek konsantrasyonlu atık suların NF yöntemi ile arıtılmadan önce, ön arıtma olarak koagülasyon, MF veya UF proseslerinin uygulanması örenilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abu Shmeis, R.M., 2018, Water chemistry and microbiology, comprehensive analytical chemistry, Elsevier, 1–56.

Addams, L., Boccaletti, G., Kerlin, M., Stuchtey, M., 2009, Charting our water future: economic frameworks to inform decision-making, Technical report, 2030 Water Resources Group, 185s.

Ahmad, A.L., Tan, L.S., Shukor, S. R. Abd., 2008, Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes, Journal of Hazardous Materials, 151, 1, 71–77.

Al-Dosary, S., Galal, M. M., Abdel-Halim, H., 2015, Environmental impact assessment of wastewater treatment plants—(Zenien and 6th of October WWTP), International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 4, 1, 953–964.

Aljuboury, D., Palaniandy, P., 2018, Inorganic carbon removal from refinery wastewater by using TiO2/ZnO/Fenton photocatalyst, Global NEST Journal 20, 2, 216–225.

Ameta, S., 2018, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging green chemical technology, Academic Press.

Andrade, L.H., Mendes, F.D.S., Espindola, J.C., Amaral, M.C.S., 2014, Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor, Separation and Purification Technology 126, 21–29.

Anonim, 2020, DOW NF270 Nanofiltration (NF) Membrane, https://www.sterlitech.com/membrane-process-development/dow-nf270-nanofiltration-nf-membrane-sepa-cf-size.html, erişim tarihi: 03.01.2020.

Anonim, 2016, Süt ve süt ürünlerinin soğuk depolama özellikleri ve muhafaza işlemleri, http://www.terkan.com.tr/detaylar/2/akademi/1006/sut_ve_sut_urunlerinin_soguk_depolama_ozellikleri_ve_muhafaza_islemleri.aspx, erişim tarihi: 07.01.2020.

Anonim, 2015, Membrane technology, https://dairyprocessinghandbook.tetrapak.com/chapter/membrane-technology, erişim tarihi: 02.01.2020

Anonim, 2009, RO plant, https://www.flickr.com/photos/roplant/3574730033/, erişim tarihi: 02.01.2020

Anonim, 2019, Pollutants from agriculture a serious threat to world's water, FAO, http://www.fao.org/news/story/en/item/1141534/icode/, erişim tarihi: 22.12.2019.

Arvanitoyannis, I.S., Kassaveti, A., 2008, Waste Management for the Food Industries, Elsevier, p. 801–860.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Aslan, M., 2016, Membran Teknolojileri. Türkiye Çevre Koruma Vakfı, s.3-217.

Baker, R. W., 2012, Membrane technology and applications, John Wiley&Sons, 2nd edition, p. 538.

Baker, R.W., 2010, Research needs in the membrane separation industry: Looking back, looking forward, Journal of Membrane Science, 362, 134–136.

Balannec, B., Vourch, M., Rabiller-Baudry, M., Chaufer, B., 2005, Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration, Separation and Purification Technology, 42, 2, 195–200.

Bartels, C., Wilf, M., Casey, W., Campbell, J., 2008, New generation of low fouling nanofiltration membranes, Desalination 221, 158–167.

Basile, A., Nunes, S.P., 2011, Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications, Elsevier, p.17.

Belfort, G., 2012. Synthetic membrane process: Fundamentals and water applications, Elsevier, p.352.

Beneduce, L., Gatta, G., Bevilacqua, A., Libutti, A., Tarantino, et al, 2017, Impact of the reusing of food manufacturing wastewater for irrigation in a closed system on the microbiological quality of the food crops, International Journal of Food Microbiology, 260, 51–58.

Bhandari, V. M., Ranade, V.V., 2014, Industrial wastewater treatment, Recycling and Reuse, p. 81–140.

Bortoluzzi, A.C., Faitão, J.A., Di Luccio, M., Dallago, R.M., Steffens, J., 2017, Dairy wastewater treatment using integrated membrane systems, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 4819–4827.

Bough, W.A., Landes, D.R., 1976, Recovery and nutritional evaluation of proteinaceous solids separated from whey by coagulation with chitosan, Journal of Dairy Science, 59, 11 1874–1880.

Bruggen, B. V. D. B., Vandecasteele, C., Gestel, T. V., Doyen, W., Leysen, R., 2003, A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production, Environment Progress, 22, 46–56.

Carvalho, F., Prazeres, A.R., Rivas, J., 2013. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment, Science of the Total Environment, 445, 385–396.

Cath, T.Y., Elimelech, M., McCutcheon, J.R., McGinnis, R.L., Achilli, A., et al, 2013, Standard methodology for evaluating membrane performance in osmotically driven membrane processes, Desalination, 312, 31–38.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Chen, Q., Zhao, L., Yao, L., Chen, Q., Ahmad, W., et al, 2018, The application of membrane separation technology in the dairy industry, Technological Approaches for Novel Applications in Dairy Processing, 23-43.

Corcoran, E., 2010, Sick water? the central role of wastewater management in sustainable development: a rapid response assessment, United Nations Environment Programme, 85p.

Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, Environmental Chemistry Letters, 17, 1, 145–155.

Cui, Z.F., Muralidhara, H.S., 2010, Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing, Elsevier, p.6-8.

Dash, A.K., 2013, Characterization of Domestic Wastewater at Bhubaneswar, Odisha, India. An international quarterly journal of environmental sciences, 3, 297–305.

Demiral, M.F., 2012, Süt endüstrisinde optimizasyon imkanları ve bir uygulama, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 91s.

Drioli, E., 2016, Encyclopedia of Membranes, Springer-Verlag.

Farizoglu, B., Uzuner, S., 2011, The investigation of dairy industry wastewater treatment in a biological high performance membrane system, Biochemical Engineering Journal, 57, 46–54.

Frank, M.J.W., Westerink, J.B., Schokker, A., 2002, Recycling of industrial waste water by using a two-step nanofiltration process for the removal of colour, Desalination, 145, 69–74.

Galvão, D.F., 2018, Membrane technology and water reuse in a dairy industry, Technological Approaches for Novel Applications in Dairy Processing, 163-173.

García-Ballesteros, S., Mora, M., Vicente, R., Sabater, C., Castillo, et al, 2016, Gaining further insight into photo-fenton treatment of phenolic compounds commonly found in food processing industry, Chemical Engineering Journal, 288, 126–136.

Gönenç, S., Tanrivermiş, H., 2008, An overview of the Turkish dairy sector, International Journal of Dairy Technology, 61, 1, 3–10.

Gong, Y. W., Zhang, H. X., Cheng, X. N., 2012, Treatment of dairy wastewater by two-stage membrane operation with ultrafiltration and nanofiltration, Water Science and Technology, 65, 5, 915–919.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Güçlü, S., 2012, İki farklı polimerden simultane olarak elektrospinning yöntemiyle nanolif ve membran üretimi, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 125s.

Gürel, L., Büyükgüngör, H., 2015, Kütle aktarımının membran sistemlerindeki rolü, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 21, 6, 224–238.

Hartley, K., Tortajada, C., Biswas, A.K., 2019, A formal model concerning policy strategies to build public acceptance of potable water reuse, Journal of Environmental Management, 250, 109505.

Hofs, B., Ogier, J., Vries, D., Beerendonk, E.F., Cornelissen, E.R., 2011, Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water, Separation and Purification Technology, 79, 3, 365–374.

HQDA, 1987, Evaluation Criteria Guide for Water Pollution Prevention, Control, and Abatement Programs, Headquarters, Department of the Army, Washington, p.17.

Ismail, A.F., David, L.I.B., 2001, A review on the latest development of carbon membranes for gas separation, Journal of Membrane Science, 193, 1–18.

Karakaş, A., 2013, Model süt endüstrisi stık suyunun elektrokimyasal töntemlerle arıtılması, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, 134s.

Kaya, Y., Barlas, H., Arayici, S., 2009, Nanofiltration of Cleaning-in-Place (CIP) wastewater in a detergent plant: Effects of pH, temperature and transmembrane pressure on flux behavior, Separation and Purification Technology, 65, 117–129.

Khattri, S.D., Singh, M.K., 2000, Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent, Water, Air, and Soil Pollution, 120, 283–294.

Kolb, M., Bahadir, M., Teichgräber, B., 2017, Determination of chemical oxygen demand (COD) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate, Water Research, 122, 645–654.

Kondal, M., 2019, süt ve süt ürünleri endüstrisinin sorunları ve çözümlerinin analizi: Tekirdağ örneği, Yüksek lisans tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, 43s.

Kosseva, M. R., 2013, Food Industry Wastes Assessment and Recuperation of Commodities, Academic Press.

Koyuncu, İ., Hasar, H., Keşkınler B., Uyak, V., Öztürk, I., 2018, Su/atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları, Türkiye Çevre Koruma, s. 588.

Külah K., E., 2018, Reçel ve tekstil endüstrileri atık sularının nanofiltrasyon yöntemiyle arıtımı, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 103s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kyrychuk, I., Myronchuk, V., Zmiievskii, Y., Holiachuk, S., 2015, Two-stage whey treatment by nanofiltration and reverse osmosis, Ukrainian food journal, 4, 4, 638–647.

Łaskawiec, E., Dudziak, M., Wyczarska-kokot, j., 2018, Application of pressure-driven membrane processes in treatment of swimming pool water system, Architecture Civil Engineering Environment, 11, 141–148.

Lau, W.J., Ismail, A.F., Isloor, A.M., Al-Ahmed, A., 2018, Advanced nanomaterials for membrane synthesis and its applications, Micro and nano technologies, Elsevier.

Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.W., Matsuura, T., 2011, Advanced Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons.

Li, X., Li, J., 2015a, Cross-Flow Filtration, Encyclopedia of Membranes, Springer, p. 1–2.

Li, X., Li, J., 2015b, Fluxes and Driving Forces in Membrane Separation Processes, Encyclopedia of Membranes, Springer, p. 1–3.

Lievore, P., Simões, D.R.S., Silva, K.M., Drunkler, N.L., Barana, A.C., et al, 2015, Chemical characterisation and application of acid whey in fermented milk, J Food Sci Technol, 52, 2083–2092.

Liu, N., McPherson, B.J., Li, L., Lee, R.L., 2007, Factors determining the reverse osmosis performanceof zeolite membranes on produced water purification, in: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA.

Lopes, C.N., Petrus, J.C.C., Riella, H.G., 2005, Color and COD retention by nanofiltration membranes, Desalination, 172, 77–83.

Luo, J., Ding, L., 2011, Influence of pH on treatment of dairy wastewater by nanofiltration using shear-enhanced filtration system, Desalination, 278, 150–156.

Luo, J., Ding, L., Qi, B., Jaffrin, M.Y., Wan, Y., 2011, A two-stage ultrafiltration and nanofiltration process for recycling dairy wastewater, Bioresource Technology, 102, 7437–7442.

Maier, R.M., Pepper, I.L., Gerba, C.P., 2009. Environmental Microbiology, 2nd Edition. ed. Academic Press, p.512.

Mänttäri, M., Pekuri, T., Nyström, M., 2004. NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry, Journal of Membrane Science, 242, 107–116.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Meneses, Y.E., Flores, R.A., 2016, Feasibility, safety, and economic implications of whey-recovered water in cleaning-in-place systems: A case study on water conservation for the dairy industry, Journal of Dairy Science, 99, 5, 3396–3407.

Mulder, M., 2012, Basic Principles of Membrane Technology, Springer science and business media, p9-12.

Munter, R., 2003, Industrial wastewater characteristics, The Baltic University Programme, Sweden, 185-194.

Muralikrishna, I.V., Manickam, V., 2017. Environmental Management: Science and Engineering for Industry, Oxford Butterworth-Heinemann, p286.

Muttamara, S., 1996. Wastewater characteristics, in: Resources, conservation and recycling, Pollution Control and Management and Environmental Toxicology. ELSEVIER, p. 145–159.

Narwal, M.S., Ajit, Bhool, R., 2014, An analysis of environmental impacts of various environmental aspects for indian manufacturing industries, International Journal of Research in Engineering and Technology, 3, 3, 291–299.

Nath, K., 2017, Membrane Separation Processes, PHI Learning Private Limited, p9-10.

Ng, W.J., 2006, Industrial Wastewater Treatment, Imperial College Press, p164.

Nghiem, L.D., Hawkes, S., 2007. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size, Separation and Purification Technology, 57, 176–184.

Noorjahan, C.M., Sharief, S.D., Dawood, N., 2004, Characterization of dairy effluent, Jr. of Industrial Pollution Control, 20, 131- 136.

ÖİK, 2001. Süt ve süt ürünleri sanayii alt komisyon raporu, Beş Yıllık Kalkınma Planı No, özel ihtisas komisyonu raporu, 75s.

Oluwasesan, B.C., 2015. Impact of the effluent waste on the environment.

Öztürk, İ., Koyuncu, İ., Yangın Gömeç, Ç., Karpuzcu, E., Erşahin, M.E., 2017, Atıksu mühendisliği, İSKİ Teknik Kitaplar Serisi, s.89-274.

Padaki, M., Surya M. R., Abdullah, M.S., Misdan, N., Moslehyani, A., 2015, Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review, Desalination 357, 197–207.

Parhi, P.K., 2012, Supported liquid membrane principle and its practices: A short review, Journal of Chemistry, 2013, 11.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Prasad, M. N .V., Vithanage, M., Kapley, A., 2019, Pharmaceuticals and personal care products: Waste management and treatment technology: Emerging contaminants and micro pollutants, Butterworth-Heinemann, p73-75.

Sallami, A., Mzoughi, D., Mami, A., 2018, Diagnosis of reverse osmosis desalination water system using bond graph approach, Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Science, 26, 1638–1650.

Saral, M., 2018, Süt endüstrisi atık suyu ile beslenen membran biyoreaktörde çamur karakteri ve arıtma veriminin izlenmesi, Yüksek lisans tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, 77s.

Sarkar, B., Chakrabarti, P.P., Vijaykumar, A., Kale, V., 2006, Wastewater treatment in dairy industries - Possibility of reuse, Desalination, 195, 141–152.

Saufi, S.M., Ismail, A.F., 2004, Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review, Carbon, 42, 241–259.

Scott, K., Hughes, R., 1996, Industrial Membrane Separation Technology, Springer.

Shete, B.S., Shinkar, N.P., 2013, Dairy industry wastewater sources, characteristics & its effects on environment, International Journal of Current Engineering and Technology, 3, 1611–1615.

Silva, F.C., 2018, Nanofiltration, IntechOpen, p.119-131.

Singh, R., 2006, Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations, Elsevier.

Sonune, A., Ghate, R., 2004, Developments in wastewater treatment methods. Desalination, Desalination Strategies in South Mediterranean Countries, 167, 55–63.

Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., 2011. Introduction to membrane science and technology, Weinheim: Wiley-VCH, p5-12.

Suman, G., Nupur, M., Anuradha, S.D., Pradeep, B., 2017, Characterization of Dairy Waste and its Utilisation as Substrate for Production of Single Cell Protein, Journal of Biotechnology and Biochemistry, 3, 4, 73-78.

Tan, A., 2006, Atık sularda bazı kirlilik parametrelerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi, 95s.

Thakur, I S. 2006, Industrial biotechnology: problems and remedies, I. K. International Pvt. Ltd, p.170-171.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tiţa, M., Tufeanu, R., Tiţa, O., Miricescu, D., 2017, Quality parameters of dairy wastewater in the mureş county, Romania, Scientific Study & Research, Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 18, 2, 145.

Tsuru, T., 2001, Inorganic porous membranes for liquid phase separation, Separation and Purification Methods, 30, 2, 191-220.

Türken, T., 2013, Gümüş nanopartiküller ile kompozit ince boşluklu fiber (hollow Fıber) membran üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 143s.

UNESCO, 2019, The united nations world water development report: Leaving no one behind, World Water Development Report, World Water Assessment Programme), 202p.

Vieira, G.S., Moreira, F.K.V., Matsumoto, R.L.S., Michelon, M., Filho, F.M., et al., 2018, Influence of nanofiltration membrane features on enrichment of jussara ethanolic extract (Euterpe edulis) in anthocyanins, Journal of Food Engineering, 226, 31–41.

Vourch, M., Balannec, B., Chaufer, B., Dorange, G., 2005, Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters fromthe dairy industry to produce water for reuse, Desalination 172, 245–256.

Xie, R., Chu, L., Deng, J., 2008, Membranes and membrane processes for chiral resolution, Chemical society Reviews, 37, 1243.

Yaldız, S., 2017, Application of tubular ceramic nanofiltration membranes for textile wastewater desalination, Master Thesis, İzmir Institute of Technology, 99 s.

Yorgun, M.S., Balcioglu, I.A., Saygin, O., 2008, Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment, Desalination, 229, 204–216.