

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ÇAPRAZ AKIŞLI
ULTRAFİLTRASYON MEMBRAN SİSTEMİYLE ARITIMI**

GİZEM NUR ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Taner YONAR
Doç. Dr. Baybars Ali FİL

BALIKESİR, OCAK - 2022

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Kağıt Endüstrisi Atıksularının Çapraz Akışlı Ultrafiltrasyon Membran Sistemiyle Arıtımı**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Gizem Nur ÇELİK

ÖZET

**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ÇAPRAZ AKIŞLI ULTRAFİLTRASYON
MEMBRAN SİSTEMİYLE ARITIMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GİZEM NUR ÇELİK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. BURHANETTİN FARİZOĞLU)
BALIKESİR, OCAK - 2022**

Kağıt endüstrisi, birçok gelişmiş ve gelişmekte olan ülkenin ekonomisinde önemli bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte, suyu kirleten endüstrilerin başlıcalarından bir tanesi kağıt endüstrisidir. Kağıt endüstrisi yüksek su tüketimi ve üretim sonucu oluşan düşük biyolojik olarak parçalanamayan ve yüksek askıda katı madde miktarı ile tanımlanır. Kağıt sanayi atık sularının arıtımında biyolojik arıtma sıklıkla kullanılır. Hem biyolojik parçalanabilirliğinin çok düşük olması hem de atık suyun geri kazanımı için ileri arıtımın şart olduğu görülmektedir. Gelişmiş arıtma süreçleri arasında, membran teknolojisi bu amaçla kağıt fabrikası atık sularını arıtmak için iyi bir alternatif sunar. Bu çalışmada, membran süreçlerinin ham atık suya direkt uygulanması gerçekleştirilmiştir. Balıkesir Varaka Kağıt sanayi fabrikasından alınan atık suya seramik membran modülü entegre edilmiş çapraz akış ultrafiltrasyon ünitesinde direkt arıtımı uygulanmıştır. Askıda katı madde giderimi açısından çapraz akışlı membran sistemleri oldukça başarılı olabilmektedir. Giriş KOİ konsantrasyonu 5756 mg/L AKM konsantrasyonu ise 2233,3 mg/L olan atık su 200 nm por çapı ve 0,043314 m² yüzey alanına sahip membran ünitesinden çapraz akış modda süzölmüştür. Sistemden %45 ortalama KOİ giderimi %100 AKM giderimi elde edilmiştir. 2,32 m/sn çapraz akış hızı, 3 bar transmembran basıncı altında 30 °C sıcaklıkta ve 1000 mg/L AKM konsantrasyonunda 415 L/m²*sa limit akı değerine ulaşılmıştır. Çalışmada membran sisteminin tek başına oldukça yüksek verimde KOİ giderimi yaptığı tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Ultrafiltrasyon, seramik membran, çapraz akışlı membran sistemi, kağıt atık suyu, askıda katı madde, atık su arıtımı.

ABSTRACT

TREATMENT OF PAPER INDUSTRY WASTEWATER USING CROSS FLOW ULTRAFILTRATION MEMBRANE SYSTEM

MSC THESIS

GIZEM NUR ÇELİK

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. BURHANETTİN FARIZOĞLU)

BALIKESİR, JANUARY - 2022

Paper industry plays an important role in the economy of many developing and developed countries. Besides that, paper industry is one of the heavy water polluting industries. Paper industry is defined with high water consumption and high suspended solids amount high and non-biodegradable content. Biological wastewater treatment is used frequently for paper industry waste water. For both facts that biological degradability is too low and for of wastewater, advanced treatment is a pre-condition. Among all the treatment processes developed, membrane technology is a good alternative to treat paper industry waste water. In this study, a direct application of membrane processes has been applied to raw paper industry wastewater. Ceramic membrane module has been used on wastewater received from Balıkesir Varaka Paper industry factory and direct filtration has been made on cross flow ultrafiltration unit. In terms of suspended solids cross flow membrane systems can be very successful. Raw wastewater (COD 5756 mg/L and SS 2233,3 mg/L) has been filtered in cross flow membrane module (200 nm por dimension and 0,044314 m² membrane surface area). 45% average COD and 100% SS removal has been achieved from the system. At 2,32 m/second cross flow speed, under 3 bar transmembrane pressure, 30 °C wastewater temperature and 1000 mg/L SS concentration, 415 L/m²*h limit flux value has been reached. In this study it has been determined that membrane systems had a rather high performance of COD removal alone.

KEYWORDS: Ultrafiltration, ceramic membrane, crossflow membrane system, paper wastewater, suspended solid, wastewater treatment.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1 Kağıt Endüstrisi	4
2.1.1 Kağıdın Tarihçesi	4
2.1.2 Kağıt Endüstrisi.....	4
2.1.2.1 Kağıt Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	6
2.1.2.2 Kağıt Üretim Prosesi	6
2.1.2.3 Atık Kağıttan Kağıt Üretimi.....	7
2.1.2.4 Atık Kağıttan Kağıt Üretiminin Avantajları	8
2.1.3 Kağıt Endüstrisi Atık Sularının Özellikleri.....	9
2.1.4 Kağıt Endüstrisi Atık Sularının Arıtma Yöntemleri	10
2.1.4.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri.....	10
2.1.4.2 Aktif Çamur Sistemleri	10
2.1.4.3 Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Sistemleri.....	11
2.1.4.4 Aerobik Lagünler	11
2.1.4.5 Anaerobik Arıtma Prosesleri	11
2.1.4.6 Fizikokimyasal Arıtma Prosesleri	11
2.2 Membran Prosesler	12
2.2.1 Membranların Tarihsel Gelişimi	13
2.2.2 Membranların Sınıflandırılması	14
2.2.2.1 Plaka Membranlar	15
2.2.2.2 Spiral Sargılı Membranlar	15
2.2.2.3 Boru Tipi Membranlar (Tübüler Membranlar)	16
2.2.2.4 Boşluklu Elyaf Membranlar	17
2.2.3 Membranların Por Çaplarına Göre Sınıflandırılması	17
2.2.3.1 Mikrofiltrasyon Membranları	18
2.2.3.2 Ultrafiltrasyon Membranları.....	18
2.2.3.3 Nanofiltrasyon Membranları	20
2.2.3.4 Ters Osmoz Membranları.....	20
2.2.4 Membran Performansını Etkileyen Faktörler.....	21
2.2.4.1 Basınç	21
2.2.4.2 Sıcaklık.....	23
2.2.4.3 Viskozite.....	23
2.2.4.4 Akı	23

2.2.5	Membranda Filtrasyon Teknikleri.....	25
2.2.6	Membranda Konsantrasyon Polarizasyonu ve Tıkanma.....	28
2.2.7	Membranda Akı Azalması	29
2.2.8	Ultrafiltrasyonda Akı Azalması	30
2.2.9	Membranların Avantajları.....	32
2.2.9.1	Seramik Membranlar ve Avantajları	33
3.	MATERYAL VE METOD.....	34
3.1	Materyal	34
3.2	Deney Sistemi	34
3.2.1	Sistemin Çalışması.....	34
3.2.2	Çapraz Akışlı Seramik Membran Sistemi.....	35
3.2.3	Kullanılan Membran Özellikleri	37
3.3	Metod	39
3.3.1	pH Ölçümü	39
3.3.2	İletkenlik Ölçümü.....	39
3.3.3	Renk Ölçümü	39
3.3.4	Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi	39
3.3.5	Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) Analizi.....	40
3.3.6	Askıda Katı Madde (AKM) Ölçülmesi	40
3.3.7	Transmembran Basıncı (TMP).....	40
3.3.8	Çapraz Akış Hızı (v)	41
3.3.9	Membran Akısı (J)	41
4.	BULGULAR.....	42
4.1	Deneylerde Kullanılan Atık Suyun Karakterizasyonu.....	42
4.2	Membran Arıtım Performansının İncelenmesi	44
4.2.1	Çapraz Akış Hızının Etkisi	44
4.2.2	Transmembran Basıncının Etkisi	46
4.2.3	Sıcaklığın Etkisi	48
4.2.4	AKM Etkisi	49
4.2.5	Arıtma Tesisinin Farklı Ünitelerinden Alınan İçeriğin Membran Filtrasyon Özellikleri.....	51
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	54
6.	KAYNAKLAR (IEEE)	56
	ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Kağıt üretim akış şeması.....	7
Şekil 2.2: Membran ayırma mekanizması.....	13
Şekil 2.3: Geometrik şekillerine göre membranlar.....	14
Şekil 2.4: Plaka membranların çalışma prensibi.....	15
Şekil 2.5: Spiral sargılı membranların çalışma prensibi.....	16
Şekil 2.6: Tübüler membranların çalışma prensibi.....	16
Şekil 2.7: Boşluklu elyaf membranın çalışma prensibi.....	17
Şekil 2.8: Membran filtrasyonu.....	17
Şekil 2.9: Mikrofiltrasyon membran.....	18
Şekil 2.10: Ultrafiltrasyon membran.....	19
Şekil 2.11: Nanofiltrasyon membran.....	20
Şekil 2.12: Ters osmoz membranı.....	21
Şekil 2.13: Transmembran basıncı ile akının grafiği.....	23
Şekil 2.14: Klasik akışlı filtrasyon (dead-end).....	25
Şekil 2.15: Çapraz akışlı filtrasyon (cross-flow).....	26
Şekil 2.16: Filtrasyon teknikleri arasındaki fark.....	27
Şekil 2.17: Parçacıklara etki eden kuvvetler.....	27
Şekil 2.18: Konsantrasyon polarizasyonu.....	28
Şekil 2.19: Akıda zamanla meydana gelen azalma.....	29
Şekil 2.20: Ultrafiltrasyonda gözlenen tipik akı-zaman grafiği.....	31
Şekil 2.21: Gözenekli membranda gerçekleşen kirlenme mekanizmaları.....	32
Şekil 3.1: Deneylerde kullanılan sistemin şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.2: Deneylerde kullanılan çapraz akışlı membran sistemi.....	36
Şekil 3.3: Deneylerde kullanılan ultrafiltrasyon membran.....	38
Şekil 3.4: KOİ ölçümünde yararlanılan kalibrasyon eğrisi.....	40
Şekil 4.1: Ham atık su, membran çıkış suyu (t=3 sa).....	44
Şekil 4.2: Çapraz akış hızı ile akıların zamanla değişimi (25 °C, 2 bar TMP, 200 nm por çapı).....	45
Şekil 4.3: Transmembran basıncı ile akıların zamanla değişimi (25 °C, Vç: 2,32 m/sn, 200 nm por çapı).....	47
Şekil 4.4: Akıların sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi (2 bar TMP, Vç: 3,48 m/sn, 200 nm por çapı).....	48
Şekil 4.5: Akıların AKM konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (25 °C, Vç: 1,39 m/sn, 200 nm por çapı).....	50
Şekil 4.6: Farklı atık suların zamanla akılara etkisi (30 °C, Vç: 2,32 m/sn, 200 nm por çapı).....	52

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: Kağıt endüstrisi atık sularının karakterizasyonu.	43
Tablo 4.2: Varaka kağıt fabrikası atık suyunun karakterizasyonu	44
Tablo 4.3: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri	46
Tablo 4.4: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri	47
Tablo 4.5: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri	49
Tablo 4.6: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri	51
Tablo 4.7: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri	52
Tablo 4.8: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri	53

SEMBOL LİSTESİ

AKM	: Askıda Katı Madde (mg/L)
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı (mg/L)
Ca	: Kalsiyum
Cl	: Klorür
Da	: Dalton
m	: Metre
MBR	: Membran Bioreaktör
mg	: Miligram (10^{-3} g)
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre (10^{-9} m)
MF	: Mikrofiltrasyon
Mg	: Magnezyum
NF	: Nanofiltrasyon
kDa	: Kilodalton
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
kW	: Kilowatt
L	: Litre
RO	: Ters Osmoz
S	: Saniye
Sa	: Saat
TMP	: Transmembran Basıncı veya ΔP (Pa)
UF	: Ultrafiltrasyon
Vç	: Çapraz Akış Hızı (m/sn)
J	: Akı ($m^3/m^2.s$ veya $L/m^2.sa$)
μ	: Akışkanın Vizkozitesi
μm	: Mikrometre (10^{-6} m)

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarım bana yol gösteren saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU'na teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarım esnasında benden desteğini ve bilgisini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Süleyman UZUNER'e şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım için gerekli olan atık suyu temin ederken fabrikada bana yardımcı olan Varaka kağıt fabrikasının mühendisi Yusuf Kemal ÖZDEN başta olmak üzere yardımcı olan diğer tüm çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Teşekkürden fazlasını hakeden hayatım boyunca maddi manevi her zaman yanımda olan bana hayattaki yolumu gösteren ve başarılarımı borçlu olduğum canımdan bile daha değerli biricik ailem İsmail ÇELİK, Dilek ÇELİK, Alperen ÇELİK ve Gamze Nur ÇELİK'e teşekkür ediyorum. Ayrıca atık su teminimi sağlayan bu konuda benden yardımlarını hiç esirgemeyen bu konuda beni hiç üzmeyen yormayan bugüne kadar benim için hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan canım babam İsmail ÇELİK'e ayrıyeten teşekkür ederim. Bu çalışmada en az benim kadar emeği bulunmaktadır. Onlar olmasa bu çalışma da olmazdı.

Son olarak tez çalışmam boyunca bana moral veren her konuda bana destek olan yardımlarını benden hiç esirgemeyen başta değerli arkadaşım Fadime Songül ÖZÇELİK olmak üzere yardım eden diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Balıkesir, 2022

Gizem Nur Çelik

1. GİRİŞ

Su sıkıntısı Dünyamızın en önemli problemlerinden biri olarak gün geçtikçe kendini göstermektedir. Artan nüfus ve azalan su kaynakları sebebiyle suya olan ihtiyaç 21. yüzyılın en büyük sorunu haline gelmektedir. Kullanılan suların arıtımı ve tekrar kullanılması çok önemli konuların başında gelmektedir [1].

Dünyada su tüketiminde bilindiği gibi önemli bir bileşen de endüstriyel atık sulardır. Sanayileşme ile çevre kirlenmesi artarken bu durumdan en çok etkilenen su ortamı olmaktadır. Üretim sırasında kullanılan su ortama direkt verildiğinde ortam su kalitesi açısından olumsuz etkilenmektedir. Daima su kaynaklarındaki su kalitesinin kullanılabilir formda olması beklenir. Bu yüzden su kaynaklarının korunabilmesi için su kirlenmesinin kontrol altına alınması gerekir. Bunun için de kullanılan sular alıcı ortama arıtılarak verilmelidir [2].

Kağıt, mekanik ya da kimyasal yollarla bitkisel selülozun liflendirilmesiyle ya da kullanılmış kağıtların yeniden liflendirilmesi ile elde edilen hamurlardan elde edilen, üzerine baskı yapmaya elverişli tabaka olarak tanımlanır. Kağıt, ormancılık endüstrisinin önemli bir ürünüdür ve toplumumuzda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kağıt ürünleri yalnızca yayıncılık ürünlerinde ve yazı yazmak için uygulamalarda değil, aynı zamanda çeşitli kağıtlarda, kartonlarda, renkli kağıtlarda v.b. uygulamalarda kullanılır. Kağıt hamuru ve kağıt, odun geri dönüştürülmüş kağıt ve tarım atıklarından üretilir. Gelişmekte olan ülkelerde selüloz liflerinin yaklaşık %60'ı bambu, saz, şeker kamışı lifleri, tahıl samanı, keten gibi odun dışı hammaddelerden kaynaklanmaktadır. İşlenmemiş lifler hem yumuşak ağaçtan hem de sert ağaçtan üretilir. Çam ve ladin en çok kullanılan yumuşak ağaçlardır ve yaygın sert ağaçlar ise kavak, huş ağacı ve kayın ağacı kullanılır. Sıcak ve nemli iklimlerde, okaliptüs ve akasya gibi sert ağaç türleri kullanılır. Selüloz lif miktarı hem sert ağaçlarda hem yumuşak ağaçlarda %40'tır. Selüloz, glikoz birimlerinin büyük doğrusal polisakkaritidir. Selüloz liflerinin yanı sıra, odun ayrıca hemiselüloz, lignin ve özütleyici bileşikleri içerir. Lignin çok dallı bir polimerdir. Hem yumuşak ağaçlar hem de sert ağaçlar %21 ile %27 arasında lignin içerir. Odun ayrıca %4 oranında farklı bileşikler içerir. Kimyasal bileşimi ağacın cinsine, büyüdüğü yere ve çevre koşullarına bağlıdır. Kağıtı samanla birlikte pamuk ve keten gibi birçok farklı malzemen yapılmış olmasına rağmen, günümüzde en çok kullanılan hammadde ahşaptır. İkinci en yaygın lif kaynağı eski kâğıttır. Çin ve Hindistan gibi gelişmekte olan

ülkelerde, ana lif kaynağı odun değildir. En yaygın kullanılan malzeme samandır ardından şeker kamışı ve bambu gelir [3].

Kağıt endüstrisinde, üretilen kağıdın üretim şekline ve tipine uygun kullanılan su miktarı ve oluşan atık suların özellikleri değişmektedir. Bir ton kağıt üretimi için ortalama 50 ton suya ihtiyaç duyulmakta özellikle kağıt hamuru üretimi boyunca fazla miktarda ve yüksek kirlilik yükünde atık sular oluşmaktadır. Bu endüstrinin ana hammaddesi olan odun susuzlaştırma, eleme ve yıkama işlemlerinden geçirilerek hamur haline getirilmesi sırasında karbonhidrat, lignin ve de farklı tipte ayrıştırıcılar atık suya geçmektedir. Bu bileşikler biyolojik ayrışabilirliği düşük bileşikler olarak nitelendirilmektedir. 250'den fazla kimyasal maddenin kağıt üretiminin farklı aşamalarında kullanıldığı tespit edilmektedir. Kağıt üretimi aşamasında harcanan su miktarının fazla olması ve biyolojik olarak ayrışamayan kirleticiler içermesi bu atık suların çevresel yönden büyük bir sorun haline getirmiştir. Ayrıca, kağıt fabrikalarında oluşan atık sular önemli derecede zehirlilik özelliği taşımaktadır. Kağıt endüstrisi atık sularının arıtımı için genellikle biyolojik arıtma teknolojileri olan aktif çamur ile havalandırılmalı lagün sistemleri uygulanmaktadır. Fakat lignin ve türevleri gibi fazla stabilizeye sahip bileşikler bu tür biyolojik yöntemlerle tam olarak parçalanamamakta ve yeteri kadar renk kaybı sağlanamamaktadır. Bu biyolojik yöntemler aynı zamanda kağıt endüstrisi atık sularının arıtılması için gerekli olan aerobik süre için geniş alan gereksinimleri, mikroorganizmalar için ihtiyaç olan sıcaklık ile pH ayarı ile nütrient ihtiyaçlarının yoğun kontrolünden dolayı tercih edilmemektedir. Bu sebepten dolayı atık suların arıtımında günümüzde membran teknolojileri, ileri oksidasyon prosesleri, adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtım yöntemleri gibi alternatif teknolojiler tercih edilmektedir bu teknolojiler sayesinde suyun geri kazanılması sayesinde temiz su kullanımının önüne geçilmiş hem de standartlara uygun arıtılmış çıkış suyu eldesi sağlamaktadır [4].

Kağıt endüstrisi çok yoğun su tüketen bir endüstridir. Kağıt atık suyunda askıda katı maddeler, selüloz, organik bileşikler, yağ asitleri, çeşitli klorlu bileşikler ve lignin gibi kirleticiler bulunmaktadır [5].

Ultrafiltrasyon, atık su arıtmak için umut verici bir yöntemdir. Ultrafiltrasyon ile su arıtımı uygulaması son on yılda hızlı bir gelişme göstermektedir. Gelişmekte olan ülkelerde milyonlarca önlenebilir ölüm, kirli içme suyunda bulunan mikroorganizmalar tarafından kaynaklanmaktadır. Genellikle kolay otomasyonlu, yüksek bulanıklık, organik madde ve

virüs giderme oranı yüksek basınçlı bir membran filtrasyonudur. Atık su, yer çekimi ya da bir pompa tarafından sağlanan bir transmembran basıncı altında filtreden geçerken bakteri ve çoğu virüsü uzaklaştırabilir. Ultrafiltrasyon sistemlerinin maliyetlerinin giderek düşmesi, yüzey sularının arıtımında doğrudan kullanılabilmesi, kimyasal madde ilavesine gerek duyulmaması, sürekli ve kolay işletilebilmeleri, koagülasyon flokülasyon sistemleri ile entegre edilebilmeleri gibi çeşitli üstünlükleri bulunmaktadır [6].

Bu çalışmanın amacı, ileri ve popüler bir teknoloji olan membran sistemleri ile atık su arıtma yöntemlerinden olan ultrafiltrasyon membranı ile bir kağıt fabrikasından alınan kağıt atık suyunu farklı parametreler (basınç, çapraz akış hızı, sıcaklık, akım) deneyerek seramik ultrafiltrasyon modülü aracılığıyla çapraz akış filtrasyon yöntemi ile arıtmak ve kullanılabilir su elde etmektir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Kağıt Endüstrisi

2.1.1 Kağıdın Tarihçesi

Kağıt ve kartonun ilk kez milattan sonra 105'te bambu elyafından Çin'de Ts'ai Lun olarak bilinen kişi tarafından elde edildiği kabul edilmektedir. Yapılan kazılarda ve araştırmalarda Orta Asya'da üçüncü yüzyıl ve yedinci yüzyıl arasında kullanılan kağıtların kenevir, kendir, pamuk ve dut ağacı kabuklarından elde edilmiş olduğu anlaşılmaktadır. Kağıt yapım merkezi Çin'in dışında ilk defa Semerkand'da kuruldu. İlk defa Bağdat'ta 754 senesinde, Yakın Doğuda bilim adamlarına ve bilime yararlarıyla bilinen Abbasi hükümdarı Harun Reşid zamanında kuruldu. Batı toplulukları 400 sene gibi uzun bir zamandan sonra kağıdın varlığından gene Müslümanlar sayesinde haberdar oldular. Daha sonra kağıt fabrikaları Mısır, Şam ve Trablusgarb'da kuruldu. Kuzey Afrikayı Müslümanların fethetmesi ve sonrasında İspanya'ya geçmeleri üzerine, kütüphaneleriyle tanınmış ve kütüphanelerinin savaş sonrası yıkılan yakılan Endülüs emevileri zamanında kağıt fabrikaları'da Avrupa'ya taşındı. Çin'de binlerce yıl önce üretimine başlanan kağıt, zaman geçtikçe daha yeni metotlarla üretildi ve ilk defa makinada 18. Yüzyılda Fransa'da üretildi. Kağıt makinalarında teknolojik gelişmelere paralel olarak günümüzdeki çok motorlu tahrik sistemli, gramaj, pH, rutubet ve sıcaklık gibi özelliklere sürekli hakim olabilen otomatik kağıt makinaları ortaya çıkmaktadır. 1803 yılında bulunan uzun elekli kağıt makinesi sayesinde devamlı kağıt eldesi elde edilmektedir. 20-25 yıl bu buluşun hayata geçirilmesi sürmüş, Avrupa'daki gelişmiş sanayi ülkelerinde 1830-1846 yılları arasında çeşitli tarihlerde kurulmaya başlandı [7].

2.1.2 Kağıt Endüstrisi

Kağıt sektörü; yıllık bitkiler ve atık kağıt hammaddelerinden selüloz, odun hamuru, eski kağıt hamuru üretilmesi ve bu ara ürünlerin değişik mekanik, kimyasal işlemlerle kağıda dönüştürülmesine kadar geçen aşamaları içeren sanayi koludur. Selüloz ara ürünü, kağıt karton ise nihai ürünü oluşturmaktadır. Selüloz bir karbonhidrat olup, bitki hücrelerinin duvar dokularının ana kısmını teşkil eder. Kağıt teknik açıdan, lifsel yapılı hammaddenin çeşitli işlemler sonucunda hidrojen bağları oluşumuyla düzgün bir tabaka haline dönüştürülmüş şeklidir.

Dünya genelinde, kağıt endüstrisi üretim yaparken kullandığı su miktarı ve oluşturduğu atık su miktarı olarak ciddi derecede çevre problemi oluşan endüstrilerin başında gelmektedir. Ülkemizde kağıt endüstrisi ekonomik açıdan önemli bir yer tutmakta olup, diğer endüstri kollarına göre üretim başına harcanan su ve oluşan kirlilik yükü ile meydana gelen atık su miktarı oldukça yüksektir [8].

Kağıt, çeşitli özellikler kazandırılmak amacıyla kullanıldığı alana göre katkı maddeleriyle üretilmiş bir elyaf karışımıdır. 1,5 mm'yi bulan uzunlukları elyafın keçeleştirilmesi ile oluşur. Ana hammadde kaynağı odun olmasının yanı sıra mevsimlik bitki sapları olan elyafdan da yararlanılmaktadır. Kimyasaldan, odun içerisinde yer alan elyafı tutan ana madde lignin çeşitli prosesler ile arındırılır. Keçeleşmeyi düzenleyebilmek için su taşıyıcı ortam olarak kullanılır. Su, kağıt üretiminin hangi aşamasına bakarsak bakalım kullanılır. Kağıt endüstrisinde elde edilen kağıdın üretim şekline ve tipine bakılarak üretim aşamasında kullanılan su miktarı ve oluşan atık suların özellikleri değişmektedir. Genel olarak bir ton kağıt ile elde edebilmek amacıyla 50 ton suya gereksinim olmaktadır. Kağıt tesisleri ilk kurulur iken su kaynaklarının bulunduğu alana inşaa edilmektedir. Aynı şekilde zamanında el yapımı kağıt da akarsu kaynaklarının olduğu alanlar seçilmektedir. Yıllar içinde su kaynaklarının yetersiz olması suyun geri kullanımının önemini artırmaktadır. Kişi başı kağıt kullanımı gelişmişlik seviyesiyle bağdaştırılmaktadır. Ülkelere ayrılan gayri safi milli hasıla ile kişi başı kağıt kullanımı arasında iyi bir korelasyon olduğu görülür [7].

Sektör şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

1. Kültürel Kağıtlar:

A) Yazı Kağıtları: Yazı yazılabilir ve baskı yapılabilir nitelikteki kağıtlardır. Yapı itibariyle kimyasal selüloz ile mekaniksel odun hamurundan oluşmaktadır.

B) Gazete Kağıdı: Düşük oranda kimyasal selüloz ile yüksek oranlarda mekaniksel odun hamuru ihtiva eden ve genellikle gazete basımı için kullanılan kağıtlardır.

2. Endüstriyel Kağıtlar:

A) Sargılık Kağıtlar: Ambalaj malzemesi olarak kullanılan atık kağıt, odun hamuru ve selülozdan yapılan kağıtlardır.

B) Temizlik Kağıtları: Düşük gramajlı, selüloz ve atık kağıt içeren kağıtlardır.

C) Kraft Torba Kağıdı: Çok dayanıklı beyazlatılmış ya da beyazlatılmamış kraft selülozundan elde edilen kağıtlardır.

D) Oluklu Mukavva Kağıdı: Ambalaj kutularının imalinde destekleyici ve kırılğan eşyaların paketlenmesinde kullanılır.

E) Kartonlar: Bir veya daha çok katlı fazla gramajlı olabilen kağıtlardır.

F) Sigara ve İnce Özel Kağıtlar: Yüksek mukavemetli ve düşük gramajlı çoğunlukla kendir, keten, paçavra selüloz ve jütten elde edilen kağıtlardır [9].

2.1.2.1 Kağıt Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Selüloz, kağıt üretiminde kullanılan asıl hammaddedir. Odun ise selülozun ana kaynağıdır. Kağıt yapımında selülozun hammadde olarak kullanılmasının sebebi ise lifli yapısıdır. Asıl hammadde kaynakları odun, pamuk, saman, kamış, kendir, olsa da kağıt üretiminde atık kağıt ikincil lif kaynağı olarak kullanılmaktadır. Atık kağıtlar çok daha avantajlıdır.

Kağıt üretiminde kullanılan hammaddeler aşağıdaki sıralayabiliriz:

- Kimyasal içerikli odun selülozları,
- Odun hamuru,
- Yıllık bitkilerden üretilen hamur selülozları,
- Atık kağıt hamuru

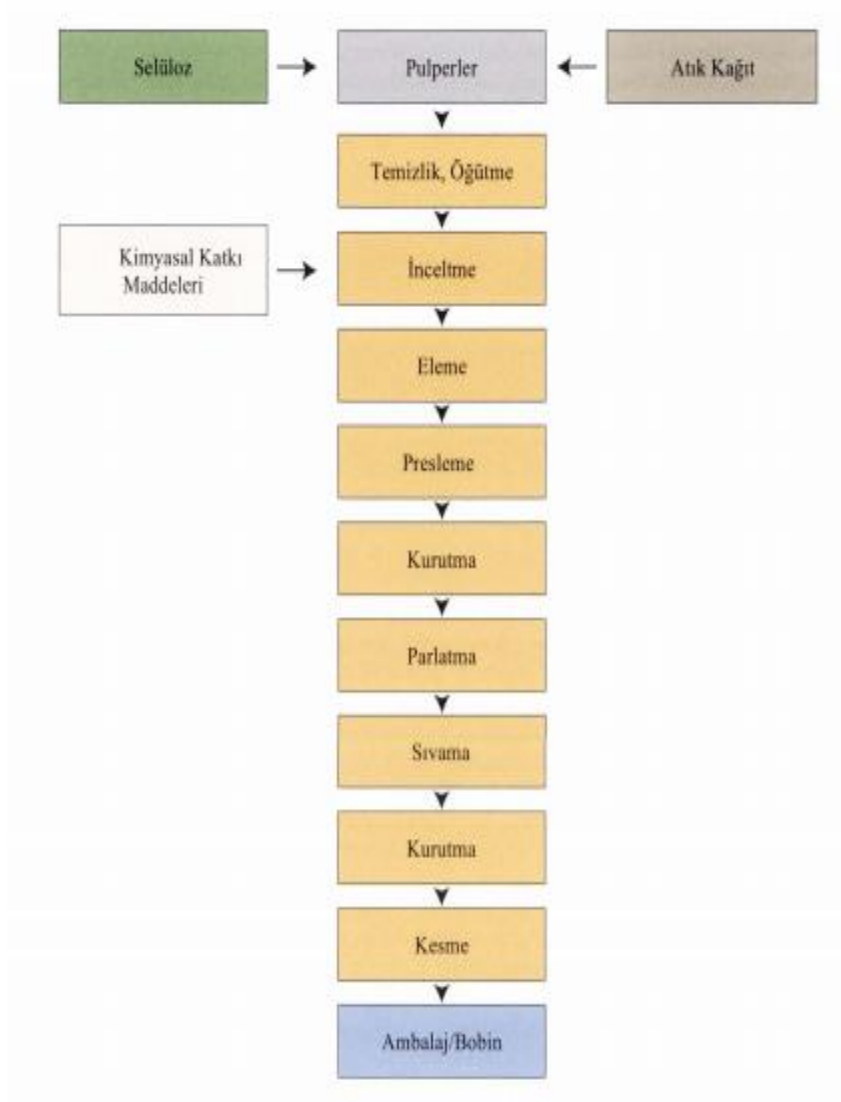
Ülkemizde kağıt endüstrisinde kullanılan hammadde tüketimi %10'unu yıllık bitkiler, %21'i atık kağıtlar ve %69'unu odun (ağaç türü olarak nerdeyse tamamı iğne yapraklı) oluşturmaktadır [10].

2.1.2.2 Kağıt Üretim Prosesi

Kağıdın üretim süreci, ilk olarak selülozu elde edebilmek için yıllık ve odunsu bitkilerin dövülmesi ile başlar. Selülozun elde edilmesi sürecinde, yongalama makinesinde odunlar, kesme makinelerinde ise yıllık bitkiler ufak parçalara ayrılır. Mekanik işlem süresi sonunda elde edilen parçalar, 135-180 derece sıcaklıkta 3-6 bar basınçta çeşitli kimyasal madde çözeltileri ile pişirilerek selüloz hamuru hazırlanır. Elde edilen selüloz, içindeki az pişmiş kısımlardan ve yabancı maddelerden ayrıştırılarak öğütülme işleminden geçer. Bu aşamada, elde edilmek istenilen kağıdın türüne göre boya eklenir. Elde edilen hamur, hamurun suyunu bırakması için yatay hamur teknelerinin dağıtma ve elek kasalarında süzgeçten geçirilir. Sonrasında hamuru suyundan arındırma işlemi devam etmek için presleme işlemi devam eder. Daha sonra, kurutma silindirine preslenen hamur gönderilir. Son olarak, istenilen boyutlarda kağıt-karton kesilerek yahut bobin şekli oluşturularak ambalajlanır ve satışa sunulur.

Kağıt üretimini şöyle özetleyebiliriz:

- Mekanik işlem selüloz elde etmek için,
- Sırasıyla açma, dövme, parçalama, öğütme ve katkı maddelerinin eklenmesi hamur elde etmek için,
- Süzme, presleme ve kurutma işlemleri kağıt-karton elde etmek için,
- Ürünlerin ambalajlanması [11].



Şekil 2.1: Kağıt üretim akış şeması [11].

2.1.2.3 Atık Kağıttan Kağıt Üretimi

Kağıt üretiminde hammadde olarak, kullanılan kağıt-karton ürünlerinin geri dönüştürülerek kullanmak mümkün olmaktadır. Bu sayede kağıttan kağıt üretilmesi sonucu daha fazla ağaç

kesilmesi önlenilmekte ve kullanılmış kağıtların çöpe atılmasına engel olunarak çevre kirliliğinin önüne geçilmektedir.

Kağıt atıkları, balyalar halinde geri dönüşüm tesislerine getirilmektedir. İlk olarak yapışık halde gelen kağıt liflerinin ayrılması gerekmektedir. Büyük kapasiteli tanklar bu işlem için kullanılır. Kağıt atıklar su içinde karıştırılır. Lifler, ıslatılma ve karıştırılma işleminden sonra ayrılmış olur. Kütle tankın dibine çekilir ve su dışarıya atılır. İkinci adımda lif kütlesi temizlenir. Bu aşamada yapışkan, plastik kağıtlar ve kağıt atışları giderilir. Aynı zamanda polistren, mantar, tahta ve diğer plastikler ayrılır. Konik silindir içinde, kirli lif hamuru girdap yaparak döner. Bu hızlı dönme sonucunda kağıttan daha hafif maddeler üstte kalır. Alt kısımda ise ağır malzemeler yer alır. Plastik ve cam gibi ağır malzemeler alt kısımdaki elek ve yarıklarda giderilir. Elde etmek istenen kağıt ve karton türüne göre, boyadan arındırma işlemi uygulanır. Boya giderme prosesi iki türdür. Kağıt kütlesi, ilk proste, kostik soda, su, sabun bu bölmeye konur. Hava üfleyicileri sayesinde köpük oluşumu sağlanır. Köpük haline gelen boya partikülleri köpük haline gelir ve yüzeye taşınarak çekilir. Daha sonra yıkama aşamasına gelir burada kağıt liflerinden boyayı arındırabilmek için mekanik bir metot uygulanır. Tanklar özellikle defalarca su ile doldurulup boşaltılmalıdır. Kirlilikler ve diğer maddeler kağıt kütlesinden giderildikten sonra boyutlandırma sistemine taşınır. Presleme ve kurutma işleminden geçen hamur, üretilen kağıt rulolar halinde kullanıma hazır hale gelir [12].

2.1.2.4 Atık Kağıttan Kağıt Üretmenin Avantajları

Atık kağıttan yeni kağıt üretmek, doğanın korunması yani daha az ağaç kesilmesi demektir. Küresel ısınmanın nedenlerinden biri olan bitki örtüsünün yok edilmesi bu yöntemle küresel ısınmanın önüne geçilmiş olur.

1 ton atık kağıt çöpe atılmayıp tekrar kağıt üretiminde kullanıldığı zaman;

- Çam ağaçlarından 17 adet kesilmesini,
- Atmosfere 36 ton sera gazı CO₂ salınmasını,
- Atmosfere 267 kg kirletici gazın atılmasını,
- Fuel-oilinin 1750 litre israf edilmesi,
- Elektrik enerjisinin 4100 kWh israf edilmesinin,
- Orman alanının 85 m² israf edilmesinin,
- Suyun 38,8 tonluk kısmının israf edilmesi önlenmiş olur [9].

2.1.3 Kağıt Endüstrisi Atık Sularının Özellikleri

Kağıt endüstrisi, çok yoğun su tüketen bir endüstridir. Dünyada, metal ve kimya endüstrilerinden sonra su tüketiminde üçüncü sırada yer almaktadır. Kağıt üretimi sırasında 1 ton kağıt başına 60 m³ su kullanılmaktadır. En iyi cins kağıt üretiminde 1000 m³/ton atık su oluşmaktadır. Su tüketimini azaltmak ve atık su arıtma kapasitesini düşürmek için arıtılmış suyun geri dönüştürülmesine ihtiyaç vardır [6].

Avrupa komisyonuna göre, Avrupa'da kağıt üretim tesislerinde soğutma suyu amacıyla yaklaşık 50 m³/ton dan daha fazla su kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisinde 1 ton ürün başına 10,5 m³ temiz su kullanılmaktadır. Kağıt makinelerinde kurutma bölümünde ise 1 ton kağıtta yaklaşık 1,5 m³ buharlaşma olmaktadır. Yıkama suları olarak adlandırılan temizleme suları ise 5-20 m³/ton arasında kullanılmaktadır. Çözücü ve seyrelme amacıyla dolgu ve katkı maddeleri için 1,5-3 m³/ton arasında su kullanılmaktadır [13].

Kağıt hamuru hazırlama atık suları (selüloz üretimi) "siyah su", kağıt elde etme atık suları "beyaz su" olarak adlandırılırlar. Kağıt hamuru atık suları, pişirme, yıkama, ağartma, kalınlaştırma, elyaflara ayırma işlemlerinden gelir. Bu atıkların içeriği sodyum, sülfid sıvısı, karbonat, kazein, sülfid, kağıt, kil, mürekkep, elyaf, boyalar ve yağ-gress içermektedir. Kağıt tesislerinden AKM içeriği yüksek atık sular içermektedir [14].

Atık kağıttan kağıt üreten fabrikaların atık sularında bulunan organik içerikli kirleticiler 5 kısımda incelenebilir:

1) Odunun ana bileşenleri (yağ asitleri ile reçine): Atık kağıttan kağıt elde eden endüstrilerde reçine asitleri tespit edilmiştir. Kağıt endüstrisi atık sularında ve proses sularında reçine asitleri, odun maddesinin kollodial olarak dağılması ve çözünmesi sonucu diğer ekstraktiflerle (liglanlar, hemiselülozlar, steril esterler, yağ asitleri, trigliseridler) beraber bulunurlar. En sık rastlanan yağ asitleri abietik, primarik, dehidroabietik, stearik, oleik asit ve yağ asitleridir.

2) Fenolik bileşenler: Fenolik bileşiklerin kaynağı lignindir. Tespit edilen fenolik bileşikler fenol, p-kresol, bütilbenzen, benzilalkol dir. Bisfenol A (BPA), mürekkebin bir bileşeni olduğundan mürekkep giderme işlemi sırasında atık suya karışır. Karbonsuz kopya kağıdı ve termal kağıt üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu nedenle BPA'yı kağıdı geri kazanan birçok fabrikanın atık suya verdiği düşünülmektedir.

- 3) Nişastanın bozunma ürünleri: Nişastanın bozunmasından ileri gelen asidik fraksiyonu içerir.
- 4) Biositler: Kağıt endüstrisinde çoğunlukla kullanılan biosit 2-(thiocyanomethylthio) benzothiazole (TCMBT)' dir.
- 5) Sürfaktanlar: Mürekkep işleme sırasında atık kağıttan kağıt elde eden fabrikalar kullanır [10].

2.1.4 Kağıt Endüstrisi Atık Sularının Arıtma Yöntemleri

Kağıt üretim sürecinde ortaya çıkan atık suyun arıtılabilmesi için genellikle ön arıtma, fiziksel arıtma ve ikincil arıtma metotları kullanılmaktadır.

- Ön arıtma: ızgara, kum tutucu
- Fiziksel arıtma: çöktürme, flotasyon, filtrasyon
- Biyolojik arıtma: aktif çamur, aerobik lagün, anaerobik arıtma, ardışık
- Fiziko/kimyasal arıtma: membran sistemleri, koagülasyon, çöktürme, ozonlama [15].

2.1.4.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Kağıt atık sularının arıtımında, çöktürme ve flotasyon ön arıtım olarak biyolojik arıtma öncesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemde amaç lif, lif atıkları, dolgu, kabuk parçacıkları, kaplama malzemeleri ve diğer organik maddeler gibi askıda katı maddelerin giderilmesidir. Bu yöntemler ile AKM %80'in üzerinde giderimi sağlanabilmektedir. Ancak düşük oranda organik madde giderimi olmaktadır [16].

2.1.4.2 Aktif Çamur Sistemleri

Kirleticilerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atık sudan uzaklaştırılmaları esasına dayanmaktadır. Verimli olsalar da biyolojik arıtım sistemleri lignin gibi suya renk veren bileşiklerin kompleks yapılara ve boyutlara sahip olmasından dolayı bu bileşiklerin arıtımlarında yetersiz kalmaktadır. Bununla beraber lignin algler yardımı ile hızlı bir şekilde giderilebilir. Dezavantajı ise mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu glikoz miktarının fazla olmasıdır. Finlandiya'da bulunan bir kağıt üretim tesisinde oluşan atık sular için tesiste olan aktif çamur sistemi ile %82 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Kağıt fabrikası atık suları için kullanılan aktif çamur sistemlerinde ortaya çıkan başlıca işletme problemleri ise azot ve fosfor kısıtlı olması, çamur kabarması ve ipliksi bakterilerin gelişimidir [17].

2.1.4.3 Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Sistemleri

Bu sistemde, ızgara ve kum tutuculardan sonra ham atık su direk havalandırma havuzuna verilir. Uzun havalandırma sistemlerinde ön çökeltme havuzları ve çamur çürütücüler yoktur. Bu yüzden aktif çamur sistemlerine göre inşaatı ve işletmesi daha kolaydır. Bu sistemlerde havalandırma havuzunda atık su uzun süre bekletildiği için bu ismi almaktadır [18].

2.1.4.4 Aerobik Lagünler

Kağıt endüstrisi ve kağıt hamuru atık sularının arıtımı için aerobik lagünler basit ve ekonomik biyolojik arıtma sistemleri olduğu için birçok laboratuvar ve gerçek ölçekli çalışmalara konu olmuştur. Bu sistemlerde, gerçek ölçekli arıtma tesisinde BOİ, düşük molekül ağırlıklı adsorplanabilen organik halojenler (AOX) ve yağ asitlerinin giderimlerinin olduğu görülmektedir [19].

2.1.4.5 Anaerobik Arıtma Prosesleri

Klorlu bileşiklerin parçalanmasında anaerobik mikroorganizmalar aerobik mikroorganizmalara göre daha etkilidirler. Ancak suların sülfür içerikli olması ve bu atık sularda anaerobik sistemlerin kullanılması sonucu hidrojen sülfür toksik etkiye sebep olmaktadır [20].

2.1.4.6 Fizikokimyasal Arıtma Prosesleri

Koagülasyon/Çöktürme

Atık sulara metal tuzlarının ilave edilmesi ile küçük partiküllerden daha büyük floklar oluşturularak kirleticilerin giderilmesine dayanan bir metottur. Yapılan bir çalışmada alum kullanılarak yapılan koagülasyon sonucunda atık su renk giderimi elde edildiği ancak klor ile ağartma ünitesinde yöntemin başarılı olmadığı belirtilmektedir [21].

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, kağıt atık sularından organik madde gideriminde kullanılan bir fizikokimyasal arıtım yöntemidir. En büyük dezavantajı olarak rejenere edilen adsorbetten kaynaklanan ek bir maliyet oluşumudur. Biyolojik olarak arıtılmış kağıt atık sularının aktif karbon ile ileri arıtımı incelenen çalışmada aktif karbonun toplam anyonik yük ve renk gideriminde yeterince başarılı bir yöntem olduğu belirlenmektedir. Ancak aktif karbonun ekonomik açıdan uygun olmamaktadır [22].

Ozon

Ozon prosesi yalnız olarak uygulanabildiği gibi farklı kombinasyonlarla da uygulanan arıtım yöntemidir. Ozon prosesi biyolojik arıtma öncesinde atık suyun biyolojik arıtılabilirliğini artırmak için uygulanabildiği gibi biyolojik arıtma sonrasında atık suyun tekrar kullanımı amaçlı da uygulanabilmektedir. Ozon eldesinin pahalı olması dezavantajıdır. Biyolojik olarak arıtılmış kağıt atık suyunun ozon prosesi ile arıtımı sonucunda renk giderimi %90'ın üzerinde elde edildi ve arıtım sonrasında biyolojik olarak arıtılabilirliği atık suyun 3 kat artmaktadır [23].

2.2 Membran Prosesler

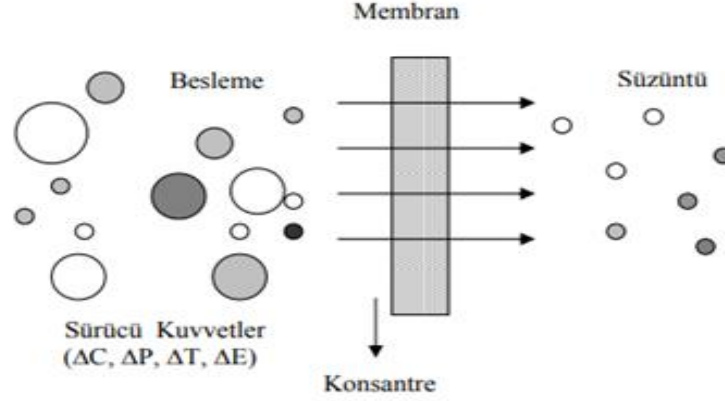
Membran, maddeleri seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan iki fazı birbirinden ayırmaya yarayan yarı geçirgen bir malzemedir. Başka bir deyişle, su ve atık su arıtımında membran prosesler suyun ince bir sentetik membrandan geçirilerek içindeki kirleticilerden ayrılması işlemidir. Su molekülleri membran porlarından geçerken kirleticiler membran porlarında tutulur.

Membran prosesler ilk defa gıda mühendisliği, kimya mühendisliğinde kullanılarak daha sonra su ve atık su arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. Membran prosesler özellikle atık su arıtımı kullanımında, proses suyu eldesi ve kullanım suyu geri kazanımında önemlidir.

Membran proseslerde ayırma mekanizması, sürücü kuvvetlerin etkisinde gerçekleşmektedir. Bu sürücü kuvvetler sıcaklık, basınç elektriksel potansiyel fark ve konsantrasyondur. Sürücü kuvvetlerin etkisiyle besleme akımı iki farklı akıma ayrılır. Süzüntü (permeat), membrandan geçen akımdır. Konsantre (konsentrat) ise membrandan geçemeyen akımdır. Süzüntüye karışan maddeler membranın gözenek çapından daha küçük maddelerdir. Konsantre akımında ise çözülmüş maddeler veya daha büyük moleküller tutulmaktadır [24].

Son zamanlarda kağıt endüstrisinde membran prosesler “sıfır sıvı atık” oluşumu anlayışı benimsenmeye başlanmıştır. Bu çerçevede, endüstriyel üretimde oluşan proses atık sularından değerli maddelerin geri kazanımı ve proses atık sularının arıtımında, deşarj kalitesinin iyileştirilmesi ve atık suyun geri kazanılarak proses suyu olarak geri kullanılması alanlarına sahiptir. Membran prosesler ile kağıt atık suyunun arıtılmasında en çok ultrafiltrasyon membranlarının kullanımı dikkat çekmektedir. Ultrafiltrasyon membranı ile kağıt atık suyundaki kolloidal maddeler, askıda katı maddeler, renkli bileşikler,

polisakkaritler yüksek oranda giderilmektedir. Ancak, tuz giderimi ve KOİ giderimi sırasıyla %10 ve %50 nin altına düşmektedir. Nanofiltrasyon membranı ile KOİ giderimi %80'in üzerinde olabilmektedir. Aynı zamanda kalsiyum, sülfat, magnezyum gibi iki değerlikli anyonlarda yüksek oranda giderilmektedir [25].



Şekil 2.2: Membran ayırma mekanizması [24].

2.2.1 Membranların Tarihsel Gelişimi

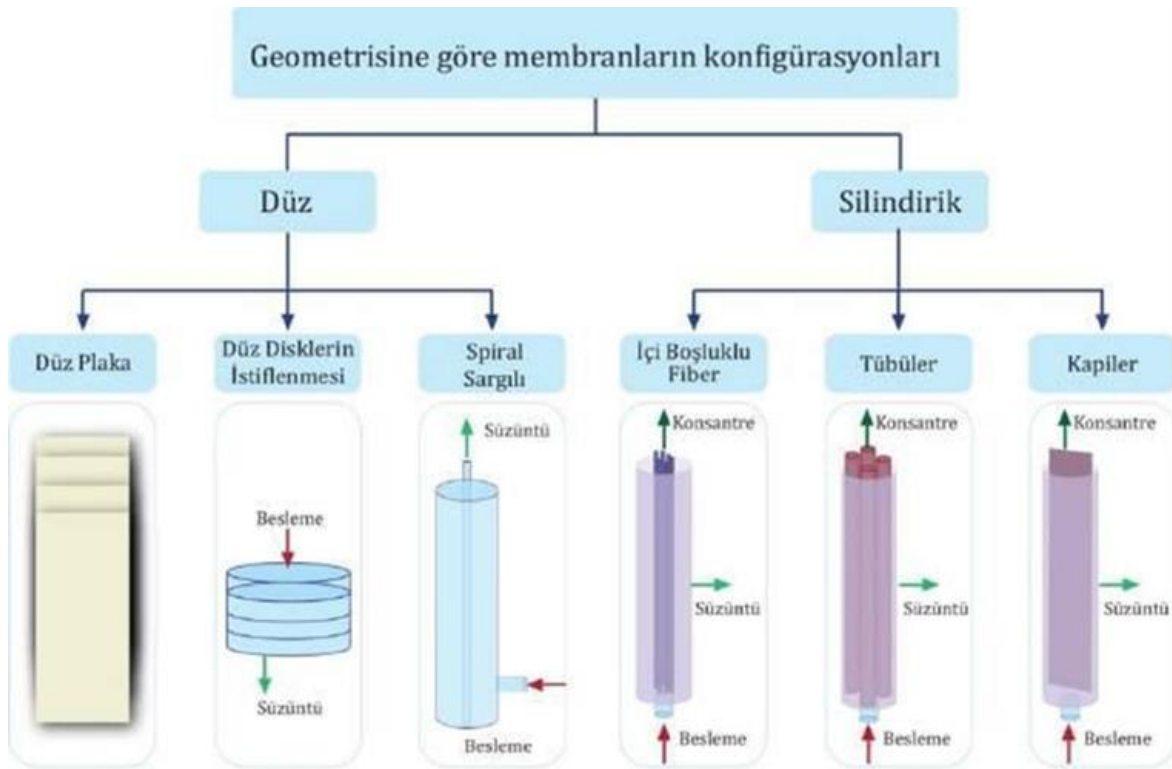
Membranlarla ilgili ilk bilimsel çalışma 18. yüzyılda yapılmaya başlandı. İlk başlarda çalışmalarda membran olarak hayvan bağırsağı ile balık ve domuz mesaneleri kullanıldı. Fransız Abbe Nollet tarafından 1748 yılında ilk resmi membran-difüzyon deneyini gerçekleştirildi ve böylece osmoz olayı tanımlanmaktadır. Fick tarafından nitroselülozdan ilk sentetik membran 1855 yılında elde edildi. Daha sonraki 20 yıl içinde sentetik membranlar farklı malzemelerden elde edildi. Bechold 1907 yılında, membran elde etme sistemini ilerletmiş ve membran üzerindeki boşluk miktarı kontrol edildi böylelikle ilk olarak ultrafiltrasyon terimi kullanıldı. Membranların tıp alanında ilk uygulaması ikinci dünya savaşında ilk yapay böbrek cihazı yapılarak uygulama geliştirilmiş oldu. Büyük şirketler savaş biter bitmez membran geliştirmek için uğraşmaya başladılar. Göttingen'de kirlenmiş suların analizi için Sartorius firması membran olarak selülozasetat (CA) türünde membran elde etmeye başladı. Amerikan ordusu kimyasal bölümü, biyolojik silahların aydınlatılması amacıyla mebran geliştirme görevi Kaliforniya Teknoloji Enstitüsünden Alexander Goetz'e verildi. Goetz'ün muvaffak neticeler elde etmesi sonucunda, John H. Bush ilk Amerikan membran firmasını kurdu: Millipore Corporation. 1950'li yıllarının başlarında membranların su ve atık su arıtımının dışında ayırma proseslerinde de aktif bir

şekilde kullanılabilmesi amacıyla araştırmalar yapılmaya başlandı. 1950’li yılların sonuna doğru, Florida ve Kaliforniya üniversitesin’den bazı araştırmacılar deniz suyunu saflaştırmak için ters osmoz ve selüloz asetat membranı geliştirdiler. O yıllarda membranın fazla kalın olması nedeniyle çalışmalar yeterince başarılı olamadı. Membran teknolojisinde ilk başarı asimetrik membran üretilmesiyle elde edildi. Burada çok ince bir membran, büyük porlara sahipti ama basına dayanabilecek kalınlıktaydı. Alan Michales kısa bir zaman sonra ultrafiltrasyon membranlarını geliştirdi. Hızlı bir şekilde Amican Corporation’u kurdu. şu anda bu firma dünyanın en büyük laboratuvar ultrafiltrasyon membranları üreticisidir [26].

20 yıl boyunca 1960-1980 yılları arasında membran teknolojisinde büyük değişimler oldu. Membranlarda spiral sargılı, kapiler, plaka modüller ve boşluklu elyaf geliştirilerek 1980’lere yaklaşırken elektrodializ, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ters osmoz prosesleri dünya üzerinde birçok büyük tesiste kuruldu. Nanofiltrasyon membranları 1980’li yılların son çeyreğinde üretilmeye başlandı. Membran prosesler 1980 sonrası ise endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlandı [27].

2.2.2 Membranların Sınıflandırılması

Membranların Geometrilerine Göre Sınıflandırılması

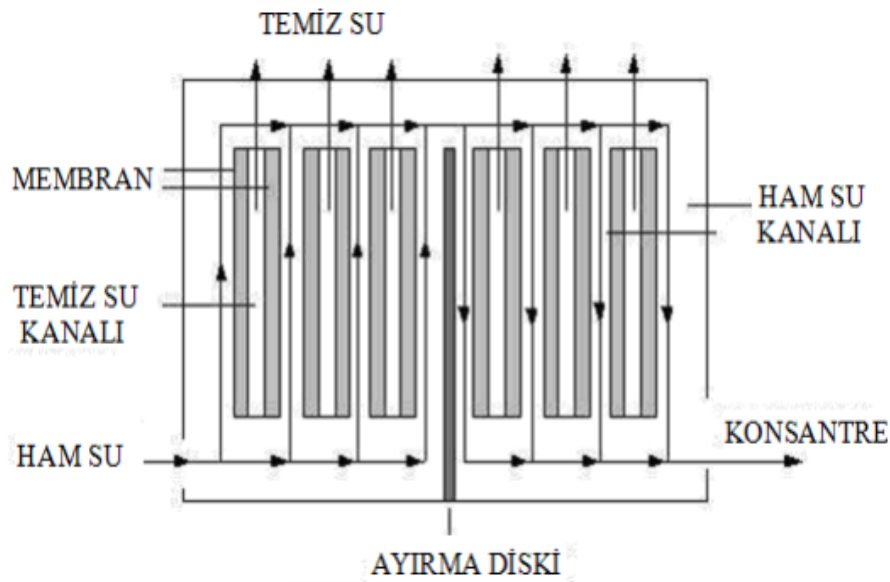


Şekil 2.3: Geometrik şekillerine göre membranlar [28].

2.2.2.1 Plaka Membranlar

Plaka membranlar, dairesel ya da kare plakalar arasına sandwich edilmiş membranlardır. Basit yapılıdır. Bu membranlarda, destekleyiciler ile ara levhalar arasına düz tabaka membranlar yerleştirilir. Bu membranların bir yüzeyi aktif ayırma gerçekleştiren tabaka olup, diğer yüzeyinden membrandan süzülen su alınmaktadır [29].

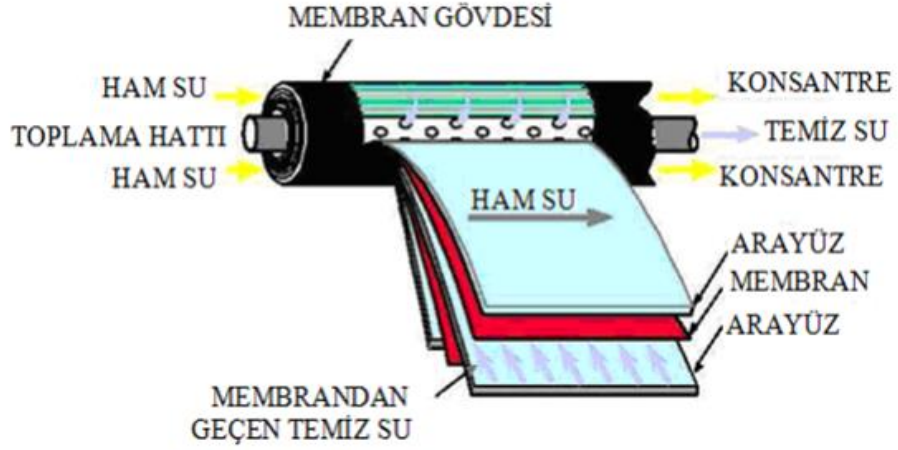
Bu tip membranların dezavantajları fazla yer kaplaması ve işletilmesinin zor olmasıdır. Fakat küçük ölçekli uygulamalarda kullanılabilir. Ultrafiltrasyon ve ters osmoz sistemlerinde uygulamaları sınırlıdır [30].



Şekil 2.4: Plaka membranların çalışma prensibi [31].

2.2.2.2 Spiral Sargılı Membranlar

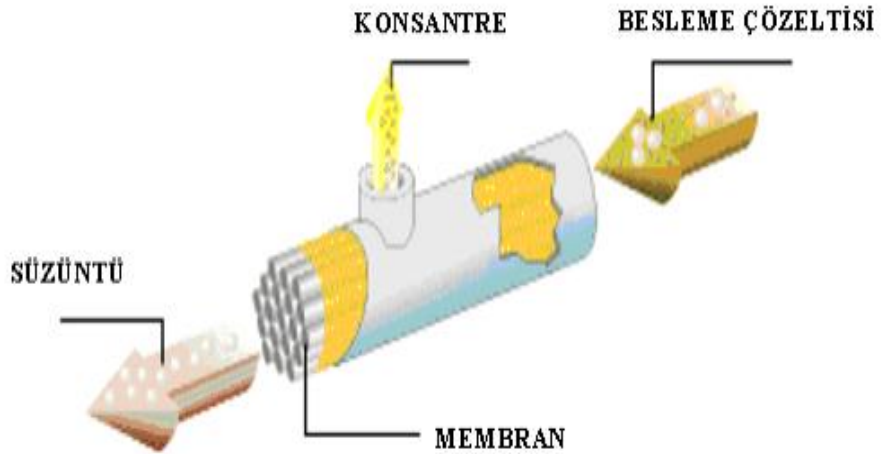
Plaka membranların daha geliştirilmiş hali spiral sargılı membranlardır. İki düz membran tabakadan ibaret olmak üzere, üç tarafı sızdırmaz yapılarak kapatılmış bir zarf oluşturulmak üzere gözenekli destek levha ile ayrılmış membranlardır. Dördüncü tarafı ise gözenekli plastik boruya bağlanarak arıtılmış suyu toplamaktadır. Bu membran zarfların iki ya da daha fazlası arıtılmış suyu toplayan gözenekli tüpe yapıştırılarak spiral şekilde yuvarlanır. Spiral sargılı membranlarda, besleme suyu ve süzütünün akış yönleri aynı veya zıt yönde değildir. Aksine, akış aynı düzlemedir ve birbirine diktir. Ters osmoz sistemlerinde kullanılır [29].



Şekil 2.5: Spiral sargılı membranların çalışma prensibi [31].

2.2.2.3 Boru Tipi Membranlar (Tübüler Membranlar)

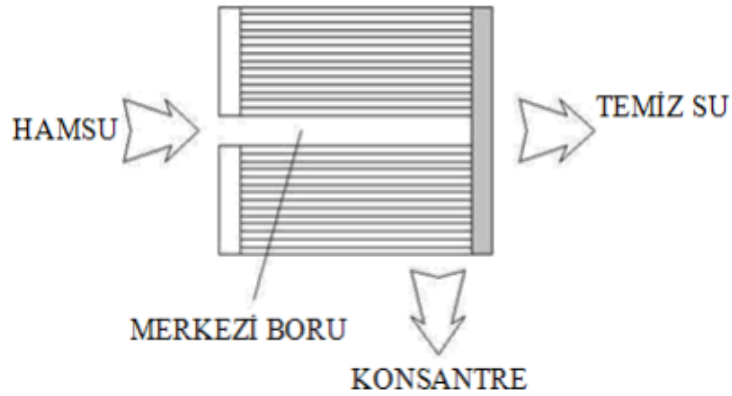
Boru tipinde olup dizaynı basit ve kolaydır. Bu tipteki membranlar seramik, plastik ve karbondan üretilmektedir. Gözenekli tüpün iç tarafı membran ile kaplanmaktadır. Büyük borular ya da tüpler içerisine küçük tüplerin yerleştirilmesiyle oluşur. Basınç, akışkana uygulanarak tüp dışına süzüntü akımı çıkarılmakta ortadaki tüpten ise konsantre akımı alınmaktadır. Özellikle fazla askıda katı madde içeren atık sularda kullanılır. Genellikle ultrafiltrasyon membranlarında kullanılır [29].



Şekil 2.6: Tübüler membranların çalışma prensibi [31].

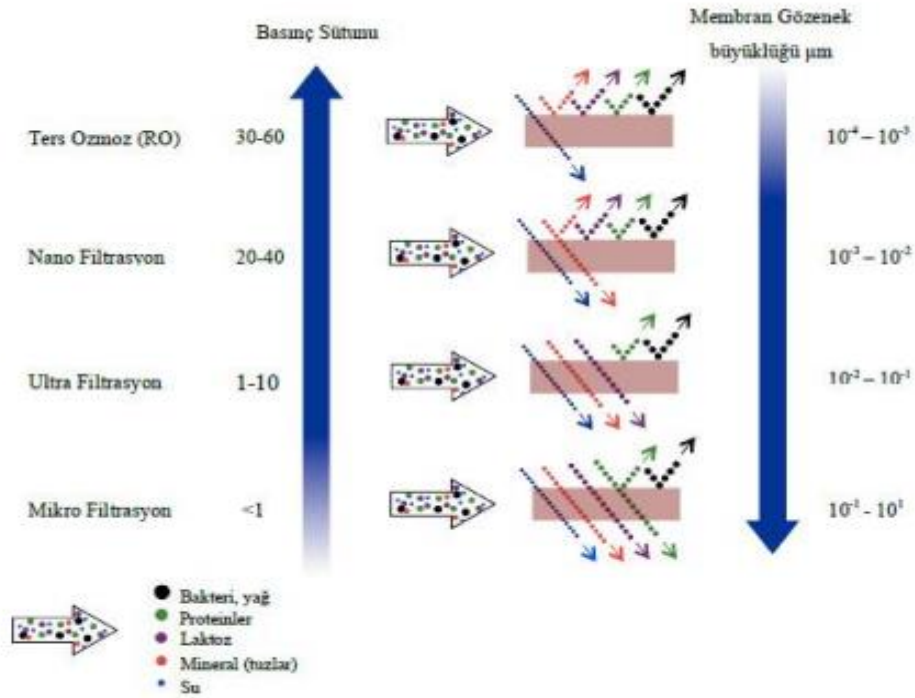
2.2.2.4 Boşluklu Elyaf Membranlar

Uzun tüpler halinde, boşluklu elyaf membranlar üretilmektedir. Fiberler, deste içine bir saç gibi U şeklinde yerleştirilirler her iki ucu destek tıkaçla tutulmaktadır. İçerideki bölmede temiz su toplanmaktadır. İçten dışa prensibiyle çalışmaktadır [29].



Şekil 2.7: Boşluklu elyaf membranın çalışma prensibi [31].

2.2.3 Membranların Por Çaplarına Göre Sınıflandırılması



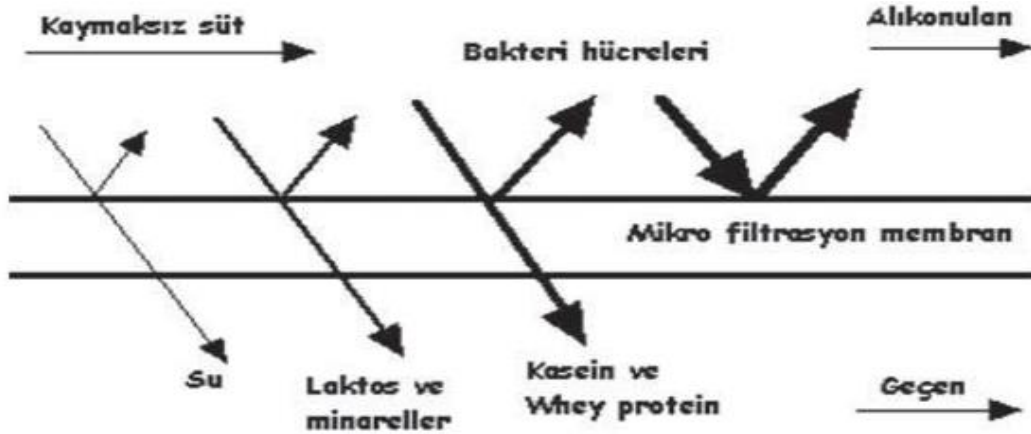
Şekil 2.8: Membran filtrasyonu [32].

2.2.3.1 Mikrofiltrasyon Membranları

Mikrofiltrasyon teknolojisi içinde bilinen en eski membrandır. 0.1-2 mikron büyüklüğündeki partikülleri tutmak amacıyla kullanılırlar. Bu membran prosesi sayesinde büyük kolloidlerin, askıda katı maddelerin çözülmüş maddeler, yağ, bakteri, maya, alg, virüs gibi gözenek çapından büyük maddeleri gidermek için kullanılmaktadır. Membran yüzeyine akım paralel akar. Bu sistemde, karşılaşılan en büyük sorun fazla yenileme maliyetine neden olacak şekilde hızlı tıkanma ve bunun sonucu olarak oluşan akıda azalmadır [33].

Geleneksel arıtma yöntemlerinden filtrasyon, flokülasyon ve çöktürme işlemlerinin tamamını tek olarak yaptığı için bu arıtma aşamalarına gerek yoktur. Sulardan kolloidal madde, partikül madde ya da bulanıklığın giderilmesinde bazı durumlarda nanofiltrasyon ve ters osmozdan önce kullanılır. Mikrofiltrasyon membranı, bütün bu kullanım alanlarının dışında MBR olarak çöktürme ile biyolojik arıtma ünitelerinin yerine de kullanılabilir [34].

Mikrofiltrasyon membranları endüstride meyve suları, şarap, sterilizasyon ile saf su üretimi, fermantasyon, bira ham maddelerinin ayırımı, yağ-su karışımlarının arıtılabilmesi için kullanılmaktadır [31].



Şekil 2.9: Mikrofiltrasyon membran [33].

2.2.3.2 Ultrafiltrasyon Membranları

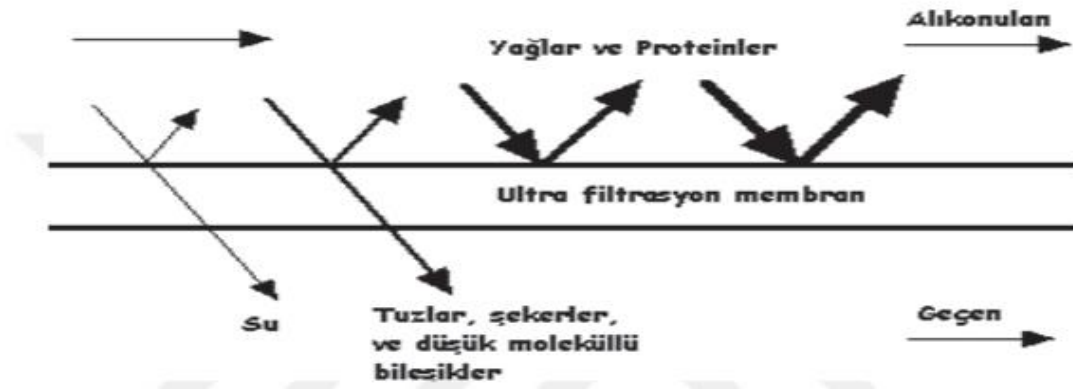
Ultrafiltrasyon, gözenek çapları 1-100 nm arasında olan membranlardır. Bu membran teknolojisinin ayırma işlemi moleküler büyüklük farkına dayanan basınç sürücülü bir

membran prosesidir. Ultrafiltrasyon membranlarda, 1-10 bar arası değişen basınç farkı ile ayırma işlemleri gerçekleştirilmektedir. Ultrafiltrasyon membranları ile makromolekülleri, askıda katı maddeleri, kolloidleri, bakterileri, virüsleri ve moleküler ağırlıkları 1000 Da'dan büyük maddeleri ayırmak için kullanılmaktadırlar. Ultrafiltrasyon membranının seçiciliği giderilmek istenen maddenin bileşenlerin yüzey yüküne, boyut farkına, membranın özelliklerine ve bununla beraber hidrodinamik şartlara bağlıdır [35].

Membran, basınç yükseldikçe akının da yükseleceği bir elek olarak düşünülebilir. Ancak akıyı, konsantrasyon polarizasyonunun etkisi sınırlandırmaktadır. Bunun sebebi ise membran üst yüzeyinde sınır tabakası içinde çözünen maddelerin toplanmasıdır. Makromoleküller, yüksek basınç altında yüzey üzerinde ince tabaka oluşturarak ikinci bir membran görevi görür. Bunun sonucu olarak membran yüzeyinde tıkanma oluşmaktadır [36].

Genellikle ultrafiltrasyon membranları, çapraz akışlı olarak işletilir. Membran yüzeyine akım paralel olduğundan membranın temizlenmesi akış ile sağlanarak, membran temizlenirken kullanılan kimyasal madde en aza indirerek ekonomik açıdan avantaj sağlar [37].

Ultrafiltrasyon membranları, süt, kağıt, ilaç, yiyecek, kimya, metalurji ve deri endüstrilerinin atık sularının arıtılması ve geri kazanılmasında kullanılmaktadır. Aynı zamanda ultrafiltrasyon membranları doğrudan yüzey sularının arıtımında ve ters osmoz sistemlerinde ön arıtma olarak kullanılabilir [36].

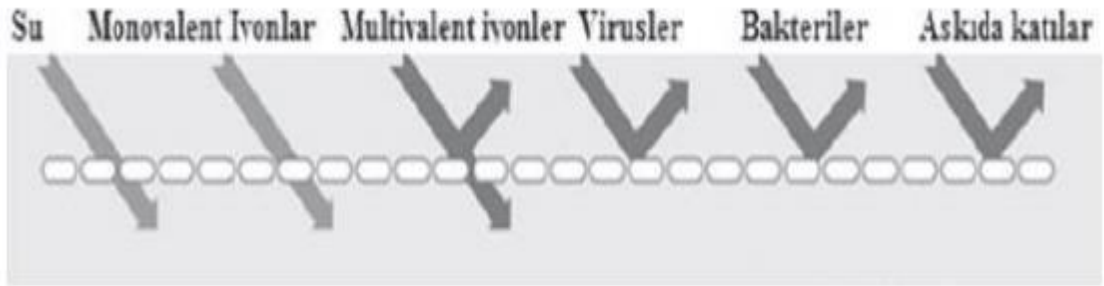


Şekil 2.10: Ultrafiltrasyon membran [33].

2.2.3.3 Nanofiltrasyon Membranları

Ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranlarının ortasında kalan bir membran türüdür. 1-10 nm'lik engelleme sınırına karşılık gelecek şekilde üretilmektedir. Kısmi demineralizasyon prosesi olarak bilinirler, çok değerlikli tuzların arıtımında başarılıdır. Suda koku, renk ve tat oluşturan maddelerin arıtılmasında bir seçenek sağlar. Suyun yumuşatılmasında yani kalsiyum ve magnezyum iyonlarını tutulmasını sağlar. Aynı zamanda ağır metallerin uzaklaştırılmasını da sağlar. Ultrafiltrasyon membranlarının tutamadığı organik maddeleri, organik boyayı, çözülmüş tuzları tutabilmektedirler [33].

Çift değerlikli Ca, Mg gibi tuzları oldukça başarılı bir şekilde tutabilirken, tek değerlikli olan Ca ve Cl gibi tuzların gideriminde ters osmoz membranları kadar başarılı değildir. Basınç olarak 3-15 bar arası bir basınçta çalışmaktadırlar [38].

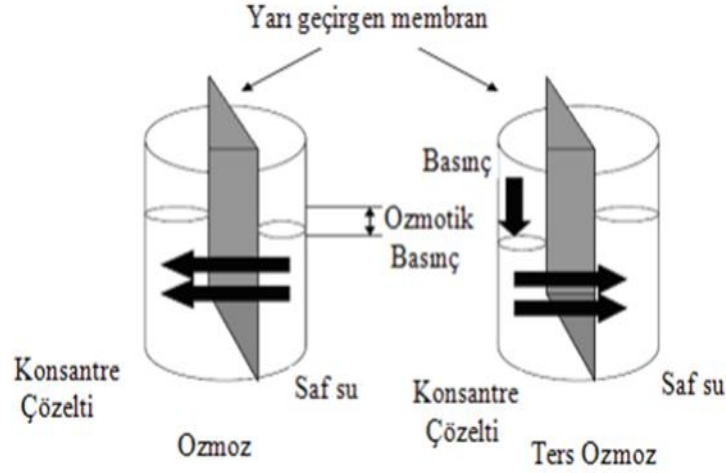


Şekil 2.11: Nanofiltrasyon membran [33].

2.2.3.4 Ters Osmoz Membranları

Ters osmoz membranları geliştirilirken osmotik basınç prensibinden yola çıkılmıştır. Osmotik basınç, bir zar ile ayrılmış olan suyun yoğunluğu düşük olan taraftan yoğunluğu yüksek olan tarafa doğru geçişini engellemek için yoğun su tarafına uygulanacak basınçtır. Yani bu olay yüksek basınç ile suyun fazla yoğun olan çözeltilen, seyreltilmiş çözeltili tarafına doğru geçmesine “ters osmoz” denir. Su içindeki çözülmüş mineraller ters osmoz da membranın diğer tarafına geçemezler [24].

Gözenek çapları 0.1 ile 1 nm arasında değişmektedir. Deniz suyunun arıtılmasında ve tek değerlikli tuzları giderebilmektedir [33].



Şekil 2.12: Ters osmoz membranı [32].

2.2.4 Membran Performansını Etkileyen Faktörler

Membran performansı denince akı ve giderme verimi ifadeleri gelir. Normal şartlarda, membran performansı besleme suyu kalitesine ve membranın özelliklerine göre değişmektedir. Aynı zamanda sıcaklık, konsantrasyon farklılığı, basınç ve yatay hız da membran performansını çok etkiler. Giderme verimi membranın tuttuğu madde miktarıdır. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik ya da giderme verimi ile yüksek akı ya da geçirimsizlik istenir.

2.2.4.1 Basınç

Basınç, filtrasyonu sağlamak için gereklidir. Uygulanan basınç ile membrandaki osmotik basınç farkı ile akı artar. Basınç ne kadar fazla uygulanırsa akı da o kadar fazladır. Basınç ile akı arasında her zaman doğru bir orantı vardır. Ancak basınç farkının artışıyla daha yoğun bir kek tabakası oluşumuna bağlı olarak dirençler de artacağından, belli bir basınç artışından sonra akı azalış gösterebilir. Fakat membrana maruz bırakılan basınç sınırlıdır [40].

Membran performansı, akışkanın meydana getirdiği direnç filtrasyona maruz kalacak ve membranın kendisinin oluşturduğu direnç tarafından etkilenir. Direnç modeline göre membran tıkanmasının her birine direnç değeri olmaktadır. Modele dayanarak süzüntü akısı, denklem 2.1 ile ifade edilir [41].

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R \cdot t} \quad (2.1)$$

Burada J, süzüntü akısı ($m^3/m^2 \cdot sa$); ΔP , transmembran basıncı (pa); μ , süzüntünün viskozitesini (pa.s); R_t ; filtrasyon direncinin toplamıdır (L/m).

Direnç modelinde, membran tıkanmasının her elemanına bir direnç değeri uygulanmaktadır. Toplam direnç, membran direncinin (R_m), konsantrasyon polarizasyonu direncinin (R_p), kek tabakasındaki fizikokimyasal etkileşimlerden oluşan dış kirlenme direncinin (R_{ef}) ve porları tıkanmış olan maddelerden kaynaklanan iç kirlenme direncinin (R_{if}) bir fonksiyonudur. Denklem 2.1'i yeniden düzenleyecek olursak:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_p + R_{ef} + R_{if})} \quad (2.2)$$

R_p ile R_{ef} ayırt edilmesi zor olacağından dış direnç (R_e) olarak tek bir terim haline getirebiliriz. Böylece:

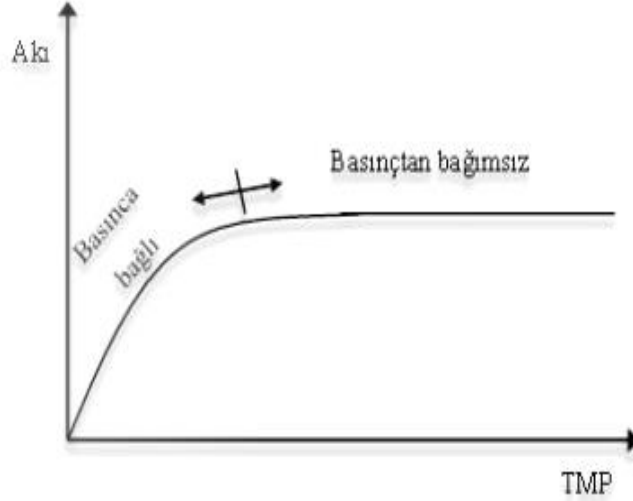
$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{ef} + R_{if})} \quad (2.3)$$

Membran filtrasyonu amacıyla uygulanan basınç kekin sıkışabilirliğini etkileyeceğinden kek tabakasının uyguladığı direnç de etkilenecektir. Bu sebeple transmembran basıncının bir fonksiyonu olarak yazılabilir. R_e etkileyeceğinden R_e transmembran basıncının bir fonksiyonu olarak yazılabilir ($R_e = \theta \Delta P$). Kek tabakasının kütle transfer özelliği olan θ , Denklem 2.3'ü yeniden düzenleyecek olursak:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{if} + \theta \Delta P)} \quad (2.4)$$

Denklem 2.4'ten de fark edilebileceği gibi iki farklı rejim bulunmaktadır. Bunlar düşük basınçlarda (basınca bağlı) ve yüksek basınçlarda basınçtan bağımsız (basınçtan bağımsız) rejimlerdir. Süzülen akı basınca bağlı olan alanda uygulanan basınçla orantılıdır ($\Delta P \gg J$). Süzüntü akısı kek tabakası direnci tarafından basınçtan bağımsız olan alanda kontrol edilir ($\Delta P \ll J$).

Aşağıdaki grafikte görüldüğü gibi yüksek transmembran basınçlarında alınan süzüntü akısı sürekli çalışma halinde düşük transmembran basınçlarında alınan akıdan azdır [41].



Şekil 2.13: Transmembran basıncı ile akının grafiği [39].

2.2.4.2 Sıcaklık

Geçirgenlik katsayısı, sıcaklık ile artmaktadır. Sıcaklık, su akımını ve de osmotik basınca etki etmektedir. Sıcaklık aynı zamanda akı ve viskoziteye de etki etmektedir. Membranın akı değeri 1 santigrat derece sıcaklık artmasıyla % 3-5 dolayında artmaktadır. Soğutma sistemleri ile optimum çalışma sıcaklığı sabit tutulmaya çalışılmalıdır. Besleme atık suyu sıcaklığı artıkça akı da artar. Standart sıcaklık 21 santigrat derece verilmektedir [42].

2.2.4.3 Viskozite

Viskozite; akışkanın akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Akı; sıcaklık ve viskoziteye bağlıdır. Viskozite, suyun sıcaklığından etkilendiği için, membran akısı yaz aylarında kış aylarına göre %70 daha fazla olabilmektedir [43].

2.2.4.4 Akı

Akı, membranın birim alanından birim zamanda geçen akım miktarıdır. Akı, $m^3/m^2.gün$ ya da $L/m^2.sa$ gibi birimlerle gösterilir. Membran performansını göstermek amacıyla en yaygın kullanılan parametre ortalama süzüntü akısıdır. Membrandan geçen akım, viskozite ile ters orantılı, membrandan geçen akım ile doğru orantılıdır. Darcy kanununa göre akı;

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (2.5)$$

ile tanımlanmaktadır. Burada J; akı, ΔP ; basınç farkı yani TMP, μ ; akışkanın viskozitesi ve R_m ; membranın hidrolik direnci olarak tanımlanmaktadır [44].

Basıncın akı üzerine etkisi

Ultrafiltrasyon sistemlerinde, basıncı biraz arttırıldığında akı azalır. Basınç ile akı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Basınç yükselmesi ile süzüntü suyu konsantrasyonu azalmaktadır. Bu ifade;

$$Akı(J) = \text{Geçirimsizlik katsayısı}(L_p) \times \text{Basınç} \quad (2.6)$$

Formülü ile açıklanabilir. Geçirimsizlik katsayısı (L_p), besleme çözeltilisindeki bileşenlerin membrandan hangi hız ile geçeceğini ifade eder [45].

Sıcaklığın akı üzerine etkisi

Membran akısı sıcaklık artışı ile artar. Sıcaklık artması ile akı da artma olmasının nedeni, suyun membran boyunca suyun difüzyon oranının artması viskozitenin azalması nedeniyledir. Membranların çoğunluğunda her santigrat derecede %1 artar [45].

Giderme verimi

Membran tarafından, tutulan oranın ölçümüdür. R membranın giderme verimini ifade etmektedir. R birimsiz bir büyüklük olup, 0 ile 1 arasında değer alır. Membrandan çözünmüş maddelerin hepsinin geçtiğini “0” değeri, membranın madde geçişinde hiçbir madde geçişine izin vermediğini de “1” değeri gösterir. Membran sisteminde, giderme verimi olarak iki tür vardır gözlenen giderme verimi (R_0) ve gerçek giderme verimidir (R_g). Gerçek giderme verimi, çözeltilinin membran yüzeyindeki konsantrasyonu ile süzüntü akımı konsantrasyonundan yola çıkarılarak hesaplanır.

$$R_g = \frac{c_m - c_s}{c_m} = 1 - \frac{c_s}{c_m} \quad (2.7)$$

Burada C_s ; süzüntü akımı konsantrasyonunu, C_b ; besleme suyu konsantrasyonunu, C_m ; membran yüzeyindeki konsantrasyon olarak tanımlanmaktadır [46].

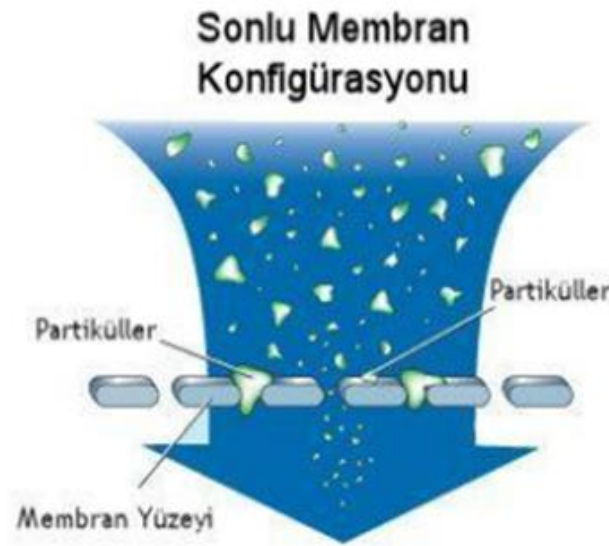
Konsantrasyon

Membran performansına etki eden maddelerden biri de besleme suyu konsantrasyonudur. Giriş besleme suyu konsantrasyonu yükseldikçe, ozmotik basınç yükseleceği için membrana maruz bırakılan net basınç azalmakta, buna bağlı olarak giderme verimi düşmektedir [46].

2.2.5 Membranda Filtrasyon Teknikleri

Filtrasyon, kolloidal ve partikül maddeleri bir sıvıdan ayırma işlemidir. Bu yüzden akım şekli membran yüzeyi ve gözeneklerinde önemlidir. Uygulanan kuvvetin geçmesi için gözenek boyutu ile basınç kuvveti ile ters orantılı olması gerekmektedir. Basıncın etkisi altında, membran proseslerin iki tür filtrasyon çalışma şekli bulunmaktadır. Bu filtrasyon teknikleri; klasik akımlı (dead-end) filtrasyon ve çapraz akımlı (cross-flow) filtrasyondur [47].

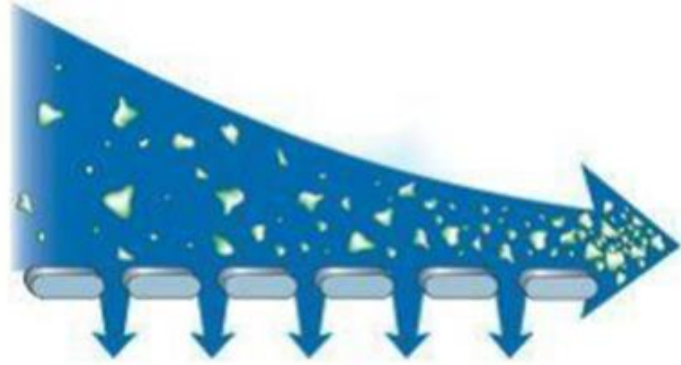
Klasik akış filtrasyon yönteminde, membran yüzeyine sıvı akışı dik olarak geçer. Membran üzerinde uzaklaştırılmak istenen partiküller birikir ve membranın diğer tarafına filtre edilen süzüntü geçer. Besleme suyu membran yüzeyine dik olarak geldiği için filtrede kek meydana gelir ve filtrede meydana gelen kek tabakası membranın daha hızlı kirlenmesine neden olur [48].



Şekil 2.14: Klasik akışlı filtrasyon (dead-end) [49].

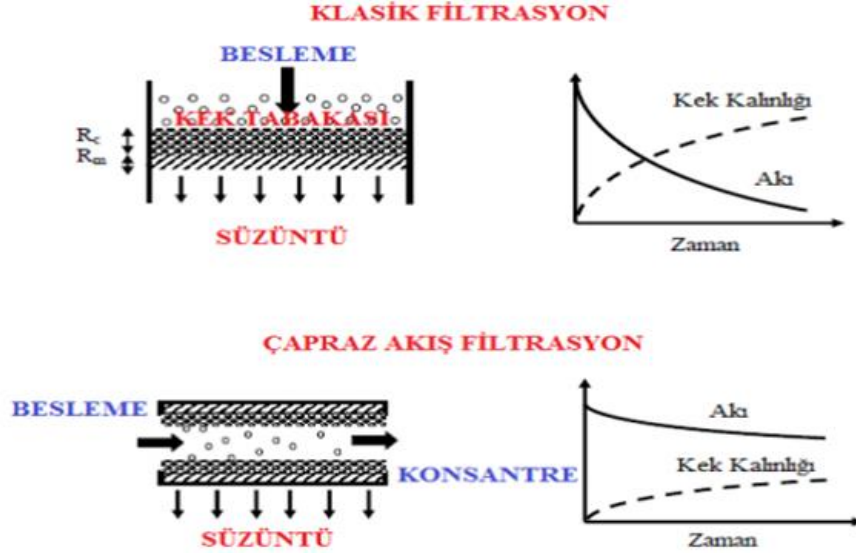
Çapraz akış filtrasyon yönteminde, membran yüzeyine besleme suyu paralel olarak gelmektedir. Akım devamlı bir şekilde meydana geldiği için membran yüzeyde membrana takılıp ilerleyemeyen bileşenler sürüklenerek yüzeyden uzaklaşır. Çapraz akış uygulaması kek kalınlığı seviyesinin az olmasını sağlamaktadır. Böylelikle, sistemin sabit akıda uzun süreli çalıştırılabilmesi sağlanmaktadır [48].

Çapraz Akış Membran Konfigürasyonu



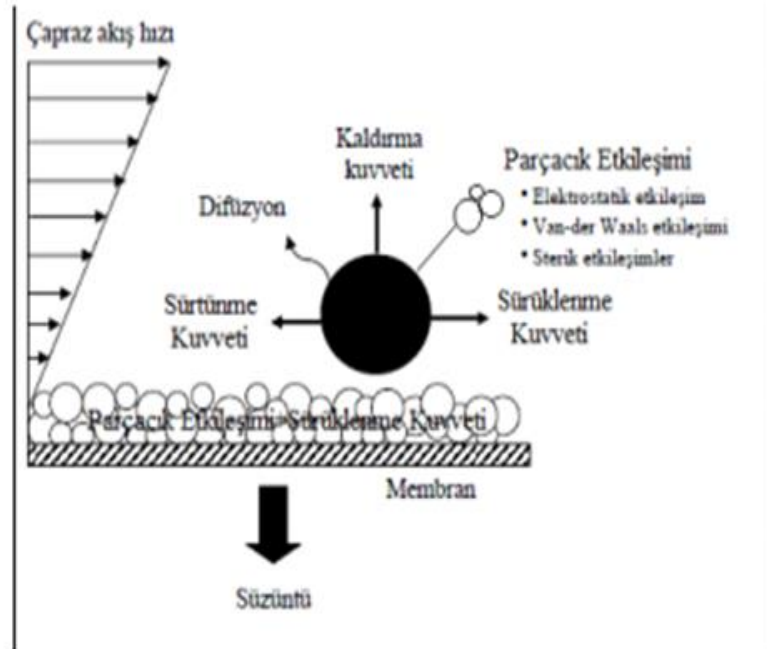
Şekil 2.15: Çapraz akışlı filtrasyon (cross-flow) [49].

Artan çapraz akış hızı ile süzüntü akışı doğrusal olarak artar. Çapraz akış hızı arttıkça, kirlenme tabakasının kütlesi ile kalınlığının azalması ve bunun sonucunda da filtrasyon direncinin azalmasına yol açmaktadır. Çapraz akış hızının, membran filtrasyonunda kirlenme davranışını önemli ölçüde etkilediği gösterilmektedir. Daha büyük bir çapraz akış hızı, konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak için daha yüksek bir kayma akışı sağlamaktadır ayrıca membranın besleme tarafındaki türbülans çözünen çökelmeyi azaltmak için arttı, böylece kirlenme azaldı. Beklenildiği gibi, kek kalınlığı, geçen süre ile artmakta ve süzülen akı sabit duruma ulaştığında stabilize Membran filtrasyonunun başlangıç aşamasında, kek tabakasının hızlı bir şekilde birikmesi nedeniyle geçirgen akı net bir şekilde azaldı. Zaman ilerledikçe, sistem sabit bir nihai akı ile kararlı bir duruma ulaştı. Şekil 2.15’de de görülebileceği gibi, nihai sızma akısı çapraz akış hızıyla orantılıdır. Fiziksel olarak, daha yüksek çapraz akış hızı nedeniyle daha yüksek türbülans, sınır tabakasının kalınlığını sınırlar. Bu da, zar yüzeyinde azalan konsantrasyon polarizasyonu ile sonuçlanır [50].



Şekil 2.16: Filtrasyon teknikleri arasındaki fark [51].

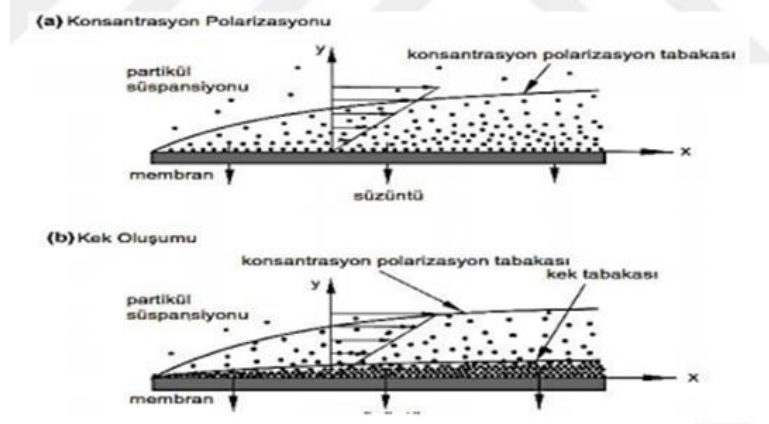
Çapraz akış filtrasyonunda, membran yüzeyi üzerinde tutulan parçacıklara birden fazla kuvvet etki etmektedir. Çapraz akış filtrasyonunda, bu parçacıklara etki eden kuvvetler aşağıda gösterilmektedir. Çapraz akış filtrasyonu, kullanılmış su arıtımı, ön arıtma, deniz suyu arıtımı, tuzsuzlaştırma ve içme suyu hazırlama olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır [52].



Şekil 2.17: Parçacıklara etki eden kuvvetler [51].

2.2.6 Membranda Konsantrasyon Polarizasyonu ve Tıkanma

Konsantrasyon polarizasyonu, membrandan geçemeyen maddelerin membranın yakın bölgelerinde birikmesi olarak tanımlayabiliriz [53].



Şekil 2.18: Konsantrasyon polarizasyonu [53].

Akışkana karşı oluşan tek direnç standart şartlarda membran direnci (R_m)'dir. Membran çözelti içeriğindeki çözünmüş maddeleri geri çevirmektedir. Sonuç olarak çözünmüş madde konsantrasyonu membranın üstünde artmaktadır. Bu da ekstra bir direnç oluşturmaktadır. Ortaya çıkan bu direnç, konsantrasyon polarizasyonu (R_{cp}) olarak tanımlanmaktadır. Membranda meydana gelen bu çözünmüş madde konsantrasyonu giderek daha da artmaktadır. Sonuç olarak bir direnç tabakası daha olan jel polarizasyonu (R_g) ya da kek tabakası oluşmaktadır. Başka bir direnç türü, çoğunlukla boşluklu membranlarda membran gözeneklerinin tıkanması ile meydana gelen gözenek direnci (R_p)'dir. En son oluşan direnç, membran gözenekleri üstünde kirleticilerin adsorplanması ile meydana gelmektedir (R_a) [36].

Konsantrasyon polarizasyonunun etkileri;

- Membranda akının azalması
- Membran porlarında tıkanma olması
- Çözünen maddelerin akısının artması
- Membran kirlenmesi olarak sıralanabilir [54, 55].

Besleme suyunda bulunan çözünmüş maddeler, kolloidlerin membran gözeneklerini kapamasına membranlarda tıkanma denir. Membranda tıkanma sonucunda akıda düşüş

meydana gelir, membran verimi azalır. Bunun önüne geçebilmek için besleme suyu ön arıtmadan geçirilir [36].

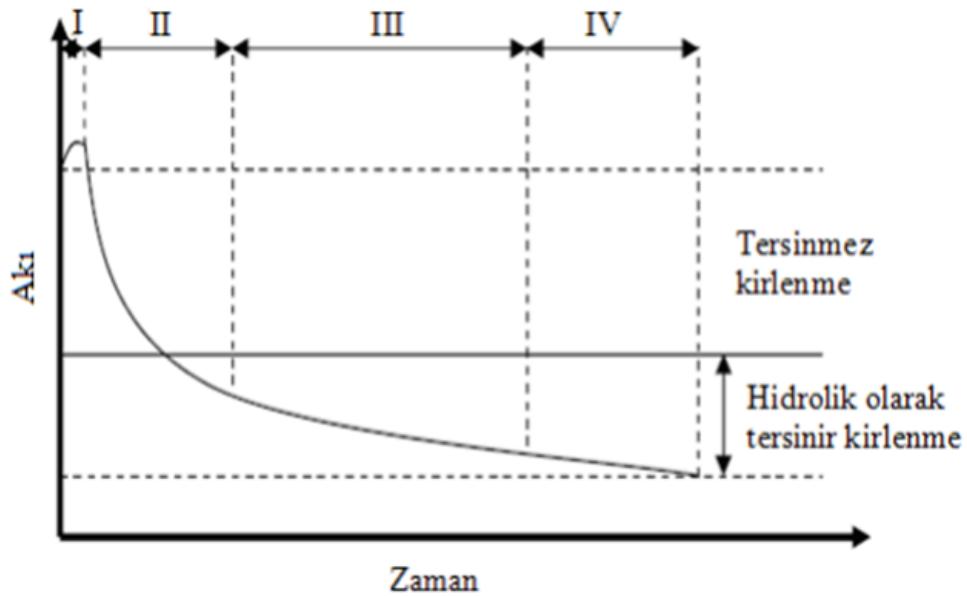
Ön arıtımının amaçları aşağıda verilmiştir.

- Membranın çalışma süresini arttırmak
- Membranda tıkanmanın önüne geçmek
- Sistemin bakım masrafını azaltmak
- Sistemin verimini arttırmak [54, 55].

2.2.7 Membranda Akı Azalması

Membranda akı azalmasını tanımlayacak olursak, zamana bağlı membran gözenekleri ya da membran yüzeyinde yığılmaya uğrayan malzemelerin membran kirlenmesine sebep olarak süzöntü akısındaki azalmadır. Bu süreçte etkin olarak 5 farklı sistem bulunmaktadır [10].

- Konsantrasyon polarizasyonu,
- Kek tabakası oluşumu,
- İnorganik çökme,
- Organik adsorpsiyon,
- Biyolojik kirlenme [10].



Şekil 2.19: Akıda zamanla meydana gelen azalma [54].

Akıda meydana gelen azalma 4 aşamada oluşmaktadır:

1.kademede akı yükselmesi görülür bunun nedeni su içerisindeki maddelerin birikmesi sebebiyle oluşan membran yüzeyinin değişmesiyle meydana gelir.

2.kademede ise süratli bir akı azalması meydana gelir. Bunun nedeni ise konsantrasyon sınır tabakasının oluşmasıdır. Suyun yapısına göre saniyeler ya da dakikalar içerisinde ortaya çıkar.

2. Kademede meydana gelen bu akı azalması membranın geri yıkaması ya da kimyasal temizleyiciler yardımıyla önlenabilir.

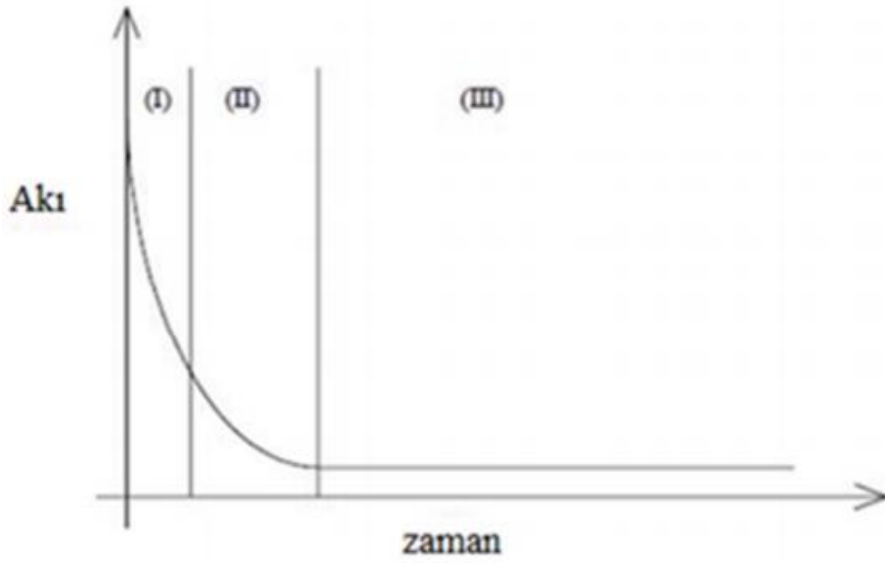
3.kademede oluşan akı azalması ise yavaş akı azalması olarak bilinmektedir. Bunun nedeni ise membranın üstünde jel tabakası oluşması sebebiyle ortaya çıkar. Bundan sonraki akı azalmaları por tıkanmalarından dolayı oluşan “giderilmez kirlenme” dir. Membran üstünde oluşan bu jel tabakası giderek membranın bir kolu gibi davranan ikinci bir membran gibi tutum gösterir.

4.kademede bu nihai kısımda ise, fazlasıyla yavaş şekilde akı azalır. Bu noktaya gelmiş membran kararlı durumda kabul edilir [54, 56].

2.2.8 Ultrafiltrasyonda Akı Azalması

Ultrafiltrasyon uygulamaları genellikle endüstride kullanılsa da, karşılaşılan temel sorun, proses boyunca geçirgenlik akısının azalmasıyla ortaya çıkan ve prosesin ekonomisini direkt etkileyen membran kirlenmesidir. Membranın seçiciliğinin azaltılmasına sebep olan bu olay servis ömrünü kısaltır. Membranın seçimi, membran kirlenme performansını ve mekanizmasını belirlenmesi ve bu kirliliği kontrol etmek için gereklidir [57].

Ultrafiltrasyonda gözlemlenen özgün akı zaman diyagramı şekil 2.20'de gösterilmektedir. Özgün ultrafiltrasyon sürecindeki akı; (I) ilk olarak hızlı bir akı azalması ile başlar, (II) sonra kademeli olarak sürekli akı azalır ve (III) kararlı durum akısı ile biter [57].

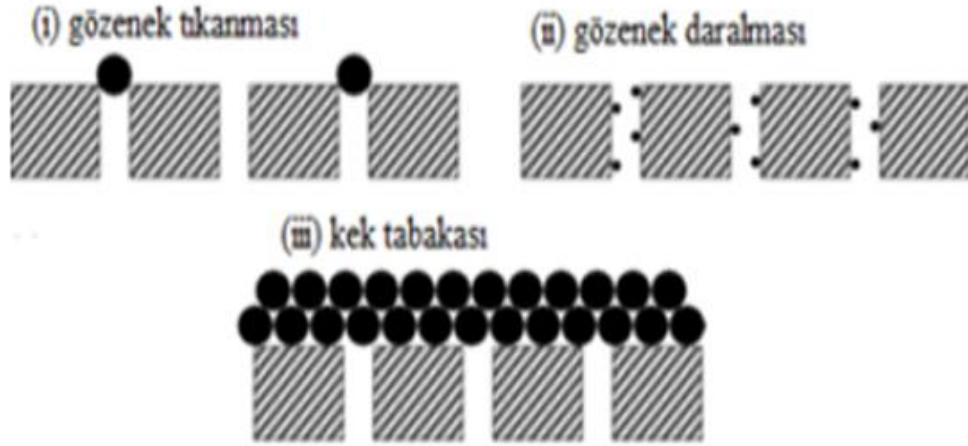


Şekil 2.20: Ultrafiltrasyonda gözlenen tipik akı-zaman grafiği [58].

Beslemedeki membran gözenek boyutu ile çözünen madde boyutu arasındaki farka göre, kontaminasyon üç olası mekanizmaya ayrılabilir:

- i. Parçacık boyutu, membran gözenek boyutundan farklı olduğundan, parçacık gözenek girişini ve gözenekleri tıkayacaktır.
- ii. Parçacıklar, membran gözenek boyutundan daha ufak olduğunda, parçacıklar gözeneklere girer ve gözenek duvarlarına adsorbe edilir, bunun sonucunda gözenek daralması meydana gelir.
- iii. Partikül gözenek boyutundan daha iri olduğunda, partikül film yüzeyinde bir tabaka oluşturur ve bir kek tabakası oluşturur [59].

Şekil 2.20'de, gözenekli membranlarda meydana gelen üç temel kirlenme mekanizmasının şematik bir diyagramını göstermektedir [59].



Şekil 2.21: Gözenekli membranda gerçekleşen kirlenme mekanizmaları [59].

Ultrafiltrasyonun ilk aşamasındaki permeat akısının hızlı düşüşü, membran gözeneklerinin hızlı tıkanmasına bağlanabilir. Membran gözenekleri membranda kalır partiküller tarafından bloke edildiği için permeat akısında bir azalma görülür. Gözeneklerin tıkanma mertebesi partiküllerin ve gözeneklerin boyutuna ve şekline bağlıdır. Membran direnci, gözenek tıkanması ile artar. Şekil 2.21’ de de görüldüğü gibi gözenekler tılandıktan sonra kek tabakası membran yüzeyinde oluşur ve meydana gelen kek tabakası akı oluşumunu azaltır. Kek direnci kek tabakası kalınlığının çoğalmasıyla çoğalır ve kek tabakası permeat akısında ekstra bir direnç meydana getirir [58].

2.2.9 Membranların Avantajları

Membran üretim teknolojisinin süratli gelişimi ve geniş uygulama uygulamaları ile üçüncül ya da gelişmiş işleme adımlarını ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon prosesleriyle değiştirmek mümkündür. MBR, klasik yöntemler ile mukayese edildiğinde son derece önemli avantajlar sağlarlar. Başlıca avantajları;

- Çıkış suyunda katı madde bulunmaması,
- Çamur üretiminin az miktarda olması,
- Herhangi bir kimyasal katkı maddesi gerektirmemesi,
- Sürekli çalışma ve otomasyon kolaylığı sağlaması,
- Koku ve dezenfeksiyon denetimi sağlanması,
- Tesis boyutu olarak söylenebilir [60].

2.2.9.1 Seramik Membranlar ve Avantajları

Çoğu membran sistemi polimer malzemelerden yapılmıştır. Fakat seramik malzemelerden üretilen membranlar son zamanlarda giderek daha önemli hale gelmiştir. Bunun nedeni, seramik membranların polimer membranlardan daha güçlü nitelikleri bulunmasıdır. Seramik membranlar titanyum, silisyum oksitler ve alüminyum kullanılarak elde edilmiştir. Yapıları gereği oldukça dayanıklı olmaları ve kimyasallar ile yüksek sıcaklıklara karşı kararlılıkları oldukça fazladır. Bu avantajları sayesinde seramik ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranlar; ilaç, biyoteknoloji ve gıda endsütrisinde bilhassa talep edilmektedir. Seramik membran, kolay temizlenebilir bir malzemedir ve buharlı temizlemeye fırsat vermektedir. Aynı zamanda bakteriyel etkilere de karşı oldukça dayanıklıdır. Ayrıca yapıları gereği ağır malzemelerdir ve üretimi pahalıdır. Fakat uzun yıllar hizmet ömrü nedeniyle bu dezavantajlar göz ardı edilebilir. Başlangıçta atık su arıtma tesislerinde kullanılan seramik membran, son zamanlarda neredeyse tüm endüstrilerde kullanılmaktadır [61].

Endüstriyel atık suların arıtılması için şimdiye kadar hem polimerik hem de seramik membranlar kullanılmıştır. Piyasada olmasına rağmen, polimerik membranlar seramik membranlar ile karşılaştırıldığında seramik membranların yüksek termal, mekanik ve kimyasal stabilite ile iyi tanımlanmış gözenek boyutu dağılımı ve yüksek akı açısından daha avantajlı olduğu söylenebilir. Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi 60 ila 70 °C arasında değişen sıcaklıklarda atık su üretirken, tekstil endüstrisi 90 ila 95 °C sıcaklığa kadar çıkabilen atık su üretir. Genel olarak, atık su membran ile arıtılmadan önce soğutulmalıdır. Etkili bir işlem için, membranların termal olarak kararlı olması gerekir; çoğu polimerik membran yüksek sıcaklıklarda bozunma eğilimindedir ve bu nedenle sıcak suların arıtımı için uygun değildir. Ayrıca son yıllarda, endüstriyel atık suların arıtılmasında inorganik membranlar ilgi görmektedir [62].

Geleneksel ayırma teknolojileri ile karşılaştırıldığında membran ayırma, özellikle suların arıtılması için faydalıdır. Bununla birlikte, hem yüksek geçirgenliğe hem de yüksek reddetme performansına sahip uygun maliyetli membranların geliştirilmesi hala zordur. Seramik membranlar, daha iyi termal, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip oldukları için özellikle kirli suyun arıtılması için uygundur. Özellikle ince gözenekli seramik UF membranları, bulanıklığı ve kimyasal organik talebi (KOİ) azaltmadaki dikkat çekici özellikleri nedeniyle giderek ilgi çekmektedir [63].

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

Yapılan çalışmada kullanılan atık su, Balıkesir-Bigadiç yolu üzerinde Paşaköy yakınlarında 1.265.000 metrekare alana kurulan atık kağıttan kağıt üreten fabrikadan temin edilmiştir.

2013 yılında kurulmaya başlanan Varaka Kağıt fabrikası 2019 yılı ortalarında deneme üretimine başlayarak 2020 yılı itibariyle 200.000 ton/yıl kağıt üretimi yapılmaktadır.

Varaka kağıt fabrikasında, %100 atık kağıt kullanarak 3 çeşit ürün üretilmektedir. Bunlar;

- a) Fluting Kağıt
- b) Liner Kağıt
- c) Torba Kraft Kağıt'dır.

Prosesten çıkan atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma ünitelerinden oluşan ve 9400 m³/gün kapasiteye sahip arıtma tesisinde arıtılarak deşarj kriterlerinin altında bir atık su oluşturularak deşarj edilmektedir. Aynı zamanda arıtılan suyun büyük bir kısmı kendi prosesinde kullanarak su tüketimini minimize etmektedir.

3.2 Deney Sistemi

Deneyisel çalışmada kullanılan malzemeler;

- Membranlar
- Kimyasallar
- Cihaz ve araçlar

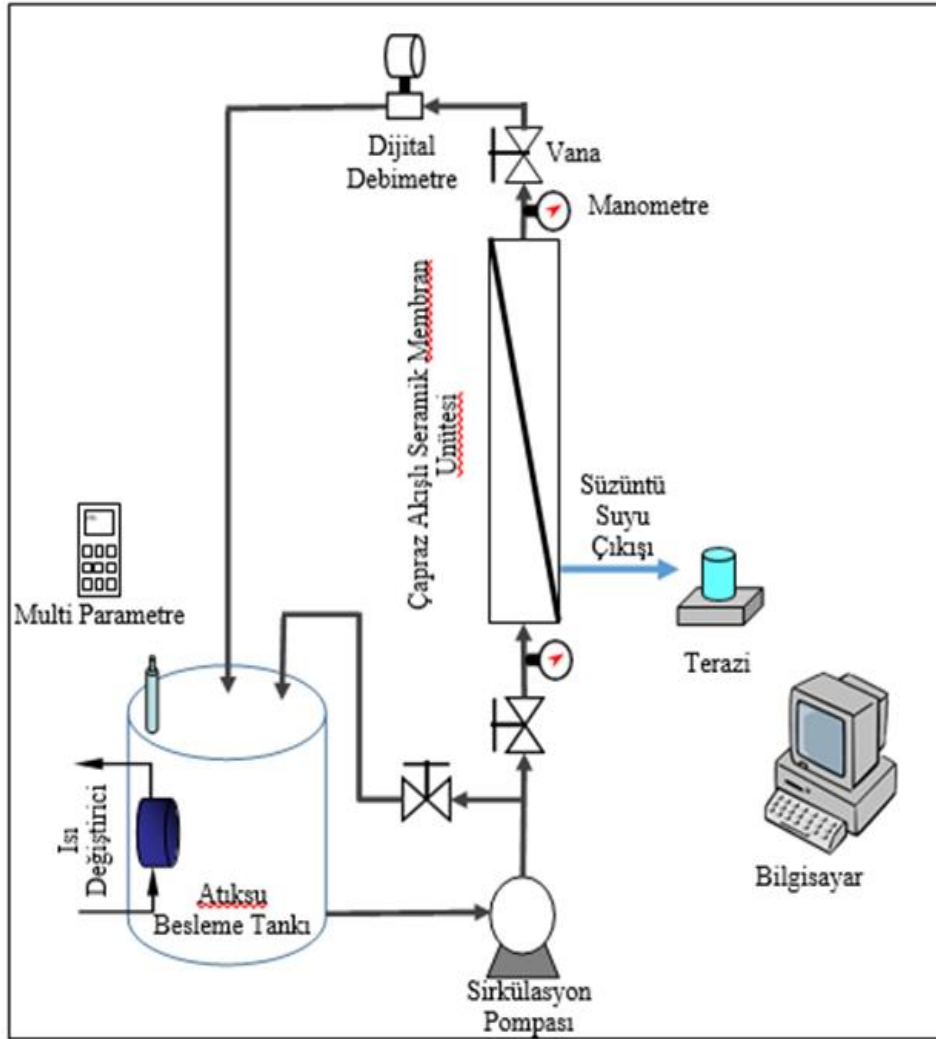
3.2.1 Sistemin Çalışması

Deneye başlamadan önce besleme tankına 15 litre kağıt atık su ile doldurulmuştur. Houzing'e 200 nm por çapından olan silindirik seramik membran yerleştirilmiş vanalar yardımıyla çalışılmak istenilen debi ve çapraz akış hızı ayarlandıktan sonra istenilen sıcaklık ayarı yapılmıştır. Membrandan elde edilen süzüntü yani akı sisteme bağlı terazi üzerindeki bir kaptan toplanmıştır. Veriler ise sisteme bağlı bir bilgisayarda kaydedilmiştir. Deney boyunca sürekli sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Deneyler 3 saat boyunca aralıksız sürmüştür.

3.2.2 Çapraz Akışlı Seramik Membran Sistemi

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan sistem ve silindirik seramik membran modülü Şekil 3.1 de verilmiştir.

Yüksek oranda askıda katı madde ayrımı ultrafiltrasyon membran sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Seramik ultrafiltrasyon membranları reaktörün dışına ve çelikten bir housing'ın içine yerleştirilmiştir. Akım türü olarak çapraz akışlı ultrafiltrasyon membran sistemi kullanılmıştır. Çapraz akış filtrasyonu sayesinde tıkanmanın önüne geçilmekte ve yüksek debi geçişi sağlanabilmektedir. Çapraz akış filtrasyonunda atık su membrandan paralel olarak geçer, meydana gelen süzöntü suyu ise membrana diktir. Basınç istenilen seviyede tutulması sirkülasyon pompası ile sağlanmıştır.



Şekil 3.1: Deneysel sistem şeması



Şekil 3.2: Deneylerde kullanılan çapraz akışlı membran sistemi

Şekil 3.2' de görüldüğü üzere sistemde;

- 15 litrelik atık su tankı,
- Dijital bir debimetre (0-5000 L/s),
- Grundfos marka sirkülasyon pompası (1.7 kw/s),
- Membran,
- Dijital terazi,
- Multi parametre,
- Teraziden gelen akı verilerini kaydetmek için bilgisayar,
- Sistemde bulunan vanalar transmembran basıncı ve dolaşım hızını ayarlamak için kullanıldı,
- Manometreler.

Yapılan deneylerde kullanılan çapraz akışlı membran sistemin şematik görünümü Şekil 3.1’de, blok diyagramı ise Şekil 3.2’de verilmiştir. Atık su besleme tankı 15 L sıvı hacmine sahip olacak şekilde ayarlanmıştır. Atık su besleme tankı silindirik bir şekilde şeffaf akrilik malzemeden yapılmıştır. Çapraz akışlı seramik membran ünitesinin üst kısmında çapraz akış hızını ayarlamak için bir debimetre bulunur. Atık su besleme tankının içindeki atık su sıcaklığını ayarlayabilmek için atık su tankının içine bir soğutucu yerleştirilmiştir. Membran ünitesinin içinde bulunan membrandan süzülen sıvıyı bilgisayara bağlı dijital bir terazi üzerinde bulunan haznede toplanmıştır. Sistemde Grundfos marka bir sirkülasyon pompası bulunmaktadır. Atık su sıcaklığını sürekli ölçmek için atık su tankının içindeki atık suya daldırılmış multi parametre cihazına bağlı bir sıcaklık probu bulunmaktadır. Ve sistemde debiyi ve basıncı ayarlayabilmek için vanalar bulunmaktadır.

3.2.3 Kullanılan Membran Özellikleri

Deneylerde kullanılan seramik silindirik şekilli membran jiangsu jiuwu hitech firmasından temin edilmiştir. Deneylerde 0,044314 m² yüzey alanına sahip 30 mm dış çapa ve 19 kanala sahip seramik membran kullanılmıştır. Paslanmaz çelik housing içerisine yerleştirilen seramik membran 200 nm por çapına sahiptir ve uzunluğu 0,5 metre’dir. Paslanmaz çelik kafalı Grundfos marka (1,7 kW gücünde) sirkülasyon pompası ile hem membran ünitesi için gerekli olan membran basıncı hem de içten dışa doğru çapraz akış hızı üretilmiştir. Çapraz akış hızı; su debisinin, suyun geçtiği dik kesit alanına bölünmesi ile hesaplanmıştır. Sistemin üzerindeki vanalar ile gereken çapraz akış hızları ayarlanmıştır.



Şekil 3.3: Deneyleerde kullanılan ultrafiltrasyon membran

Deney yapıldıktan sonra seramik membranın geri yıkaması basınçlı hava kullanılarak yapılmıştır. Laboratuvarda mevcut olan basınçlı hava, Ferrua marka kompresörden membran ünitesine çekilen bir hat ile elde edilmiştir. Daha sonra membrana kimyasal temizleme işlemi yapılmıştır. Kimyasal temizleme ve geri yıkama aşağıdaki gibi yapılmıştır.

Geri yıkama işlemi: Geri yıkamaya başlamadan önce vanalar yardımıyla filtrasyon işlemi durdurulmuştur. Filtrasyon sırasında membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının sıyırılması için 3 dakika boyunca permeate hattından basınçlı hava verilmiş ve retentate hattından reaktöre alınması sağlanmıştır. Geri yıkama vanaları 3 dakika sonunda kapatılmıştır.

Kimyasal temizleme işlemi: Deneyleerde kullanılan aynı por çapına ve özelliklere sahip her iki membran da her deneyden sonra housinginden sökülerek seramik membran

çıkartılmıştır. Daha sonra çıkarılan membran 12 saat boyunca 0.01 M H₂SO₄ çözeltisine konulmuştur. Bu işlemden sonra membran 1 gün saf suda bekletilmiştir. Bu işlemden sonra da 0.01 M NaOH çözeltisine konulduktan sonra da 1 gün saf suda bekletilmiştir. Daha sonra membran housing'e yerleştirilmiş ve housing sisteme monte edilmiştir.

3.3 Metod

3.3.1 pH Ölçümü

Atık suyun pH'ını ölçmek için WTW marka Multi 9430 model çoklu parametre ölçer cihaz kullanılmıştır.

3.3.2 İletkenlik Ölçümü

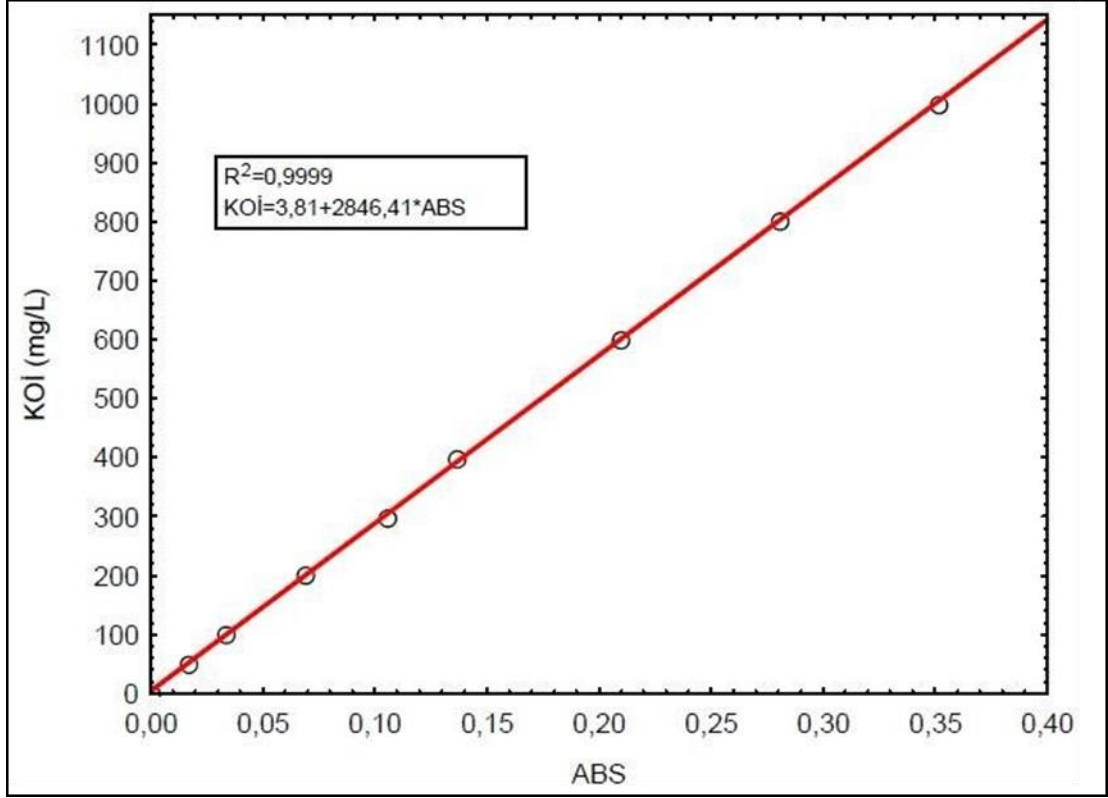
Atık suyun iletkenliğini ölçmek içinde yine WTW marka Multi 9430 model çoklu parametre ölçer cihazının iletkenlik probu ile ölçülmüştür.

3.3.3 Renk Ölçümü

Renk ölçümü dalga boyu 420-470 nm olan Lovibond marka Multi Direct model cihaz ile yapılmıştır.

3.3.4 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi

Kimyasal oksijen ihtiyacı, standart yöntemlere uygun olarak kalorimetrik yapıldı. KOİ ölçümü için; 0,5 litre saf suda 850 mg potasyum hidrojen ftalat çözülerek, elde edilen 2000 mg/L stok çözeltisinden standartlar hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan bu standartlardan 1,5 mL alınarak 1 litresinde 10.216 gram K₂Cr₂O₇, 167 mL H₂SO₄ ve 33 gram HgSO₄ bulunan, parçalama çözeltisinden 1 mL ve 1 litresinde 10.129 gram Ag₂SO₄ bulunan derişik H₂SO₄ çözeltisinden 1,5 mL eklenmiştir. Elde edilen karışım, 120 dakika boyunca 148 derecede WTW marka CR3000 model bir termoreaktörde ısıtılmıştır. Termoreaktörden alınan numuneler 30 dakika soğutulmaya bırakılmıştır. Daha sonra 600 nm'de WTW marka Spectroflex 6600 model spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak Şekil 3.4'de gösterilen kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.



Şekil 3.4: KOİ ölçümünde yararlanılan kalibrasyon eğrisi

3.3.5 Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) Analizi

Standart metotlara göre BOİ ölçümleri yapılmakta olup WTW marka Oxitop model dijital BOİ metre kullanılarak yapılmıştır. 6 adet şişe kapasiteli olan bu cihaz, saat bazında BOİ değerlerindeki değişimi gösterilmiştir.

3.3.6 Askıda Katı Madde (AKM) Ölçülmesi

Standart metotlarda verilen yöntemlere göre AKM ölçümleri yapılmıştır. Bu doğrultuda glass-fiber filtreler ile vakum pompası kullanılarak vakumlamak yoluyla ölçüm yapılmıştır.

3.3.7 Transmembran Basıncı (TMP)

Membranda transmembran basıncı, membran filtrenin kirleticiler tarafından kirlenme derecesini yani membran filtrenin ekonomik ömrünü ve tıkanmayı belirleyen mühim parametrelerden biridir. Membran filtrasyonunda, uygulanan basınç membran içinden süzülen sıvı miktarı ile doğru orantılı, membran üzerinde oluşan dirençlerin bütünüyle ve sıvının viskozitesiyle ters orantılıdır. Şekil 3.1’de gösterilen sistemde membran modülünden bir sirkülasyon pompası tarafından pompalanan sıvı geçirilmektedir ve aynı zamanda

modülün giriş ve çıkışındaki iki bağımsız vananın farklı ayarlara getirilerek farklı basınçlar uygulanmıştır. Basınç farklılığı uygulanarak akı miktarının belirlenmesiyle; basıncın, membran akısı üzerine olan etkisi anlatılmayı amaçlanmıştır.

3.3.8 Çapraz Akış Hızı (v)

Çapraz akış filtrasyon yöntemi ile membran üzerindeki kirleticiler membrana teğet olarak hızla akan besleme çözeltisinin yardımıyla membran yüzeyinden uzaklaştırılırlar. Membrandan süzülen sıvı miktarı, kek tabakası tarafından kontrol edilir. Kek tabakasında meydana gelen bir bozunma akı miktarını da etkiler. Kek tabakasında oluşturulan maddeler çapraz akış hızının artırılmasıyla süpürülebilirler. Ve böylelikle daha az kirletici membran üzerinde birikir ve daha az tıkanma meydana gelir. Çapraz akış hızının akı üzerindeki etkisi sirkülasyon pompasının çeşitli debilerde çalıştırılmasıyla incelenecektir.

3.3.9 Membran Akısı (J)

Membran filtrasyon sisteminde, bakılması gereken en önemli parametre su akısıdır. Akı, membrandan geçen sıvı miktarıdır. Sudan ayrılması istenen maddeler membran tarafından en kuvvetli derecede geçirmemesi, suyu ise geçirebileceği kadar geçirmesi beklenir. Bundan dolayı akı devamlı olarak ölçülmeli ve diğer parametrelerle olan ilgisi belirlenmelidir. Membrandan geçen sıvı miktarının belirlemek için bir hassas terazi bilgisayara bağlandı. Terazı üzerine bir hazne yerleştirilerek membrandan süzülüp gelen su toplanmakta ve oluşan ağırlık değişimi otomatik olarak bilgisayarda kaydedilmektedir. Daha sonra akıların hesaplanması toplanan verilerden yapılacaktır. Akı, birim zamandaki ağırlık değişiminin süzüntünün yoğunluğuna bölünmesiyle hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1 Deneylerde Kullanılan Atık Suyun Karakterizasyonu

Deneyde kullanılan atık su Varaka Kağıt Fabrikasından alınmakta olup atık suyun karakterizasyon sonuçları Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Atık su fabrikanın arıtma tesisinin giriş ünitesinden alınmıştır. Kağıt atık suyu çok fazla miktarda askıda katı madde içerdiği gözlemlenmiştir.

Toplam KOİ, Çözünmüş KOİ, Askıda Katı Madde, Renk, Sıcaklık, PH ölçümleri alınan her atık su için yapılmıştır. BOİ ölçümleri ise aralıklarla yapılmıştır.

Atık kağıttan kağıt üretimi yapılan fabrikada meydana gelen atık su ilk fiziksel arıtmaya girmektedir. Bu fiziksel arıtmadan sonra atık su sırasıyla kaba ızgara, ince ızgara daha sonra da döner tambur elekden geçmektedir. Fiziksel arıtmadan çıkan atık su dengeleme havuzuna gelmektedir. Dengeleme havuzundan sonra atık su kimyasal arıtmaya girmektedir. Burada koagülant olarak polialüminyum klorür hidroksit sülfat (pacs) verilerek hızlı karıştırıcı havuzuna, anyonik polielektrolit verilerek yavaş karıştırma havuzuna geçmektedir daha sonra da kimyasal çöktürme havuzlarına geçmektedir. Buradan savaklanan atık su havalandırma havuzuna altta kalan çamur ise yoğunlaştırma havuzuna verilmektedir. Savaklanan atık su biyolojik arıtım olan havalandırma havuzu ardından da son çöktürme havuzuna geçmektedir. Buradan savaklanan su deşarj edilirken çöken bakteri geri devirle havalandırma havuzuna tekrar verilmektedir. Fazla aktif çamur yoğunlaştırmaya çekilerek burada bulunan çamur beltpreslere alınarak susuzlaştırılmaktadır.

Tablo 4.1: Kağıt endüstrisi atık sularının karakterizasyonu [33].

Parametre	Birim	Ölçüm Yöntemi	Kâğıt Atıksuyu	
			Ortalama	Std. sapma
pH	-	Multimetre Cihazı	6,76	0,132
Sıcaklık	°C	Multimetre Cihazı	22,64	1,638
İletkenlik	µS/cm	Multimetre Cihazı	1995	162,54
TÇK	mg/L	Multimetre Cihazı	1006	84,704
CO ₂	mg/L	Multimetre Cihazı	0,60	0,260
KOİ	mg/L	Kapalı reflux kalorimetrik	1520	309,61
TOK	mg/L	Yüksek sıcaklıkta persülfat oksidasyon	519	151,81
AKM	mg/L	Gravimetrik	56,20	5,154
AOX	mg/L	UV Absorbsiyon	2,91	0,377
Bulanıklık	NTU	Neflometrik yöntem	182	145,34
Amonyak	mg/L	NH ₃ B nolu Ön Destilasyon	1,84	0,053
Renk	λ:436	Spektrofotometrik	1,34	0,072
	λ:525	Spektrofotometrik	1,08	0,095
	λ:620	Spektrofotometrik	0,91	0,087
Nitrat	mg/L	Spektrofotometrik	1,60	0,365
Sülfat	mg/L	Spektrofotometrik	483	86,136
Klorür	mg/L	Spektrofotometrik	85,9	11,52
Demir II	mg/L	Spektrofotometrik	0,66	0,129
Demir III	mg/L	Spektrofotometrik	0,16	0,073
Toplam Azot	mg/L	Spektrofotometrik	5,37	0,551
Toplam Sertlik	mg/L	Spektrofotometrik	56,5	6,84
Fenol	mg/L	Spektrofotometrik	4,18	0,806
Toksisite*	TU	ISO 11348-3	14,42	7,22

Tablo 4.2: Varaka kağıt fabrikası atık suyunun karakterizasyonu

PARAMETRE	KONSANTRASYON (mg/L)			
	En Düşük	En Yüksek	Ortalama	Standart Sapma
Toplam KOİ	2632,70	5756,6	3902,111	884
Çözünmüş KOİ	2161,18	4919,65	3369,309	955
BOİ	508	2850	1206,75	1102,851
Askıda Katı Madde	123,33	2233,33	630,931	542,422
Renk Pt-Co (×5) (çıkış suyu)	119	730	497,75	166,635
pH	6,5	7	6,6	0,192



Şekil 4.1: Ham atık su, membran çıkış suyu (t=3 sa)

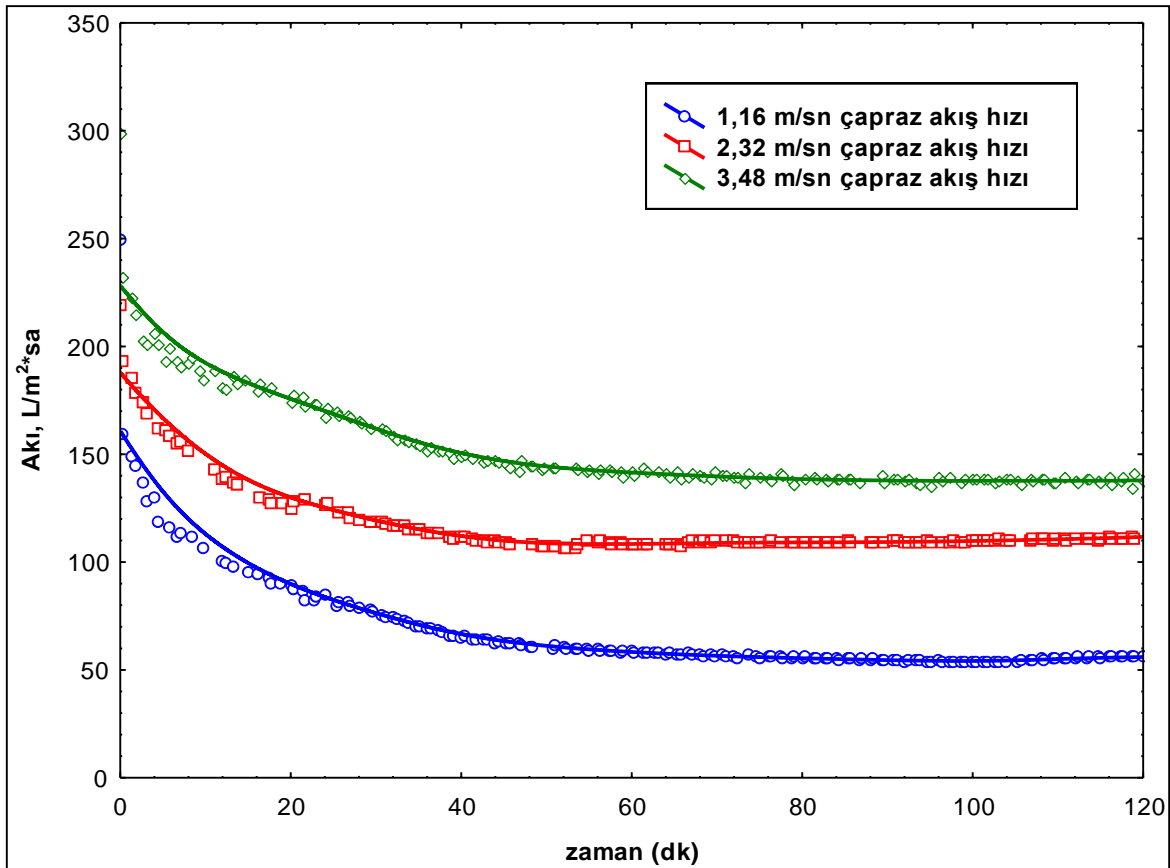
4.2 Membran Arıtım Performansının İncelenmesi

4.2.1 Çapraz Akış Hızının Etkisi

Membran sistemleri, klasik akış ve çapraz akış olmak üzere iki farklı modda işletilirler. Çapraz akış hızı yüksek hızlı sıvı akımının membran yüzeyine teğet olarak gönderilmesiyle membran yüzeyini süpürerek büyük değerlerde kesme kuvveti oluşturur. Meydana gelen bu kesme kuvvetleri ise membran yüzeyinde kek tabakasının oluşumunu yavaşlatarak tabakasının kalınlaşmasını engeller. Bunun sonucunda, akılarda artış meydana gelir.

Çapraz akış hızına bağlı olarak akıların zamanla değişimi incelenmiştir. 200 nm por çapına sahip ve sabit 2 bar transmembran basıncında çapraz akış hızı değiştirilmiş ve akının zamanla değişimi gözlemlenmiştir. Sıralı olarak 3.48 m/sn, 2.32 m/sn, 1.16 m/sn çapraz akış hızları şekilde görülmektedir.

Şekil 4.2’de çapraz akış hızına bağlı akıların değişimi görülmektedir. Membran sisteminde çapraz akış hızı (V_c) ve transmembran basıncı (ΔP) membran sistemi üzerine konulan vanalar sayesinde birbirinden bağımsız olarak ayarlanmıştır. Böylelikle V_c değiştirilirken ΔP sabit durabilmektedir. Şekil 4.2 incelenirse çapraz akış hızı arttıkça orantılı olarak akılarında arttığı gözlemlenmiştir. Çapraz akış hızının artması sonucu kesme kuvveti arttığından membran yüzeyine biriken kek tabakası daha fazla bir güç ile süpürülmektedir. Dolayısıyla kek tabakasının daha fazla kalınlaşması önlenmektedir. Netice olarak çapraz akış hızının artması ile membrandan geçen akı da artmıştır.



Şekil 4.2: Çapraz akış hızı ile akıların zamanla değişimi (25 °C, 2 bar TMP, 200 nm por çapı).

Çapraz akış hızını değiştirmek için kullanılan ve değişiklik yapılan sirkülasyon debileri ve bu debiler esnasındaki KOİ giderim verimleri ise Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri

Sirkülasyon Debisi (L/sa)	Çapraz Akış Hızı (m/sn)	KOİ Giderimi (%)
1000	1,16	20.01
2000	2,32	41.42
3000	3,48	28.77
2 bar TMP 25 °C sıcaklık 200 nm por çaplı membran		

4.2.2 Transmembran Basıncının Etkisi

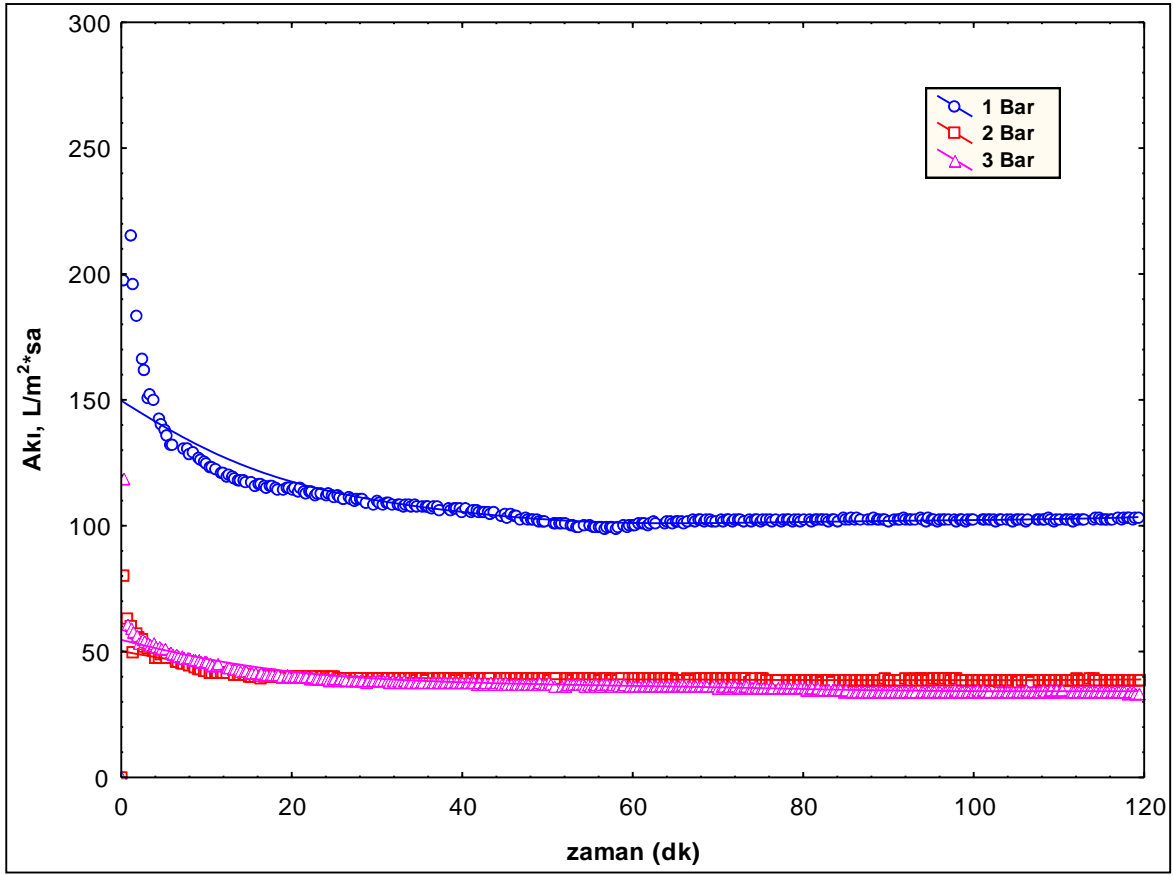
Transmembran basıncı, membran performansını etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Membran proseslerde öncelikli sürücü kuvvet basınçtır. Membrana uygulanan basınca transmembran basıncı denir.

Transmembran basıncına göre akıların zamanla değişimi incelenmiştir. Deneyler 1 bar, 2 bar, 3 bar sabit 2000 L/sa sirkülasyon debisinde ve 200 nm por çapında membran ile yapılmıştır.

Şekil 4.3’te görüldüğü gibi en yüksek akı değeri 1 bar basınçta elde edilmiştir. Daha düşük uygulanan basınçlarda, daha yüksek kaldırma hızı olur ve sonuç olarak membran kirlenmesi olasılığı azalmıştır. Membranda akı azalmasının nedeni, daha yüksek basınçta konsantrasyon polarizasyonu daha hızlı gerçekleşir ve membran yüzeyi üzerinde çözünen partiküllerin birikmesi konsantrasyon polarizasyonuna yol açmıştır. Sonuç olarak, çözeltinin osmotik basıncı artar bu da itici güçte azalmaya neden olmuştur. Bu nedenle, yüksek basınçta akı da azalma olmuştur.

Membran filtrasyonu için uygulanan basınç, kek sıkıştırılabilirliğini ve dolayısıyla kek tabakasının neden olduğu direnci etkiler. Selülozik yapılı atık sudan dolayı membran yüzeyinde meydana gelen kek, transmembran basıncı artmasıyla artmaktadır. Bu artma sonucunda, membran üzerinde sıkışabilir formda bir kek oluşumuna neden olmaktadır.

Sıkışabilir kek meydana gelmesi halinde basınç artmasıyla kekin por boyutu küçüleceğinden, basıncın artmasıyla akılarda azalmaya neden olduğu kabul edildi.



Şekil 4.3: Transmembran basıncı ile akıların zamanla değişimi (25 °C, 200 nm por çapı).

Tablo 4.4’de ise transmembran basıncının değişimine bağlı KOİ giderme verimleri ve renk giderimleri gösterilmiştir.

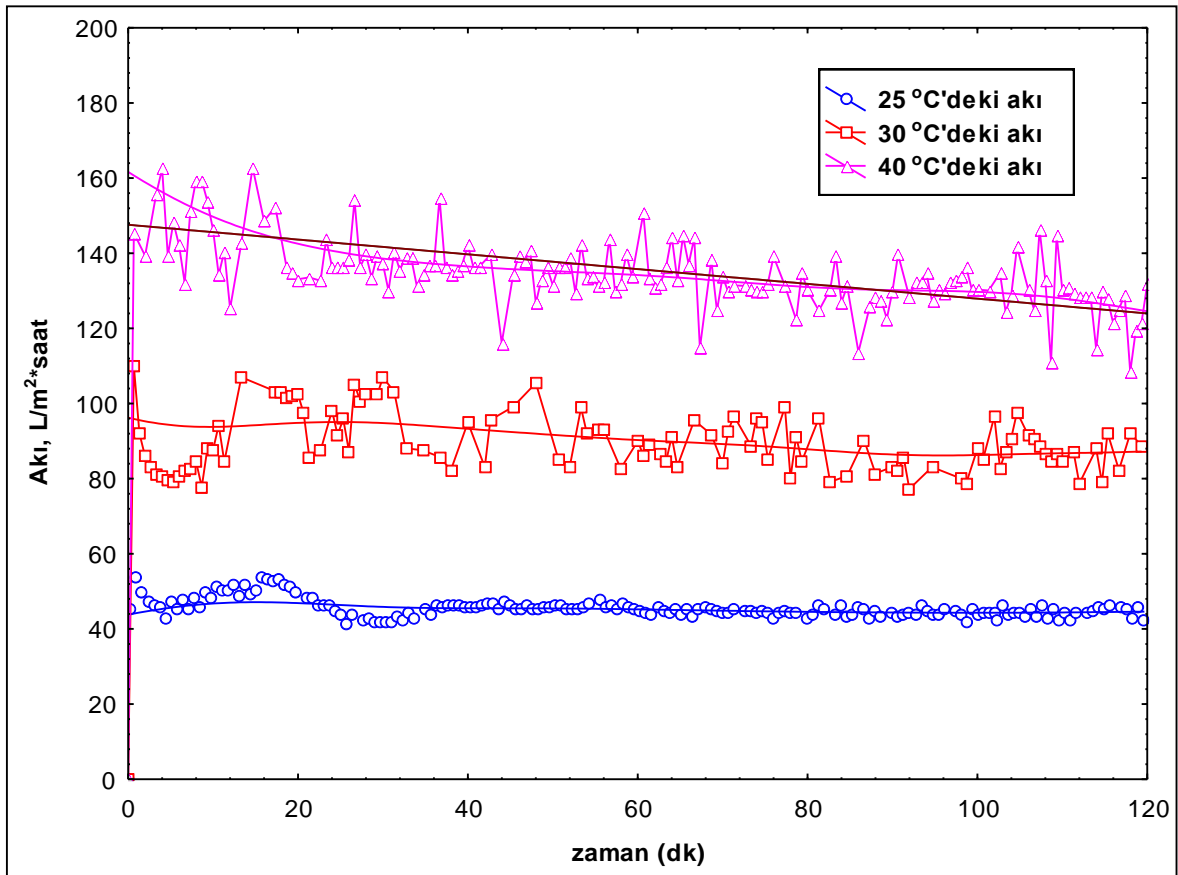
Tablo 4.4: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri

TMP (Bar)	KOİ Giderimi (%)	Renk (Pt-Co)
1	15.63	580
2	23.48	560
3	40.64	480
2000 L/sa sirkülasyon debisi		
200 nm por çaplı membran		

4.2.3 Sıcaklığın Etkisi

Su sıcaklığı, membran performansını etkileyen önemli bir parametredir. Akıların sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Deneyler 2 bar 3000 L/sa sirkülasyon debisinde ve sırasıyla 25 °C, 30 °C, 40 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Deneyde 200 nm por çapına sahip membran kullanılmıştır.

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi su sıcaklığının akı üzerinde doğrudan bir etkisi bulunduğu gözlemlenmiştir. Su sıcaklığı arttıkça akı da doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Sıcaklığın akı üzerinde çift etkisi vardır. Bunlardan biri su sıcaklığının, membran geçirgenliğini ilgilendiren su viskozitesine doğrudan bir etkisi olduğu genel olarak bilinmektedir. Su sıcaklığı düştükçe viskozite artar ve bu da geçirgenlikte bir azalmaya neden olur. Bununla birlikte su sıcaklığı sadece viskoziteyi etkilemekle kalmıyor çözünübilirliği de etkilemiştir. Diğeri ise; osmotik basınçtır. Artan sıcaklık osmotik basıncını artırır bu da akı da artmaya sebep olmuştur.



Şekil 4.4: Akıların sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi (2 bar TMP, 200 nm por çapı).

Aynı zamanda daha yüksek atık su sıcaklığı fazla çözünürlüğe neden olur konsantrasyon polarizasyonunda azalmaya neden olur bu da daha fazla akı demektir. Ayrıca su sıcaklığı, TMP basıncını da etkilemektedir. Su sıcaklığının düşmesiyle viskozite arttıkça, akıyı korumak için gerekli olan TMP da artar ve bu da akı da bir azalmaya neden olur.

Şekil 4.4’de görüldüğü gibi en düşük akı 25 °C de ve en yüksek akı da 40 °C de gözlemlenmiştir. En yüksek verim 30 °C de elde edilmiştir. Yani sıcaklıkla birlikte akı da artmıştır. Bununla birlikte suyun çözünürlüğü ve sudaki geçirgenlikte artar.

Tablo 4.5’de ise sıcaklık değişimine bağlı KOİ giderme verimleri ve renk giderimleri gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri

Sıcaklık °C	KOİ Giderimi (%)	Renk (Pt-Co)	İletkenlik (ms/cm)
25	38.00	650	3,86
30	40.10	575	3,70
40	36.01	465	3,50
2 bar 3000 L/sa sirkülasyon debisi 200 nm por çaplı membran			

Tablo 4.5’de de görüldüğü gibi en yüksek KOİ giderim verimi 30 °C elde edilmiştir. Sıcaklıktaki her bir 1°C’lik artış ile membranın akı değeri, % 3 artar.

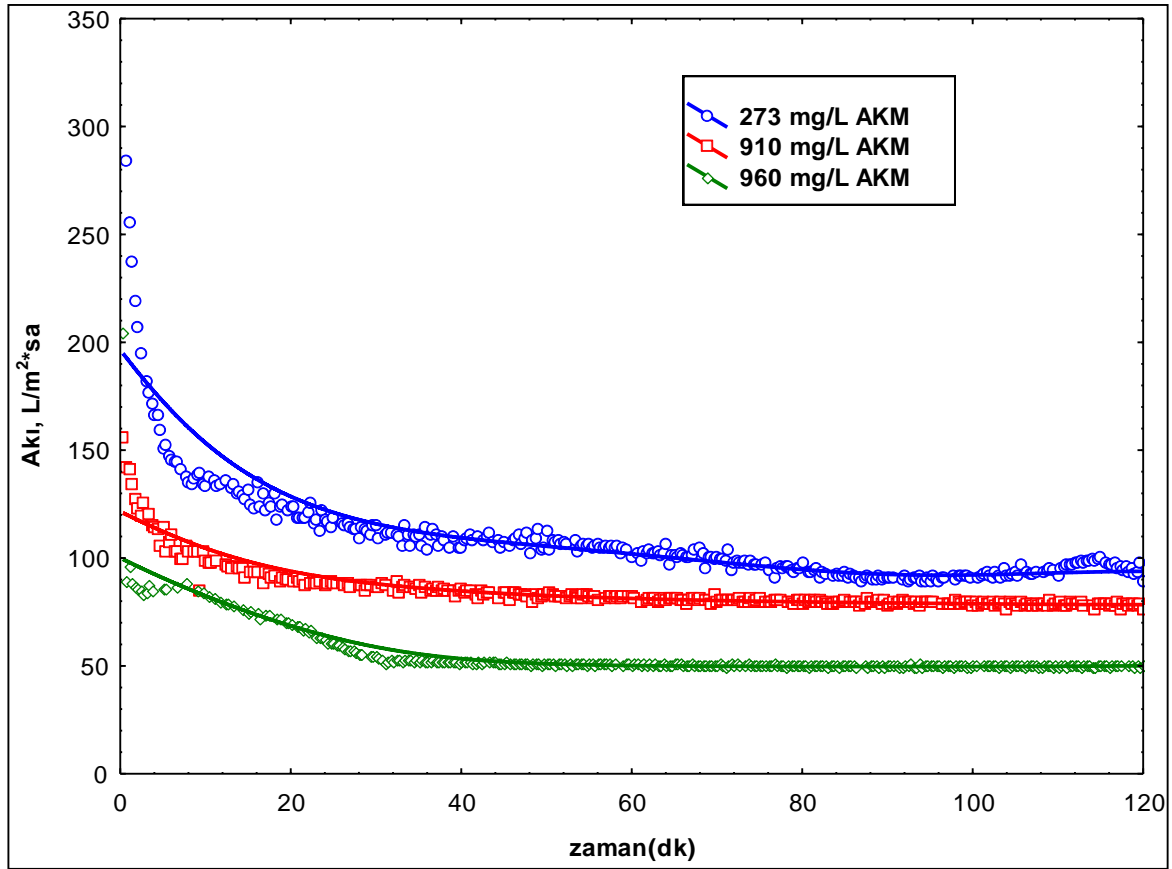
4.2.4 AKM Etkisi

Akılardan AKM’ye bağlı olarak zamanla değişimi incelenmiştir. Yani bu amaçla AKM konsantrasyonunun akılardan zamanla azalması üzerine etkisi çalışılmıştır. Ayrıca 5 bar TMP 1200 L/sa sirkülasyon debisinde 200 nm por çapında deney yapılmıştır.

Şekil 4.5’de görüldüğü çapraz akışlı ultrafiltrasyon sistemin çalışması sonucunda artan AKM konsantrasyonu ile akılardan azaldığı ve membran kirlenmesinin arttığı gözlemlenmiştir. AKM konsantrasyonunun yükselmesiyle kek tabakası kalınlaşmakta ve

membran yüzeyindeki yoğunluk artmaktadır böylece akıda azalma meydana gelmiştir. Artan çapraz akış hızı membran yüzeyindeki kek oluşumunu büyük ölçüde azaltmaktadır.

Membranda akı azalmasının nedeni; konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme olmak üzere iki farklı olaydan kaynaklanmaktadır. Membran yüzeyi üzerinde çözünen partiküllerin birikmesi, konsantrasyon polarizasyonuna yol açar. Çözünen konsantrasyonunun artmasıyla sonuçlanır. Sonuç olarak, çözeltinin ozmotik basıncı önemli ölçüde artar ve bu da itici güçte azalmaya neden olur. Ve buna bağlı olarak akı da azalır.



Şekil 4.5: Akıların AKM konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (25 °C, 200 nm por çapı).

Tablo 4.6’de ise AKM konsantrasyonuna bağlı KOİ giderme verimleri ve renk giderimleri gösterilmiştir.

Tablo 4.6: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri

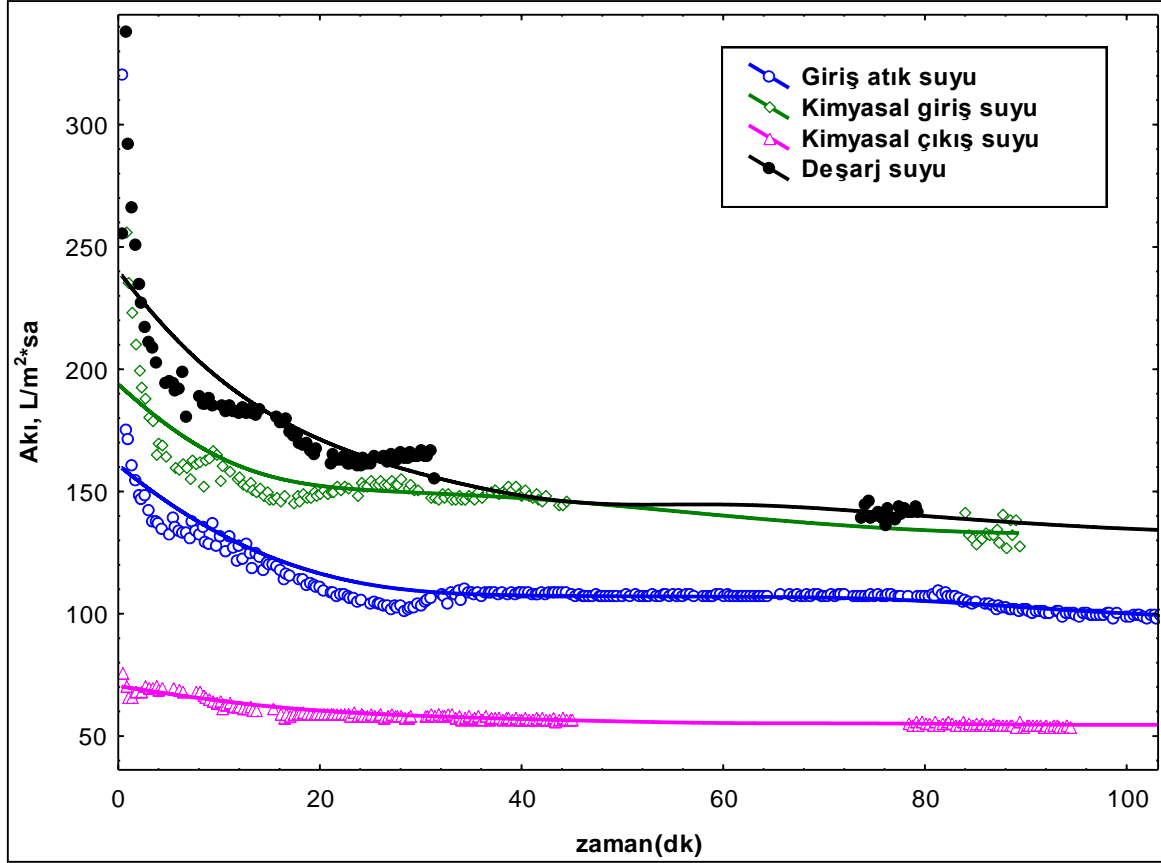
AKM (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk (Pt-Co)
273	34.33	525
910	41.20	495
960	45.06	435
5 bar 1200 L/sa sirkülasyon debisi 200 nm por çaplı membran		

4.2.5 Arıtma Tesisinin Farklı Ünitelerinden Alınan İçeriğin Membran Filtrasyon Özellikleri

Varaka kağıt fabrikasının arıtma tesisinin çeşitli ünitelerinden alınan atık sular ile deney yapılmıştır. Şekil 4.6’da görüldüğü gibi farklı karakterdeki atık suların zamanla akılara olan etkisi incelenmiştir. Deneyler 4 bar 2000 L/sa sirkülasyon debisinde 30 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan membran por çapı ise 200 nm olarak seçilmiştir.

Çalışmanın bu aşamasında atık su arıtma tesisinin kimyasal arıtma ünitelerinin öncesi ve sonrasında membran performansları değerlendirilmiştir. Elde edilen akı zaman değerleri Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Görüleceği üzere en yüksek akı değerleri deşarj suyunda elde edilirken sonraki en yüksek akılar ise kimyasal arıtmanın girişinden alınan atık sudan elde edilmiştir. En düşük akı verileri ise kimyasal arıtmanın çıkışından ölçülmüştür. Deşarjın askıda katı madde konsantrasyonları düşük olduğu için akıların yüksek olması beklenen bir sonuçtur. Ancak kimyasal çöktürmeden sonra elde edilen akıların en düşük olması ise beklenmedik olarak düşünülmüştür. Ancak bu sonuç kimyasal arıtma performansının düşük olması ile açıklanmıştır. Fabrikadan gelen atık suyun sıcaklığı yüksek olduğundan kullanılan kimyasal ve özellikle polimerlerin etkili koagülasyonunun bir başka ifadeyle bu kimyasalların flokları bir araya getirme özelliklerine ve yapılarına zarar verdiği düşünülmüştür. Böyle olunca da flok oluşturamamış polimer ve diğer koagülantlar çöktürülemeyip süspansiyon halinde kalmıştır. Sonuç olarak kolloid ya da süspansiyon haldeki bu partiküllerin membran yüzeyinde daha küçük gözenekli kek tabakası oluşturması söz konusudur. Bu küçük gözenekli kek tabakası nedeniyle akılarda düşme gözlemlenmiştir. Ayrıca Tablo 4.8’de görüldüğü üzere atık suyun direkt filtrasyonundan elde edilen çıkış konsantrasyonları ve giderme verimleri kimyasal arıtmada çıkış konsantrasyonları ve giderme verimlerinden daha iyi olarak ölçülmüştür. Bu da ultrafiltrasyon membran sisteminin tek başına kullanımında dahi kimyasal arıtma

birimlerinin toplam giderme verimlerinden yüksek bir performans gösterdiği kanaatini doğurmuştur. Dolayısıyla bu çalışmanın sonuçları kağıt sanayi atık sularının ön arıtımı için ultrafiltrasyon membran sisteminin son derece uygun olduğu ve yüksek performanslar elde edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 4.6: Farklı ünitelerden alınan atık suların zamanla akılara etkisi (30 °C, 200 nm por çapı).

Tablo 4.7’de ise Şekil 4.6’ya bağlı KOİ ve AKM değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.7: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri

	KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)
Giriş Atık Suyu	3375,55	260
Kimyasal Giriş Suyu	3300	220
Kimyasal Çıkış Suyu 1	3923,8	218
Kimyasal Çıkış Suyu 2	4330,8	235
Deşarj Suyu	673,02	90

Tablo 4.8: Ultrafiltrasyon sistemine ait deneysel çalışma verileri

<i>Numune alma tarihi</i>	<i>Ölçülen parametre</i>	<i>Deşarj</i>	<i>UF Membran çıkışı</i>
20/12/2021	KOİ, mg/L	585	225
	AKM, mg/L	67	0
	TÇM, g/L	2,12	1,19
29/12/2021	KOİ, mg/L	673	142
	AKM, mg/L	90	0
	TÇM, g/L	2,10	1,38
31/12/2021	KOİ, mg/L	785	165
	AKM, mg/L	228 mg/L	0
	TÇM, g/L	2,06	1,38
03/01/2022	KOİ, mg/L	634	72
	AKM, mg/L	48	0
	TÇM, g/L	2,07	1,4
05/01/2022	KOİ, mg/L	647	70
	AKM, mg/L	48	0
	TÇM, g/L	2,07	1,35
07/01/2022	KOİ, mg/L	469	50
	AKM, mg/L	110	0
	TÇM, g/L	2,0	1,33
10/01/2022	KOİ, mg/L	680	70
	AKM, mg/L		0
	TÇM, g/L		1,4

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kağıt atık suyunun seramik ultrafiltrasyon membran sistemi ile ön arıtımı incelenmiştir. Kağıt endüstrisi gibi yoğun bir atık su meydana getiren endüstriler için Dünya çapında atık su arıtımına yönelik teknolojiler geliştirilerek, ilk öncelik olarak çevreyi korumak amaçlı, uygulanabilirliği fazla atık su arıtım yöntemlerinin etkin hale gelmesi mecbur hale gelmektedir. Bu kapsamda, ultrafiltrasyon membran sistemi uygun bir sistem olacaktır.

- Membran performansını etkileyen faktörler olan ΔP , $V\dot{C}$, sıcaklık ve AKM parametreleri incelenmiştir.
- Sistemde çapraz akış hızlarının artmasıyla, akılarda önemli bir artış meydana gelmiştir.
- Çapraz akış hızı olarak 1,16 m/sn, 2,32 m/sn, 3,48 m/sn de çalışılmıştır; en yüksek verim ise 2,32 m/sn çapraz akış hızında elde edilmiştir.
- Kek kalınlığı üzerinde çapraz akış hızının azaltıcı bir etkisi olduğundan akılarda artış meydana gelmiştir.
- Ultrafiltrasyon membran sisteminde, transmembran basıncının artması ile akılar azalmıştır.
- Transmembran basıncı artması meydana gelen kekin sıkışmasına ve dolayısıyla yoğun bir kek tabakasına neden olduğunu göstermiştir.
- Kek kalınlığı AKM konsantrasyonu ile artmakta, basınç ise meydana gelen kekin sıkışmasına ve daha fazla bir kek tabakası meydana getirdiğinden basınç ve AKM artması sonucu akılarda azalma meydana gelmiştir.
- AKM ile viskozite arasında doğru orantılı bir ilişki olduğu tespit edilmiştir.
- Atık suyun sıcaklığının akı üzerine doğrudan bir etkisi bulunmaktadır. Suyun sıcaklığının yükselmesi ile akılarda yükselme meydana geldiği gözlemlenmiştir.
- Atık suyun sıcaklığı viskoziteyi de etkilemektedir. Yani sıcaklık arttıkça suyun viskozitesinde azalma meydana gelmiştir.
- Su sıcaklığının düşmesiyle, viskozite artar böylece geçirgenlikte bir azalma meydana gelmiştir.
- Atık suyun sıcaklığı yükseldikçe çözünübilirlik artmaktadır bu da kirlenmeyi arttırmıştır.
- Sıcaklık deneylerinde en yüksek KOİ giderim verimi 30 °C de elde edilmiştir.
- Kağıt atık suyunun ultrafiltrasyon membran sistemi ile direkt arıtımı sonucu %40-50 oranında KOİ giderme verimi sağlanmıştır.

- Kağıt atık suyu çok fazla miktarda askıda katı madde içermektedir. 200 nm por çapında seramik bir membran kullanılan ultrafiltrasyon sistemi askıda katı madde gideriminde iyi bir başarı göstermiştir. Çıkış sularının hiç birinde partiküle rastlanmamıştır.
- Kağıt endüstrisi çok fazla su tüketen bir endüstridir. Bu yüzden suyun geri kazanılması önemlidir.
- Yüksek su tüketen endüstrilerde, su geri kazanımı ve suyun yeniden kullanımı hem su tasarrufu, atık su azaltımı hem de enerji tasarrufu sağlayacaktır. Bu noktada seramik membran teknolojisi ile kağıt atık suları arıtılabilir.

6. KAYNAKLAR (IEEE)

- [1] H. G. Momen, "Forward osmosis membrane bioreactor performance in wastewater treatment", Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniv., İstanbul, 2015.
- [2] R. İleri, B. Sümer, ve H. Gezbul, "Atık kağıt işleme endüstrisinde atıksu miktarının azaltılması ve geri kazanımıyla çevrenin korunması", p. 8, 1996.
- [3] P. Bajpai, "Chapter 2 - The pulp and paper industry", in pulp and paper Industry, P. Bajpai, Ed., ed: Elsevier, pp. 9-29, 2017.
- [4] C. Aydiner, E. Can, B. Kırıl Mert, A. Narci, E. Durna, ve U. Akbacak, "Kâğıt atıksularından bütünleşik membran sistemi ile su geri kazanımı ve konsantre atık minimizasyonu", vol. 21, p. 9, Apr. 2017.
- [5] W. Subramonian, T. Y. Wu, and S.-P. Chai, "A comprehensive study on coagulant performance and floc characterization of natural Cassia obtusifolia seed gum in treatment of raw pulp and paper mill effluent", *Industrial crops and products*, vol. 61, pp. 317-324, Nov. 2014.
- [6] Z. Beril Gönder, S. Arayıcı, and H. Barlas, "Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling", *Separation and purification technology*, vol. 76, pp. 292-302, Oct. 2011.
- [7] R. Akay, "Kağıt fabrikası atık suyunun geri kullanımı", Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniv., İstanbul, 2010.
- [8] P. P. Bhojvaid and A. K. Rai, "Papermaking | Paper raw materials and technology", in *Encyclopedia of Forest Sciences*, J. Burley, Ed., ed Oxford: Elsevier, pp. 701-707, 2004.
- [9] A. Yakut, "Geri dönüştürülebilir kullanılmış kağıttan yeni kağıt üretiminin irdelenmesi", p. 8, 2012.
- [10] B. Özçelep, "Kağıt endüstrisi atık sularının membran prosesleriyle ileri arıtımı", Doktora tezi, İstanbul Üniv., İstanbul, 2009.
- [11] M. Adıgüzel, "Türkiye kağıt sektörü ve rekabet gücünün değerlendirilmesi", İstanbul Kalkınma Ajansı, İstanbul, 2018.
- [12] N. Soyer, "Avrupa birliği'ne uyum sürecinde Türkiye'de kağıt sektörü için çevre standartları ve atık kağıt geri kazanımı", Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniv., İstanbul, 2004.
- [13] B. Yarar, "Kağıt ve karton fabrikası atık su arıtma tesisinin enerji analizi", Yüksek Lisans tezi, Namık Kemal Üniv., Tekirdağ, 2019.

- [14] E. Erdemli, "Biyolojik olarak arıtılmış kağıt endüstrisi atık sularında koi'nin kimyasal oksidasyon yöntemleri ile giderimi", İstanbul Teknik Üniv., İstanbul, 2004.
- [15] B. İnce, Z. Çetecioglu, and O. İnce, "Pollution prevention in the pulp and paper Industries", Jul. 2011.
- [16] G. Thompson, J. Swain, M. Kay, and C. F. Forster, "The treatment of pulp and paper mill effluent: a review", *Bioresource technology*, vol. 77, pp. 275-286, May. 2001.
- [17] R. Saunamaki, "Activated sludge plants in Finland", *Water Science and Technology*, vol. 35, pp. 235-243, Oct. 1997.
- [18] M. Öztürk, "Çevre ve Orman Bakanlığı Kullanılmış Kağıtların Geri Kazanılması Raporu," 2005.
- [19] P. Bajpai, *Treatment of pulp and paper mill effluent with anaerobic technology*. UK: Singapore springer, 2000.
- [20] S. Sumathi and Y. T. Hung, *Treatment Of Pulp and Paper Mill Wastes*, In: Waste treatment in the process industries, 2006.
- [21] D. F.B. and C. F. Gokcay, "Treatment of effluents from hemp-based pulp and paper industry:waste characterization and physicochemical treatability", *Water science and technology*, vol. 29, 1994.
- [22] H. Temmink and K. Grolle, "Tertiary activated carbon treatment of paper and board industry wastewater", *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 1683-1689, Oct. 2005.
- [23] T. Kreetachat, M. Damrongsri, V. Punsuwon, P. Vaithanomsat, C. Chiemchaisri, and C. Chomsurin, "Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 142, pp. 250-257, Apr. 2007.
- [24] G. Balcioğlu, "Biyolojik olarak arıtılmış ekmek mayası endüstrisi atık sularının ileri arıtım alternatiflerinin incelenmesi", Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniv., İstanbul, 2013.
- [25] J. Nuortila-Jokinen, M. Mänttari, T. Huuhilo, M. Kallioinen, and M. Nyström, "Water circuit closure with membrane technology in the pulp and paper industry", *Water science and technology : a journal of the international association on water pollution research*, vol. 50, pp. 217-227, 2004.
- [26] M. Cheryan, *Ultrafiltration and microfiltration*. Pennsylvania, USA: Technomic publishing co., inc., 1998.
- [27] Y. Kaya, "Nanofiltrasyon ile proses sularından organik maddelerin geri kazanımın araştırılması", Doktora tezi, İstanbul Üniv., İstanbul, 2007.

- [28] T. A. Saleh and V. K. Gupta, *Nanomaterial and polymer membranes: synthesis, characterization, and applications*: Elsevier, 2016.
- [29] F. B. Bulut, "Tekstil endüstrisinde atıksuların entegre membran arıtma sistemi ile arıtımı ve geri kullanımını", Yüksek Lisans tezi, Pamukkale Üniv., Denizli, 2011.
- [30] S. Akarçay Demir, "İçme sularından demir ve mangan gideriminde farklı membranların kullanılması ve membranların kirlenme karakterizasyonu", Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniv., İstanbul, 2019.
- [31] A. Büyükdere, "Tekstil endüstrisi atık sularının membran teknolojileri ile ileri arıtılması ve geri kazanılması", Yüksek Lisans tezi, İTÜ, İstanbul, 2008.
- [32] W. Hu and C. Wu, "Enhanced coagulation for improving coagulation performance and reducing residual aluminum combining polyaluminum chloride with diatomite", *Environmental Science And Pollution Research*, vol. 23, pp. 498-503, Jan. 2016.
- [33] U. A. Akbacak, "Kağıt endüstrisi atık sularının membran filtrasyonu ve oluşan membran konsantrelerinin ileri oksidasyon prosesi/ ultrafiltrasyon hibrit sistemi ile arıtımı", Yüksek Lisans tezi, Kocaeli Üniv., Kocaeli, 2018.
- [34] C. Zhang, Y. Dai, J. R. Johnson, O. Karvan, and W. J. Koros, "In journal of membrane science", vol. 389, p. 9, 2012.
- [35] G. B. Kunde and B. Sehgal, "Eco-designed iron aluminate (FeAl_2O_4) free-standing mesoporous films and supported ultrafiltration membranes for wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, p. 104-201, Jan. 2020.
- [36] İ. Koyuncu, *Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları- Cilt 1: Membran Teknolojileri ve Su Arıtma*. Ankara: Çevre koruma vakfı, 2018.
- [37] Y. Zhang, J. Tian, J. Nan, S. Gao, H. Liang, M. Wang, et al., "Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water", *Journal of hazardous materials*, vol. 186, pp. 1415-1424, Feb. 2011.
- [38] R. W. Baker, *Membrane technology and applications, second edition*. California: John Wiley & Sons, Ltd. 2004.
- [39] B. Sımmaz, "Evsel nitelikli atıksuların ters ozmoz kullanılarak geri kazanımı", Yüksek Lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007.
- [40] F. Erol, "Zeytin karasularının membran proseslerle nihai arıtımının inelenmesi", Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniv., İstanbul, 2011.

- [41] C. Visvanathan, R. B. Aim, and K. Parameshwaran, "Membrane separation bioreactors for wastewater treatment," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 30, pp. 1-48, Jan. 2000.
- [42] R. S. Dhodapkar, G. R. Pophali, T. Nandy, and S. Devotta, "Exploitation results of seven RO plants for recovery and reuse of treated effluents in textile industries," *Desalination*, vol. 217, pp. 291-300, May. 2007.
- [43] C. John C., T. R. Rhodes, H. David W., H. Kerry, and T. George, *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. New York: New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. 2012.
- [44] K. L. Chen, L. Song, S. L. Ong, and W. J. Ng, "The development of membrane fouling in full-scale RO processes," ed, 2004.
- [45] Ü. Özkan, "Tekstil endüstrisi proses suyu hazırlanmasında membran proseslerin uygulanması", Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniv., İstanbul, 2007.
- [46] L. Song and K. Tay, "Performance prediction of a long crossflow reverse osmosis membrane channel", *Journal of Membrane Science - J Membrane Sci*, vol. 281, pp. 163-169, Sep. 2006.
- [47] T. Çelik, "Süt ve süt endüstrisi atık sularının membran prosesler ile geri kazanımı", Yüksek Lisans tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniv., Niğde, 2017.
- [48] M. Aslan, *Membran teknolojileri*. Ankara: T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, TÜÇEV, 2016.
- [49] B. Köker, "Metal işleme endüstriyel atık sularının arıtılmasında mmebran proseslerin kullanılabilirliği", Yüksek Lisans tezi, Cumhuriyet Üniv., Sivas, 2016.
- [50] B. Farizoglu and B. Keskinler, "Sludge characteristics and effect of crossflow membrane filtration on membrane fouling in a jet loop membrane bioreactor (JLMBR)", *Journal of Membrane Science*, vol. 279, pp. 578-587, Aug. 2006.
- [51] A. Yaşar, "Membran teknolojiler kullanılarak arıtılmış kentsel atık sulardan sulama suyu geri kazanımı", Doktora tezi, Kocaeli Üniv., Kocaeli, 2016.
- [52] P. T. Cardew and M. S. le, "Chapter 1 Overview", in *Membrane Processes: A Technology Guide*, ed: The Royal Society of Chemistry, 1998, pp. 1-1-1-19.
- [53] J. C. Chen, Q. Li, and M. Elimelech, "In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration", *Advances In Colloid And Interface Science*, vol. 107, pp. 83-108, Marc. 2004.
- [54] C. Aydınır, "Hibrit sistem toz aktif karbon/çapraz akış mikrofiltrasyon teknolojisi ile sulu ortamdan ağır metal giderimi ve modellenmesi", Doktora tezi, İTÜ, İstanbul, 2006.

- [55] F. Yalçın, "Membran proseslerle endüstriyel atık sularda renk giderimi", Yüksek Lisans tezi, İTÜ, İstanbul, 1998.
- [56] C. Akmil, "Yüzey aktif dispersiyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu ile desteklenmiş çapraz akış mikrofiltrasyonu", Doktora tezi, Atatürk Üniv., Erzurum, 1999.
- [57] J. L. Nilsson, "Protein fouling of uf membranes: Causes and consequences," *Journal of Membrane Science*, vol. 52, pp. 121-142, Sep. 1990.
- [58] E. Yılmaz, "Brokolideki biyoaktif bileşenlerin membran prosesleri ile kazanılması", Doktora tezi, Trakya Üniv., Edirne, 2019.
- [59] Y. Zhou, H. Yang, Y. Li, B. Lynch, and X. Jia, "Broccoli seed extract: Genotoxicity and subchronic toxicity studies", *Regulatory Toxicology And Pharmacology : RTP*, vol. 73, pp. 442-451, Oct. 2015.
- [60] B. Farizoğlu, "Peyniraltı sularının membran filtrasyonlu püskürtme çevrimli biyoreaktörde arıtımı", Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2003.
- [61] B. Kızıler, "Seramik tübüler mf-uf-nf membran modüllerinin mikro/nanotasarımı ve seramik endüstrileri atık su yönetiminde kullanımlarının araştırılması", Yüksek Lisans tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniv., Bilecik, 2017.
- [62] M. Ağtaş, Ö. Yılmaz, M. Dilaver, K. Alp, and İ. Koyuncu, "Hot water recovery and reuse in textile sector with pilot scale ceramic ultrafiltration/nanofiltration membrane system", *Journal of Cleaner Production*, vol. 256, p. 120-359, May. 2020.
- [63] T. Zsirai, A. K. Al-Jaml, and H. Qiblawey, M. Al-Marri, A. Ahmed, S. Bach, et al., "Ceramic membrane filtration of produced water: Impact of membrane module", *Separation and Purification Technology*, vol. 165, pp. 214-221, Jun. 2016.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Gizem Nur ÇELİK

Doğum tarihi ve yeri : 12.12.1994/Burdur

e-posta : gizemnur18@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	2013-2017
Lise	Ankara Anıttepe Lisesi	2008-2012