T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜZEY AKTİF MADDE İÇEREN ATIK SULARIN MEMBRAN FİLTRASYON PROSESİ İLE ARITIM PERFORMANSININ İNCELENMESİ

AYŞEGÜL DERYA ALTINAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜZEY AKTİF MADDE İÇEREN ATIK SULARIN MEMBRAN FİLTRASYON PROSESİ İLE ARITIM PERFORMANSININ İNCELENMESİ

AYŞEGÜL DERYA ALTINAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER

GEBZE
2015

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

INVESTIGATION OF TREATMENT PERFORMANCE FOR THE WASTEWATER CONTAINED SURFACE ACTIVATED AGENTS BY MEMBRANE FILTRATION PROCESS

AYŞEGÜL DERYA ALTINAY

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER

GEBZE

2015

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/12/2014 tarih ve 2014/69 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19/12/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ayşegül Derya ALTINAY'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE : Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE : Doç. Dr. Nadir DİZGE

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada şampuan üretimi yapılan proses tanklarının yerinde yıkanması (Cleaning-in-Place (CIP)) sonucu oluşan atıksulardan membran teknolojisi ile proses suyunun geri kazanılması amaçlanmıştır.

Çalışmanın amacına yönelik olarak yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde içeren CIP atıksuyunda mikrofiltrasyon, utrafiltrasyon ve nanofiltrasyon tipindeki membranlarla farklı basınçlarda süzme işlemi yapılarak, atıksuyun arıtımı için en uygun membranın seçilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla KOİ, YAM, TDS, pH ve iletkenlik parametreleri izlenmiştir.

Seçilen membranlarla elde edilen süzüntülerin kalite değerlerini ve membran akılarını iyileştirmek için, adsorbanlarla oluşturulan hibrit prosesler denenmiştir. Oluşturulan hibrit proseslerle farklı konsantrasyonlardaki adsorbanların su kalitesi ve akı üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

Membran kirlenmesi ve membranların temizleme koşullarının belirlenmesi amacıyla bir seri denemeler yapılmıştır.

Hibrit sistemle yapılan çalışmalar, atıksuyun arıtımı için bu yöntemin uygun olmadığını göstermiştir. Hibrit proseste kullanılan adsorbanın proses içerisinde geri kazanımı oldukça zordur. Bu nedenle uygulanabilirlik açısından daha kolay bir yönteme sahip olan, membran filtrasyon temelli bir arıtım öngörülmüştür.

Sonuç olarak membran konsantresinin evoparasyon prosesi ile susuzlaştırıldığı ve toplamda %94 oranında su geri kazanıldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Membran Prosesler, CIP, yüzey aktif madde, hibrit proses.

SUMMARY

In this study, recovery of process water was performed by membrane technologies from the effluent of the shampoo manufacturing site tanks's clean in place wastewater.

For that purpose different membranes used in the microfiltration, ultrafiltration and nanofitration processes were utilized with different pressure levels. COD, amounts of surface active agents and TDS removal efficiencies were evaluated and changes on pH, conductivity and flux rates parameters at each of the membrane permeates were monitored.

To enhance the filtration rate and removal efficiency of these parameters; hybrid processes were formed with different adsorbents, adsorbent concentration and membranes. Optimal adsorbent concentration was determined based on the evaluated parameters.

Using membrane processes together with different adsorbents were not found convenient for the hybrid system performance. Since the recovery of adsorbents in the hybrid process system has caused a serious problem and using membrane processes without adsorbent was proposed.

Finally membrane concentrate evaporated and 94% processes water was recovered.

Key Words: Membrane Processes, CIP, surfactants, hybrid processes.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecimde ve tez çalışmam esnasında her sıkıntımda bana yardımcı olan, üstün bilgi ve engin deneyimleriyle beni yönlendirip bilimsel bakış açısı kazanmamı sağlayan saygı değer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e,

Çalışmalarım sırasında bilgi ve hoşgörüsü ile yanımda olan, benden her konuda desteğini esirgemeyen saygı değer hocam Doç. Dr. Nadir DİZGE'ye,

Tezimin deneysel sürecinde yaptığı katkılardan dolayı Sayın Doç. Dr. Yasemin KAYA'ya ve tezimin İngilizce metinlerine katkılarından dolayı sayın hocam Doç. Dr. H. Cengiz YATMAZ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca ve bu aşamalara gelmemde tartışılmaz katkısı olan, maddi ve manevi destekleri ile her daim yanımda olan, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen anne ve babam; Selamiye ve Ali ALTINAY'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ	1
1.1.Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2.LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Yüzey Aktif Maddeler	3
2.1.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	4
2.1.1.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	5
2.1.1.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	5
2.1.1.3. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler	6
2.1.1.4. Zwitteriyonik Yüzey Aktif Maddeler	7
2.2. Misel Oluşumu ve Kritik Misel Konsantrasyonu	8
2.2.1. Misel Oluşumu	8
2.2.2. Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)	11
2.2.2.1. KMK'ye Etki Eden Faktörler	12
2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Çevresel Etkileri	15
2.3.1. Yüzey Aktif Maddelerin Toprak Ortamına Etkileri	16
2.3.2. Yüzey Aktif Maddelerin Su Ortamına Etkileri	18
2.3.3. Yüzey Aktif Maddelerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri	20
2.4. Yüzey Aktif Madde İçeren Suların Arıtımı	20
2.4.1. Yüzey Aktif Maddelerin Fiziksel Yöntemler ile Arıtımı	20
2.4.1.1. Adsorpsiyon	20
2.4.1.2. Flotasyon	22
2.4.1.3. Membran Prosesler	22

2.4.1.3.1. Mikrofiltrasyon 24
2.4.1.3.2. Ultrafiltrasyon 25
2.4.1.3.3. Nanofitrasyon 27
2.4.1.3.4. Ters Osmoz 27
2.4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Yöntemler ile Arıtımı 29
2.4.2.1. Elektrokimyasal Arıtım 29
2.4.2.2. Kimyasal Çöktürme (Koagülasyon Flokülasyon) 29
2.4.3. Biyolojik Prosesler 30
2.4.4. Yüzey Aktif Maddelerin İleri Arıtma Teknolojileri ile Arıtımı 31
3. MATERYAL VE METOT 33
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller 33
3.2. Çalışmada İzlenen Deneysel Metot 36
3.2.1. Analitik yöntemler 37
3.2.2. Atık Suyunun Membran Prosesle Arıtılabilirlik Çalışmaları 39
3.2.3. Atıksuyun Hibrit Prosesler İle Arıtılabilirlik Çalışmaları 43
3.2.4. Membran Temizliği ile Akı İyileştirme Çalışmaları 43
3.2.5. Membran Konsantresi ile Yapılan Çalışmalar 44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve DENEYSEL SONUÇLAR 45
4.1. Membran Proseslerle Optimum Arıtma Koşullarının Tayini 45
4.1.1. Mikro Filtrasyon Prosesi ile Yapılan Çalışmalar 47
4.1.2. Ultra Filtrasyon Prosesi ile Yapılan Çalışmalar 48
4.1.3. Nano Filtrasyon Prosesi ile Yapılan Çalışmalar 50
4.2. Membran-Sorbsiyon Hibrit Prosesi ile Optimum Arıtma Koşulların Tayini 54
4.2.1. UF Prosesi ve Farklı Adsorbanlar ile Yapılan Hibrit Çalışmalar 54
4.2.2. NF Prosesi ve Farklı Adsorban Konsantrasyonları ile Yapılan Hibrit Çalışmalar 57
4.2.2.1. NF Prosesi ile Oluşturulan Hibrit Sistemin Tekrar Kullanılabilirliği 61
4.3.Farklı pH'larda Membran Temizliği ve Akıya Etkisi 62
4.4. Membran Konsantresi 64
5. SONUÇ VE YORUMLAR 65
5.1 Ham atık suyun membran filtrasyonu 65
5.2. Membran-Sorbsiyon Hibrit Proses 69

5.3. Membran Konsantresinin Evoparasyonla Bertarafı 72
5.4. Yorumlar 72

KAYNAKLAR 76
ÖZGEÇMİŞ 83

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
CH_3COO^-	:	Asetat
Br^-	:	Brom iyonu
Da	:	Dalton, atomik kütle birimi
G	:	Gram
H^+	:	Hidrojen radikali
OH	:	Hidroksil radikali
$CaCl_2$	:	Kalsiyum Klorür
kHz	:	Kilohertz
Kg	:	Kilogram
kGy	:	Kilogray
Cl	:	Klor iyonu
µg	:	Mikrogram
mg	:	Miligram
mL	:	Mililitre
ppm	:	Milyonda bir (Parts Per Million)
$Mg(SO_4)_2$	:	Magnezyum Sülfat
CH_4	:	Metan
π	:	Pi sayısı
$NaCl_2$	:	Sodyum Klorür
CIP	:	Yerinde yıkama (Clean in Place)
EBM	:	Elektron birikimi (Electron Beam Irradiation)
KOİ	:	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MF	:	Mikro filtrasyon
Mton	:	Milyon ton
MWCO	:	Ayırma sınırı (Molecular Weight Cut Off)
NF	:	Nanofiltrasyon
NOM	:	Doğal organik materal (Natural Organik Material)
sn	:	Saniye
TO	:	Ters ozmos

TOC	:	Toplam Organik karbon (Total Organic Carbon)
TDS	:	Toplam çözünmüş katı (Total Dissolved Solids)
TAK	:	Toz aktif karbon
UF	:	Ultra filtrasyon
YAM	:	Yüzey aktif madde

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
1.1:	Sıvı deterjan tesisinde membran proses ile optimize edilen su hattı.	2
2.1:	Su yüzeyindeki yüzey aktif madde molekülleri.	4
2.2:	Miselleşmenin şematik gösterimi.	9
2.3:	Bazı misel oluşumları.	10
2.4:	Na^+R^- tipi yüzey aktif madde sulu çözeltilerinin, ekivalent iletkenliğinin, (çözelti normlitesi)$^{1/2}$'sine karşı grafiğe geçirilmesi.	12
2.5:	Yüzey aktif madde derişimlerinin değişimine bağlı olarak fizikokimyasal değişimler.	14
2.6:	Membran filtrasyon tipleri.	23
2.7:	Ters ozmoz.	28
3.1:	Çalışmada kullanılan atıksu.	36
3.2:	Çalışmada izlenen yol.	37
3.3:	a) Atıksuyun asidik indikatör eşliğinde kloroform ile ekstraksiyonu, b) ekstratın hiyamin ile titrasyonu.	38
3.4:	Laboratuar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi.	40
3.5:	Ölü uçlu filtrasyon deney düzeneği.	41
3.6:	Ölü uçlu filtrasyon deney düzeneğine ait basit akım şeması.	41
4.1:	Ham atık suyun farklı basınçlarda MP 005 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.	48
4.2:	Ham atık suyun farklı basınçlarda UP 150 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.	49
4.3:	Ham atık suyun farklı basınçlarda UP 005 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.	50
4.4:	Ham atık suyun 10 bar basınçta NF 270 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.	51
4.5:	Ham atık suyun farklı basınçlarda NF 90 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.	52
4.6:	Ham atık suyun farklı basınçlarda NP 030 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.	53
4.7:	Ham atık suyun 20 bar basınçda NP 010 membran ile filtrasyonuna	54

ait akı-zaman grafiği.
4.8: UP 005 Membran ve %1 Katyonik Reçine ile oluşturulan membran bütünleşik prosese ait akı-zaman grafiği. 55
4.9: UP 005 Membran ve %1 TAK (Sigma) ile oluşturulan membran bütünleşik prosese ait akı-zaman grafiği. 56
4.10: UP 005 Membran ve %1 TAK (I900) olan ticari aktif karbon ile oluşturulan membran bütünleşik prosese ait akı-zaman grafiği. 56
4.11: NF 90 membran ve %0.125 TAK (I900) ile oluşturulan membran bütünleşik prosese ait akı-zaman grafiği. 58
4.12: NF 90 membran ve %0.25 TAK (I900) ile oluşturulan membran bütünleşik prosese ait akı-zaman grafiği. 58
4.13: NF 90 membran ve %0.5 TAK (I900) ile oluşturulan membran bütünleşik prosese ait akı-zaman grafiği. 59
4.14: NF 90 membranın ham atıksu süzüldüğündeki SEM görüntüleri. 60
4.15: Tekrarlanabilirlik deneylerine ait akı-zaman grafiği. 62
4.16: NF 90 membranla temizleme işlemlerinden sonra elde edilen akılar. 63
4.17: NF 90 membranla temizleme işlemlerinden sonra elde edilen akılar. 63
4.18: Susuzlaştırılmış membran konsantresi. 64
5.1: Kullanılan membranlar ve ham atık suyun filtrasyonu ile gözlemlenen pH değişimleri. 66
5.2: Kullanılan membranlar ve ham atık suyun filtrasyonu ile gözlemlenen iletkenlik değişimleri. 67
5.3: Kullanılan membranlar ve ham atık suyun filtrasyonu ile gözlemlenen TDS değişimleri. 68
5.4: Kullanılan membranlar ve ham atık suyun filtrasyonu ile gözlemlenen % KOİ giderimi. 68
5.5: Kullanılan membranlar ve ham atık suyun filtrasyonu ile gözlemlenen % YAM giderimi. 69
5.6: Atıksuyun arıtımı için önerilen membran proses içeren tesis. 75

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Bazı katyonik yüzey aktif maddelerin kullanım alanları.	6
2.2:	Anyonik yüzey aktif maddeler için sucul zehirlilik.	19
3.1:	Analizlerde kullanılan kimyasallar.	33
3.2:	Deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz, araç ve gereçler.	33
3.3:	Hibrit çalışmalarda kullanılan adsorbanlar.	34
3.4:	Çalışmada kullanılan membranlar ve teknik özellikleri.	35
3.5:	Laboratuar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemine ait teknik özelikler.	40
3.6:	Çalışmada kullanılan filtrasyon tipleri, membranlar ve işletme basınçları.	42
4.1:	Atıksuya ait karakterizasyon değerleri.	45
4.2:	Kullanılan membranlara ait saf su akıları.	46
4.3:	Membranlarla ham atık su ile çalışıldığında elde edilen akılar.	46
4.4:	MP 005 Mebran ile farklı basınçlarda elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.	47
4.5:	UP 150 Mebran ile farklı basınçlarda elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.	48
4.6:	UP 005 Mebran ile farklı basınçlarda elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.	49
4.7:	NP 270 Mebranla 10 bar'da elde edilen süzüntünün kalite değerleri.	50
4.8:	NF 90 Mebran ile farklı basınçlarda elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.	51
4.9:	NP 030 Mebran ile farklı basınçlarda elde edilen süzüntülere ait kalite değerleri.	52
4.10:	NP 010 Mebran-20 bar'da elde edilen süzüntünün kalite değerleri.	53
4.11:	UP 005 Membranla oluşturulan membran-sorbsiyon hibrit proseslere ait süzüntülerin kalite değerleri.	55
4.12:	NF 90 membran ve farklı konsantrasyonlarla TAK (I900) ile oluşturulan hibrit proseslerle elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.	57

4.13: Zeta potansiyeli değerleri. 59
4.14: NF prosesi ile oluşturulan hibrit sisemin tekrar kullanılabilirlik deneylerinde elde edilen süzüntülerin kalite değerleri. 61
5.1: Ham atık su ile çalışılarak elde edilen membran akı değerleri ve çalışılan basınçlar. 65
5.2: Hibrit çalışmalara ait KOİ ve YAM değerleri. 70
5.3: Farklı adsorbanlara ait membran akıları. 70
5.4: NF 90 membran ve farklı konsantrasyonlardaki TAK (I900) ile elde edilen membran akıları. 71
5.5: NF 90 membran ve %0.5 konsantrasyonundaki TAK (I900) ile yapılan süreklilik deneylerine ait akılar. 71
5.6: Evoparasyon distilatına ait kalite değerleri. 72

1.GİRİŞ

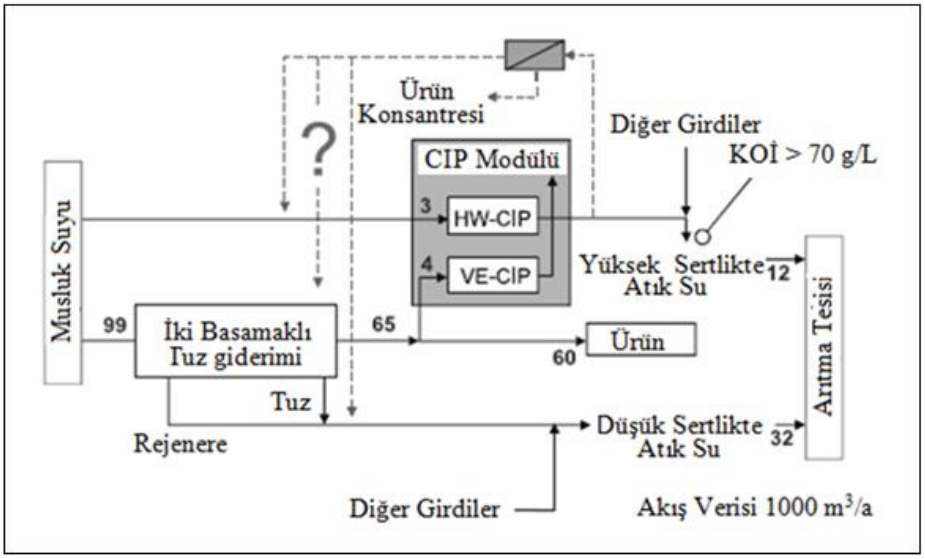
Günümüzde kişisel bakım ve temizlik en önemli ihtiyaçlardan biri haline gelmiştir. Bu nedenle şampuanları da kapsayan kişisel bakım ürünleri; hijyen sağlamak, güzelliği arttırmak ve genel olarak iyi hissettirmek için oldukça yoğun kullanılırlar [1].

Şampuan, sıvı bulaşık deterjanı, duş jeli ve sıvı sabun gibi deterjan üretim tesislerinde, üretilen ürünler değiştirildiğinde tesis, hijyenden emin olmak, kontaminasyonlardan korunmak ve ürün güvenliği için yıkanmalı, dezenfekte edilmelidir. Bu işlem iki aşamalı Cleaning-in-Place (CIP) yani yerinde yıkama sistemi ile (sıcak şebeke suyu, akabinde deiyonize suyla yıkama) yapılır.

Yerinde yıkama işlemi (CIP) tüm işletmeden (variller, fermantörler, tanklar, proses ekipmanları, problar) ve boru hattı çevrimlerinden (değerler, akış ölçerler, salmastralar) temizleme çözeltisinin yüksek sıcaklık ve hızlı akış kondisyonlarında geçirilerek ya da püskürtülerek (yüzeye spreyleme) sirküle edilmesi ile temizlenmesidir. Bu tip sistemlerde atık su merkezi atık su toplama modülünde toplanır.

Kişisel bakım ürünleri üreten proseslerde CIP yönteminin ilk basamağında açığa çıkan temel maddeler basitçe yüzey aktif maddelerdir (YAM). CIP atık sularının organik madde konsantrasyonu (ilk basamak için) 300 g/L kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ile 5 g/L KOİ (CIP'nin dezenfeksiyon basamağı) arasında çeşitlilik göstermektedir [2], [3].

Şekil 1.1'de Goers ve arkadaşlarının çalışmalarında yer alan membran prosesler ile optimize edilen sıvı deterjan tesisine ait su hattı gösterilmektedir [2].



Şekil 1.1: Sıvı deterjan tesisinde membran proses ile optimize edilen su hattı.

1.1.Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmada Kocaeli ilinin Gebze ilçesinde bulunan ve kişisel bakım ürünleri üreten bir firmanın yüksek KOİ ve yüzey aktif madde içeriğine sahip CIP atık suyu ile çalışılmıştır.

Atık suyun temin edildiği firmanın, bu atıksuyu arıtmak için kurulu bir arıtma tesisi yoktur. Atıksu bertarafı tanklarda toplanan suyun vidanjörle arıtma hizmeti veren başka bir firmaya gönderilmesi şeklinde yapılmaktadır.

Çalışmada amaçlanan yerinde yıkama işlemi (CIP) ile açığa çıkan yüzey aktif madde içeriğince zengin atıksuyun membran proseslerle arıtımının gerçekleştirilmesi, membran arıtım performansının arttırılması için neler yapılması gerektiğinin belirlenmesi ve suyun geri kazanılarak tekrar yerinde yıkama işlemi için kullanılabilecek niteliğe getirilmesidir.

Yapılan bu çalışma; yüzey aktif madde miktarınca zengin içeriğe sahip atıksuların arıtımında gerçek ölçete uygulanabilir bir arıtıma prosesi önermesi ve membran-adsorbsiyon hibrit prosesler ile bu tip suların arıtılabilirliğine dair sunduğu verilerle bilime katkı sağlamaktadır.

Çalışma atıksuyun arıtımı için membran filtrasyonla, farklı membranlarla yapılan çalışmaları ve çalışmaların sonuçları ile membran adsorsiyon hibrit prosesler ile yapılan çalışmaları ve çalışmaların sonuçlarını içermektedir.

2.LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler modern hayatta oldukça önemli bileşikler haline gelmiştir. Kullanım alanları yüksek teknolojili cihazlardan, boyalara, deri sanayine, otomobillerde kullanılan motor yağlarına, petrol için yapılan sondajlara, sondaj çamuru ve cevher yüzdürmede kullanılan muhtelif ürünlere, elektronik baskı, manyetik kayıt gibi ileri teknoloji ürünlere, biyoteknoloji, mikro elektronikler ve viral araştırmalara, büyük çeşitlilikte karşımıza çıkmaktadır. İstatistiksel verilere bakıldığında yılda 12 Mton üretimi ile yüzey aktif maddelerin; sabunlar, deterjanlar, farmasotikler, kişisel bakım ürünleri vb. gibi günlük ve yaygın ürünlerde de kullanılmakta olan, kimya endüstrisinin en önemli kimyasal madde grubu olarak düşünülebilirdir [4], [5].

Yüzey aktif maddelerin kullanım alanındaki artış ve kişisel bakım ürünlerine genel ilgi, yapılan araştırmalara göre; bu ürünlerinde bulunan maddelerin ve yüzey aktif maddelerin çevreye girişlerini gözlemlenebilir şekilde ve tehlikeli konsantrasyonlarda arttırmıştır [6].

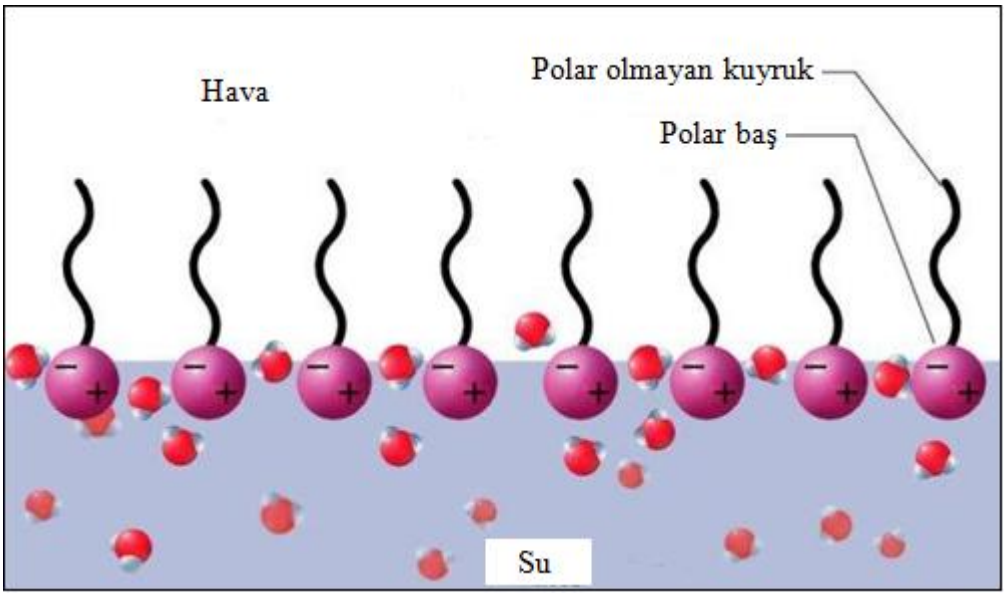
Yüzey aktif maddelerin çevresel etkilerini anlamak için öncelikle bu moleküllerin yapı ve karakteristik davranış biçimlerini anlamak gerekmektedir.

Yüzey aktif maddelerin çözücüler için etkileşimi çok az olan liyofobik grup ile çözelti seven liyofilik grubun birleşmesinden oluşan karakteristik moleküler yapıları vardır. Bu yapıya amfipatik yapı denir. Yüzey aktiflerin amfipatik yapıları sadece yüzeyde konsantre olmayı ve yüzey gerilimini düşürmeyi sağlamaz aynı zamanda moleküllerin, liyofilik kısmının su kısmında, liyofobik kısmının ise su kısmından uzakta düzenlenmesini sağlar. Bu liyofil-liyofob kısımların uygun kimyasal yapılı düzenlenmesi çözeltinin doğasında çeşitliliklere neden olur.

Ara yüzey terimi iki karışmayan faz arasındaki sınırı ifade eder. Yüzey aktif maddeler su fazında çözündüğünde suyu sevmeyen (hidrofobik) kısım suyun yapısını; su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kırarak, daha sonra ise suyu hidrofobik kısmın çevresinde yapılandırarak bozar. Bu bozunmanın sonucu olarak, bazı yüzey aktif madde molekülleri hidrofobik kısımların yönlenmesiyle su molekülleri ile teması aza indirmek için sistemin ara yüzeylerine itilir. Su yüzeyi

Şekil 2.1 ’de görüldüğü gibi hidrofobik grupların ağırlıklı olarak havaya doğru yönlenmesi ile yüzey aktif maddelerden oluşan tek bir tabakayla kaplanmış hale gelir. Hava molekülleri temelde polar olmayan yapıda olduğundan, su fazında hidrofobik grupların varlığı ile su ve hava fazları arasındaki benzerlik azalır. Bu durum su yüzeyinde, yüzey geriliminin düşmesine neden olur.

Hidroflik grubun yapısına bağlı olarak yüzey aktifler; anyonik, katyonik, zwitteriyonik ve iyonik olmayan olmak üzere sınıflandırılır;



Şekil 2.1: Su yüzeyindeki yüzey aktif madde molekülleri.

2.1.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler, polar baş gruplarının yapısına bağlı olarak sınıflandırılır. Eğer baş grup negatif olarak yüklenmiş ise yüzey aktif madde anyoniktir. Buna karşın katyonik yüzey aktif maddeler pozitif yüklenmiş bir baş grup içerirler. Yüksüz yüzey aktif maddeler genellikle iyonik olmayan olarak adlandırılır. Hem negatif hem de pozitif olarak yüklenmiş grup içeren yüzey aktif maddeler zwitter iyonik yüzey aktif maddelerdir [7].

2.1.1.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Anyonik yüzey aktif maddelerdeki hidrofilik kısım, negatif yüklü polar bir gruptur (örneğin; $RCOO^-Na^+$ (sabun), $RC_6H_4SO_3^-Na^+$ (alkil benzen sülfonat)). Bu polar grup karboksilat, sülfonat, sülfat veya fosfat grubudur. Yapılarında katyon olarak Na^+, NH_4^+, K^+, H^+, Ca^{2+} ve Ba^{2+} kullanılır. Üretilen anyonik yüzey aktif maddelerin % 96'sını karboksilat ve sülfonatlar oluşturmaktadır [8].

Anyonik yüzey aktif maddeler üretimindeki kolaylık ve düşük maliyetiyle diğer gruplara göre çok daha yüksek hacimlerde kullanılır. Hayvansal ya da bitkisel yağ asitlerinin alkali ile reaksiyonundan yapılan ilk yüzey aktif madde sabundur. Son yıllarda ise anyonik yüzey aktif deterjanlar için sabundan farklı olarak sentetik lineer alkil benzen sülfonatlara (LAS) rağbet olmuştur [9]. Anyonik yüzey aktif maddeler beş grupta incelenirler. Bunlar; karboksilik asit tuzları, sülfonik asit tuzları, sülfirik asit ester tuzları, fosforik ve polifosforik asit esterleri ve florlu anyoniklerdir [5].

Sülfonik asit tuzları ise kendi içinde alkil benzen sülfonatlar, petrol sülfonatlar, dialkil sülfoksinatlar, naftalen sülfonatlar, N-açil-N-alkil tauratlar, yağ asidi β-sülfoesterleri ve α-olefin sülfonatlar olamak üzere yedi gruba ayrılırlar [8].

2.1.1.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik yüzey aktif maddeler bir hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik gruptan meydana gelirler ($RNH_3^+Cl^-$ (uzun zincirli amin tuzu), $RN(CH_3)^+Cl^-$ (kuaterner amonyum klorür)). Yapılarında anyon olarak Cl^-, Br^-, CH_3COO^- ve $CH_3OSO_3^-$ kullanılır. Yüzey aktif kısım pozitif yüklüdür, bu nedenle katı yüzeylerde (hep negatif yüklüdürler) kuvvetlice adsorblanır ve katıya özel karakterler katabilir. Katyonik yüzey aktif maddelerin tüm bileşikleri kuaterner azot veya aminden oluşmaktadır. Tablo 2.1'de katyonik yüzey aktif maddelerin bazı kullanım alanları verilmektedir [10]. Katyonik yüzey aktif maddeler oksijen içermeyen aminler, oksijen içeren aminler, amid içeren aminler ve kuaterner amonyum tuzları olmak üzere dört alt gruba ayrılırlar.

Tablo 2.1: Bazı katyonik yüzey aktif maddelerin kullanım alanları.

Substrat	Kullanım Alanı
Natürel ve sentetik lifler	Kumaş yumuatıcılar, Antistatikler,tekstil Yardımcı Maddeleri
Gübreler	Topaklanma önleyici ajanlar
Yabani otlar	Yabani ot öldürücüler
Kümeleşme	Asfaltta yapışkanlık arttırıcı
Metaller	Korozyon önleyiciler
Pigmentler Plastikler	Dağıtıcılar Antistatikler
Deri, Kerateinler	Kişisel bakım malzemeleri, Saç şekillendiriciler
Cevherler	Yüzdürme ajanları
Mİkroorganizmalar	Antiseptikler

Katyonik yüzey aktiflerin bir çok türü anyoniklerle uyumlu değildir (amine oksitler dışında), genel olarak iyonik olmayan ve anyoniklerden daha pahalıdırlar. Düşük deterjansı özellik ve karbon için az askıda kalma enerjileri vardır.

2.1.1.3. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler

İyonik olmayan yüzey aktif maddelerde molekülün yüzey aktif kısmında belirgin bir iyonik yük yoktur. Örneğin; $RCOOCH_2CHOHCH_2OH$ (uzun yağ asidi zincirirnin monogliseridi), $RC_6H_4(OC_2H_4)xOH$ (polioksietillenmiş alkilfenol), $R(OC_2H_4)xOH$ (polioksietillenmiş alkol).

Diğer bütün yüzey aktiflerle uyum içerisindedir. Genel olarak %100 aktif materyal elektrolitten bağımsız olarak elde edilir. Sert sulara, polivalent metalik katyonlara, yüksek konsantrasyonlarda elektrolitlere dayanıklı yapıdadır. Organik solventler ve suda çözünebilirdir. Hidrokarbonlar içerirler. Bu yüzey aktif maddeler ıslatıcı ve temizleme maddesi, köpürmeleri zayıf olduğundan (bu durum bazen avantaj sağlar) köpük kesici, insektisit ve herbisitlerde emülsiye edici, polimer üretiminde antioksidan ve fenolik iyon değiştirici üretiminde ısı ayarlayıcı olarak kullanılmaktadırlar. Karbon için polioksietillenmiş iyonik olmayan yüzey

aktifler genel olarak mükemmel dağıtıcı ajanlardır. Karboksilik esterler ($RCOO(CH_2CH_2)_n$ $OCH_2HOCHHOCH_2$), diğer iyonik olmayan yüzey aktif maddelere göre daha iyi emülsiye edici özelliğe sahiptirler. Alifatik alkol etoksilatlar ($R(OC_2H_4)_nOH$), alkil fenol etoksilatlardan daha kolay biyolojik parçalanmaya uğrayabilmektedirler. Asit ve alkalilerde kolay hidrolize olurlar. İyonik olmayan ürünler genellikle sıvı ya da macunsu, nadiren yapışkan olmayan katılardır. Elektriksel etkileri yoktur (örneğin; yüklü yüzeylerde adsorblanabilirlikleri yüksek değildir). Etilen oksit türevlerinin suda çözünürlükleri sıcaklıkla ters etki gösterir, ısıtıldıklarında suda çözünmez hale gelirler. Ticari materyaller polioksietillenmiş iyonik olmayan yüzey aktiflerin farklı zincir uzunluğunda dağılmış karışımlarıdır.

Merkezi hidroksil bulunduran polioksietillenmiş iyonik olmayan yüzey aktif madde zincirleri yüksek alkali ortamda oksidasyondan dolayı sararma gösterirler. Bu durumdan hidroksilin eterleşmesiyle korunurlar.

İyonik olmayan yüzey aktif maddeler alkil fenol etoksilatlar, alifatik alkol etoksilatlar, karboksilik esterler ve karboksilik amidler olmak üzere dört alt gruba ayrılırlar.

Alkil fenol etoksilatlardan en çok kullanılan nonil ve dodesil fenol etoksilatlardır. Köpük oluşturma özellikleri diğer iyonik olmayan yüzey aktif maddelerden daha azdır. Karboksilik amidler mono ve dialkanolamid olarak üretilirler. Sıvı bulaşık deterjanlarında ve şampuanlarda köpük kontrol edici ve viskozite artırıcı olarak sıkça kullanılırlar.

2.1.1.4. Zwitteriyonik Yüzey Aktif Maddeler

Molekülün yüzey aktif kısmında hem pozitif, hem de negatif yük bulumaktadır (uzun zincirli aminoasit), sülfobetain. Bütün diğer yüzey aktif maddelerle uyumludurlar. Zwitteriyonik yüzey aktif maddeler yapılarında hem asidik hem de bazik hidrofilik grubu içerirler. Bu yüzey aktif maddeler emülsiye edici, ıslatıcı, yumuşatıcı ve köpük verici olarak kullanılırlar. Zwitteriyonik yüzey aktif maddeler pH'ya karşı duyarlı ve pH'ya karşı duyarsız olmak üzere ikiye ayrılırlar. pH'ya karşı duyarlı olan Zwitteriyonik yüzey aktif maddeler ortamın pH'sına göre anyonik ya da katyonik yüzey aktif madde özelliği gösterirler. pH'ya duyarlı zwitteriyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak alkildimetil betainler ve alkil aminopropiyonatlar verilebilir. pH'ya duyarsız zwitteriyonik yüzey aktif maddeler tüm pH değerlerinde

zwitteriyonik özellik gösterirler. Bu grubu sülfobetainler oluşturmaktadır [5], [11]-[13]. Diğer türlere göre göz ve cilt için daha az tahriş edicidirler. Hidrofobik film oluşturmaksızın negatif ya da pozitif yüklü yüzeylerde adsorbe edilebilirler. Etanolün de içerisinde olduğu birçok organik çözücüde çözünebilirler [3], [5], [13].

2.2. Misel Oluşumu ve Kritik Misel Konsantrasyonu

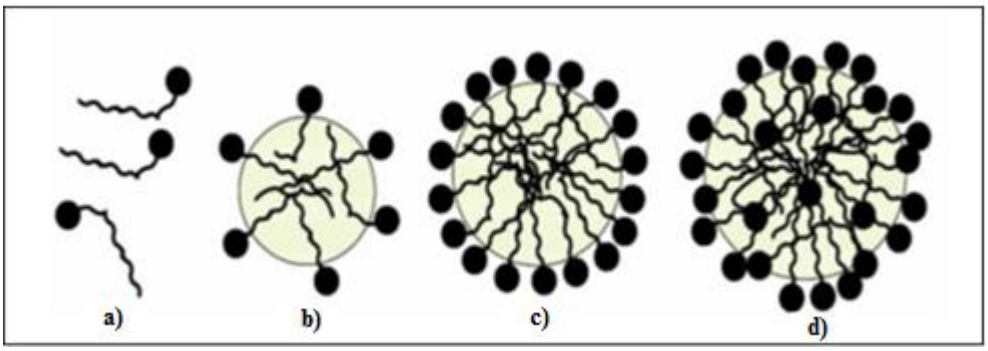
2.2.1. Misel Oluşumu

Yüzey aktif maddeler yüzeyde, iç kesimde olduklarından daha yüksek potansiyel enerjiye sahiptirler. Bunun nedeni moleküllerin ara yüzeydeki substratla, çözücü üzerinde genişçe yayılmış olan gaz molekülleri ile etkileştiğinden çok daha kuvvetlice etkileşiyor olmasıdır. Bu nedenle yapılması gereken, yüzey aktif moleküllerinin ara yüzeyden yüzeye taşınmasıdır. Yüzey aktiflerin amfipatik doğası, moleküllerin ikili hidrofobik/hidrofilik karakterinin neden olduğu sıra dışı çözelti özelliklerinin artmasına neden olur. Seyreltik çözeltilerde iyonik yüzey aktifler tipik olarak güçlü elektrolitler gibi davranır. Konsantrasyon arttırıldıkça elektrostatik ve hidrasyon etkileşimlerinin hassas dengesi bozulmaktadır. Bu nedenle moleküllerin hidrofobik kısımları, istenmeyen hidrokarbon-su temasını azaltmayı sağlayacak şekilde kendilerini tekrar organize etmeyi denerler. Çünkü amfipatik yapılı molekül çözeltide çözündüğünde, hidrofobik grup çözeltinin yapısını bozabilir ve sistemin serbest enerjisini yükseltir. Bu durum gerçekleştiğinde sistem hidrofobik kısım ile çözücünün temasını minimize etmek için bazı davranışlar gösterir.

Yüzey aktif maddelerin seyreltik çözeltileri normal elektrolit gibi (yalın molekül; monomer durumu) davrandığından bahsetmiştik, belli bir konsantrasyonda çeşitli fiziksel (ozmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilim gibi) ve elektriksel özelliklerinde ani bir değişme ve normalden sapma görülür. Bu aykırı davranışlar araştırmacı Mc. Bain tarafından, yüzey aktif madde moleküllerinin ve iyonların çözeltide yığışması veya “misel” oluşturması olarak yorumlanmıştır. Mc.Bain, yüzey aktif iyonlarının misel oluştururken hidrofobik yapıdaki hidrokarbon zincirlerinin içeriye doğru yönlendiği ve hidrofilik grubun sulu ortamla temasını sürdürerek dışarıda kalacak şekilde kümelendiklerini ileri sürmüştür. Miselleri Şekil 2.2’de [7]

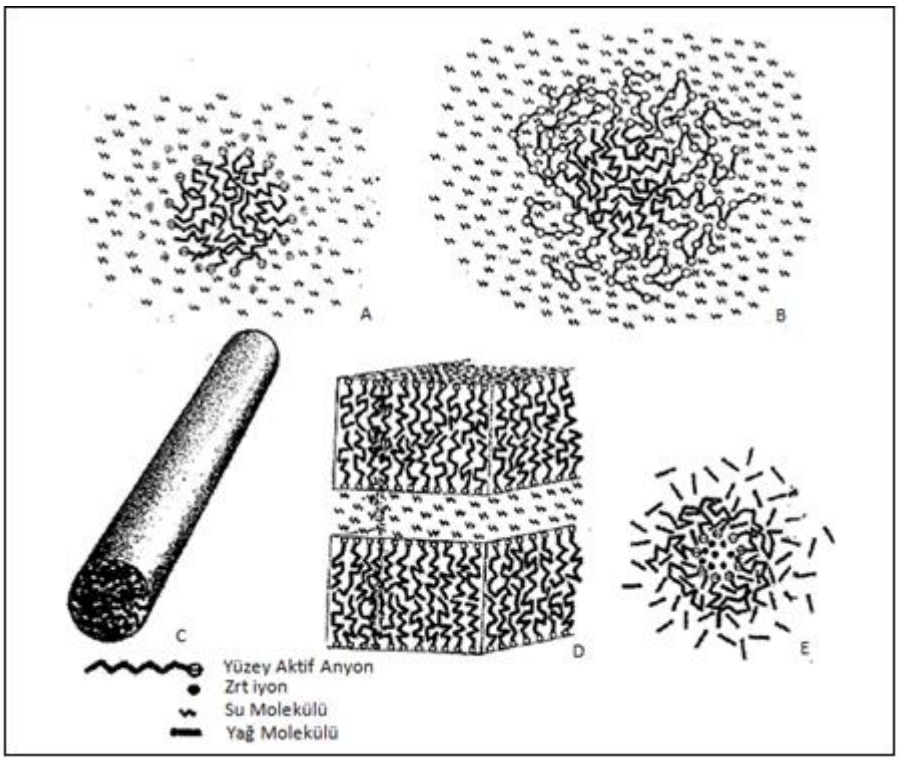
gösterildiği gibi kolloidal büyüklükteki partiküller olarak tanımlamıştır ve misel terimi bugün de geçerliliğini korumaktadır.

Misel oluşumu ya da miselizasyon oldukça önemli bir olaydır ve sadece çözeltide misel varlığına bağlı, deterjanlaşma, çözünme ile alakalı ara yüzey olaylarını içermez, yüzey ya da ara yüzey gerilimini düşürmek gibi direk olarak miselleşme kaynaklı olmayan olayları da etkiler. Yüzey aktif maddelerin teknikte önemli olan özelliklerinin çoğu, saf yüzey etkilerinden çok, onların yığınsal özelliklerinden ileri gelir. Yüzey aktif madde içeren çözeltilerin (sabun çözeltileri) özelliklerini inceleyen çalışmalarda en başından beri yüzey aktif maddelerin toplu özelliklerinin alışık olunmayan ve çözeltide bulunan kollodial parçacıkların varlığını belirtir olduğu bilinmektedir.



Şekil 2.2: Miselleşmenin şematik gösterimi. a) YAM monomerleri, b) YAM moleküllerinin çözelti içerisinde yönlenmesi, c) YAM moleküllerinin bir araya gelmesi, d) Misel oluşmu.

Seyreltik yüzey aktif madde çözeltilerinde misellerin şekli yaklaşık olarak Şekil 2.3-a'da [15] görüldüğü gibi küreseldir. Yüzey aktif maddenin polar baş grubu dışa doğru, hidrokarbon zincirleri ise merkeze doğru (içe) bir küresel çekirdek oluşturarak sıralanmıştır. Noniyonik yüzey aktif maddelerin misellerinde Şekil 2.3-b'de görüldüğü gibi polioksietilen kısmı dışa doğru, sıralanmışken, hidrokarbon kısmı içe doğru sıralanmıştır.



Şekil 2.3:Bazı misel oluşumları.

Misellerin belli bir büyüklüğü vardır. Genelde çapları 2-8 nm arasındadır. Tuz ilavesi iyonik misellerin boyutunu arttırır. Sıcaklığın artması ile noniyonik misellerin boyutu artar. Miseller büyüdükçe daha asimetrik yapı gösterirler. Şekilleri küresel veya elipsoidaldan silindirik veya lameilar şekle değişir. Silindirik misellerde, polar baş grupları periferde ve hidrokarbon kuyruk kısmı Şekil 2.3-C'de gösterildiği gibi silindirin iç kısmındadır. Lamellar misellerde yüzey aktif madde molekülleri, paralel tabakalar şeklinde dizilmişlerdir. Hidrokarbon kuyruk kısmı iç tabakadadır ve su tabakalar arasına girer, dıştaki polar baş gruplar Şekil 2.3-D'deki gibi hidrate olur [15].

Her iki miselde, hidrokarbon kuyruk kısımları, rastgele kıvrılır ve sıvıya benzer durum gösterir. %20 veya daha yüksek derişimlerde silindirik miseller paralel dizilirler ve hekzagonal yapıya dönüşürler. Bu yapılar sıvı kristaller veya mezofaz olarak bilinirler. Bunlar çok viskoz özelliğe sahiptirler. Hatta sıvılar katı kristallerin özelliklerini de taşırlar. Bunlar katıların optik özellikleri ile sıvıların akış özelliklerini bir arada bulunduran sistemlerdir.

Aynı baş grubu içeren bileşiklerden hidrokarbon zinciri uzun olanlarda, kısa zincir içerenlere göre daha düşük konsantrasyonda miseller oluşur. Yüksüz bir molekülün misel içine geçmesi, elektriksel iş gerektirmediğinden aynı uzunlukta

hidrokarbon zinciri içeren iyonik olmayan yüzey aktif maddeler, iyoniklerden daha düşük konsantrasyonlarda miseller oluştururlar [15].

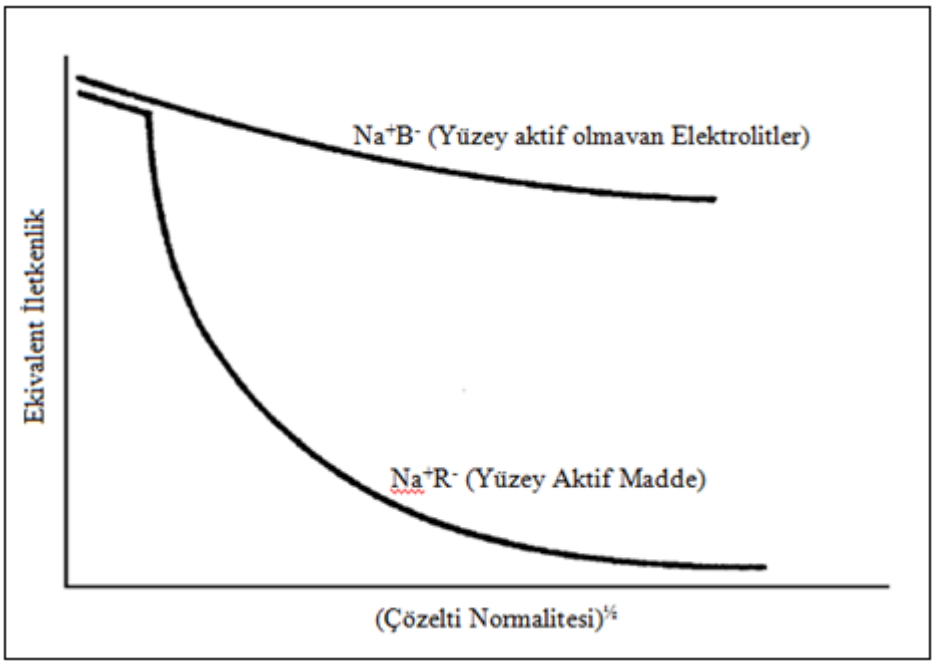
Yüzey aktif maddelerin polar olmayan ortamlarda oluşturdukları misellere, ters miseller (reverse misel) denir. Molekülün hidrofob uçları Şekil 2.3-E'de olduğu gibi ortama doğru (polar olmayan) yönelirken, hidrofilik uçları miselin iç kısmında kümelenir

Ters misellerin en önemli özelliklerinden biri de hidrofilik molekülleri, biyopolimerleri ve hidrofilik aktif maddeleri su çekirdekleri içinde hapsedebilmeleridir. Yani polar olmayan bir çözücü içindeki miseller çözeltiye hidrofilik moleküller ilave edildiğinde, bu moleküller ters misellerin içindeki su moleküllerince sarılmaktadır. Örnek olarak proteinler, enzimler, nükleik asitler, plazmidler ve hidrofilik etkin maddeler verilebilir [15].

2.2.2. Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)

Misellerin yük çiftleri birleşerek nötralize olurlar. Bu olayın gerçekleştiği konsantrasyona kritik misel konsantrasyonu (KMK) denir.

Su içersinde bulunan $Na^{+}R^{-}$ tipi anyonik yüzey aktif maddenin ekivalent iletkenliğinin (çözünenin gram ekivalenti başına düşen iletkenlik), çözeltinin normalitesinin kareköküne göre grafiği çizilirse bu tipteki iyonik elektrolitlerin vereceği eğrinin keskin düşüş göstermesi beklenmezken, Şekil 2.4'de görüldüğü üzere düşük konsantrasyonlarda oldukça sert bir kırılma görülür.



Şekil 2.4: $Na^{+}R^{-}$ tipi yüzey aktif madde sulu çözeltilerinin,ekivalent iletkenliğinin, (çözelti normlitesi)$^{1/2}$'sine karşı grafiğe geçirilmesi.

Çözeltinin iletkenliğindeki keskin düşüş ile eğride oluşan bu kırılma, çözelti içerisindeki materyalin birim yük başına kütledeki keskin yükselişinin göstergesi ve o noktada birleşmemiş durumdaki yüzey aktif madde moleküllerden misel formu oluştuğunun kanıtıdır. Aynı kırılmalar misellerin çözücü-çözünmeyen madde çözünürlüğü ve yüzey ya da ara yüzey gerilimini düşürecek, partiküllerin büyüklüğüne ya da sayılarına bağlı olarak ölçülebilen tüm fiziksel özellikler yüzey aktif madde tiplerinin hepsinde (anyonik katyonik, naniyoik ve zwitteriyonik) görülmektedir [8].

Hidrofobik grubun onaltı karbondan uzun olduğu durumlarda, iletkenlik yüzey aktif madde grafiğinde ikinci kırılma görülür. Bunun misel yapısındaki değişimin göstergesi olduğu ileri sürülmüştür.

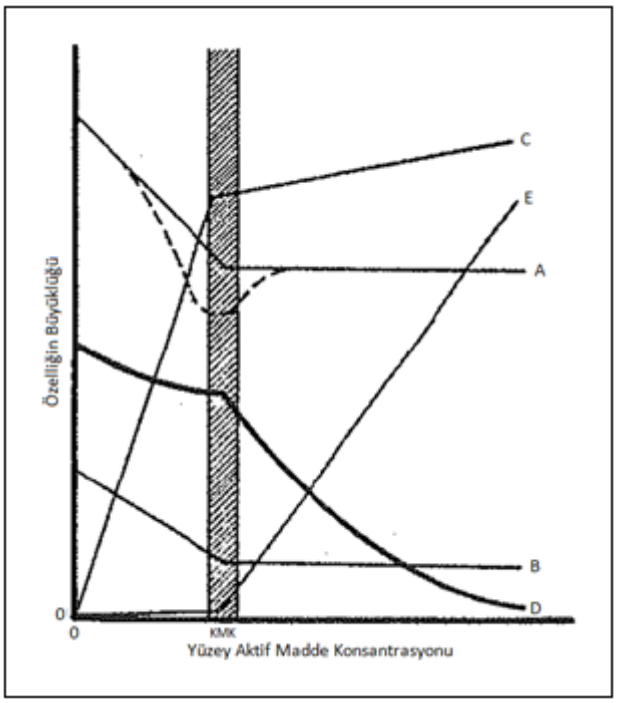
2.2.2.1. KMK'ye Etki Eden Faktörler

Misel oluşumu başladığında yüzey aktif madde içeren çözeltinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farkedilir değişimler gözlenmektedir ve KMK'nin değerini saptamak için birçok varsayımda bulunulmuştur. KMK'ye etki eden faktörler; yüzey aktif maddenin yapısı, çözeltiye elektrolit eklenmesi, çözeltide çeşitli organik maddelerin bulunması, ikinci bir likit fazın bulunması ve çözelti sıcaklığıdır.

Genellikle sulu ortamda yüzey aktif maddenin hidrofobik karakteri arttıkça KMK düşer.

Kritik misel konsantrasyonuna etki eden en önemli faktörlerden biri sıcaklıktır. Kritik misel konsantrasyonu belli bir sıcaklık değeri için verilir. Miselizasyon (misel oluşması), adsorbsiyon mekanizmasına alternatif bir mekanizma olarak düşünülebilir. Miseller sayesinde yüzey aktif madde çözeltisinin yüzeylerarası enerjisi azalabilir. Genelde miselizasyon ekzotermik bir olaydır. Sıcaklığın azalması ile miselizasyon olur. Ancak istisnalar olabilir. Örneğin sodyum dodesil sülfatın KMK'si 20-25°C arasında en azdır. Misel oluşturan yüzey aktif maddelerin belli bir sıcaklığın üzerinde çözünürlükleri hızla artar. Bu sıcaklığa Kraft noktası denir. Yüzey aktif maddelerin çözünürlüğü Kraft noktasının altında miselizasyon için yeterli değildir. Sıcaklığın Kraft noktasına kadar artırılması ile çözünürlük artar ve misel oluşur [15].

Alçak basınçta, sıcaklık arttıkça KMK düşer. Trauba kuralına göre yüzey aktif maddelerin homolog serisi içinde seyreltik çözeltileri hazırlandığı zaman aynı derecede yüzey gerilimini düşürebilmek için gerekli derişim her CH_2 grubu eklenmesi ile üç kat daha fazla düşüş göstermektedir. Yani bir CH_2 grubu arttıkça, yüzey gerilimindeki düşüş üç katı olmaktadır. Yüzey aktif madde çözeltilerinin yüzey gerilimi, artan derişim ile azalır ve daha sonra sabitleşir. Yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinde sadece yüzey ve arayüzey gerilimleri değişmez, aynı zamanda yüzey aktif madde çözeltilerinin Şekil 2.5-c [16] eğrisinde gösteridiği gibi osmotik basıncı, Şekil 2.5-d eğrisinde gösterildiği gibi iletkenliği (i), bulanıklığı (turbiditesi), refraktif indeksi, bağıl viskozitesi, difüzyon katsayısı ve Şekil 2.5-e eğrisinde gösterildiği gibi suda çözünmeyen bileşiklerin çözünürlükleri de değişir.



Şekil 2.5: Yüzey aktif madde derişimlerinin değişimine bağlı olarak fizikokimyasal değişmesi.

Hidrokarbon zincirinde baş grubun durumu da KMK'yi etkiler. Baş grup zincirin ortasına yaklaştıkça zincirin iki tarafı kısmen birbirini koruduğundan KMK yükselir. Baş grup ortaya geldiğinde ara yüzey enerjisinin etkisi en az olur, böylece miselleşmede baş grubun zincirin başında olduğu zamankinden daha az enerji bulunur. İyonik yüzey aktif maddelerin KMK değerleri noniyonik yüzey aktif maddenin KMK değerinden daha yüksektir. Çünkü iyonik misellerin baş gruplarındaki elektrostatik itmelerden dolayı miselizasyon daha zordur.

Tuzların ilavesi, itme kuvvetlerini düşürür buda anyonik, katyonik yüzey aktif maddelerde KMK'yi düşürür. Bir misel içinde birleşen yüzey aktif madde moleküllerinin sayısı (agregasyon sayısı) miselin büyüklüğünün bir ölçütüdür.

Kritik misel konsantrasyonu için yüzey aktif maddenin hidrokarbon zinciri uzunluğu da etkilidir. Hidrokarbon zinciri uzun olan yüzey aktif maddeler daha düşük derişimde misel oluştururlar. YAM'ın baş grubu hidrokarbon zincirine göre kuyruk merkezine ne kadar yakınsa KMK o kadar yükselir. Hidrokarbon zincirindeki çifte bağda KMK'yı yükseltir. Yüzey aktif maddelerin iyon sayısı arttıkça KMK düşer.

2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Çevresel Etkileri

Yüzey aktif maddeler proseslerde spesifik özellikleri nedeniyle kullanılırlar. Çevreye etkisi olan bir çok proses ya da üründe kullanıldıklarından, çevrede bio-parçalanabilirlikleri ve deniz organizmaları üzerindeki zehirlilikleri gibi çevresel etkileri dikkate alınmalıdır.

Kullanıldıktan sonra arıtma tesisinden ya da direk olarak yüzey sularına deşarj edilen bakiye ya da parçalama ürünü, pestisit uygulamaları ya da sahada çamur bertarafı vb gibi uygulamalar sonucu açığa çıkan yüzey aktif maddeler, farklı çevresel kısımlara dağılırlar. Geniş kullanımları ve yüksek tüketimleri ile yüzey aktif maddelere ve yüzey aktif maddelere ait parçalanma ürünlerine çeşitli konsantrasyonlarda yüzey sularında, sedimentlerde ve çamurdan iyileştirilmiş topraklarda rastlanmaktadır.

Yüzey aktif maddelerin evsel atık su arıtımında ve geleneksel çürütücü yatak sistem atık sularında büyük oranlarda bir araya gelmeleriyle, giderimi oldukça zor ve KOİ değeri oldukça yüksek olan kirliliğe neden olduğu bilinmektedir [13]. Yüzey aktif maddelerin arıtma tesislerinde yarattığı sorunlardan bir diğeri de; yüzey gerilimini azaltmasından dolayı suda bulunan partiküller maddelerin çökmeyip, süspansiyon halinde suyun yüzeyinde kalmasıdır. Bu durum biyolojik ve kimyasal arıtma tesislerinde sorunlar yaratmaktadır [17].

Yüzey aktif maddeler deşarjlar yoluyla çevreye bırakıldıklarında bozunma (bio-parçalanma) ve sorpsiyon gibi çeşitli süreçlerden geçerler. Bu süreçleri anlamak yüzey aktif maddelerin çevresel etkileşimlerini anlamak için oldukça önemlidir.

Bozunma (bio-parçalanabilirlik) hidrofobik grubun artan lineerliği ile artar ve izomerik materyaller için kuaterner korbon atomunun dallanması ile azalır. Tek metil grubu bio-parçalanablirlik oranını etkilemezken bir metil grubu daha eklenmesi bu oranı düşürür. İzomerik alkil benzen ve alkil fenol türevlerinde, fenil grupları lineer alkil grubun orta pozisyonuna göre terminal sona daha yakın konumlandırıldığında bozunma azalır. POE naniyoniklerde bio-bozunmanın artması oksietilen grupları ile alakalıdır. Oksipropilen ya da oksibütilen gruplarının varlığı molekülün bio-bozunmasının gecikmesine neden olur. Her iki grupta lineer hidrofobik grupta bulunduğunda; ikincil etoksilatlar, birincil etoksiatlara göre bozunmanın daha yavaş gerçekleşmesine neden olurlar. Katyonik kuaterner amonyum içeren yüzey aktif

maddelerde, azota bağlı tek lineer alkil zincirine sahip bileşikler iki zincirli yüzey aktiflere göre daha çabuk bozunurlar. Azota bağlı metil grubunun benzil grubuyla değiştirilmesi bozunma hızını kısmen düşürür. İmidazoliyum bileşikleri hızlıca bozunurken, pridinyum bileşikleri trimetilamonyum bileşiklerine göre önemli ölçüde daha yavaş bozunur [5].

Yüzey aktif maddelerin biyolojik elverişliliklerinin belirlenmesinde sorbsiyon verileri kullanılır. Çünkü sorbsiyon yüzey aktif maddelerin çevrede parçalanmalarına belirgin şekilde etki eder.

Sorbsiyon mekanizması sorbent doğasına ve yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlıdır [18]-[22].

2.3.1. Yüzey Aktif Maddelerin Toprak Ortamına Etkileri

Birçok yüzey aktif madde; sıradan düşük polariteli katıların aksine (örneğin iyonik olmayan, katyonik olanlar) belirli toprak minerallerinde oldukça etkili bir şekilde adsorblanır. Bu duruma yüksek polaritelerinin ve büyük moleküler kütlelerinin neden olduğu düşünülmektedir. Yüzey aktif maddelerin toprakta adsorblanmasını mümkün kılan üç mekanizma vardır. Bunlar; iyon değişimi, adsorbsiyon ve yüzey aktif maddelerin toprak organik maddelerince parçalanmasıdır.

Katyonik yüzey aktif maddelerin toprak etkileşiminde en önemli mekanizma iyonik bağlardır, çünkü toprak genellikle yüzeyinde negatif yükler barındırır. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerde ise adsorbsiyon genellikle H bağları ya da Van der Waals etkileşimleri üzerinden gerçekleşir. YAM'ların toprak organik maddeleri içerisinde parçalanma etkisi, yüzey aktiflerin ve toprak organik maddelerinin özelliklerine göre değişir. Anyonik yüzey aktif maddelerin adsorbsiyonu iyonik olmayan yüzey aktif madderle benzerdir fakat toprak yüzeyindeki itici yük (toprağın genellikle negatif yüklü olması) adsorbsiyonu zayıflatıcı eğilim gösterir. Yüzey aktif madde miselleri organik çözünenlerin parçalanması için iyi bir hidrofobik ortam oluşturur. Bunun nedeni çözünenin su çözünürlüğünün, çözünenin hidrofobik yüze aktif madde grubuna karşı olan afinitesinden nispeten daha düşük olmasıdır [23].

Yüzey aktifler toprağın hidro-fiziksel karakteristiğini, toprak yapısını geliştiren, sızma ve toprak erozyonunu kontrolünü arttıran maddeler olarak bilinmektedir. Her ne kadar yüzey aktif maddeler toprağı şartlandırmak için kullanılsa da, deterjanlarda da kimyasal yapı ve karakterleri, fiziksel özellikleri farklı

benzer kimyasal gruplar mevcuttur. Yüzey aktif maddelerin deterjansı özelliklerinin kalitesi genel olarak su içerisindeki deterjansı özellikleri ve su-toprak sistemlerine etkileri üzerinden değerlendirilir. Bu karakteristikler deterjan özellikli yüzey aktif maddelerde ve toprak şartlandırıcı yüzey aktif maddelerde benzer değildir [24].

Yüzey aktif maddeler hidrofobik organik grupların toprak ya da sedimentte taşınımına ve parçalanmasına etki edebilirler. Aronstein ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (1991) fenantren bio-parçalanmasının, iyonik olmayan yüzey aktif madde konsantrasyonu, hem mineral hem de organik toprakta 10 Ag/kg iken, organik toprakta bozunma ihtiyacı daha çok olduğu saptanmıştır [25]. Ayrıca aktif karbon içerisinde stabilize edilmiş düşük yüzdeli (>1%) yüzey aktif maddelerin, kirlenmiş toprakta trazinlerin taşınımında etkin olduğu gözlemlenmiştir [22]. Uzun süreli atık su uygulamalarının sonucunda, biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarının toprak-su sistemlerinde yükseldiği görülmüştür. Daha sonraki yıllarda uzun süreli atık su uygulamaları sonucu yer altı sularında da yüzey aktif madde görülmesi bu nedenle şaşırtıcı karşılanmamaktadır [26]-[30]. Fakat toprak faunasında sınırlı zehirliliğinin söz konusu olduğu açığa çıkmıştır [31], [32]. LAS'ın sorgum, ayçiçeği ve maş fasulyesi üzerindeki etkileri Terrestial Plant Grow Test ile belirlenmiş ve test 1, 10, 100, 1000 mg/kg LAS in toprağa konarak yirmi bir gün boyunca bitkilerin EC50 için; sorgum, ayçiçeği ve maş fasulyesi için büyümeleri sırasıyla 167, 289 ve 316 mg/kg olarak gözlenmiştir. Raporlanan en yüksek NOEC üç tür için de 100 mg/kg'dır. Gunther ve Pestemer LAS ile yulaf taneleri (*Avena sativa*), şalgam (*Brassica rapa*) ve hardal (*Sinapis alba*) üzerinde kumlu verimli toprakta farklı konsantrasyonlarda birçok zehirlilik testi yapmıştır, on dört gün maruz bırakıldıktan sonra taze numuneler alınarak ölçüm yapılmıştır. En düşük EC_5 değeri yulaf tanelerinde gözlemlenmiştir (50 mg/kg toprak), EC_{50} değeri ise turp ve hardalda benzerdir [22], [34].

2.3.2. Yüzey Aktif Maddelerin Su Ortamına Etkileri

Su ortamı için zehirlilik verileri anyonik, katyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler için yaygın bir şekilde ulaşılabilirdir. Lewis çalışmasında yüzey aktif maddelerin su ortamında yaşayan hayvanlar üzerindeki kronik ve subletal zehirliliğini özetlemiştir. Anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin kronik zehirliliğinin konsantrasyonun 0,1 mg/L'den daha yüksek durumlarda ortaya çıktığını belirtmiştir. Singh ve arkadaşları yedi yüzey aktif maddenin zehirliliğini test etmişlerdir (EC-48 saatlik sabit) ve altı tatlı su mikroorganizması için katyonik yüzey aktif maddelerin anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerden daha zehirleyici olduğu görülmüştür [34]. Garcia ve arkadaşları mono alkil kuaterner amonyum yüzey aktif maddelerinden alkil trimetil amonyum ve alkil benzil dimetil amonyum halojenürlerle, *Daphina manga* ve *Photobacterium phosphoreum* üzerinde zehirlilik testleri yapmıştır [35]. Her ne kadar yüzey aktif maddelerde metil grubu için benzil grubunun yerini alması (substitue olması) zehirliliği arttırsa da, homologu ile arsında farklı zincir uzunluklarında değişen zehirliliğe rastlanılmamıştır [22], [36].

Fosfatlı yüzey aktif maddeler göl ve nehirlerde ötröfikasyona neden olurlar ve canlı yaşamını önemli ölçüde etkilerler [12], [37], [38].

Verge ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda LAS için zehirlilik etkisine bakılmıştır ve Tablo 3.1'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Yüzey aktif maddelerin toksik etkilerinin yanında sularda toksik dozun altında dahi bulunması biyolojik yaşam üzerinde birçok olumsuz etkiye neden olmaktadır. Sucul hayvanlar üzerinde patolojik, fizyolojik ve biyokimyasal etkilere sebep olurken sucul bitki türlerinde klorofil-protein kompleksinin parçalanması membrana zarar vererek hücre ölümü, metabolizma ve büyümenin geciktirilmesi gibi etkilere neden olmaktadır. Yapılan bir çalışmaya göre bazı durumlarda su sertliği ve sıcaklığın artmasıyla yüzey aktif maddenin toksisitesinin arttığı görülmüştür. Çözünmüş ve askıda katıların varlığı katyonik yüzey aktif maddelerin miktarını azaltırken anyonik ve iyonk olmayan yüzey aktif maddelere herhangi bir etkisi olmamıştır [12]. Tablo 3.1'de anyonik yüzey aktif maddelerin sucul zehirliliği gösterilmiştir [39]-[41].

Tablo 2.2: Anyonik yüzey aktif maddeler için sucul zehirlilik.

Kimyasal	Tür	Bitiş Noktası
C10LAS	*Dalphnia magna*	Lc50-48 s, 13,9 mg/L
C12LAS		Lc50-48 s, 8,1 mg/L
C14LAS		Lc50-48 s, 1,22 mg/L
C12LAS	*Oncorhynchio mykiss(Kızarmış Gökkuşağı Alabalığı)*	Lc50-24 s, 3,5 mg/L
C11-12LAS	*Salmo gairdneri (Gökkuşağı Alabalığı)* *Gammbusia affinis (Sivrisinek Balığı)*	
C12LAS (SDBS)	*Carassius auratus (Japon Balığı)*	
C12AS (SDS)	*Salmo gairdneri (Gökkuşağı Alabalığı)* *Gammbusia affinis (Sivrisinek Balığı)* *Carassius auratus (Japon Balığı)*	Immobilization EC50– 48 h, 33.61 mg/L Immobilization EC50– 48 h, 40.15 mg/L Immobilization EC50– 48 h, 38.04 mg/L
Sodium dodecyl ethoxy sulfate (SDES)	*Salmo gairdneri (Gökkuşağı Alabalığı)*	Immobilization EC50– 48 h, 10.84 mg/L
	Gammbusia affinis (Sivrisinek Balığı) *Carassius auratus (Japon Balığı)*	Immobilization EC50– 48 h, 13.64 mg/L Immobilization EC50– 48 h, 12.35 mg/L

2.3.3. Yüzey Aktif Maddelerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Yüzey aktif maddeler insan vücudunda toksik semptomlara, göz ve deride tahrişlere neden olurlar [3].

Temizlik materyali olarak kullanılmak üzere yüzey aktif maddelerin seçiminde en önemli ölçüt, yüzey aktif maddenin olası ten temasında deriyi ne ölçüde tahriş ettiğidir. Temizlik maddesi içeriği nedeni ile derideki yüklü kısımlara aktarılan monomerik yüzey aktif maddelerin deri tarafından adsorblanması protein yapısının bozunmasına neden olur. Tüm yüzey aktif maddeler deride protein denaturasyonuna sebep olurken yüzey aktif madde türlerine göre denaturasyon etkisi büyükten küçüğe; anyonikler, katyonikler, zwitteriyonikler, amin okstiler ve iyonik olmayan polioksipropilenler (POE) şeklinde sıralanır [42]-[44]. Anyonikler için bu sırlama; sodyum lauril sulfat, C_{12}LAS, sodyum laurat, AOS≈NAC_{12} AES şeklindedir $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6SO_4Na$ ya da C_{12} $H_{25}(OC_2H_4)_8OH$ ile herhangi bir denatürasyon görülmemektedir [42], [45].

Anyonik yüzey aktif maddelerin derideki tahriş ediciliği protein hidrolizatlar gibi pozitif yüklü materyaller eklenerek azaltılabilir, deri üzerinde adsorblanma eğilimini anyoniklerle etkileşime girerek düşüren uzun zincirli amin oksit ilavesi ile ya da yüzey aktiflerle etkileşime girerek KMK'yı ve monomerik iyonik yüzey aktif madde konsantrasyonunu düşürecek polimer maddelerin ilavesi de deri tahrişini azaltan etkenlerdir [46].

2.4. Yüzey Aktif Madde İçeren Suların Arıtımı

2.4.1. Yüzey Aktif Maddelerin Fiziksel Yöntemler ile Arıtımı

2.4.1.1. Adsorpsiyon

Yüzey aktif moleküllerin sulu çözeltiden katı alt tabana adsorbsiyonu ile ilgili birçok mekanizma vardır [5]. Genel olarak yüzey aktif maddelerin adsorbsiyonu misel adsorbsiyonundan ziyade tek iyon adsorbsiyonudur [47]. Yüzey aktif moleküllerin sulu çözeltiden katı alt tabana adsorbsiyonu ile ilgili mekanizmalara

iyon değiştirme, iyon paylaşımı, hidrofobik bağlanma, π elektronlarının polarizasyonu ile adsorbsiyonu örnek verilebilirdir.

İyon değiştirme yüzey aktif maddelerle, katı alt tabana adsorblanmış, yüzey aktif maddelerle benzer yük taşıyan karşıt iyonların yer değiştirmesidir. İyon paylaşımı ise yüzey aktif madde iyonlarının çözeltiden substrat yani herhangi bir bağ yapmamış, doldurulmamış zıt yüklü kısımlar üzerinde adsoblanmasıdır. Hidrofobik bağlanmada adsorbsiyon mekanizması adsorbe edilen molekülün hidrofobik kısmı ile çözeltide bulunan moleküller arasında etkileşim olduğunda gerçekleşir. π elektronlarının polarizasyonu ile adsorbsiyon; yüzey aktif madde elektronca zengin aromatik çekirdekler içeriyorsa ve katı adsorbent kuvvetli pozitif kısımlara sahipse elektronca zengin aromatik çekirdekle adsorbent arasındaki pozitif yüklü kısımlar arasında etkileşim olur. Adsorblanan ve adsorblayıcı madde arasındaki London ve van der Waals kuvvetleri ile meydana gelen bu adsorbsiyona π elektronlarının polarizasyonu ile adsorbsiyon denir. Adsorblanan maddenin moleküler kütlesi arttıkça artar [48]. Yüzey aktif maddelerin aktif karbonla adsorbsiyonu yüksek giderim verimine sahiptir [49]. Aktif karbonun yüzey alanı giderim verimini arttırmak için küçük tutulması gerekirken bu durum, kısa süreli geleneksel aktif karbon adsorbsiyon yatak reaktörler kullanımında tıkanmalara neden olur [50]. Çalışmalarda yüzey aktif maddenin belirli koşullarda filtre materyali olarak kullanılan kum üzerinde tutulmasının önemsenmeyecek derecede olduğu ve kumun doygunluğa çok kısa sürelerde ulaştığı görülmüştür. Bu sebeple yüzey aktif maddelerin bertaraf edilmesinde mevcut malzemenin tek başına yeterli olamayacağı görülmüştür [51].

Adsorpsiyon yüksek konsantrasyonda yüzey aktif madde içeren atıksular için uygun olmayan bir arıtma yöntemidir. Yüzey aktif maddelerin giderilmesinde adsorbent olarak genellikle aktif karbon, alümina, zeolit ve silika kullanılmaktadır. Yüzey aktif maddenin türü ve adsorbentin yüzey yükü bu proseste önemli parametrelerdir. Adsorbentlerin rejenerasyonu için de ek kimyasal maliyeti bulunmaktadır [8], [52], [53].

2.4.1.2. Flotasyon

Flotasyon da yüksek miktarda yüzey aktif madde içeren atıksular için uygun olmayan bir yöntemdir. Yüzey aktif madde misel formunda ise bu yöntem ekonomik olmamaktadır [8].

2.4.1.3. Membran Prosesler

Membran iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan yarı geçirgen malzemeye verilen isimdir. Farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesinin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin sıvı ortamlardan ayrılmasında karşılaşılan problemlere etkili çözümler getirmesi nedeni ile, günümüzde bu prosesler su ve atıksu arıtımında çok önemli bir kullanım alanı bulunmaktadır [54].

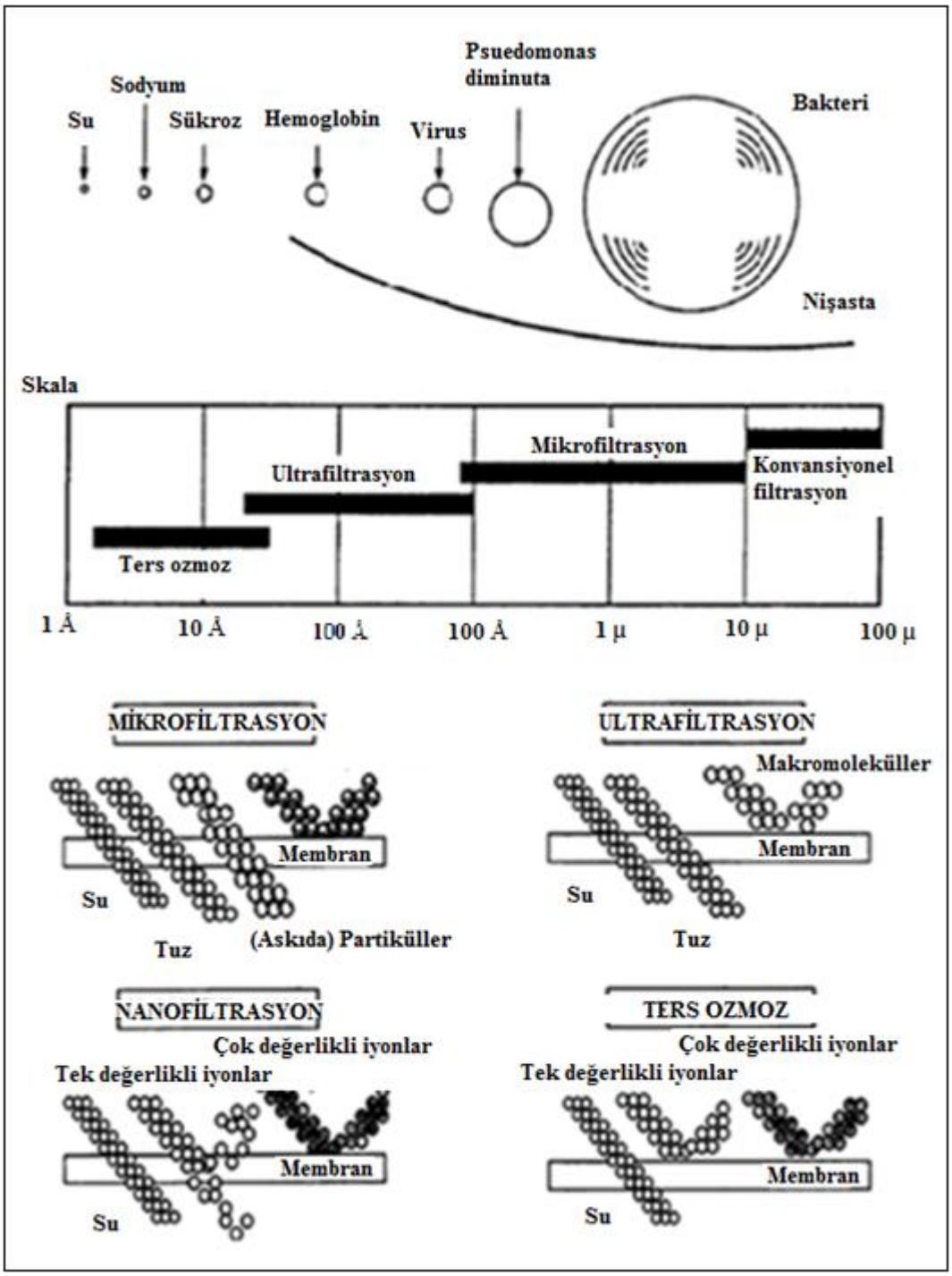
Membran Proseslerde membranın her iki tarafında yer alan ve besleme ve süzüntü fazı olarak adlandırılan fazlar arasındaki kütle transferi için gerekli sürücü kuvvetler, bu iki faz arasındaki basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı olabilir [54]-[56].

Basınç sürücülü membran proseslerde besleme kısmından süzüntü kısmına çözücü (genellikle su) taşınımı için besleme ve süzüntü kısmı arasındaki basınç farkı kullanılır. Bu taşınım sırasında partiküller ve çözünmüş bileşikler kullanılan membranın büyüklük, şekil ve yük özelliklerine göre kısmen ayrılır. Ayırma etkisi verilen bileşiğin rejeksiyonu ile açıklanır;

$$R = 1 - \frac{\mathrm{cp}}{\mathrm{cf}} \tag{2.1}$$

cp=süzüntü konsantrasyonu ve cf=besleme konsantrasyonudur. Bu rejeksiyon 0 (tam bir süzme için) ile 1 arası değer alır.

Basınç sürücülü membran sistemleri birçok kıstas üzerinden sınıflandırılır. Bunlar; membran karakteri (gözenek boyutu), tutulan molekülün boyut ve yükü ve membran üzerine uygulanan basınçtır. Bu ayırım Şekil 2.6'da gösterildiği gibi mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz ayrımını yapmaya yarar [57], [58].



Şekil 2.6: Membran filtrasyon tipleri.

Gözenek büyüklükleri tam olarak bilinmeyen membranlarda karakteristik ayırma büyüklüğü olarak "molekül ağırlığı" kullanılır. Bir membran filtrasyonunda moleküllerin %90-95'inin tutulduğu molekül ağırlığı alanı "MWCO (Molecular Weight Cut Off) = Ayırma Sınırı" olarak verilmektedir. Fakat bu molekül ayırma işlemi, membran ve tutulan madde arasındaki etkileşimler nedeniyle söz konusu membranın ayırma sınırı için mutlak bir ölçü gibi algılanmamalıdır. Daha çok belirli

bir ayırma sorunu için membran seçiminde yardımı olan kalitatif bir büyüklük olarak değerlendirilmelidir.

Membran verimi ve performansını belirlemek için kullanılan bir diğer parametre ise kullanılan membranın birim alanından birim zamanda geçen sıvı miktarı olarak tanımlanan akıdır. Genel olarak bir membrandan geçen akı;

$$J = \frac{\Delta P}{\eta * R_t} \tag{2.2}$$

ile ifade edilir. Bu ifade basınç farkının artışıyla akıların arttığı, ancak basınç farkının artmasının daha yoğun kirlilik tabakasına neden olması nedeniyle dirençlerin de yükselmesi ve belirli bir basınç artışından sonra akıların azalabileceği anlamına gelmektedir [56].

Membran proseslerde membran kirlenmesi ve akı azalması önemli bir sorundur. Membran kirlenmesi sıvıdan ayrılması istenen çözünmüş veya katı haldeki maddelerin membran yüzeyine doğru, sürücü kuvvet ve akı ile sürüklenmesi sonucu birikmeleri sonucu oluşur. Jel ya da kek tabakası olarak adlandırılan bu kirlenme bir anlamda ikincil membran gibi görev yapar ve oluşan yapıya dinamik membran denir. Membran üzerinde oluşan bu dinamik membranın kalınlığı klasik (sonlu) filtrasyonda sürekli artarken, çapraz akış filtrasyonda bir süre sonra sabit bir kalınlığa ulaşmaktadır.

2.4.1.3.1. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF) bilinen en eski membran teknolojisidir ve sadece porlu membranlar kullanılır. Mikrofiltrasyon membranları “Nominal Por Çapı” ile karakterize edilirler. Nominal por çapı, por büyüklüğü dağılımında en çok sayıda bulunan por büyüklüğüdür. Ayırma mekanizması tanecik büyüklüğüne bağlı olarak gerçekleşmektedir. Mikrofiltrasyon membranları 0,1 µm’den 10 µm’ye değişen boyutlarıyla en büyük gözeneğe sahip membranlardır. MF genel bir ifadeyle 0,6 µm’den daha büyük tanecikleri tutmak amacıyla kullanılır. Transmembran basıncı ise genellikle 10 psi (0,7 bar)’dır [57]. MF prosesinde ayırma, eleme mekanizması ile gerçekleşir. Membran por büyüklüğünden daha büyük boyuta sahip olan partiküllerin daha çok membran yüzeyinde birikmesiyle meydana gelen eleme mekanizmasına

“yüzey filtrasyonu” adı verilir ve mikrofiltrasyon proseslerinde en çok karşılaşılan durumlardan birisidir. Tanecik boyutunun membran por büyüklüğünden daha küçük olduğu durumlarda, tanecikler membran içine geçebilmekte ve membranın porlarında tutulabilmektedirler. Bu tip filtrasyona ise “derin filtrasyon” adı verilmektedir. Her iki tip filtrasyonda, süzüntü akısında azalma görülmektedir. Akıdaki bu azalma MF uygulamalarında karşılaşılan en büyük problemdir. Problemin nedeni por içlerinde ve membran yüzeyinde çözeltide bulunan maddelerin birikmesi sonucunda oluşan konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmadır. Bu etkileri azaltmak için çapraz akış hızını değiştirme, ultrasonik ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar ve benzeri çeşitli yöntemler uygulanmaktadır [8], [58], [60], [61].

MF genellikle, partiküllerin, kolloidal maddelerin ve bulanıklığın giderilmesi için ve diğer membran proseslerinden ya da başka prosesler öncesi ön arıtım prosesi olarak kullanılır. Şekil 2.6’da da görüldüğü gibi eleme mekanizması ile tutulabilen bakterilerin çözeltiden ayrılması gibi amaçlar için uygundur. Germler ve virüsler MF ile giderilemez. Bakteriler için MF membranlar tek başına dezenfeksiyon bariyerleri olarak kullanılabilirler. MF in diğer prosesler öncesi ön işlem olarak tercih edilmesine; süt endüstrisinde, bakteriyolojik nedenlerle uygulanan yüksek derecelerdeki ısıl işlem, başta proteinler olmak üzere çeşitli bileşenler üzerinde olumsuz etki gösterirken MF’in diğer maddeler üzerinde herhangi bir bozunmaya mahal vermeden bakterilerin uzaklaştırılmasında kullanılması güzel bir örnektir [62]. Ayrıca MF prosesi, boyarmadde içeren atksulardan renk gideriminde [63], [64] yağ içeren atıksuların arıtılmasında [65], [66], meyve suyu endüstrisi atık sularının arıtılmasında [67], suların dezenfeksiyonunda [68], [69] ve sulardan doğal organik madde (NOM) gideriminde [70] kullanılmaktadır.

2.4.1.3.2. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon ile bütün çözünmüş tuzlar ve daha küçük moleküller membrandan geçerken kolloidler, proteinler, mikrobiyolojik kirleticiler ve büyük organik moleküller rejekte edilir. MF’ye göre geçirgenliği daha azdır bu nedenle işletimi için daha yüksek basınca ihtiyaç duyulur (transmembran basıncı genellikle 15-100 psi (1-7 bar) arasıdır). UF membranlarıyla 1-10 bar basınç farkı arasında çalışılır. UF’de de MF’de olduğu gibi sadece porlu membranlar kullanılır. Ultrafiltrasyon membranların üretiminde mikrofiltrasyon membranları için kullanılan

aynı malzemeler kullanılmaktadır. UF membranları, bir aktif ve bir destek tabakasından oluşan asimetrik yapıdadırlar [57], [58], [71], [72]. Ultrafiltrasyon 0,002 mikrondan 0,1 mikron aralığındaki partiküller için makromoleküler bir ayırma sağlar. UF membranlarında por büyüklüğü dağılımını belirlemek pahalıdır. Ayrıca ultrafiltrasyonla ayrılacak maddelerin partikül ölçüleri genellikle bilinememektedir. Bu nedenle; karakteristik ayırma büyüklüğü olarak "molekül ağırlığı" kullanılır.

UF membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1.000-100.000 D (Dalton)=kg/kmol arasındadır [8], [57], [73]. UF membranlar da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilerek çapraz akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır [71], [72].

İlk endüstriyel ölçekli ultrafiltrasyon (UF) tesisi 1969 yılında elektro kaplama yöntemi ile otomobil boyayan işyerlerinin durulama suyundan elektro kaplama boyasının geri kazanılması için kurulmuştur. Kısa süre sonra bu işlem gıda endüstrisinde sütten protein ayırma ve elma suyu berraklaştırmada kullanılmıştır. Atık suda yağ emülsiyonunun ayrılması ayrıca önemli bir UF uygulamasıdır. Ultrafiltrasyonun büyümesini engelleyen en büyük faktör işletim maliyetinin yüksekliğidir. Membran akıları makuldür, tıkanmayı kontrol etmek için besleme akımını sirküle etmek amacıyla büyük miktarda enerji gerektirir, membran modüllerinin sıklıkla temizlenmesi gerekir ve membranların ömrü kısadır. Membran tıkanması ultrafiltrasyonun doğal özelliğidir. Daha iyi modül dizaynları, kolay otomatik geri yıkama düzenekleri ve doğası gereği daha az tıkanan membranlar geliştirilmiştir. Polimerik membranlardan daha sert ve dayanıklı olan seramik membranlar ultrafiltrasyon için avantaj olmakla birlikte, seramik memranlar, eşdeğer bir polimerik membranlardan on kat daha pahalıdır. Buda seramik membranların kullanım alanlarının genişleyememesine neden olmuştur. UF uygulamalarının ana yöntem olması için işletim maliyetlerin düşürülmesi gerekmektedir [8].

2.4.1.3.3. Nanofitrasyon

Ultrafiltrasyon ve ters osmoz arasında yer alan nanofiltrasyon yaklaşık 0,001 mikron boyut aralığındaki partikülleri rejekte eden özel bir membran tipidir. Moleküler ağırlığı 200-400'den büyük olan organik moleküller rejekte edilirken çözünmüş tuzlar 20-98% aralığında rejekte olmaktadır. NaCl, $CaCl_2$ gibi monovalent anyona sahip tuzlar 20-80% arasında rejeksiyona uğrarken, $Mg(SO_4)_2$ gibi diavelent anyonlu tuzlar ise 90-98% oranında rejekte edilirler. Nanofiltrasyonda yüzeysel sulardan renk ve toplam organik karbon (TOC) giderimi, kuyu suyundan radyum veya sertlik giderimi, toplam çözünmüş katıların (TDS) giderimi, özel gıda ve atıksu uygulamalarında inorganik maddeden organik ayırımı gibi çeşitli uygulamalar bulunmaktadır. Transmembran basıncı ise genellikle 50-225 psi (3,5-16 bar) aralığındadır.

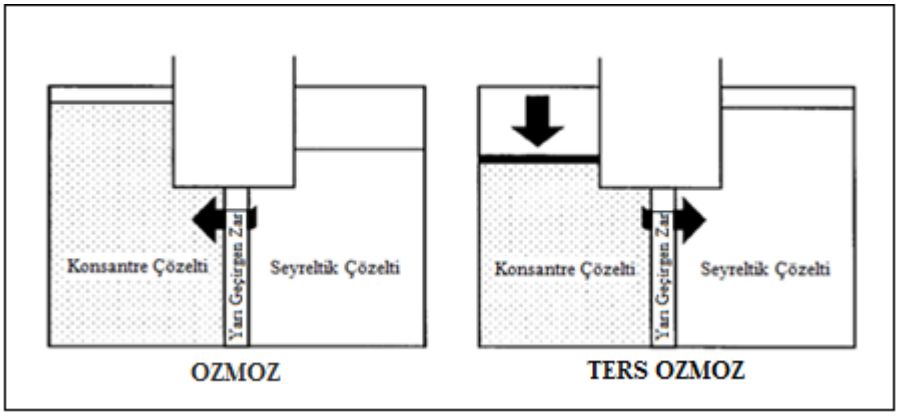
Nanofiltrasyon membranı çözünmüş tuzlar için tam bir bariyer değildir. Tuz ve membran çeşidine bağlı olarak, tuz geçirgenliği düşük veya yüksek olabilir. Eğer tuz geçirgenliği düşük ise, iki hazne arasındaki ozmotik basınç farkı neredeyse ters ozmozdaki kadar yüksek olabilir. Diğer yandan, membrandaki yüksek tuz geçirgenliği iki hazne arasındaki tuz konsantrasyonunun çok farklı kalmasına izin vermemektedir. Dolayısıyla eğer tuz geçirgenliği yüksek ise ozmotik basınç küçük bir rol oynamaktadır.

Gerçekte nanofiltrasyon tek yüklü iyonları geçirirken, sadece sülfat ya da fosfat gibi tek negatif yükten fazla yük içeren iyonları rejekte eder. Aynı zamanda NF; yük bulundurmayan, çözünmüş materyalleri, molekül boyut ve şekline göre pozitif yüklü iyonları da rejekte etmektedir. Sonuç olarak besleme konsantrasyonuna göre sodyum klorür NF ile % 0-50 civarında rejekte edilebilirdir [74].

2.4.1.3.4. Ters Ozmoz

Ozmoz seyreltilmiş tuzlu su çözeltisinden saf suyun, bir membran aracılığıyla daha yüksek konsantrasyonlu tuzlu su çözeltisine geçmesiyle gerçekleşmektedir. Şekil 2.7'de gösterildiği gibi seyreltilmiş tuzlu su ile saf suyun bulunduğu iki bölme arasında ''yarı-geçirgen (seçici-geçirgen)'' bir membran yerleştirilir. ''Yarı-geçirgen'' ifadesi; membranın bazı türleri geçirirken, bazılarını geçirmediği anlamına

gelmektedir. Membranın suya karşı geçirgen, tuza karşı geçirgen olmadığı farz edilirse, suyun diğer tarafa doğru süzülmesine izin verirken tuzun geçmesine izin vermeyeceği görülür.



Şekil 2.7: Ters ozmoz.

İçme suyunun kısıtlı olduğu yerlerde deniz suyundan tatlı su elde edilmesinde ve sulardaki sertliği gidermede ters osmoz metodu kullanılmaktadır. Ters osmoz (TO) Loeb-Sourirajan membranlarının (1962) devamı olarak gelişen, ticari olarak ve büyük ölçekli çalışılan ilk membran prosestir. ABD Tuzlu Su Ofisi'nce (U.S. Office of Saline Water) TO ile ilgili önemli araştırmalar ve harcamalar yapılması bu prosesin daha da gelişmesini sağlamıştır. Membran ve modül teknolojisi ise 1960 da kurulan ticari tesisler için başarıyla geliştirilmiştir. Kompozit membranların üretimi için ara yüzey polimerizasyonun Cadotte tarafından geliştirilmesi TO prosesi için diğer bir önemli aşamadır. Cadotte'un geliştirdiği membranlar bugün bile toplam TO membranlarının %80'ini oluşturmaktadır [58].

Ters osmoz mevcut olan en ileri düzeyli filtrasyon çeşididir. TO membranı bütün çözünmüş tuzlara ve inorganik moleküllere bir bariyer görevi görür. TO ile çözünmüş tuzların rejeksiyonu genel olarak 95%'den 99%'a kadardır.

TO deniz suyu veya acı suyun içme amaçlı tuzsuzlaştırılmasında, atık su geri kazanımında, besin ve içecek işletmelerinde, biyomedikal ayırmalarda, evsel içme suyu ve endüstriyel proses suyu saflaştırılmasında olacak şekilde birçok çeşitli uygulamalarda yer almaktadır. Ters osmoz işlemi, son yıllarda özellikle, içme suyundan koku, tat, renk, çözünmüş madde ve sertlik giderme amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [75].

Aynı zamanda TO sık sık güç endüstrisinde (buhar kazanı besleme suyu), yarı iletken endüstrisinde ve medikal/laboratuar uygulamalarında ultra saf su üretiminde kullanılmaktadır. TO, iyon değiştiricilerden önce kullanıldığında çok etkin bir şekilde işletme maliyetlerini ve rejenerasyon sıklığını azaltmaktadır. TO için transmembran basıncı acı su için 75 psig (5 bar) iken deniz suyu için 1200 psig'den (84 bar) daha büyüktür.

2.4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Yöntemler ile Arıtımı

2.4.2.1. Elektrokimyasal Arıtım

Elektrokimyasal teknikler ileri arıtma teknolojileri içerisinde kirliliğe çözüm getirmek ve kirlilikten korunmak için güzel bir seçenektir. Yüzey aktif maddelerin elektrokimyasal arıtımı için genellikle üç yöntem kullanılır. Bu yöntemler, elektrokimyasal yükseltgeme, elektrokimyasal çöktürme ve elektrokimyasal yüzdürmedir [8]. Bu tekniklerden biri olan elektrokimyasal çöktürme, kirletici giderimi için yük nötralizasyonu temeline dayanır ve su-atık su arıtımında kullanılmaktadır. Bu teknikte anotta üretilen demir iyonları, su içerisinde çözünmüş olarak bulunan hidroksil iyonu formundaki oksijenle katotta, safsızlıkların birlikte çöktüğü çözünmeyen demir hidroksitleri oluşturur [76], [77]. Elektrokimyasal çöktürmede kullanılan en yaygın elektrot materyalleri alüminyum ve demirdir [78].

Tükenir elektrotların oksidasyon sonucu atıksu akımı içinde çözünmesi nedeniyle düzenli olarak elektrotların yenilenmesi gerekir. Proseste elektrik enerjisinin kullanılıyor olması birçok yerde pahalıya mal olabilir. Ayrıca bu yöntemin kullanılabilmesi için atık suyun yüksek iletkenlik değerine sahip olması gerekmektedir [78].

2.4.2.2. Kimyasal Çöktürme (Koagülasyon Flokülasyon)

Koagülasyonun öncelikle; kesin yüzey yükü azalması ile alakalı geliştirilmiş olduğu kabul edilmektedir. Net yüzey yükünün azaldığı noktada kollodial parçacıklar; önce elektrostatik itme ile, Van der Waals kuvvetinin molekülleri bir arada tutmasına, birikmesine neden olacak şekilde bir araya gelir. Yüzey yükünün

azalmasının nedeni, zıt yüklü elektrolit varlığı ile elektriksel çift yüzeyin itme potansiyelinin artmasıdır. Eklenen koagülant uygun kimyasal yapı formülüne sahip olmalıdır [79]. Alüm uzun yıllardır atıksu arıtımında yaygınca kullanılan bir maddedir. Bunun yanı sıra nişasta, siyam baklası, kaynanadili (*Opuntia ficus mucilage*) gibi polisakkaritler ya da bitkisel ekstratlar (*Moringa oleifera*) gibi proteinler ve diğer tanin bazlı ajanlar koagülantlar olarak kullanılabilirler [4], [78].

Kimyasal çöktürme yüksek molekül ağırlıklı yüzey aktif madde içeren suların arıtılmasında uygun bir yöntem olmasına karşın çamur oluşumu ek arıtma maliyeti oluşturmaktadır. Ayrıca yüzey aktif maddelerin çökelme hızları düşük olduğundan büyük çöktürme havuzlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal çöktürme prosesinde kullanılan koagülantın türü, atıksuda bulunan yüzey aktif maddenin yükü ve yüzey aktif madde ile koagülantın etkileşimi önemli parametrelerdir [80].

2.4.3. Biyolojik Prosesler

Biyolojik arıtmanın amacı, atık sudaki çökelmeyen kollodial katıları pıhtılaştırarak gidermek ve organik maddeleri kararlı hale getirmektir [81]. Biyolojik arıtımda mikro organizma aktivitesi için uzun sürelere ihtiyaç duyulur. Ayrıca yüksek miktarda çamur oluşumu söz konusudur. Bu durum beraberinde maliyet artışını getirmektedir.

Biyolojik arıtma, kolay parçalanabilir yüzey aktif madde içeren atık suların arıtılmasında etkili bir yöntemdir. Örneğin anyonik yüzey aktif maddeler aerobik mikro organizmalar tarafından kolaylıkla parçalanabilmektedir [82].

Yüzey aktif maddelerin bazıları biyosit (ve bu nedenle toksik) özellik göstermekte, arıtma tesislerinde mikroorganizma aktivitesini engellemektedirler. Aerobik ve an aerobik koşullardaki mineralizasyon, yüzey aktif maddelerin zararlı etkileri bakımından son derece önemlidir. Çünkü biyolojik parçalanma genellikle yüzey aktif maddelerin zehirliliğinin azalmasını sağlamaktadır [83]-[85].

Mezzanotte ve arkadaşları, anaerobik ve aerobik ortamda yüzey aktif maddelerin parçalanabilirliklerini kıyasladıkları çalışmalarında; sekiz ve daha yüksek karbon sayılı alkil zincirine sahip ve molekül ağırlıkları 358,5 ve 330,5 g olan yüzey aktif maddeler için anaerobik şartlarda parçalanmanın olmadığını fakat aerobik ortamda kısmi parçalanmanın söz konusu olduğunu göstermiştir [86].

Anaerobik proseslerde yüzey aktif maddelerin inhibitör etki gösterdiğini söyleyen birçok çalışma vardır. Niekirk ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma kentsel anaerobik çürütücü tesislerin %50'sinin köpürme faktörü yüzünden tesis güvenirliğinin kötü etkilendiğini işaret etmektedir. Köpürme; işletim şartlarının değişmesi ya da çürütücü beslemesinde yüzey aktif madde konsantrasyonunun artması sonucu gözlemlenmektedir. Yüzey aktif maddeler örneğin alkil sülfonatlar, alkilbenzen sülfonatlar, laurl sülfat ve oktilfenol etoksilatlar (10-15 ppm), saf metanojen bakterilerde hücrelerin eriyip yok olmasına ya da çürütme çamurunda CH_4'ün inhibe olmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla yüzey aktif maddeler anaerobik aktif çamur sistemlerinde inhibitör etkisi göstermekte ve metan oluşumunu engellemektedir [87]-[89].

Yapılan çalışmalar uygun şartlar altında konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde yüzey aktif maddelerin % 90-95'den fazlasının giderilebildiğini fakat deşarj edilen atık suda önemli miktarda (genellikle mg/L seviyelerinde) yüzey aktif madde bulunduğunu göstermiştir [90]. Uygulanan ön işlemlerin biyolojik parçalama performansını yükseltebildiği bilinmekle birlikte [91] biyolojik olarak parçalanması zor olan yüzey aktif maddelerin varlığında biyolojik arıtma etkili olamamaktadır [8].

2.4.4. Yüzey Aktif Maddelerin İleri Arıtma Teknolojileri ile Arıtımı

Vinodgopal nonilfenol etoksilatın bozunmasını arttırıcı olarak ultra ses (363 kHz) ile çalışmıştır. Ultra ses bozunması ultra ses-indüklenmiş kavitasyonun sonucudur. Akustik kavitasyon; şekillenme, büyüme ve içe doğru küçük gaz baloncuklarının patlamasını içerir. Baloncukların patlaması, baloncuklar içersindeki gaz ve buharın adiyabatik ısınmasına neden olur. Yüksek bölgesel sıcaklık ve basınçlar, sıcak noktalar diye anılır. Bu koşullar su moleküllerinin homoliz olarak H• ve •OH radikallerinin oluşması ile sonuçlanır. Yüzey aktif madde moleküllerine bu radikallerin atak yapması ve termal bozunma, bozunmanın kısa yollarını oluşturur. Bozunma hızı başlangıç yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlıdır. Alkilfenol etoksilatların ultra ses ile bozunması yüzey aktif madde moleküllerinin kritik misel konsantrasyonunun üstünde, miseller tarafından H• ve •OH radikallerinden etkin biçimde korunan yüzey aktif madde moleküllerine bağlıdır [13].

Petrovic ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın sonucu göstermiştir ki radyolitik arıtma endüstriyel ve evsel atık su arıtımında etkin ve gelecek vaat eden bir

teknolojidir. EBI (Electron Beam Irradiation-Elektron ışın birikimi) atıksuda bulunan yüzey aktif maddelerin arıtma tesisinde (endüstriyel ve evsel atık su) indirgenmesi için etkin bir prosestir. EBI alkil fenol (<1μg) bileşiklerinin, alkil fenol etoksilatların zor ayrışır metabolitlerini (0.1 μg 1^{-1}) tüm spektrumlarında da 2-3 kGy daha düşük dozlarda parçalayabildiği görülmüştür. Uygulamada arıtma tesisinde iyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeleri gidermede etkili olduğu görülmüştür [90].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller

Çalışma sırasında yapılan analizler ileriki kısımlarda anlatılacak olmakla birlikte, kullanılan kimyasallar Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Analizlerde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Adı	Firma
Ag_2SO_4	Sigma-Aldrich
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$	J. T. Backer
$HgSO_4$	Sigma-Aldrich
$FeSO_4.7H_20$	Sigma-Aldrich
Fenentrolin monohidrat	Merck
H_2SO_4	Sigma-Aldrich
Disülfinblau	Carlo-Erba
Hiyamin	Sigma-Aldrich
Kloroform	Sigma-Aldrich

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan cihazlar, araç ve gereçler ise Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz, araç ve gereçler.

Cihaz, Araç ve Gereç	Markası
pH metre ve İletkenlik Ölçer	Mettler Toledo
Termoreaktör	Eco 16 Velp Scientifica
Etüv	Memmert
Askıda Katı Madde Düzeneği	Sartorius
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR3003
Terazi	AND FZ-3000I
AKM Filtresi	Whatman

Tablo 3.2: Devam.

Cihaz, Araç ve Gereç	Markası
Santrifüj Cihazı	Beckman Coulter Allegra 64 R Centrifuge
Bilgisayar	Acer
Otomatik titratör	ISOLAB
Otomatik pipet (1000µL)	Eppendorf
Otomatik pipet (5000µL)	Eppendorf
Otomatik pipet (10µL)	Eppendorf

Çalışmada kullanılan membranlar MF, UF ve NF filtrasyon tiplerine aittir ve bu filtrasyon tiplerine ait toplamda yedi farklı flat-sheet (düz-levha) membranla çalışılmıştır. Çalışılan membanlara ait teknik özelikler Tablo 3.4'de gösterilmektedir.

Uygulanan membran prosesle birlikte hibrit çalışılmak üzere iki farklı aktif karbon (TAK) ve bir adet katyonik reçine kullanılmıştır. Hibrit çalışmada kullanılan TAK'lar ve katyonik reçine Tablo 3.3'de gösterilmektedir.

Tablo 3.3: Hibrit çalışmalarda kullanılan adsorbanlar.

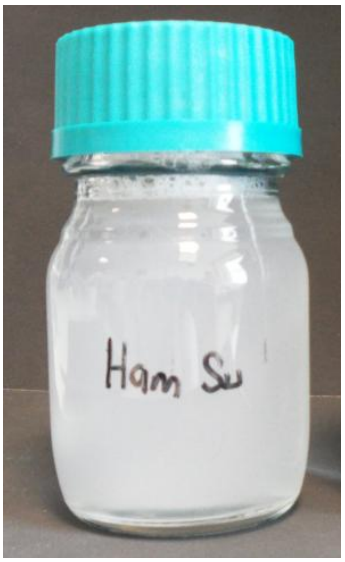
Kullanılan Adsorban	Ticari Kodu
Toz Aktif Karbon	TAK (Sigma)
	TAK (I900)
Katyonik Reçine	Lewatit® MonoPlus SP 112 H Strong Acidic

Tablo 3.4: Çalışmada kullanılan membranlar ve teknik özellikleri.

	MP005	UP150	UP005	NF270	NF90	NP030	NP010
Membran malzemesi	Polietersülfon	Polietersülfon	Polietersülfon	Poliamid	Poliamid	Polietersülfon	Polietersülfon
Nominal gözenek boyutu (µm)	0,05	-	-	-	-	-	-
MWCO [kDa]	-	150	5	-	-	-	-
Rejeksiyon (%)	-	-	-	99,2 $MgSO_4$	-	80-95 Na_2SO_4	25-40 Na_2SO_4
pH işletme aralığı	0-14	0-14	0-14	2-11	2-11	2-11	2-11
Maksimum işletme basıncı (Bar)	-	-	-	41	41	-	-
Safsu akısı	>800	-	>30	-	-	40	40

Çalışmada kullanılan atıksu Kocaeli ilinde bulunan, kişisel bakım ürünleri ve sıvı deterjan üretimi yapan bir işletmeden alınmıştır. Atıksu; üretim sürecinde ürün değişimi ya da üretime ara verilip tekrar başlama durumlarında reaktör ve kazanlarda her hangi bir kirlilik oluşmaması ya da dezenfeksiyon sağlamak amacıyla yıkanması ile açığa çıkmaktadır. Atıksu farklı ürünlere ait artık maddeleri içerdiğinden, son derece karmaşık bir kompozisyona sahiptir, yüzey aktif madde miktarı açısından oldukça zengindir ve dolayısıyla köpürmeye son derece müsait bir sudur.

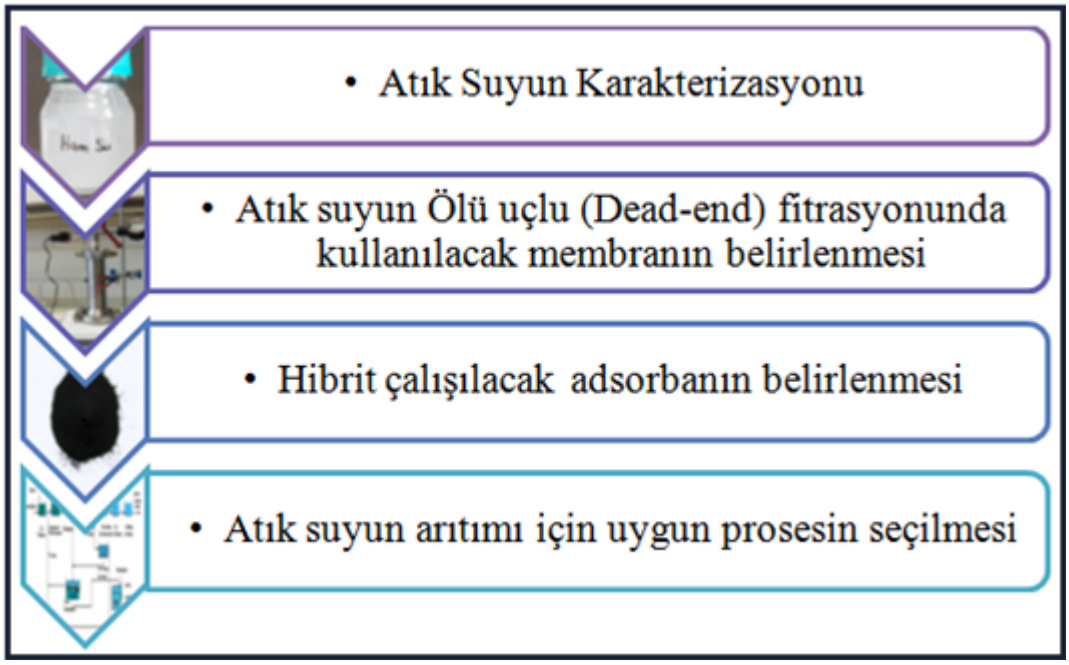
İşletmenin bu atıksuyu arıtmak için atıksu arıtım tesisi yoktur. Bu duruma neden olarak atıksuyun karmaşık doğası gösterilebilirdir. 20 ton/haftalık atık suyun bertarafı; tankta depolama ve daha sonra kiralanan vidanjör ile atıksuyun, arıtma hizmeti veren bir tesise gönderilmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan atıksu.

3.2. Çalışmada İzlenen Deneysel Metot

Yüzey aktif madde miktarınca oldukça zengin olan atık suyun membran prosesler ile arıtma performansı incelenirken Şekil 3.2'de belirtilen yol izlenmiştir.



Şekil 3.2:Çalışmada izlenen yol.

3.2.1. Analitik Yöntemler

Atıksuyun karakterizasyonunu ve atıksuyla yapılan her bir filtrasyon deneyi sonrası süzüntü kalite değerlerini belirlemek için aşağıda anlatılan analitik yöntemlere başvurulmuştur.

- Askıda Katı Madde (AKM)

Standart Metot 2540'a göre tayin edilmiştir (APHA, 1995). İyice karıştırılan numune sabit tartıma getirilmiş 0,45 µm'lik filtre kağıdından (cam elyaf) süzülmüştür. Filtre kağıdı 103−105 ^{o}C'de bir saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Desikatörde oda sıcaklığına soğutulup, tartılmış ve yapılan hesaplama ile askıda katı madde miktarı belirlenmiştir.

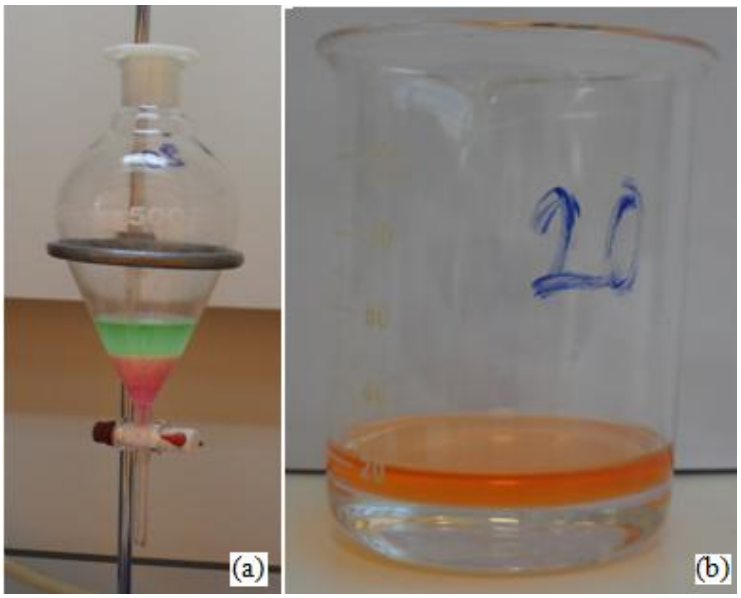
- Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Standart Metot 5520'de belirtilen titrimetrik metoda göre, numunenin şiddetli asidik koşullarda, kuvvetli bir oksitleyici olan $K_2Cr_2O_7$ ile 150 °C'de termoreaktörde (Eco 16 Velp Scientifica) ısıtılarak oksitlenmesini sağlayan iki saatlik ısıtma sonunda tüketilmeden kalan oksitleyicinin miktarının standart indirgen (demir amonyum

sülfat) madde çözeltisi ile volumetrik yoldan saptanması esasına göre tayin edilmiştir. KOİ analizi kapalı reflux yöntemine göre yapılmıştır.

- Yüzey Aktif Madde (YAM) Tayini

Çalışmada kullanılan atıksu, Standart Metodlar'da belirtilen metilen mavi yöntemi ile tayin edilmeye çalışılmış, fakat ekstraksiyon sırasında faz ayrımı sağlanamamıştır. Standart Metotlar'da belirtilen ve faz ayrımı olmadığı durumlarda izlenmesi gereken yollara başvurulduğunda da sonuç elde edilememiştir. Bu nedenle yüzey aktif madde tayininde asidik indikatör eşliğinde kloroform ile ekstraksiyon ve sonrasında elde edilen ekstratın hiyamin çözeltisi ile titrasyonunu içeren ASTM Standarts, 2003'e göre çift fazlı titrasyon prosedürü izlenmiştir. Şekil 3.3 (a)'da analizin ekstraksiyon kısmı, (b)'de ise ekstratın hiyamin ile titrasyon kısmı görülmektedir.



Şekil 3.3: a) Atıksuyun asidik indikatör eşliğinde kloroform ile ekstraksiyonu, b) ekstratın hiyamin ile titrasyonu.

- pH

Standard Metot 4500–H^+'da belirtilen elektrometrik metoda göre Mettler Toledo marka pH metre ile ölçülmüştür.

- İletkenlik

APHA, 1995'de belirtilen yöntemle Mettler Toledo marka iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür.

- Kritik misel konsantrasyonunun belirlenmesi

Atıksuyun farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanarak belirlenen sıcaklıkta (25 °C) bu çözeltilerin iletkenlik değerleri okunmuştur. Okunan iletkenlik değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafikte doğrunun eğiminde ani değişimin gözlemlendiği nokta KMK değerini vermektedir.

- Zeta potansiyelinin belirlenmesi

Atıksuyun, kullanılan adsorbanın ve atıksu içerisinde adsorban varken atıksuyun zeta potnsiyelleri ölçülmüştür. Ölçümler MALVERN marka NANO-ZS modelli zeta potansiyel metre ile yapılmıştır.

- Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu yüksek büyütmelerde yüksek çözünürlüklü görüntü alma tekniğidir. Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılan arıtma deneylerinden sonra membran yüzeylerinde incelemeler yapılmıştır.

3.2.2. Atık Suyunun Membran Proseslerle Arıtılabilirliği

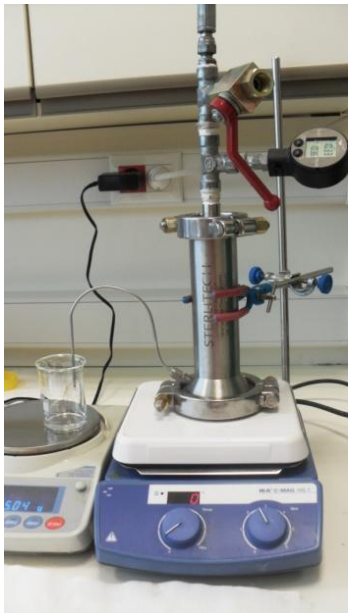
Çalışmanın ikinci basamağını oluşturan membran proseslerle arıtılabilirlik deneylerinde atıksuyu arıtmak için kullanılabilecek en uygun membran seçiminin yapılması ve optimum filtrasyon koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu nedenle;

i) En uygun filtrasyon tipini belirlemek için üç farklı filtrasyon tipi (MF, UF ve NF) denenmiş ve bu üç farklı filtrasyon tipine ait, farklı gözenek boyutlarına sahip, toplam yedi membranla çalışılmıştır.

ii) Her membranla farklı basınçlarda çalışılarak, atıksuyun arıtımında membranın en iyi performans gösterdiği işletme basıncı belirlenmiştir.

iii) Elde edilen süzüntülerde en iyi KOİ ve YAM giderim verimleri belirlenmiştir.

Atık suyun membran filtrasyon ile arıtılabilirliği laboratuar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi ile çalışılarak incelenmiştir. Çalışmada kullanılan filtrasyon hücresi, Sterlitech firmasına ait HP4750 kodlu ve manyetik karıştırmalı, ölü uçlu membran filtrasyon sistemidir. Sisteme ait resim Şekil 3.4'de, membran filtrasyon sistemine ait teknik özellikler ise Tablo 3.5'de gösterilmektedir.



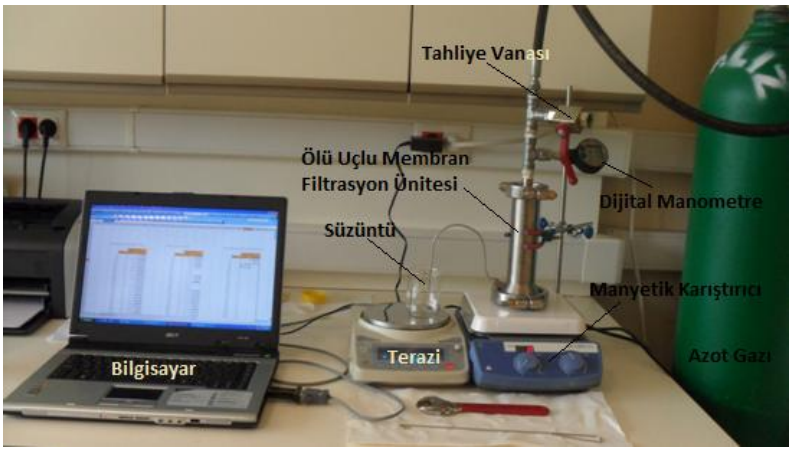
Şekil 3. 4: Laboratuar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi.

Tablo 3.5: Laboratuar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemine ait teknik özelikler.

Parametre	Teknik Özellik
Membran Boyutu	49 mm çaplı
Aktif Membran Alanı	14,6 cm^2
Hacmi	300 mL
Maksimum Basınç	60 bar
Maksimum Sıcaklık	55 barda 121 ^oC
pH Aralığı	Kullanılan membran tipine bağlı
Malzeme	316 L Paslanmaz çelik
Hücre Çapı	5,1 cm
Hücre Boyu	22,4 cm

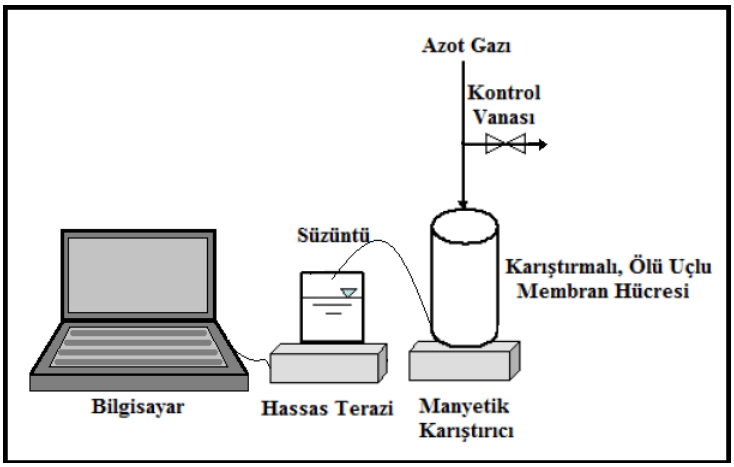
Atık su; ölü uçlu filtrasyon hücresine membran ve manyetik karıştırıcı yerleştirildikten sonra konulmuştur. Kapatılan hücreye azot gazı beslenerek istenilen basınca ulaşılması sağlanmıştır. Filtrasyon hücresi içerisindeki basınç Eco1 Keller marka dijital manometre (0-60 bar) ile kontrol edilmiştir. Hücre, bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek membran üzerinde çapraz akış hızı sağlanmıştır Membrandan filtre edilen süzüntü, terazi üzerine yerleştirilen beherde toplanmış ve böylelikle bilgisayara bağlı terazi ile birer dakika arayla akı dataları toplanmıştır.

Filtrasyon deneyi sonlandırılırken sistemdeki basınç bir tahliye vanası yardımıyla düşürülmüştür. Bahsedilen deney düzeneği Şekil 3.5'de görülmektedir.



Şekil 3.5: Ölü uçlu filtrasyon deney düzeneği.

Kullanılan deney düzeneğine ait basit akım şeması ise Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Ölü uçlu filtrasyon düzeneğine ait basit akım şeması.

Atık suyun ölü uçlu membran sistemi ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında seçilen filtrasyon tipi (MF, UF, NF) için en uygun akı ve basınç değerleri belirlenmiştir. Membran olarak mikrofiltrasyon için MP 005, ultrafiltrasyon için UP 150 ve UP 005, nanofiltrasyon için ise NF 270, NF 90, NP 030 ve NP 010 membranları kullanılmıştır. Kullanılan filtrasyon tipleri, membranlar ve membranlara uygulanan işletme basınçları Tablo 3.6.'da gösterilmektedir.

Tablo 3.6: Çalışmada kullanılan filtrasyon tipleri, membranlar ve işletme basınçları.

Filtrasyon Tipi	Membran	İşletme Basıncı(bar)
Mikro Filtrasyon	MP 005	1,5
		2
		2,5
Ultra Filtrasyon	UP 150	1,5
		2
		2,5
	UP 005	2,5
		5
		7,5
Nano Filtrasyon	NF 270	10
	NF 90	10
		20
		30
	NP 030	10
		20
		30
	NP 010	20

Kullanılan her membranın öncelikle saf su akıları belirlenmiştir. Membranların saf su akıları belirlendikten sonra membranlar ile farklı basınç değerlerinde ham atık suyla çalışılmış ve en yüksek akı değerleri, en iyi KOİ ve YAM giderim verimleri belirlenmiştir.

Ölü uçlu filtrasyon düzeneği ile yapılan deneylerde kullanılacak atıksu hacmi 250 ml olarak belirlenmiştir. Her bir filtrasyon deneyi; belirlenen basınçta, oda sıcaklığında, 2,5 rpm'lik karıştırma hızı ve membranların denge akısına ulaşması için 180 dakikalık sürelerle yapılmıştır.

3.2.3. Atıksuyun Hibrit Prosesler İle Arıtılabilirlik Çalışmaları

Bu çalışmada 250 ml ham atık su numunesi ve (üç farklı adsorbandan) seçilen adsorban ile oluşturulan hibrit prosesler kullanılmıştır. Deneyler ölü uçlu filtrasyon düzeneği içerisinde, belirli yüzdelerde iki farklı toz aktif karbondan biri ile ya da katyonik reçine kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Hibrit prosesle çalışılmak üzere UP 005 ve NF 90 membranlar kullanılmıştır. Deneylerde bu iki filtrasyon türüne ait membranlarla farklı basınçlarda ve farklı aktif karbon ve katyonik reçine konsantrasyonlarda çalışılarak en iyi KOİ ve YAM giderim verimine ulaşmak amaçlanmıştır.

Kullanılan adsorban UP 005 membran kullanılarak seçilmiş, seçilen adsorbanın konsantrasyon ve basınçla ilgili optimizasyonu ise NF 90 membranla çalışılarak yapılmıştır. Kullanılan aktif karbonlara ve katyonik reçineye ait özellikler Tablo 3.3'te verilmiştir.

3.2.4. Membran Temizliği ile Akı İyileştirme Çalışmaları

Tüm filtrasyon deneyleri yapılarak, kullanılacak membran belirlendikten sonra, atıksu filtrasyonu nedeniyle kirlenen ve akısı azalan membranın tekrar eski akı değerine/yakın bir değere gelmesini sağlamak için membranlarda temizleme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda nötr (saf su) ve bazik pH'daki çözeltiler ayrı ayrı denenmiştir.

3.2.5. Membran Konsantresi ile Yapılan Çalışmalar

Yapılan filtrasyon deneyleri sonucu yüzey aktif madde miktarınca oldukça zengin ve bulanık renkli bir membran konsantresi oluşmuştur. Bu çözeltinin susuzlaştırılması için evoparasyon yöntemine başvurulmuş ve böylece atık suyun arıtımında elde edilecek su geri kazanım yüzdesini arttırmak hedeflenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE DENEYSEL SONUÇLAR

Çalışmada kullanılan atıksu Kocaeli ilinde kişisel bakım ürünleri ve şampuan üretimi yapmakta olan bir firmadan temin edilmiştir. Atıksu tank, kazan ve boru hatlarının ürün değişimi ya da dezenfeksiyon sağlamak amacıyla yıkanması ile oluşmaktadır. Tablo 4.1'de bu atıksuya ait karakterizasyon değerleri verilmektedir.

Tablo 4.1: Atıksuya ait karakterizasyon değerleri.

Parametre	Birim	Atıksu Değeri	Deşarj Limitleri (Su Kirliliği Kontrol Yönet. (2004))
pH	-	6,81	6-9
İletkenlik	mS/cm	4,52	-
Toplam KOİ	mg/L	25893	1500
YAM	mg/L	10854	10*
TDS	g/kg	12,94	-
AKM	mg/L	1840	200
KMK	mg/L	702,3**	
**TABLO 22: Derin Deniz Deşarjlarına İzin Verilebilecek Atık su Özellikler* ***25 °C için.*			

4.1. Membran Proseslerle Optimum Arıtma Koşullarının Tayini

Karakterizasyonu yapılan ham atıksuya ölü uçlu filtrasyon sistemi ile membran filtrasyonu uygulanmıştır.

Ham atıksu ile çalışmaya başlamadan önce kullanılacak her bir membranın farklı basınçlarda safsu akıları belirlenmiştir. Bu amaçla membranlardan safsu filtre edilmiş, elde edilen ortalama akı verileri ile grafikler oluşturulmuş ve bu grafiklerin eğiminden membranların safsu akıları bulunmuştur. Uygulanan basınçlar, seçilen

membran filtrasyon tipi (MF, UF ya da NF) ile çalışmaya uygun aralıkta ve üç farklı değerdedir.

Tablo 4.2: Kullanılan membranlara ait saf su akıları.

Membran	Akı (J (L/m^{2}sa))
MP 005	444,45
UP 150	334,66
UP 005	12,519
NF 270	12,859
NF 90	5,4334
NP 030	11,119
NP 010	12,843

Saf su akıları belirlenen membranlar ile ham atık suyun filtrasyonu çalışılmıştır. Ham atık suyun filtrasyonuyla elde edilen akı değerleri Tablo 4.3'de gösterilmektedir.

Tablo 4.3: Membranlarla ham atık su ile çalışıldığında elde edilen akılar.

Membran	Bar	Akı (J (L/m^{2}h))
MP 005	1,5	18,72
	2	19,05
	2,5	19,27
UP 150	1,5	26,27
	2	20,42
	2,5	19,99
UP 005	2,5	14,27
	5	22,11
	7,5	22,90
NF 270	10	27,27
NF 90	10	10,64
	20	18,79
	30	21,69

Tablo 4.3: Devam

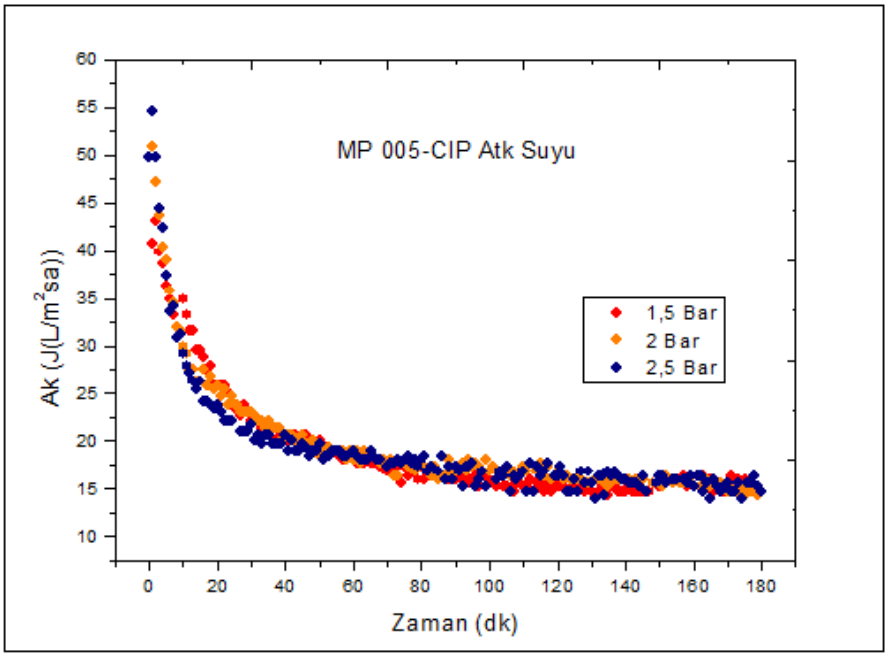
NP 030	10	11,12
	20	19,87
	30	23,97
NP 010	20	23,82

4.1.1. Mikro Filtrasyon Prosesi ile Yapılan Çalışmalar

Mikro filtrasyon prosesi ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında MP 005 membran kullanılmıştır. Bu membranla yapılan filtrasyon çalışmaları 1,5, 2 ve 2,5 bar basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süzüntülerde pH, iletkenlik, TDS, KOİ ve YAM parametreleri ölçülmüştür. Membranın farklı basınçlardaki süzüntülerine ait kalite değerleri Tablo 4.4'de gösterilmektedir. Membranla yapılmış olan filtrasyon çalışmalarına ait akı-zaman grafiği Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Tablo 4.4: MP 005 membran ile farklı basınçlarda elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.

	Birim	1.5 Bar	2 Bar	2,5 Bar
pH	-	6,81	6,79	6,78
İletkenlik	mS/cm	4,52	3,97	4,04
KOİ	mg/L	3481,6	3000	2600
TDS	g/kg	3,252	2,9	3,116
YAM	mg/L	3481,6	2662,4	1843,2



Şekil 4.1: Ham atık suyun farklı basınçlarda MP 005 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.

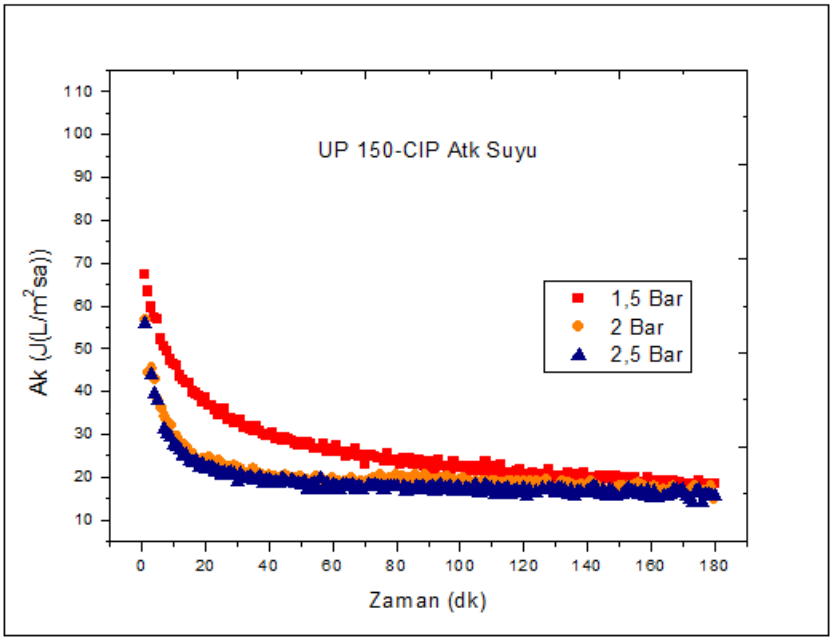
4.1.2. Ultra Filtrasyon Prosesi ile Yapılan Çalışmalar

Ultra filtrasyon prosesi ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında, UP 150 ve UP 005 membranlar kullanılmıştır.

UP 150 membranla yapılan filtrasyon çalışmaları 1,5, 2 ve 2,5 bar basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süzüntülerde pH, iletkenlik, TDS, KOİ ve YAM parametreleri ölçülmüştür. Membranın farklı basınçlardaki süzüntülerine ait kalite değerleri Tablo 4.6'da gösterilmektedir. Membranla yapılmış olan filtrasyon çalışmalarına ait akı-zaman grafiği ise Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

Tablo 4.5: UP 150 membran ile farklı basınçlarda elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.

	Birim	1,5 Bar	2 Bar	2,5 Bar
pH	-	6,93	6,28	6,85
İletkenlik	mS/cm	4,13	4,10	4,02
KOİ	mg/L	2372	2200	1928
TDS	g/kg	3,03	2,94	2,78
YAM	mg/L	1843,2	1843,2	1728

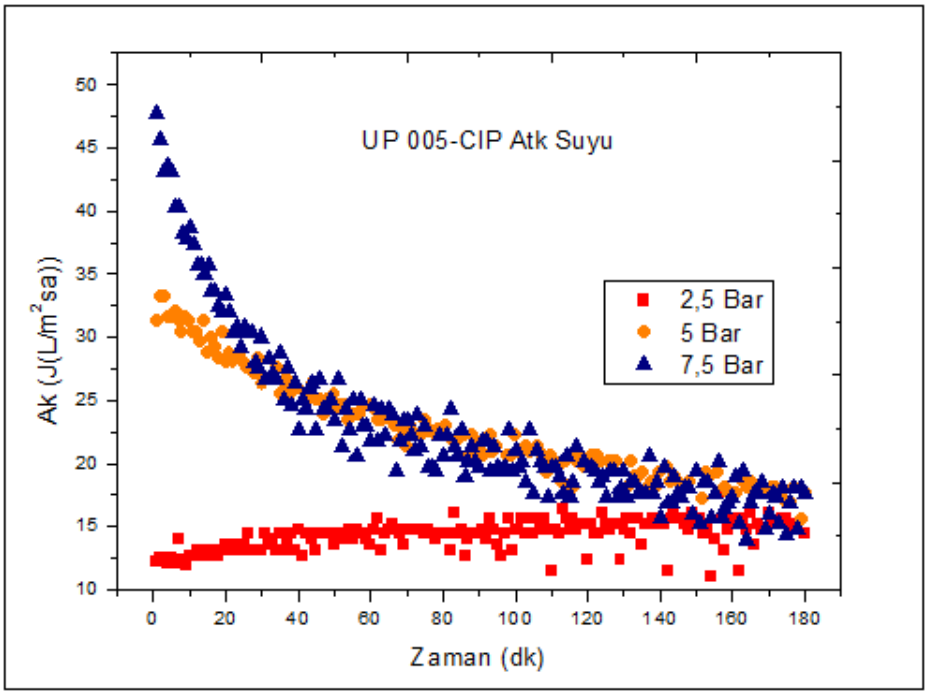


Şekil 4.2: Ham atık suyun farklı basınçlarda UP 150 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.

UP 005 membranla yapılan filtrasyon çalışmaları 2,5, 5 ve 7,5 bar basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süzüntülerde pH, iletkenlik, TDS, KOİ ve YAM parametreleri ölçülmüştür. Membranın farklı basınçlardaki süzüntülerine ait kalite değerleri Tablo 4.5'de gösterilmektedir. Membranla yapılmış olan filtrasyon çalışmalarına ait akı-zaman grafiği Şekil 4.10'de gösterilmiştir.

Tablo 4.6: UP 005 membran ile farklı basınçlarda elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.

	Birim	2,5 Bar	5 Bar	7,5 Bar
pH	-	7,16	7,15	7,12
İletkenlik	mS/cm	3,66	3,63	3,62
KOİ	mg/L	1310	1130	1010
TDS	g/kg	1,71	2,11	2,075
YAM	mg/L	1075,2	1036,8	1036,8



Şekil 4.3: Ham atık suyun farklı basınçlarda UP 005 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.

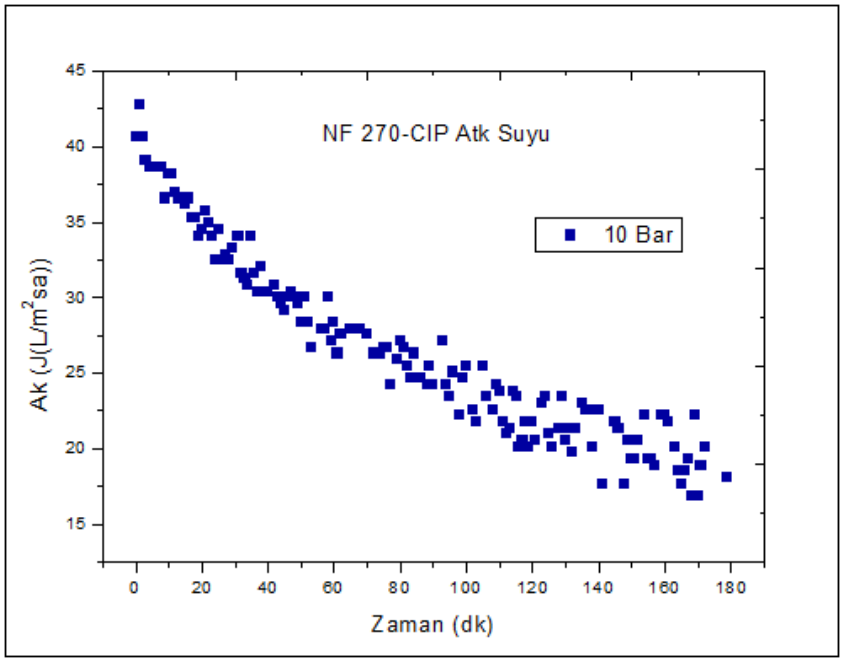
4.1.3. Nano Filtrasyon Prosesi ile Yapılan Çalışmalar

Nanofiltrasyon prosesi ile yapılan arıtılabilirlik çalışmaları, NF 270, NF 90, NP 030 ve NP 010 ve membranlar kullanılarak yapılmıştır.

NF 270 membranla yapılan filtrasyon çalışması 10 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süzüntüde pH, iletkenlik, TDS, KOİ ve YAM parametreleri ölçülmüştür. Membranın farklı basınçlardaki süzüntülerine ait kalite değerleri Tablo 4.9'da gösterilmektedir. Membranla yapılmış olan filtrasyon çalışmalarına ait akı-zaman grafiği Şekil 4.20'de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: NF 270 Membran 10 bar'da elde edilen süzüntünün kalite değerleri.

	Birim	Değer
pH	-	7,07
İletkenlik	µS/cm	1658
KOİ	mg/L	1294
TDS	g/kg	1,16
YAM	mg/L	256

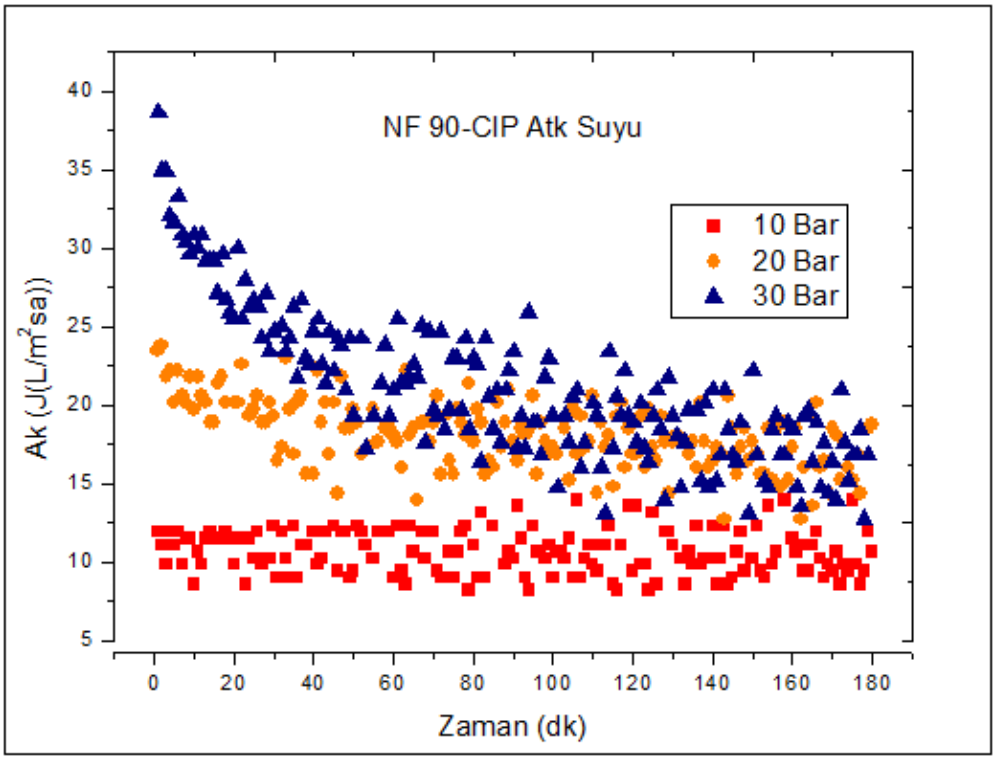


Şekil 4.4: Ham atık suyun 10 bar basınçda NF 270 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.

NF 90 membranla yapılan filtrasyon çalışmaları 10, 20 ve 30 bar basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süzüntülerde pH, iletkenlik, TDS, KOİ ve YAM parametreleri ölçülmüştür. Membranın farklı basınçlardaki süzüntülerine ait kalite değerleri Tablo 4.8'de gösterilmektedir. Membranla yapılmış olan fitlrasyon çalışmalarına ait akı-zaman grafiği Şekil 4.18'de gösterilmiştir.

Tablo 4.8: NF 90 membran ile farklı basınçlarda elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.

	Birim	10 Bar	20 Bar	30 Bar
pH	-	6,43	6,28	5,78
İletkenlik	µS/cm	243	163	158
KOİ	mg/L	124	96	45
TDS	g/kg	0,06	0,055	0,045
YAM	mg/L	330,24	318,72	168,96

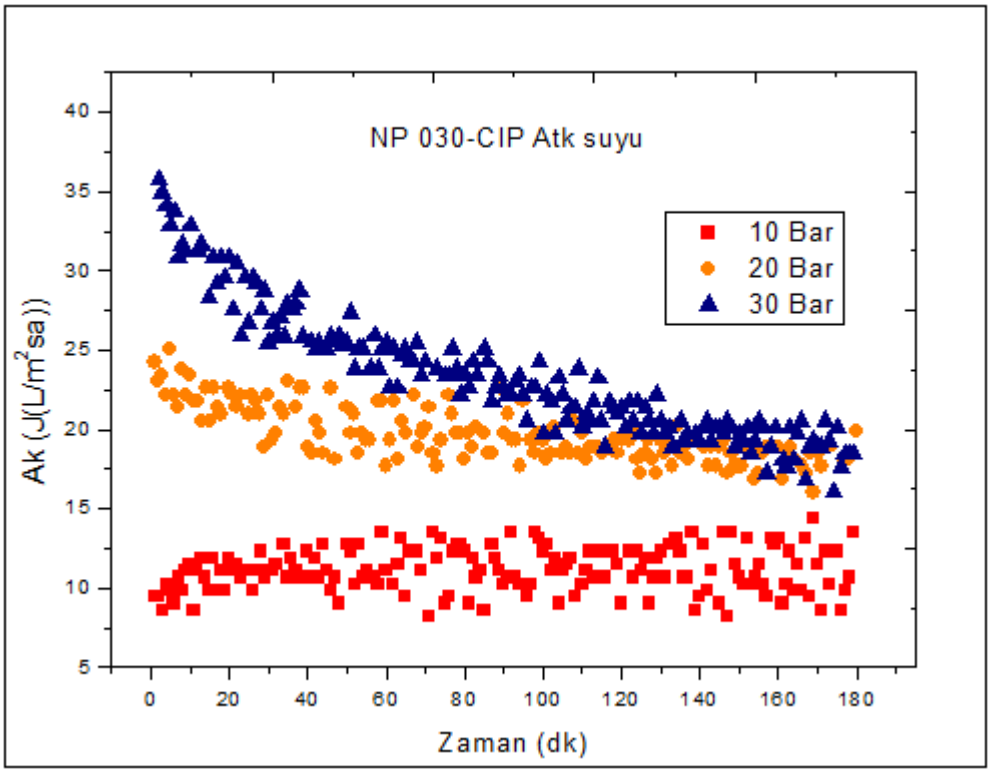


Şekil 4.5: Ham atıksuyun farklı basınçlarda NF 90 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.

NP 030 membranla yapılan filtrasyon çalışması 10, 20 ve 30 bar basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süzüntülerde pH, iletkenlik, TDS, KOİ ve YAM parametreleri ölçülmüştür. Membranın farklı basınçlardaki süzüntülerine ait kalite değerleri Tablo 4.7'de gösterilmektedir. Membranla yapılmış olan fitlrasyon çalışmalarına ait akı-zaman grafiği Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9: NP 030 Membran ile farklı basınçlarda elde edilen süzüntülere ait kalite değerleri.

	Birim	10 Bar	20 Bar	30 Bar
pH	-	7,15	6,71	7,09
İletkenlik	mS/cm	2,52	2,377	2,08
KOİ	mg/L	642	600	598
TDS	g/kg	1,385	1,215	1,11
YAM	mg/L	460,8	460,8	460,8

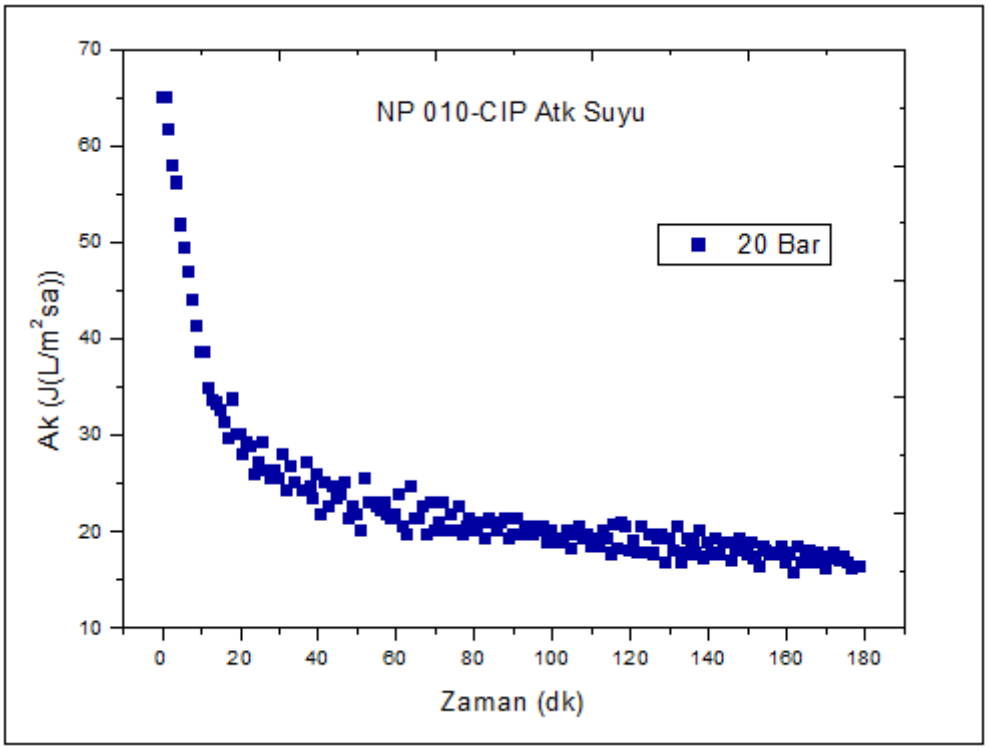


Şekil 4.6: Ham atık suyun farklı basınçlarda NP 030 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği.

NP 010 membranla yapılan filtrasyon çalışması 20 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süzüntüde pH, iletkenlik, TDS, KOİ ve YAM ölçümleri yapılmıştır. Membranın süzüntüsüne ait analiz değerleri Tablo 4.6'da gösterilmektedir. Membranla yapılmış olan filtrasyon çalışmasına ait akı grafiği Şekil 4.14'de gösterilmiştir.

Tablo 4.10: NP 010 membran-20 bar'da elde edilen süzüntünün kalite değerleri.

	Birim	Değer
pH	-	6,87
İletkenlik	mS/cm	2,97
KOİ	mg/L	786
TDS	g/kg	1,66
YAM	mg/L	691,2



Şekil 4.7: Ham atık suyun 20 bar basınçda NP 010 membran ile filtrasyonuna ait akı-zaman grafiği

4.2. Membran-Sorbsiyon Hibrit Prosesi ile Optimum Arıtım Koşullarının Tayini

Bu çalışma membran proseslerle yapılan çalışmalar sonrasında atıksuyun filtrasyonu ve süzüntü kalite değerleri açısından en iyi performansı sağladığı görülen iki farklı filtrasyon (UF ve NF) tipine ait membran ile gerçekleştirilmiştir.

Hibrit proseste; işletim basıncı NF'e göre düşük olan UF prosesine ait UP 005 membranla ve işletimi UF'e göre daha yüksek basınç gerektiren, fakat süzüntü kalite değerleri açısından UP 005 membrana göre çok daha iyi olan NF 90 membran kullanılmıştır.

4.2.1. UF Prosesi ve Farklı Adsorbanlar Kullanılarak Yapılan Hibrit Çalışmalar

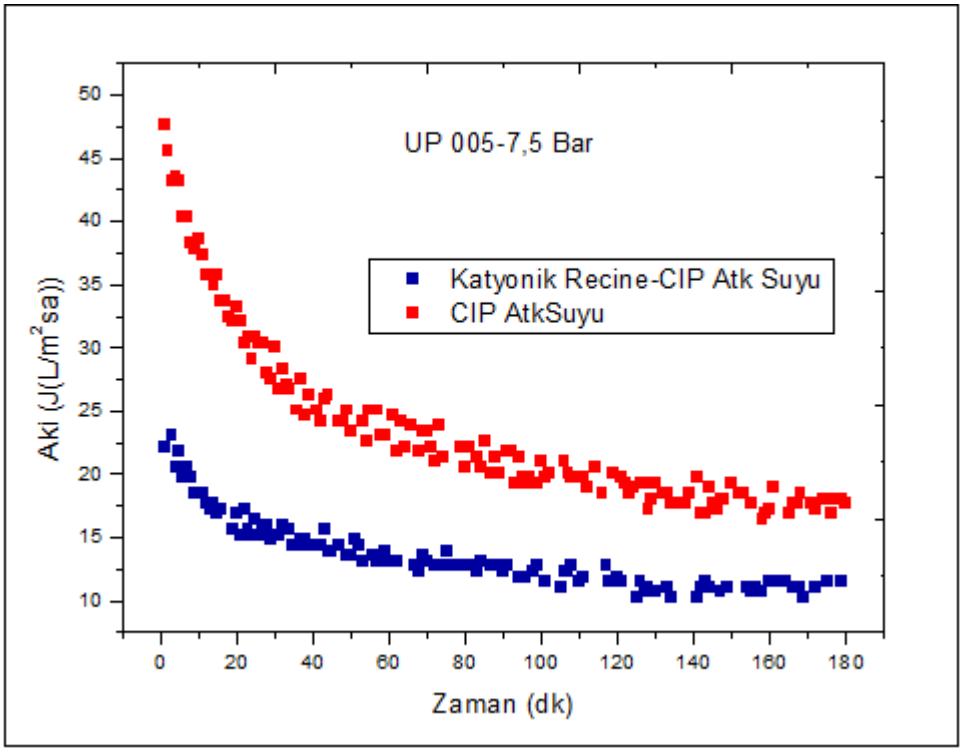
Yapılan çalışmalarda atıksuyun arıtımında UP 005 membran kullanılmıştır. Deneylerde işletme basıncı olarak ham atıksu ile yapılan çalışmalardan hareketle 7,5 bar'la çalışılmıştır. Hibrit proses çalışmalarında sırasıyla % 1 katyonik reçine

Lewatit® MonoPlus SP 112 H Strong Acidic, % 1 TAK (Sigma) ve %1 TAK (I900) kullanılmıştır.

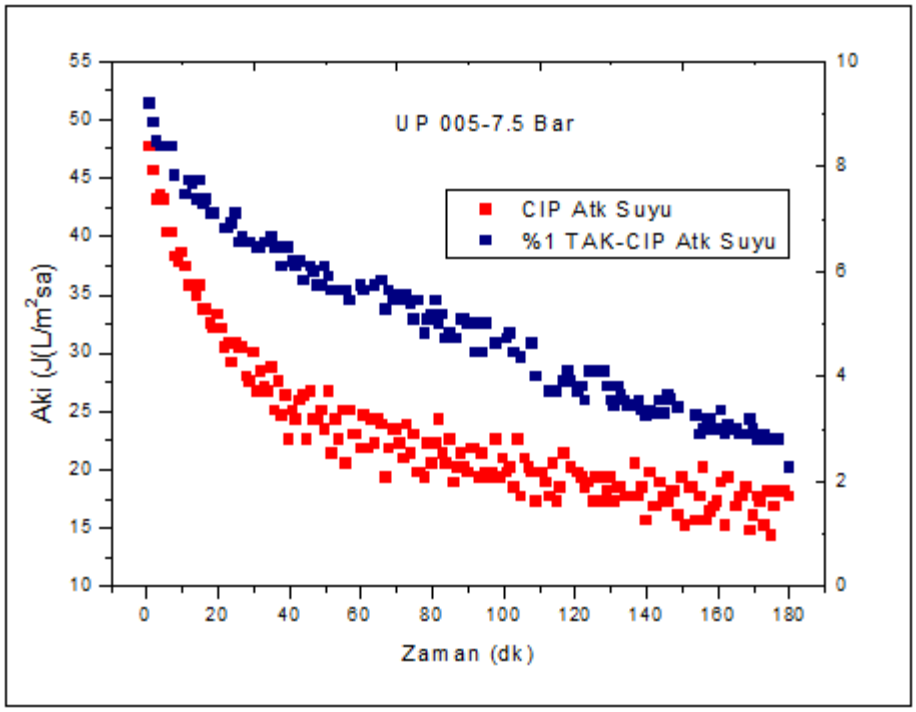
Hibrit prosesler ile yapılan çalışmalara ait süzüntülerin kalite değerleri Tablo 4.10'da verilmektedir. Elde edilen membran akı zaman grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'de verilmektedir.

Tablo 4.11: UP 005 membranla oluşturulan membran-sorbsiyon hibrit proseslere ait süzüntülerin kalite değerleri.

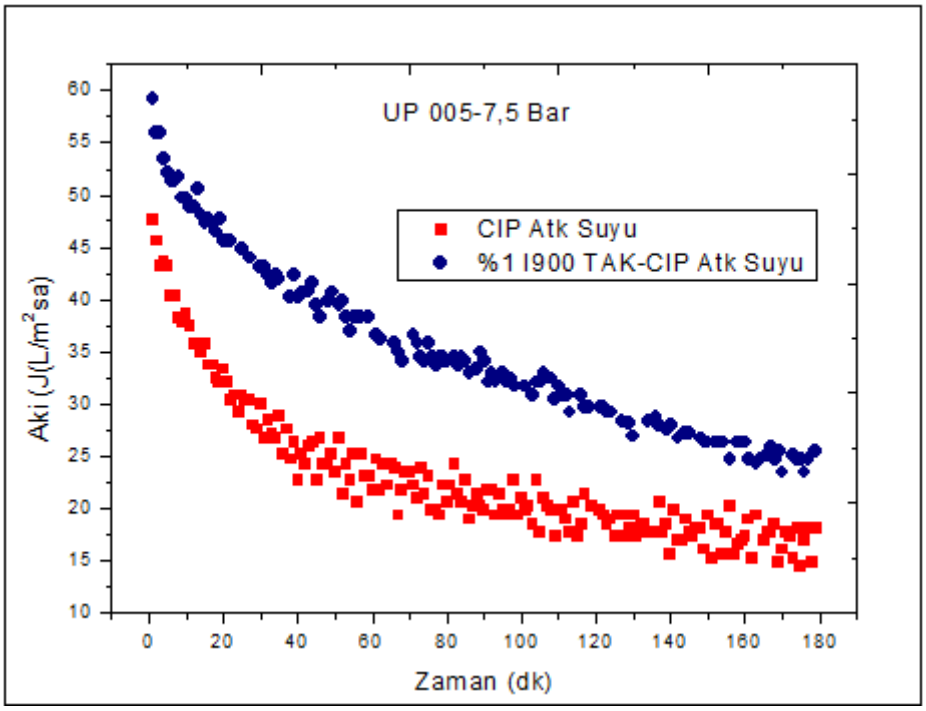
		% 1 Katyonik Reçine	%1 Aktif Karbon (Sigma)	%1 Aktif Karbon (I900)	Adsorban ilavesiz
pH	-	2,73	7,08	7,58	7,12
İletkenlik	mS/cm	3,26	3,47	3,66	3,62
KOİ	mg/L	766	820	976	1010
TDS	g/kg	1,46	2,12	0,092	2,075
YAM	mg/L	768	1008,8	1051,2	1036,8



Şekil 4.8: UP 005 membran ve %1 Katyonik Reçine ile oluşturulan membran hibrit prosese ait akı-zaman grafiği.



Şekil 4.9: UP 005 Membran ve %1 TAK (Sigma) ile oluşturulan membran hibrit prosese ait akı-zaman grafiği.



Şekil 4.10: UP 005 Membran ve %1 TAK (I900) ile oluşturulan membran hibrit prosese ait akı-zaman grafiği.

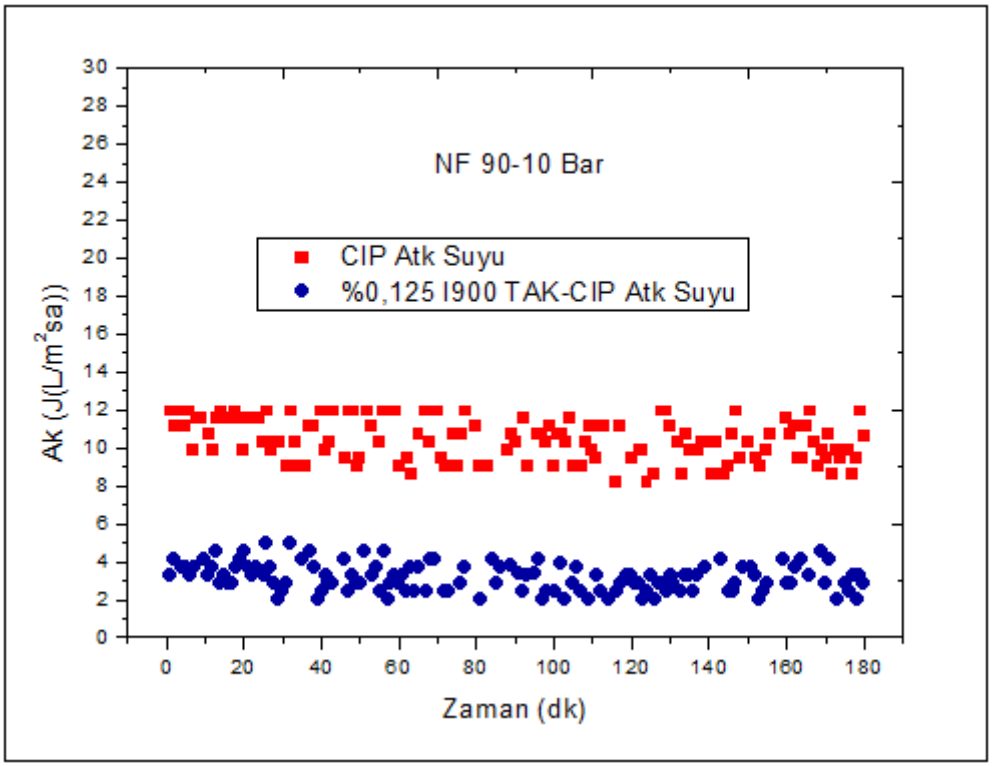
4.2.2. NF Prosesi ve Farklı Adsorban Konsantrasyonları ile Yapılan Hibrit Çalışmalar

NF prosesi ile yapılan hibrit çalışmalarda NF 90 membran ve TAK (I900) kullanılmıştır. Deneyler NF 90 membran için, atıksu ile daha önce yapılan deneylerden hareketle en uygun basınç olarak belirlenen 10 bar'da gerçekleştirilmiştir. Hibrit çalışmalarda sırasıyla %0,125, %0,25 ve %0,5 konsantrasyonunda TAK (I900) kullanılmış ve optimum adsorban konsantrasyonunu belirlemek amaçlanmıştır.

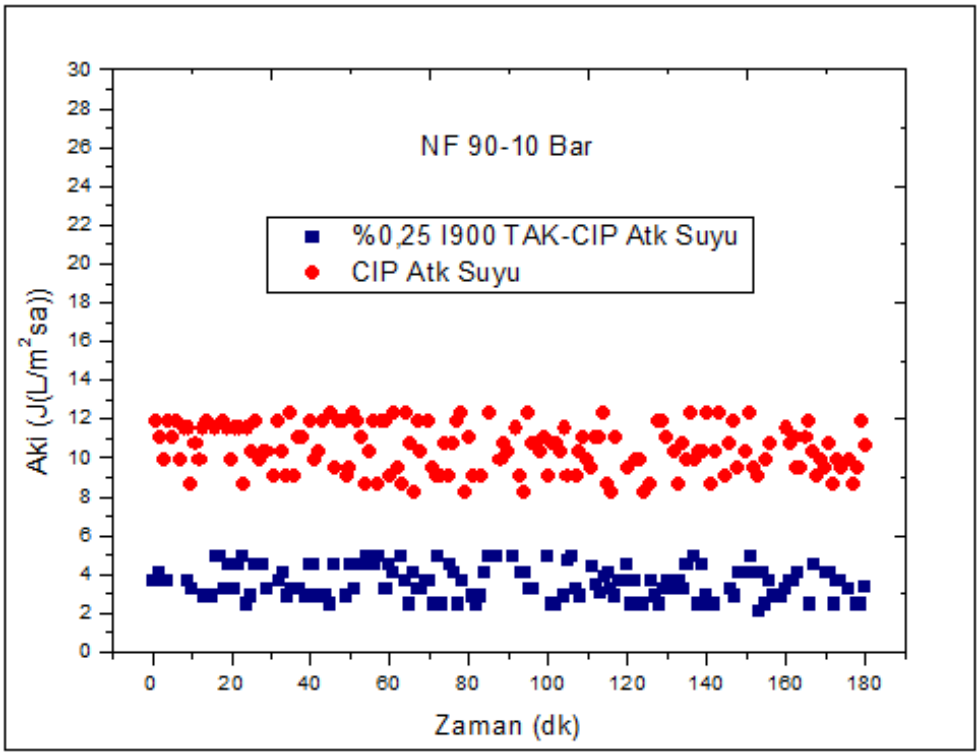
Farklı konsantrasyonlarda kullanılan TAK (I900) ile elde edilen süzüntülere ait kalite değerleri Tablo 4.11'de gösterilmektedir. Her bir adsorban derişimi ile elde edilen akı-zaman grafikleri ise Şekil 4.26-27-28'de gösterilmiştir.

Tablo 4.12: NF 90 membran ve farklı konsantrasyonlarla TAK (I900) ile oluşturulan hibrit proseslerle elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.

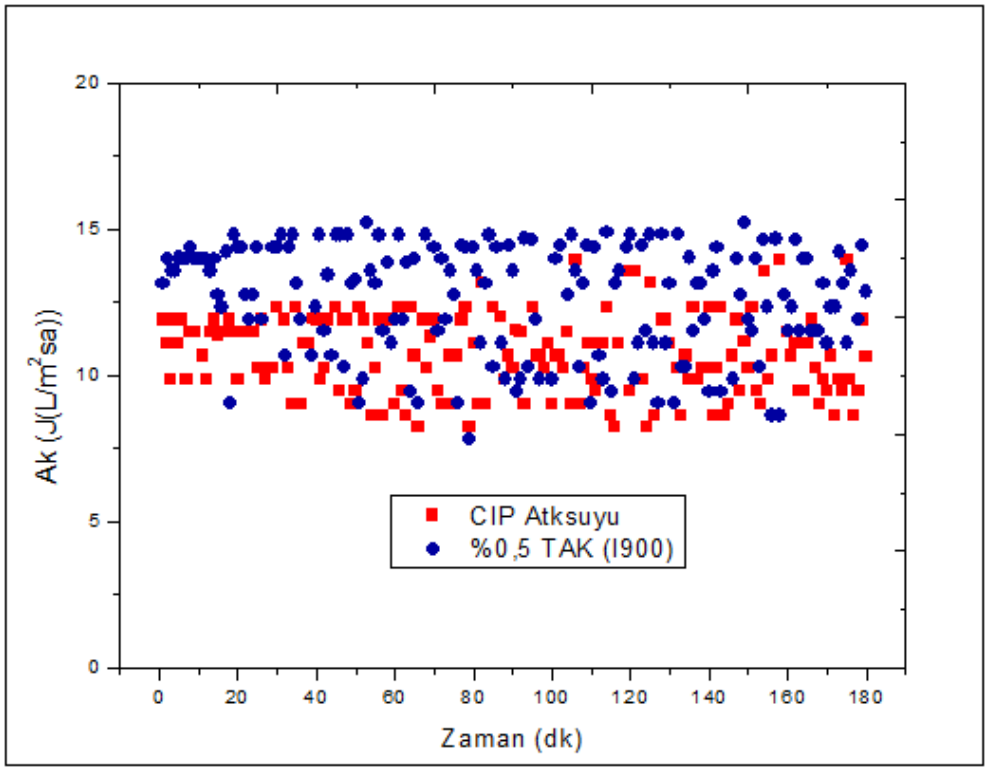
Aktif Karbon Miktarı (%)	Birim	Konsantrasyon			
		% 0,125	%0,25	%0,5	Adsorban ilavesiz
pH	-	5,98	6,83	6,82	6,43
İletkenlik	µS /cm	1725	87	58	243
KOİ	mg/L	128	124,8	112,48	124
TDS	g/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
YAM	mg/L	317,44	307,2	306,9	330,24



Şekil 4.11: NF 90 membran ve %0.125 TAK (I900) ile oluşturulan membran hibrit prosese ait akı-zaman grafiği.



Şekil 4.12: NF 90 membran ve %0.25 TAK (I900) ile oluşturulan membran hibrit prosese ait akı-zaman grafiği.



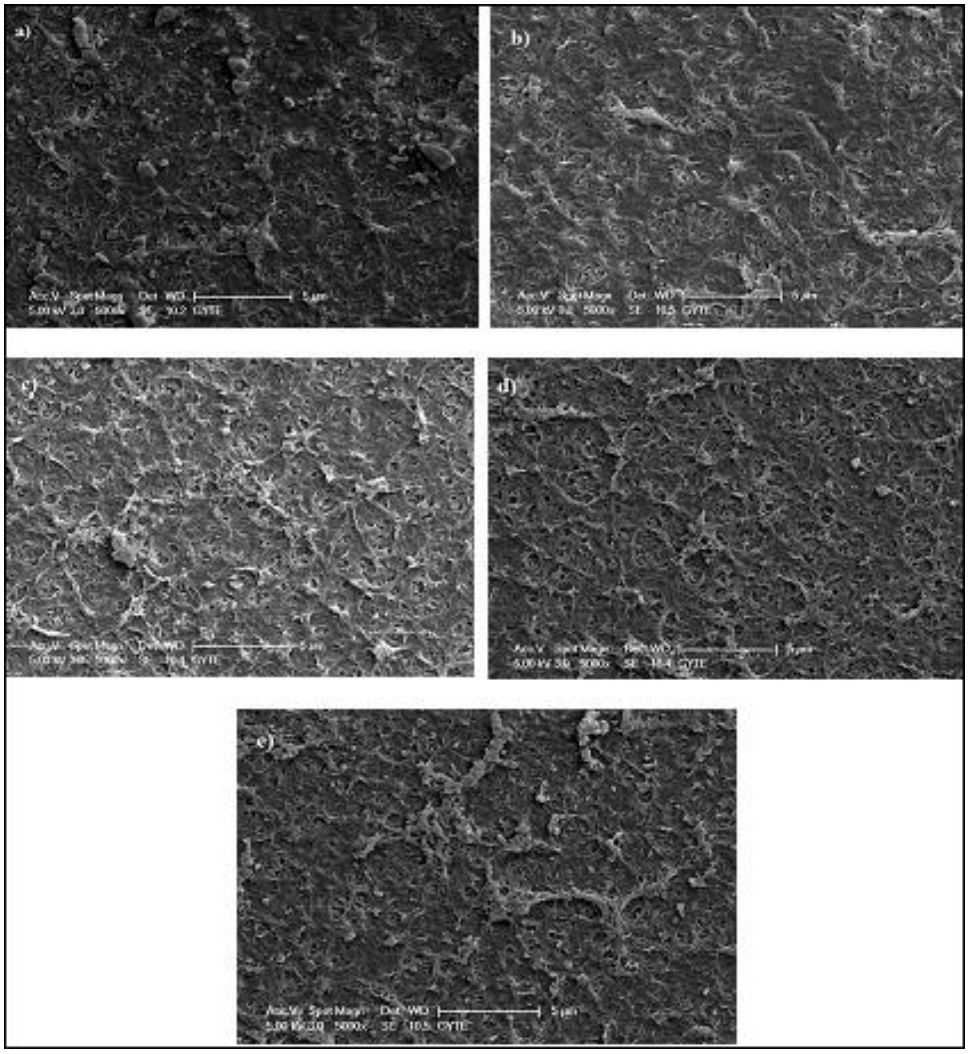
Şekil 4.13: NF 90 membran ve %0.5 TAK (I900) ile oluşturulan membran hibrit prosese ait akı-zaman grafiği.

Atıksuya adsorban ilavesinden sonra, filtrasyon işlemine geçilmeden, adsorbanla iyice karıştırılan atıksuyun zeta potansiyel ölçümü yapılmıştır. Ayrıca bu ölçümlerin yorumlanabilirliğini sağlamak için ham atıksu ve adsorbanların zeta potansiyel ölçümleri de yapılmıştır, kullanılan membranın zeta potansiyel değerine ise literatürden ulaşılmıştır. Tüm zeta potansiyeli değerleri Tablo 4.12'de gösterilmektedir.

Tablo 4.13: Zeta potansiyeli değerleri.

	Birim	Zeta potansiyel değeri*
Ham atıksu	mV	-46,3
TAK I900	mV	-8,49
%0.125	mV	-43,6
%0.25	mV	-45,6
%0.5	mV	-19,9
NF 90 membran	mV	-17,8
*pH 6-7 aralığı için		

Hibrit proselerde farklı adsorban konsantrasyonları ile oluşturularak yapılan filtrasyon çalışmalarında kullanılan NF 90 membranların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler Şekil 4.29'da gösterilmektedir.



Şekil 4.14: NF 90 membranın a) saf su, b) Ham atıksu, c) %0,125 TAK (I900) içeren ham atıksu, d) %0,25 TAK(I900) içeren ham atıksu, e) %0,5 TAK(I900) içeren ham atıksu süzüldüğündeki SEM görüntüleri.

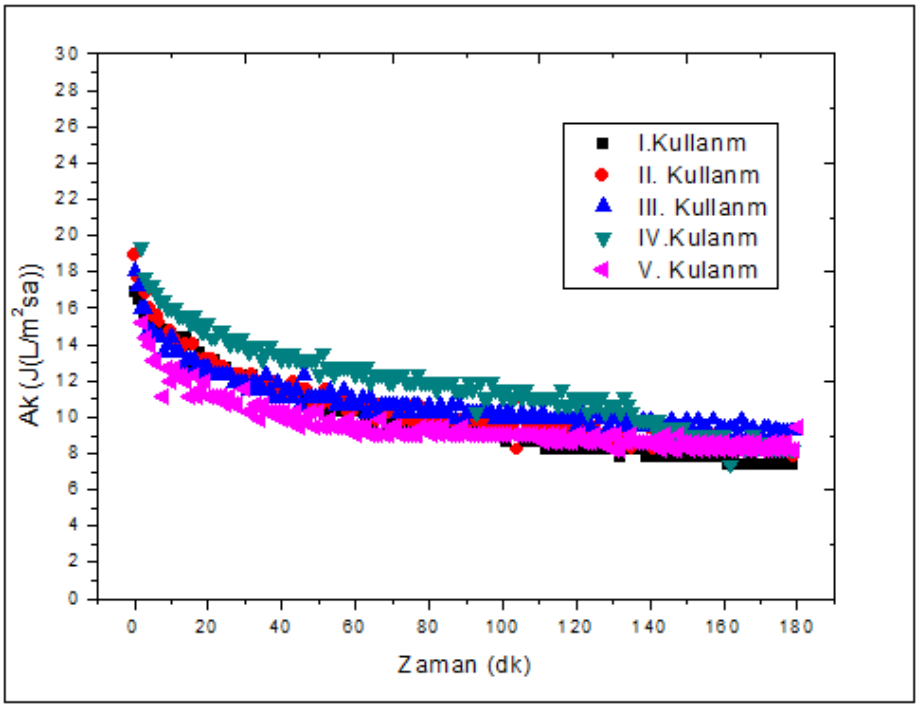
4.2.2.1. NF Prosesi ile Oluşturulan Hibrit Sistemin Tekrar Kullanılabilirliği

Bu çalışma seçilen derişimdeki adsorbanın (%0.5 TAK I900), atıksuyun 180 dakikalık filtrasyonu sonrası membran konsantresinden santrifüjlenerek ayrılması ve 180 dakikalık yeni bir deneyde adsorban olarak kullanılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Adsorbanın konsantreden ayrılıp yeni bir deneyde kullanılması işlemi ve beş kez tekrarlanmıştır. Sürdürülebilirlik çalışmalarında süzüntü kalite değerleri ve akı parametreleri izlenmiştir.

Tekrarlanabilirlik çalışmalarında elde edilen süzüntülere ait kalite değerleri Tablo 4.12'de gösterilmektedir. Çalışma ile elde edilen akı-zaman grafiği ise Şekil 4.29'da gösterilmektedir.

Tablo 4.14: NF prosesi ile oluşturulan hibrit sisemin tekrar kullanılabilirlik deneylerinde elde edilen süzüntülerin kalite değerleri.

Aktif Karbon Miktarı (%0.5)	Birim	I. Kullanım	II. Kullanım	III. Kullanım	IV. Kullanım	V. Kullanım
KOİ	mg/L	112,48	125.40	129	158.8	154
TDS	g/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
YAM	mg/L	306,9	336	337,9	368,4	368

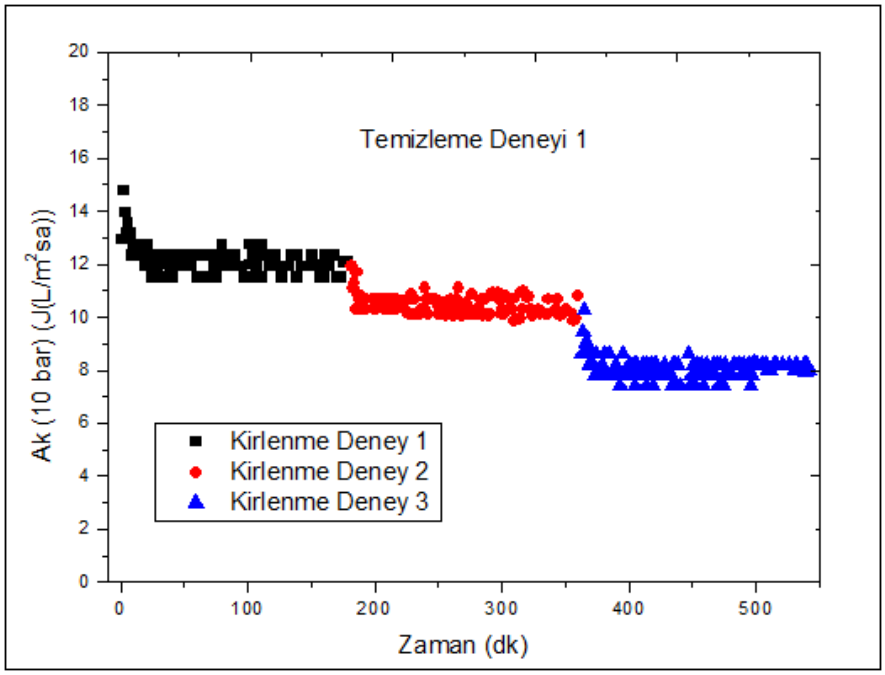


Şekil 4.15: Tekrarlanabilirlik deneylerine ait akı-zaman grafiği.

4.3.Farklı pH'larda Membran Temizliği ve Akıya Etkisi

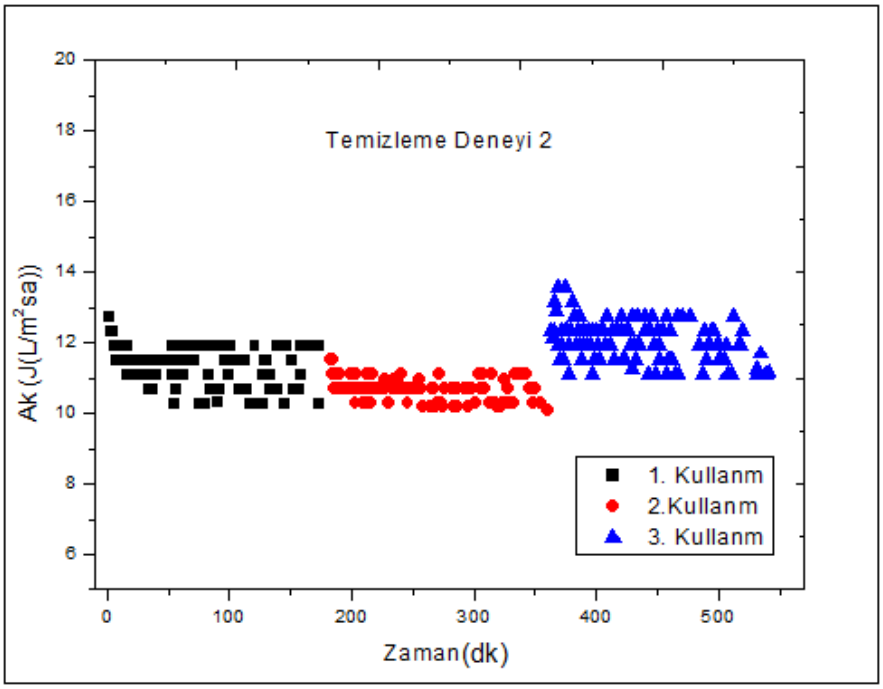
Deneylerde kullanılan membranların kirlenme nedeniyle zamanla akılarında azalma gözlemlenmektedir. Membranların tekrar eski filtrasyon performansına ulaşması/yaklaşması için membranların temizlenmesine yönelik denemeler yapılmıştır.

Temizleme çalışmalarında NF 90 membranla 180 dakika süre ile ham atıksu süzülmüş daha sonra membrandan 30 dakika süre ile saf su filtre edilerek membranın yıkanması sağlanmıştır. Saf su ile yıkama sonrası ham atık su ile 180 dakikalık ikinci bir filtrasyon yapılmıştır. Filtrasyon sonrası membrandan oda sıcaklığındaki ve pH'ı 11 olan kostik çözeltisi 30 dakika filtre edilmiştir. Kostik filtrasyonundan sonra 30 dakikalık bir safsu filtrasyonu daha gerçekleştirilmiştir. Ham atık su ile üçüncü bir 180 dakikalık filtrasyon deneyi daha yapılarak deney sonlandırılmıştır. Şekil 4.30'da yapılan yıkama işlemlerinden sonra ham atık suyun filtrasyonlarıyla elde edilen akı-zaman grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.16: NF 90 membranla temizleme işlemlerinden sonra elde edilen akılar.

Yeni bir NF 90 membran ve bahsedilen yöntemle başka bir temizleme çalışması daha yapılmıştır. İlk deneyle aynı yöntem izlenmiştir fakat kostikle yıkama yapılırken sıcaklık 30℃'ye getirilmiştir. Bu çalışmada ham atıksu ile elde edilen akı-zaman grafiği Şekil 4.31'de gösterilmektedir.

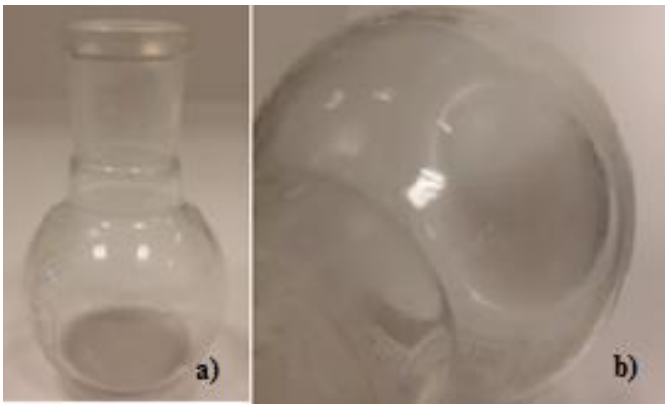


Şekil 4.17: NF 90 membranla temizleme işlemlerinden sonra elde edilen akılar.

4.4. Membran Konsantresi

Yapılan membran filtrasyon çalışmaları sonucu yüzey aktif madde miktarınca oldukça zengin bir konsantre elde edilmiştir. Bu konsantrenin dış ortama direk deşarjı mümkün değildir. Filtrasyon sonrası elde edilen konsantre ile susuzlaştırma çalışması yapılmasına karar verilmiştir.

Susuzlaştırma metodu olarak evaporasyon yöntemi kullanılmış olup bu yöntemle elde edilen distilata ait kalite değerleri Tablo 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.32'de ise susuzlaştırılmış konsantreden artan jelimsi yapı gösterilmektedir.



Şekil 4.18: Susuzlaştırılmış membran konsantresinin a) yandan ve b) yakınlaştırılmış görüntüsü.

5. SONUÇ VE YORUMLAR

5.1. Ham Atık Suyun Membran Filtrasyonu

Bu çalışmada membran proseslerle kişisel bakım ürünleri üreten bir firmaya ait şampuan üretimi sonrası tankların ve reaktörlerin yıkanması sonucu elde edilen atıksu ile çalışılmıştır. Atıksuyun membran proseslerle arıtılabilirliği incelenmiştir ve membran proseslerin verimliliğinin nasıl arttırılabileceği üzerinde durulmuştur.

Üç farkılı membran filtrasyon tipine ait yedi farklı membran ile yapılan çalışmalarda elde edilen kalite ve akı değerleri göz önünde bulundurularak en uygun filtrasyon tipi ve membran seçilmiştir.

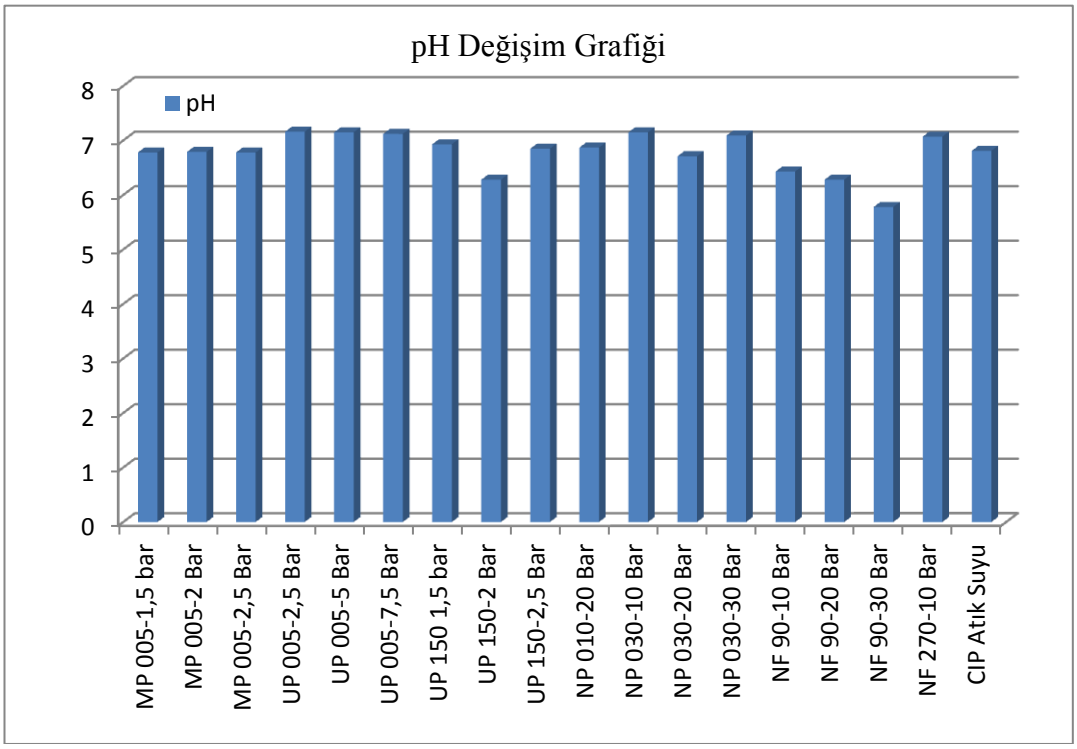
Ham atık su ile çalışılarak elde edilen membran akı değerleri çalışılan basınçlarla birlikte Tablo 4.13'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: Ham atık su ile çalışılarak elde edilen membran akı değerleri ve çalışılan basınçlar.

Membran	Bar	Akı (J (L/m^2h))
MP 005	1,5	18,72
	2	19,05
	2,5	19,27
UP 005	2,5	14,27
	5	22,11
	7,5	22,9
UP 150	1,5	26,27
	2	20,42
	2,5	19,99
NP 010	20	23,82
NP 030	10	11,12
	20	19,87
	30	23,97
NF 90	10	10,64
	20	18,79
	30	21,69
NF 270	10	27,27

Buna göre en yüksek akı değeri NF fitrasyon türüne ait olan, NF 270 membran ile 10 barda sağlanmışır. NF 270 membrandan sonra en iyi akı değeri sırasıyla UF filtrasyon türüne ait UP 150 membran ile 1,5 barda ve NF fitrasyon türüne ait olan NP 010 membran ile 20 barda ve NP 030 membran ile 30 barda elde edilmiştir.

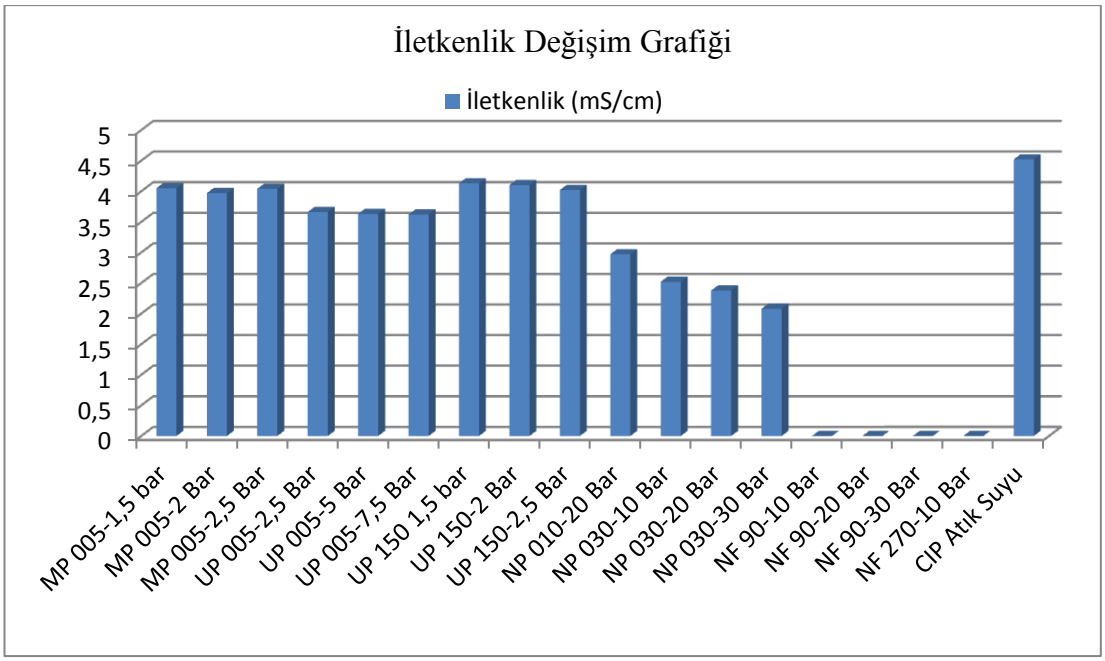
Kullanılan membranlarla elde edilen süzüntülerde gözlemlenen pH değişimi Şekil 4.33'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1: Kullanılan membranlar ve ham atık suyun filtrasyonu ile gözlemlenen pH değişimleri.

Yapılan deneylerde gözlemlenen pH değerleri göstermiştir ki uygulanan filtrasyon türleri genel anlamda pH aralığının nötre yakın olmasını sağlarken UF tipine ait UP 150 membran ve NF tipine ait NF 90 membranlar ham atıksuyun süzüntüsüne ait pH değerini diğer membranlara göre daha da düşürmüştür.

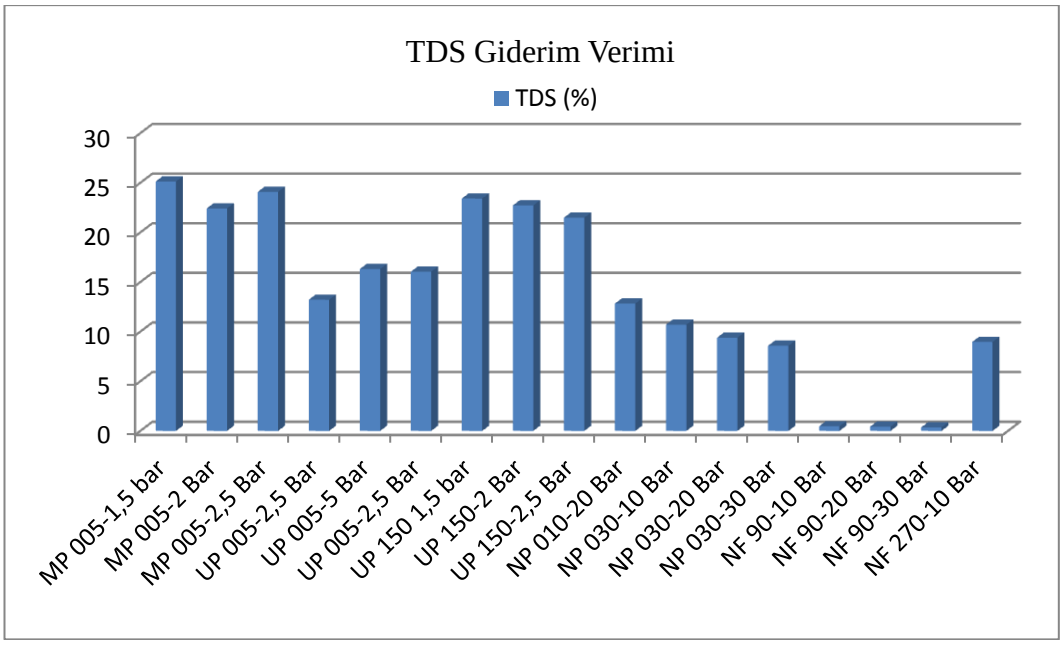
Aynı süzüntülerin Şekil 4.34'deki iletkenlik değişim değerlerine bakıldığında; ham suya ait mS/cm mertebesindeki iletkenlik değerinin NF tipine ait NF 90 ve NF 270 membranlar ile µS/cm mertebesine indiği gözlemlenmiştir.



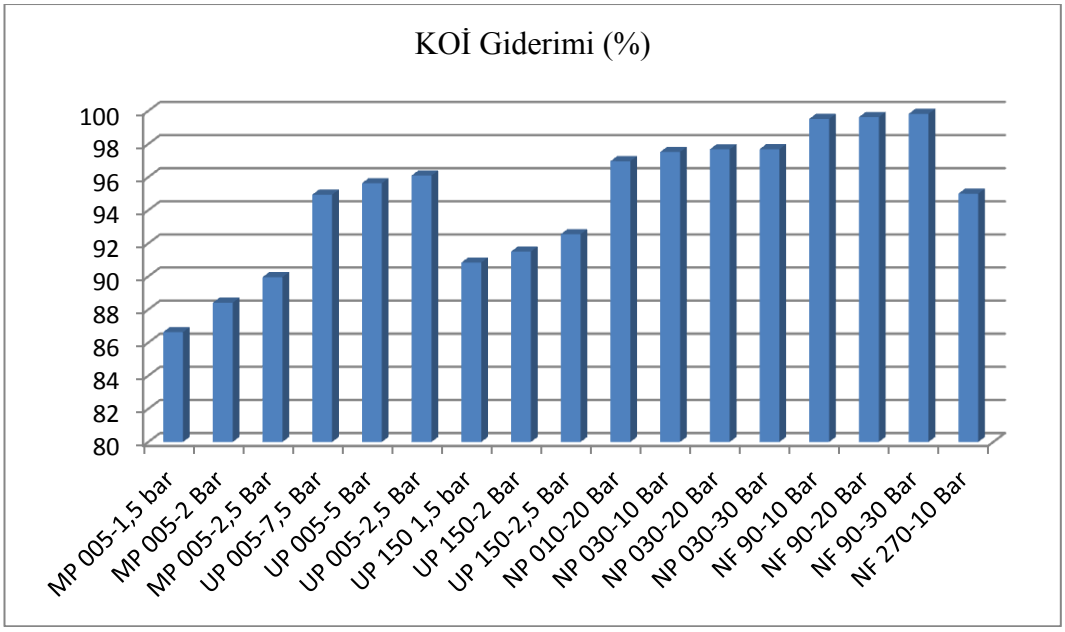
Şekil 5.2: Kullanılan membranlar ve ham atık suyun filtrasyonu ile gözlemlenen iletkenlik değişimleri.

Elde edilen süzüntülerin Şekil 4.14'deki TDS değerlerine bakıldığında tüm membranların TDS gideriminde etkin olduğu fakat NF türüne ait NF 90 membran ile ham atık suya ait 12.94 gr/kg'lık TDS değerinin farklı basınçlarda 0.04-0.06 gr/kg'lara düştüğü görülmüştür.

Membran süzüntülerinde takip edilen parametrelerden KOİ'nin farklı membran süzüntülerindeki giderim yüzdeleri Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Süzüntülerle yapılan kapalı reflux KOİ analizi sonuçları en yüksek giderim yüzdesine NF türüne ait NF 90 membranla ulaşıldığını göstermiştir. NF 90 membranla çalışılan üç farklı basınç değerinde (10, 20 ve 30 bar) KOİ giderim performansı açısından büyük bir fark olmadığı belirlenmiştir.

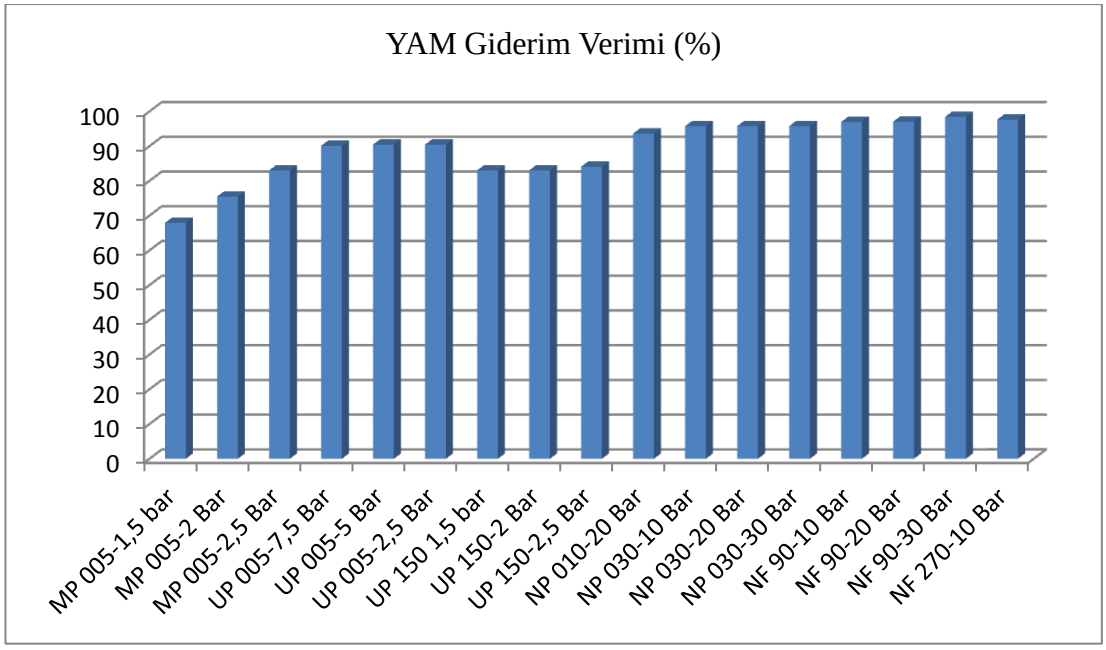


Şekil 5.3: Kullanılan membranlar ve ham atık suyun filtrasyonu ile gözlemlenen TDS değişimleri.



Şekil: 5.4: Kullanılan membranlar ve ham atık suyun filtrasyonu ile gözlemlenen % KOİ giderimi.

Çalışmada kulllanlan atıksu yüzey aktif madde yönünden oldukça zengindir. Bu nedenle membran filtrasyon ile yapılan çalışmada YAM giderim verimi oldukça önemli bir parametredir. Yapılan çalışmalarla farklı membranlarla elde edilen % YAM giderim verimleri Şekil 4.37'de gösterilmektedir. Elde edilen veriler en yüksek giderim verimlerine NF tipi membranlarla ulaşıldığını göstermektedir. NF tipi membranlardan giderim performansı en yüksek olan membran NF 90'dır. NF 90 membranın çalışılan farklı basınçlardaki (10, 20, 30 bar) YAM giderim yüzdeleri oldukça yakın olup en yüksek giderim verimi 30 bar'da elde edilmiştir.



Şekil 5.5: Kullanılan membranlar ve ham atık suyun filtrasyonu ile gözlemlenen % YAM giderimi

5.2. Membran-Sorbsiyon Hibrit Proses

Atıksu ile yapılan membran filtrasyonu sonucu elde edilen verilerin iyileştirilmesi adına, membran filtrasyona yardımcı sorbsiyon prosesi üzerinde durulmuştur. Burada amaçlanan, KOİ ve YAM giderim verimleri MF filtrasyona göre nispeten iyi olan ve NF'e göre daha düşük işletim basıncına sahip UF tipi membranla, adsorban ilavesi ile KOİ ve YAM giderim verimlerinde herhangi bir iyileştirici etkinin olup olmadığını saptamaktır. Böylece işletim basıncı için gerekli yüksek enerji gereksinimini azaltmak hedeflenmiştir.

Bu amaçla UP 005 membran ve %1 konsantrasyonundaki adsorbanlarla oluşturulan hibrit çalışmalara ait KOİ ve YAM değerleri Tablo 4.14'de verilmiştir. Elde edilen değerler katyonik reçinenin KOİ ve YAM giderim verimini arttırdığını göstermektedir. Tablo 4.15'de verilen deneylere ait akı değerlerine bakıldığında ise katyonik reçinenin membran akısını oldukça düşürdüğü görülmektedir. Eklenen toz aktif karbonlar ise membran akısını arttırıcı etki göstermektedirler.

Tablo 5.2: Hibrit çalışmalara ait KOİ ve YAM değerleri.

	Birim	% 1 Katyonik Reçine	%1 TAK (Sigma)	%1 TAK (İ900)	Adsorban ilavesiz
KOİ	mg/L	766	820	976	1010
YAM	mg/L	768	1008,8	1051,2	1036,8

Tablo 5.3: Farklı adsorbanlara ait membran akıları.

	Basınç	Akı
%1 Katyonik iyon değiştirici	7,5	12,3
%1 TAK (Sigma)	7,5	32,16
%1 TAK (I900)	7,5	34,42
Adsorban ilavesiz	7,5	22,90

Membran prosese eklenen katyonik reçinenin, filtrasyon akısını yarı yarıya düşürmesi ve eklenen toz aktif karbonlarla akının yaklaşık 10 L/m^2.sa artması hibrit deneylerin amacını farklı bir yöne kaydırmıştır. Eklenen adsorbanların KOİ ve YAM giderim verimine etkisindense akı üzerindeki etkisinin incelenmesine karar verilmiştir.

Eklenen adsorbanın sadece akı arttırıcı etkisi üzerinde durulacak olması, bu hibrit prosesle yapılan çalışmaların KOİ ve YAM parametrelerini gidermede tek başına etkin olan NF tipine ait NF 90 membran ile kullanılmasını gündeme getirmiştir.

Bu amaçla NF 90 membanlarla farklı adsorban konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Amaçlanan ilk şey en uygun adsorban konsantasyonunun belirlenerek bu konsantrasyonlarda sürdürülebilirlik çalışmalarının yapılması olmuştur.

NF 90 membran ile UP 005 membranın akısını en çok yükselten adsorban olan TAK (I900) ile çalışılmıştır. Tablo 4.16'da NF 90 membran ve farklı konsantrasyonlardaki toz aktif karbonlarla elde edilen membran akıları gösterilmektedir. Bu değerler içerisinde en yüksek olanı %0.5 TAK (I900) konsantrasyonu ile elde edilmiştir. Sürdürülebilirlik çalışmaları bu nedenle bu konsantrasyon üzerinden devam ettirilmiştir.

Tablo 5.4: NF 90 membran ve farklı konsantrasyonlardaki TAK (I900) ile elde edilen membran akıları.

Adsorban Konsantrasyonu	Basınç	Akı
%0.125 TAK (I900)	10	6,5
%0.25 TAK (I900)	10	7,4
%0.5 TAK (I900)	10	12,81
Adsorban ilavesiz	10	10,64

Kullanılacak toz aktif karbon konsantrasyonu belirlendikten sonra bu konsantrasyondaki aktif karbonun tekrar kullanılabilirliği denenerek Tablo 4.17'deki değerler elde edilmiştir. Bu değerlere bakıldığında; ard arda kullanımlarda aktif karbonun akı arttırıcı etkisinin zamanla ortadan kalktığı görülmektedir.

Tablo 5.5: NF 90 membran ve %0.5 konsantrasyonundaki TAK (I900) ile yapılan süreklilik deneylerine ait akılar.

	Bar	Akı (J (L/m^2h))
1. Kullanım	10	12,81
2. Kullanım	10	10,43
3. Kullanım	10	10,75
4. Kullanım	10	11,78
5. Kullanım	10	9,41

5.3. Membran Konsantresinin Evoparasyonla Bertarafı

Konsantre ile yapılan evoparasyon çalışmalarında hem atık sudan kazanılan arıtılmış su miktarını arttırmak hem de konsantrenin miktarca azalmasını sağlamak amaçlanmıştır. Yapılan evaporasyon deneylerinde konsantrenin %90 susuzlaştırılması sağlanmıştır. Susuzlaştırma sonrası Şekil 4.32'de gösterilen yüzey aktif madde miktarınca oldukça zengin jelimsi bir artık oluşmuştur. Elde edilen distilata ait kalite değerleri Tablo 4.18'de gösterilmektedir.

Tablo 5.6: Evoparasyon distilatına ait kalite değerleri.

Parametre	Birim	Distilat
pH	-	5,97
İletkenlik	µS/cm	570
KOİ	mg/L	7360
YAM	mg/L	3226

5.4. Yorumlar

Yapılan çalışmada kişisel bakım ürünleri ve şampuan üreten bir firmaya ait reaktör, karıştırıcı, boru hattı gibi unsurların yıkanması sonucu açığa çıkan atıksuyun membran proseslerle arıtılabilirliği incelenmiştir. Farklı filtrasyon tipleri ve membran seçenekleri denenerek yapılan çalışmalarda, atıksuyun arıtımında en etkin olan filtrasyonun NF olduğu saptanmıştır. Süzüntü kalite değerleri açısından en iyi giderim değerleri ise bu filtrasyon tipine ait NF 90 membran ile elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, NF prosesinin yüksek basınç gereksinimi nedeniyle, daha düşük basınç değerlerinde NF prosesiyle elde edilen kalite değerlerine nasıl ulaşılabileceği üzerinde durulmuştur. Bu nedenle UF prosesine adsorban ilavesi ile oluşturulan hibrit proses çalışmaları yapılmıştır.

Hibrit proseslerle amaçlanan, yapılan filtrasyon çalışmasında sisteme adsorban ilavesi yapılarak, UF prosesine ait UF 005 membran ile normalde elde edilen süzüntü kalite değerlerinden daha iyi kalite değerleri gözlemlemektir. Tablo 4.10'daki analiz sonuçlarından da görülebildiği gibi hibrit prosesler beklenen sonucu vermemiştir.

Fakat hibrit prosesten beklenmeyen bir durum söz konusudur; Tablo 4.13'de görüldüğü gibi eklenen adsorbanlardan toz aktif karbonlar (TAK(I900), TAK (Sigma)), çalışma süresince izlenen bir diğer parametre olan akıyı yükseltmektedir. Bu nedenle yapılan çalışmalar; düşük basınçta çalışılan fakat akı kalite değerleri çok da iyi olmayan UF prosesinde kalite değerlerini iyileştirmek yerine, en iyi kalite değerleri elde edilen NF prosesinde akıyı adsorban ilavesi ile iyileştirerek kullanılan basıncı düşürmeye yönlenmiştir.

Hibrit proses ile yapılan çalışmalarda NF prosesine ait NF 90 membran kullanılmış olup, adsorbanların akı üzerindeki arttırıcı etkisi Tablo 4.15'de gösterilmektedir.

Hibrit prosesle yapılan filtrasyon deneyleri ile elde edilen farklı akı değerleri zeta potansiyeli ve SEM görüntüleri üzerinden yorumlanacak olursa; -46,3 mV'luk ham atıksu zeta potansiyelinin eklenen adsorban konsantrasyonu arttıkça düştüğü, bu azalmanın %0.125 ve %0,25 konsantrasyonları için çok belirgin olmamakla birlikte %0.5 konsantrasyonunda -19,9 ile oldukça belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan atıksuyun yüzey aktif madde miktarı KMK'nın (25°C için 702,3 mg/l) üzerindedir. Yüzey aktif madde miktarı KMK'nın üzerinde olduğu durumlarda YAM'lar hidrofobik etkileşimlerle adsorban üzerine bağlanırlar [92].

Farklı konsantrasyonlardaki adsorbanlarla yapılan deneylerde %0,5'den az TAK (I900) bulunduğu durumlarda atıksu içerisindeki miselleşmenin elektriksel yükler nedeniyle bozulduğu, adsorban tarafından tutulan yüzey aktif madde molekülleri haricindeki ve misel oluşumuna katılmamış yüzey aktif madde monomerlerinin membran yüzeyine tutunarak bir tabaka oluşturduğu düşünülmektedir ve elde edilen SEM görüntüleri de bu önermeyi destekler niteliktedir. Yüzey aktif madde molekülleri ile kaplanan membranda akı değeri düşmektedir. Adsorban konsantrasyonunun %0,5 olduğu durumda ise zeta potansiyeli değerinden de anlaşıldığı gibi adsorblanmamış yüzey aktif madde molekülü konsantrasyonu oldukça düşüktür ve membran üzerinde yüzey aktif madde bağlayan adsorbanlardan oluşmuş bir tabaka bulunmaktadırki buda kolloidlerin membranlarla filtrasyonu teoreminden hareketle akıyı arttıran bir etki görülmesine neden olmaktadır [93].

NF 90 membran ve TAK ile oluşturulan hibrit proseslerin akı etkisi belirlendikten sonra sistemdeki adsorbanın tekrar kullanılabilirliği üzerinde durulmuştur. Bu amaçla eklenen adsorbanın filtrasyon deneyi sonrası konsantreden

santrifüjlenerek geri kazanıldığı ve tekrar ham atıksu filtrasyonu için sisteme verildiği beş tekrarlı sürdürülebilirlik deneyleri yapılmıştır.

Bu deneyler sisteme eklenen toz aktif karbonun geri kazanımının oldukça zor olduğunu ve geri kazanım çalışmaları sırasında adsorban madde kaybının oldukça fazla olduğunu göstermiştir. Ayrıca aktif karbonun bir süre sonra kirlilik taşıyıcı bir hal alıp akı kalite değerlerini de etkilediği görülmüştür.

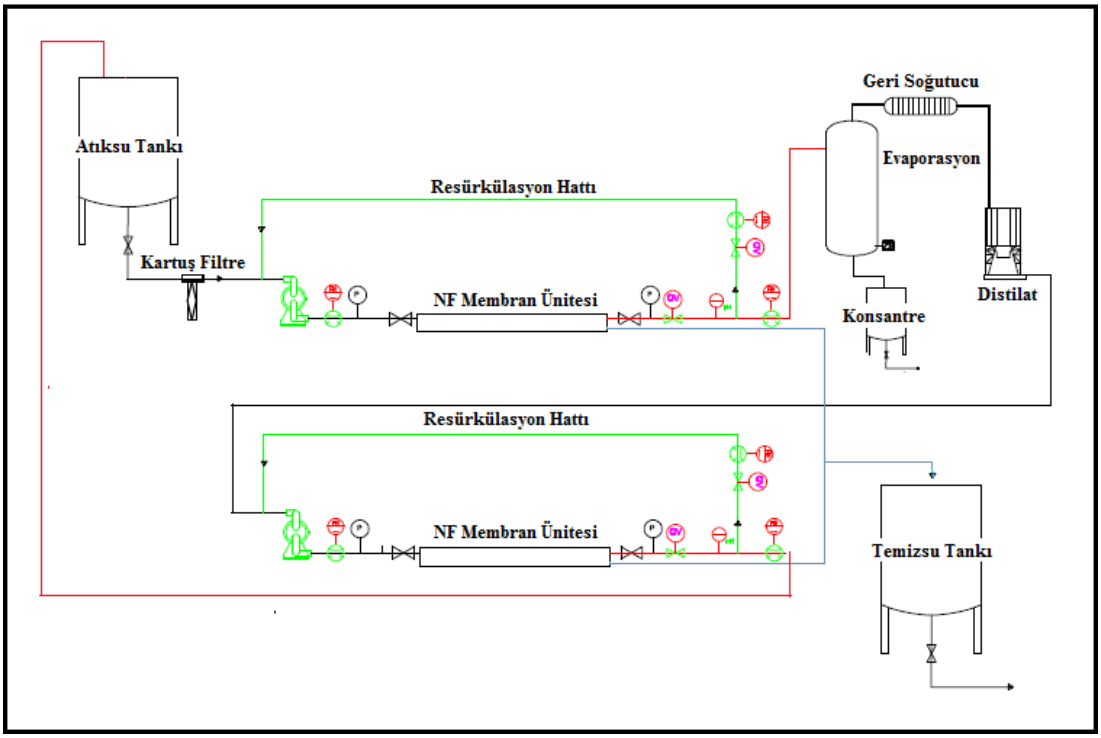
Sürdürülebilirlik deneylerinde süzüntülerden elde edilen bazı analiz sonuçları adsorban yüzeyinde yapısal değişimler olabileceğini düşündürmüştür. Bu çalışmada gerçek bir endüstriyel atık suyun en az maliyet ve en uygulanabilir prosesle arıtımı incelediğinden, bu varsayım üzerinde durulmamıştır.

Tekrarlanabilirlik çalışmalarından alınan sonuçlar ve hibrit prosesin işletiminde öngörülen zorluklar nedeniyle, atıksuyun arıtımı için yalnızca membran filtrasyon temeline dayanan bir proses uygun görülmüştür.

Membran proseslerle çalışıldığında belirlenmesi gereken en önemli şeylerden biri membran konsantresinin nasıl bertaraf edileceğidir. Mevcut atıksuyla çalışırken elde ettiğimiz konsantre beyaz renkli, oldukça bulanık, yüzey aktif madde miktarı açsından oldukça zengindir. Diğer konsantrelerde olduğu gibi kirlilik yükü yüksek olduğundan, doğaya direk deşarjı söz konusu değildir.

Yapılan çalışmada elde edilen membran konsantresinin yüzey aktif maddece yüksek içeriği, herhangi bir susuzlaştırma işlemi sonrası elde edilecek konsantre kalıntısının sanayide çok kirli yüzeylerin temizlenmesinde yardımcı madde olarak kullanılabileceğini düşündürmüştür. Bu nedenle membran konsantresi evaporasyon prosesi kullanılarak susuzlaştırılmıştır. Evoporasyon prosesi ile Tablo 4.18'de kalite değerleri gösterilen distilat elde edilmiştir. Distilata ait kalite değerleri ham atıksuyun kalite değerlerinden daha iyidir. Bu nendenle tasarlanan proseste elde edilen distilatın atıksuyun membran filtrasyona beslendiği tanka geri devredilerek atıksuyu azda olsa seyreltmesi planlanmıştır.

Yapılan tüm çalışmalar sonucu elde edilen veriler ve bu verilerin yorumlanmasıyla atıksuyun arıtımı için Şekil 5.1'de verilen proses uygun görülmüştür. Bu prosesle 20 ton/haftalık atıksuyun % 94 gibi yüksek bir oranının, yerinde yıkama işlemi için kullanılabilecek nitelikte bir kullanma suyu olarak geri kazanılması mümkündür.



Şekil 5.6: Atıksuyun arıtımı için önerilen membran proses içeren tesis.

KAYNAKLAR

[1] Ahammad S. Z., Yakubu A., Dolfing J., Mota C., Graham D. W., (2012), "Feasibility tests for treating shampoo and hair colorant wastewaters using anaerobic processes", Water Sci Technology, 65 (2), 303-308.

[2] Goers B., Forstmeier M., Wendler B., Wozny G., (2003), "A systematic approach for water network optimisation with membrane processes", Resources, Conservation and Recycling, 37 (3), 217-226.

[3] Kaya Y., Barlas H., Arayici S., (2009), "Nanofiltration of Cleaning-in-Place (CIP) wastewater in a detergent plant: Effects of pH, temperature and transmembrane pressure on flux behavior", Separation and Purification Technology, 65 (2), 117-129.

[4] Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J., Solera-Hernández C., (2009), "Anionic Surfactants Removal by Natural Coagulant/Flocculant Products", Industrial and Engineering Chemistry Research, 48 (10), 5085-5092.

[5] Rosen M. J., Kunjappu J. T., (2012), "Surfactants and interfacial phenomena", 3 rd Edition, Wiley & Sons.

[6] Pedrouzo M., Borrull F., Marce R.M., Pocurull E., (2009), "Ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven personal care products in surface and wastewaters", Journal of Chromatography, 1216 (42), 6994-7000.

[7] Geçgel Ü., (2008), "Polimer-Surfaktant Etkileşmi", Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi.

[8] Kaya Y., (2007), "Nanofiltrasyon İle Proses Sularından Organik Maddelerin Geri Kazanımının Araştırılması", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.

[9] Yu Y., Zhao J., Bayly A. E., (2008), "Development of surfactants and builders in detergent formulations", Chinese Journal of Chemical Engineering, 16 (4), 517-527.

[10] Schwitzer, M.K., (1972), "Surface Chemistry", Chemistry and Industry, 822 (7), 292-294.

[11] Atıcı G. O., (1991), "Yüzey Aktif Maddeler", 1. Baskı, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları.

[12] Önder E., (2001), "Yüzey Aktif Maddelerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Sudan Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.

[13] Venhuis S. H., Mehrvar M., (2004), “Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water”, International Journal of Photoenergy, 6 (3), 115-125.

[15] Çelebi N., Değim T., Değim Z., (2005), “Yüzelerarası Özellikler”, Modern Farmosatik Teknoloji Dergisi, 13, 243-262.

[16] Schott H., (2000), “Coliarda Dispersions” 20 th Edition, Lippincott Remingtons's Pharmaceutical Sciences Williams&Wilkins.

[17] Zor D. S., (1996), “Makromoleküllerin elektrooksidasyonla parçalanması ve yöntemin deterjan kirliliğinin giderilmesi amacıyla uygulanabilirliğinin araştırılması”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.

[18] Adeel Z., Luthy R. G., (1995), “Sorption and transport kinetics of a non-ionic surfactant through an aquifer sediment”, Environmental Science and Technology, 29, 1032– 1042.

[19] Brownawell BJ., Chen H., Zhang W., Westall JC., (1997), “Sorption of non-ionic surfactants on sediment materials”, Environmental Science and Technology, 31, 1735–1741.

[20] Fytianos K., Voudrias E., Papamichali A., (1998), “Behaviour and fate of linear alkylbenzene sulfonate in different soils”, Chemosphere; 36, 2741 – 2746.

[21] Ou Z., Yediler A., He Y., Jia L., Kettrup A., Sun T., (1996), “Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on soils”, Chemosphere, 32, 827 – 839.

[22] Ying G. G., (2006). “Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment”, Environment International, 32 (3), 417-431.

[23] Lee J. F., Hsu M. H., Chao H. P., Huang H. C., Wang S. P., (2004), “The effect of surfactants on the distribution of organic compounds in the soil solid/water system”, Journal of Hazardous Materials, 114 (1–3), 123-130.

[24] Abu-Zreig M., Rudra R. P., Dickinson W. T., (2003), “Effect of Application of Surfactants on Hydraulic Properties of Soils”, Biosystems Engineering, 84 (3), 363-372.

[25] Ying G. G., Kookana R. S, Mallavarpu M., (2005), “Release behaviour of triazine residues in stabilised contaminated soils”, Environmental Pollution, 134, 71–77.

[26] Field A. J., Leenheer J. A., Thorn K. A., Barber II L. B., Donald C. M., Rostad L., Daniel S. R., (1992), “Identification of persistent anionic surfactant derived chemicals in sewage effluent and groundwater”, Journal of Contaminant Hydrology, 9, 55–78.

[27] Field J. A., (1990), “Fate and transformation of surfactants in sewage-contaminated groundwater”, Doctor of Philosophy Thesis, Colorado School of Mines.

[28] Thurman E. M., Barber L. B., LeBlanc D., (1986), “Movement and fate of detergents in groundwater: A field study”, Journal of Contaminant Hydrology, 1, 143–161.

[29] Perlmutter N. M., Guerrera A. A., (1970), “Detergents and associated contaminants in groundwater at three public supply well field in southwestern Syffolk County, Long Land, New York”, United State Government Printing Office. 1, 2001-2022.

[30] Gross A., Azulai N., Oron G., Ronen Z., Arnold M., Nejidat A., (2005), “Environmental impact and health risks associated with greywater irrigation: a case study”, Water Science & Technology, 52 (8), 161-169.

[31] Kloepper-Sams PJ., Cowan C. E., Larson RJ., Versteeg D. J., (1996), “Analysis of fish” In: Proc 4th World Surfactant Congress, 212, Barcelona Spain 3-7 June.

[32] Jensen J., (1999), “Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment”, Science Total Environment, 226, 93–111.

[33] Gunther P., Pestemer W., (1996), “Phytotoxicity of surfactants to higher plant” In: Hall JE Commission of the European Communities, 14 (236), 103–111.

[34] Singh RP., Gupta N., Singh S., Singh A., Suman R., Annie K., (2002), “Toxicity of ionic and non-ionic surfactants to six microbes found in Agra, India”, Bull Environmental Contamination Toxicology, 69, 265–270.

[35] Garcia M. T., Campos E., Sanchez-Leal J., Ribosa, (1999), “Effect of the alkyl chain length on the anaerobic biodegradability and toxicity of quaternary ammonium based surfactants” Chemosphere, 38, 3473–3483.

[36] Roghair C. J., Buijze A., Schoon H. N. P., (1992), “Ecotoxicological risk evaluation of cationic fabric softener DTDMAC: I. Toxicological effects”, Chemosphere, 24, 599–609.

[37] Berger H., (1997), “Environmentally compatible surfactants for the cosmetic industry”, International Journal of Cosmetic Science, 19, 227–237.

[38] Cserhati T., Forgacs E., Oros G., (2002), “Biology activity and environmental impact of anionic surfactants”, Environmental International, 28, 337–348.

[39] Verge C., Moreno A., (2000), “Effects of anionic surfactant on Daphnia magna. Tenside Surfact”, Ecotoxicology, 37, 172–175.

[40] Utsunomiya A., Watanuki T., Matsushita K., Nishina M., Tomita I., (1997), “Assessment of the toxicity of linear alkylbenzene sulfonate and quaternary alkylammonium chloride by measuring 13 C-glycerol in Dunaliellasp”, Chemosphere, 35, 2479-2490.

[41] Hofer R., Jeney Z., Bucher F., (1995), “Chronic effects of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) and ammonia on rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) fry at water criteria limits”, Water Resource, 29, 2725-2729.

[42] Ohbu K., Jona N., Miyajima-Fukuda M., (1984), “Denaturation of albumin by surfactants as evaluated by circular dichroism spectra and gel electrophoresis”, Surfactants, 3, (317-323), 193-195.

[43] Miyazawa K., Ogawa M., Mitsui T., (1984), “The physico-chemical properties and protein denaturation potential of surfactant mixtures”, International journal of cosmetic Science, 6.1, 33-46.

[44] Rhein, L. D., Robbins C. R., Fernee K., (1986), “Surfactant structure effects on swelling of isolated human”, J. Social Cosmetics Chemistry, 37, 125-139.

[45] Kastner W., (1980), “Anionic surfactants, Biochemistry, Toxicology, Dermatology”, 1 st Edition, Surfactant Science.

[46] Goddard E. D., (1994), “Polymer/surfactant interaction-its relevance to detergent systems”, Journal of the American Oil Chemists Society, 71.1, 1-16.

[47] Griffith J. C., Alexander A. E. J., (1967), “Colloid Interface”, Scifinder, 25-311.

[48] Paria S., Khilar K. C., (2004), “A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface”, Advances in colloid and interface science, 110 (3), 75-95.

[49] Narkis N., Ben-David B., (1985), “Adsorption of non-ionic surfactants on activated carbon and mineral clay”, Water Research, 19 (7), 815-824.

[50] Akmil B., Karagündüz A., Keskinler B., Çakıcı A., (2003), “Effect of presence of ions on surface characteristics of surfactant modified powdered activated carbon (PAC)”, Applied Surface Science, 218 (1–4), 170-175.

[51] Ece M., (2005), “Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Oksidasyon Sürecinde Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.

[52] Khuu S. M., Rodriguez J. A., Romagnolia J. A., Ngian K. F., (2000), “Optimisation and control of an industrial surfactant reactor”, Computer& Chemical Engineering, 24 (2–7), 863–870.

[53] Adak A., Bandyopadhyay M., Pal A., (2005), “Removal of anionic surfactants from wastewater by alumina: a case study”, Colloids and Surfaces A:Physicochem Engineering Aspects, 254, 165–171.

[54] Mulder M., (1991), “Basic Principles of Membrane Technology”, 2 nd Edition, Kluwer Academic Publishers.

[55] Winston W. S., Sirkar K. K., (1992), “Membrane Handbook”, 1 st Edition, Springer.

[56] Yıldız E., (1999) “Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Sistemli Püskürtme Çevirimli (Jet Loop) Reaktörlerde Biyolojik Arıtım”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.

[57] Van Der Bruggen B., Vandecasteele C., Van Gestel T., Doyen W., Leysen R., (2003), “A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production”, Environmental Progress 22 (1), 46-56.

[58] Cussler E. L., Eykamp W., Koros W. J., Riley R. L., Strathmann H., (1991), “Membrane separation systems: recent developments and future directions”, 1 st Edition, Park Ridge Data Corporation.

[59] Web 1 (2014) http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_003c/0901b8038003c067.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/60902028.pdf&fromPage=GetDoc, (Erişim Tarihi 06/12/2014).

[60] Davis R. H., (1992), “Membrane Handbook”, 1 st Edition, Chapman and Hall.

[61] Aydıner C., (2006), “Hibrit sistem toz aktif karbon/çapraz akış mikrofiltrasyon teknolojisi ile sulu ortamdan ağır metal giderimi ve modellenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[62] Yetişmeyen A., Yıldız F., (2006), “Süt Endüstrisinde Mikrofiltrasyonun Kullanımı”, Türkiye 9. Gıda Kongresi; 931-934, Bolu, Türkiye, 24-26 Mayıs.

[63] Porter J. J., Gomes A. C., (2000), “The rejection of anionic dyes and salt from water solutions using a polypropylene microfilter”, Desalination, 128 (1), 81–90.

[64] Porter J. J., Porter S. R., (2000), “Filtration studies of selected anionic dyes using asymmetric titanium dioxide membranes on porous stainless-steel tubes”, Journal of Membrane Science, 101 (1–2), 67–81.

[65] Cheryan M., Rajagopalan N., (1998), “Membrane processing of oily streams, wastewater treatment and waste reduction”, Journal of Membrane Science, 151, 13–28.

[66] Hua F. L., Tsang Y. F., Wang Y. J., Chan S. Y., Chua H., Sin S. N., (2007), “Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment”, Chemical Engineering Journal, 128 (2), 169-175.

[67] Chmiel H., Kaschek M., Blocher C., Noronha M., Mavrov V., (2003), “Concepts for the treatment of spent process water in the food and beverage industries”, Desalination, 152 (1–3), 307–14.

[68] Madaeni S. S., Fane A. G., Grohmann G. S., (1995), “Virus removal from water and wastewater using membranes”, Journal of Membrane Science, 102, 65–75.

[69] Wittmann E., Tazi-Pain A., Chanussot T., Patterson A., Niay R., Gaid A., Canto F., (2002), “Clarification of a highly turbid karstic water by microfiltration”, Desalination, 145 (1–3), 309–313.

[70] Schäfer A. I., Schwicker U., Fisher M. M., Fante A. G., Waite T. D., (2000), “Microfiltration of colloids and natural organic matter”, Journal of Membrane Science, 171, 151–172.

[71] Barlas H., (2002), “Suların arıtımında ileri teknolojiler”, Ders Notu, İstanbul Üniversitesi.

[72] Kaleli B., (2006), “Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

[73] Rautenbach R., (1997), “Membran verfahren Grundlagen der Modul-und Anlagenauslegung”, Springer, 540 (3), 540-543.

[74] Wagner J,. (2001), “Membrane filtration handbook: Practical tips and hints”, 1 st Edition, Minnetonka, MN: Osmonics.

[75] Öztürk M., (2007), “Ters Osmoz Sistemleri ile Su Arıtımı”, Çevre Orman Bakanlığı Yayınları.

[76] Önder E., Koparal A. S., Öğütveren Ü. B., (2007). “An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation”, Separation and Purification Technology, 52 (3), 527-532.

[77] Koparal A. S., (2007), “Electrochemical degradation and toxicity reduction of CI Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode.” Journal of hazardous materials, 145 (1),100-108.

[78] Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R., Cocke D. L., (2001), “Electrocoagulation (EC)-science and applications.” Journal of hazardous materials 84 (1), 29-41.

[79] Jackson K., Young D., Pant S., (2000), “Drug-excipient interactions and their affect on absorption”, Pharmaceutical science & technology today, 3 (10), 336-345.

[80] Golob V., Vinder A., Simonič M., (2005), "Efficiency of the coagulation/ flocculation method for the treatment of dyebath effluents." Dyes and Pigments, 67 (2), 93-97.

[81] Şahinkaya E., (2010), “Atıksuların Arıtımı”, Ders Notları, Harran Üniversitesi.

[82] Scott M. J., Jones M. N., (2000), “The biodegradation of surfactants in the environment.” Biochimica et Biophysica Acta, Biomembranes, 1508 (1-2), 235-251.

[83] Adams C., Spitzer S., Cowan R. M., (1996), “Biodegradation of Nonionic Surfactants and Effects of Oxidative Pretreatment”, Journal of Environmental Engineering-Asce, 122, 477-483.

[84] Madsen T., Petersen G., Seierø C., Tørsløv J., (1996), “Biodegradability and aquatic toxicity of glycoside surfactants and a nonionic alcohol ethoxylate”, Journal of the American Oil Chemists’ Society, 73 (7), 929-933.

[85] Boran M., Karaçam H., Kutlu S., (1998), “Deterjanların Tatlı Su Ortamında Biyolojik Parçalanması.”, III. Su Ürünleri Sempozyumu, Erzurum 10-12 Haziran.

[86] Mezzanotte V., Castiglioni F., Todeschini R., Pavan M., (2003), “Study on anaerobic and aerobic degradation of different non-ionic surfactants”, Bioresource Technology 87 (1), 87-91.

[87] Salanitro J. P., Diaz L. A., (1995), “Anaerobic biodegradability testing of surfactants.” Chemosphere, 30 (5), 813-830.

[88] Swanwick J. D., Shurben D. G., (1969), “Effective treatment for inhibition of anaerobic sewage sludge digestion due to anionic detergents”, Water Pollution Control, 190-202.

[89] Khalil E. F., Whitmore T. N., Gamal-El-Din H., El-Bassel A., Lloyd D., (1988), “The effect of detergents on anaerobic digestion”, Application of Microbial Biotechnology, 29, 517-522.

[90] Petrovic M., Gehringer P., Eschweiler H., Barceló D., (2007), “Radiolytic decomposition of multi-class surfactants and their biotransformation products in sewage treatment plant effluents”, Chemosphere, 66 (1), 114.

[91] Wang X. J., Song Y., Mai J. S., (2008), “Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate”, Journal of hazardous materials, 160 (2), 344-348.

[92] Atkin R., (2003), “Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface”, Advances in colloid and interface science, 103.3, 219-304.

[93] Bowen W. R., Jenner F., (1995), “Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: an assessment and review”, Advances in Colloid and interface science, 56, 141-200.

ÖZGEÇMİŞ

Ayşegül Derya ALTINAY 1987 yılında Gebze'de doğdu. 2006 yılında başladığı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (ESOGÜ) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2010 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2012 yılına kadar çalıştığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki proje asistanlığı görevinden özel bir laboratuarda Laboratuar Sorumlusu olarak çalışmak üzere ayrıldı. 2013-2014 eğitim öğretim yılında Erasmus değişim programı vasıtasıyla Almanya'da bulunan TU-Braunschweig-Sürdürülebilir Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansına devam etti. 2014 yılının mart ayında ülkeye dönmüş ve yüksek lisans tez çalışması başarıyla tamamlamıştır.