

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

A₂O-MBR'DE ARITILMIŞ KOKLAŞTIRMA ATIKSUYUNUN
MEMBRAN – TOZ AKTİF KARBON HİBRİT SİSTEMİ İLE İLERİ
ARITIMI

FURKAN DURMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

A₂O-MBR'DE ARITILMIŞ KOKLAŞTIRMA
ATIKSUYUNUN MEMBRAN – TOZ AKTİF
KARBON HİBRİT SİSTEMİ İLE İLERİ
ARITIMI

FURKAN DURMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF.DR. ELİF İNCE

GEBZE
2022

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**ADVANCED TREATMENT OF COKING
WASTEWATER TREATED IN A₂O-MBR BY
MEMBRANE – POWDER ACTIVATED
CARBON HYBRID SYSTEM**

FURKAN DURMAZ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ELİF İNCE

GEBZE
2022

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
----------------------------------	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/02/2022 tarih ve 2022/08 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/02/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Furkan DURMAZ'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Elif İNCE

ÜYE

: Prof.Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ

ÜYE

: Doç.Dr. Derya Yüksel İMER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Koklaştırma prosesi, oksijensiz ortamda kömürün ısıtılması ile safsızlıkların uzaklaştırılması ve karbon yüzdesinin arttırılmasıyla gerçekleşir. Bu proseste ısıtılan kömürden çıkan gazların soğutulması ve ortaya çıkan safsızlıkların tutulması için kullanılan suya koklaştırma atıksuyu denir. Kok atıksuları içerdiği kompleks, rekalsitran ve toksik kirleticiler nedeniyle çevre için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Bu sebeple Türkiye Cumhuriyeti Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı (CSB) tarafından kok atıksularının alıcı ortama deşarjı için standartlar belirlenmiştir. Kok atıksuyunun konvansiyonel yöntemlerle arıtımı deşarj standardını sağlayamayacağı açıktır. Bu çalışmada temel amaç, Anoksik Oksik Membran Biyoreaktör (A₂O-MBR)'de arıtılmış kok atıksuyunun, CSB'nın belirlediği deşarj standartlarına ulaşmasını sağlamaktır. Bu amaçla A₂O – MBR'de arıtılmış koklaştırma atıksuyuna, Mikrofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (MF - TAK) ve Nanofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (NF - TAK) hibrit prosesleri uygulanmıştır. Denenen proseslerden MF-TAK sadece Fenol için belirlenen standardı sağlarken KOİ ve TCN için sağlayamadı. Ancak NF - TAK hibrit prosesi ise %78 geri kazanım oranıyla tüm parametrelerde deşarj standartlarını sağlamayı başarmıştır.

Anahtar Kelimeler: Koklaştırma (Kok) Atıksuyu, Nanofiltrasyon (NF), Toz Aktif Karbon (TAK), Mikrofiltrasyon (MF), Toplam Siyanür (TCN), Fenol.

SUMMARY

The coking process is taken place by heating the coal in an oxygen-free environment, removing impurities and increasing the carbon percentage of coal. In this process, the water used to cool the gases coming out of the heated coal and to capture the release of impurities is called coking wastewater. Coking wastewater is a significant threat to the environment due to it's being contain complex, recalcitrant and toxic pollutants. For this reason, standards for the discharge of coke wastewater into the receiving environment have been determined by the Ministry of Environment, Urbanization and Climate Change (CSB) of the Republic of Turkey. It is clear that the treatment of coking wastewater with conventional methods cannot provide the discharge standard. The main purpose of this study is to ensure that the treated coke wastewater in the Anoxic Oxic Membrane Bioreactor (A₂O-MBR) is, treated to meet the discharge standards by Microfiltration - Powdered Activated Carbon (MF – PAC) and Nanofiltration - Powdered Activated Carbon (NF - PAC). Among these processes, MF - PAC, provided the specified standard for Phenol, but not for COD and TCN. However, the NF - PAC hybrid process achieved meet all parameters of discharge standards with a recovery rate of 78%.

Key words: Coking (Coke) Wastewater, Nanofiltration (NF), Powdered Activated Carbon (PAC), Microfiltration (MF), Total Cyanide (TCN), Phenol.

TEŞEKKÜR

Başta, eğitim ve akademik hayatımda ufkumu genişleterek bana yol gösteren, her konuda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Elif İNCE'ye,

Prosesin işletilmesi ve deneysel çalışmalar sırasındaki yardımlarından dolayı laboratuvar arkadaşlarım Ar.Gör. Handenur YAŞAR ve Ar.Gör Abdullah Yasin USLU'ya

Hayatım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve desteğini esirgemeyen verdikleri güvenle beni motive eden annem, babam ve kardeşim'e

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım İlkay Şılan ÇAM ve Yasin ZEREN'e teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR	2
2.1. Demir-Çelik Sektörü ve Su Tüketimi	2
2.2. Koklaşma (Karbonizasyon), Kok ve Kok Üretimi	4
2.3. Kokun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
2.4. Koklaştırma Atıksuyu	6
2.4.1. Koklaştırma Atıksuyunun Kaynağı ve Kompozisyonu	6
2.5. Kok Atıksuyundaki Bazı Önemli Kirleticiler	7
2.5.1. Siyanür	7
2.5.2. Fenol	9
2.6. Koklaştırma Atıksuyu Arıtma Yöntemleri	10
2.6.1. Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtma	10
2.6.1.1. Çöktürme/ Yüzdürme	10
2.6.1.2. Adsorpsiyon	11
2.6.1.3. Buharlı Sıyırma Kolonları	11
2.6.1.4. Islak Hava Oksidasyonu	11
2.6.1.5. Kimyasal Oksidasyon	11
2.6.1.6. Koagülasyon ve Çöktürme	12
2.6.1.7. Ozonlama	12
2.6.1.8. Elektrokimyasal Oksidasyon	12
2.6.1.9. Membran Teknolojisi	13

2.6.1.10. İyonlaştırıcı Radyasyon	14
2.6.2. Biyolojik Arıtma	14
2.6.2.1. Askıda Büyüme Prosesi: Aktif Çamur	14
2.6.2.2. Ardışık Kesikli Reaktör (AKR)	15
2.6.2.3. Sabit Yataklı Biyofilm Sistemiyle Arıtma	15
2.6.2.4. Sabit Biyofilm Sistemi ile Çok Basamaklı Arıtma	15
2.6.2.5. Biyolojik Havalandırmalı Filtreler (BAF)	15
2.6.2.6. Aerobik Akışkan Yataklı Reaktör (AFB)	16
2.6.3. Hibrit Arıtma Prosesleri	16
2.6.3.1. Membran Biyoreaktör ile Entegre Biyolojik Arıtma	16
2.6.4. Kimyasal Ön İşleme Birleştirilmiş Biyolojik Prosesler	17
2.7. Membran Prosesler	20
2.7.1. Membran Materyal ve Tipleri	24
2.7.1.1. Organik Membranlar	25
2.7.1.2. İnorganik Membranlar	26
2.7.1.2.1. Seramik Membranlar	26
2.7.1.2.2. Metal Membranlar	26
2.7.1.2.3. Karbon Membranlar	26
2.7.2. Membran Modül Şekilleri (Tertip Tarzları)	27
2.7.2.1. Plak Çerçeve Modüller	28
2.7.2.2. İçi Boşluklu Fiber Membran Modülleri	29
2.7.2.3. Sipiral Sargılı Modüller	29
2.7.2.4. Tübüler Membran Modülleri	30
2.7.3. Membran Proseslerde Kütle Transferi ve Proses Verimi	30
2.7.4. Prosesi etkileyen bazı parametreler	31
2.7.4.1. Akı	31
2.7.4.2. Giderim Verimi	33
2.7.4.3. Konsantrasyon Polarizasyonu	33
2.7.4.3.1. Konsantrasyon Polarizasyonunu Etkileyen Faktörler	35
2.7.5. Membran Tıkanması	35
2.7.5.1. Çökeltmeli Tıkanma	38
2.7.5.2. Kek Tabakası Oluşumu	39
2.7.6. Membranların Temizlenmesi	39

2.7.6.1. Fiziksel Yöntemler	39
2.7.6.2. Kimyasal Yöntemler:	40
2.7.7. Membran Tıkanmasını Azaltmak Amacıyla Kullanılan Metotlar	40
2.8. Adsorpsiyon Prosesi ve Aktif Karbonun Kullanımı	41
2.8.1. Adsorpsiyon	41
2.8.2. Adsorpsiyon Türleri	41
2.8.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	43
2.8.3.1. Adsorbanın Yüzey Alanı	43
2.8.3.2. Adsorbatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	43
2.8.3.3. pH	44
2.8.3.4. Sıcaklık	45
2.8.3.5. Adsorbanın Gözenekliliği	45
2.8.3.6. Kimyasal Yüzey Özellikleri	46
2.8.4. Adsorpsiyon Kinetiği	47
2.8.4.1. Yığın Çözelti Taşınması (Adveksiyon)	47
2.8.4.2. Dış Difüzyon	48
2.8.4.3. Parçacık İçi (İç) Difüzyon	48
2.8.4.4. Adsorpsiyon Olayı	48
2.8.5. Su ve Atıksu Arıtımında Aktif Karbon	49
2.8.6. Aktif Karbonun Özellikleri	49
2.8.7. Aktif Karbon Çeşitleri	50
2.8.7.1. Toz Aktif Karbon (TAK)	50
2.8.7.2. Granül Aktif Karbon (GAK)	50
2.8.8. Aktif Karbon Rejenerasyonu ve Reaktivasyonu	51
3. MATERYAL VE METOT	53
3.1. Çalışmada Kullanılan Deney-Analiz Metodları	54
3.1.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi	54
3.1.2. Toplam CN Analizi	54
3.1.3. Fenol Analizi	56
3.1.4. Yağ Gres Tayini	57
3.2. Ölü Uçlu Membran Filtrasyon Düzeneği	58
3.3. Nanofiltrasyon (NF) Deneyleri	59
3.4. Mikrofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (MF - TAK)	60

3.5. Nanofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (NF - TAK)	60
4. SONUÇLAR	62
4.1. Arıtılabilirlik Sonuçları	62
4.1.1. Nanofiltrasyon (NF) İle Arıtım Çalışmaları	62
4.1.1.1. Nanofiltrasyon (NF) Prosesinin Akı Sonuçları	64
4.1.2. Mikrofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (MF - TAK) İle Arıtım Çalışmaları	67
4.1.2.1. MF - TAK Prosesi Akı Sonuçları	70
4.1.3. Nanofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (NF - TAK) İle Arıtım Çalışmaları	71
4.1.3.1. NF-TAK Akı Sonuçları	76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	96

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

ΔF	: Sürücü Kuvvet
ΔX	: Potansiyel fark
δ_m	: Membran kalınlığı
J	: Akı
F_{ort}	: Ortalama sürücü kuvvet
A	: Geçirimsizlik katsayısı
ΔP	: Membrandaki basınç farkı
μ	: Akışkanın viskozitesi
R_{mh}	: Membranın hidrolik direnci
L_v	: Suyun geçirimsizlik katsayısı
$\Delta \pi$	: Osmotik basınç farklılığı
σ	: Giderim veriminin alabileceği maksimum değer (birleşim etkisi)
R_m	: Membran direnci
R_{cp}	: Konsantrasyon polarizasyonu direnci
R_g	: Kek tabakası direnci yada jel polarizasyonu
R_p	: Gözeneklerin tıkanması sonucunda meydana gelen gözenek direnci
R_a	: Boşluk çapını daraltan adsorpsiyonla oluşan adsorpsiyon direnci
C_p	: Süzüntü akımı konsantrasyonu
C_f	: Besleme akımı konsantrasyonu
C_m	: Membran yüzeyindeki konsantrasyon
$r_{gözenek}$	: Her bir boşluğun çapı
θ	: Gözenek şekil yapısı faktörü
A/O	: Anoksik-aerobik
A ₁ -A ₂ -O	: Anaerobik-Anoksik-Aerobik
A ₂ O	: Anoksik-Oksik
A ² O-MBR	: Anoksik-Oksik Membran Biyoreaktör
AÇS	: Aktif Çamur Sistemi
AKM	: Askıda Katı Madde
AKR	: Ardışık Kesikli Reaktör

AOX	: Organik Halojenleri
ATP	: Adenozin trifosfat
BAF	: Biyolojik Havalandırılmalı Filtrelerde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CA	: Selüloz asetat.
CRI	: Kok Reaktivite İndeksi
CSB	: Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı
CSR	: Kok mukavemeti
ÇK	: Çözünürlük konsantrasyonlarının
ÇÜD	: Türkiye Çelik Üreticileri Derneği
Da	: Dalton
DOM	: Doğal Organik Maddeler
EDX	: Enerji Ayrımlı X-ray Analizi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FAS	: Ferrous Amonyum Sülfat
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
GAK	: Granül Aktif Karbon
HMW	: Yüksek MolekülerAğırlıklı
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LMW	: Düşük Moleküler Ağırlıklı
MBR	: Membran Biyoreaktör
MF	: Mikrofiltrasyon
MFI	: Geliştirilmiş Tıkanma Göstergesi
MO	: Mikroorganizma
MRI	: Manyetik rezonans görüntüleme
Mt	: Megaton
MWCO	: Moleküler Ağırlık Kesme (engelleme) Değeri
NF	: Nanofiltrasyon
NPRI	: Kanada tarafından Ulusal Kirletici Salınım Envanteri
PA	: Poliamit
PAN	: Poliakrilonitril

PE	: Polietilen
PES	: Polieter sülfan.
PP	: Polipropilen
PS	: Poisülfan
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVC	: Polivinik Kloride
PVDF	: Polividan Floride
SDI	: Kil yoğunluk göstergesi
SMEWW	: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
TAEK	: Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı
TAK	: Toz Aktif Karbon
TCN	: Toplam Siyanür
TKN	: Toplam Kethjal Azotu
TO	: Ters Osmoz
TOK	: Toplam Organik Karbonu
TP	: Toplam Fosfor
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
UF	: Ultrafiltrasyon
UNESCO	: Birleşmiş Milletler Eğitim, Bilim ve Kültür Örgütü
WAD-CN	: Zayıf Aside Ayrışabilir Siyanür kompleksi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
WS	: Dünya Çelik Birliği
WWA	: Dünya Su Değerlendirme Programı
ZVI	: Sıfır Değerli Demir

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1:	Türkiye çelik haritası. 2
2.2:	Kok üretim tesisi işletme akışı ve atıksu üretiminin şematik akışı. 5
2.3:	Tipik bir kok üretim tesisi akış diyagramı. 5
2.4:	Geometrilerine göre membran sınıflandırılması. 22
2.5:	Membran yüzeyindeki iyon dağılımı ve zeta potansiyeli. 24
2.6:	Membran yüzeyinde ve porlarda oluşan dirençler. 34
2.7:	Membran filtrasyonunda tıkanma çeşitleri. 36
2.8:	Aktif karbondaki difüzyon mekanizmalarıyla taşınım ve adsorpsiyon. 47
3.1:	Çalışma akış şeması. 53
3.2:	CN kalibrasyon grafiği ve denklemi. 55
3.3:	Toplam CN analizi için kullanılan distilasyon sistemi. 56
3.4:	Fenol için kullanılan kalibrasyon grafiği ve denklemi. 57
3.5:	Ölü uçlu filtrasyon düzeneğinin şematik gösterimi. 59
3.6:	Ölü uçlu filtrasyon düzeneğinin fotoğrafı. 59
4.1:	NP010 membranı ile 1000 ve 2000 kPa'da gözlenen akı değişimi. 64
4.2:	NP010 membranı başlangıç akılarına göre akı değişimleri. 65
4.3:	XN45 membranı ile 1000 ve 2000 kPa'da gözlenen akı değişimi. 65
4.4:	XN45 membranı başlangıç akılarına göre akı değişimleri. 66
4.5:	MF - TAK Prosesi Akı - TAK konsantrasyonu karşılaştırma grafiği (175 kPa). 71
4.6:	NP010 - TAK prosesi Konsantrasyon - pH değişimi (1000 kPa). 73
4.7:	XN45 - TAK prosesi Konsantrasyon - pH değişimi (1000 kPa). 73
4.8:	NP010+TAK için elde edilen akı değişimi (1000 kPa). 77
4.9:	NP010+TAK membranı başlangıç akılarına göre akı değişimleri (1000 kPa). 77
4.10:	XN45+TAK için elde edilen akı değişimi (1000 kPa). 78
4.11:	XN45+TAK membranı başlangıç akılarına göre akı değişimleri (1000 kPa). 79

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
2.1:	Farklı ülkelere ait koklaştırma atıksuyu karakterizasyonu.	7
2.2:	Kok atıksuyunun çeşitli proseslerdeki giderimi.	18
2.3:	Membran proseslerde sürücü kuvvetler ve ayırma mekanizmaları.	21
2.4:	Bazı membran malzemelerinin yüzey gerilimleri.	23
2.5:	Membran modül seçimlerinde etkili faktörler.	28
2.6:	Bazı membran modüllerimin karşılaştırılması.	28
2.7:	Basınç sürücülü membranlara ait, membran direnci ve basınç farkı.	32
2.8:	Membran proseslerde konsantrasyon polarizasyonunun etkisi.	35
2.9:	Konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak için uygulanan metotlar.	35
2.10:	Membran proseslerde etkili olan kirleticiler ve tıkanma çeşitleri.	38
3.1:	Kullanılan membranların özellikleri.	60
4.1:	Nanofiltrasyon prosesi giderim sonuçları.	62
4.2:	MF - TAK prosesi giderim sonuçları.	67
4.3:	Birim TAK için MF - TAK KOİ giderim verimi.	68
4.4:	Birim TAK için MF - TAK fenol giderim verimi.	69
4.5:	Birim TAK için MF - TAK TCN giderim verimi.	70
4.6:	NF - TAK prosesi giderim sonuçları (1000 kPa).	72
4.7:	0,5g/L XN45 – TAK hibrit sistemiyle elde edilen geri kazanım oranı.	75

1. GİRİŞ

Sanayi devriminden beri, insan kaynaklı kirlilik dünyanın ana konusu olmaya başlamıştır. Nüfus artışıyla orantılı bir şekilde sanayi kaynaklı kirlilikte artmaktadır. Ana metal sanayinin neden olduğu kirlilik, üretim kapasitesiyle doğru orantılıdır. Ana Metal sanayisi altında bulunan Kok Üretim Tesisleri, yüksek enerjili kömür üretmek (kömür karbonizasyonu-koklaştırma) ayrıca karbonizasyon (koklaştırma) sırasında olacak katma değeri olan yan ürünler kazanmak için kullanılır. Bu katma değerli yan ürünlerin başlıca olanları; Kok, ham katran, ham benzol, hafif yağ, karbol yağı, katran boya, pres naftalin ve amonyum sülfattır [Pal and Kumar, 2014].

Metali işlemek için gerekli enerjiyi sağlamak üzere kömürün oksijensiz veya inert ortamda ısıtılması ile karbon miktarını yükseltmek için kullanılan koklaştırma prosesinde, 1000 tonluk koku üretmek için yaklaşık 4000 m³ temiz su harcanır. Bu işlemin nihayetinde de 1000 m³'den fazla tehlikeli atıksu ortaya çıkar. Karbonize kokun dinginleştirilmesi, ortaya çıkan amonyağın sıyırılması, kok fırınında karbonizasyon sonucu oluşan gazlarının soğutulması ve yıkanması veya kok yan ürünlerinin işlenmesi ve saflaştırılması için çok miktarlarda temiz suya ihtiyaç duyulur. Bunun sonucu olarak kömür cinsine ve kok fırınlarındaki işletme koşullarına bağlı olarak değişik oranlarda tiyosiyanat, siyanür, yağ-gres, fenol konsantrasyonu içeren kirleticiler oluşur [Staib and Lant, 2007]. Atıksu deşarjlarının nehirlerle yüzey veya yeraltı suyu havzalarına yakın bölgelere deşarjı buraları kirletmektedir [Ghose and Roy, 1996]. Koklaştırma atıksuyunda yoğunlukla bulunan, fenolik bileşikler, sudaki çözünürlüklerinin yüksek olması ve kolay yer değiştirmesinden dolayı bahsi geçen sulu ortamları kirletebilirler [Chang et al., 1995].

Atıksu arıtımında A₂O sistemi sıklıkla kullanılır. Özellikle bu proses membran teknolojisi kombine edilirse arıtma veriminin artacağı aşıkardır. Bu prosesin MBR ile modifikasyonu yüksek giderim verimleri ve ekonomik çözümleri bakımından dikkate değerdir. Lakin bu kuvvetli atıksuyun içindeki ağır kirleticiler ve bu kirleticilerin sudaki yüksek çözünürlüğü ve toksik kuvveti düşünüldüğünde biyotik ve abiyotik çevre için yeteri kadar güvenli olmadığı açıktır. Bu sebeple A₂O-MBR modifikasyonunun, Nanofiltrasyon (NF), Mikrofiltrasyon – Toz Aktif Karbon (MF - TAK) ve Nanofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (NF - TAK) hibrit prosesleri ile ileri arıtımı araştırılmış ve sonuçlar raporlanmıştır.

Küresel su kıtlığında iklim değişikliğinin rolü küçümsenmeyecek derecede önemlidir. Model tahminlerinde bir miktar azalmaya rağmen, sulama suyu tüketiminin genel olarak daha yüksek küresel ortalama sıcaklıklarla artacağı tahmin edilmektedir. Sulama suyu kıtlığı özellikle Güney ve Doğu Asya'nın bazı bölgelerinde büyüktür ve gelecekte daha da artması tahmin edilmektedir [Haddeland et al., 2014]. Küresel olarak mevcut olan toplam tatlı su miktarı, dünya nüfusuna yetecek kadar olmasına rağmen, toplam tatlı suyun çoğu belirli bölgelerde yoğunlaşmış olduğundan diğer alanlar susuzdur. Yaklaşık 80 ülkede, su talepleri mevcut su kaynakları tarafından karşılanamamaktadır [Gleick, 1993].

Avrupa'nın en büyük şehri olan İstanbul üzerine yapılan bir çalışmada bu mega kentin su potansiyelinde, yakın ve orta zaman ölçeğinde şiddetli azalma olacağı öngörülmektedir [Cüceloğlu, 2019]. Ülkemizin güneyinin ve mezotopotamya coğrafyasının en büyük su temin havzası olan Fırat Havzası üzerinde yapılan bir çalışmanın sonucunda, 1990-2011 arasındaki kuraklığın, 1968-1989 yılları arasındaki meydana gelen kuraklıklardan fazla olduğu görülmüş ve kuraklığın gelecek yıllar için artma eğilimi sergilendiği belirlenmiştir [Yıldız, 2019]. Doğu Akdeniz havzasının en fazla su temini sağlayan Seyhan Ceyhan ve Asi Havzalarında da elde edilen bulgular ve analiz sonuçları tüm havzanın kuraklığı en şiddetli şekilde yaşadığını göstermektedir [Topçu, 2018]. Ülkemizde başta sulama, içme suyu temini ve rekreasyon için kullanılan göllerinin (Türkiye'nin en büyük 18 gölü) yüzey alanı üzerinde yapılan bir çalışmada; yaklaşık 40 yıllık bir süre içinde çalışılan 18 gölün, 15'inde yıllık ortalama 0,96 km² miktarında yüzey alanı tespit edilmiştir [Durmaz et al., 2016].

Dünya ve ülkemizde su kıtlığı ana konu olmaya devam ettiğinden tüketilen ve kirletilen sular daha da önem kazanmaktadır. Endüstri, dünya su kullanımı-tüketiminde en önemli 3 faktörden 2'sisidir. Tarımsal (sulama, hayvancılık ve su ürünleri dahil) kullanım açık ara en büyük su tüketici kategorisidir. Bu küresel olarak yıllık su kullanımının %69'unu oluşturmaktadır. Sanayi (elektrik üretimi dahil) ise ikinci sırada %19 ile yer almaktadır. Diğer önemli parametre %12 ile hane halkının kullandığı sudur [UNESCO World Water Assessment, 2019].

Küresel su talebi önümüzdeki 30 yıl kadar benzer bir oranda artmaya devam etmesi ve esas olarak endüstriyel ve ev sektörlerinde artan talep nedeniyle mevcut su kullanımı seviyesinin %20 ila %30'un üzerinde bir artışa yol açması beklenmektedir [UNESCO World Water Assessment, 2019].

Bunlar göz önüne alındığında Demir çelik sektörünün en önemli su kullanım alanı olan Kok üretimi ve bu süreçte ortaya çıkan atıksu üzerinde çalışılması gereken önemli bir konu olarak ortadadır. Resmi verilere göre Sanayi de toplam temin edilen 1822863,02 (*1000 m³) suyun 25364,26 (*1000 m³) ü “Kok kömürü ve rafine edilmiş petrol ürünleri imalatı [TÜİK, 2016]”na aittir. Bu suyun ise 21458,85 (1000 m³)’ü atıksu olarak deşarj edilmiştir. Dolayısıyla bu miktarların büyüklüğü ve kok endüstrisi atıksuyunun yüksek kirliliği işin ciddiyetini gözler önüne sermektedir.

2.2. Koklaşma (Karbonizasyon), Kok ve Kok Üretimi

Koklaştırma işlemi, kömürün oksijensiz veya inert bir ortamda ısıtılması, safsızlıkların giderilmesi ve kömürün kalorifik değerinin artırılmasıyla gerçekleşir [Austin et al., 1985]. Bu proseslerde genelde Kömür (koklaşabilir taş kömür) kullanılır ve bu kömür hava olmayan (inert şartlarda) ortamda ısıtılıp, bünyesinde bulunan bazı organik grupların parçalanması sağlanır. Gaz ve yoğunlaşabilir katran buharı çıkışının akabinde, içeriğin karbon yüzdesi artmış, kimyasal yapısı değişmiş olur. Bu proses koklaştırmadır ve elde kalan katı ve karbon yüzdesi artmış maddeye kok denir.

Karbonizasyon, yüksek ve orta uçuculu bitümlü kömürlere uzun zamandır metalürjik kok üretimi için uygulanmaktadır. İyi karbonizasyon için gerekli olan en önemli şey, pişme sırasında kömürün yumuşayıp sert bir hale geçmesidir. Bu koklaşabilen kömür olarak değerlendirilir. Ancak pişme sırasında kömür dağılır ve zayıf bir kütle oluşturursa iyi karbonizasyon için bu istenmeyen bir durumdur. Bu kömürü koklaşmayan kömür olarak değerlendirilir. İdeal kömür bulunması çok zor bir süreç olduğundan. Harmanlama yöntemiyle farklı kalitedeki kömürleri kömür içeriklerine göre harmanlayarak optimal bir yakıt meydana getirme tercih edilir.

Ana metal sanayi bünyesinde bulunan demir ve çelik fabrikaları cevheri işleme ve ürün elde etmek amacıyla yüksek ısı-enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bunun sağlanması sırasında temel yakıt koklardır. Koklar, kok fabrikalarında üretilip kullanılacak demir çelik tesisine nakledilir. Şekil 2.2’de kok üretim tesisi işletme akışı ve atıksu üretiminin şematik akışı, Şekil 2.3 Tipik bir kok üretim tesisi akış diyagramı gösterilmiştir [Pal and Kumar, 2013]. Bu fabrikaların yüksek fırınına beslenen hammadde ise koktur. Yüksek fırın hacminin ve reaksiyon kısmının toplam hacimlerinin sırasıyla %55 ve %75 ‘i koktan oluşur. Kok fırınları uzun ve dar şekilde dizayn edilir ve slika tuğladan vücuda getirilir. Bu uzun dar boşluklar kamara olarak

2.3. Kokun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kokun Fiziksel Özellikleri; Nem, Mukavemeti, kok reaktivite indeksi (CRI), stabilitesi, sıcak mukavemeti (CSR-reaksiyondan sonra oluşan kok mukavemeti) önemli parametrelerdir. Kokun reaktivitesi; bir hız tanımıdır ve koktaki karbonun, karbondioksit, hava, buhar, oksijen gibi oksitleyici gazlarla oluşturduğu reaksiyonları gerçekleştirebilme hızlarını ifade eder. Stabilite ise oda sıcaklığında kokun dağılmaya karşı direncini ölçer. Buda yüksek fırında ki üst tarafındaki kokun davranışını gösterir. CSR ise, CO₂ ile kokun reaksiyonu sonucu meydana gelen ağırlık kaybının % olarak belirlenmesidir [Özal, 1995].

Kokun Kimyasal Özellikleri; Bağlı karbon, sülfür, kül, alkaliler ve fosfordur. Bağlı karbon olarak ifade edilen terim, kokun yakıt kısmıdır. Bu sebeple ne kadar yüksekse kok o kadar yüksek ısı verir.

2.4. Koklaştırma Atıksuyu

2.4.1. Koklaştırma Atıksuyunun Kaynağı ve Kompozisyonu

Koklaştırma prosesinde başta organik maddeler olmak üzere karbon dışındaki içerik sıvı ya da gaz olarak ayrılır. Ayrılan bu gazın miktarı fazla olmasının yanında ekonomik açıdan da değerli bileşikler içerir. Bu gaz yoğunlaştırılıp ekonomik değeri olan bileşikler ayrılır. Daha sonra bu gaz temiz bir yakıt gazı üretmek amacıyla yan ürün fabrikasında arıtılır. Kok atıksuyu bu kok gazının yıkanması esnasında oluşur. Koklaştırma atıksuyu fenol, siyanür, amonyak ve sülfür gibi tehlikeli kimyasalların yanında katran, yağ ve gres gibi havadaki oksijeni engelleyen ve çözünmeyen bir tabaka oluşturur. Tablo 2.1, farklı ülkelerdeki kok fabrikasından üretilen koklaştırma atıksuyunun bileşenlerini vermektedir [Pal and Kumar, 2013].

Tablo 2.1:Farklı ülkelere ait koklaştırma atıksuyu karakterizasyonu.

Kirletici	Avusturalya	Almanya	Çin	İspanya	Hindistan
<i>BOİ</i>	450-720	1,600-2,600	200-380	500-1,000	64-94
<i>KOİ</i>	1,800-2,200	4,000-6,500	630-860	800-1,900	525-810
<i>AKM</i>	40-50	2-10	-	25-50	-
<i>TKN</i>	200-270	50-150	220-280	200-1,100	336-562
<i>TP</i>	>1	>1	-	>1	-
<i>FENOLLER</i>	60-330	400-1200	50-80	110-375	82-123
<i>CN⁻</i>	70-95	4-15	-	15-40	8,2-21
<i>SCN⁻</i>	180-200	200-500	-	130-375	-

2.5. Kok Atıksuyundaki Bazı Önemli Kirleticiler

Kok atıksuları içerdiği kompleks, rekalsitrant ve toksik kirleticiler nedeniyle çevre için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Bu kirleticiler azot türleri, fenoller, siyanür türleri, sülfat türleri, klor türleri, polisiklik aromatik hidrokarbonlar vb. türlerdir [Pal and Kumar, 2013],[Kwiecińska et al., 2017], [Mishra et al., 2021]. Bunlardan siyanür ve fenol, Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından yayınlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde belirtilen koklaştırma atıksuları için geçerli deşarj standartlarından olduğu için önemlidir[The Ministry of Environment Urbanization and Climate Change, 2021].

2.5.1. Siyanür

Siyanür, metal kaplama , çelik üretimi, kimyasal gübre üretimi , organik kimyasallar, kömür koklaştırma, petrol rafinerisi, madencilik elektroniği ve fotoğrafçılık gibi endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık sular yoluyla çevreye yayılmaktadır [Moussavi and Khosravi, 2010]. Madencilikte cevherlerden altın ve gümüşün alınmasında, demir-çelik sektöründe bakır, kurşun ve çinko gibi temel metallerin geri kazanılmasında reaktif olarak kullanılırken, demir çeliğin işlenmesi için kullanılan kok fırınlarında da değerli bir atık olarak kömürün karbonizasyonu sırasında ortaya çıkar. Koklaştırma atıksuyu içinde yüksek miktarda bulunur [Pal and Kumar, 2013] ve takip edilen önemli bir parametredir.

Siyanür terimsel olarak üç ana sınıf altında incelenir ve bu kirleticilerin atıksuda yönetimi için sınıfının tanımlanması çok önemlidir. Siyanürün üç temel sınıfı : (1) Toplam Siyanür (T-CN) (2) Zayıf Asitle Ayrışabilir Siyanür (WAD-CN) (3) Serbest Siyanür (HCN ve CN⁻). Bunlar aşağıdaki şekilde şematik olarak gösterilmiştir. Bu sınıfların her birinin ölçümü için analitik metotlar mevcuttur. Bu üç sınıfın birbiri arasındaki ilişkilere hakim olmak siyanürlü atıksuların yönetimi konusunda çok önemlidir. Şekilden de anlaşılacağı gibi bir çözeltideki TCN seviyesi her zaman WAD-CN Siyanür seviyesinden daha büyüktür veya ona eşittir. Aynı şekilde WAD-CN seviyesi her zaman serbest siyanür seviyesinden büyüktür veya ona eşittir.

Genellikle su numunelerinin kalitesini değerlendirmek için uygun yaklaşım, serbest siyanür ve orta-zayıf kompleksli metal siyanürler dahil olmak üzere toksikolojik veya çevresel açıdan önemli siyanür formlarını içerdiğinden WAD-CN analizi yapmaktır. Toplam siyanür, serbest siyanür, WAD-CN ve nispeten toksik olmayan demir-siyanür komplekslerini içerir. Ancak gittikçe artan çevresel hassasiyet TCN'nin de toksikolojik açıdan dikkat edilmesi gereken bir parametre olduğunu gösterdi. Bu sebeple birçok hükümet TCN'yi bir kontrol parametresi olarak belirledi. Ayrıca bir siyanür çözeltisinin tam karakterizasyonu genellikle pH, toplam siyanür, WAD siyanür, tiyosiyanat, siyanat, amonyak, nitrat, nitrit ve bakır, demir, nikel ve çinko gibi bazı metaller için analizleri içerir.

Bakteriler çözünür organik kirleticileri enerjiye, hücre kütlesine ve diğer daha az toksik yan ürünlere dönüştürür. Birçok mikrobiyal tür (bakteri, mantar ve alg) ve bitki, siyanürü çevresel olarak detoksifiye edebilir ve kabul edilebilir seviyelere veya daha az zararlı yan ürünlere dönüştürebilir. Son yıllarda, biyolojik siyanür arıtma prosesleri, birden fazla kirleticiyi aynı anda uzaklaştırma yetenekleri, nispeten düşük işletme maliyetleri ve yüksek kaliteli atık üretme yetenekleri nedeniyle madencilik endüstrisinde giderek daha yaygın hale geldi. Aerobik proseste siyanür, tiyosiyanat, nitrit ve amonyak nitrata oksitlenirken anaerobik (veya anoksik) proseste nitrat ve nitrit nitrojen gazı olarak uzaklaştırılır. Her iki işlemde de, metal karbonatlar, hidroksitler veya sülfürler olarak biyokütle sorpsiyonu veya çökeltme yoluyla tesadüfi metal giderimi meydana gelebilir. İnsan sağlığının korunması için, yerel, ulusal veya uluslararası düzeyde oluşturulmuş olan içme suyu standartları dikkate alınabilir. Siyanür için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyu standardı, toplam siyanür olarak ölçülen 0.07 mg/L'dir. Bu, toplam siyanür olarak ölçülen 0,2 mg/L'lik ABD Çevre Koruma Ajansı'nın (US EPA) içme suyu standardı ile karşılaştırılır. Siyanür ile ilgili

olarak, sucul yaşamın korunması, balıkların ve diğer türlerin siyanüre karşı nispeten yüksek duyarlılığı nedeniyle en katı atık su standartlarına yol açar. Bu durumda siyanürün toksikolojik formu normalde WAD siyanürdür ve dünya çapındaki son eğilimler, sudaki yaşamı korumak için alıcı sulardaki WAD siyanür seviyelerini düzenlemek olmuştur. ABD EPA tarafından tatlı sudaki su yaşamının korunması için yayınlanan akış içi kılavuz ilkeler, her ikisi de serbest siyanür cinsinden ifade edilen 0,022 ve 0,0052 mg/L'dir. Birçok sahada, ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından değerlendirilen sucul türler, alıcı suda bulunmayabilir ve siyanürün diğer az ya da çok hassas sucul türler üzerindeki toksisitesi, dikkate alınmasını gerektirebilir [Russell L. et al., 2005].

2.5.2. Fenol

Fenol, kok fırını tesisleri gibi endüstriyel atık sulardan yayılan en zehirli kirleticilerden biridir. Koklaştırma işlemi sırasında üretilen atık su, yüksek konsantrasyonlarda fenol, siyanür, tiyosiyanat, sülfür, klorür, poliaromatik hidrokarbon ve heterosiklik azotlu bileşikler boşaltır; çoğu mutajen ve kanserojendir [Zhu et al., 2013], [Pal and Kumar, 2013], [Qin et al., 2019]. Ayrıca, lipofilik doğasından dolayı, fenol hızlı solunum, sindirim ve deri teması ile insan ve hayvan vücuduna girdiği bildirilmiştir [Mohammadi et al., 2015]. Fenolün ayrıca merkezi sinir sistemimizi etkilediği ve böbrek, karaciğer, dalak, kalp ve akciğerler gibi çeşitli organlara zarar verdiği bilinmektedir [Mohammadi et al., 2015]. Kok fırını atık suyunun arıtılması için geleneksel olarak kullanılan fiziko-kimyasal yöntemle; pıhtılaşma, elektrolitik oksidasyon, klorlama ve foto-kataliz gibi ileri oksidasyon işlemlerini içerir. Bu teknolojilerin çoğu, yüksek konsantrasyonda fenolik bileşikler için etkili değildir ve daha büyük ölçeklerde istenilen sonuçları veremezler. Ayrıca, klorlama gibi yöntemler toksik bileşiklerin kısmi bozunmasını sağlar ancak toksik ara ürünler oluşturur [Villegas et al., 2016].

Fenol sudan ağır olduğundan ve su havzalarının dibine çöktüğü için seyrelmesi yavaştır ve seyreltikten sonra bile toksik çözeltiler oluşturmaya devam eder [Krastanov et al., 2013]. Sudaki varlığı, ya doğal bir oluşum olarak ya da antropojenik faaliyetler yoluyla iki ana kaynaktan gelmektedir. Doğal olarak oluşan fenol, suda ayrılan ölü bitki ve hayvanlardan türetilerek meydana gelir [Davidson, 1996], [Anku et al., 2017]. İnsan ve hayvanların metabolizmaları sindirim sistemi içinde esas olarak

tirozinden atık olarak fenol üretirler [Tsuruta et al., 1996]. İnsanlar, kimyasal üretim veya petrokimya endüstrilerinde günlük faaliyetlerinde fenolü çok sık kullanırlar. Alkilfenoller, kresoller ve reçine gibi kimyasalları üretmek için yaygın olarak bir ara madde olarak kullanılmıştır [Careghini et al., 2015]. Çevreye fenol deşarjı: insanlar, hayvanlar, bitkiler veya su yaşamı dahil herhangi bir organizma için çeşitli risklere yol açacaktır . ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ve Kanada tarafından Ulusal Kirletici Salınım Envanteri (NPRI) aracılığıyla öncelikli kirleticiler altında kategorize edilmiştir [Villegas et al., 2016]. USEPA, sudaki fenol konsantrasyonunun 1 ppb'den düşük olması gerektiğiyle ilgili katı bir su standardı benimsemiştir [Sun et al., 2015]. Toksik seviyeler genellikle insanlar için 10 - 24 mg/L konsantrasyonları ve balıklar için 9 - 25 mg/l arasındaki toksisite seviyeleri arasında değişir [Kulkarni and Kaware, 2013].

2.6. Koklaştırma Atıksuyu Arıtma Yöntemleri

2.6.1. Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtma

Bu tür arıtma yöntemleri Adsorpsiyon, oksidasyon, ozonlama, çökelme, koagülasyon, elektroliz ve membran ile askıda katıların, yüzen maddelerin, toksik bileşiklerin, kolloidal parçacıkların ve renkli bileşiklerin gideriminde kullanılır.

2.6.1.1. Çöktürme/ Yüzdürme

Çöktürme, çöktürme tanklarında asılı madde giderimi için kullanılan bir prosestir. Koklaştırma atıksuyunda da başlıca yağ, gres ve kok parçacıkları asılı katı maddeler halinde bulunur. Ancak koklaştırma atıksuyunun çöktürme işlemi pek başarılı olmadığından yeteri kadar atıksudan ayrılamayan kok parçaları atıksuyun biyolojik giderimini olumsuz etkiler [Ghose and Kumar, 1993]. Bu sebeple çevreye noktasal deşarjlarında yağ, gres ve kok parçacıkları suyu siyah renge çevirir ve ışık geçirimsizliğini olumsuz etkiler. İkincil sedimantasyon tankında kireç bulamacının eklenmesiyle koklaştırma atıksuları için fizikokimyasal bir yöntem olarak önerilebilir. Ancak etkili amonyak giderimi sentetik zeolit kolonlar ile sağlanır [Ghose, 2002].

2.6.1.2. Adsorpsiyon

Koklaştırma atıksuyundan tehlikeli bileşenlerin uzaklaştırılmasında, birçok farklı adsorban birçok uzman tarafından çalışılmıştır [Marr and Koncar, 1993], [Vázquez et al., 2007], [Moussavi and Khosravi, 2010], [Zhang et al., 2010]. Bazı kirleticilerin giderim veriminin kesikli işletmeler için %90'ın üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Ancak çalışmalarda bütün kirleticiler için entegre arıtma proseslerinin denendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Adsorpsiyon yatağını sık sık yenileme gereksinimi bu prosesi maliyetini ve iş yükünü arttırmaktadır.

2.6.1.3. Buharlı Sıyırma Kolonları

Kok atıksuyunun geleneksel arıtma biçimlerinden en yaygın olanı amonyağın sıyrılarak ayrılmasıdır. Ancak bu yöntemi kısıtlayan iki önemli dezavantajı vardır. Bunlardan biri pH'dır. 7'den düşük pH'larda bu yöntemle amonyak giderimi verimli gerçekleşmez. Ancak amonyağın yan ürün olarak geri kazanıldığı proseslerde başarıyla uygulanmıştır [Marr and Koncar, 1993]. Kirleticilerin sudan havaya taşınması ek bir çevre sorunu oluştururken, amonyağın, giderimi tek başına kok atıksuyun istenilen deşarj standartlarını sağlayamamasının yanında çok maliyetli bir yöntemdir.

2.6.1.4. Islak Hava Oksidasyonu

Bu yöntem, KOİ formundaki organik kirleticilerin gideriminde çok etkili olduğu bildirilmiştir [Yang et al., 2007a], [Du et al., 2013]. Tuz çökmesine bağlı tıkanmalar sistemin en önemli problemidir. Ayrıca fenol ve beraberindeki kirleticiler reaktörün arızalanmasına yol açabilir ve amonyağın parçalanmasının önüne geçebilir.

2.6.1.5. Kimyasal Oksidasyon

Hidroksil radikallerinin Kimyasal oksidasyonda kullanılması bütün organik bileşiklerle çok hızlı ve seçici olmayan bir süreçle reaksiyon vermesi sebebiyle kullanılır [Kang and Hwang, 2000], [Jiang et al., 2011]. Kalıcı organik kirleticilerin ve kompleks siyanür bileşiklerin, Fenton reaktifi (H_2O_2 ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ile yapılan kimyasal oksidasyonla parçalanabildiği bildirilmiştir [Park et al., 2008]. Ancak bu

sayede yapılan giderim sırasında atıksuda pH ayarlaması ve giderim sonrası pH ayarlamasında sorunlara neden olabilir ve atılan çamur miktarında da beklenmeyen artışlar görülmektedir [Kang and Hwang, 2000].

2.6.1.6. Koagülasyon ve Çöktürme

İyi bir biyolojik arıtmada toplam organik karbonu (TOK), adsorbe edilebilir organik halojenleri (AOX) ve renklendirici maddeleri gidermek çok önemlidir bu sebeple koagülasyon ve çöktürme prosesleri ön arıtım için çok sık kullanılır. Koklaştırma atıksuyu arıtımında sıfır değerlikli demir prosesini ve koagülasyonu kullanmak ucuz ve kullanımı kolay bir yöntem olarak bildirilmiştir [Lai et al., 2007]. Koklaştırma atıksuyunda mangan (oksidasyon) ve magnezyum (çökelti) kullanılarak gerçekleştirilen KOİ, fenol ve amonyak giderim verimleri %69,5 %99,2 ve %98 olarak bildirilmiştir [Chen et al., 2009], [Li and Zhao, 2001a].

2.6.1.7. Ozonlama

Yüksek oksidasyon yeteneğine sahip Ozon, petrokimya, kok atıksuyu, tekstil, deri bronzlaştırma, kağıt ve kağıt hamuru endüstrilerinde üretilen kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ), toplam organik karbonu (TOK) ve renkleri gidermek için kullanılır [Soto et al., 1995]. Yine aynı endüstrilerde CN^- , SCN^- [Arslan and Balcioglu, 2001] ve fenolik bileşikler [Chang et al., 2008] başarıyla giderdiği rapor edilmiştir. Bu yöntemin dezavantajı ozon ve gerekli kimyasalların üretim maliyetinin fazla oluşudur.

2.6.1.8. Elektrokimyasal Oksidasyon

Geleneksel biyolojik arıtma sonrası deşarjlarda, deşarj standartlarını karşılamak için biyolojik refrakter ve toksik bileşiklerin giderilmesinde kullanılan elektrokimyasal oksidasyon çevre dostu bir tekniktir [Mollah et al., 2001, 2004]. Fenol [Feng and Li, 2003], nitrofenoller [Cañizares et al., 2004], klorofenoller [Rodgers et al., 1999], boyalar [Chen et al., 2003] ve düzenli depolama suyu sızıntısı [Cabeza et al., 2007] gibi çeşitli refrakter kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu ve çalışma pratikleri kapsamlı olarak irdelenmiştir. Ancak bu yöntemin dezavantajı enerji maliyetlerinin yüksek oluşudur.

2.6.1.9. Membran Teknolojisi

İçilebilir sular başta olmak üzere endüstriyel atık suların ileri arıtımı, membran teknolojisinin gelişmesinden ve ucuzlamasından sonra daha çok önem kazanmıştır. Donnan (elektrostatik) potansiyeli ve sterik (büyüklük) eleme mekanizmalarıyla çözelti ayrımı sağlayan Nanofiltrasyonlar (NF)[Ho and Sirkar, 1992], [Pal and Kumar, 2013], yüksek akış, düşük işletme basıncı organik maddenin yüksek tutumu, çok değerlikli anyon tuzlarının yüksek tutumu, nispeten düşük yatırım, işletme ve bakım maliyetleri sebebiyle çok cazip bir giderim yöntemidir.

Yüklü NF membranlarda iyon giderimi, yük itme, sürekli hidrodinamik modeller, hidrasyon derecesi, Donnan potansiyeli etkisi ve geliştirilmiş Nernst-Planck modeli gibi birçok teoremin kombinasyonu ile açıklanır. Yüklü NF Membranlar üzerine yapılmış çalışmalar çok sınırlıdır [Bowen and Mukhtar, 1996], [Peeters et al., 1998]. Bazı pH değerlerinde, poliamit kompozit NF membranlarının çoğu negatif zeta potansiyeline gösterir [Diawara, 2008]. Gözenek (por) boyutu, boyut eleme süreçleri ve nötr çözeltilerin tutulmasında belirleyicidir. Boyut eleme mekanizması, kalınlık-gözeneklilik oranı, gözenek yarıçapı, ve çözünen maddenin Stoke yarıçapıyla ilgilidir. Yüklü çözünen maddelerin rejeksiyonu temelde Donnan etkisine bununla birlikte etkin gözenek yarıçapına, membranın etkili yük yoğunluğuna, kalınlık-gözeneklilik oranına bağlı olarak gerçekleşir [Ho and Sirkar, 1992].

RO Yüksek işletme basınçları (yüksek enerji harcama) ve pahalı membranlar içerir. RO’da, yüksek osmotik basınç birikimi sebebiyle akı düşer ve buna bağlı olarak RO çok hızlı etkisini kaybetmektedir. Prosese ekonomik değer sağlamak için, iki bileşenli amonyum çözeltilisinin amonyum tiyosiyanat ve amonyum tiyosülfat formunu koklaştırma atıksuyundan uzaklaştırmak amacıyla membran kullanımları literatürde mevcuttur [Yin et al., 2011].

Membranların kirlenmesi, membran ayrımını engellediğinden, membran yüzey alanı ve istenilen çözücünün farklı pH’lar altındaki çalışma performansı, siyanür ve amonyumun ikili çözeltisi ve siyanür ve amonyumun ve üçlü çözeltisi modelini (amonyum/siyanür/su) kullanarak sınanmıştır [Korzenowski et al., 2011].

2.6.1.10. İyonlaştırıcı Radyasyon

Son zamanlarda iyonlaştırıcı radyasyonun su ve atıksu arıtımında kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Özellikle de Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (TAEK) bu yöndeki teşvikleriyle buna büyük katkı sağlamıştır. İyonlaştırıcı radyasyon , atomlardan sıkıca bağlı elektronları uzaklaştırmak için yeterli enerjiye sahip olan ve böylece iyonlar oluşturan ışıma (radyasyon) türüdür. Bu, insanların genellikle radyasyon olarak bildiği radyasyon türüdür. Bu tür iyonizasyon, bir molekülün yüklü kısmına (genellikle bir elektron) atomdan ayırmak, bağlarını kırmak için yeterli enerjinin verildiği süreçtir ve bu işlem, iki yüklü parçacık veya iyon oluşumu ile sonuçlanır; birincisi, net pozitif yüklü molekül ve ikincisi, negatif yüklü serbest elektrondur [Bradley, 1984], [Borrelly et al., 1998], [Hossain et al., 2018]. Bu teknolojinin kirlilik gideriminde çevre dostu bir teknoloji olduğu [Maruthi et al., 2011a], [Maruthi et al., 2011b], [Maruthi et al., 2011c] bildirilmesine rağmen bazı önyargılar sebebiyle kullanımı çok yeni ve sınırlıdır. Özellikle de koklaştırma atıksuyu ile ilgili çok az çalışma vardır. Yapılan araştırmalarda uygun doz yakalandığında KOİ, Toplam Askıda Katı Madde, Toplam Organik Karbon, gideriminde yüksek verimlere ulaşılmış ve bu sebeple gelecek vadede bir arıtma teknolojisi olarak görülmektedir [Guo and Shen, 2014]. Ancak daha fazla çalışma gerekmektedir.

2.6.2. Biyolojik Arıtma

2.6.2.1. Askıda Büyüme Prosesi: Aktif Çamur

Tesislerin önemli bir kriter olarak ele aldığı maliyet açısından bakılırsa koklaştırma atık suları üretim miktarları da göz önünde bulundurulursa biyolojik arıtım, güçlü bir seçenektir. Mikrobiyal popülasyonun yoğunluğunda aerobik koşullarda organik kirleticilerin mikroorganizmalar tarafından parçalandığı prosese Aktif Çamur Prosesi denmektedir. Besin ve oksijeni tüketen Mikroorganizmaların (M.O) çamur sayesinde geri devrinin sağlanması, solunum ve mikrobiyal büyüme neticesinde organik bileşiklerin çoğunu parçalar. Ancak koklaştırma atıksuyunda bulunan yüksek konsantrasyondaki siyanür ve tiyosiyanatlar ayrıca diğer kirleticilerin çeşitlilikleri ve konsantrasyonlarındaki dalgalanmalar, biyolojik arıtmayı verimsiz hale getirmektedir.

2.6.2.2. Ardışık Kesikli Reaktör (AKR)

Süspansiyonlu büyüme işlemi olan Ardışık Kesikli Reaktör durağan halde tank içinde kesikli modda çalışır. Tankta hem havalandırma hem de çamur çökmesi gerçekleşir. Koklaştırma atıksuyunda ki tiyosiyanatın giderimiyle ilgili reaksiyon kinetikleri çalışılmış ve 1mg/L'den fazla siyanürün olduğu durumda tiyosiyanat gideriminin, tamamen fenolün tiyosiyanattan önce parçalanması sebebiyle inhibe olduğu anlaşılmıştır [Staib and Lant, 2007].

2.6.2.3. Sabit Yataklı Biyofilm Sistemiyle Arıtma

Mikrobiyal kütlenin, katı ve inert bir yüzeyde film tabaka şeklinde bulunması ve çoğalabilmesi adına geniş yüzey alanı sağlayan sentetik elyaf veya plastik halkalardan oluşan sistem bütününe sabit yataklı biyofilm denir . Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken önemli bir parametre film kalınlığıdır çünkü filmin her kısmına farklı miktarlarda oksijen ulaşabildiğinden bazı bölgeler anoksik ve anaerobik olabilir.

2.6.2.4. Sabit Biyofilm Sistemi ile Çok Basamaklı Arıtma

Aktif çamur proseslerinde görülen şok yükleme sıkıntıları biyofilm işlemlerinde görülmez bu sayede, organik karbon ve azot giderim verimi daha idealdir [Yang et al., 2009a]. Çok basamaklı biyofilm sistemi, koklaştırma atıksuyu için anoksik-aerobik (A/O) veya anaerobik-anoksik-aerobik (A_1-A_2-O) süreçlerinden meydana gelir [Ning et al., 2005]. Koklaştırma atıksuyunun arıtılmasında, A_1-A_2-O sistemiyle toplam organik azotun giderilmesi, ek bir asidojenik evreye bağlı olarak gerçekleştirildiğinden, A/O sabit biyofilminin giderim veriminden daha iyi olduğu görülmüştür. A_1-A_2-O sabit biyofilm sistemi ile yüksek konsantrasyonlarda ki organik bileşiklerin ve amonyağın, özellikle inhibitör ve refrakter organik maddelerin gideriminde yüksek verimle çalıştığı gözlenmiştir ve KOI ve NH_3-N gibi parametrelerin giderim verimi sırasıyla %92,4 ve %98,8 olarak elde edilmiştir [Zhang et al., 1998].

2.6.2.5. Biyolojik Havalandırmalı Filtreler (BAF)

Biyolojik Havalandırmalı Filtrelerde (BAF) bulunan aktif filmin oksijen ihtiyacı, reaktörün içindeki atıksuya daldırılmış bulunan difüzörler yardımıyla

karşılır. Koklaştırma atıksuyunda bulunan kalıcı bileşiklerin yeterli giderimini sağlayabilmek adına aklimatizasyonu (yüksek uyum) gerçekleştirmek, bunun için ise yüksek kapasiteli karbon ve fazlaca süreye ihtiyaç vardır [Pal and Kumar, 2014].

2.6.2.6. Aerobik Akışkan Yataklı Reaktör (AFB)

Kum, cam, antrasit gibi yüksek yüzey alanı sağlayan maddelerden oluşturulur farklı çeşitleriyle kıyaslandığında 40.000 mg/L'ye kadar MLSS konsantrasyonu sağlanır. Koklaştırma atıksuyu bu yöntemle arıtıldığında ekstraksiyon-geri kazanım sistemiyle karşılaştırıldığında düşük maliyetle elde edilebileceği bulunmuştur [Marvan et al., 1992]. Akışkan yataklar oldukça kompakt bir sistem olmasına karşın saf oksijen ve yüksek pompalama basıncı ihtiyacı nedeniyle işletilmesi çok ekonomik değildir.

2.6.3. Hibrit Arıtma Prosesleri

2.6.3.1. Membran Biyoreaktör ile Entegre Biyolojik Arıtma

Membran biyoreaktör (MBR)lerin geliştirilmesi aerobik proseslere iyi bir alternatif olmaktadır [Xing et al., 2003], [Marrot et al., 2004]. Özellikle de batık membranlar MBR'nin enerji tüketmesini önemli ölçüde azaltmıştır. Buda bu teknolojiye katkı sağlayan kuvvetli bir yöndür. Gözenek boyutları 0,2 µm veya daha düşük mikrofiltasyon ve ultrafiltasyon membranlarında kullanılabilirliği sayesinde bakteriler ve virüsleri de yakalamaktadır [Chiemchaisri et al., 1992]. MBR'lerin hem endüstriyel atıksularda hem de belediye atıksularında kullanımı giderek artmaktadır [Visvanathan et al., 2000], [Daigger et al., 2005]. MBR'nin konvansiyonel aktif çamur sistemlerine karşı, yüksek yükleme oranları, dalgalanmalara dayanıklılık, dayanıklı organik kirleticilerin sonraki NF/RO aşamalarında yüksek kaliteli atıksu çıkışları elde edilmesi gibi avantajları vardır [Visvanathan et al., 2000].

Uzun vadeli organik ve azot giderim performansı karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, A₁/A₂/O-MBR sisteminin özellikle yüksek ve değişken yükleme hızlarında A₁/A₂/O-konvansiyonel aktif çamur sistemine göre akut toksisite ve kirletici gideriminde daha verimli ve güvenilir olduğu kanıtlanmıştır. Bu durumda belirlenen giderim, sırasıyla bulanıklık, KOİ ve NH₄ -N için %100, %88 ve %100'dür [Zhao et al., 2009a], [Zhao et al., 2009b]. Kirleticilerin başlangıçtaki birikimi fiziksel temizlik ile kolaylıkla giderilebilir. Bu pratiğin yetmediği durumlarda fiziksel temizlikten

(uygun basınçta musluk suyunun modüle püskürtülmesi) sonra kimyasal temizleme (modülün %0,05 NaClO çözeltisinde 24 saat süreyle bekletilmesi) ile ex-situ olarak temizlenebilir. Kirlenmeyi azaltmak amacıyla çapraz akışlı MBR’de kullanılabilir [Rahman and Al-Malack, 2006].

2.6.4. Kimyasal Ön İşleme Birleştirilmiş Biyolojik Prosesler

Amonyum, siyanür, tiyosiyanatların biyolojik reaktörlerde sebep olduğu mikrobiyal inhibasyonu engellemek için çıkış suyu konsantrasyonun %300-400'e kadar çıkan sirkülasyon gerekmektedir [Pal and Kumar, 2014]. Çıkış suyu geri devrini azaltmak ya da önlemek için kimyasal ön işlem iyi bir seçenektir. Hem katı-sıvı ayırımında hem de sulu çözeltiden çözünebilir içeriklerin giderilmesinde önemli bir işlem ise koagülasyondur. Alüminyum tuzları, demir tozu (sıfır değerli demir, ZVI) veya tuzları ve bazı organik/inorganik polimerler gibi farklı türlerde koagülant çeşitleri vardır [Ghose, 2002]. ZVI'nin reaksiyonu standart redüksiyon potansiyeli -0.440V olan bir oksidasyon-redüksiyon çifti ile gerçekleştirilir [Jain et al., 2010]. Yüksek indirgeme kapasitesi sayesinde, ZVI yapıları değiştirilerek tehlikeli kirleticilerin toksisitesi minimum seviyeye indirebilir.

Biyolojik olarak işlenmiş koklaştırma sanayi atıksuyunun organik kirleticilerinin gideriminde fenton oksidasyonunun ve koagülasyon-flokülasyon-sedimentasyonun adımlarının etkinleştirilmiş karbon absorbe edicide son işleme başlamadan önce kullanılması giderimde etkili olduğu belirlenmiştir [Park et al., 2008]. Ozon ile mineralize edilemeyen koklaştırma atık suyunda bulunan poliaromatik hidrokarbonlar, fenton reaktifi kullanılarak kuvvetli şekilde mineralize edilebilir [Jiang et al., 2011]. Biyolojik arıtma işleminin sonunda yüksek miktarda ferrisiyanid şeklinde siyanür bulunduğu bildirilmiştir [Park et al., 2008]. Ferrisiyanid formunda ki siyanürü gidermek için demir iyonu ile kimyasal çöktürme gerçekleştirmişlerdir.

Kok atıksuyunun çeşitli proseslerdeki giderimi Tablo 2.2’de gösterilmiştir [Pal and Kumar, 2014] .

Tablo 2.2: Kok atıksuyunun çeşitli proseslerdeki giderimi.

Tip	Atıksu Tipi	Giriş					Çıkış (% giderim)						Kaynak
		KOİ	CN ⁻	SCN ⁻	Fenol	NH ₄ ⁺	KOİ	CN ⁻	SCN ⁻	Fenol	NH ₄ ⁺	HRT	
Tek kademeli AÇ	Sentetik	2041	–	277	230	1422	75	–	90	98	71	167	[Vázquez et al., 2006a]
2-, 3-basamaklı AÇ	Gerçek	1451	–	269	213	209	90.7	–	98.6	98.9	99.9	98	[Vázquez et al., 2006b]
Ultrasonik radyasyon++katalitik oksidasyon+AÇ	Gerçek	807	–	–	–	–	95.7	–	–	–	–		[Cheung et al., 1991]
AKR	Gerçek	1900	-	315	240	300	85		98	99	96	115	[Yang et al., 2007b]
3 basamaklı AÇ	Sentetik	2500	27	400	1000	712	90	96	100	100	50	158	[Chakraborty and Veeramani, 2009]
2 basamaklı AÇ	Gerçek	2050	15	490	217	240	85	100	100	100	97	16.7	[Yang et al., 2009b]
3 basamaklı AÇ	Gerçek	1335	26	312	160	481	63	99	97	99	98	98	[Kim et al., 2008]
A ₁ /A ₂ /O-MBR	Gerçek	2372	–	–	566	266	90	–	–	99.9	99.5	20	[Zhao et al., 2010]
Nanofiltrasyon/Buhar sıyırma	Gerçek	–	176	–	151	8700	–	88	–	90	99	-	[Minhalma and De Pinho, 2002]
Ozonlama	Gerçek	1950	32	618	320	1118	-	97	99	-	-	1	[Mollah et al., 2001]
2 basamaklı Mn Mg cevheri	Gerçek	3890	–	–	475	2213	70	–	–	99	94	1	[Li and Zhao, 2001b]
A ₁ -A ₂ -O	Gerçek biyofilm	860	–	–	–	232	85	–	–	–	98	19.7	[Lai et al., 2009]
İki basamaklı UASB	Gerçek	2500	5	–	550	150	60	–	–	63	–	48	[Mao et al., 2010]
Biyoaugmentasyon	Gerçek	300	14	–	–	–	73	–	–	–	-	–	[Lubello et al., 2007]

Tablo 2.2: Devamı.

Tip	Atıksu Tipi	KOİ	Giriş				Çıkış (% giderim)						Kaynak
			CN ⁻	SCN ⁻	Fenol	NH ₄ ⁺	KOİ	CN ⁻	SCN ⁻	Fenol	NH ₄ ⁺	HRT	
Süperkritik su oksidasyonu	Gerçek (kuvvetli)	24354	—	-	1490	1879	>99	—	-	>99	>99	-	[Zhang et al., 2009]
A ₁ - A ₂ -O biyofilm sistemi	Gerçek	860	—	-	-	232	85	—	-	-	98	19,7	[Wang et al., 2011]
Kesikli metanojenik fermentasyon	Gerçek	9100	—	—	30	800	72	—	—	—	—	-	[Lai et al., 2008]
Kesikli vakum distilasyonu	Gerçek	17110	7,8	-	1230	408	99,7		-	100	100	3	[Veriansyah et al., 2005]
Anaerobik ve iki aerobik biyofilm MBBR hareketli yataklı biyofilm reaktör	Sentetik	1802	-	-	496	263	91	-	-	100	96,8	60	[Shao, 2004]
	Gerçek	2026	-	120	414	220	81	-	94	89	93	48	[Jianlong et al., 2002]
İki basamaklı AÇ	Gerçek (seyreltilmiş)	22000	18,8	175	12375	5597	78	15	73	99	-	52	[Wilson et al., 1998]
A ₁ -A ₁ -O sabit yataklı biyofilm	Gerçek	1496	—	—	-	251	92,4	—	—	-	98,8	31	[Kim et al., 2009]
Kimyasal çöktürme	Gerçek	200	-	—	-	520	—	-	—	-	89	1/2	[Kuschke et al., 2010]
Darbeli dorona deşarjı	Gerçek	-	8	-	528	-	-	91,5	-	66,8	-	-	[Hoorn A., 1992]
ZVI ile entegre edilmiş biyofilm reaktörü	Gerçek	1847	—	—	-	260	96,1	-	—	-	99,2	-	[Li et al., 2011]
Membran teknolojisi (NF)	Gerçek	2468	108	—	139	2620	94,2	94	—	85	75	-	[Melcer and Nutt, 1985]

AÇ = aktif çamur prosesi; AKR = ardışık kesikli reaktör; MBR = membran biyoreaktör; A₁/A₂/O = anaerobik-anoksik-oksik A/O₁/O₂ = anoksik, oksik1., oksik 2.; UASB = yukarı akışlı anaerobik çamur reaktörü; MBBR = hareketli yataklı biyofilm reaktörü; KOİ = kimyasal oksijen ihtiyacı; CN⁻ = siyanür; SCN⁻ = tiyosiyanat; NH₄⁺ = amonyum azotu; mg/L = miligram/litre. HRT = hidrolik bekleme süresi (saat), ZVI = sıfır değerlikli demir; NF = nanofiltrasyon

2.7. Membran Prosesler

Membran proseslerin teorisi genel anlamda çözeltinin taşınmasının ve ayrılmasının gerçekleştiği hareket temelli bir süreç olarak ifade edilebilir. Membranı seçici geçirgen bir bariyer olarak düşünebiliriz, bu bariyer gelen çözeltiyi belli kriterlere göre ayırır bir kısmının süzüntü tarafına taşınımına izin verirken bir kısmının taşınımına izin vermez. Bu kriterleri membranın kimyasal ve fiziksel özellikleri ve işletme şartları belirler. Ayrıca bu ayırma işlemi basınç farkı, kimyasal potansiyel (yoğunluk) farkı, sıcaklık farkı, elektriksel potansiyel farkı vb. sürücü kuvvetlerle gerçekleştirilir. Klasik membranlar gözenekli ve gözeneksiz olarak ikiye ayrılır. Gözenekli membranlar boyut, şekil ve yük ayırımına göre çalışırken bir başka tip olan gözeneksiz membranlarda sorpsiyon ile difüzyon modeliyle çalışır. Membranlarda performans ise temel olarak, akı ve seçicilik olmak üzere 2 parametrede değerlendirilir.

Membran filtrasyonda üç faz mevcuttur. Faz 1, besleme fazıdır, çalışılacak çözeltinin ayırmadan önceki halidir. Ham su denilebilir. Faz 2, ayırma işlemi gerçekleştikten sonra membrandan diğer tarafa geçen, süzüntü kısmıdır. Faz 3, ayırım gerçekleştikten sonra membrandan diğer tarafa geçemeyen, konsantre kısmıdır.

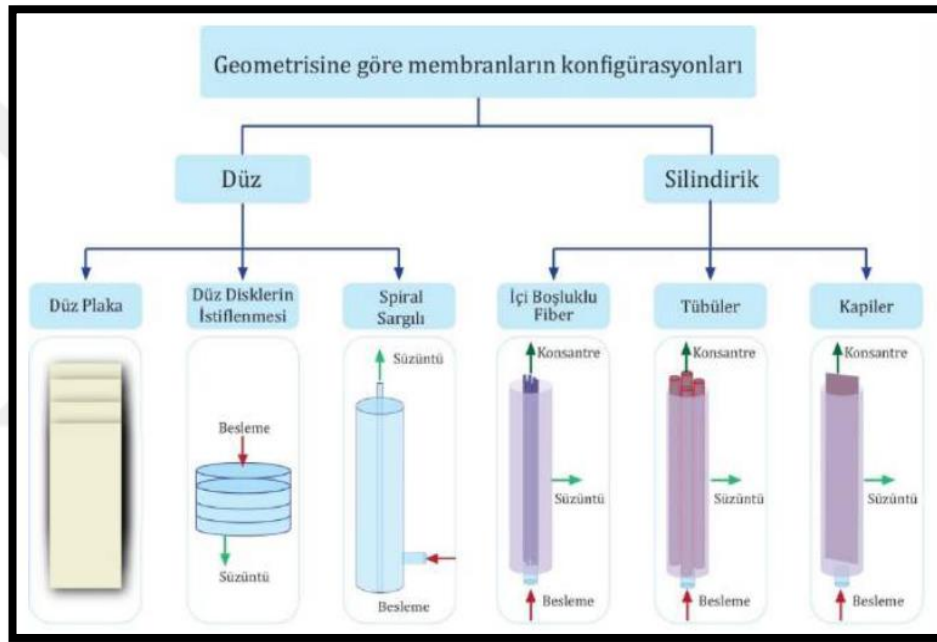
Membranlarda besleme kısmını (Faz 1) membranın diğer tarafına göndermek bu sayede seçici geçirgenliği sağlamak için gerekli olan kuvvete, sürücü kuvvet denir. Kullanılan bazı sürücü kuvvetler: basınç farkı, kimyasal potansiyel (yoğunluk) farkı, sıcaklık farkı, elektriksel potansiyel farkı vb.dir (Tablo 2.3.[Saleh and Gupta, 2016]).

Tablo 2.3: Membran proseslerde sürücü kuvvetler ve ayırma mekanizmaları.

Sürücü Kuvvet	Besleme Fazı	Süzüntü Fazı	Membran Prosesi	Ayırma Mekanizması
ΔP	Sıvı	Sıvı	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters osmoz	Boyut Boyut Boyut ve Çekim Boyut ve Çekim
	Gaz	Gaz	Gaz ayırma	Boyut ve Çekim
ΔE	Sıvı	Gaz	Pervaporasyon	Çekim
	Sıvı	Sıvı	Elektrodiyaliz	Elektrik yükü
			Membran Elektrolizi	Elektrik yükü
ΔC	Sıvı	Sıvı	Diyaliz Membran kontaktör	Boyut
$\Delta C/\Delta P$	Gaz	Sıvı	Membran Kontaktör	Çekim
	Sıvı	Gaz	Membran Kontaktör	Çekim
$\Delta T/\Delta P$	Sıvı	Sıvı	Termo osmoz Membran Distilasyonu	Buhar Basıncı Buhar Basıncı

Membranlarda çözeltiden uzaklaştıracak bileşen yapısı ve büyüklüğüne (MWCO) göre filtrasyon şekli belirlenir. Filtrasyon şekli normal akımlı ve çapraz akımlı olmak üzere iki tiptir. Bunların dahili ve harici basınç tipli 2 alt kategorisi mevcuttur. Normal akımlı filtrasyonda çözelti membran yüzeyine dik yönde verilmektedir. Verilen çözeltinin tamamı membran çalıştığı sürece membrandan geçer yalnız tek çıkış akısı meydana getirmektedir. Membrandan geçemeyen konsantre kısım membranın gözeneklerinde ya da yüzeyinde birikmektedir. Zamanla kek oluşumu görülür. Diğer yöntem olan çapraz akışlı filtrasyon ise membran yüzeyine yatay-teğet şekilde beslenir dolayısıyla membran yüzeyinde de yatay-teğet şeklinde hareket eder ya da dik besleniyorsa bir karıştırıcı tarafından hızlıca karıştırılarak suyun membran yüzeyinde yatay-teğet hareket etmesi sağlanarak oluşturulur. Beslenen çözeltinin bir bölümü membrandan süzülür bir kısmı ise konsantre olarak devamlı gelen çözeltiyle birlikte uzaklaştırılır ya da biriktirilir. Bu iki fark sürecin sürekli akışlı yahut kesikli (dead-end vb.) olmasıyla ilgilidir. Bunların alt kategorisi olan dahili ve harici basınç filtrasyonu ise temel olarak çalıştırma istikametlerinden isimlerini

almıştır. Membranın (hallow, tübüler, fiber) iç kısmından dış kısmına doğru işletilen basınç sonucunda arıtılmış hale geçen su membranın içinden geçip dış yüzeyinden çıkar. Dış basınç filtrasyonu metodunda akım yönü tam tersi şeklinde işler. Dış yüzeyden uygulanan basınç arıtılmış suyu membranın iç kısmından çıkarır. Bu iki yönteminde birbirine göre avantaj ve dezavantajları vardır. HBM (Harici DBM (Dahili göre süzüntü akısının düşük olmasına karşın membran temizlenmesinde alternatif yöntemleri çoktur bu sebeple askıdaki partiküllerin arıtılmasında sıkça tercih edilir. Geometrisine göre membran sınıflandırılması Şekil 2.4 'te gösterilmiştir [Saleh and Gupta, 2016].



Şekil 2.4: Geometrisine göre membran sınıflandırılması.

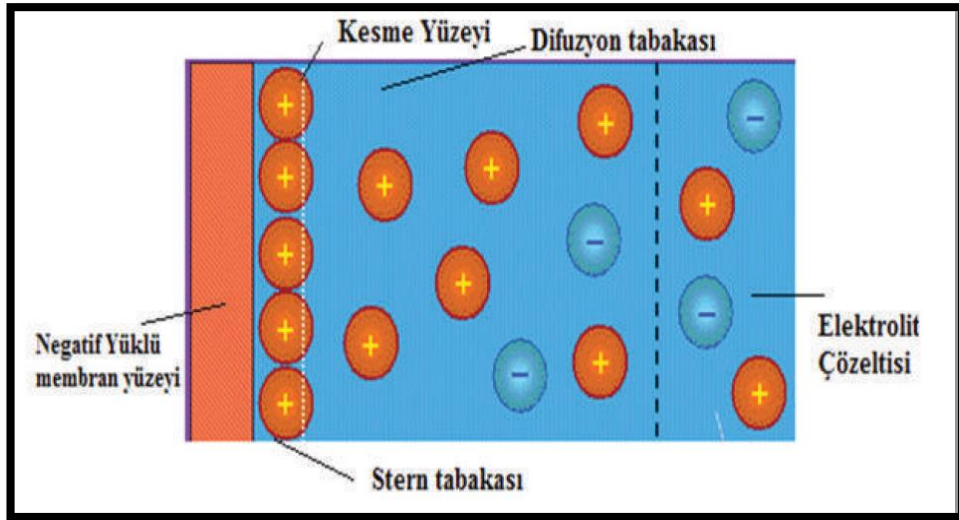
Membranlarda seçiciliği etkileyen önemli bir faktörde membranın hidrofobik ya da hidrofilik oluşudur. Hidrofilik yapıdaki malzemelerin (örnek Tablo 2.4'te verilmiştir [Baker, 2012]) yüzey gerilimleri yüksektir, yüzey kimyasıda membranın yüzeyinde kaplama bir tabaka oluşumuna sebep olur. Buda seçiciliği, gelen çözeltinin içeriğine göre etkiler. Hidrofobiklik ise hidrofilikliğin aksine adsorpsiyon çok az ya da hiç yoktur. Hidrofobik malzemelerde yüzey gerilmeleri düşüktür. Su ile hidrojen bağıda oluşturamazlar. Hidrofobik tanecikler koloidal yapı oluşturabilir bu sebepten yapı hidrofilikliğe dönüştürülmesi tercih edilir. Bu durumu etkileyen bir parametre yüzey gerilmeleridir. Yüzey gerilimi sıvı ile materyalin ıslanabilirliğini belirlemek için

kullanılan bir terimdir. Hesaplanması ise sıvının bir damlasının katı yüzeyi arasındaki açının ölçülmesidir.

Tablo 2.4: Bazı membran malzemelerinin yüzey gerilimleri.

Membran Malzemesi	Yüzey Gerilmesi (<i>dynes/cm</i>)
Politetrafloroetilen (PTFE)	18
Polividan Floride (PVDF)	25
Polipropilen (PP)	29
Polietilen (PE)	31
Polivinik Kloride (PVC)	39
Poisülfan (PS)	41
Polikarbonat	42
Poliester (PES)	43
Selüloz	44

Membranların yüzey özellikleri membrasyonda etkili bir parametredir ve atıksu içeriğine ve membran yüzeyine göre etkisi değişir. Membrandaki elektriksel yüklenme çözeltinin membran ile temasından sonra oluşur. Membranlar yüklü iyonlarla etkileşip yüklenirler. Bu durumu karakterize etmek içinse zeta potansiyeli (Şekil 2.5 [Web, 1]) membran potansiyel ölçümleri, yüzey yüklemelerine bakılır. Kesme-ayırma yüzeyi alanının yüzeyindeki elektrik potansiyel zeta potansiyelidir. Zeta potansiyelinin azalması membran emme kapasitesini de azaltır. Bu elektriksel alan yüzeye paralel yerleşirse çift tabakada direnç oluşur.



Şekil 2.5: Membran yüzeyindeki iyon dağılımı ve zeta potansiyeli.

Membran seçiciliği iki membranın kıyaslanması için kullanılan bir terimdir ve membran malzemesinin özelliklerinden kaynaklanır. Membran kıvrımlılığı da dikkat edilmesi gereken niteliklerdendir. Çünkü kıvrımlılık gözeneklerdeki tutma oranını etkiler.

2.7.1. Membran Materyal ve Tipleri

Temelde birçok kategoriye ayrılmasına karşın fonksiyonel anlamda iki ana kategoriye biyolojik ve sentetik olmak üzere ayrılır. Bu sentetik membranlar ise yapısal anlamda organik (polimerik) ve inorganik (seramik, metalik) olmak üzere iki alt kategoriye ayrılır. Polimerik membranlar 10-300°C arasında çalıştırılabilir. Membran materyali seçimi, membran kirlenme ve tıkanma özelliklerinin yanında temizleme, yeniden kullanılabilme özelliklerini de dikkate alınarak seçilir. Dikkate alınan bu özellikler arasında, yüksek porozite, polimer esnekliği, homojen ve dar gözenek dağılımı, yüksek polimer dayanıklılığı, kalıcı hidrofilik özellikler, geniş pH ve sıcaklık aralıklarında verimli çalışabilme, üretim kolaylığı, düşük maliyet, aşındırıcı kimyasallara karşı direnç, asitlere karşı direnç, yüksek klor toleransı, yüksek basınçlara dayanıklılık vardır [Saleh and Gupta, 2016]. Membranların sınıflandırılmasının pek çok çeşitli yolu mevcuttur: Membranların Gözenek Çaplarına Göre Sınıflandırılması, Membranların Geometrik Şekillerine Göre Sınıflandırılması, Membranların Yapısına ve Morfolojisine Göre Sınıflandırılması, Membranların

Malzemesine Göre Sınıflandırılması, Membranların Ayırma Prosesine Göre Sınıflandırılması bunlara örnektir.

2.7.1.1. Organik Membranlar

Doğal polimerler: Selüloz, yün, kauçuktan (polisoprin) oluşur. Sentetik polimerler ise politetrafloroetilen (Teflon), polistrin, poliamit (PA) benzeri materyallerden meydana gelir.

Selüloz asetat (CA) membranlar: Selüloz vb. materyallerden imal edilmiştir. Adsorblama kuvvetleri düşüktür. Üretim maliyetleri düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda işletilmeleri mümkün değildir. Aşındırıcı kimyasallar karşısında diğer membran türlerine göre dayanıklıdır. Optimum pH aralığı 3-8'dir.

Poliamit (PA) membranlar: Bu tür membranların ham maddesi aromatik poliamitlerden imal edilirler. Selüloz asetatlara göre pH aralığı geniş (2-10) ve daha iyi kimyasal yapı ve termal özelliklerine sahiptirler.

Polisülfan (PS) membranlar: Kimyasal ve fiziksel koşullara karşı daha stabildir. Optimum pH aralığı 1-13. 75°C gibi yüksek sıcaklıklara dayanırlar. Aşındırıcı kimyasallarla çalışılabilme potansiyelleri yüksektir.

Polieter sülfan (PES) membranlar: Aşındırıcı ve solventlere karşı dirençlidirler. Optimum pH aralığı 1-12'dir.

Poliakrilonitril (PAN) membranlar: Az hidrofobik olan ve yaygın olarak kullanılan bir polimerdir.

Polivinildin florid (PVDF) membranlar: Çok Yüksek sıcaklıklarda (900°C) çalışabilirler. Hidrofobiktirler. Aşındırıcı kimyasallara karşı dirençlidirler. Gerilme kuvvetleri yüksek olduğundan bazen, süper fiberler olarak da nitelendirilirler.

Polipropilen (PP) membranlar: Solventlere kimyasallara karşı yüksek dirençleri vardır. Hidrofobik olmasının yanında yüksek gerilme kuvvetlerine sahiptirler. Oksidantlara karşı yeterince tolerans göstermezler.

Politetrafloroetilen (PTFE) (Teflon) membranlar: Doğal yapıları gereği hidrofobik özelliktedir. Asitlere ve aşındırıcı kimyasallara karşı mukavemetleri yüksektir. Geniş pH aralığı ve yüksek sıcaklık değerleriyle işletilebilirler.

Polietilen (PE): Aşındırıcı kimyasallara karşı dayanıklıdır. Sıvı ve koroziv organik çözeltilerle geniş kullanım alanı mevcuttur.

Polivinilklorid (PVC) membranlar: Mekanik ve kimyasal özellikleri kuvvetlidir. Asitler ve aşındırıcı kimyasallara karşı dirençlidir. Süzüntü akısı yüksektir. Ucuz maliyeti en büyük avantajları arasındadır.

Naylonlar: Kimyasal olarak toleransları yüksektirler. Termal olarak kararlı değildirler. Yüksek sıcaklıklarda işletilmezler. Bu tür membranların kirlenme sorunları azdır. Fakat buhar ile sterilize edilemezler.

2.7.1.2. İnorganik Membranlar

Bu tür membranların hammaddesi çok çeşitlidir başta alüminyum, titanyum, zirkonyum, palladyum, gümüş gibi metaller olmak üzere seramik zeolit, slika karbon gibi çeşitleri de vardır. Başlıca avantajları; uzun süre yüksek sıcaklıklara karşı dayanım gösterebilir (300-1000°C). Zorlu çevre koşullarına dayanım (kimyasal ayrışma, pH ve diğer koşullar)ve yüksek stabilite. Yüksek basınca karşı yüksek dayanım gösterir. Mikrobiyolojik bozunmalara karşı yüksek direnç gösterir. Kirlenmeden sonra kolayca temizlenebilir. Başlıca dezavantajı ise yüksek maliye düşük, akı kirlilik ve tıkanma sorunun sıklığıdır.

2.7.1.2.1. Seramik Membranlar

Bu tür membranların hammaddesi titanyum, alüminyum ve silisyum oksitlerdir. Kimyasallara ve yüksek sıcaklığa karşı dirençlidirler. En önemli dezavantajları ise membran kırılma ve çatlamalarıdır. Yüksek sıcaklıklarda seçiciliği hassaslaşır.

2.7.1.2.2. Metal Membranlar

Genelde gaz karışımlarından hidrojenin ayrılması için kullanılır. Bu tür membranları yüzeyi hasar görebilir, özellikle de palladyum pahalı olması bir dezavantajdır. Yoğun metalik membranlarda moleküler taşıma çözelti-difüzyon mekanizmasıyla gerçekleştirir.

2.7.1.2.3. Karbon Membranlar

Karbon moleküllü elek membranlar ayırım kabiliyeti ve dayanıklılığıyla gaz ayırma işleminde başarıyla kullanılır. Diğer bir çeşit membran türü ise zeolit membranlardır. Bunlar tek (standart) form gözenek boyutuna sahip alüminyum silikat

kristallerden oluşan mikro gözeneklerdir ve bu gözeneklere gömülü zeolitler adsorban ya da katalizör olarak çalışır. En büyük dezavantajı gaz akışının düşük oluşu ve yüksek sıcaklığın olduğu kısmında negatif termal dağılım meydana getirmesidir. İki sıvı faz arasında üçüncü bir sıvı faz olarak yer alan ve ayırım gerçekleştiren faza “Sıvı Membran” denir. Avantajları yüksek seçicilik katı membranlara göre yüksek kütle alanları düşük yatırım ve işletme maliyeti. Çözeltideki giderilmek istenen kimyasal, membran sıvısının içerisindeki çözünürlüğüne (hidrofiliklik-hidrofobiklik-afinite vb.) dayanarak besleme solüsyonundan ayrılır. Başta sıvının alıcı fazdaki konsantrasyonu sıfırdır, daha sonra konsantrasyon farkının ayırımı gerçekleştiremeyecek kadar birbirine yaklaştığında proses tamamlanır. Nanoteknolojik membranlar, gözenek boyutları 10 nm den küçük olup uzunluğu 1 mm olan karbon nano tüplerdir. Bu tür membranların özel kaplamalar sayesinde absorban değeri arttırabilirler,

Bipolar membranlar bu tür membranlar çeşitli kısımların birleşimi ve bunların OH^- ve H^+ üretilmesiyle meydana gelir. Bipolar membranlar, ara yüzey içerisinde bir katyon değiştirici ve anyon değiştirici olarak yerleştirilmiş ara formlardır. Su katyon ve anyon değiştirici kısımdan H^+ ve OH^- iyonlarının ayrıştığı tabakaya yayılmak suretiyle OH^- iyonları pozitif yüklü elektroda karşı anyon değiştirici kısma hareket etmiş olur bu da H^+ iyonlarının negatif yüklü elektroda karşı katyon değiştirici boyunca hareketini sağlar. Ayırım bu şekilde olur.

Karışık Matriks Membranlar elek malzeme olarak içinde karbon veya zeolit ya da her ikisini birden bulunduran polimer matris üzerine dağılmış şekilde üretilmişlerdir. Diğer polimerik membranlara ek olarak gaz ayırma proseslerinde kullanıldıkları gibi N_2 veya gaz üretiminde de kullanırlar. Yüksek seçicilik ve ekonomik işletme gibi avantajları da bulunur.

2.7.2. Membran Modül Şekilleri (Tertip Tarzları)

Akışkanın giriş ve çıkış ekipmanlarını içerecek şekilde, ihtiyaç olan çeşitli ek parçalarla birlikte membranlarında düzenlenmiş halde bulunduğu yapıya membran modülü denir. Membranlar ancak modül halde bulunduklarında işletilebilirler ve bunların bir birlerine üstünlükleri vardır (Tablo 2.5 ve Tablo 2.6.[Schwinge et al., 2004], [Baker, 2012], [Schäfer and Fane, 2021]).

Tablo 2.5: Membran modül seçimlerinde etkili faktörler.

Parametre	Hollow Fiberler	Kapiler Fiberler	Spiral Sargılı	Çerçeve-Plaka	Tübüler
Üretim maliyeti (US \$/m ²)	5-20	10-50	5-100	50-200	50-200
Konsantrasyon polarizasyonu kirlenme kontrolü	Kötü	İyi	Vasat	İyi	Çok iyi
Yüksek basınçta çalışabilirlik	Var	Yok	Var	Var	Marjinal
Süzüntü-basınç düşüşü	Yüksek	Vasat	Vasat	Düşük	Düşük
Membran materyallerinin spesifik tipleri ile sınırlanması	Var	Var	Yok	Yok	Yok

Tablo 2.6: Bazı membran modüllerimin karşılaştırılması.

Parametre	İçi boşluklu fiber	Spiral sargılı	Plaka	Tübüler
Yüzey alanı m ² /m ³	Çok yüksek	Yüksek	Orta	Düşük
Paketleme Yoğunluğu	Yüksek (500-5000)	Yüksek (500-1000)	Orta (200-500)	Düşük (70-400)
Konsantrasyon polarizasyonu	Zayıf	Orta	İyi	Çok iyi
Ön arıtm gerekliliği	Orta	Yüksek	Yüksek	Basit
Akım yönetimi & tıkanma kontrolü	Orta	İyi (Katı yoksa), Zor	Orta	İyi
Temizlenebilirlik	Geri Yıkama mümkün	Katılar olduğunda zor	Orta	İyi-Fiziksel temizleme
Yüksek basınçta uygunluk	Evet	Evet	Evet	Çok az
Süzüntü basıncı düşüşü	Yüksek	Orta	Düşük	Düşük
Üretim kolaylığı	Orta	Karışık	Kolay	Kolay
Belirli membran materyallerine bağlılık	Evet	Hayır	Hayır	Hayır
Enerji tüketimi	Düşük (Laminer)	Orta (spacer kayıpları)	Düşük orta (laminer)	Yüksek (türbülanslı)

2.7.2.1. Plak Çerçeve Modüller

Her bir membran içeren düz plakalar ve bunların arasından besleme ya da süzüntü suyunun geçeceği boşluğu oluşturan, boşluk oluşturuıcı materyal kısımla birlikte tertip edilen modül şeklindedir. Daha açık bir ifadeyle iki membran besleme kısmı ve bunlara karşılık gelen membran plakaları ile membran plakalarının arasında bulunan süzüntü kısmı ile bir sandviç şeklinde üst üste ya da yan yana yerleştirilmiştir [Drioli and Giorno, 2016]. Bu modülü meydana getiren ekipmanlar, düz plak membran, membranı destekleyen ve süzüntü boşluklarını oluşturan materyal, besleme

dağıtımı için ise boşluk oluşturuıcı materyal şeklindedir. ED, PV, TO, UF ve MBR sistemlerinde kullanılır [Özkal, 2010].

2.7.2.2. İçi Boşluklu Fiber Membran Modülleri

Bu tür membranlar ince, dar ve uzun boru şeklindedir. Polimerden üretilmiş bu yapılar demet olarak birleştirilip modül haline getirilir. MF ve UF de yaygın olarak kullanılan bu modüller basınç kabı ya da havuz içerisinde işletilip küçük partiküllerin gideriminde kullanılır.

Bu modüllerin avantajları; çift yönlü çalıştırılabilirler, tasarımları kompakttır, enerji tüketimi nispeten düşüktür, çift yönlü çalıştırılabilir, membran yüzey alanı/modül kapladığı hacim oranı yüksektir, Yüksek geri kazanım verimliliğine sahiptir [Pabby et al., 2008]. Bu modüllerin çapları 1-2 mm arasında değişmektedir. Dik veya çapraz akışlı işletilebilirler. Daldırma tipleri genellikle aktif çamur havuzlarında MBR sistemlerinin arıtılmış suyun filtre edilerek çamurdan ayrılması için kullanılır.

2.7.2.3. Sipiral Sargılı Modüller

Delikli süzüntü toplama tüpünün etrafına, (arasında bir ayırıcı hat olmak şartıyla) iki membran tabakanın sarılmasıyla oluşur. Besleme suyu, modülünün eksenini etrafından süzüntü toplama tüpüne paralel olarak akar ve membranın dış yüzeyi ile temas ederek buradaki katmanların arasına girer. Daha sonra merkeze doğru ilerleyip tüpten dışarı çıkmaktadır. TO, UF, NF ve Gaz Ayırma proseslerinde kullanılır. Avantajları, paketleme yoğunluğu plak-çerçeve tip ya da tübüler modüllere kıyasla daha yüksektir [Kucera, 2015], kompakt tasarım, tıkanma eğilimleri düşük olması, yüksek sıcaklık, yüksek pH ve kolay işletilebilirlerdir. Buna rağmen konsantrasyon polarizasyonu basınç kayıpları ve tıkanma önemli problemleri denir. İmal malzemeleri genelde Poli-vinil-klorür (PVC), fiberglas yahut paslanmaz çelikten meydana gelir. Protein ayırımında ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadırlar [Wagner, 2001], [Baker, 2012].

Verimi yaprakların uzunluğu, genişliği ve geometrisi, boşluk oluşturuıcı, kullanımı, işletme koşulları (ön arıtma yapıp yapılmaması, besleme suyu konsantrasyonu, besleme suyu basıncı ve süzüntü verimi) gibi parametreler etkiler [Schwinge et al., 2004].

2.7.2.4. Tübüler Membran Modülleri

Ham madde olarak paslanmaz çelik, polimerik ya da seramik malzemeden üretilirler. Çapları 0,5-3 cm arasındadır. Tüplerin içinden geçen akımla tüpten çıkan süzüntü gözenekli destek tüpünden akar ve süzüntünün toplandığı kanala geçer. Avantajları, Yüksek AKM’de işletilebilir yani tıkanmaya karşı dirençlidirler ayrıca tıkanma bile temizliği kolaydır. Dezavantajları ise yıkama maliyeti yüksek enerji gereksinimi yüksektir ayrıca fazla yer kaplarlar [Wagner, 2001], [Baker, 2012]. Genelde UF ve NF de yaygın olarak kullanılır.

2.7.3. Membran Proseslerde Kütle Transferi ve Proses Verimi

Membranlarda taşınım, enerjinin korunumu ve denge prensiplerine göre gerçekleşir. Eğer membran sistemi dengede ise taşınım yani ayırım gerçekleşmez. Taşınımın gerçekleşmesi için membranın iki tarafındaki mevcut enerjilerin farklı olması gerekmektedir. Bu fark miktarının sonucu olarak seçim-taşınım gerçekleşir. Bu enerji farkını oluşturan terime sürücü kuvvet denir. Sürücü Kuvvet ifadesi membranın iki tarafı arasında oluşan potansiyel farkın (ΔX), membran kalınlığına (δ_m) oranı olarak ifade edilir [Mulder, 1996]. Sürücü kuvvet, membran kalınlığının her bir birim kalınlığına tekabül eden farktır.

ΔF : Sürücü kuvvet

$$\Delta F = \frac{\Delta X}{\delta_m} \quad (2.1)$$

Sisteme sürekli bir kuvvet uygulandığında bu kuvvet kararlı hale geçtikten sonra oluşan akım arasında doğru orantı oluşur. Bu membran tıkanması gerçekleşene kadar sürer. Sürücü kuvvet ile membranın geçirimsizlik kat sayısı arasındaki ilişki akıyı (J) verir.

- $J = Ak_1$
- F_{ort} = Ortalama sürücü kuvvet
- A = Geçirimsizlik katsayısı

$$J = F_{ort} \cdot A \quad (2.2)$$

$$Akı (J) = \text{Sürücü kuvvet } (F_{ort}) \times \text{Geçirimsizlik Katsayısı } (A)$$

Bu formülasyon, oluşan transferin membranın fiziksel ve kimyasal özelliklerine ne derece bağlı gerçekleştiği hakkında bilgi vermez. Yalnızca, giriş ve çıkış durumuna göre bu parametreleri değerlendirir. Yukarıdaki denklemdeki “geçirimsizlik katsayısı” (A) çalışılan çözeltinin hangi hızda ayrımının gerçekleştirildiğini yani kütle transferinin hızının ne olduğunu belirtir. Fick kanununda da benzer ilişki mevcuttur.

2.7.4. Prosesi etkileyen bazı parametreler

2.7.4.1. Akı

Birim zamanda membranın birim yüzey alanından geçen çözelti (süzüntü) miktarıdır. Buna birim yüzey alanından geçen debide denir. Akı, sürücü kuvvet basınç (Tablo 2.7 ‘de bazı membran tipleri ve basınçları gösterilmiştir [Wiesner and Aptel, 1996]) olduğu durumlarda, basınç ile doğru orantılıdır. Darcy kanunu ile açıklanır.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_{mh}} \quad (2.3)$$

İle tanımlanmaktadır [Wiesner and Aptel, 1996]. Burada;

- J : Akı
- ΔP : Membrandaki basınç farkı
- μ : Akışkanın viskozitesi
- R_{mh} : Membranın hidrolik direnci

Tersinir olmayan sistemlerin termodinamiği konu olduğunda, Kedem-Katchalsky eşitliğiyle açıklanır.

$$J_v \propto L_v \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \cdot \pi) \quad (2.4)$$

- L_v : Suyun geçirimsizlik katsayısı
- $(\Delta P - \sigma \cdot \Delta \cdot \pi)$: Net basınç farkı
- $\Delta \pi$: Osmotik basınç farklılığı
- σ : Giderim veriminin alabileceği maksimum değer (birleşim etkisi).

İki eşitlik birleştirilirse;

$$J_v = \frac{(\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi)}{\mu \cdot R_{mh}} \quad (2.5)$$

olarak ifade edilir[Wiesner and Aptel, 1996].

MF ve UF’da osmotik basınç ihmal edilebilir çünkü bu filtrasyonlarda büyük moleküller ve kolloidal yapıların oluşturduğu osmotik basınç çok küçüktür.

Sistemde kapiler akımın hakim (membran boşluklarında) olduğu varsayılırsa akı, Hagen-Poiseuille eşitliği ile açıklanabilir:

$$J_{w,vol} = \frac{A_{gözenek} r_{gözenek}^2 \Delta P}{A_m 8 \mu \theta \delta_m} \quad (2.6)$$

Tablo 2.7: Basınç sürücülü membranlara ait, membran direnci ve basınç farkı.

Membran türü	Membran direnci (m^{-1})	Basınç farkı (ΔP)(<i>bar</i>)
TO	10^{10}	8-80
NF	10^8	3,5-20
UF	10^7	0,5-7
MF	10^6	0,3-3

Burada;

- $r_{gözenek}$: Her bir boşluğun çapı
- $\frac{A_{gözenek}}{A_m}$: Açık boşluk alanının tüm membran alanına oranı
- θ : Gözenek şekil yapısı faktörü
- δ_m : Membran kalınlığı

Bu eşitlik Darcy ile birleştirilirse:

$$J_{w,vol} = \frac{A_{gözenek} r_{gözenek}^2}{A_m 8 \theta} \cdot \frac{\Delta P}{\mu \delta_m} = k \frac{\Delta P}{\mu \delta_m} \quad (2.7)$$

elde edilir.

$$\text{Burada } k = \left(\frac{A_{gözenek} r_{gözenek}^2}{A_m 8 \theta} \right),$$

membranın geçirgenliğini göstermektedir. Burada membran direnci

$$R_m = \frac{A_m 8 \theta \delta_m}{A_{g\ddot{oz}enek} r_{g\ddot{oz}enek}^2} \quad (2.8)$$

ile hesaplanır [Wiesner and Aptel, 1996].

2.7.4.2. Giderim Verimi

Boyutsuz bir büyüklük olan verim, R ile gösterilir. Çalışılacak çözeltinin tamamı membrandan geçer ise “0”, çözeltinin sadece çözücüsü geçer hedef çözünenin tamamı tutulursa “1” olur. Ancak verim terimi iki farklı şekilde ifade edilir. Bunlar gözlenen giderme verimi ($R_{g\ddot{ö}zlenen}$ veya R_0) ve gerçek giderme verimi ($R_{gerçek}$ veya R_g)’dir. Burada gözlenen giderme verimi süzüntü akısının konsantrasyonunun besleme akımının konsantrasyonu ile karşılaştırılmasını ifade eder. Gerçek giderme verimi ise çözeltinin membran yüzeyindeki konsantrasyonunun (konsantrasyon polarizasyonu), süzüntü akımının konsantrasyonu ile karşılaştırılmasıdır. Oluşan membran yüzeyindeki konsantrasyon C_m ile gösterilir.

$$R_0(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (2.9)$$

$$R_g(\%) = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (2.10)$$

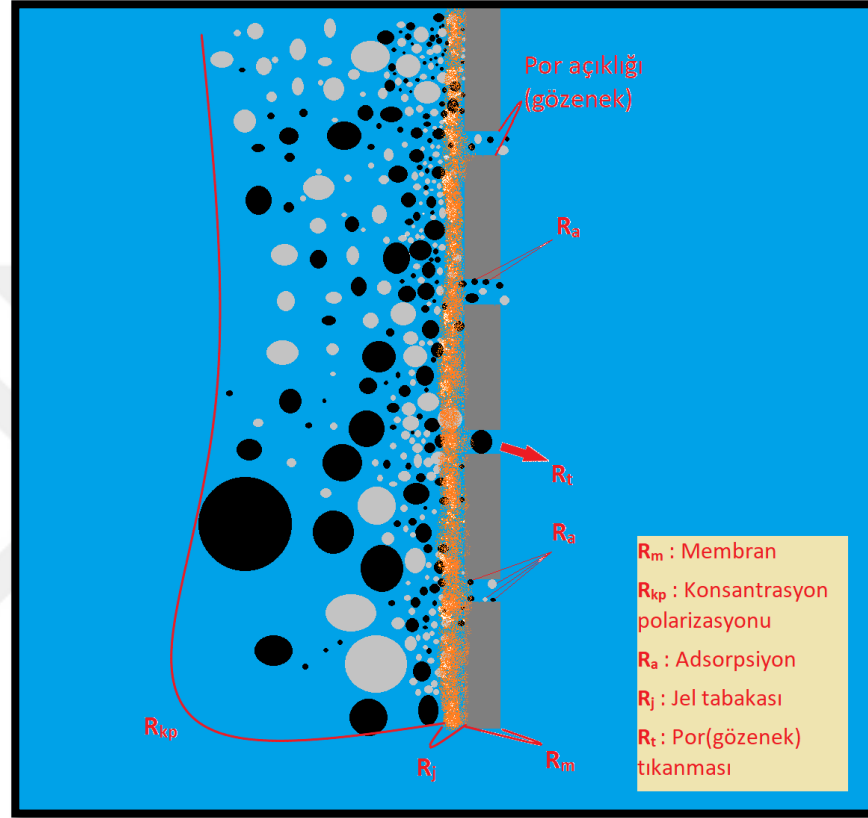
Burada;

- C_p : Süzüntü akımı konsantrasyonu
- C_f : Besleme akımı konsantrasyonu
- C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyon

2.7.4.3. Konsantrasyon Polarizasyonu

İdeal bir membran olduğu var sayılırsa bu membrandan geçecek çözeltiye sadece membran direnci (R_m) etki eder. İşletme devam ettikçe membran yüzeyinde geçemeyen maddelerin konsantrasyonunda artış meydana gelir. Bu konsantrasyon ilave direnç oluşturur ve buna konsantrasyon polarizasyonu direnci (R_{cp}) denir. Bu konsantrasyon artışı devam ettikçe jel-kek gibi bir tabaka oluşur ve bu sebeple oluşan dirence kek tabakası direnci (R_g) yada jel polarizasyonu denir. Bunun yanında

membran tipine bağı olarak gözenekli membranlarda, gözeneklerin tıkanması sonucunda meydana gelen gözenek direnci (R_p) oluşur. Bir diğer direnç ise genelde gözeneklerin üzerinde oluşan ayrıca boşluk çapını da daraltan adsorpsiyon sebebiyle oluşan adsorpsiyon direncidir (R_a). Bunlar Adsorpsiyon , membran yüzeyinde de oluşabilir [Mulder, 1996]. Şekil 2.6'da Membran yüzeyinde ve porlarda oluşan dirençler gösterilmiştir [Mulder, 1996].



Şekil 2.6: Membran yüzeyinde ve porlarda oluşan dirençler.

Membran yüzeyindeki konsantrasyon arttıkça, membran yüzeyinden geriye doğru bir difüzyonik akı oluşturur. Membran prosesi eğer yatay akışlı ise bu ters akı sebebiyle akışkan yavaşlar. Bunun temel sebebi viskozite artışı sebebiyle kayma gerilmesinin düşmesidir. Akışkanın hızı membran yüzeyinde neredeyse sıfır olur. Akışkanın hızının farklılaştığı ve düştüğü bölge bir sınır tabakası oluşturur. Oluşan bu sınır tabakadaki konsantrasyona, konsantrasyon polarizasyonu denir.

2.7.4.3.1. Konsantrasyon Polarizasyonunu Etkileyen Faktörler

Sınır tabakası kalınlığı, akı, yüzeydeki yapısal özellikler ve çözünmüş maddelerin difüzyon katsayısıdır. Konsantrasyon polarizasyonunu azaltmanın bir diğer en bilinen yöntemi membran yüzeyindeki türbülansı arttırmaktır. Bu sayede yüzeyde birikmiş, adsorplanmış, jelleşme ve kekleşmenin düzeni dağıtılır. Bazen bu düzenin bozulması membran yüzeyinde boşluk oluşturucular sayesinde olur [Baker, 2012]. Önemli parametrelerden kütle transfer katsayısı (k) hız, yoğunluk, viskozite, difüzyon katsayısı ve modül geometrisine bağlıdır. Boşluk oluşturucuların dezavantajı ise basınç azalttıkları için buna bağlı enerji ihtiyacını artırırlar [Mulder, 1996]. Membran boyunca geçen toplam akımın artması da konsantrasyon polarizasyonunu artırır [Baker, 2012]. Tablo 2.8’de Konsantrasyon polarizasyonunun etkisi Tablo 2.9’da ise konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak için uygulanan metotlar verilmiştir [Scott, 1995].

Tablo 2.8: Membran proseslerde konsantrasyon polarizasyonunun etkisi.

Membran Ayrımı	Etki	Faktörler
MF ve UF	Kuvvetli	Düşük k ve yüksek J değerleri (C_m ’nin büyük olduğunu göstermektedir)
NF ve TO	Orta	Yüksek k ve düşük J değerleri (Orta büyüklükte C_m değerleri vermektedir)

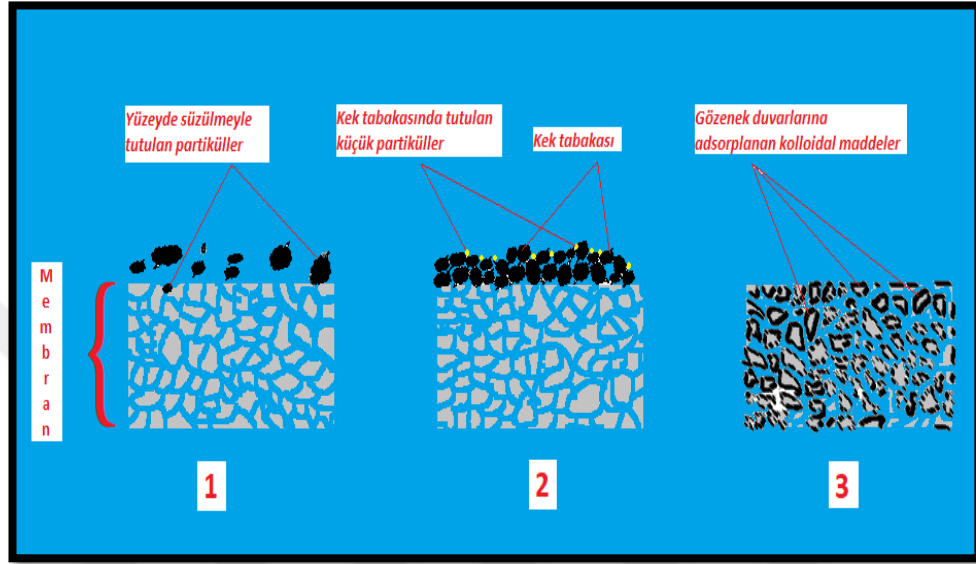
Tablo 2.9: Konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak için uygulanan metotlar.

Metod	Etki
İyi ön arıtma	Su kalitesi iyileştiği için konsantrasyon polarizasyonu etkisi azalır
Yatay hızın artırılması	Konsantrasyon polarizasyonu etkisi azalır
Türbülans oluşturmak	Basınç azalması yüksek olabilir
Akım kararsızlıkları	Şaşırtıcılar ile akım değiştirmek vorteks oluşturmak
Aşırı ses dalgaları	Aşırı ses dalgaları membran yüzeyinde kavitasyona sebep olur. Kompleks modül tasarımı meydana getirir
Elektriksel yük	Elektrik alanları, makro moleküllerin yüklerini etkiler
Kimyasal metodlar	Membran yüzeyinde yük değişiklikleri meydana getirir

2.7.5. Membran Tıkanması

Membrandaki gözeneklerin tıkanmasına böylece akının azalmasına, membran tıkanması denir. Bu tıkanmanın bir göstergesinde, süzüntü ile konsantre arasında oluşan basınç farkıdır. Bunun dışında giderme veriminde oluşan değişimlerde tıkanma

göstergesidir. Tıkanmasının etkisiyle verim artada bilir azalada bilir [Wiesner and Aptel, 1996]. Tıkanma, gözenek tıkanması, gözenek daralması ve kek oluşumu mekanizmaları, geri dönüşlü – geri dönüşsüz tıkanma durumuna göre veya tıkanmaya sebep olan maddeler (partiküller, biyokirleme ve doğal organik madde) ile karakterize edilmektedir bazı tıkanma çeşitleri Şekil 2.7’de gösterilmiştir [Crittenden et al., 2012].



Şekil 2.7: Membran filtrasyonunda tıkanma çeşitleri.

1) Süzme: akımla gelen partiküllerin boyutları membran porlarının boyutundan büyük olduğunda geçemez ve membran yüzünde tutulur.

2) Kek tabakası: Yüzeyde toplanan, boyutları por boyutundan büyük partiküller, boyutları por boyutundan küçük partikülleri engeller ve onları pora ulaşmadan yüzde tutarlar.

3) Adsorpsiyon: Boyutları por boyutundan daha küçük partiküller porun içine girer ve por duvarlarına adsorplanır (Şekil 2.7).

Gözenek tıkanması: Çözeltideki partikülün gözeneği tamamen kapatacak şekilde gözeneğe girmesiyle meydana gelir.

Gözenek daralması: Çözeltideki, membranın gözenek boyutundan küçük kirleticilerin hidrodinamik yahut difüzyon yolu ile gözeneğin içine taşınması sonucu kirleticilerde var olan çekim gücü ile gözenek iç çeperine adsorplanması sebebiyle oluşan gözenek boşluğu hacminin daralması olayıdır.

Membran tıkanmasının 3 çeşidi mevcuttur.

Tersinir membran tıkanması: Bu tür tıkanmayı membran yüzeyine serbestçe tutunmuş kirleticiler oluşturur [Meng et al., 2009]. Fiziksel yöntemlerle temizlenir bu temizleme neticesinde oluşan akıdaki artış tersinir membran tıkanmasıdır. Konsantrasyon polarizasyonu sonucu oluşan akıdaki azalma, tersinir tıkanma sebebiyledir.

Tersinir olmayan membran tıkanması: Kirleticilerin yüzeye sıkıca tutunması yahut gözeneklerin tıkanmasıyla gerçekleşir. Tıkanmanın giderimi için kimyasal temizleme gereklidir [Meng et al., 2009]. Kimyasal temizleme gerçekleşmeden önce fiziksel temizleme denenir. Fiziksel temizleme sonrasında artan akı ile proses dengeye geldiğindeki ilk akının arasındaki fark tersinir olmayan membran tıkanmasıdır.

Geri dönüştürülemez membran tıkanması: Bu tür bir tıkanma membranın kullanım ömrünün tamamlandığını gösterir. Herhangi bir temizleme yöntemi mevcut değildir [Meng et al., 2009].

Organik maddeler membran tıkanmasında önemli odaklardır. Organik madde içeren çözeltilerde, hidrofilik membranlara göre hidrofobik membranlar daha fazla tıkanma eğilimindedir [Lainé et al., 1989]. Membran proseslerde etkili olan kirleticiler ve tıkanma çeşitleri Tablo 2.10'da verilmiştir [Field, 2012].

Membranlarda Tıkanmaya sebep olan ana mekanizmalar şöyledir [Goosen et al., 2010];

Adsorpsiyon: Membran gözeneklerin ve/veya membran yüzeyinde gerçekleşen çözeltinin içeriğine göre oluşan fiziksel ve/veya kimyasal etkileşim sonucu oluşan tutunmadır.

Jel oluşumu: Çözeltide protein bazlı kirleticiler olduğunda yoğunlukla görülen bu mekanizma, membran yüzeyinde jel benzeri katman şeklinde oluşur.

Gözenek tıkanması: Çözeltideki kirleticilerin membran gözeneklerinin içinde tutunup birikmesiyle gerçekleşir

Biyotıkanma: Atıksuyun içeriğine göre bazı durumlarda mikroorganizmalar membran yüzeyine yahut gözeneklerine tutunup üreyebilirler. Bunun miktarı arttıkça tıkanmaya sebep olur. İşte bu tıkanma yüzünden oluşan akı kaybına biyotıkanma denir [Ridgway and Flemming, 1996]. Ayrıca mikroorganizmaların salgıları (EPS) sebebiyle biyofilmler oluşabilmektedir.

Tablo 2.10: Membran proseslerde etkili olan kirleticiler ve tıkanma çeşitleri.

Kirleticiler	Tıkanma çeşitleri
Büyük askıda katı maddeler	Giriş çözeltisinde bulunan ya da konsantrasyon polarizasyonu sonucu ortaya çıkmış parçacıklar modül kanallarını tıkayabilir. Aynı zamanda yüzeyde kek tabakası oluşmasına sebep olabilir
Küçük kolloidal maddeler	Kolloidal parçacıklar tıkanma katmanını oluşturabilir
Makromoleküller	Membranda jel veya kek oluşumuna sebep olurlar
Küçük moleküller	Bazı küçük organik moleküller polimerik membranlarla güçlü etkileşim kurma eğilimindedirler.
Proteinler	Membran yüzeyindeki gözeneklerle etkileşim içerisindedir
Çökelek oluşturan kimyasal reaksiyonlar	Konsantrasyon artışları veya pH değişimleri tuz ve hidroksitlerin çökmesine sebep olabilir
Biyolojik	Membran yüzeyinde bakteri büyümesi veya hücre dışı polimerik maddelerin oluşması

2.7.5.1. Çökelmeli Tıkanma

Çözeltideki doğal organik madde konsantrasyonu arttığında membran üzerine adsorplanabilirliği, klasik adsorpsiyon izotermi ile sabittir [Crozes et al., 1993a], [Jucker and Clark, 1994], ve bunun sonucunda hem yüzeyde kek oluşumu hem de gözenek sıkışması, tıkanmayı oluşturan mekanizmalar olarak düşünülmektedir [Combe et al., 1999], [Yuan and Zydney, 1999], [Yuan et al., 2002]. Ayrıca çözeltideki inorganik madde konsantrasyonları membran yüzeyine birikirse, çözünürlük konsantrasyonlarının (ÇK) üzerine çıkabilir. Eğer ÇK'nın üzerinde bir konsantrasyon oluşursa suda çökelmeli tıkanmanın sebebi olan çökelmeyi oluşturur. Bu tıkanma türü özellikle NF ve TO membranlarda çok sık görülür. Bunun sebeplerinden birisi bu membranlar çift yahut tek yüklü iyonları (Katyon, Anyon) tutmakta çok sık kullanılır. Zaten bu yüklü iyonlar çökebilin inorganik maddeyi oluşturur. Bu kirleticilerden bazıları karbonatlar, hidroksitler, sülfat ile çökebilin demir, kalsiyum magnezyumdur.

Bu tip çökelmeyi önlemek, çökelme gerçekleştiren katyon ve anyonların birisinin konsantrasyonunu azaltmakla olur. Membran prosesi öncesi, ön arıtma (yumuşatma, çökelme, iyon değiştirme vb.) ile bu iyonların konsantrasyonları düşürülüp çökelme ihtimali azaltılabilir. Özellikle metaller ile çökebilin hidroksitlerin veya karbonatların konsantrasyonları asit ilavesiyle düşürülebilir. Yahut antiskalanlar ilavesiyle kompleks oluşumu sağlanıp muhtemel birleşme ve çökelmenin önüne geçilebilir.

2.7.5.2.Kek Tabakası Oluşumu

Membran yüzeyindeki konsantrasyon artışı, kek oluşumunda temel etkindir. Bu konsantrasyon artışı bir seviyeden sonra konsantrasyon polarizasyonu ihmal edilebilir olur. ($R_{cp} \ll R_c$). Burada

- R_c : Kek direnci
- R_{cp} : Konsantrasyon polarizasyonu direnci

Kek tabakası kalınlığının spesifik kek direnci ile çarpılmasıyla kek direnci bulunur. ($R_c = R_{cp} \cdot L$)

Membran ayırma sınır değerinden daha küçük boyuttaki partiküller kek tabakası tarafından tutulur ve membrana ulaşmasının önüne geçilmiş olunur. Bu sayede gözenek sıkışmasından kaynaklanan tıkanma minimize edilir ve filtrasyon verimliliği artmış olur [Crittenden et al., 2012].

2.7.6. Membranların Temizlenmesi

2.7.6.1. Fiziksel Yöntemler

Membran yüzeyinde yahut gözeneklerinde oluşan kirliliğin mekanik yöntemlerle giderilmesidir.

İleri-Geri Yıkama: Modül girişinden konsantre tarafa doğru membran yüzeyine yüksek hızda tazyikli su verilmesidir. Geri yıkama ise aynı işlemin aksi istikamette gerçekleştirilmesidir. Kolloidal parçacıkların gideriminde etkilidir.

Geri Yıkama: Membrandan geçen süzüntü suyunun besleme tarafına geri basılmasıyla gerçekleşir. Su membrandan geri geçerken içten dışa doğru gözenekleri temizler.

Hava ile yıkama: Filtrasyon gerçekleşirken aynı anda tıkanmayı azaltmak için hava sıyırma periyodik olarak uygulanabilir.

Ses dalgası: Ses dalgasının etkisiyle kavitasyon oluşturulur. Kavitasyon, sıvı içinde oluşan baloncukların büyüüp patlaması böylece mekanik ve kimyasal bir etkinin ortaya çıkmasıdır. Bu mekanik etkiyle tıkanmayı azaltır. Bu yöntemin avantajı, ikincil kirlleticilerin oluşmaması ve sistem çalışırken operasyonun yürütülebilir olmasıdır. Dezavantajı ise maliyetinin yüksek oluşudur.

Elektriksel alan oluşturma: Membran yüzeyinde oluşturulan elektriksel alan membran yüzeyindeki kirleticileri membrandan ayırıp alan içine çekerler bu sayede membran temizlenmiş olur. Buna ek olarak konsantrasyon polarizasyonunu azaltıp, akıyı arttırır. Elektriksel alan çözeltinin iletkenliğine, kullanılan malzemeye, elektriksel alana ve elektrotlara göre değişir. Avantajı, sistem çalışırken operasyon yürütülebilir. Dezavantajı maliyeti yüksek oluşudur.

2.7.6.2. Kimyasal Yöntemler

Bu yöntemler fiziksel temizleme yeterli olmadığında kullanılır. Kimyasal yıkama, akıdaki düşüşü giderme, trans membran basıncını eski haline getirmek için kullanılır. Bu yöntemin başarısı, doğru kimyasal seçimine dayalıdır. Günümüz atıksuyu kompleks kirleticilerden oluştuğu için, farklı kimyasallar ya da farklı kimyasalların kombinasyonu ile çalışılmak zorundadır [Miguel et al., 2011], [Demir et al., 2017]. MF/UF membranlar 1 ay , NF/TO membranlar 3 ila 12 ay arasında kimyasal temizliğe tabi tutulur.

2.7.7. Membran Tıkanmasını Azaltmak Amacıyla Kullanılan Metotlar

Membran performansı (akı-verim), membran yapısına, proses ve modül şartlarına bağlıdır. Performansın kötüleşmesini, engellemek için bazı işletme ve çalışma pratikleri değiştirilir.

Ön arıtma: Mikroorganizma, partiküler maddeler, demir ve mangan gibi bazı metaller için ön arıtma gerekebilir [Curcio et al., 2015]. Kimyasal ilavesi, klorlama, adsorpsiyon, yumaklaşma-çöktürme, sıcaklık ayarlama, pH ayarlama yapılabilir ayrıca bazen NF ve TO öncesi MF ve UF yapılabilir [Mulder, 1996].

Membranın özellikleri: Hidrofobik ya da hidrofiliklik, çözelti ihtivasına göre tıkanmayı değiştirebilir. Yahut yüzey yükünün değiştirilmesi de bazı durumlarda tıkanmayı azaltabilir. Ön adsorplama da tıkanmaya etki eder. Adsorplanan madde yüzeyden temizlenebilir.

Modül ve proses şartları: Konsantrasyon polarizasyonunun önüne geçilirse tıkanma azalmaktadır. Konsantrasyon polarizasyonunda kütle transfer katsayısı değerine bağlıdır. Bu sebeple kütle transfer katsayısını değiştirmek gerekir. Bu da

yüksek yatay hız veya düşük akıda işletilmeyle sağlanabilir. Buna ek olarak türbülans arttırıcılarda etkili bir pratiktir[Mulder, 1996].

2.8. Adsorpsiyon Prosesi ve Aktif Karbonun Kullanımı

2.8.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, her katı yüzey üzerinde bulunan doymamış ve dengesiz moleküler kuvvetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu nedenle, katı bir yüzey bir sıvı veya gaz ile temas ettirildiğinde, yüzeyin kuvvet alanları ile sıvı veya gazın kuvvetleri arasında bir etkileşim vardır. Katı yüzey, gaz veya sıvının moleküllerini, atomlarını veya iyonlarını kendi yüzeyinde çekerek ve tutarak bu artık kuvvetleri dengeleme eğilimindedir. Adsorpsiyon bu mekanizma sonucu bir yüzey veya arayüzde maddelerin birikmesi veya konsantrasyonunun artmasıdır [Weber, 1972]. Adsorpsiyon fazı adsorban olarak adlandırılır ve adsorbe edilen malzeme adsorbat olarak adlandırılır. Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı arayüzleri olmak üzere iki faz arasında gerçekleşebilir. Aktif karbon kullanıldığında adsorpsiyon fazı katıdır. Aktif karbon adsorpsiyonunda, katı ve sıvı fazlar arasında varsayımsal bir ara yüzey tabakası bulunur. Bu katman iki bölgeden oluşur: sıvının katı yüzeyin kuvvet alanında bulunan kısmı (gaz veya sıvı) ve aktif karbonun yüzey tabakası. Adsorpsiyonel yüzey reaksiyonları, faz veya yüzey sınırları içindeki aktif kuvvetlerin bir sonucu olarak meydana gelir. Bu kuvvetler karakteristik sınır enerjileri ile sonuçlanır. Sıvı fazın yüzeyinde gelişen yüzey gerilimi, sıvı molekülleri arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Sıvı (çözücü) moleküller, çözünen moleküller için birbirlerinden daha küçük bir çekici kuvvete sahiptir. Bu nedenle, yüzey gerilimini azaltan bir çözünen yüzeyde konsantre olur. Çözünür materyalin bir sınırda veya yüzeyde artan konsantrasyonu olayı, genel olarak adsorpsiyon olarak adlandırılır [Weber, 1972] Adsorpsiyon terimi, moleküllerin arayüzey tabakasında biriktiği süreci ifade ederken, desorpsiyon bunun tersini ifade eder.

2.8.2. Adsorpsiyon Türleri

Çoğu su ve atık su arıtma uygulamasında, iki ana itici güç, bir çözünenin bir çözeltiden katı bir faza adsorpsiyonu ile sonuçlanır. İlk itici güç, çözünen maddenin liyofobik (çözücü sevmeyen) karakteri ile ilgilidir. Adsorpsiyon yoğunluğu için en

önemli faktör çözünmüş bir maddenin çözünürlüğüdür. Hidrofilik bir madde su sistemini sever ve orada kalmaya meyillidir. Bu nedenle, katı bir fazda daha az adsorbe edilebilir. Aksine, hidrofobik bir madde suda kalmaktan çok adsorbe olma eğilimindedir. Adsorpsiyon için ikinci itici güç, çözünenin katıya elektriksel çekiminden dolayı çözünenin katıya olan afinitesidir. Bu tip adsorpsiyon, Van der Waals çekiminin veya adsorbanla kimyasal etkileşimin bir sonucu olarak ortaya çıkabilir. Bu kuvvetler, çözünenin belirli bir katı için yüksek afinitesinden kaynaklanır [Weber, 1972]. Van der Waals kuvvetleri tarafından indüklenen adsorpsiyon, genellikle, uygun enerji bölgeleri arasında moleküller arası çekimlerin gerçekleştiği fiziksel adsorpsiyon veya fisorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziki adsorpsiyonda elektron alışverişi olmaz. Adsorbat, nispeten zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından yüzeye bağlanır. Fiziksel adsorpsiyonda, benzer adsorpsiyon ısılarına sahip çoklu katmanlar oluşturulabilir. Fiziksel adsorpsiyon, 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda baskındır ve nispeten düşük adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilir ve en fazla birkaç kcal/mol'dür. Kural olarak, adsorbe edilen bir maddenin kritik sıcaklığına yakın daha düşük bir sıcaklıkta meydana gelen tersinir bir işlemdir. Adsorbat, kimyasal adsorpsiyona kıyasla fiziksel adsorpsiyonda belirli bir bölgeye daha az güçlü bir şekilde bağlanır [Inglezakis and Pouloupoulos, 2006]. Bu nedenle, fiziksel olarak adsorbe edilen molekül, arayüz içinde hareket etmekte serbesttir [Weber, 1972]. Kimyasal adsorpsiyonda veya kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat, adsorban ile kimyasal etkileşime girer. Kemisorpsiyon, belirli yüzey bölgeleri ve çözünen moleküller arasında bir kimyasal bağ oluşturularak elektron alışverişini içerir. Kimyasal olarak adsorbe edilen adsorbatlar, yüzeyde veya arayüz içinde hareket etmekte serbest değildir. Kimyasal adsorpsiyon, yüksek adsorpsiyon enerjisi (onlarca kcal/mol) ile karakterize edilir, çünkü adsorbat, adsorban üzerindeki aktif merkezlerde güçlü lokalize bağlar oluşturur. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona kıyasla yüksek sıcaklıklarda daha baskındır, çünkü kimyasal reaksiyonlar daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı ilerler. Genel olarak, sadece tek bir moleküler tabaka kimyasal olarak adsorbe edilebilir [Weber, 1972], [Inglezakis and Pouloupoulos, 2006]. İki tür adsorpsiyon arasındaki en önemli fark, adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüdür. Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon entalpisi, sıvılaştırma ısısı ile aynı mertebededir ve genellikle mol başına 10 ila 20 kJ'yi geçmezken, kimyasal adsorpsiyonda entalpi değişimi genellikle mol başına 40 ila 400 kJ civarındadır. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir ve herhangi bir adsorbat-adsorban sistemi arasında meydana gelir, ancak

kimyasal adsorpsiyon spesifiktir. Fiziki adsorpsiyon ve kemisorpsiyon arasındaki bir diğer önemli fark, adsorbe edilen fazın kalınlığıdır. Fizibisorpsiyonda çok moleküllü olmasına rağmen, kemisorpsiyonda kalınlık tek moleküllüdür. Bu iki adsorpsiyon şekli, adsorpsiyonda birlikte etkileşime girer. Organik moleküllerin adsorpsiyonu çok çeşitli bağlanma enerjileri sergiler. Düşük enerjiler genellikle fizisorpsiyon ile ilişkilendirilirken, daha yüksek enerjiler kemisorpsiyon ile ilişkilidir. Bununla birlikte, genellikle fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon arasında ayırım yapmak çok zordur [Weber, 1972] .

2.8.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.8.3.1. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyonun kapsamının genellikle spesifik yüzey alanıyla orantılı olduğu kabul edilir. Spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon için mevcut olan toplam yüzey alanının oranıdır. Daha ince bölünmüş ve daha gözenekli adsorbanların, adsorbanın birim ağırlığı başına daha fazla adsorpsiyon sağlaması beklenir. Yüzey, genişliği derinlikten daha büyük olan çıkıntılar veya boşluklar içerdiğinde dış olarak veya derinliği genişlikten daha büyük olan gözenekler ve boşluklar içerdiğinde iç olarak karakterize edilebilir.

2.8.3.2. Adsorbatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Genel olarak, bir bileşiğin adsorbe edilebilirliği, artan moleküler ağırlık ve artan çift bağlar veya halojenler gibi fonksiyonel grupların sayısı ile artar [Cheremisinoff, 2002]. Daha büyük moleküller, aktif karbona daha küçük moleküllerden daha iyi adsorbe edilir. Çözünen maddenin çözünürlük derecesi de adsorpsiyon için birincil endişe kaynağıdır. Belirli bir çözünenin adsorpsiyon derecesi ile adsorpsiyonun meydana geldiği çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Yüksek çözünürlük, çözünen-çözücü bağlarının, çözünen ile adsorban arasındaki çekici kuvvetlerden daha güçlü olduğu anlamına gelir. Adsorbat polaritesi bir diğer önemli faktördür. Polar bir çözünen tercihen polar bir adsorban tarafından adsorbe edilirken, polar olmayan bir çözünen polar olmayan bir adsorban tarafından daha kolay adsorbe edilir. Aktif karbon, polar olmayan molekülleri polar moleküllerden daha iyi adsorbe eder. Çözünürlükteki bir artış, çözünen ile çözücü arasındaki daha büyük bir afiniteyi

yansıtır ve karbon tarafından uygulanan çekime karşı hareket eder. Sonuç olarak, çözünürlüğü artıran herhangi bir değişiklik, adsorbe edilebilirliğin azalmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu nedenle, polar gruplar (su için bir afinite ile karakterize edilir) genellikle sulu çözeltilerden adsorpsiyonu azaltır. Zayıf asitlerin ve bazların ayrışma sabitleri de adsorpsiyon derecesini etkiler. Bunun nedeni, iyonlaşma derecesinin ayrışma sabiti tarafından belirlenmesidir. İyonik ve moleküler formların adsorpsiyonu, ikincisi öncekine kıyasla çok daha iyi adsorbe edilecek şekilde farklılık gösterir. Daha büyük ayrışma sabiti, genellikle aktif karbon üzerinde adsorbe edilemeyen daha yüksek miktarda iyonik form ile sonuçlanır. İkame gruplarının varlığı da organik kimyasalların adsorbe edilebilirliğini etkiler. İkinci veya üçüncü bir ikame edicinin eklenmesi, genellikle birinci ikame edicinin etkisini genişletir. Bir ikame grubunun etkisi, örneğin orto, meta ve para [Hassler, 1963] gibi işgal edilen konuma bağlıdır. Dallanmış zincirler genellikle düz zincirlerden daha fazla adsorbe edilebilir. Öte yandan, artan bir zincir uzunluğu adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa neden olur [Suzuki, 1990]. Bir moleküldeki atomların ve grupların mekansal düzenlemeleri adsorbe edilebilirliği etkiler.

2.8.3.3. pH

Organik moleküller yüksek pH değerlerinde negatif iyonlar, düşük pH değerlerinde pozitif iyonlar ve ara pH değerlerinde nötr moleküller oluştururlar. Çoğu organik maddenin adsorpsiyonu nötr koşullarda daha yüksektir. Genel olarak, organik kirleticilerin aktif karbon tarafından sıvı fazda adsorpsiyonu azalan pH ile artar. Bu, düşük pH değerlerinde karbon yüzeyindeki negatif yüklerin nötralizasyonundan kaynaklanır. Negatif yüklerin nötralizasyonu, difüzyonun önündeki engeli azaltır ve daha aktif adsorpsiyon bölgelerine yol açar. Bu etkinin kapsamı, aktif karbonun tipine ve aktivasyon tekniğine göre değişir. pH değerlerindeki farklılıklar, aktif karbon üzerindeki asidik veya bazik yüzey fonksiyonel gruplarına bağlı olarak da ortaya çıkabilir. Bu gruplar, sabit yüzey fonksiyonel grupları yerine damıtılmış su ile basit temas ile serbest bırakılabilir. Adsorpsiyon kapasitesi ile yüzey asiditesi arasında daha önce ters bir ilişki bildirilmiştir [Karanfil et al., 1999].

2.8.3.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon, aktif karbonun ve çözünen maddenin özellikleri arasındaki özel ilişkileri içerir. Bu nedenle, sıcaklığın nicel etkileri tüm karbonlar ve çözünen maddeler için aynı değildir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan, adsorpsiyon derecesi azalan sıcaklıkla artmalıdır. Bununla birlikte, artan sıcaklık, çözünenin sıvıdan adsorpsiyon bölgelerine difüzyon hızını da artırır, bu da sonuçta artan bir adsorpsiyona yol açar. Gazlara karşı çözünenlerin adsorpsiyonunda önemli bir fark, sıcaklığın rolünde bulunur. Sıcaklıktaki bir artış, bir gazın ara yüzeyden kaçma eğilimini artırır ve bu nedenle adsorpsiyonu azaltır. Ancak sıvıdan adsorpsiyonda sıcaklığın çözücü afiniteleri üzerindeki etkisi daha baskındır [Hassler, 1963].

2.8.3.5. Adsorbanın Gözenekliliği

Adsorpsiyon performansı, iç yüzey erişilebilirliğinin durumuna bağlıdır. Adsorban malzemelerin çok önemli ve belirleyici bir özelliği gözenek yapısıdır. Toplam gözenek sayısı ve bunların şekli ve boyutu, adsorpsiyon kapasitesini ve hatta adsorpsiyon hızını belirler. Adsorpsiyon proseslerinde gözeneklerin önemi büyük ölçüde boyutlarına bağlıdır. Katı adsorbanların çoğu, farklı boyut ve şekillerde gözeneklerden oluşan karmaşık bir yapıya sahiptir. Toplam gözeneklilik genellikle üç gruba ayrılır. IUPAC tavsiyesine göre, mikro gözenekler 2 nm'yi geçmeyen gözenekler, mezo gözenekler 2 ila 50 nm arasındaki gözenekler ve makro gözenekler 50 nm'den büyük genişliğe sahip gözenekler olarak tanımlanır. Yukarıdaki sınıflandırma, adsorpsiyon literatüründe yaygın olarak kabul edilmektedir. Bir başka sınıflandırma, genişliği 0,7 nm'den az olan gözenekler olan ultramikro gözenekler içerir [Inglezakis and Pouloupoulos, 2006]. Makro gözeneklerin yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizması, düz yüzeylerdekinden farklı değildir. Makro gözenekli adsorbanların spesifik yüzey alanı çok küçüktür. Bu nedenle, bu yüzeydeki adsorpsiyon genellikle ihmal edilir. Kapiler adsorbat yoğunlaşması makro gözeneklerde oluşmaz [Dąbrowski, 2001]. Makro gözenekler, küçük molekülleri hacim olarak değil, yüzey olarak adsorbe eder. Örneğin, makro gözeneklerdeki fenol adsorpsiyonunun, mezo ve mikro gözeneklerdekinden daha az önemli olduğu rapor edilmiştir [Aktaş and Çeçen, 2006]. Mezogözenekler durumunda, adsorban yüzey

alanının ayrı bir fiziksel anlamı vardır. Tek ve çok tabakalı adsorpsiyon mezogözeneklerin yüzeyinde ardışık olarak gerçekleşir ve adsorpsiyon kılcal, adsorbat yoğunlaşma mekanizmasına göre ilerler. Spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı, mezogözenekleri karakterize eden temel parametrelerdir. Mezo gözenekler ve makro gözenekler, adsorbat moleküllerinin mikro gözenekler yoluyla taşınmasında önemli bir rol oynar [Dąbrowski, 2001]. Mikro gözeneklerin boyutları genellikle adsorbat moleküllerinin boyutlarıyla karşılaştırılabilir. Adsorbanın tüm atomları veya molekülleri, adsorbat türleri ile etkileşime girebilir. Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon ile mezo ve makro gözenekler gibi daha büyük gözenekler arasındaki temel fark budur. Sonuç olarak, mikro gözeneklerde adsorpsiyon esasen bir gözenek doldurma işlemidir. Bu nedenle hacim, mikro gözeneklerde adsorpsiyon için ana kontrol parametresidir [Dąbrowski, 2001]. Toplam yüzey alanının çoğunun mikro gözeneklerde bulunduğu ve makro gözeneklerin toplam yüzey alanına katkısının çok düşük olduğu da göz önüne alındığında, mikro gözeneklerin adsorpsiyona katkısının daha yüksek olması beklenir. Ayrıca, mikro gözeneklerdeki daha yüksek sorpsiyon enerjisi, onları nispeten düşük moleküler ağırlıklı organikler için daha uygun adsorpsiyon bölgeleri haline getirir [Aktaş and Çeçen, 2006].

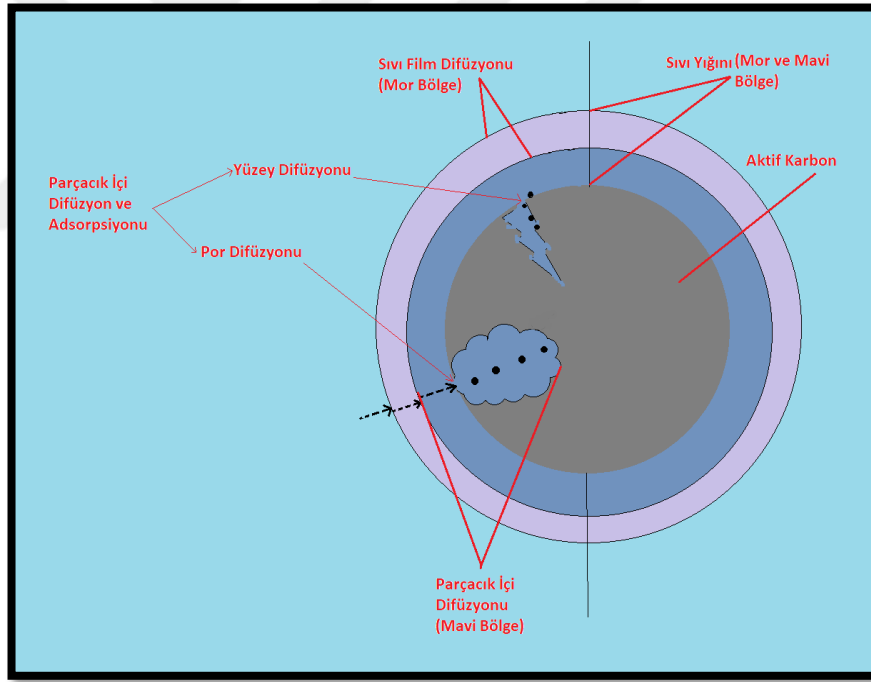
2.8.3.6. Kimyasal Yüzey Özellikleri

Adsorpsiyon performansı, adsorbanın kimyasal yüzey özelliklerine bağlıdır [De Jonge et al., 1996]. Aktif karbon yüzeyinin heterojenliği, adsorpsiyon kapasitesine önemli ölçüde katkıda bulunur. Karbon yüzeyinin heterojenliği, özellikle nispeten küçük miktarlarda bulunmasına rağmen yüzey asiditesi, polarite veya hidrofobiklik ve yüzey yükü gibi yüzey özelliklerini etkileyen yüzey oksijen grupları nedeniyle ortaya çıkar. Oksijen içeren yüzey fonksiyonel gruplarının sayısının artmasının karbon yüzeylerinin polaritesini arttırdığı belirtilmiştir. Bu nedenle, su için karbon yüzeyinin seçiciliği artar ve bu nedenle adsorbe edilen su kümeleri karbon gözeneklerini tıkayabilir [Karanfil et al., 1999]. Bu tür su kümeleri, karbon yüzeyindeki hidrofobik bölgelere kirletici erişimini önleyebilir, kirletici ve karbon yüzeyi arasındaki etkileşim enerjisini azaltabilir ve mikro gözeneklere kirletici erişimini engelleyebilir [Knappe, 2003]. Kimyasal olarak aktifleştirilmiş karbonlar, daha az hidrofobik ve daha negatif yüklü bir gözenek yüzeyine sahiptir. Aktif karbonun kimyasal işlemi, asidik yüzey

fonksiyonel gruplarının miktarını arttırırken, ısıtım işlemi, asidik yüzey fonksiyonel gruplarının sayısında bir azalma ile sonuçlanır [Julien et al., 1998]. Termal olarak aktifleştirilmiş karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin, kimyasal olarak aktifleştirilmiş karbonlarınkinden nispeten daha yüksek olduğu bulunmuştur [Aktaş and Çeçen, 2006].

2.8.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon sisteminde, yığın fazda adsorban ve adsorbat arasında denge kurulur. Adsorpsiyon kinetiğinin tanımı, dengeye yaklaşma hızıdır. Adsorpsiyon dengesi anında ortaya çıkmaz çünkü adsorpsiyon hızı genellikle aşağıdaki kütle taşıma mekanizmalarıyla sınırlıdır ve hem adsorbanın hem de adsorbat özelliklerine bağlıdır [Sontheimer et al., 1988]. Şekil 2.8’de, bir adsorbatın bir karbon yüzeyine ana taşınma mekanizmalarını ve adsorpsiyon olaylarını gösterir.



Şekil 2.8: Aktif karbondaki difüzyon mekanizmalarıyla taşınım ve adsorpsiyon.

2.8.4.1. Yığın Çözelti Taşınması (Adveksiyon)

Adsorbatlar ilk önce yığın çözeltiden aktif karbon partikülünü çevreleyen sınır su (sıvı film) tabakasına taşınmalıdır. Aktif karbonun askıda olduğu durgun suda bu

taşıma difüzyon yoluyla gerçekleşebilir. Bu taşınma doğru akış yahut türbülanslı karıştırma yoluyla da meydana gelebilir [Crittenden and Thomas, 1998].

2.8.4.2. Dış Difüzyon

Adsorpsiyonda, adsorban partiküllerini çevreleyen hidrodinamik sınır tabakası, sıvı film veya dış film olarak adlandırılan sabit su tabakası boyunca adsorbatın çözelti yığılmasından taşınması ile bağlantılı olarak karbon yüzeyine kütle transferine ek bir direnç gösterebilir.

2.8.4.3. Parçacık İçi (İç) Difüzyon

Partikül içi difüzyon, aktif karbon gibi bir partikülün yüzeyinden partikül içindeki bölgelere adsorbat transferini içerir. Bir sistemdeki hidrodinamik koşullardan bağımsızdır, ancak partikülün boyutuna ve gözenek yapısına bağlıdır. Parçacık içi difüzyon, sıvı dolu gözeneklerde çözünen maddelerin moleküler difüzyonu olan gözenek difüzyonu ile meydana gelebilir. Ek olarak, yüzey veya katı difüzyon olarak adlandırılan başka bir parçacık içi difüzyon türü daha vardır. Yüzey difüzyonu, adsorpsiyon gerçekleştikten sonra çözünen maddelerin adsorban yüzeyi boyunca difüzyonudur [Inglezakis and Pouloupoulos, 2006]. Yüzey difüzyonu, yalnızca yüzey çekici kuvvetlerin moleküllerin yüzey hareketliliğini önleyecek kadar güçlü olmadığı durumlarda meydana gelir. Yüksek yüzey alanına ve dar gözeneklere sahip gözenekli adsorbanlarda önemli olması muhtemeldir [Crittenden and Thomas, 1998]. Genel olarak, 'makro gözenek' ve 'mikro gözenek' difüzyonu sırasıyla 'gözenek difüzyonu' ve 'yüzey difüzyonu' olarak adlandırılır.

2.8.4.4. Adsorpsiyon Olayı

Adsorbat uygun bir bölgeye taşındıktan sonra bir adsorpsiyon bağı oluşur. Fiziksel adsorpsiyon durumunda, adsorbat maddenin adsorban üzerine fiili fiziksel bağlanmasının çok hızlı gerçekleştiği kabul edilir. Bu nedenle, hız sınırlayıcı adım olarak adlandırılan önceki difüzyon adımları (adveksiyon, harici difüzyon veya dahili difüzyon) arasındaki en yavaş adım olarak, adsorbatın çözeltiden çıkarıldığı genel hızı kontrol edecektir. Bununla birlikte, adsorpsiyona molekülün yapısını değiştiren bir kimyasal reaksiyon eşlik ediyorsa, kimyasal reaksiyon difüzyon adımından daha yavaş

olabilir ve dolayısıyla uzaklaştırma hızını kontrol edebilir [Snoeyink and Summers, 1999].

2.8.5. Su ve Atıksu Arıtımında Aktif Karbon

Aktif karbonlar gözenekli karbonlu adsorbanlardır. Çok çeşitli organik çözünenler, aktif karbon üzerine adsorpsiyon yoluyla tutunarak sudan ve atık sudan uzaklaştırılabilir ve bazı inorganik çözünenler de benzer yolla uzaklaştırılabilir. Aktif karbonun mikrokristal bir yapıya sahip, gözenekli yüzeyi, çözünen maddeleri ve gazları emer ve tutar; adsorbe edilen malzeme miktarı, aktif karbonun büyük iç yüzeyi nedeniyle potansiyel olarak çok büyüktür. Aktif karbon, yüksek bir adsorpsiyon yüzey alanına (500 – 1500 m²/g) sahipken, gözenek hacmi 0,7 ile 1,8 cm³/g arasında değişmektedir. Esas olarak toz aktif karbon (TAK) veya granül aktif karbon (GAK) formunda kullanılır.

2.8.6. Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbon, karbon atomlarının kaynaşmış altıgen halkalarından oluşan mikro kristallerden oluşur. Bireysel mikro kristaller arasındaki boşluklara gözenekler denir. Adsorpsiyonun çoğunun gerçekleştiği aktif karbonun mikro gözenekleri, ara katman mesafesi 3-35Å° olan iki paralel kristal düzlem arasında iki boyutlu boşluklar şeklindedir. Mikrokristallerin çapı, bir karbon altıgenin genişliğinin kabaca dokuz katıdır. Mikrokristalit düzlemlerini sonlandıran fonksiyonel gruplar, mikrokristalitleri birbirine bağlar. Adsorpsiyon mikrokristallerin düzlemsel yüzeylerinde ve düzlemlerin kenarlarındaki fonksiyonel gruplarda gerçekleşir [Suzuki, 1990]. Tipik bir aktif karbonun element bileşiminin %88 C, %0.5 H, %0.5 N, %1.0 S ve %6 ila %7 O olduğu ve denge inorganik kül bileşenlerini temsil ettiği bulunmuştur. Aktif karbon yüzeyleri genellikle çeşitli oksijen kompleksleri içerir. Bu karbon-oksijen yüzey grupları, ıslanabilirlik, polarite ve asitlik gibi yüzey özelliklerini ve bu malzemelerin katalitik, elektriksel ve kimyasal reaktivitesi gibi fiziko-kimyasal özelliklerini etkileyen açık ara en önemli yüzey gruplarıdır. Aktif karbon yüzeyindeki oksijen kompleksleri esas olarak güçlü karboksilik, zayıf karboksilik, fenolik ve karbonil grupları olmak üzere dört farklı asidik yüzey oksit formunda bulunur. Yüksek sıcaklıklarda aktivasyon, temel (basic-ana-basit) bir yüzey ile sonuçlanır. Yüzey oksitlerinin mevcudiyeti, aktifleştirilmiş karbonlara polar bir doğa ekler. Karbonların

inert bir atmosferde veya vakumda ısıtma işlemi bu yüzey oksit gruplarını uzaklaştırabilir [Suzuki, 1990]. Yüzey fonksiyonel grupları, çeşitli organik moleküllerin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynar. Aktif karbon ayrıca, ham maddeden türetilen, kül miktarı %1 ila %12 arasında değişen bir miktar kül içerir. Kül esas olarak silika, alümina, demir oksitler ve alkaline ve toprak alkali metallerden oluşur. Aktif karbondaki kül, hidrofilikliğini artırır. Bu, su arıtımı için TAK kullanıldığında avantajlıdır çünkü kül içeriği yüksekse TAK reaktör duvarlarına yapışmaz [Suzuki, 1990].

2.8.7. Aktif Karbon Çeşitleri

2.8.7.1. Toz Aktif Karbon (TAK)

TAK, %95-100'ü Amerikan Su İşleri Birliği Standardına göre 0,297 mm'lik veya ASTM D5158'e göre 0,177 mm'lik belirlenmiş bir elekten geçecek şekilde ezilmiş veya öğütülmüş karbon parçacıklarından oluşur [Inglezakis and Pouloupoulos, 2006]. TAK genellikle ahşaptan talaş şeklinde üretilir, TAK'ın ortalama parçacık boyutu 15-25 mm aralığındadır. TAK, hem içme suyunun hem de atık suyun arıtılmasında geniş uygulama alanı bulmaktadır. Atıksu arıtımında ya aktif çamura eklenir ya da ayrı bir üniteye atıksu ile temas ettirilir. TAK ayrıca sıvı fazdaki kolloidal fraksiyonlar için bir pıhtılaştırıcı görevi görebilir. TAK'ın rejenerasyonu oldukça zor olabilir, çünkü kolloidal partiküllerin rejenerasyondan önce sudan ayrılması gerekir [Suzuki, 1990].

2.8.7.2. Granül Aktif Karbon (GAK)

GAK genellikle kırılmış kömür veya kabuk granülleri şeklindedir. GAK, kömür katranı zifti gibi bağlayıcılar kullanılarak toz haline getirilmiş tozların granülasyonu ile da onarılabılır [Suzuki, 1990]. Sıvı fazdan TAK adsorpsiyonundan farklı olarak, sıvı fazdan GAK adsorpsiyonunda hız sınırlayıcı adım genellikle partikül içi difüzyon olur. GAK parçacıkları 0,2 ila 5 mm arasında değişen boyutlara sahiptir. GAK, sıvı faz uygulamaları için 8/20, 20/40 veya 8/30 ve buhar fazı uygulamaları için 4/6, 4/8 veya 4/10 gibi ağ boyutları ile belirlenir [Inglezakis and Pouloupoulos, 2006]. 12/42 mesh aralığındaki partikül boyutları, sıvı faz adsorpsiyonu için avantajlıdır [Suzuki, 1990]. İçme suyu ve atık su arıtımındaki bazı GAK uygulamalarında

partiküller üzerinde mikrobiyolojik bir film oluşabilir. Böylece kirleticilerin biyolojik olarak uzaklaştırılması, GAK adsorpsiyonu ile birleştirilir.

2.8.8. Aktif Karbon Rejenerasyonu ve Reaktivasyonu

Karbonların adsorpsiyon kapasitesi, kullanım üzerine kademeli olarak bozulur. Karbon adsorbe edici atık kalitesi minimum su kalitesi standartlarına ulaştığında, tükenen karbonun rejenere edilmesi, yeniden etkinleştirilmesi veya bertaraf edilmesi gerekir. Aktif karbon, esas olarak rejenerasyon ihtiyacı nedeniyle, hem yığın hem de kolon işletiminde büyük bir sermaye yatırımı ve yüksek işletme maliyetleri içerir. Kullanılmış adsorbanların rejenerasyonu, adsorpsiyon teknolojisinin en zor ve pahalı kısmıdır. Rejenerasyon, kirleticileri yok etmeden kirleticilerin karbondan çıkarılmasını içerir. Yeniden etkinleştirme, genellikle çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kirletici maddelerin yok edilmesi ve karbonun yeniden etkinleştirilmesi anlamına gelir. Kullanılmış karbonun rejenerasyonu mümkün değilse veya karbon adsorbe edilen madde tarafından geri döndürülemez şekilde kirlenmişse, kullanılmış karbon atılmalıdır. . En yaygın olarak kullanılan geleneksel teknikler termal, kimyasal ve elektrokimyasal rejenerasyondur. Karbon rejenerasyonu öncelikle termal yollarla gerçekleştirilir. Termal buharlaşma genellikle, su buharı, baca gazı ve oksijen gibi sınırlı miktarda oksitleyici gazların varlığında kurutma, termal desorpsiyon ve yüksek sıcaklıkta ısı işlem sürecini ifade eder. Karbonun gözenekleri içindeki organik madde oksitlenir ve böylece karbon yüzeyinden uzaklaştırılır. En yaygın olarak kullanılan iki rejenerasyon yöntemi, döner fırın ve çok ocaklı fırınların kullanımını içerir. Karbonun yaklaşık %5 – 10'u rejenerasyon sürecinde yok edilir veya nakliye sırasında kaybolur ve saf karbon ile değiştirilmelidir. Yenilenmiş karbonun kapasitesi, işlenmemiş karbondan biraz daha azdır. Tekrarlanan rejenerasyon, sonunda dengeye ulaşılana kadar karbon parçacıklarını bozar ve öngörülebilir uzun vadeli sistem performansı sağlar. Basınç salınımlı adsorpsiyon, gaz halindeki kirleticileri katı fazdan ayırmak için düşük basınç uygulanmasını içeren yaygın bir rejenerasyon işlemidir. Diğer yaygın işlemler, adsorbe edilen kirletici maddelerin buharlaştırılması için buhar, mikrodalgalar, gömülü ısıtıcılar veya sıcak bir soy gazın kullanımını içerir. Aktif karbon rejenerasyonu (veya yeniden aktivasyonu), çoğu durumda termal imha/yıkama sistemleri kullanılarak gerçekleştirilir. Bu koşullar altında, organik kirleticiler yüksek sıcaklıkta (tipik olarak 800°C'yi aşan) rejenerasyon

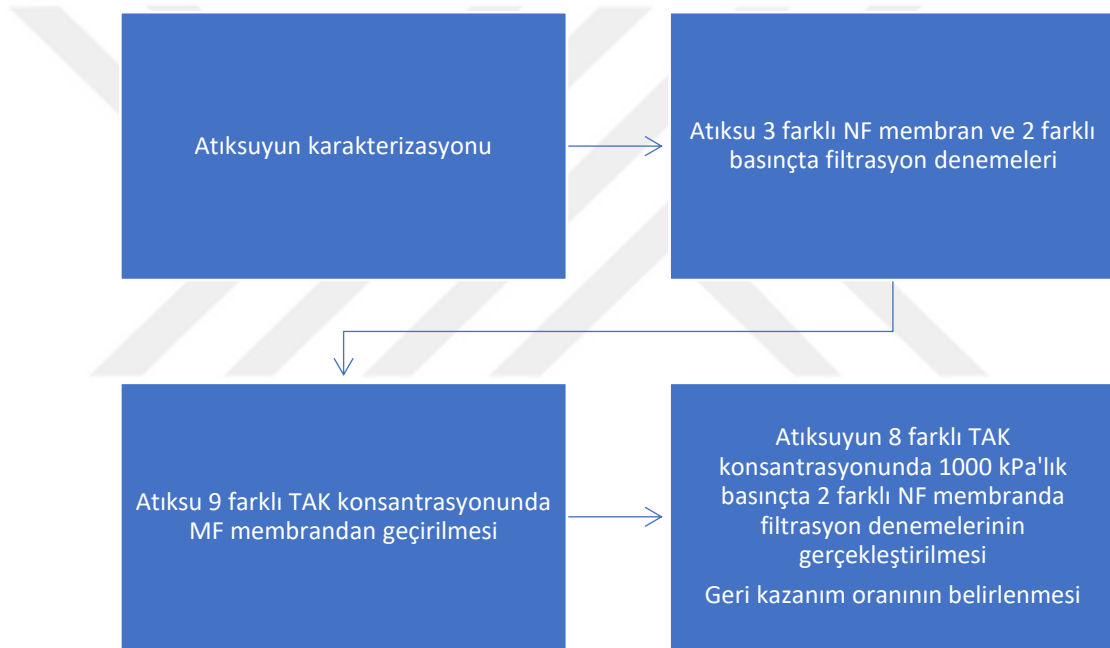
işlemi sırasında yok edilir. Yeniden etkinleştirme işlemleri sırasında karbon kayıpları %3 - 15 arasında tutulabilir [Inglezakis and Pouloupoulos, 2006]. Ayrıca, termal rejenerasyon enerji yoğunudur, yani büyük miktarda enerji gerektirir.



3. MATERİYAL VE METOT

Bu bölümde, tez kapsamında kullanılan sistem ve deneysel çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir.

Çalışmada izlenen parametrelerin temel sebebi “Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı” tarafından yayınlanan “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” ‘nde belirtilen “Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretme Tesisleri (Kok ve Havagazı Üretimi ve Benzerleri)”nde uygulanması gereken deşarj standartlarını sağlamaktır. Bu amaçla tez kapsamında yapılan çalışmaların akışı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Çalışma akış şeması.

Bu çalışmada ölü uçlu (dead-end) membran filtrasyon sistemi (Sterlitech-HP47550) 3 farklı çalışma için kullanılmıştır. Bu çalışmanın ilki A₂O-MBR çıkışı koklaştırma atıksuyu 2 farklı NF membranı (NP010, XN45) ve 2 farklı basınçta (1000 ve 2000 kPa) işletilmiştir. Bu çalışmanın ikincisi MF – TAK hibrit sistemi 9 farklı TAK konsantrasyonunda 60 dk karıştırılarak MF (175kPa) membrandan süzölmüştür. Son çalışma A₂O-MBR çıkış suyu 2 farklı NF – TAK hibrit prosesinde 8 farklı TAK konsantrasyonunda ve iki farklı NF membranda (1000 kPa) işletilmiştir. Her deney 250 mL atıksuyla gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan koklaştırma atıksuyu

A₂O-MBR çıkış suyudur (pH = 6,18 , KOİ = 371,2 mg/L , Fenol = 0,64 mg/L TCN = 1,2 mg/L) ve her filtrasyondan sonra pH, KOİ, Fenol ve TCN analizleri yapılmıştır. Kullanılan atıksu, Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yürütülen 115Y609 nolu ve “Kömür Koklaştırma Atık Suyunun Gama Işınlaması ve Anoksik-Oksik Membran Biyoreaktör Hibrit Sistemi ile Arıtımı” adlı TÜBİTAK 1001 projesinde işletilen A₂O-MBR hibrit sistemi çıkış suyundan temin edilmiştir.

3.1. Çalışmada Kullanılan Deney-Analiz Metodları

3.1.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi

KOİ, organik içerikli maddelerin oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarıyla parçalanırken ihtiyaç duyduğu oksijen miktarını belirtir. Reaksiyon sırasında karbon içerikli organik bileşikler CO₂ ve H₂O’ya, azot içerikli organik bileşikler ise NH₃’e dönüşür.

Numune potasyum dikromatla (K₂Cr₂O₇) güçlü asit çözeltisinde kaynatılır. Kaynatmadan sonra kalan çözelti, demir amonyum sülfat (FAS) ile titre edilerek harcanan dikromat miktarı bulunur ve harcanan dikromatın oksijen eşdeğeri hesaplanır.

Laboratuvarda uygulanan KOİ prosedüründe Standard Methods 5520 C Closed Reflux Method’u kullanılmıştır. Bu analizin ölçüm aralığı 40 - 400 mg/L olup bu aralığın üzerindeki numunelerde seyreltme yapılmıştır.

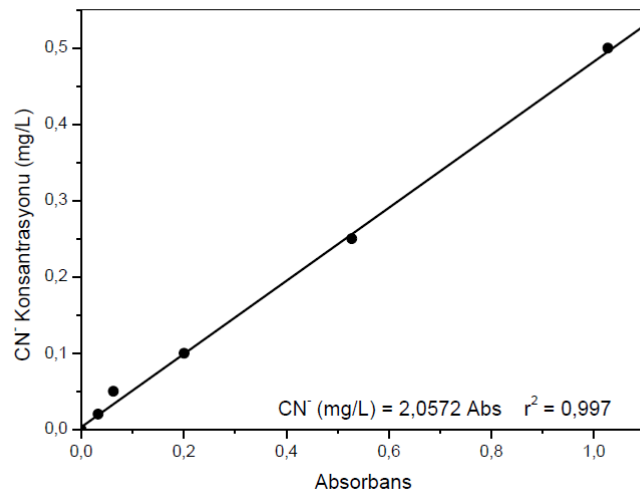
3.1.2. Toplam CN Analizi

Toplam siyanür analizi, siyanür bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta ve kuvvetli asidik ortamda parçalanmak suretiyle hidrojen siyanür (HCN) formuna dönüştürülüp numuneden ayrılarak analiz edilmesi esasına dayanır. HCN ile denge halinde olan CN⁻ , pH>10,5’te tamamen iyonlaşır. Asidik pH’larda ise HCN formunda bulunur. Hidrojen siyanür’ün kaynama noktası 28°C’dir ve bu sayede asidik ortamda kolayca kaynatılarak buharlaştırılır. Buharlaştan HCN⁻ kuvvetli bazik ortamda absorblayıcı içinde CN⁻ iyonu şeklinde tutulur. Bu siyanür analizi Standart Metotlar [APHA-AWW-WPCF, 1999], “4500-CN-C Total Cyanide after Distillation” başlıklı bölümündeki prosedüre göre yapılmıştır. 1 L hacimdeki cam balona, toplam CN

konsantrasyonu 10 mg/L'yi geçmeyecek şekilde seyreltilmiş numuneden 500 mL koyulur.

Gerekli olduğu durumlarda seyreltme yapılır. Gaz absorblayıcı içerisine 10 mL 1 M NaOH çözeltisi ilave edilir ve gerekli sıvı yüksekliği sağlanacak kadar distile su eklenir. Minimum 50 mg toz kurşun karbonat S^{-2} 'nin girişim yapmasını engellemek için gaz absorblayıcıya eklenir. Deney aparatları birbirine bağlandıktan sonra kaynatma kabından saniyede 1 - 2 hava kabarcığı oluşacak biçimde vakum ayarlanır. Aynı anda gaz temizleyicisi içerisinde oluşan hava kabarcıklarının da absorblayıcı çözeltinin yüksekliğini 6,5 - 10 mm arasında yükseltmelidir. HCN gazının hava girişinden kaynatma kabına geri dönmesi ve absorblayıcıya geçişi hava akışına bağlıdır. 2 g sülfamik asit hava girişinden kaynatma kabına eklenir ve hava girişi distile su ile yıkanır. Ardından 50 mL 1+1'lik sülfürik asit hava girişinden kaynatma kabına eklenir. Daha sonra hava girişi tekrar distile su ile yıkanır. 3 dakika beklendikten sonra hava girişinden 20 mL magnezyum klorür çözeltisi eklenir ve hava girişi yıkanır.

Isıtıcıda minimum 1 saat boyunca kaynatılır. Kaynama sırasında oluşacak su buharı soğutucunun yarı yüksekliğini geçmeden yoğunlaşıp kaynatma kabına geri dönmelidir. Kaynatma işlemi tamamlanınca hava akışına 15 dakika daha devam edilmelidir. Daha sonra absorblayıcı çözelti balon jojeye alınarak 250 mL'ye seyreltilir. Deneyde kullanılan kaynatma sistemi Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Numunede bulunan CN^{-} konsantrasyonu kolorimetrik siyanür analizi ile tespit edilir. Şekil 3.2'de bu analiz için kullanılan kalibrasyon grafiği ve denklemi verilmiştir.



Şekil 3.2: CN kalibrasyon grafiği ve denklemi.

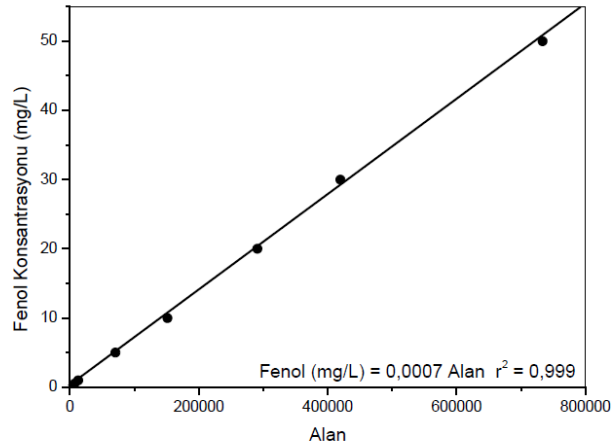


Şekil 3.3: Toplam CN analizi için kullanılan distilasyon sistemi.

3.1.3. Fenol Analizi

Sistem giriş ve çıkışındaki fenol konsantrasyonları Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümde Perkin Elmer marka Flexar model UV/VIS dedektör, Flexar model sıvı kromatografi pompası kullanılmıştır ve “Perkin Elmer N9303513” kolon kullanılmıştır. Mobil faz 1/1000 oranında asetik asitle tamponlanmış %30 metanolden oluşmakta olup günlük olarak hazırlanır. Cihazda kullanılmadan önce 30 dakika ultrasonik banyoda gazdan arındırılır. HPLC’deki mobil faz akış hızı 0,8 mL/dakika’dır. Kalibrasyon için 50 mg/L standart fenol çözeltisi , %99,5 – 100,5 saflıktaki fenol (Sigma-Aldrich) kullanılarak hazırlanmıştır. Stok çözeltiden belirli oranlarda seyreltilerek 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 20 ve 30 mg/L konsantrasyonlarda ara çözeltiler hazırlanmıştır.

280 nm dalga boyunda elde edilen kromatogramlarda fenol pik alanı ile konsantrasyonuna karşılık kalibrasyon grafiği(Şekil 3.4) elde edilmiştir.



Şekil 3.4: Fenol için kullanılan kalibrasyon grafiği ve denklemi.

3.1.4. Yağ Gres Tayini

Atıksudaki ve filtrasyon sisteminden çıkan filtratlardaki yağ gres konsantrasyonu Kısmi Gravimetrik Metot'una (5520B) [APHA-AWW-WPCF, 1999]

Bu metot, su ve atıksularda yağ ve gres miktarı tayininde uygulanan kimyasal analiz metodunu içerir. Yağ ve gres tayininde belirli bir maddenin mutlak miktarı ölçülmez. Daha çok benzer fiziksel karakteristikleri olan madde grupları freon içersinde ortak çözünürlükleri esasına göre kantitatif olarak belirlenir. Bu yüzden terimsel olarak yağ ve gres; hidrokarbonları, sabunları, yağ asitlerini, hayvansal yağları, bitkisel yağl-asitleri ve test sırasında uçurulamayan diğer maddeleri içerir. Hidroklorik ya da sülfürik asit atıksu (reagent water) ile 1:1 oranında karıştırılır. Reaktifler prosedüre göre hazırlandıktan sonra analiz 2 saatten daha sonraki bir zamanda yapılacaksa numune pH'sı 2 veya daha düşük olacak şekilde 1: 1 HCl veya 1:1 H₂SO₄ ile asitlendirilir ve buzdolabında saklanır. pH 2 veya altına düşürüldükten sonra numune, ayırma hunisine alınır. 30 mL n-Hekzan ilave edilerek 2 dakika çalkalanır. Ayırma hunisinde 2 farklı faz oluşur. İçinde az miktarda organik tabaka bulunan süzülmüş sıvı kısım ayrılır. Solvent çözelti 10 gr Na₂SO₄ ile birlikte filtre kağıdından süzülür. Ekstraksiyona 2 kere 30 mL solvent eklenir. Sonrasında cam kaba ayrılmış solvent, deney düzeneğinde 85°C'lik su banyosuna yerleştirilir. Geri kazanılan solvent ise soğuk su banyosunda erlen içerisine toplanır. Solvent damlacıkları bittiği gözlemlendikten sonra su banyosu üzerine saat camı kapatılıp en az

15 dakika bekletilir. Aşağıda verilen hesaplamaya göre yağ gres konsantrasyonu tespit edilir.

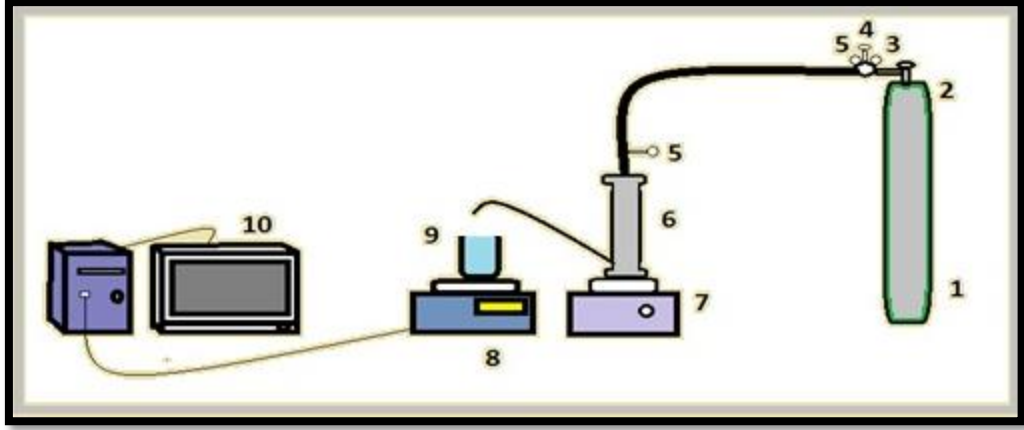
$$\text{mg yağ gres /L} = (A - B) \times 1000 / \text{mL numune} \quad (3.1)$$

- A = Tartılan solventli cam kabın ağırlığı, mg
- B = Cam kabın darası

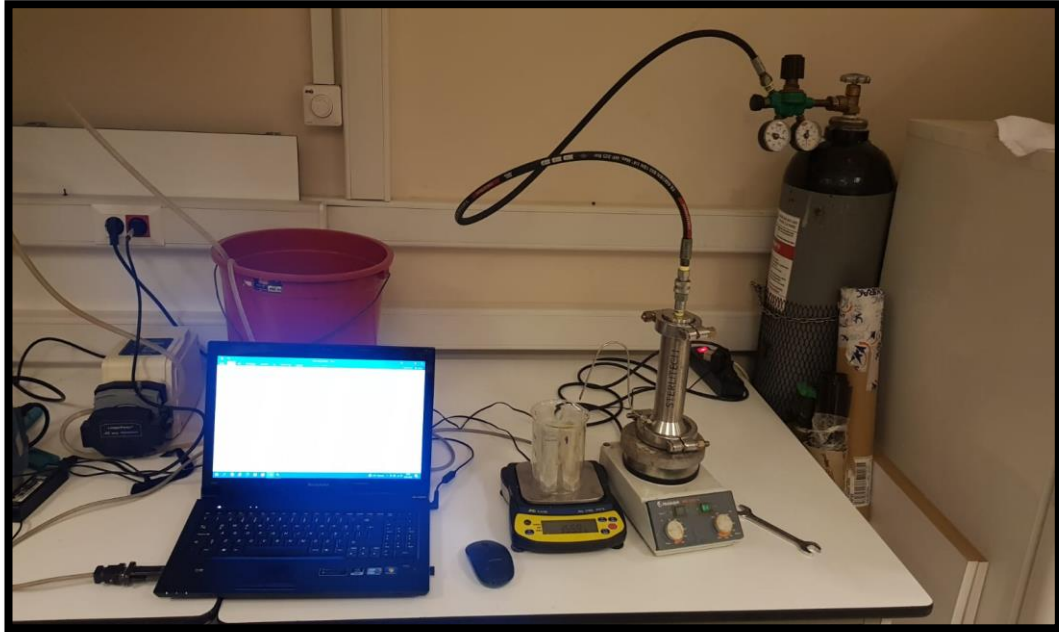
3.2. Ölü Uçlu Membran Filtrasyon Düzenegi

Ölü-uçlu sistemlerde membran boyunca herhangi bir akış olmaksızın membrana dik olarak besleme çözeltisi verilmektedir. Polarizasyon etkilerini azaltmak ve yeterince yüksek bir Reynolds sayısı elde etmek için karıştırma uygulanır. Membran yüzeyinin yakınında, ayırmanın içeriğini belirleyen tutulmuş çözünenlerin birikimi meydana gelir. Biriken bileşiklerin ek direnci nedeniyle akılar düşebilir.

Çalışmada kullanılan filtrasyon sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.5'te verilmiş olup sisteme ait fotoğraf ise Şekil 3.6'da verilmiştir. Sistemde basıncı oluşturmak için bir azot tüpü, atıksuyun içine konulduğu hazne (300 mL, Sterlitech) hazne sonunda membran sistemi ve membran üzerinde çapraz akış hızı sağlayacak bir manyetik karıştırıcıdan (250 rpm) oluşmaktadır. Filtre edilen su ise sürekli olarak hassas terazide (AND marka ej - 6100) ölçülmüş ve bu ölçümler bilgisayar ortamında kayıt edilmiştir (Şekil 3.5). Hassas terazi NF membranların işletilmesi sırasında 1 - 2 - 5 ve 10 dk'lık olmak üzere 4 farklı zaman periyodunda aynı anda ağırlık değişimlerini ölçerken MF membranlar için 1 - 2 - 5 ve 10 sn'lik olmak üzere 4 farklı zaman periyodunda aynı anda ağırlık değişimleri ölçmüştür. Bu 4 farklı zaman skalasındaki ölçümler Excel ve GraphPad Prism 8 programı yardımıyla grafiklere dönüştürülmüştür.



Şekil 3.5: Ölü uçlu filtrasyon düzeneğinin şematik gösterimi (1) Basınçlı azot tüpü 2) Azot tüpü ana vanası 3) Azot tüpü iç basınç göstergesi 4) Regülatör vanası 5) Membran sisteminin basınç göstergesi 6) Membran sistemi 7) Manyetik karıştırıcı 8) Hassas terazi 9) Süzüntü toplama kabı 10) Bilgisayar).



Şekil 3.6: Ölü uçlu filtrasyon düzeneğinin fotoğrafı.

3.3. Nanofiltrasyon (NF) Deneyleri

Deneylerde “Microdyn Nadir” ve “Trisep” marka iki farklı MWCO değerine sahip, membran kullanılmıştır. Söz konusu membranlara ait özellikler Tablo 3.1 [Web, 2],[Web, 3]’de verilmiştir.

NF membranların kullanıldığı filtrasyon denemelerinde sistem 1000 ve 2000 kPa’da işletilmiştir. Denemeler süresince sistem oda sıcaklığında sabit tutulmuştur.

Tablo 3.1: Kullanılan membranların özellikleri.

Membran Adı	NP010 (Microdyn Nadir)	XN45 (Trisep)
Özellikler		
pH Aralığı	0 - 14	1 - 12
Akı (gfd - LMH)/psi- bar	>200 LMH/4000 kPa	35gfd/110 kPa
Por boyutu/MWCO	1000 - 1200 Da	300 - 500 Da
Polymer	Polietersülfan	Polypiperazine-amide
Max sıcaklık (°C)	50°C	45°C
Max işletme basıncı	4000 kPa (580psi)	4100 kPa (600psi)
Yüzey yükü	Negatif	Negatif
Su ilgisi	Hidrofilik	Hidrofilik

3.4. Mikrofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (MF - TAK)

Çalışmada kullanılan TAK, Tech-Carb PU-800’dür. MF için kullanılan TAK konsantrasyonları sırasıyla 0,1 , 0,2 , 0,5 , 1 , 2 , 4 , 6 , 8 ve 10 g/L’dir. Filtrasyon Microdyn-Nadir (MD 063 TP 2N) marka polipropilen malzemeden yapılmış MF membranla gerçekleştirilmiştir. Bu membranın por çapı 0,2 µm ve maksimum işletme basıncı 200 kPa’dır. 0,2 m²’lik etkin filtrasyon iç alanına 5,5 mm’lik iç çapa sahip 19 adet tüpten oluşan bu membran, Polipropilen malzemeden yapılmıştır. Maksimum işletme basıncı 200 kPa’dır.

Bu çalışmadaki işletme basıncı 175 kPa’dır ve sistem oda sıcaklığında sabit tutulmuştur. Tüm deneylerde, her bir deney için 250 mL atıksu beher içinde 250 rpm’de 1 saat TAK ile temas ettirildikten sonra filtrasyona tabi tutulmuştur.

3.5. Nanofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (NF - TAK)

Deneyler 2 farklı membran (NP010 ve XN45) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NF membranlardan NP010 için kullanılan TAK (Tech-Carb PU-800) konsantrasyonları 0,1, 0,2, 0,5, 1 ve 2 g/L’dir. Diğer NF membranı olan XN45 için kullanılan TAK (Tech-Carb PU-800) konsantrasyonları ise 0,1, 0,2 ve 0,5 g/L’dir. Tüm deneylerde, her bir deney için 250 mL atıksu beher içinde 250 rpm’de 1 saat TAK

ile temas ettirildikten sonra ölü uçlu membran siteminde 250 rpm’de çapraz akış hızı ile 1000 kPa basınç altında süzölmüştür.



4. SONUÇLAR

4.1. Arıtılabilirlik Sonuçları

Çalışmada ana amaç, Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından yayınlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde belirtilen koklaştırma atıksuları için geçerli deşarj standartlarını (pH = 6-9, KOİ = 100 mg/L, Fenol = 0,5 mg/L, TCN = 0,5 mg/L, Yağ-Gres = 10 mg/L) sağlamaktır. Burada deşarj standartlarında yağ-gres sınırlayıcı parametre olmasına rağmen ham atıksuda yaptığımız analizde bu değer deşarj standartlarını karşılamaktadır. Bu sebeple bu çalışmada bu parametre izlemeden çıkarılmıştır.

4.1.1. Nanofiltrasyon (NF) İle Arıtım Çalışmaları

Sistem içinde 2 farklı membran (NP010, XN45) 2 farklı basınçta (1000 ve 2000 kPa) denenmiştir. Bu İki farklı işletme basıncında NF ile yapılan filtrasyon denemelerinde süzüntüde yapılan söz konusu kirlenici analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Nanofiltrasyon prosesi giderim sonuçları.

Uygulanan Proses	pH	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Fenol (mg/L)	Giderim Verimi (%)	TCN (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Ham	6,18	371,2	-	0,64	-	1,2	-
NP010 (1000 kPa)	6,18	259,8	30,01	0,12	81,25	0,80	33,67
NP010 (2000 kPa)	6,19	258	30,50	0,08	87,50	0,16	86,83
XN45 (1000 kPa)	6,36	182,5	50,84	0,17	73,44	0,04	96,67
XN45 (2000 kPa)	6,19	234,2	36,91	0,09	85,93	0,03	97,50

Kirlenicilerin suda hangi fraksiyonda bulunduğunu belirtmesi açısından önemli bir parametre olan pH deşarj standardı olarak belirlenmiş bir parametre olmasına karşın giriş atıksuyunda da bu değer zaten sağlanmaktadır. Denenen NF membranların hiçbiri, pH değişimine ciddi bir etki yapmamıştır (Tablo 4.1).

Literatürde koklaştırma atıksuyunun ilk basamak dışında NF membranlarla arıtımında yüksek KOİ giderim verimi bildirilmiştir [Jin et al., 2013]. Bu çalışmada

NP010 NF membranlarında işletilen iki farklı basınçtan en iyi KOİ giderimi sağlayan 2000 kPa'da işletilen sistemdir. 2000 kPa'da çalışan NP010'un KOİ giderimi %30,50'dir. Bu sistemde 1000 kPa'lık sisteme göre basınç 2 kat artmasına rağmen giderim verimi sadece %0,49 artmıştır. Basınç artışının KOİ giderimine etkisi olmamış ve literatürde de benzer durum ile karşılaşan araştırmacılar mevcuttur [Gozálvez-Zafrilla et al., 2008]. XN45 NF membranlarında işletilen iki farklı basınçtan daha iyi KOİ giderimi sağlayan 1000 kPa'da işletilen sistemdir. 1000 kPa basınçta çalıştırılan XN45'in KOİ giderimi %50,84'tür (Tablo 4.1). Ayrıca basıncın iki katına çıkarılmasıyla giderim verimi %13,93 düşmüştür. Bu durum KOİ gideriminin NP010 için basınç artışından bağımsız, XN45 için ise basınç artışıyla ters orantılı olduğunu göstermektedir [Gozálvez-Zafrilla et al., 2008]. Aynı işletme basınçlarındaki membranlar karşılaştırıldığında ise XN45'in daha üstün olduğu görülmektedir (Tablo 4.1). Ancak bu sonuçların hiçbirisi deşarj standardındaki limit değere ulaşamamıştır.

NP010 NF membranlarında işletilen iki farklı basınçtan en iyi fenol giderimi sağlayan 2000 kPa'da işletilen sistemdir. 2000 kPa'da çalışan NP010'un fenol giderimi %87,50'dir (Tablo 4.1). XN45 NF membranlarında işletilen iki farklı basınçtan en iyi fenol giderimi 2000 kPa'da işletilen sistemde sağlanmıştır. 2000 kPa'da çalıştırılan XN45'in KOİ giderimi %85,94'tür. XN45'in 1000 kPa'da giderimi ise %73,44'tür (Tablo 4.1). İki membranın da iki farklı basınçtaki sonuçları limit değerleri karşılamaktadır. Eğer aynı basınçtaki farklı membranlar kıyaslanacak olursa; iki farklı basınçta da gözenek boyutu daha büyük olan NP010 (1000 Da) daha üstün gelmektedir. 1000 kPa'da aradaki giderim verimi farkı %7,81, 2000 kPa'da ise %1,56'dır. Bu sonuçlar, XN45'in basınç arttıkça, fenol üzerindeki giderme veriminin NP010'a göre daha hızlı oransal olarak artmakta olduğunu göstermektedir.

Literatürde koklaştırma atıksuyunun ikinci ve üçüncü kademedeki NF prosesinde artırılmasında yüksek TCN giderim verimi bildirilmiştir[Jin et al., 2013]. Sonuçlar NP010 (1000 kPa) dışında literatürle örtüşmektedir ve deşarj standartlarını sağlamaktadır. NP010 NF membranlarında işletilen iki farklı basınçtan en iyi TCN giderimi sağlayan 2000 kPa'da işletilen sistemdir. 2000 kPa'da çalıştırılan NP010'un TCN giderimi %86,83'tür (Tablo 4.1). Bu sistemde 1000 kPa'lık sisteme göre basıncın 2 katına çıkmasıyla giderim verimi de %53,16 artmıştır (Tablo 4.1). XN45 NF membranlarında işletilen iki farklı basınçtan en iyi TCN giderimi sağlayan sistem 2000 kPa'da işletilen sistemdir ve XN45'in TCN giderimi %97,50'dir. 1000 kPa'lık sistemde basınç 2 katına çıkarılmasına rağmen giderim verimi sadece %0,83 artmıştır.

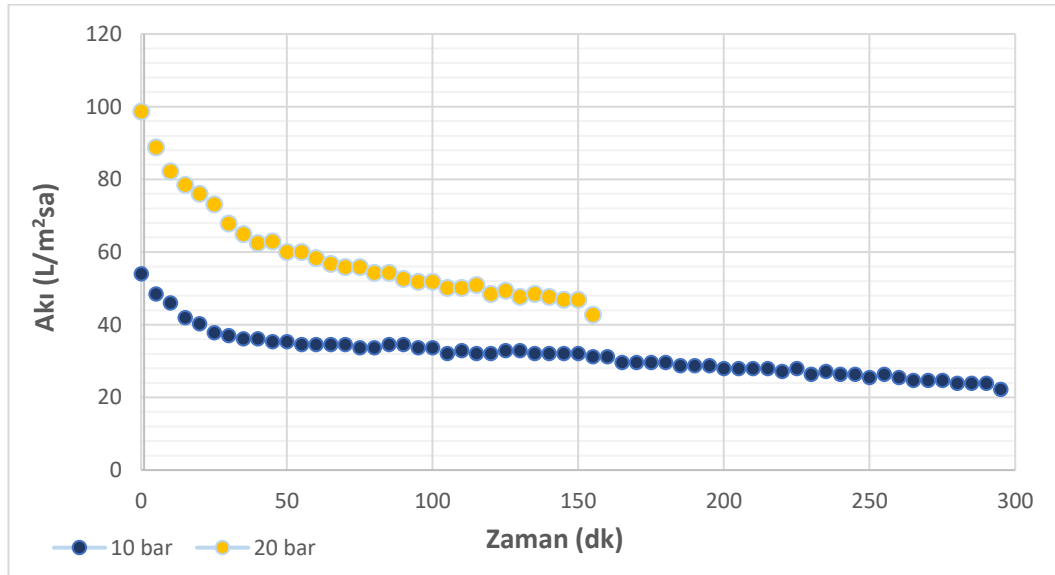
Ancak bu farkın küçük olmasının nedeni ikisinin de çok yüksek verimlere ulaşmış olması olabilir. TCN için, 1000 kPa’da işletilen NP010 hariç diğer 3 sistem deşarj standardını güçlü biçimde sağlamıştır (Tablo 4.1).

Ancak tüm kirlenici giderim verimleri ve çıkış konsantrasyonları dikkate alındığında uygulanan filtrasyon denemeleri ile deşarj standartları KOİ için sağlanamadığı tespit edilmiştir.

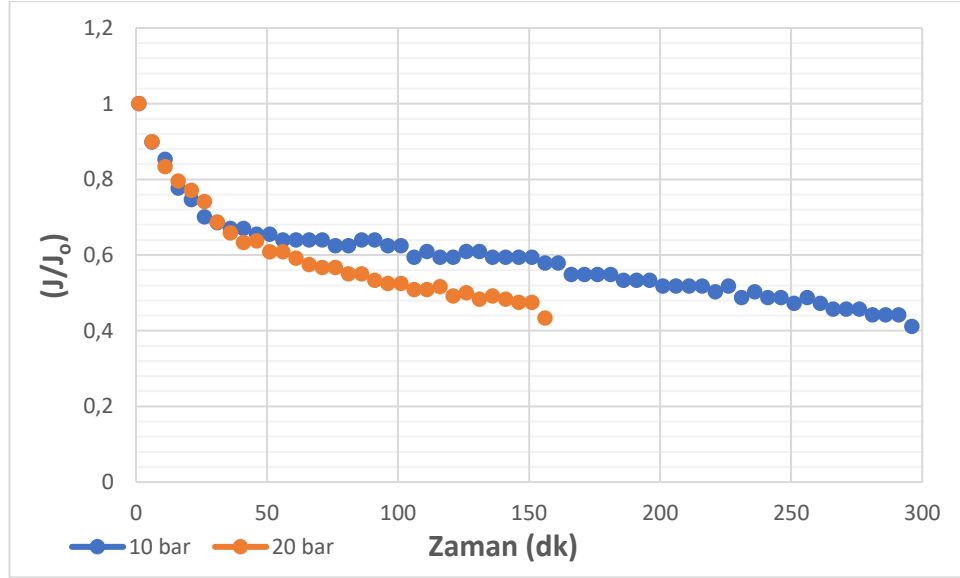
4.1.1.1. Nanofiltrasyon (NF) Prosesinin Akı Sonuçları

Nanofiltrasyon denemelerinde sistem farklı MWCO değerlerine sahip 2 NF membran (NP010, XN45) belirlenmiş ve bu membranlar 2 farklı basınçta (1000 ve 2000 kPa) işletilmiştir. Yapılan denemelerde sistemde gözlenen akı değişimleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.

NP010 membranda 1000 kPa basınç altında başlangıç akısı 63,42 L/m²sa ve nihai akısı 20,54 L/m²sa olarak ölçülmüştür. 1000 kPa basınç altında yaklaşık 300 dk’da 225 mL süzüntü elde edilmiştir. Aynı membranda ise 2000 kPa basınç altında 225 mL süzüntüyü yaklaşık 160 dk’da elde etmiştir. Söz konusu filtrasyon denemesinde beklenildiği gibi daha yüksek akı elde edilmiştir (Şekil 4.1). Başlangıç akısı 102,74 L/m²sa ve nihai akısı 41,10 L/m²sa olarak ölçülmüştür.

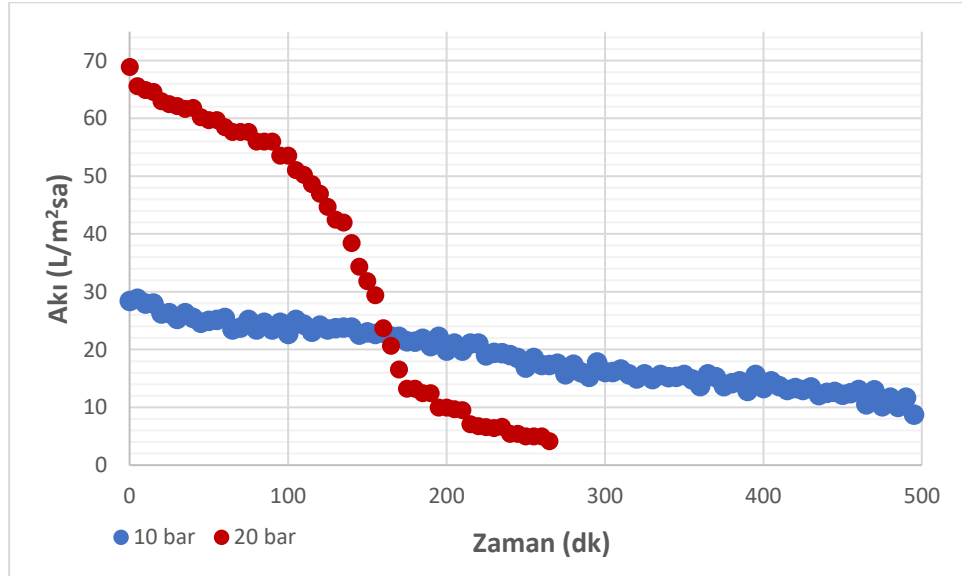


Şekil 4.1: NP010 membranı ile 1000 ve 2000 kPa’da gözlenen akı değişimi.

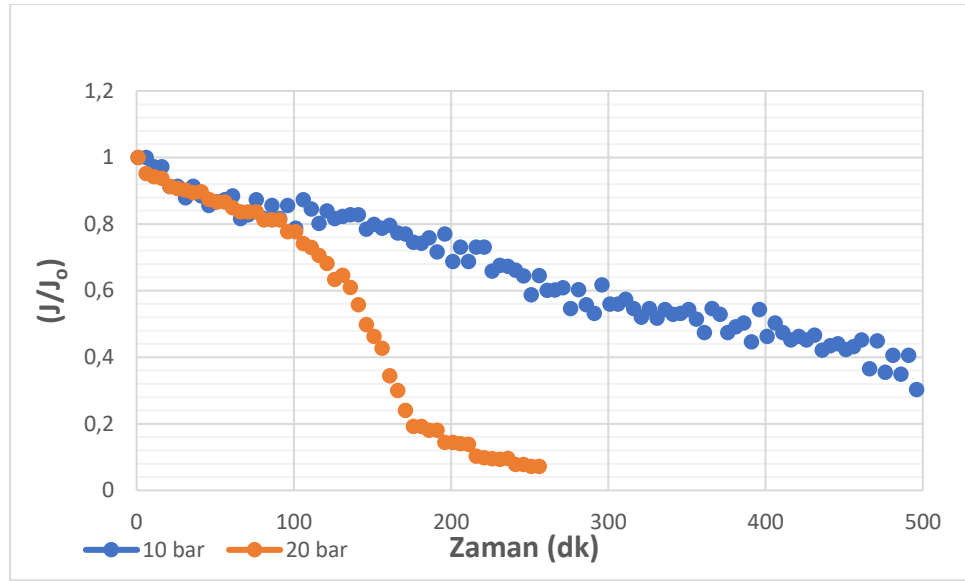


Şekil 4.2: NP010 membranı başlangıç akılarına göre akı değişimleri.

XN45 membranda 1000 kPa basınç altında başlangıç akısı 28,76 L/m²sa ve nihai akısı 8,22 L/m²sa olarak ölçülmüştür. 1000 kPa basınç altında yaklaşık 500 dk'da 225 mL süzüntü elde edilmiştir. Aynı membranda 2000 kPa basınç altında ise 225 mL süzüntü yaklaşık 260 dk'da elde edilmiştir. Söz konusu filtrasyon denemesinde beklenildiği gibi daha yüksek akı elde edilmiştir (Şekil 4.3). Başlangıç akısı 69,86 L/m²sa ve nihai akısı 4,11 L/m²sa olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.3: XN45 membranı ile 1000 ve 2000 kPa'da gözlenen akı değişimi.



Şekil 4.4: XN45 membranı başlangıç akılarına göre akı değişimleri.

İki membranında basıncın artmasıyla, tıkanma eğilimlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.2 ve Şekil 4.4). Ayrıca basıncın 2 kat artması , daha küçük por boyutuna sahip XN45 (500 Da)’in daha büyük por boyutuna sahip NP010 (1000 Da)’a göre artan basınçla birlikte oransal olarak akısını daha fazla artırdığını göstermektedir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.3). Bunun sebeplerinden birisi XN45’in daha esnek porlara sahip olması ve artan basınçla birlikte daha fazla esneyerek daha fazla akının geçmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

Bir başka sebep de artan basınçla birlikte konsantrasyon polarizasyonunun artmasının [Mulder, 1996] sonucunda oluşan jel tabakası artışında daha sıkı membranların (XN45 500 Da) daha gevşek membranlara (NP010 1000 Da) göre daha az tıkanma eğilimde olduğu rapor edilmektedir [Nyström et al., 1995]. Daha gevşek olan membranın daha fazla tıkanmasının temel mekanizması porun içinden geçebilen kirleticinin onu tam tıkayabilmesidir (adsorpsiyon, fiziksel sıkışma v.b.) [Nyström et al., 1995].

Denenen iki membranın da yüzey yükü negatiftir. Membran yüzey yükü, çözünen madde ile aynı yükte olması durumunda, membran kirlenmesi düşüktür çünkü bu, geri itmeyi artıracak ve dolayısıyla çözünen madde birikimi olasılığını azaltacaktır [Mänttari et al., 2000]. Atıksuda çok olduğu bilinen negatif yüklü (klor, CN, tiyosiyanat vb. [Pal and Kumar, 2013], [Kwiecińska et al., 2017]) bileşenlerin çokluğu negatif yüzeyli bu iki membranda belirtilen sebepten tıkanmanın azalması noktasında bir katkı yapmış olabileceği düşünülmektedir. Ancak burada tıkanma üzerinde bir

önemli mekanizmada inorganik tuzların membrandan geri çevrildikçe konsantrasyon kısmında birikmesi, birikme doygunluk değerini aştığında mineral birikintileri, çökelmiş veya kristalleşmiş yapı olan kireç-tortu-tartar (scale) oluşumudur [Antony et al., 2011], [Van De Lisdonk et al., 2000], [Tran et al., 2007]. Böyle bir oluşum ham atıksuda yüksek iletkenliğe sahip olması nedeniyle (17,02 mS/cm) yukarıda belirtilen inorganik tuzların varlığı düşünüldüğünde gerçekleşmiş olabilir.

4.1.2. Mikrofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (MF - TAK) İle Arıtım Çalışmaları

TAK ile 250 rpm’de 1 saat muamele edilen atıksu daha sonra ölü uçlu filtrasyon sisteminde MF (0,2 µm) membrandan geçirilmiş ve arıtılabilirliği araştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda kullanılarak TAK ile gerçekleştirilen MF filtrasyonunda süzültüde yapılan kirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: MF - TAK prosesi giderim sonuçları.

Uygulanan Proses	pH	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Fenol (mg/L)	Giderim Verimi (%)	TCN (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Ham	6,18	371,2	-	0,64	-	1,2	-
0,1 (g/L)	6,44	332	10,56	0,27	57,81	1,159	3,42
0,2 (g/L)	6,48	318,4	14,22	0,22	65,63	1,1	8,33
0,5 (g/L)	6,56	260	29,96	0,19	70,31	1,09	9,17
1 (g/L)	6,69	233,6	37,2	0,10	84,38	1,09	9,17
2 (g/L)	6,86	202,4	45,58	0,07	89,06	1,09	9,17
4 (g/L)	7,18	150,4	59,49	0,05	92,19	1,08	10
6 (g/L)	7,46	148,8	60,13	TE*	-	0,985	17,92
8 (g/L)	7,77	146,2	60,61	TE*	-	0,86	28,33
10 (g/L)	8,02	139,8	62,34	TE*	-	0,86	28,33

TE* = Tespit edilebilecek sınır değerinin (Fenol = 0,05 mg/L, TCN = 0,02 mg/L) altında

9 farklı TAK konsantrasyonunun 0,2 µm’lik MF membrandan 175 kPa ile geçirilmesi ile elde edilen en iyi KOİ giderimi çalışılan en büyük TAK konsantrasyonu olan 10 g/L ile sağlanmıştır. Literatürde TAK konsantrasyonunun artışıyla KOİ giderim verimi artışı bildirilir [Ince et al., 2010], [Zielińska et al., 2020][Ince et al., 2010; Zielińska et al., 2020], ancak yazarlar optimum konsantrasyonun belirlenmesini tavsiye ederler. Bunun belirlenmesinde dikkat edilmesi gereken değer birim TAK başına yüzde giderim ya da proses bütünü düşünüldüğünde maliyettir. En iyi giderim

sağlanan TAK konsantrasyonunda (10g/L) elde edilen KOİ giderimi %57,81'tür (Tablo 4.3). Birim TAK konsantrasyonu göre MF - TAK KOİ giderim veriminin karşılaştırılması Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Birim TAK için MF - TAK KOİ giderim verimi.

TAK Konsantrasyonunun iki kat artışı (g/L) => (g/L)	KOİ değişimi (mg/L)	Giderim değişimi (%)	Giderim miktarı (mg/L)	1 g TAK başına giderim oranı (%)	1g TAK başına giderim miktarı (mg/L)
0,5 => 1 [0,5g/L fark]	260=>233,6	10,15	26,4	14,48	52,8
1 => 2 [1g/L fark]	233,6=>202,4	13,36	31,2	8,38	31,2
2 => 4 [2g/L fark]	202,4=>150,4	25,69	52	6,96	26
4 => 8 [4g/L fark]	150,4=>146,2	2,79	4,2	0,28	1,05

KOİ giderim değişimi başta artıp sonra ciddi bir düşüş göstermektedir ancak 1g TAK başına giderilen KOİ sürekli düşmektedir (Tablo 4.3). Bunun sebebi TAK konsantrasyonunun artmasına rağmen TAK'ın adsorplayabildiği madde miktarının azalması adsorplama miktarını birim başına düşürmüştür.

9 farklı TAK konsantrasyonunun 0,2 µm'lik MF membrandan 175 kPa ile geçirilmesi ile elde edilen en iyi fenol giderimi 6 - 8 - 10 g/L TAK konsantrasyonu için <0,05 mg/L'dir (Tablo 4.2). Bu değerler cihazın en küçük ölçme sınır değerinden düşüktür bu sebeple tespit edilememiştir. TAK konsantrasyonu arttıkça fenol için giderim veriminin artacağı bilinmektedir[Ma et al., 2013], [Liu et al., 2020]. Sonuçlar TAK'ın fenol üzerindeki adsorplama kapasitesinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. En düşük TAK konsantrasyonunda (0,1 g/L) bile %57,81 giderim verimi elde edilmiştir. Ancak atıksudaki fenol konsantrasyonunun düşük oluşu da bu yüksek giderime katkı yapmıştır Tüm TAK konsantrasyonları fenol için deşarj standartlarını sağlamaktadır (Tablo 4.2.). Birim TAK konsantrasyonu göre MF - TAK fenol giderim veriminin karşılaştırılması Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Birim TAK için MF - TAK fenol giderim verimi.

TAK Konsantrasyonu iki kat artışı (g/L) => (g/L)	Fenol değişimi (mg/L)	Giderim değişimi (%)	Giderim miktarı (mg/L)	1 g TAK başına giderim oranı (%)	1g TAK başına giderim miktarı (mg/L)
0,5 => 1 [0,5g/L fark]	0,186 => 0,101	13,37	0,085	26,74	0,17
1 => 2 [1g/L fark]	0,101 => 0,072	4,56	0,029	4,56	0,029
2 =>4 [2g/L fark]	0,072 => 0,05	3,62	0,022	1,72	0,011

TAK konsantrasyonu 2 kata çıkınca giderme verimi düşmektedir. Bunun sebebi kirletici konsantrasyonunun çok seyrelmesi ve TAK partikülü ile temas için denk gelememesi ya da konsantrasyon farkı azaldığından TAK gözeneklerine difüzyonu çok azalması olabilir[Aktar, 2021].

TAK konsantrasyonu arttıkça TCN gideriminde bir artış görülmemiştir. 0,5 – 1 - 2 g/L TAK konsantrasyonlarında giderim değişmemiş 4 ve 6 g/L’de artışa devam etmiş sonra 8 ve 10 g/L TAK konsantrasyonlarında yeniden sabit kalmıştır (Tablo 4.2). Buradaki sabit kalınan konsantrasyonlarda adsorban CN türlerinden bir kirleticiyi bitirmiş daha sonra CN olmayan başka bir grubun afinitesi geriye kalan CN türlerinin afinitesinden daha yüksek olduğu için adsorplamada onu tercih etmiş olabilir. İkinci sabit kalma (8 ve 10 g/L) durumunda da benzer senaryo gerçekleşmiş olabilir. Burada CN türlerini adsorplarken bir gruplama yaptığı düşünülmektedir. 8 g/L’de gerçekleşen sabit kalma eğilimi aynı konsantrasyonda bir araştırmacı tarafından rapor edilmiştir [Liu et al., 2020]. En yüksek verim en yüksek TAK konsantrasyonunda %32,5 olarak görülmüştür (Tablo 4.2). Ancak burada da giderim verimi düşer ve sabit kalma eğilimindedir. Literatürün [Liu et al., 2020] aksine kullanılan TAK’ın TCN giderim verimi düşüktür ve sonuçlar deşarj standardına çok uzaktır.

Ayrıca, TCN’nin son TAK konsantrasyonlarına doğru gideriminin durması aynı şekilde KOİ’deki sona doğru giderim hızının durmaya yaklaşması, KOİ’deki bu giderilemeyen kısımların giderilemeyen TCN fraksiyonları olabileceğine işaret etmektedir.

Tablo 4.5: Birim TAK için MF - TAK TCN giderim verimi.

TAK Konsantrasyonunun iki kat artışı (g/L) => (g/L)	TCN değişimi (mg/L)	Giderim değişimi (%)	Giderim miktarı (mg/L)	1 g TAK başına giderim oranı (%)	1g TAK başına giderim miktarı (mg/L)
0,5 => 1 [0,5g/L fark]	1,09=>1,09	-	-	-	-
1 => 2 [1g/L fark]	1,09=>1,09	-	-	-	-
2 => 4 [2g/L fark]	1,09=>1,08	0,83	0,01	0,42	0,005
4 => 8 [4g/L fark]	1,08=>0,86	18,33	0,22	4,58	0,055

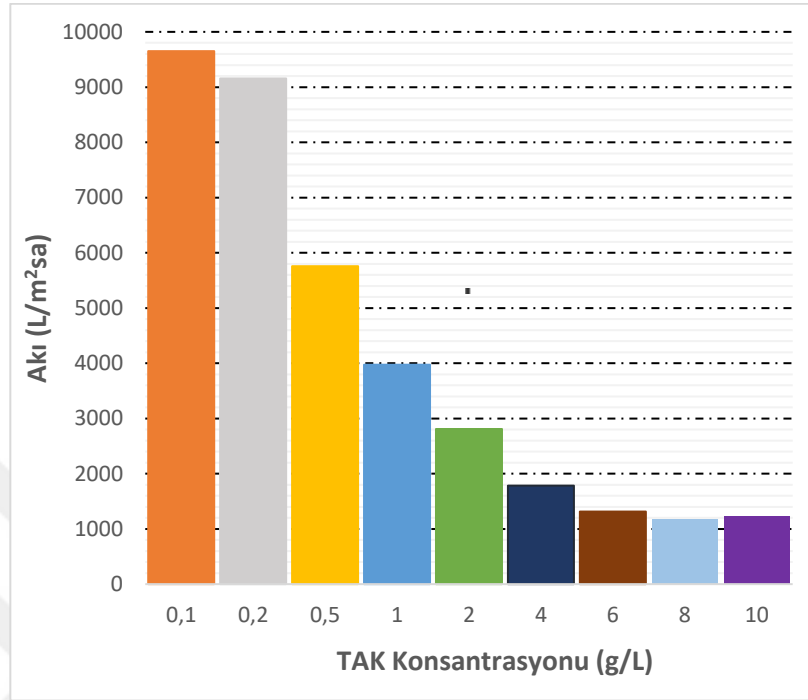
TAK konsantrasyonunun her iki kat artışında TCN'nin giderim veriminde bir ilişki oluşmamaktadır (Tablo 4.5). Bunun sebebi yüksek afiniteli TCN fraksiyonları ile düşük afiniteli TCN fraksiyonları arasına giren orta afiniteli yüksek konsantrasyonlu bir kirletici olabilir. 1 g TAK başına en fazla giderim %4,58 ile 4 - 8 g/L TAK konsantrasyonu arasında gerçekleşmiştir. TCN'de gerçekleşen giderim değişimi ve birim TAK başına giderim değişimi KOİ ve fenolün aksine son konsantrasyonlara doğru artış göstermektedir (Tablo 4.3, Tablo 4.4 ve Tablo 4. 5). TCN fraksiyonlarının afinite ilişkileri daha çok araştırılması gereken konulardandır. Bu proste deşarj standartlarını hem KOİ hem de TCN parametrelerinde karşılayamadığından A₂O-MBR çıkışı diğer bir arıtma metodu olan NF - TAK hibrit sistem çalışmalarına geçilmiştir.

4.1.2.1. MF - TAK Prosesi Akı Sonuçları

MF - TAK Hibrit prosesinde deşarj standartlarını sağlamak amacıyla, 250 mL atıksu 9 farklı TAK konsantrasyonunda 1 saat, 250 rpm karıştırma hızıyla temas ettirildikten sonra, ölü uçlu membran sistemiyle 250 rpm karıştırma hızı ile 175 kPa işletme basıncında 0,2 µm'lik MF membranıyla süzölmüştür. Şekil 4.5'te elde edilmiş MF - TAK süzöntü akılarının karşılaştırılması verilmiştir.

Söz konusu denemelerde kullanılan atıksuyun A₂O-MBR sistemi çıkış suyu olduğundan 0,2 µm'lik MF membrandan geçtiği gözönüne alındığında membran akısını etkileyen ana parametrenin TAK konsantrasyonudur. Farklı TAK

konsantrasyonu ile yapılan MF filtrasyon denemelerinde elde edilen akıların karşılaştırılması Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5: MF - TAK Prosesi Akı - TAK konsantrasyonu karşılaştırma grafiği (175 kPa).

Çalışmada TAK konsantrasyonlarındaki artışla akıda bir düşüş söz konusudur. Ancak akıdaki düşüş hızı 2 ve 4 g/L de azalmış sonra azalmaya devam etmiştir. Ayrıca 10 g/L'de bir önceki TAK konsantrasyonunda 8 g/L'ye göre akıda küçük bir artış gerçekleşmiştir (Şekil 4.5). MF/UF-TAK hibrit sistemlerinin kullanımında, akı azalmasına ve membran kirlenmesine neden olan konsantrasyon polarizasyonunu, akışkanlar dinamiği ve toz aktif karbon kullanımı etkiler [Winzeler and Belfort, 1993]. TAK, çözünmüş organik maddeyi ve kolloidal maddeleri adsorbe ettiğinden, organik maddenin membran-sıvı ara yüzeyindeki geri difüzyonu artmış olabilir. TAK, yüksek geçirgenliğe sahip sıkıştırılamayan kek tabakası için bir yardımcı filtre görevi görür.

4.1.3. Nanofiltrasyon - Toz Aktif Karbon (NF - TAK) İle Arıtım Çalışmaları

İşletilen NF prosesinde KOİ, MF - TAK prosesinde ise KOİ ve TCN parametrelerinin deşarj standardı sağlanamamıştır. Bu sebeple adsorpsiyon prosesi ile NF prosesi hibrit olarak işletilmiştir. İki NF membrandan biri 5 farklı TAK

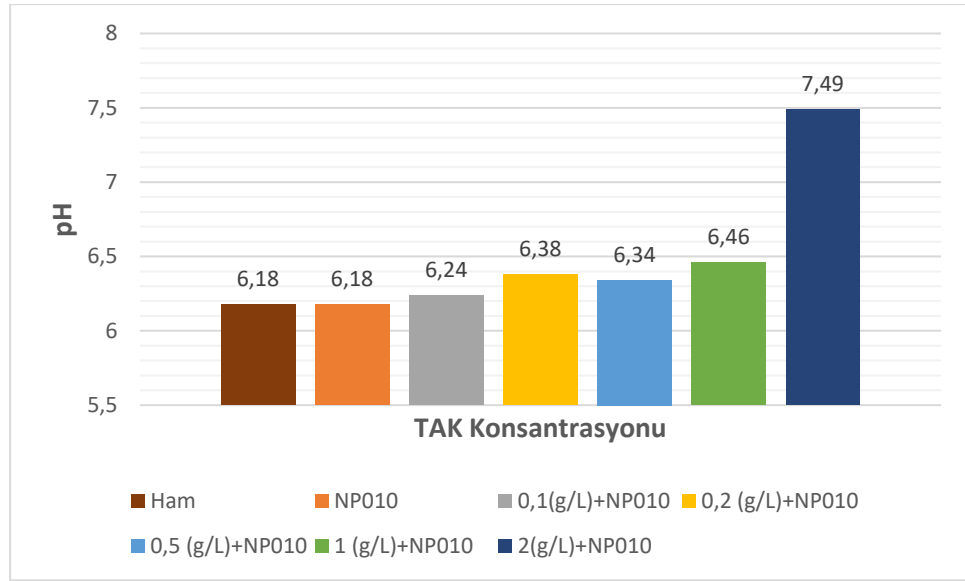
konsantrasyonu ile denenirken diğeri 3 farklı TAK konsantrasyonuyla çalışılmıştır. Daha önceki sistemlerde olduğu gibi 250 mL atıksu 250 rpm’de 1 saat karıştırılarak ölü uçlu filtrasyon sistem ile filtre edilmiştir Filtrasyon çıkışlarında toplanan süzöntülerde kirletici konsantrasyonları analiz edilmiştir.

Tablo 4.6: NF - TAK prosesi giderim sonuçları (1000 kPa).

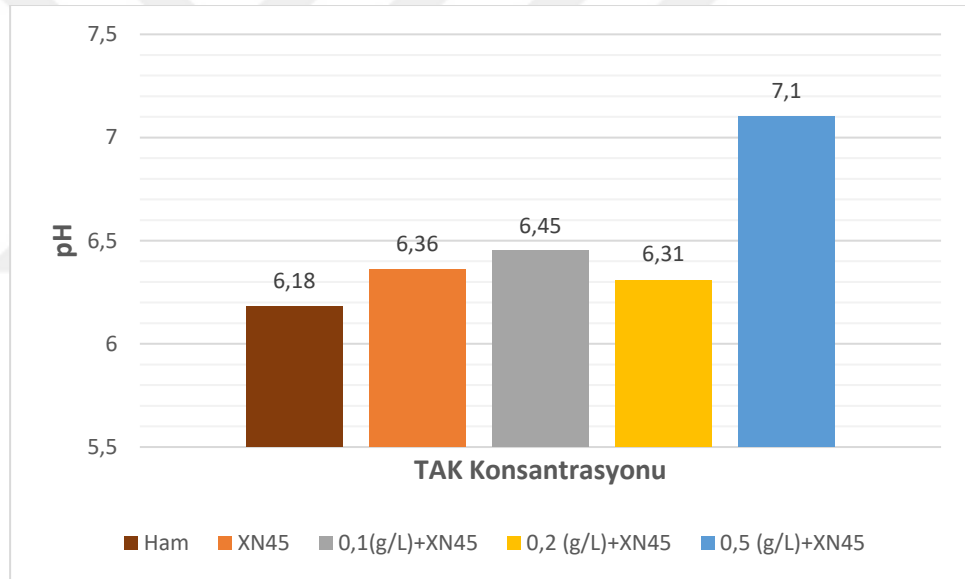
Uygulanan Proses	pH	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Fenol (mg/L)	Giderim Verimi (%)	TCN (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Ham	6,18	371,2		0,64		1,2	
NP010	6,18	259,8	30,01	0,12	81,25	0,80	33,67
0,1 (g/L) + NP010	6,24	241,2	35,02	0,09	85,93	0,75	37,50
0,2 (g/L) + NP010	6,38	213	42,62	0,05	92,18	0,64	46,67
0,5 (g/L) + NP010	6,34	156	57,76	TE*	99,99	0,58	51,67
1 (g/L) + NP010	6,46	136,5	63,23	TE*	99,99	0,57	52,50
2 (g/L) + NP010	6,63	131,6	64,55	TE*	99,99	0,56	53,33
XN45	6,36	182,5	50,84	0,19	70,34	0,04	96,67
0,1 (g/L) + XN45	6,45	173,6	53,23	0,05	92,18	TE*	99,99
0,2 (g/L) + XN45	6,31	122,1	67,11	TE*	99,99	TE*	99,99
0,5 (g/L) + XN45	7,1	92,8	75	TE*	99,99	TE*	99,99-

(TE* = Tespit edilebilecek sınır değerinin (Fenol = 0,05 mg/L, TCN = 0,02 mg/L) altında)

NF membranlar için süzöntüde ölçülen pH değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir. NP010 için TAK’sız 1000 kPa’da ham atıksuya göre pH değişmezken, TAK konsantrasyonu arttıkça pH’nın arttığı görülmektedir ve benzer değişim XN45 membranı için de gözlenmiştir (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7). pH bileşiklerin su ortamında hangi formda olacağını göstermesi açısından önemlidir.



Şekil 4.6: NP010 - TAK prosesi Konsantrasyon - pH değişimi (1000 kPa).



Şekil 4.7: XN45 - TAK prosesi Konsantrasyon - pH değişimi (1000 kPa).

Bölüm 4.1.2’de bahsedildiği gibi artan TAK konsantrasyonu giderim verimini artırır. NP010 ve XN45 de eklenen TAK konsantrasyonlarının da aynı durumu yansıttığı görülmektedir. Ancak NP010’da 1 g/L ve 2 g/L TAK konsantrasyonlarında giderim verimi hızının düştüğü görülmektedir (Tablo 4.6). Kullanılan TAK’a daha iyi adsorplanan uygun kirletici molekül konsantrasyonları giderildikten sonra kullanılan TAK’a iyi adsorplanmayan kirletici molekülleri kalmış bu sebeple giderim verim hızı düşmüş olabileceği düşünülmektedir. Yani belli boyut ya da türdeki konsantrasyonlar kalmış ve bunların bir kısmını da NP010 membranı tutamamış olabilir. Böyle verim

düşüşünün gözlemlendiği yerler (1 – 2 g/L) denenilen MF - TAK çalışmasında daha yüksek konsantrasyonda (6 - 8 - 10 g/L) meydana gelmiştir. Bu da NF membranının tuttuğu bazı kirleticilerle TAK'ın tuttuğu bazı kirleticilerin ortak olduğunu göstermektedir. Aksi halde daha yüksek TAK konsantrasyonunda giderim (MF - TAK) veriminin düşmemesi beklenirdi. XN45 için son iki konsantrasyonda ortalama %14 olan giderim veriminin son konsantrasyonda yaklaşık %7,89'ye düşmüştür. Bu iki değer NP010'da giderim veriminin ciddi düştüğü konsantrasyondan önceki iki değerle (0,2=>0,5g/L %15 yaklaşık verim 0,5=>1g/L %6 yaklaşık verim) örtüşmektedir (Tablo 4.6). Yani bu örtüşme eğilimine göre bir sonraki TAK değerindeki giderim verimi NP010'daki gibi %1 civarına düşecektir. Ayrıca bu durum TAK'ın tuttuğu bazı kirleticilerle XN45'in tuttuğu bazı kirleticilerin benzer olduklarına da işaret eder ancak NP010'dan farklı verim değerleri gösterdiğinden NP010 ile farkı vardır. Zaten bu iki membranın TAK'sız verimleri de farklıdır (Tablo 4.1). Bu durum MF - TAK ve UF – TAK proseslerinin afinite ve moleküler ağırlığa göre ortak kirleticiler üzerinde giderim yaptığını göstermektedir [Zielińska et al., 2020]. Bazı yazarlar aktif karbonun moleküler ağırlıkları 100-10000 Da olan organik kirleticileri tercihen uzaklaştırdığını bildirmişlerdir [Cossu et al., 1992]. Eğer membran moleküler ağırlık engelleme değerinden (NP010 = 1000 Da, XN45 = 500 Da) daha düşük ağırlıklı molekülleri TAK tutabiliyorsa, bu hem hibrit prosesin giderim verimini hem de bu moleküllerin gözenegin içine girip membranın tıkanmasını engelleyeceğinden akıyı arttıracaktır. NF membranların TAK'sız giderim verimleri ve TAK konsantrasyonlu verimlerine bakıldığında, membran moleküler ağırlık engelleme değeri düştükçe giderim verimi artmaktadır. Bu TAK'ın o moleküler ağırlık engelleme değerlerini adsorplayamadığı ya da az adsorplayabildiği için suda giderme mekanizmasının membran tarafından gerçekleştirildiğini göstermektedir.

NP010 ile denen 5 farklı TAK konsantrasyonunda gerçekleştirilen filtrasyon çıkış suyunda TCN ve KOİ parametreleri için deşarj standartları sağlanamamıştır. XN45 ile denen 3 farklı TAK konsantrasyonundan ikisinde (0,1 - 0,2 g/L) KOİ için deşarj standartları sağlanamamıştır. Ancak 0,5 g/L TAK konsantrasyonunda, deşarj standartlarında belirtilen bütün parametreler için başarıya ulaşılmıştır. Böylece optimum TAK konsantrasyonu ve uygun membran belirlenmiştir. Bu nedenle, A₂O-MBR'de arıtılmış koklaştırma atıksuyunun geri kazanım oranını belirlemek amacıyla NF+TAK hibrit prosesinin olan 0,5 g/L XN45+TAK sistemi süzöntüsü 15 mL'lik tüplere toplanıp her bir örnekle KOİ analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen

sonuca göre sürekli akışlı şekilde çalışılması durumunda standartları aşmayacak şekilde deşarj kriterlerini sağlayacak geri kazanım oranı belirlenmiştir.

0,5 g/L TAK konsantrasyonu sahip 1 saat 250 rpm’de karıştırılmış sonra XN45 (1000 kPa)’de işletilmiş olan A₂O-MBR’de arıtılmış koklaştırma atıksuyunun geri kazanım oranı %78 olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.7).

Tablo 4.7: 0,5g/L XN45 – TAK hibrit sistemiyle elde edilen geri kazanım oranı.

Örnek No	KOİ (mg/L)	Toplam Süzüntü Miktarı (mL)	Geri Kazanım Oranı (%)
1	94	15	6
2	96	30	12
3	83,8	45	18
4	92,8	60	24
5	91,2	75	30
6	96	90	36
7	99	105	42
8	98,5	120	48
9	92,8	135	54
10	98	150	60
11	97,6	165	66
12	99	180	72
13	96	195	78
14	118,4	210	84
15	115,2	225	90

NP010 için denen 5 farklı TAK konsantrasyonunda TCN ve KOİ parametreleri için belirlenen deşarj standartları sağlanamamıştır. XN45 için ise denen üç farklı TAK konsantrasyonundan ikisinde KOİ parametresi için kriter sağlanamazken 0,5 g/L TAK konsantrasyonunda, deşarj standartlarında belirtilen bütün parametreler sağlanmıştır (Tablo 4.6).

1000 kPa’da işletilen NP010 - TAK hibrit prosesinin çıkış suyunda tüm TAK konsantrasyonlarında fenol için deşarj standartları sağlanmıştır (Tablo 4.6). TAK’sız NP010’a göre en küçük TAK konsantrasyonu (0,1 g/L) %4,49, bir sonraki TAK

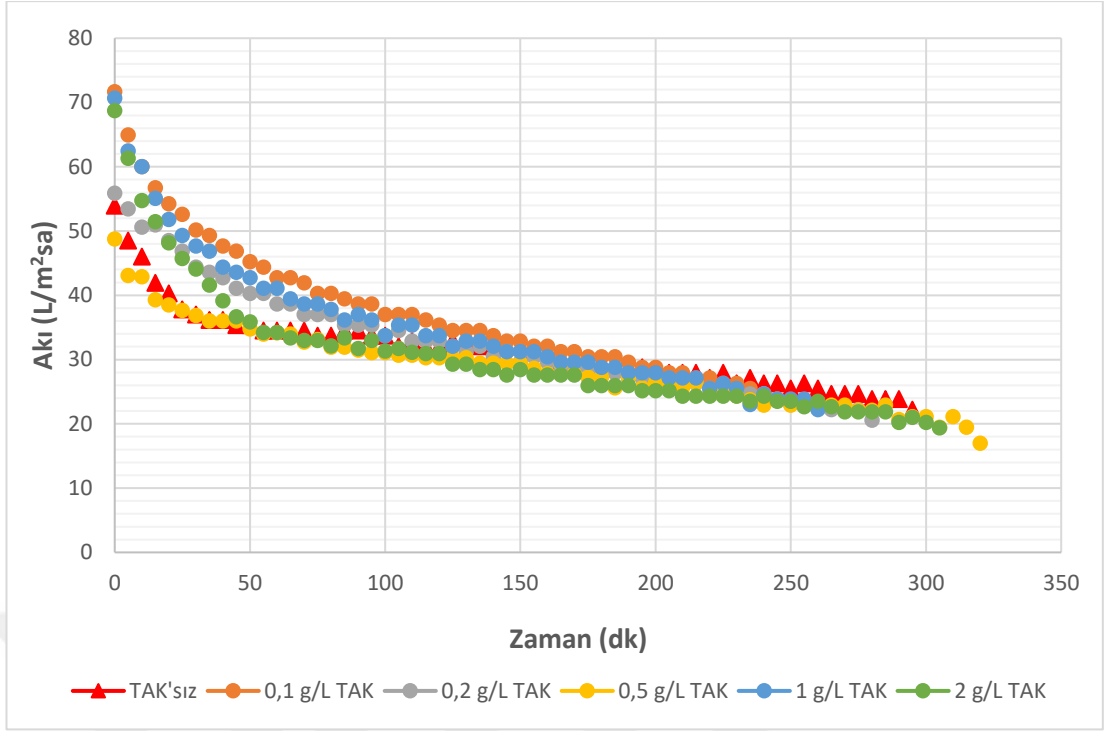
konsantrasyonu (0,2 g/L) ise %10,94 giderim sağlamıştır. Bu durum TAK konsantrasyonu ile giderimin orantılı bir şekilde arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar önce elde edilen NF ve MF+TAK proses sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. TAK'sız da yüksek olan XN45 için fenol giderimi eklenen TAK konsantrasyonlarıyla artmaktadır (Tablo 4.6). Önceki çalışmalarda (Tablo 4.2 ve Tablo 4.4) TAK'ın fenolün üzerindeki giderim verimi göz önüne alındığında membrandan çok TAK'ın giderim sağladığı görülmektedir. TAK'sız NP010 ve XN45 karşılaştırıldığında NP010 daha iyi fenol giderimi (Tablo 4.1) sağlamasına karşın aynı konsantrasyonda TAK eklendiğinde daha iyi giderimi XN45 sağlamıştır (Tablo 4.6).

NF - TAK proseslerinden NP010'un farklı TAK konsantrasyonlarında TCN giderimi izlendiğinde en iyi giderimi %53,33 ile 2g/L TAK'ın eklendiği filtrasyon deneyinde sağlamıştır (Tablo 4.6). Ancak bu 1 g/L TAK konsantrasyonu ile yapılan filtrasyondakinden sadece %0,87 fazladır. Bu konsantrasyonunda önce seviyesi 0,5 g/L yi 2 g/L TAK konsantrasyonu ile karşılaştırsak aradaki yüzde giderim %1,66 gibi küçük bir farktır. Burada TAK'ın artık kirletici adsorplamadığını ya da TAK'ın adsorpladığı kirleticinin NP010'un tutabildiği kirleticilerden biri olduğu, onu da TAK tuttuğu için NP010'un yeni kirletici tutamayıp giderime fazladan katkı yapamadığı düşünülmektedir. Bu durum MF – TAK ve UF - TAK proseslerinin afinite ve moleküler ağırlığa göre ortak kirleticiler üzerinde giderim yaptığına işaret eder[Zielińska et al., 2020].

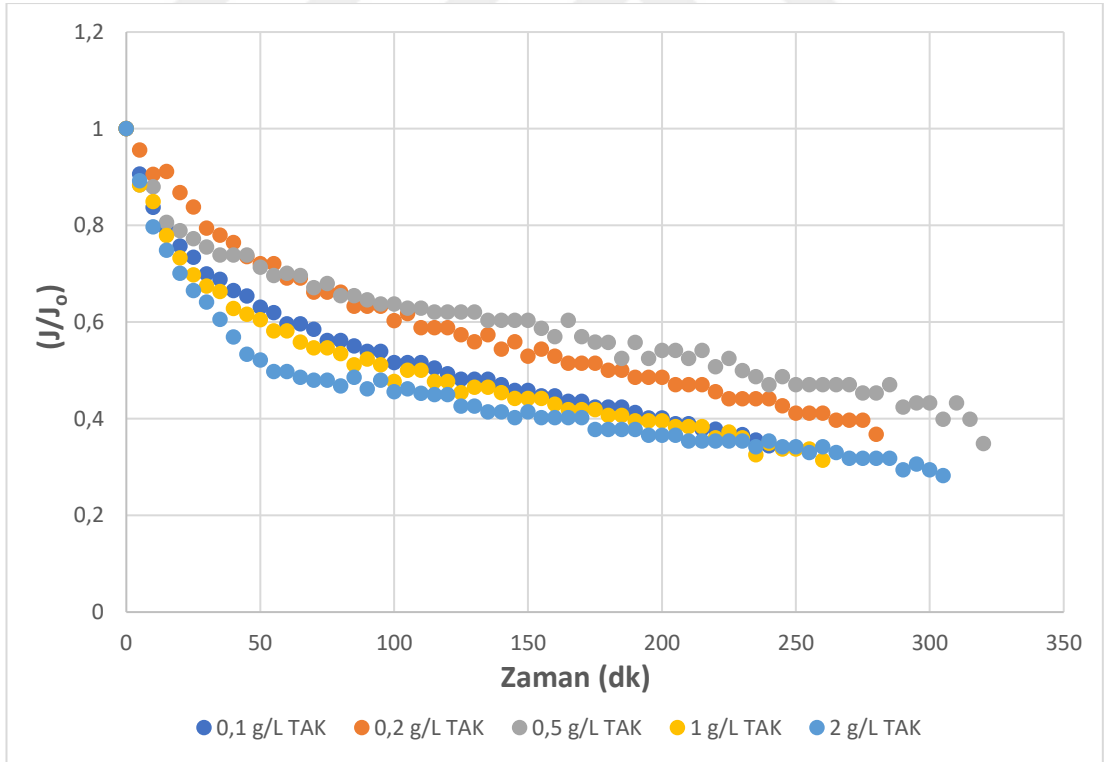
Diğer membran olan XN45'in TCN giderim verimi tüm konsantrasyonlarda çok yüksektir. Buradaki temel etken TAK konsantrasyonundan ziyade, yüksek TCN giderimini sağlayan XN45 membranının kendisidir (Tablo 4.1). TCN için TAK ilavesiz %96,67 giderim sağlayan XN45 membranı zaten deşarj standartlarını sağlıyordu. 0,5 g/L TAK konsantrasyonunda elde edilen TCN değeri cihazın en küçük ölçme sınır değerden düşüktür bu sebeple tespit edilememiştir (Tablo 4.6).

4.1.3.1. NF-TAK Akı Sonuçları

Bu çalışma için 5 farklı TAK konsantrasyonu 250 mL atıksu 250 rpm'de 60 dk karıştırıldıktan sonra ölü uçlu membran sisteminde 1000 kPa işletme basıncında filtre edilerek her bir deneme için 225 mL süzüntü toplanmıştır. Denemelerde elde edilen akı değişimleri Şekil 4.8'de başlangıç akılarına göre akı değişimleri 4.9 'da verilmiştir.



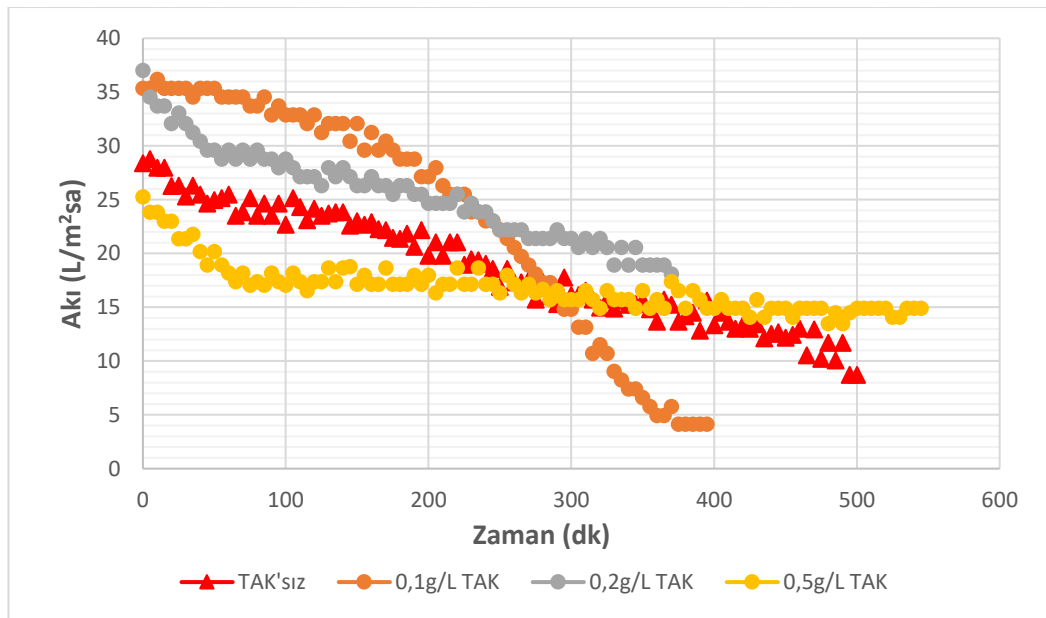
Şekil 4.8: NP010+TAK için elde edilen akı değişimi (1000 kPa).



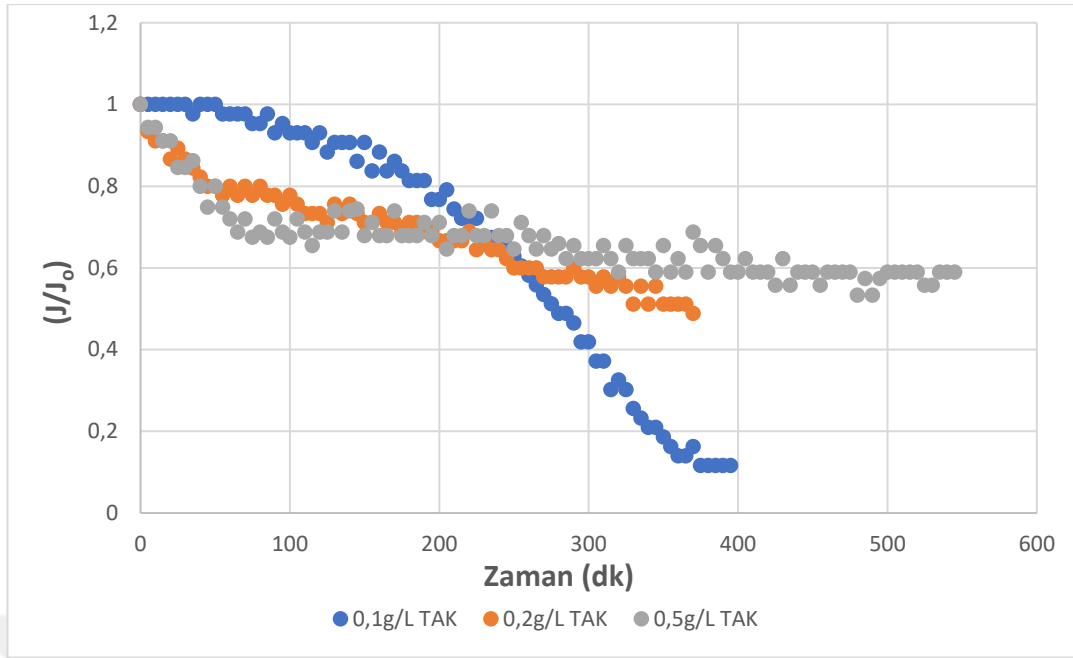
Şekil 4.9: NP010+TAK membranı başlangıç akılarına göre akı değişimleri (1000 kPa).

NP010 membranda 1000 kPa basınç altında yaklaşık 300 dk'da 225 mL süzüntü elde edilmiş ve başlangıç akısı $63,42 \text{ L/m}^2\text{sa}$, nihai akısı $20,54 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 4.1). 0,1 g/L TAK konsantrasyonunda NP010 membranda 1000 kPa basınç altında 260 dk civarı bir sürede 225 mL süzüntü elde edilmiş ve başlangıç akısı $71,67 \text{ L/m}^2\text{sa}$, nihai akısı $24,65 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 4.8). 0,2 g/L TAK konsantrasyonunda 300 dk civarı bir sürede 225 mL süzüntü elde edilmiş ve başlangıç akısı $55,89 \text{ L/m}^2\text{sa}$ ve nihai akısı $20,55 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak ölçülmüştür. 0,5 g/L TAK konsantrasyonunda 320 dk civarı bir sürede 225 mL süzüntü elde edilmiş ve başlangıç akısı $48,76 \text{ L/m}^2\text{sa}$, nihai akısı $17 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak ölçülmüştür. 1 g/L TAK konsantrasyonunda 270 dk civarı bir sürede 225 mL süzüntü elde edilmiş ve başlangıç akısı $70,68 \text{ L/m}^2\text{sa}$, nihai akısı $22,19 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak ölçülmüştür. 2g/L TAK konsantrasyonunda 305 dk civarı bir sürede 225 mL süzüntü elde edilmiş ve başlangıç akısı $68,71 \text{ L/m}^2\text{sa}$, nihai akısı $19,39 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak ölçülmüştür.

250 mL atıksuya 3 farklı TAK konsantrasyonu, 250 rpm karıştırma hızında 60 dk uygulanmıştır. Ardından ölü uçlu membran sisteminde 250 rpm karıştırma hızında 1000 kPa işletme basıncında XN45 membran ile filtrelenmiş olup uygulamalarda elde edilen akı değişimleri Şekil 4.10'da ve başlangıç akılarına göre akı değişimleri 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.10: XN45+TAK için elde edilen akı değişimi (1000 kPa).



Şekil 4.11: XN45+TAK membranı başlangıç akılarına göre akı değişimleri (1000 kPa).

XN45 membranda 1000 kPa basınç altında yaklaşık 500 dk'da 225 mL süzüntü elde edilmiş ve başlangıç akısı $28,76 \text{ L/m}^2\text{sa}$, nihai akısı $8,22 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 4.3). 0,1 g/L TAK konsantrasyonunda XN45 membranda 1000 kPa basınç altında 400 dk civarı bir sürede 225 mL süzüntü elde edilmiş ve başlangıç akısı $35,34 \text{ L/m}^2\text{sa}$, nihai akısı $4,11 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 4.10). 0,2 g/L TAK konsantrasyonunda 370 dk civarı bir sürede 225 mL süzüntü elde edilmiş ve başlangıç akısı $36,99 \text{ L/m}^2\text{sa}$ ve nihai akısı $18,08 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak ölçülmüştür. 0,5 g/L TAK konsantrasyonunda 548 dk civarı bir sürede 225 mL süzüntü elde edilmiş ve başlangıç akısı $25,24 \text{ L/m}^2\text{sa}$, nihai akısı $14,88 \text{ L/m}^2\text{sa}$ olarak ölçülmüştür.

Literatürde membran tıkanması üzerinde TAK konsantrasyonunun etkisine ilişkin çelişkili sonuçlar vardır. Bazı araştırmacılar, süzme akısında bir artış ve daha uzun işletilebilir filtrasyonlar bildirmiştir[Adham et al., 1991], [Konieczny and Klomfas, 2002],[Lee et al., 2007]. Başka yazarlar, benzer akı değerleri[Yiantsios and Karabelas, 2001], [Tomaszewska and Mozia, 2002], [Matsui et al., 2006] veya şiddetli akı düşüşü[Liu et al., 1999],[Lai et al., 2007], [Zularisam et al., 2007] bildirmiştir. Bu sonuçlar, bu konu üzerinde daha çok çalışmaya gerek olduğunu göstermektedir. Bunun yanında membran kirlenmesi üzerindeki TAK etkisi, membran özelliklerinin, yani su ilgisinin bir fonksiyonu olduğuna dair daha güçlü çalışmalar vardır. Bu çalışmalar, TAK'ın hidrofilik membranlarda akı düşüşünü azalttığını veya etkilemediğini, ancak

hidrofobik membranlara göre akıyı düşürmediğini gösterdi [Crozes et al., 1993b], [Lin et al., 2001], [Mozia et al., 2005]. Ancak bu çalışmaların geneli UF membranları üzerindeki çalışma sonuçlarıdır. NF membranların, UF membranlarının bazı özelliklerini taşıdığı için, bu sonuçlar NF membranlarının tıkanma mekanizmalarını açıklamaya yardımcı olabilir fakat gerçek durumu belirlemek için NF membranlar üzerinde daha fazla çalışılması gerekmektedir. Elde edilen akı sonuçlarının gösterdiği NP010 için TAK konsantrasyonu akıyı genel anlamda artırmıştır. 0,5 ve 2 g/L’de TAK’sız membrana göre akıda az bir düşüş vardır (Şekil 4.1 ve Şekil 4.8). Ancak TAK konsantrasyonların getirdiği artış miktarları azalış miktarlarına göre daha fazladır ve bu genel durumu “akıyı değiştirmez veya arttırır” olarak yorumlanabilir (Şekil 4,8 ve Şekil 4,9). Benzer şekilde XN45’te denenen 3 farklı TAK konsantrasyonundan ilk ikisinde yüksek oranda akı artışı gözlenmiştir (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11). Ancak denenen en büyük TAK konsantrasyonu olan 0,5 g/L’de TAK’sız membrana göre akı azalması gözlenmiştir(Şekil 4.3 , Şekil 4.10 ve Şekil 4.11). Literatürde NF membranların iki temel giderim mekanizmasından biri olan elektriksel eleme (Donnan) etkisi ve TAK’ın ilişkisi, bunların tıkanma ve akıya etkisi yeterince araştırılmamıştır. Diğer mekanizma olan por boyutuna dayalı giderim üzerine UF membranlara dayalı çalışmalar vardır [Crozes et al., 1993a], [Lin et al., 2001] , [Mozia et al., 2005]. Ancak bu çalışmalara bakıldığında NF membranlardaki iki temel prosesin TAK’la gerçekleştirilen filtrasyonlarda tıkanma ve akı üzerinde hangisinin hangi durumlarda daha etkin olduğu net değildir. NF membranlarda Donnan (elektrostatik) potansiyeli çözelti ayırımında en önemli faktör olduğu gibi tıkanma ve akı üzerinde de önemli bir süreçtir [Schäfer and Fane, 2021] ancak TAK eklenmesi halinde durumun nasıl değişeceğiyle ilgili yeterince çalışma yoktur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamın A₂O-MBR’de arıtılmış koklaştırma atıksularının “Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı” tarafından yayınlanan “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” ‘nde belirtilen “Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretme Tesisleri (Kok ve Havagazı Üretimi ve Benzerleri)”nde uygulanması gereken deşarj standartlarını (pH = 6-9, KOİ = 100 mg/L, Fenol = 0,5 mg/L, TCN = 0,5 mg/L, Yağ-Gres = 10 mg/L) sağlamak için NF, MF - TAK ve NF - TAK prosesleri denenmiş, sonuçları incelenmiştir. NF olarak farklı MWCO değerlerine(500 – 1000 Da) sahip iki membran (NP010 VE XN45) iki farklı basınçta(1000 – 2000 kPa) çalıştırılmıştır. Bu proses KOİ deşarj standardını sağlayamadığından proses değişikliğine gidilmiştir. Bu amaçla MF – TAK hibrit prosesi 9 farklı TAK konsantrasyonunda işletilmiştir. Bu proses hem KOİ hem de TCN deşarj standartlarını sağlayamadığından proses değişikliğine gidilmiş ve A₂O-MBR çıkış suyuna bu amaçla NF – TAK hibrit prosesi (1000 kPa) iki farklı MWCO değerine sahip membranla işletilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, membranlardan XN45 0,5 g/L TAK konsantrasyonunda A₂O-MBR’de arıtılmış koklaştırma atıksuyunu %78 geri kazanım oranıyla deşarj standartlarına sağlamıştır.

Çalışmanın sonuçları genel olarak proses yönetiminin önemli olduğunu göstermektedir. Membran seçimin ve tertip tarzlarının atıksu içeriğine göre yapılması gerektiği önem arz etmektedir. Hibrit olarak çalıştırılacak proseslerin hedef kirleticilerinin atıksu karakterizasyonuna, hedef kalite standartlarına, kirletici yüklerine göre tercih edilmesi hibrit çalışan iki prosesin verimini arttıracaktır.

KAYNAKLAR

Adham S. S., Snoeyink V. L., Clark M. M., Bersillon J. L., (1991), "Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system", Journal - American Water Works Association 83(12), 81–91.

Aktar J., (2021), "Batch adsorption process in water treatment", Chapter 1 . Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management, Elsevier Inc.

Aktaş Ö., Çeçen F., (2006), "Effect of type of carbon activation on adsorption and its reversibility", Journal of Chemical Technology & Biotechnology 81(1), 94–101.

Anku W. W., Mamo M. A., Mamo M. A., Penny P. W., Govender P. P., (2017), "Phenolic compounds compounds in in water: sources , phenolic toxicity and treatment methods toxicity and treatment methods", Phenolic Compounds: Natural Sources, Importance and Applications 419–443.

Antony A., Low J. H., Gray S., Childress A. E., Le-Clech P., Leslie G., (2011), "Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review", Journal of Membrane Science 383(1–2), 1–16.

APHA-AWW-WPCF, (1999), APHA, (2005), “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 21st edition, American Public Health Association, Washington, DC,.

Arslan I., Balcioglu I. A., (2001), "Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application", Journal of Chemical Technology and Biotechnology 76(1), 53–60.

Austin A. C., Claxton L. D., Lewtas J., (1985), "Mutagenicity of the fractionated organic emissions from diesel, cigarette smoke condensate, coke oven, and roofing tar in the Ames assay", Environmental Mutagenesis 7(4), 471–487.

Baker R. W., (2012), "Membrane Technology and Applications", Newark, California.

Borrely S. I., Del Mastro N. L., Sampa M. H. O., (1998), "Improvement of municipal wastewaters by electron beam accelerator in Brazil", Radiation Physics and Chemistry 52(1–6), 333–337.

Bowen W. R., Mukhtar H., (1996), "Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes", Journal of Membrane Science 112(2), 263–274.

Bradley R., (1984), "Radiation technology handbook", 334.

Cabeza A., Urtiaga A. M., Ortiz I., (2007), "Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode", Industrial and Engineering Chemistry Research 46(5), 1439–1446.

Cañizares P., Sáez C., Lobato J., Rodrigo M. A., (2004), "Electrochemical treatment of 4-nitrophenol-containing aqueous wastes using boron-doped diamond anodes", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43(9), 1944–1951.

Careghini A., Mastorgio A. F., Saponaro S., Sezenna E., (2015), "Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review", *Environmental Science and Pollution Research* 22(8), 5711–5741.

Chakraborty S., Veeramani H., (2009), "Response of pulse phenol injection on an anaerobic-anoxic-aerobic system", *Bioresource Technology* 96(7), 761–767.

Chang E. E., Hsing H. J., Chiang P. C., Chen M. Y., Shyng J. Y., (2008), "The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation", *Journal of Hazardous Materials* 156(1–3), 560–567.

Chang Y. J., Nishio N., Nagai S., (1995), "Characteristics of granular methanogenic sludge grown on phenol synthetic medium and methanogenic fermentation of phenolic wastewater in a UASB reactor", *Journal of Fermentation and Bioengineering* 79(4), 348–353.

Chen T., Huang X., Pan M., Jin S., Peng S., Fallgren P. H., (2009), "Treatment of coking wastewater by using manganese and magnesium ores", *Journal of Hazardous Materials* 168(2–3), 843–847.

Chen X., Chen G., Yue P. L., (2003), "Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes", *Chemical Engineering Science* 58(3–6), 995–1001.

Cheremisinoff N. P., (2002), "Handbook of water and wastewater treatment technologies", 636.

Cheung H. M., Bhatnagar A., Jansen G., (1991), "Sonochemical destruction of chlorinated hydrocarbons in dilute aqueous solution", *Environmental Science and Technology* 25(8), 1510–1512.

Chiemchaisri C., Wong Y.K., Urase T., Yamamoto K., (1992), "Organic stabilization and nitrogen removal in membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment", *Water Science and Technology* 25(10), 231–240.

Combe C., Molis E., Lucas P., Riley R., Clark M. M., (1999), "The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid", *Journal of Membrane Science* 154(1), 73–87.

Cossu R., Serra R., Muntoni A., (1992), *Physico-Chemical Treatment of Leachate. In Landfilling of Waste: Leachate*, Taylor & Francis, p. 520.

Crittenden B., Thomas W. J., (1998), Chapter 3-4. "Adsorption Technology and Design", Butterworth&Heinemann Reed Educational and Professional Publishing.

Crittenden J. C., Trussell R. R., Hand D. W., Howe K. J., Tchobanoglous G., (2012), "MWH's Water Treatment: Principles and Design: Third Edition", MWH's Water Treatment: Principles and Design: Third Edition.

Crozes G., Anselme C., Mallevialle J., (1993a), "Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science* 84(1–2), 61–77.

Crozes G., Anselme C., Mallevialle J., (1993b), "Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science* 84(1–2), 61–77.

Cüceloğlu G., (2019), "İklim değişikliğinin İstanbul'un yüzeysel su kaynaklarına etkisi ve kuraklık dirençli bütünleşik su yönetimi", Yüksek Lisans Tezi , İTÜ.

ÇÜD (Çelik Haritası - Türkiye Çelik Üreticileri Derneği) "Çelik Haritası - Türkiye Çelik Üreticileri Derneği",.

Curcio E., Profio G. Di, Fontananova E., Drioli E., (2015), "Membrane technologies for seawater desalination and brackish water treatment", *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications* 411–441.

Dąbrowski A., (2001), "Adsorption — from theory to practice", *Advances in Colloid and Interface Science* 93(1–3), 135–224.

Daigger G. ., Rittmann B. ., Adham S., Andreottola G., (2005), "Are membrane bioreactors ready for widespread application?", *Environmental Science and Technology*.

Davidson R. S., (1996), "The photodegradation of some naturally occurring polymers", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 33(1), 3–25.

Demir I., Pasaoglu M. E., Guclu S., Turken T., Yildiz S., Balahorli V., Koyuncu I., (2017), "Foulant and chemical cleaning analysis of ultrafiltration membrane used in landfill leachate treatment",.

Diawara C. K., (2008), "Nanofiltration process efficiency in water desalination", [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/15422110802228770](http://Dx.Doi.Org/10.1080/15422110802228770) 37(3), 302–324.

Drioli E., Giorno L., (2016), "Encyclopedia of Membranes", *Encyclopedia of Membranes*.

Du X., Zhang R., Gan Z., Bi J., (2013), "Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation", *Fuel* 10477–82.

Durmaz F., Karakaya N., Evrendilek F., (2016), "Spatiotemporal change detection analysis of Turkish Lake water surface area in response to anthropogenic ecosystem disturbances using long-term landsat TM/ETM+ data", *Journal of Ecosystem & Ecography* 6(2), .

Feng Y. J., Li X. Y., (2003), "Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution", *Water Research* 37(10), 2399–2407.

Field R., (2012), *Fundamentals of Fouling*. In *Membranes for Water Treatment*, WILEY-VCH, p. 630.

Ghose M. K., (2002), "Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents", *Water Research* 36(5), 1127–1134.

Ghose M. K., Kumar A., (1993), "Impact on Surface Water Due to the Discharge of Coal Washery Effluent and Dispersion Profile in Damodar River", *Asian Environment* 15(1), 32–40.

Ghose M. K., Roy S., (1996), "Status of water pollution due to coke oven effluent - a case study", *J. Indian Public Health Eng* 3(April), 1–9.

Gleick P. H., (1993), "Water in crisis : a guide to the world's fresh water resources", Oxford University Press.

Goosen M. F. A., Sablani S. S., Al-Hinai H., Al-Obeidani S., Al-Belushi R., Jackson D., (2010), "Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: a critical review", <https://doi.org/10.1081/SS-120039343> 39(10), 2261–2297.

Gozálvez-Zafrilla J. M., Sanz-Escribano D., Lora-García J., León Hidalgo M. C., (2008), "Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry", *Desalination* 222(1–3), 272–279.

Guo F., Shen H., (2014), "Study of gamma irradiation-induced effects on organic pollutants and suspended solids in coking wastewater", *Desalination and Water Treatment* 52(10–12), 1850–1854.

Haddeland I., Heinke J., Biemans H., Eisner S., Flörke M., Hanasaki N., Konzmann M., Ludwig F., Masaki Y., Schewe J., et al., (2014), "Global water resources affected by human interventions and climate change", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 111(9), 3251–3256.

Hassler J. W., (1963), "Elementary aspects of adsorption by activated carbon Chapter 2, "Activated carbon." 411, Chemical Pub. Co.

Ho W. S. W., Sirkar K. K., "Reverse Osmosis" Part IV, Chapter 22 (1992), "Membrane Handbook", 976, SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC.

Hoorn A., (1992), "Biological wastewater treatment plant at an integrated coke oven plant", *Coke Making International*.

Hossain K., Maruthi Y. A., Das N. L., Rawat K. P., Sarma K. S. S., (2018), "Irradiation of wastewater with electron beam is a key to sustainable smart/green cities: a review", *Applied Water Science* 8(1), 1–11.

Ince M., Senturk E., Onkal Engin G., Keskinler B., (2010), "Further treatment of landfill leachate by nanofiltration and microfiltration-PAC hybrid process",

Desalination 255(1–3), 52–60.

Inglezakis V. J., Pouloupoulos S. G., (2006), "Adsorption, ion exchange and catalysis : design of operations and environmental applications", 602.

Jainae K., Sanuwong K., Nuangjamnong J., Sukpirom N., Unob F., (2010), "Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine", Chemical Engineering Journal 160(2), 586–593.

Jiang W. xin, Zhang W., Li B. jing, Duan J., Lv Y., Liu W. dong, Ying W. chi, (2011), "Combined fenton oxidation and biological activated carbon process for recycling of coking plant effluent", Journal of Hazardous Materials 189(1–2), 308–314.

Jianlong W., Xiangchun Q., Libo W., Yi Q., Hegemann W., (2002), "Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater", Process Biochemistry 38(5), 777–781.

Jin X., Li E., Lu S., Qiu Z., Sui Q., (2013), "Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: Combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis", Journal of Environmental Sciences (China) 25(8), 1565–1574.

De Jonge R. J., Breure A. M., Van Andel J. G., (1996), "Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC)", Water Research 30(4), 883–892.

Jucker C., Clark M. M., (1994), "Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes", Journal of Membrane Science 97(C), 37–52.

Julien F., Baudu M., Mazet M., (1998), "Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon", Water Research 32(11), 3414–3424.

Kang Y. W., Hwang K. Y., (2000), "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process", Water Research 34(10), 2786–2790.

Karanfil T., Kitis M., Kilduff J. E., Wigton A., (1999), "Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 2. Natural Organic Matter", Environmental Science and Technology 33(18), 3225–3233.

Kim Y. M., Park D., Jeon C. O., Lee D. S., Park J. M., (2008), "Effect of HRT on the biological pre-denitrification process for the simultaneous removal of toxic pollutants from cokes wastewater", Bioresource Technology 99(18), 8824–8832.

Kim Y. M., Park D., Lee D. S., Jung K. A., Park J. M., (2009), "Sudden failure of biological nitrogen and carbon removal in the full-scale pre-denitrification process treating cokes wastewater", Bioresource Technology 100(19), 4340–4347.

Knappe D., (2003), "Effects of activated carbon characteristics on organic contaminant removal", Denver CO, Awwa Research Foundation.

Konieczny K., Klomfas G., (2002), "Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes", *Desalination* 147(1–3), 109–116.

Korzenowski C., Minhalma M., Bernardes A. M., Ferreira J. Z., De Pinho M. N., (2011), "Nanofiltration for the treatment of coke plant ammoniacal wastewaters", *Separation and Purification Technology* 76(3), 303–307.

Krastanov A., Alexieva Z., Yemendzhiev H., (2013), "Microbial degradation of phenol and phenolic derivatives", *Engineering in Life Sciences* 13(1), 76–87.

Kucera J., (2015), "Reverse osmosis: Industrial processes and applications", *Reverse Osmosis: Industrial Processes and Applications* 1–452.

Kulkarni S., Kaware J. P., (2013), "Review on research for removal of phenol from wastewater", *International Journal of Scientific and Research Publications* 3(4), 1–5.

Kuschik P., Stottmeister U., Liu Y. J., Wiessner A., Kästner M., Müller R. A., (2010), "Batch methanogenic fermentation experiments of wastewater from a brown coal low-temperature coke plant", *Journal of Environmental Sciences (China)* 22(2), 192–197.

Kwiecińska A., Lajnert R., Bigda R., (2017), "Review on formation, treatment and utilization methods of coke oven wastewater", *Ecological Chemistry and Engineering. A* 24(1), 255–267.

Lai P., Zhao H.Z., Wang C., Ni J.R., (2007), "Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes", *Journal of Hazardous Materials* 147(1–2), 232–239.

Lai P., Zhao H., Ye Z., Ni J., (2008), "Assessing the effectiveness of treating coking effluents using anaerobic and aerobic biofilms", *Undefined* 43(3), 229–237.

Lai P., Zhao H.Z., Zeng M., Ni J.R., (2009), "Study on treatment of coking wastewater by biofilm reactors combined with zero-valent iron process", *Journal of Hazardous Materials* 162(2–3), 1423–1429.

Lainé J.-M., Hagstrom J. P., Clark M. M., Mallevialle J., (1989), "Effects of Ultrafiltration Membrane Composition", *Journal - American Water Works Association* 81(11), 61–67.

Lee C. W., Bae S. D., Han S. W., Kang L. S., (2007), "Application of ultrafiltration hybrid membrane processes for reuse of secondary effluent", *Desalination* 202(1–3), 239–246.

Li X. Z., Zhao Q. L., (2001a), "Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment", *Chemosphere* 44(1), 37–43.

Li X. Z., Zhao Q. L., (2001b), "Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment", *Chemosphere* 44(1), 37–43.

Li H. qiang, Han H. jun, Du M. an, Wang W., (2011), "Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor", *Bioresource Technology* 102(7), 4667–4673.

Lin C. F., Huang Y. J., Hao O. J., (1999), "Ultrafiltration processes for removing humic substances: Effect of molecular weight fractions and PAC treatment", *Water Research* 33(5), 1252–1264.

Lin C. F., Liu S. H., Hao O. J., (2001), "Effect of functional groups of humic substances on uf performance", *Water Research* 35(10), 2395–2402.

Van De Lisdonk C. A. C., Van Paassen J. A. M., Schippers J. C., (2000), "Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems", *Desalination* 132(1–3), 101–108.

Liu Y., Cheng H., He Y., (2020), "Application and mechanism of sludge-based activated carbon for phenol and cyanide removal from bio-treated effluent of coking wastewater", *Processes* 8(1), .

Lubello C., Caffaz S., Mangini L., Santianni D., Caretti C., (2007), "MBR pilot plant for textile wastewater treatment and reuse", *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research* 55(10), 115–124.

Ma Y., Gao N., Chu W., Li C., (2013), "Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption", *Frontiers of Environmental Science and Engineering* 7(2), 158–165.

Mänttari M., Puro L., Nuortila-Jokinen J., Nyström M., (2000), "Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration", *Journal of Membrane Science* 165(1), 1–17.

Mao W., Ma H., Wang B., (2010), "Performance of batch vacuum distillation process with promoters on coke-plant wastewater treatment", *Chemical Engineering Journal* 160(1), 232–238.

Marr R., Koncar M., (1993), "Recovery of ammonia from industrial wastewater ", *International Chemical Engineering* 3(33), .

Marrot B., Barrios-Martinez A., Moulin P., Roche N., (2004), "Industrial wastewater treatment in a membrane bioreactor: A review", *Environmental Progress* 23(1), 59–68.

Maruthi Y., Das L., Hossain K., Sarma K. S. S., Rawat K. P., Sabarwal S., (2011a), "Advance Oxidation of Sewage Water, Reclamation and Hygienization by Radiation Technology: A Novel Approach", *Hydrol Current Res* 2108.

Maruthi Y. A., Das N. L., Hossain K., Sarma K. S. S., Rawat K. P., Sabharwal S., (2011b), "Disinfection and reduction of organic load of sewage water by electron beam radiation", *Applied Water Science* 2011 1:1 1(1), 49–56.

Maruthi Y. A., Das N. L., Hossain K., Sarma K. S. S., Rawat K. P., Sabharwal S., (2011c), "Application of electron beam technology in improving sewage water quality: An advance technique", *African Journal of Environmental Science and Technology* 5(7), 545–552.

Marvan I. J., Craig F., Sutton P. M., (1992), "Treatability evaluation of coking plant effluent", *International Biodeterioration and Biodegradation* (United Kingdom).

Matsui Y., Sanogawa T., Aoki N., Mima S., Matsushita T., (2006), "Evaluating submicron-sized activated carbon adsorption for microfiltration pretreatment", *Water Supply* 6(1), 149–155.

Melcer H., Nutt S. G., (1985), "The Application of Predenitrification Nitrification Technology for Trace Contaminant Control", *Water Science and Technology* 17(2–3), 399–408.

Meng F., Chae S. R., Drews A., Kraume M., Shin H. S., Yang F., (2009), "Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material", *Water Research* 43(6), 1489–1512.

Miguel J., Garcia-Fayos B., Sancho M., (2011), "Membrane Cleaning", *Expanding Issues in Desalination*.

Minhalma M., De Pinho M. N., (2002), "Development of nanofiltration/steam stripping sequence for coke plant wastewater treatment", *Desalination* 149(1–3), 95–100.

Mishra L., Paul K. K., Jena S., (2021), "Coke wastewater treatment methods: Mini review", *Journal of the Indian Chemical Society* 98(10), 100133.

Mohammadi S., Kargari A., Sanaeepur H., Abbassian K., Najafi A., Mofarrah E., (2015), "Phenol removal from industrial wastewaters: a short review", *New Pub: Balaban* 53(8), 2215–2234.

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.

Mollah M. Y. A., Morkovsky P., Gomes J. A. G., Kesmez M., Parga J., Cocke D. L., (2004), "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials* 114(1–3), 199–210.

Moussavi G., Khosravi R., (2010), "Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis", *Journal of Hazardous Materials* 183(1–3), 724–730.

Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A. W., (2005), "Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption- ultrafiltration process performance", *Water Research* 39(2–3), 501–509.

Mulder M., (1996), "Basic Principles of Membrane Technology", Enschede, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers.

Ning P., Bart H. J., Jiang Y., De Haan A., Tien C., (2005), "Treatment of organic pollutants in coke plant wastewater by the method of ultrasonic irradiation, catalytic oxidation and activated sludge", *Separation and Purification Technology* 41(2), 133–139.

Nyström M., Kaipia L., Luque S., (1995), "Fouling and retention of nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science* 98(3), 249–262.

Özal Ö., (1995), "Demir Çelik Sektöründe Kaliteli Kok Üretimi ve Kömür Alımlarını Etkileyen Faktörler",.

Özkal B. C., (2010), "Batık Membran Sistemleri İle İçme Suyu Arıtımına Nanopartiküllerin Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.

Pabby A. K., Rizvi S. S. H., Sastre A. M., (2008), "Handbook of membrane separations : chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications", CRC Press.

Pal P., Kumar R., (2013), "Treatment of coke wastewater: a critical review for developing sustainable management strategies", <https://doi.org/10.1080/15422119.2012.717161> 43(2), 89–123.

Pal P., Kumar R., (2014), "Treatment of coke wastewater: A critical review for developing sustainable management strategies", *Separation and Purification Reviews* 43(2), 89–123.

Park D., Kim Y. M., Lee D. S., Park J. M., (2008), "Chemical treatment for treating cyanides-containing effluent from biological cokes wastewater treatment process", *Chemical Engineering Journal* 143(1–3), 141–146.

Peeters J. M. M., Boom J. P., Mulder M. H. V., Strathmann H., (1998), "Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions", *Journal of Membrane Science* 145(2), 199–209.

Qin X., Li Z., Zhu Z., Fang D., Zhang H., (2019), "Fenton-like degradation of coke wastewater using Fe₇₈Si₈B₁₄ and Fe_{73.5}Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉ metallic glasses", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 13385–91.

Rahman M. M., Al-Malack M. H., (2006), "Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater", *Desalination* 191(1–3), 16–26.

Ridgway H. ., Flemming H. C., (1996), Membrane Biofouling, Chapter 6. In *Water Treatment Membrane Processes*, J. Mallevialle, P.E. Odendaal, and M.R. Wiesner, eds. New York NY, McGraw-Hill, p.

Rodgers J. D., Jedral W., Bunce N. J., (1999), "Electrochemical oxidation of

chlorinated phenols", *Environmental Science and Technology* 33(9), 1453–1457.

Russell L., Botz M., Miller S., Mudder T., (2005), "Life-cycle management of waste at Golden cross.",.

Saleh T. A., Gupta V. K., (2016), "Membrane classification and membrane operations" chapter 3. "Nanomaterial and Polymer Membranes", Elsevier.

Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı (2020), "Demir çelik sektör raporu", Demir Çelik Sektör Raporu 35.

Schäfer A. I., Fane A. G., (2021), "Nanofiltration: Principles and Applications", wiley.

Schwinge J., Neal P. R., Wiley D. E., Fletcher D. F., Fane A. G., (2004), "Spiral wound modules and spacers: Review and analysis", *Journal of Membrane Science* 242(1–2), 129–153.

Scott K., (1995), "Polarisation and fouling" Seciton 1.4. "Handbook of industrial membranes", 912 , Elsevier.

Shao G., (2004), "Desulfurization and simultaneous treatment of coke-oven wastewater by pulsed corona discharge", *Journal of Electrostatics*.

Snoeyink V. L., Summers R. S., (1999), Absorption of organic compounds. In *Water Quality and Treatment : A Handbook of Community Water Supplies*, New York, McGraw-Hill, p.

Sontheimer H., Crittenden J. C., Summers R. S., (1988), "Activated Carbon for Water Treatment", DVGW-Forschungsstelle.

Soto H., Nava F., Leal J., Jarat J., (1995), "Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings", *Minerals Engineering* 8(3), 273–281.

Staib C., Lant P., (2007), "Thiocyanate degradation during activated sludge treatment of coke-ovens wastewater", *Biochemical Engineering Journal* 34(2), 122–130.

Sun X., Wang C., Li Y., Wang W., Wei J., (2015), "Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes", *Desalination* 35568–74.

Suzuki M., (1990), " Porous Adsorbents" Chapter 1. "Adsorption Engineering", Kodansha & Elsevier.

Suzuki M., (1990), "Diffusion in Porous Particles" Chapter 4. "Adsorption engineering", Kodansha & Elsevier.

The Ministry of Environment Urbanization and Climate Change T. of the R. of T. (2021), "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği",.

Tomaszewska M., Mozia S., (2002), "Removal of organic matter from water by PAC/UF system", *Water Research* 36(16), 4137–4143.

Topçu E., (2018), "Doğu Akdeniz Seyhan, Ceyhan Ve Asi Havzalarında Farklı Yöntemler kullanılarak Kuraklık Analizi", Adana.

Tran T., Bolto B., Gray S., Hoang M., Ostarcevic E., (2007), "An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant", *Water Research* 41(17), 3915–3923.

Tsuruta Y., Watanabe S., Inoue H., (1996), "Fluorometric determination of phenol and p-cresol in urine by precolumn high-performance liquid chromatography using 4-(N-Phthalimidinyl)benzenesulfonyl Chloride", *Analytical Biochemistry* 243(1), 86–91.

TÜİK, (2016), "İmalat Sanayi Su, Atıksu ve Atık İstatistikleri, 2016 TÜİK Kurumsal",.

UNESCO World Water Assessment (2019), "The United Nations world water development report 2019: leaving no one behind", UNESCO.

Vázquez I., Rodríguez J., Marañón E., Castrillón L., Fernández Y., (2006a), "Simultaneous removal of phenol, ammonium and thiocyanate from coke wastewater by aerobic biodegradation", *Journal of Hazardous Materials* 137(3), 1773–1780.

Vázquez I., Rodríguez J., Marañón E., Castrillón L., Fernández Y., (2006b), "Study of the aerobic biodegradation of coke wastewater in a two and three-step activated sludge process", *Journal of Hazardous Materials* 137(3), 1681–1688.

Vázquez I., Rodríguez-Iglesias J., Marañón E., Castrillón L., Álvarez M., (2007), "Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption", *Journal of Hazardous Materials* 147(1–2), 395–400.

Veriansyah B., Park T. J., Lim J. S., Lee Y. W., (2005), "Supercritical water oxidation of wastewater from LCD manufacturing process: kinetic and formation of chromium oxide nanoparticles", *Undefined* 34(1), 51–61.

Villegas L. G. C., Mashhadi N., Chen M., Mukherjee D., Taylor K. E., Biswas N., (2016), "A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater", *Current Pollution Reports* 2016 2:3 2(3), 157–167.

Visvanathan C., Ben Aim R., Parameshwaran K., (2000), "Membrane separation bioreactors for wastewater treatment", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30(1), 1–48.

Wagner J., (2001), "Membrane filtration handbook practical tips and hints",.

Wang W., Han H., Yuan M., Li H., Fang F., Wang K., (2011), "Treatment of coal gasification wastewater by a two-continuous UASB system with step-feed for COD and phenols removal", *Bioresource Technology* 102(9), 5454–5460.

Web1 (2021),

http://www.separationprocesses.com/Membrane/MT_FigGen26.htm, (Eriřim Tarihi: 14/09/2021).

Web2 (2021), "<https://www.sterlitech.com/nanofiltration-nf-membrane-ymxn451905.html>", (Eriřim Tarihi: 14/09/2021),.

Web3 (2021), "<https://www.microdyn-nadir.com/microdyn-ro/>", (Eriřim Tarihi: 08/10/2021),.

Weber W. J., (1972), "Physicochemical processes for water quality control", Published in 1972 in New York NY) by Wiley-Interscience 19(2), 413–413.

Wiesner M. R., Aptel P., (1996), Mass Transport and Permeate Flux and Fouling in Pressure-Driven Processes In Water Treatment Membrane Processes. In Water Treatment Membrane Processes, M.R.W. J. Mallevaille, P.E. Odendaal, ed. McGraw-Hill, p.

Wilson G. J., Khodadoust A. P., Suidan M. T., Brenner R. C., Acheson C. M., (1998), "Anaerobic/aerobic biodegradation of pentachlorophenol using GAC fluidized bed reactors: optimization of the empty bed contact time", Water Science and Technology 38(7), 9–17.

Winzeler H. B., Belfort G., (1993), "Enhanced performance for pressure-driven membrane processes: the argument for fluid instabilities", Journal of Membrane Science 80(1), 35–47.

World Steel Association "Worldsteel Short Range Report April 2021",.

Xing C.-H., Wu W.-Z., Qian Y., Tardieu E., (2003), "Excess Sludge Production in Membrane Bioreactors: A Theoretical Investigation", Journal of Environmental Engineering 129(4), 291–297.

Yang M., Sun Y., Xu A. H., Lu X. Y., Du H. Z., Sun C. L., Li C., (2007a), "Catalytic wet air oxidation of coke-plant wastewater on ruthenium-based eggshell catalysts in a bubbling bed reactor", Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 79(1), 66–70.

Yang M., Sun Y., Xu A. H., Lu X. Y., Du H. Z., Sun C. L., Li C., (2007b), "Catalytic wet air oxidation of coke-plant wastewater on ruthenium-based eggshell catalysts in a bubbling bed reactor", Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 79(1), 66–70.

Yang S., Yang F., Fu Z., Lei R., (2009a), "Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal", Bioresource Technology 100(8), 2369–2374.

Yang S., Yang F., Fu Z., Lei R., (2009b), "Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal", Bioresource Technology 100(8), 2369–2374.

Yiantsios S. G., Karabelas A. J., (2001), "An experimental study of humic acid and powdered activated carbon deposition on UF membranes and their removal by backwashing", *Desalination* 140(2), 195–209.

Yin N., Yang G., Zhong Z., Xing W., (2011), "Separation of ammonium salts from coking wastewater with nanofiltration combined with diafiltration", *Desalination* 1–3(268), 233–237.

Yıldız M. S., (2019), "Akım Kuraklık İndeksi Yöntemi İle Fırat Havzasının Hidrolojik Kuraklık Analizi", Yüksek Lisans Tezi, Harran Üni.

Yuan W., Zydney A. L., (1999), "Humic acid fouling during microfiltration", *Journal of Membrane Science* 157(1), 1–12.

Yuan W., Kocic A., Zydney A. L., (2002), "Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model", *Journal of Membrane Science* 198(1), 51–62.

Zhang M., Tay J. H., Qian Y., Gu X. S., (1998), "Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH₃-N removal", *Water Research* 32(2), 519–527.

Zhang M. H., Zhao Q. L., Bai X., Ye Z. F., (2010), "Adsorption of organic pollutants from coking wastewater by activated coke", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 362(1–3), 140–146.

Zhang T., Ding L., Ren H., Xiong X., (2009), "Ammonium nitrogen removal from coking wastewater by chemical precipitation recycle technology", *Water Research* 43(20), 5209–5215.

Zhao W. T., Huang X., Lee D. J., Wang X. H., Shen Y. X., (2009a), "Use of submerged anaerobic–anoxic–oxic membrane bioreactor to treat highly toxic coke wastewater with complete sludge retention", *Journal of Membrane Science* 1–2(330), 57–64.

Zhao W. T., Shen Y. X., Xiao K., Huang X., (2010), "Fouling characteristics in a membrane bioreactor coupled with anaerobic–anoxic–oxic process for coke wastewater treatment", *Bioresource Technology* 101(11), 3876–3883.

Zhao W.T., Huang X., Lee D.J., (2009b), "Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic–anoxic–oxic membrane bioreactor system", *Undefined* 66(2), 279–286.

Zhu X., Tian J., Liu C., Chen L., (2013), "Composition and dynamics of microbial community in a zeolite biofilter-membrane bioreactor treating coking wastewater", *Applied Microbiology and Biotechnology* 97(19), 8767–8775.

Zielińska M., Kulikowska D., Stańczak M., (2020), "Adsorption – Membrane process for treatment of stabilized municipal landfill leachate", *Waste Management* 114174–182.

Zularisam A. W., Ismail A. F., Salim M. R., Sakinah M., Ozaki H., (2007), "The effects

of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes", *Desalination* 212(1–3), 191–208.



ÖZGEÇMİŞ

Furkan Durmaz, 2010 yılında Trabzon/Vakfıkebir ilçesinde Vakfıkebir Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2011 yılında başladığı Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi (AİBÜ) Çevre Mühendisliği Bölümünden 2016 yılında mezun oldu. 2017 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2022 yılından itibaren TÜBİTAK MAM'da “Yerüstü Sularında Mikroplastikler, Etkileri ve Kontrol Yöntemleri Projesi”n de bursiyer olarak çalışmaktadır.

