



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KIRMIZI ÇAMUR İLE KAPLANMIŞ
MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE
SUDAKİ YAĞ EMÜLSİYONLARININ
AYRIMINDA KULLANILMASI**

BAHRİ TÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRMIZI ÇAMUR İLE KAPLANMIŞ MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE SUDAKİ YAĞ EMÜLSİYONLARININ AYRIMINDA KULLANILMASI

Bahri TÜRK

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Ali TOR

2022, 44 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Şükrü DURSUN

Dr. Öğr. Üyesi Fatma KUNT

Bu çalışmada, sudaki yağ emülsiyonlarının etkili bir şekilde ayrılması için yeni, düşük maliyetli ve çevre dostu olan ve su altında süperoleofobik özellik gösteren bir membran hazırlanmıştır. Membran, atık kırmızı çamurun nitroselüloz esaslı bir destek üzerine sodyum alginat ile birlikte vakum pompalama yoluyla tek adımda biriktirilerek hazırlanmıştır. Kırmızı çamur ile kaplanan membran havada süperamfifilik bir özelliğe sahipken, $159^{\circ}(\pm 2)$ üzerinde olan temas açısı değerleri ile su altında süperoleofobik bir özellik göstermiştir. Farklı miktarda kırmızı çamurla hazırlanan membranlar, su içinde çeşitli yağ ve çözücülerin (dizel, mineral yağ, toluen, kerosen ve petrol eteri) emülsiyonları için sırasıyla (%98.5 ve 945 L/m².h; % 99.1 ve 1033 L /m².h; % 93.7 ve 1186 L/m².h; % 99.8 ve 1224 L / m².h; % 99.9 ve 1028 L / m².h) reddetme ve akı değerlerini aşan etkin ayırma performansı göstermiştir. Herbirinin konsantrasyonu 0.5 M olan NaOH, HCl ve NaCl gibi korrozif şartlar altında gerçekleştirilen 5 döngü sonunda da hazırlanan membranın yağ reddetme ve süzöntü akısı değerleri kararlı halde kalmıştır. Sonuç olarak, su altında süperoleofobik özellik gösteren membranın hazırlanmasında atık kırmızı çamurun kullanılması ile ilgili önerilen yaklaşım, hem yağ-su emülsiyonlarının verimli bir şekilde ayrılmasının uygulanması hem de endüstriyel atıkların yeniden kullanılması için ekonomik, pratik ve çevreye duyarlı bir seçenek olarak sunulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kırmızı çamur; membran; suda yağ emülsiyon ayrımı; su altı süperoleofobiklik; atıkların yeniden kullanımı.

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION OF RED MUD COATED MEMBRANES AND THEIR USE FOR THE SEPARATION OF OIL-IN-WATER EMULSIONS

Bahri TÜRK

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Ali TOR

2022, 44 Pages

Jury

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Şükrü DURSUN

Assist. Prof. Dr. Fatma KUNT

This study presented a novel, low-cost and environmentally-friendly underwater superoleophobic membrane for influential separation of oil-in-water emulsions. The membrane was prepared by single-step deposition of waste red mud with sodium alginate on the nitrocellulose support through a vacuum pumping. The red mud-coated membrane had a superamphiphilic characteristic in air, whereas it demonstrated an underwater superoleophobic feature with contact angle values above $159(\pm 2)^\circ$. The prepared membranes with different amount of red mud showed effective separation performance having rejection and flux values greater than (98.5% and 945 L/m².h; 99.1% and 1033 L/m².h; 93.7% and 1186 L/m².h; 99.8% and 1224 L/m².h; 99.9% and 1028 L/m².h) for emulsions of various oils and solvents (diesel, mineral oil, toluene, kerosene and petroleum ether)-in-water, respectively. The oil rejection and permeate flux remained stable at the end of 5 cycles of the emulsion separation and also in the corrosive solutions, including NaOH, HCl and NaCl at 0.5 M of each one. Consequently, the usage of waste red mud in the preparation of underwater superoleophobic membrane through the suggested way can be offered as economical, practical and environmentally benign option for both implementing the efficient separation of oil-in-water emulsions and reuse of the industrial by-products.

Keywords: Red mud; membrane; oil-in water emulsion separation; underwater superoleophobicity; reusing waste.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca; bana, bilgi ve emeği ile tecrübelerini aktaran ve tez çalışmamın gerçekleşmesi için gerekli olanakların sağlanmasında her türlü yardımı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ali TOR'a,

Tez çalışmama çok büyük katkılar sağlayan, deneysel çalışmalarım ve elde edilen sonuçların yorumlanması aşamasında her türlü yardım ve desteği esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Dr. Ömer KAZAK ve Sayın Arş. Gör. Dr. Gülizar KURTOĞLU AKKAYA hocalarıma,

Yüksek lisans eğitimimde emeği olan tüm öğretim görevlisi Sayın hocalarıma,

Makalelerin çevirisinde katkı ve yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarım Orhan GÜN ve Kürşat DAL'a,

Beni motive eden ve her zaman destek çıkan sevgili eşim Zeynep Rümeysa TÜRK'e,

ve

desteklerini esirgemeyip beni büyüten ve yetiştiren çok değerli ve kıymetli aileme

Sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım...

Bahri TÜRK
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1.Yağ İçeren Atıksular	3
2.2.Atıksulardaki Yağların Dağılımı ve Özellikleri.....	3
2.3.Yağ-Su Ayırma Yöntemleri.....	4
2.4. Yağlı Atıksuların Arıtılması ile İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar	5
2.5. Kırmızı Çamur Oluşumu ve Özellikleri.....	12
2.5.1. Alüminyum Üretimi ve Bayer Prosesi.....	12
2.5.2. Kırmızı Çamurun Özellikleri	14
2.5.3. Kırmızı Çamur Atığının Çevresel Etkileri.....	15
2.5.4. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1. Malzemeler	18
3.2. Kırmızı Çamur Kaplı NC Membranın Hazırlanması.....	18
3.3. Suda Yağ Emülsiyonunun Hazırlanması ve Ayırma Deneyleri	19
3.4. Karakterizasyon Çalışmaları İçin Kullanılan Cihazlar	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	22
4.1. Memranların karakterizasyonu	22
4.2. Ayırma deneyleri	29
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	38
KAYNAKLAR	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Derece Santigrat
Al(OH) ₃	: Alüminyum Hidroksit
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit (alümina)
As	: Arsenik
Ca	: Kalsiyum
CaO	: Kalsiyum Oksit
Cd	: Kadmiyum
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
Fe ₂ O ₃	: Demir(III)Oksit
K ₂ O	: Potasyum oksit
Mg	: Magnezyum
MgO	: Magnezyum oksit
Mn	: Mangan
Na	: Sodyum
Na ₂ O	: Sodyum oksit
NaAlO ₂	: Sodyum alüminat
NaOH	: Sodyum hidroksit
Nb	: Niyobyum
Ni	: Nikel
P	: Fosfor
Pb	: Kurşun
S	: Kükürt
SiO ₂	: Silisyumdioksit
Th	: Toryum
TiO ₂	: Titanyumdioksit
V	: Vanadyum
Zn	: Çinko

Kısaltmalar

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskop
AKM	: Askıda Katı Madde
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
C _o	: Besleme Fazı Yağ Konsantrasyonu
C _p	: Süzüntü Fazı Yağ Konsantrasyonu
DAF	: Çözünmüş Havalı Yüzdürme
EDX	: Enerji Dağılım X- Işını Spektrometresi
J	: Akı
g	: Gram
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
R	: Membran Yağ Reddetme Performansı (%)

rpm	: Dakikada devir sayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T	: Sıcaklık
TOK	: Toplam Organik Karbon
V	: Hacim
XRF	: X-Işını Floresans Spektrometresi
µm	: Mikrometre



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Sularda bulunan yağ damlacıklarının dağılımı	4
Şekil 2. SiO ₂ @PVA nanofiber membranın hazırlanması ve su-yağ karışımlarının ayırımında kullanılması	6
Şekil 3. Cu ₃ (PO ₄) ₂ nanopartiküller ile dekore edilmiş poliakrilik asit-PVDF membranların hazırlanması ve yağ-su emülsiyonlarının ayırımında kullanılması	7
Şekil 4. PAN nanofiber@poli(sülfobetain metakrilat) membran ile yağ-su ayırımı	8
Şekil 5. Sülfobetain bazlı zwitter iyonik nanojeller ile modifiye edilmiş poliakrilonitril (ZPAN) nanofiber membranların hazırlanması ve su-yağ karışımlarının ayrılmasında kullanımı	8
Şekil 6. TiO ₂ /grafen-oksit/Ag nanopartikül membranın hazırlanması	9
Şekil 7. Gözenekli silika nanolif membranlar ile sudaki yağ emülsiyonlarının ayrılması.	9
Şekil 8. PVDF destek membranın yumurta kabuğu tozu ile kaplanmasıyla elde edilen membrane ile yağ-su emülsiyonun ayrılması	10
Şekil 9. Boksit Cevheri	12
Şekil 10. Bayer Prosesi Akım Şeması	13
Şekil 11. Konya Seydişehir Eti Alüminyum fabrikası kırmızı çamur atık barajı	16
Şekil 12. Yağ-su emülsiyonlarını ayırmada kullanılan vakum filtrasyon sistemi	19
Şekil 13. Deneysel Prosedürün Şematik Gösterimi	20
Şekil 14. 50 kez bükülme testinden önce ve sonra kırmızı çamur kaplı membranın fotoğrafları.	22
Şekil 15. Kırmızı çamur kaplı NC membran için stres-gerilme eğrisi (2.5 mg-kırmızı çamur/cm ²).	23

Şekil 16. Orijinal NC membran yüzeyi (a), kırmızı çamur kaplı NC membran yüzeyi (b), kırmızı çamur kaplı-NC membranının kesitine (c) ait FE-SEM görüntüleri, orijinal NC membranının (d) ve kırmızı çamur kaplı NC membranının (e) AFM görüntüleri.	24
Şekil 17. Kırmızı çamurun XRD difraktogramı (a), Örneklerin FT-IR spektrumları (b), Orijinal NC membran (c) ve kırmızı çamur kaplı NC membranı yüzeylerinin EDX analizi (d) ve kırmızı çamur kaplı membranın enine kesitinin elementel haritalaması (e).	26
Şekil 18. Hava ortamında kırmızı çamur kaplı NC membranın yüzey amfifilitesinin şematik gösterimi.	27
Şekil 19. Hava ortamında su ve mineral yağ ile kırmızı çamur kaplı membran yüzeyinin ıslanabilirliğine ait görüntüler (a_1 - a_2 , b_1 – b_2), çeşitli yağlar ve çözücüler için kırmızı çamur kaplı NC membranın sualtı temas açısı (c) ve diklorometan damlacığının su altında kırmızı çamur kaplı membran yüzeyine karşı adhezyon özelliği.	28
Şekil 20. İncelenen yağ/su emülsiyonlarının ayırma öncesi ve sonrası görüntüleri ve emülsiyon boyut dağılımları.	31
Şekil 21. Orijinal ve kırmızı çamur kaplı NC membranların D/W emülsiyonunu ayırma performanslarına ait görüntüler.	32
Şekil 22. Kırmızı çamur kaplı NC membranların hidrolik geçirgenliği (L_p).	32
Şekil 23. Model yağ-su emülsiyonları için kırmızı çamur kaplı NC membranların süzöntü akısı (a) ve ayırma verimliliği (b), T/W emülsiyonunun her ardışık ayrılmasından elde edilen süzöntünün KOİ konsantrasyonu (c) ve M/W emülsiyonunun kırmızı çamur kaplı membranla ($2.5 \text{ mg-kırmızı çamur/cm}^2$) 5 döngü ayırmada her bir ayırma sonrası süzöntü akısı ve ayırma verimliliği (d).	33
Şekil 24. Kırmızı çamur kaplı NC membranın ilk (a) ve aşındırıcı durumdaki 0,5 M NaCl (b) 0,5 M HCl (c) ve 0,5 M NaOH (d) T/W emülsiyonunun ayrılmasından sonraki FE-SEM görüntüleri	35
Şekil 25. Kırmızı çamur kaplı NC membran ile su içinde yağ emülsiyonlarının ayrılma mekanizmasının şematik gösterimi.	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Kırmızı çamurun kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	14
Çizelge 2. Kırmızı Çamurun Kimyasal Bileşimi	15
Çizelge 3. Dünya'daki farklı bölgelere ait kırmızı çamur bileşimi	15
Çizelge 4. Kırmızı çamur kaplı membranların yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı	24
Çizelge 5. Kırmızı çamur kaplı membranın sudaki yağ emülsiyonlarını ayırma verimi ve süzüntü akışının literatürde bulunan diğer membranlar ile karşılaştırılması.	37

1. GİRİŞ

Günümüzde oldukça yaygın bir kirletici olan yağlı atıksular (Turgut, 2019); petrokimya tesislerinde, maden işletmelerinde, gıda endüstrilerinde (Eryılmaz & Genç, 2015) ve birçok endüstriyel prosesden büyük miktarlarda emülsiyonlaştırılmış yağ-su karışımları olarak oluşmaktadır (Ganesh ve ark., 2016). Özellikle deniz üzerinden yapılan petrol taşımacılığında ve petrol üretimi esnasında sürekli meydana gelen petrol sızıntıları-dökülmeleri (Wang ve ark., 2016; Turgut, 2019) büyük miktarda yağ bazlı kirletici içeren petrolün, su kaynaklarına karışarak yağlı atıksuların oluşmasına sebep olmaktadır (Zang ve ark., 2020).

Petrol sızıntılarının-kazalarının sıklıkla yaşanması (Wang ve ark., 2016; Guo ve ark., 2020) ve emülsiyon haldeki yağ-su karışımlarının doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilmesi; çevreye ve canlı yaşama zararlı etkileri olabileceğinden (Ganesh ve ark., 2016), bu tür atıksuların kontrollü ve verimli bir şekilde arıtılması büyük önem taşımaktadır.

Yağ içeren atıksuların arıtılmasında kullanılan geleneksel ayırma yöntemlerinden yüzdürme, santrifüjleme, ultrasonik ayırma, pıhtılaşma ve biyolojik arıtma tekniklerinin; karmaşık sistem tasarımı, düşük ayırma verimliliği ve yüksek işletim maliyetine ek olarak ikincil kirletici madde oluşturma gibi dezavantajları ve özellikle mikro boyutlu damlacıkları içeren yüzey aktif madde ile stabilize edilmiş emülsiyonlar için arıtımın yetersiz kalması sebebiyle (Ganesh ve ark., 2016), araştırmacılar yağ-su ayırma işlemi için yeni yöntemler bulmaya ve geliştirmeye çalışmaktadır.

Son zamanlarda yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı, emülsiyonlar da dâhil yüksek miktarlarda yağ-su karışımlarını etkili bir şekilde arıtılmasına olanak veren membran teknolojileri tercih edilmektedir. Membranların tercih edilmesinde; kullanımında ilave kimyasal maddeye ihtiyaç duymaması, düşük atık çamur oluşumu, fazla kullanım alanına ihtiyaç duymaması ve çevre dostu yapısı gibi avantajlarının var olması söylenebilir (Ganesh ve ark., 2016; Turgut, 2019). Ancak bu ayırma yönteminin, ön arıtma işlemine ihtiyaç duyması ve tıkanma sorununa bağlı olarak membran performansının düşmesine yol açması gibi dezavantajları (Özyurt ve ark., 2020) göz önünde bulundurulmalıdır. Çünkü çoğu endüstriyel atıksular sadece organik çözücüler ve düşük viskoziteli yağları değil, aynı zamanda yüksek viskoziteli yağları da bünyelerinde bulundurmaktadır. Bu tür yağlar, ayırmayı gerçekleştirecek olan membranın yüzeyine yapışma eğilimi göstererek ayırma verimliliğinde ve su akısında azalmaya neden olmaktadır (Zhang ve ark., 2019). Bu sebepten dolayı seçilecek membranın hidrofilik özellikte olması önem taşımaktadır (Eryılmaz & Genç, 2015).

Hidrofilik yüzey, membranın doğrudan yağ damlacıklarıyla temas etmesini önleyerek daha kararlı bir su tabakası oluşturma eğilimi göstermektedir. Hidrofilik özelliğe ilave olarak, membran yüzeyinin mikro/nano boyutta bir pürüzlülüğe sahip olması yukarıda bahsedilen membranın yağ damlacıklarıyla veya yüksek vizkoziteli yağlar ile kirlenmesi problemini önlemeye yardımcı olmaktadır (Zhang ve ark. 2019).

Bu bilgiler dikkate alınarak yapılan bu çalışmada, endüstriyel bir atık olan kırmızı çamur taneciklerinin membran yüzeyine kaplanması ile modifiye edilmiş membranlar elde edilecektir. Söz konusu membranlar ile, yüzey aktif madde ile stabilize edilmiş yağ emülsiyonlarının su ortamından ayrılmasını sağlanacak, ayrıca membran kirlenme problemi azaltılarak membranların defalarca yeniden kullanılması sağlanacaktır. Bu sayede, endüstriyel bir atık olan kırmızı çamurun yeniden değerlendirilmesi ile hem bu atığın çevrede oluşturabileceği zararlı etkilerin ortadan kaldırılması hem de ekonomiye tekrar kazandırılması amaçlanarak emülsiyon halindeki yağ damlacıklarının su ortamından ayrılmasında kullanılabilecek kirlenme potansiyeli daha az olan membranlar geliştirilmiş olacaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Yağ İçeren Atıksular

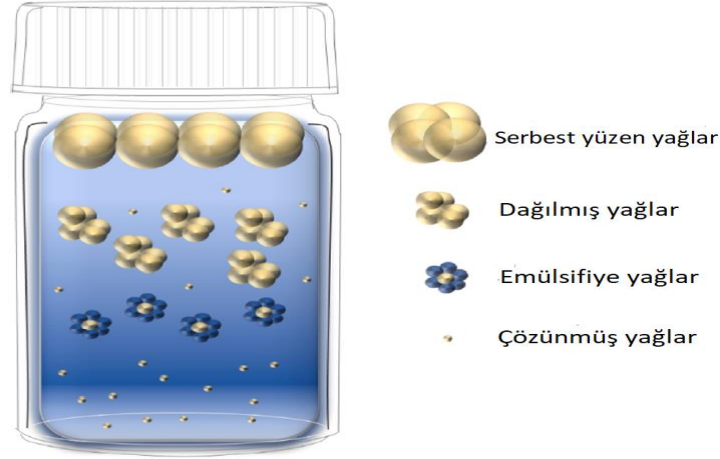
Sanayileşme ve kentleşmenin hızla artmaya devam ettiği günümüz dünyasında, suyun kullanımına paralel olarak yağ içeren atıksuların oluşumu da artmaktadır. Günlük yaşamda petrol-gaz çıkarma, petrol arıtma, tekstil, deri imalatı, petrokimya üretimi, gıda işleme, çelik metal kaplama gibi birçok alanda yağ içeren atıksular oluşmaktadır (Peng ve ark., 2017). Örneğin, iki aşamalı bir zeytinyağı öğütme işleminde, işlenmiş her bir ton zeytin için yaklaşık 800-950 kg yağlı atık su oluşur (Maggay ve ark., 2021). Ayrıca sürtünmeyi önlemek ve soğutma sağlamak amacıyla endüstrinin birçok alanında kullanılan yağ bazlı sıvılar, sulara karışarak yağlı atıksu miktarında artışa sebep olmaktadır (Eryılmaz & Genç, 2015).

Su kaynakları analiz edildiğinde birçok farklı türde yağ içeren atıksulara rastlanılır. Örneğin, bazı endüstrilerin atık suları incelendiğinde yağlama yağları, motor yağları, dizel gibi petrol kaynaklı yağlar bulunurken, gıda sektörüne bağlı endüstri kuruluşlarından ise bitkisel yağ içeren atıksuların oluştuğu görülür.

Endüstri kuruluşlarından farklı olarak, petrokimya tesislerinin veya deniz taşıtlarının arızalı borularından su kaynaklarına sızıntı veya dökülme yoluyla petrol türevi yağlar da sulara karışabilmektedir (Aydan & Uğur Nigiz, 2019). Yakın geçmişte yaşanan Deepwater Horizon ve Exxon Valdez petrol sızıntıları ile milyonlarca metreküp petrolün deniz ekosisteminde onarılamaz hasarlara neden olduğu bilinmektedir (Maggay ve ark., 2021).

2.2.Atıksulardaki Yağların Dağılımı ve Özellikleri

Yağlar, sulara farklı türlerde bulunduğu gibi, suyun içinde de çeşitli formlarda bulunmaktadır. Sulardaki yağ kirleticileri; Şekil 1’de gösterildiği gibi serbest yüzen yağlar, dağılmış yağlar, emülsifiye yağlar ve çözünmüş yağlar olarak çeşitli formlarda bulunabilir (Maggay ve ark., 2021). Yağ damlalarının büyüklüğüne göre yapılan bu sınıflandırmada, yağ damlacıkları 150 μm ’den büyük ise serbest formda, 20 μm ile 150 μm arasında ise dağılmış formda ve 20 μm ’den küçük ise emülsifiye formda olarak tanımlanırken (Eryılmaz & Genç, 2015), çözünmüş yağlar ise atık suda çözünen ve en küçük damlacık boyutuna (5 μm) sahip olan organik kimyasallar olarak kabul edilmektedir (Maggay ve ark., 2021).



Şekil 1. Sularda bulunan yağ damlacıklarının dağılımı (Maggay ve ark., 2021).

2.3.Yağ-Su Ayırma Yöntemleri

Yıllar boyunca, yağ ve suyu verimli bir şekilde ayırmak için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, yağların suda bulunuş şekillerine ve yağların yayıldığı alana göre değişmektedir (Aydan & Uğur Nigiz, 2019; Maggay ve ark., 2021). Ancak, yağ emülsiyonlarını içeren suların arıtılması için uygun yöntemin seçilmesinde dikkate alınacak ilk faktör yağ damlacıklarının boyut büyüklüğüdür. Yağlı atıksuların çevreyi ve canlı yaşamını olumsuz etkilememesi için geliştirilen ve halen de geliştirilmeye devam edilen birçok arıtma yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler; yer çekimi (gravite) etkisi ile ayırma, çözünmüş hava flotasyonu (DAF), santrifüjleme, membran filtrasyon, adsorpsiyon, koagülasyon ve flokülasyon, biyolojik arıtım ve elektrokimyasal arıtım olarak sıralanabilir (Eryılmaz & Genç, 2015).

Yağ-su ayrılmasında yaygın olarak kullanılan ve en eski yöntemlerden biri olan gravite ile ayırma, arıtımın ilk basamağı olup, bu yöntemle yağ içeren atıksuyun kabaca arıtımı yapılır. Arıtma işleminin hızı; yer çekimi ivmesi, akışkanın vizkozitesi, yağ damlacığı boyutu ve yoğunluk farkına doğrudan bağlıdır. Bu parametrelerin azalması durumunda gravite ile ayırma yöntemi verimsiz hale gelir. Bu ayırma yönteminin dezavantajı 50 mikrondan daha küçük yağ damlalarının ayrılmasının uzun zaman alması ve buna bağlı olarak atıksu depolama alan ihtiyacının artmasıdır.

Çözünmüş havalı yüzdürme (DAF) sistemi ile basınçlı hava verilerek sistemde oluşturulan hava kabarcıklarının, atıksuda bulunan kirleticilerle birlikte su yüzeyine taşınması ve köpük sıyrıcılar ile yüzeyden sıyrılıp alınması prensibine dayanır.

Santrifüj ile ayırmada, yoğunluk farkı ve merkezkaç kuvvetinden faydalanılarak yağ-su karışımının ayrılması sağlanır. Sistemin hızlı bir şekilde dönmesiyle merkezkaç

kuvvetinin artırılması sağlanır ve yoğunluk farkından karışım ayrı fazlara ayrılır. Yoğunluk farkı artıkça ayrılma hızı da artar ve harcanan enerji miktarında azalma görülür.

Membran ile yağ-su ayrımı gerçekleştirmek için kullanılan membranın hidrofobik ve hidrofilik yapıda olması gerekmektedir ve ayırma veriminin artırılması için atıksu daha öncesinde askıda katı maddeden (AKM) arındırılmış olmalıdır.

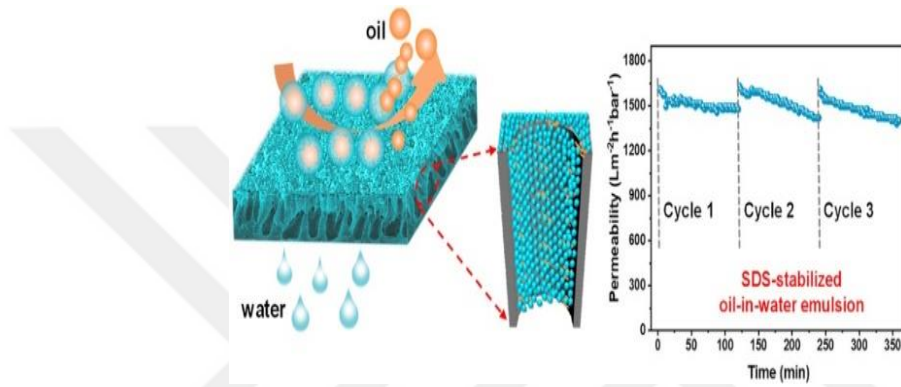
Aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemi yağ ayırma konusunda yüksek oranda verim sağlamaktadır. Ancak belirli bir adsorplama kapasitesi olması ve sistemin pahalı olması sebebiyle bu yöntem genellikle son arıtım basamağı olarak tercih edilmektedir (Eryılmaz & Genç, 2015).

2.4. Yağlı Atıksuların Arıtılması ile İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar

Temelde kullanılan yağ-su ayırma yöntemlerinin birbirine göre avantaj ve dezavantajları olsa da gelişen teknoloji ve imkânlarla birlikte ayırma veriminin artırılması ve arıtma maliyetinin düşürülmesi için birçok araştırma yapılmaktadır.

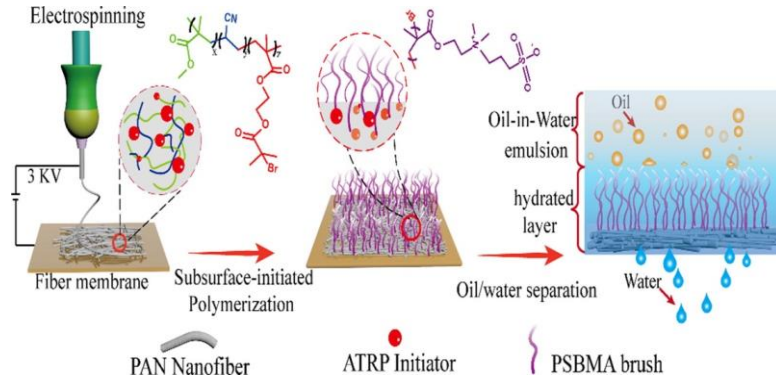
Eryılmaz ve Genç (2015), “Seyreltik Emülsiyeye Yağlı Atıksuların Arıtım Yöntemleri” konu başlıklı çalışmalarında emülsiyeye yağlı atıksuların arıtımında uygulanan yöntemlerin uygun çalışma şartlarını ve karşılaşılan problemleri araştırmışlardır. Literatür araştırması ve deneysel çalışmalarda elde ettikleri sonuçlara göre; gravite yönteminin, serbest yağ ve yağ damlacık boyutunun büyük olduğu durumlarda daha etkili ve ekonomik bir yöntem olduğunu, yağ ve su arasındaki yoğunluk farkının fazla olduğu durumlarda santrifüj yönteminin tercih edilebileceğini ancak bu yöntemin yatırım maliyetinin yüksek oluşu ve işletilmesinde sık sık sorunların ortaya çıkmasından dolayı, verimi yüksek olan diğer arıtma yöntemlerinden koagülasyon, flokülasyon ve çözünmüş havalı yüzdürme yöntemlerinden birinin tercih edilebileceğini, membran filtrasyon yönteminin yağlı atıksuların arıtılmasında çok etkili bir yöntem olduğunu ancak membranların zamanla deforme olmasından dolayı pahalı bir sistem olduğunu, ileri arıtım tekniklerinden adsorpsiyon ile emülsifiye yağlı atıksuların arıtımında %98 oranında verim elde edildiğini, ancak pahalı bir sistem olmasından dolayı bu sistemin gerekirse son arıtım basamağı olarak tercih edilebileceğini, biyolojik arıtma yönteminde, aerobik aktif çamur prosesinin yağlı atıksu arıtımında anaerobik aktif çamur prosesine göre daha etkili olduğunu, son zamanlarda kullanılan elektrokimyasal yöntemlerin ise diğer yöntemlere kıyasla daha az atık oluşturması, sürecin daha az zamanda gerçekleşmesi, ayrıca ilave kimyasal kullanımı gerektirmemesi ve yüksek değerlerde arıtım verimine

Guo ve ark. (2020) tarafından yapılan ve Şekil 3'te grafiksel özeti gösterilen çalışmada, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ nanopartiküller ile dekore edilmiş poliakrilik asit-PVDF mikrofiltrasyon membranı hazırlanmış ve su içindeki yağ emülsiyonlarının ayırımında kullanılmıştır. Elde edilen membranın, membran yüzeyinde yağ birikimini önleme ve dolayısıyla anti-fouling özelliğine sahip olduğu gösterilmiştir. Elde edilen membranların döngüsel denemelerde, kararlı yüksek akıya sahip oldukları ve sudaki yağ emülsiyonlarının ayrılmasında verimli bir şekilde kullanılma potansiyeline sahip oldukları ifade edilmiştir.



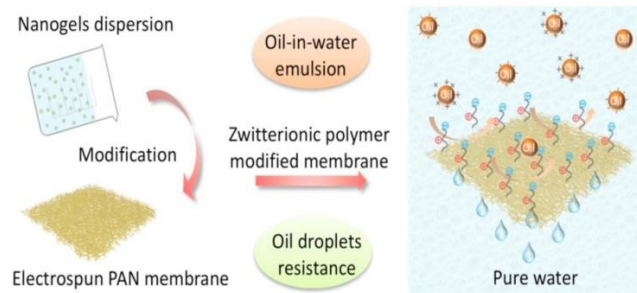
Şekil 3. $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ nanopartiküller ile dekore edilmiş poliakrilik asit-PVDF membranların hazırlanması ve yağ-su emülsiyonlarının ayırımında kullanılması (Guo ve ark., 2020).

Li ve ark. (2020) tarafından polizwitter uçlar ile fonksiyonlandırılmış nanofiber membranlar geliştirilmiş ve yağ-su emülsiyonlarının ayırımında kullanılabilirliği araştırılmıştır (Şekil 4). Nanofiber membranlar, PAN polimerinin elektro-eğirme yöntemi ile eğrilmesi yoluyla hazırlanmış, ardından atom transfer radikal polimerizasyon tekniği ile nanofiberlere poli(sülfobetain metakrilat) uçlar ilave edilmiştir. Hazırlanan membranların su altında superolefobik özellik gösterdiği ve yağ-su karışımları yanında, yüzey aktif maddeler ile stabilize edilmiş yağ emülsiyonlarının yüksek kararlılık ve su akısı ile ayırma işlemlerinde kullanılabileceği ifade edilmiştir.



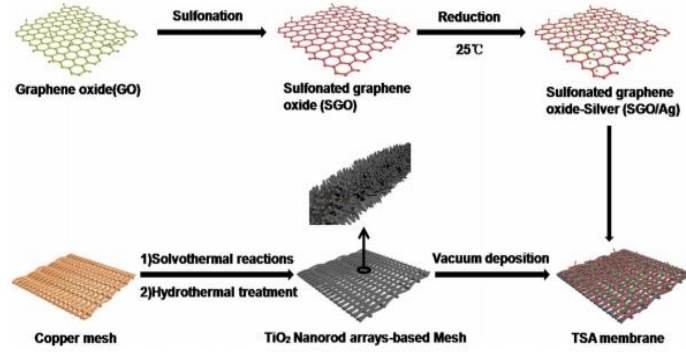
Şekil 4. PAN nanofiber@poli(sülfobetain metakrilat) membran ile yağ-su ayırımı (Li ve ark., 2020).

Zang ve ark. (2020), grafiksel özeti Şekil 5’de verilen çalışmada, sülfobetain bazlı zwitteriyonik nanojeller ile modifiye edilmiş poliakrilonitril (ZPAN) nanofiber membranlarını hazırlamışlardır. Zwitteriyonik nanojeller, membranın yüzey pürüzlülüğünü ve kirlenme önleyici performansını artırmak için, elektro-eğirme yöntemiyle elde edilmiş PAN nanofiberlerinin yüzeyine eklenmiştir. ZPAN membranın, çok çeşitli tuz konsantrasyonları ve pH değerleri altında süperhidrofilik ve su altında süperoleofobik özelliklere sahip olduğu ifade edilmiştir. Yalnızca yerçekimi ile (uygulanan basınç = 1 kPa) ZPAN membranın, yağ ve su emülsiyonlarını başarılı bir şekilde ayırdığı belirtilmiştir. Toplanan süzöntülerdeki yağ içeriği tayin edildiğinde (<20 ppm) membranın >% 99.6 gibi yüksek bir ayırma verimliliğine ve 1 bar basınç altında 32800 L/(m².saat)’lik akıya sahip olduğu belirtilmiştir. ZPAN membranın güçlü mekanik özellik ve kararlılığı yanında, düşük basınç altında su içindeki yağ emülsiyonlarının verimli bir şekilde ayrılabilir özellikte olduğu ifade edilmiştir.



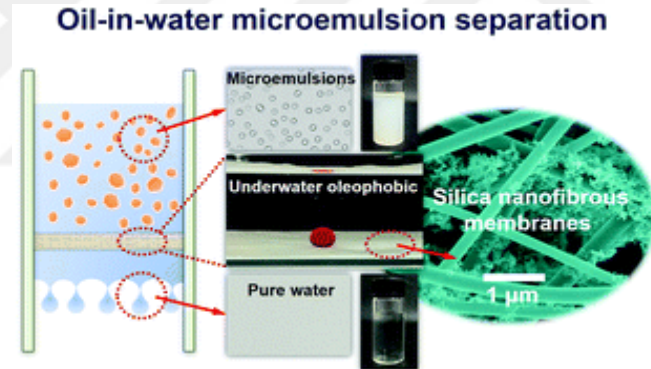
Şekil 5. Sülfobetain bazlı zwitter iyonik nanojeller ile modifiye edilmiş poliakrilonitril (ZPAN) nanofiber membranların hazırlanması ve su-yağ karışımlarının ayrılmasında kullanımı (Zang ve ark., 2020).

Quian ve ark. (2018), grafiksel özeti Şekil 6’da gösterilen mükemmel bir yağ-su ayırma performansı sergileyen TiO₂/grafen-oksit/Ag nanopartikül membranı hazırlamışlardır. Süperhidrofobik özellikteki membran, 10 ardışık döngüden sonra yüksek ayırma verimliliği ile mükemmel stabilite ve dayanıklılık sergilemiştir.



Şekil 6. TiO₂/grafen-oksit/Ag nanopartikül membranının hazırlanması (Quian ve ark., 2018).

Yang ve ark. (2014), grafik özeti Şekil 7’de gösterilen hidrofilik ve su altı süperoleofobik özellikte olan, esnek, termal olarak kararlı ve gözenekli silika nanolif membranlar hazırlamışlardır. Elde edilen membranlar, 2237 L/(m².saat)’lik son derece yüksek bir akı ile yalnızca yerçekimi etkisi ile sudaki mikro boyuttaki yağ emülsiyonlarını etkili bir şekilde ayırmada kullanılmıştır.

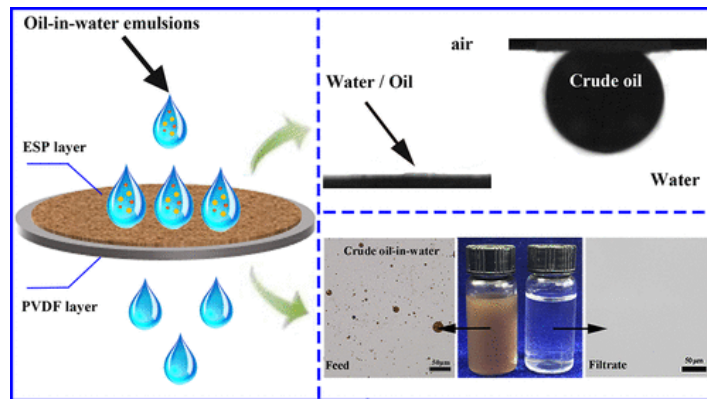


Şekil 7. Gözenekli silika nanolif membranlar ile sudaki yağ emülsiyonlarının ayrılması (Yang ve ark., 2014).

Diğer taraftan, genellikle endüstriyel atık suların pek çoğu bünyelerinde, organik solventler ve düşük viskoziteli yağların yanında yüksek viskoziteli yağları da ihtiva etmektedir. Bu tür yağlar, membran prosesleri ile ayırma işlemlerinde membranın yüzeyine yapışarak membranın ayırma performansını ve su akısını olumsuz yönde etkilemektedir. Kullanılan membranın hidrofilik özellikte olması, yüzeyde oluşan bir su bariyeri ile hidrofilik yüzeyin doğrudan yağ damlacıklarıyla temas etmesini engelleyerek bu kirlenme problemini çözecek bir yaklaşım sunmaktadır. Ayrıca, membran yüzeyinin mikro/nano boyutta bir pürüzlü yapıya sahip olması membranın yüzeyinin yağ damlacıklarıyla veya yüksek vizkoziteli yağlar ile kirlenmesini önlemeye katkıda bulunmaktadır.

Bu amaçla günümüzde genellikle yüksek poroziteye sahip doğal maddeler veya çeşitli endüstriyel atıklardan elde edilen tozlar, bir destek membranın yüzeyine kaplanmakta ve su altında süperoleofobik özellikte, yağ-su emülsiyonlarını yüksek verim ve su akısı ile ayıran membranlar hazırlanmıştır. Örneğin, Chen ve Xu (2013), CaCO_3 esaslı minerali poliakrilik asit-polipropilen membran destek maddesi üzerinde biriktirerek yağ-su emülsiyonlarının ayrılmasında kullanmışlardır. Hazırlanan membran yüzeyinin su ile temas ettiği yüzeyin bir bariyer etkisi oluşturarak su altında süper hidrofobik bir özellik kazandığını ve sudaki yağ emülsiyonlarını ayırdığını vurgulamışlardır. Yer çekimi etkisiyle veya uygulanan vakumla çeşitli yağ su emülsiyonları için $2000 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{saat})$ 'li akı değeri ve %99'dan büyük ayırma verimi elde edildiği belirtilmiştir. Elde edilen membranın suda yalnızca emülsiyon halindeki yağları değil aynı zamanda serbest formdaki yağları da başarılı bir şekilde ayırdığı da vurgulanmıştır.

Zhang ve ark., (2019), grafiksel özeti Şekil 8'de gösterilen çalışmalarında, yumurta kabuğundan elde edilen tozları sodium alginate ile PVDF membranın yüzeyine kaplayarak sudaki yağ emülsiyonlarını ayırmada kullanılabilen bir membran hazırlamışlardır.



Şekil 8. PVDF destek membranının yumurta kabuğu tozu ile kaplanmasıyla elde edilen membrane ile yağ-su emülsiyonunun ayrılması (Zhang ve ark., 2019).

Elde edilen membranın su altındaki temas açısının 156° 'den fazla olduğu tespit edilmiş ve membran yüzeyinin su altında süperoleofobik olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, hazırlanan membran FE-SEM, EDS ve AFM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen membranın düşük vizkoziteli yağların su içindeki emülsiyonlarını %99.6'dan fazla bir verimle giderdiği ve 10 döngüden sonra giderim veriminde herhangi bir değişiklik olmadan kullanılma potansiyeline sahip olduğu ifade edilmiştir.

Shi ve ark. (2020), atık tuğlalardan elde edilen tozu PVDF membranın yüzeyine sodium alginate ile birlikte vakum filtrasyonu ile kaplayarak, su altında süperhidrofobik özellikte bir membrane elde etmişler ve emülsiyon haldeki ham petrolün su ortamından ayrılmasında başarılı bir şekilde kullanmışlardır. Elde edilen membran ham petrol -su emülsiyonunu %99.8'dan büyük bir oranda birbirinden ayırmış ve süzüntü akısı 623 L/(m².saat)'lik değere kadar ulaşmıştır. Hazırlanan membranın 1 M HCl, 1 M NaOH ve %3.5 NaCl içeren korrozif şartlarda da %99.5 ayırma verimi ve 934 L/(m².saat)'lik akı değerleri ile kararlı bir şekilde çalıştığı ve yağ-su emülsiyonlarını başarılı bir şekilde ayırdığı ifade edilmiştir.

Wu ve ark. (2020), çam ağacı tozlarını PVDF destek membrane üzerine sodium alginate ile birlikte vakum filtrasyon sistemi ile biriktirerek 12 çeşit yağ-su emülsiyonlarını %99.7'den daha büyük verim ile başarılı bir şekilde ayırabilen ve aynı zamanda metilen mavisi, kongo kırmızısı ve kristal violet gibi sudaki üç farklı boyar maddeyi %99.75 verimle adsorbe ederek uzaklaştırabilen, su altında süperhidrofobik yüzey özelliğine sahip bir membrane hazırlamışlardır. Mekanik testler ile hazırlanan membranın yeterli mekanik dayanıklılığa sahip olduğu ifade edilmiş ve hazırladıkları membranın sudaki yağ-su emülsiyonlarını ayırmada ve boyar maddeleri uzaklaştırmada kullanılmasını önermişlerdir.

Wang ve ark. (2019), silt boyutundaki CaCO₃ esaslı mineral ağırlık toprak taneciklerini sodyum alginat ile PVDF membranın yüzeyinde biriktirerek su altında süper hidrofobik özellikte yeni bir membran hazırlamışlar ve sudaki ham petrol ve diğer yağ çeşitlerine ait emülsiyonların %99.6'lık verim ve 910 L/(m².saat)'e varan akı ile ayrılmasında kullanmışlardır. Hazırlanan membranların ayırma işlemlerinde en az 10 döngü halinde kullanılabileceği ve korrozif şartlarda yeterli kararlılığa ve mekanik dayanıklılığa sahip olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan membranın yalnızca yağ-su emülsiyonlarını ayırmada değil, aynı zamanda sudaki boyar maddeleri ve ağır metalleri giderme potansiyeli olduğu da belirtilmiştir.

2.5. Kırmızı Çamur Oluşumu ve Özellikleri

Kırmızı çamur, alüminyum üretim tesislerinde ham madde olarak kullanılan boksit cevherinin işlenmesi sonucu yan ürün olarak ortaya çıkan bir maddedir (Akbıyık, 2018). Bayer prosesinden sonra atık olarak elde edilen kırmızı çamur literatürde “red mud” olarak anılır (Arslan, 2016) ve yüksek alkali yapıdadır (Aydın ve ark., 2019). İçeriğinde demir oksit olması sebebiyle kırmızı renk alan atığa kırmızı çamur denilmektedir (Akbıyık, 2018).

2.5.1. Alüminyum Üretimi ve Bayer Prosesi

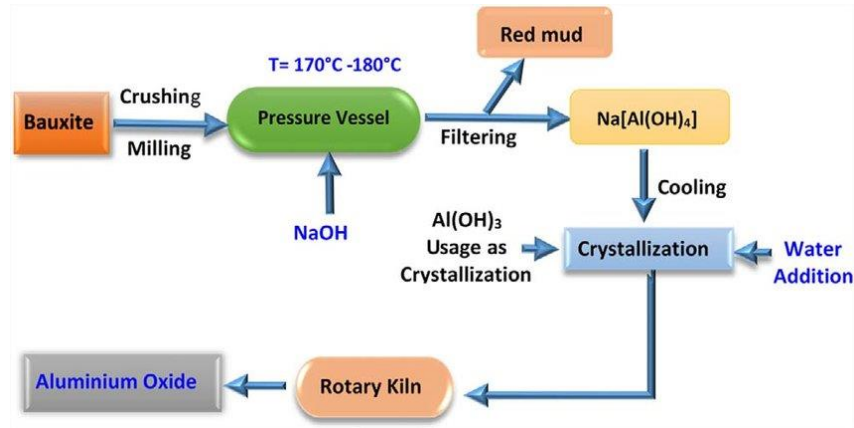
Günümüzde alüminyum maddesinin endüstride yaygın olarak kullanılması diğer endüstri ham maddelerine göre oldukça yeni sayılmasına rağmen, alüminyum kullanım alanı bakımından dünyada en çok tercih edilen metallerden biri haline gelmiştir (Özgün, 2012; Arslan, 2016). Alüminyum metalinin üretimi, alümina (Al_2O_3) bileşiğinin üretimine doğrudan bağlıdır. Ekonomik olarak Al_2O_3 üretimi ise görseli Şekil 9’da gösterilen boksit cevherinin Bayer prosesi ile gerçekleştirilmektedir (Özgün, 2012).



Şekil 9. Boksit Cevheri (web-kaynak-1).

Dünyada alümina üretiminin %90’dan fazlası bayer prosesi ile üretilmektedir (Namlı, 2014). 1887 yılında Karl J. Bayer tarafından geliştirilmiş olan Bayer prosesi, alüminyum üretiminin ilk aşaması olup prosesin amacı boksit cevherinin işlenerek alümina üretimini gerçekleştirmektir (Özgün, 2012; Akbıyık, 2018). Boksit cevherinden alümina elde etmek için kullanılan ve akım şeması Şekil 10’da verilen Bayer prosesinde yer alan işlemler aşağıda belirtilmiştir (Dodoo-Arhin ve ark., 2017; Akbıyık, 2018). Bayer prosesi; (i) ham madde hazırlama, (ii) otoklav (ve kırmızı çamur), (iii)

dekompozisyon ve hidrat, (iv) buharlaştırma, (v) kalsinasyon ve (vi) kurutma ve öğütme bölümü olmak üzere altı bölümden oluşmaktadır (Akbiyık, 2018).



Şekil 10. Bayer Prosesi Akım Şeması (Dodoo-Arhin ve ark., 2017)

Ham madde hazırlama bölümünde, boksit cevheri Bayer prosesinde işlenebilecek boyutta olabilmesi için çekiçli kırıcıda 25 mm'den daha küçük boyutlara getirilir ve değirmende buharlaştırma bölümünden gelen kuvvetli çözelti ve sistemdeki kayıpları karşılayacak miktarda taze kostik ile birlikte öğütülür. Otoklav ve kırmızı çamur bölümünde ise sıvı fazda alümina üretimi gerçekleşmesi için öğütülmüş duruma getirilen boksite, otoklavlarda NaOH çözeltisi eklenerek sıcaklık ve basınç altında kimyasal tepkimeye sokulur. Kırmızı çamur kısmında, çözünmeyen bileşikler çöktürülerek Sodyum Alüminat (NaAlO_2) çözeltisi elde edilir ve kırmızı çamur yıkanarak çamur barajına aktarılması sağlanır. Dekompozisyon ve hidrat aşamasına geçildiğinde ise alüminyum hidroksit kristalleri(hidrat) oluşturulması için NaAlO_2 çözeltisi dekompozörlerde hidroliz edilir. Elde edilen kristaller filtreden geçirilir ve kuruması sağlanır. Bu bölümde açığa çıkan zayıf çözeltiler buharlaştırma bölümüne aktarılır. Buharlaştırma bölümünde ise bir önceki üniteden aktarılan zayıf çözeltilerin buharlaştırılması ile kuvvetli çözelti elde edilir. Elde edilen kuvvetli çözelti boksitin yaş öğütmesinde kullanılması için sistemin ilk aşaması olan ham madde hazırlama bölümüne aktarılır. Dekompozisyon ve hidrat bölümünden elde edilen hidrat, kalsinasyon bölümünde fırınlarda kalsine edilerek, içeriğindeki su buharlaştırılır ve son halini alan kalsine alümina, döner soğutucu ünitesinden geçirilerek sıcaklığı düşürülür. Son adım olarak pompalarla silolara alınır. Son aşama olan kurutma ve öğütme bölümünde ise nemli hidratın akışkan yataklı kurutucularda kurutulması sağlanarak fiziksel suyun buharlaştırılması sağlanır. Elde edilen kuru hidrat ya satılmak üzere torbalama işlemine alınır ya da öğütücü ünitesinden geçirilerek tane boyutlarının küçültülmesi sağlandıktan

sonra silolara gönderilir (Akbiyık, 2018). Özet olarak, otoklavda boksit cevherinin NaOH çözeltisi ile tepkimesi gerçekleştirilerek NaAl(OH)_4 çözeltisinin oluşumu sağlanır ve bu çözelti soğutularak çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Çözelti ve çözünmeyen kısım ayrılarak pH ayarlaması yapılır. Oluşan Al(OH)_3 çözeltisinin kalsinasyonu yapılarak Al_2O_3 (alümina) elde edilir (Danaoğlu, 2009). Boksit cevherin kalitesine bağlı olarak, 1 ton alümina üretmek için 1.9-3.6 ton arasında boksit işlenir. Üretilen her bir ton alümina için 0.3-1.5 ton kırmızı çamur atığı oluşmaktadır (Lima & Thives, 2020).

2.5.2. Kırmızı Çamurun Özellikleri

Bayer prosesi sonucunda atık olarak ortaya çıkan kırmızı çamur, güvenli bir şekilde bertaraf edilmediği takdirde insan sağlığına ve ekosisteme zarar verebilecek potansiyele sahip bir atıktır. Kırmızı çamur yaklaşık %15-40 oranında katı madde içerir ve oldukça alkali özelliğe sahip bir atıktır (Lima & Thives, 2020).

Kırmızı çamurun özelliği, kullanılan boksitin karakteristiğinden veya uygulanan çözünürleştirme şartlarından dolayı değişkenlik gösterebilmektedir (Arslan, 2016). Örneğin, Seydişehir Alüminyum fabrikasında kullanılan Bayer prosesi sonucu atık olarak oluşan kırmızı çamurun genel kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Kırmızı çamurun kimyasal ve fiziksel özellikleri (Kazak ve ark., 2017; Akbiyık, 2018)

Parametre	Değerler
Renk	Kırmızı
Yoğunluk (kg/m^3)	1310.46
Gözenek hacmi (cc/g)	0.013
Yüzey Alanı (m^2/g)	18.106
pH	10.58
Elektriksel İletkenlik (dS/m)	8.60

Kuru halde bulunan kırmızı çamurun içerdiği bileşikler ise Çizelge 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Kırmızı Çamurun Kimyasal Bileşimi (Özgün, 2012)

Bileşikler	Miktar (kütlece %)
Fe ₂ O ₃	30-60
Al ₂ O ₃	5-20
SiO ₂	1-20
S	0.09-0.15
Na ₂ O	1-10
TiO ₂	eser-10
CaO	2-8
Mn	0.02-0.05
Na ₂ O	12.57-15
K ₂ O	0.43-0.6
MgO	0.35-0.5
Kızdırma Kaybı	5-15

Dünya'daki farklı ülkelerde ve bölgelerde analizleri yapılmış kırmızı çamurun kimyasal bileşenleri Çizelge 3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3. Dünya'daki farklı bölgelere ait kırmızı çamur bileşimi (Arslan, 2016)

Ülke	Bölge	Kimyasal Bileşenleri (%)				
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O
Hindistan	Malco	20.2	19.6	28.0	6.7	8.1
	Hindalco	45.1	27.0	5.1	5.7	3.6
	Balco	33.8	15.5	22.5	6.8	5.2
	Nalco	5.3	14.7	3.3	8.4	4.0
Macaristan		38.4	15.2	4.6	10.1	8.1
Surinam		24.8	19.0	12.1	11.9	9.2
Amerika	Alcoa	30.4	16.2	10.1	11.1	2.0
	Arkansas	55.6	12.1	4.5	4.5	1.5-5.0
	Sherwon	50.5	11.1	0.1-1	2.5	9.0
Tayvan		41.3	20.2	2.9	17.9	3.8
Avustralya		40.5	27.7	3.5	19.9	1.0-2.0
Türkiye		36.5	18.5	5.0	16.0	10.0

2.5.3. Kırmızı Çamur Atığının Çevresel Etkileri

Kırmızı çamur, bünyesinde çevresel problemlere yol açacak derecede ağır metal, toksik madde bazik bileşik, koku ve yüksek pH bulundurmaktadır (Akbıyık, 2018). Yüksek alkali içeriği dikkate alındığında; kırmızı çamur, çevre için tehlikeli atık olarak sınıflandırılır (Lima & Thives, 2020).

Bayer prosesi sırasında oluşan atık kırmızı çamur genelde tesis yakınında oluşturulan barajlarda depolanmaktadır. Örneğin, Konya Seydişehir Eti Alüminyum fabrikasında ortaya çıkan kırmızı çamurun depolandığı atık barajına ait görüntüler Şekil 11'de verilmiştir. Kırmızı çamurun bu şekilde depolanması ya da bertarafı çok fazla arazi

gerektirmesi ve aynı zamanda birçok çevre problemi oluşturmasından dolayı alüminyum üretim tesisleri için büyük zorluklar oluşturmaktadır (Dodoo-Arhin ve ark., 2017).



Şekil 11. Konya Seydişehir Eti Alüminyum fabrikası kırmızı çamur atık barajı (Web-kaynak-2).

Kırmızı çamur ayrıca su kaynaklarının kirlenmesine sebep olabilmektedir. Atığın depolandığı alanların gerekli altyapı sistemlerinin yetersiz kalması durumunda; yeraltı su kaynakları, çamur bünyesinde bulunan birçok kirleticiye maruz kalabilmektedir. Ayrıca depolama alanlarında meydana gelebilecek olası bir taşma durumunda; kolloidal haldeki kırmızı çamur, yüzeysel sulara karışarak su kalitesini olumsuz etkilemektedir. Bünyesinde barındırdığı metaller, kanserojen elementler ve yüksek pH değeri ile su ekosistemine zarar vererek canlı yaşamı olumsuz etkilemektedir (Akbıyık, 2018). Bir diğer tehdit ise, depolanan kırmızı çamurun yüzeyi zamanla doğal faktörlerden etkilenerek kurumakta ve toz halinde havaya karışabilmektedir. Havaya taşınan kirleticiler rüzgâr ve yağışların etkisiyle çok geniş alanlara yayılabilmektedir. Solunum yoluyla canlıların bünyesine geçen kirleticiler solunum yolu rahatsızlıklarına hatta kanser gibi çok ciddi sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir (Akbıyık, 2018). Bu sebeplerden dolayı, kırmızı çamurun yeniden kullanımı ve değerlendirilmesi konularında birçok çalışma yapılmaktadır.

2.5.4. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi

Kırmızı çamurun farklı alanlarda değerlendirilmesinin araştırılması hem alüminyum üretim tesislerinin atık depolama sorununu ve maliyetini azaltmak hem de kırmızı çamurun diğer uygulama alanlarına alternatif bir kaynak olmasını sağlamak açısından büyük önem taşımaktadır. Wang ve ark. (2021) tarafından hazırlanan derleme makalede, kırmızı çamurun değerlendirildiği alanların genel olarak yapı malzemelerine karkılama, sudaki kirleticilerin gideriminde adsorbent madde olarak kullanımı ve bünyesindeki değerli metallerin geri kazanılması şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Tanecik boyutunun genellikle 10 μm 'den küçük olması ve yapısındaki farklı türden metal oksit ve hidroksitlerinin bulunması, kırmızı çamurun su ortamındaki

kirleticileri oldukça iyi bir verimle adsorbe etmesine olanak sağlamaktadır. Bu özelliği yanında, 1 ton alüminyum üretimi sonucunda 0.5-2 ton aralığında değişen miktarlarda kırmızı çamurun sürekli olarak oluşmasına bağlı olarak kolay elde edilebilir olmasından dolayı, kırmızı çamurun nötralize edilmiş, asit ile ve ısı ile aktive edilmiş formları, kesikli adsorpsiyon tekniği ile su ortamındaki ağır metallerin (Gupta ve ark., 2001), florürün (Cengeloglu ve ark., 2002), arseniğin (Genc ve Tjell, 2003), kongo kırmızısı boyar maddesinin (Tor ve Cengeloglu, 2006), nitratın (Cengeloglu ve ark., 2006) ve borun (Cengeloglu ve ark., 2007) gideriminde etkili bir adsorbent olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmalar dışında, son yıllarda kırmızı çamurun adsorpsiyon sonunda su ortamından daha kolay ayrılabilmesi ve giderim veriminin artırılması amacıyla kompozit adsorbent formunda kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Örneğin; Kazak ve ark.(2016), kırmızı çamuru polimerik kapsül içinde immobilize edilerek hem kesikli hem de sürekli sistemde sudaki florürün gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Kazak ve ark.(2017), kırmızı çamur ve şekeri hidrotermal şartlarda muamele ederek kompozit bir adsorbent madde edilmiş ve sudaki metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde verimli bir şekilde kullanılmıştır. Yine, Kazak ve ark. (2017), kırmızı çamur ve nişastadan hidrotermal şartlarda karbon-kırmızı çamur kompozit adsorbenti elde edilmiş ve sudaki 2,4-D herbisitinin gideriminde kullanmışlardır. Kazak ve Tor (2020), tarafından şilempe atığı ile kırmızı çamur birlikte hidrotermal şartlarda manyetik hidroçar haline dönüştürülmüş ve elde edilen manyetik hidroçarın sudaki Pb(II)'nin gideriminde verimli bir şekilde kullanıldığı belirtilmiştir. Kazak ve ark. (2020), kırmızı çamur içeren polimerik kapsülü piroliz ile gözenekli yapıda manyetik özellikli karbon kürecikler elde etmişler ve sudaki yağların ayrılmasında başarılı bir şekilde kullanmışlardır. Kazak (2021), kırmızı çamur ve şekeri birlikte piroliz işlemi yaparak manyetik özellikte karbon esaslı bir adsorbent elde etmiştir. Elde ettiği adsorbenti sudaki Cr(VI)'nın gideriminde kullanmış ve giderim mekanizmasını açıklamıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan kırmızı çamur numunesi Konya Seydişehir’de bulunan alüminyum üretim tesisinden temin edilmiştir. Ham kırmızı çamurun pH değeri çok yüksek olduğu için, çalışmada kullanılmadan önce pH değeri 8.0~8.5 değerine gelene kadar saf su ile yıkanmış ve 105 °C’de kurutulmuştur. EDXRF spektrometresi (Rigaku-Nex-CG) ile yıkanan ve kurutulan kırmızı çamurun bünyesindeki metal oksitler (% kütle olarak): Fe₂O₃ (35,8), Al₂O₃ (16,0), SiO₂ (12,7), TiO₂ (6,1), Na₂O (13,0), CaO (1,91), MgO (0,32), K₂O (0,24) ve diğerleri şeklinde tayin edilmiştir.

Membran destek maddesi olarak Isolab (Almanya) firmasından temin edilen 47 mm çapa ve 0.45 µm gözenek boyutuna sahip, az miktarda selüloz asetat içeren nitroselüloz (NC) membran kullanılmıştır.

Denemelerde kullanılan mineral yağ, dizel ve kerosen numuneleri yerel kaynaklardan elde edilmiştir. Sodyum alginat Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından, toluen, petrol eteri, HCl, NaOH ve NaCl ise Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kırmızı Çamur Kaplı NC Membranın Hazırlanması

Kırmızı çamur kaplı NC membran, Zhang ve ark. (2019) tarafından tarif edilen prosedür kullanılarak hazırlanmıştır. Bu prosedürde, sodyum alginat (0.4 g), 220 rpm’de bir manyetik karıştırıcı üzerinde saf suda (40 mL) çözülmüştür. Ardından 3 mL sodyum alginat çözeltisi ve farklı miktarlarda (0.02- 0.5 g) kırmızı çamur 36 mL saf suya ilave edilerek, 220 rpm ve 25 °C’de 20 dakika karıştırılmıştır. Farklı kırmızı çamur oranlarında bu şekilde hazırlanan süspansiyonlar 5 dakika boyunca bir prob-tasarımlı ultrasonikasyon cihazı (Bandelin Sonopuls HD 3200) kullanılarak daha da homojenize edildikten sonra, her süspansiyondan 6 mL alınarak -0.01 MPa vakum altında filtrasyon sistemi ile bir NC membran desteği üzerinde biriktirilmiştir. Son olarak, hazırlanan kırmızı çamur kaplı NC membranlar 50 °C’de 30 dakika kurutulmuştur. Bu işlemler ile NC membranının birim alanı başına biriktirilen kırmızı çamur miktarları 0.2, 1.0, 2.5 ve 5.0 mg/cm²’dir.

3.3. Suda Yağ Emülsiyonunun Hazırlanması ve Ayırma Deneyleri

Ultrasonikasyon tekniği ile stabil halde su içinde yağ emülsiyonları elde edilmiştir (Sakai, 2018; Elshorafa ve ark., 2020). Yağ (madeni yağ, dizel, toluen, kerosen ve petrol eteri) ve su karışımı (1/50, v/v), 5 dakika boyunca yukarıda bahsedilen ultrasonikasyon cihazı (Bandelin Sonopuls HD 3200) ile muamale edilmiştir. Bu şekilde elde edilen mineral yağ-su, dizel-su, toluen-su, kerosen-su ve petrol eteri-su emülsiyonları tezin daha sonraki bölümlerinde sırasıyla M/W, D/W, T/W, K/W ve P/W kısaltmaları ile ifade edilmiştir. Sudaki yağ emülsiyonunun ayrılması için yapılan denemeler, Şekil 12’de gösterilen 0.01 MPa’lık vakum basıncındaki filtrasyon sistemi (Vacuubrand 1C) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 12. Yağ-su emülsiyonlarını ayırmada kullanılan vakum filtrasyon sistemi

Kırmızı çamur kaplı NC membranların ayırma verimliliği, sırasıyla (1) ve (2) nolu eşitliklerde tanımlanan yağ reddetme ve süzüntü akışı (J) değerlerine göre belirlenmiştir (Wu ve ark., 2020; Elshorata ve ark., 2020). Kırmızı çamur kaplı NC membranların hidrolik geçirgenliği (L_p), yağ içermeyen saf su akışı ve transmembran basıncı göz önüne alınarak (3) nolu eşitlik ile belirlenmiştir (Benavente ve ark., 1998).

$$\text{Yağ reddetme (\%)} = \left[1 - \frac{c_p}{c_o} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$J \text{ [L/(m}^2 \cdot \text{saat)]} = \frac{\Delta V}{(A \times \Delta t)} \quad (2)$$

$$L_p [L/(m^2.saat.bar)] = \frac{J}{\Delta P} \quad (3)$$

Burada, C_p ve C_o sırasıyla süzöntü ve yağ/su emülsiyonlarının Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ, mg/L) değerleridir. ΔV , kırmızı çamur kaplı NC membrandan birim zamanda Δt (saat) geçen süzöntünün hacmini (L), A etkili membran alanını (m^2), ΔP ise transmembran basıncını (bar) ifade etmektedir. Her numunenin KOİ değeri, Standart Yöntemde açıklandığı gibi 600 nm dalga boyunda spektrofotometrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir (Standart Metot, 2021). Tüm deneysel prosedürün şematik gösterimi Şekil 13'te verilmiştir.



Şekil 13. Deneysel Prosedürün Şematik Gösterimi

3.4. Karakterizasyon Çalışmaları İçin Kullanılan Cihazlar

Membranların hem yüzey hem de kesit morfolojileri ve element bileşimleri Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ile donatılmış Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM, Zeiss) ile elde edilmiştir. Membran yüzeyinin pürüzlülüğü Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM, Park System XE7) ile analiz edilmiştir. Kırmızı çamur, sodyum alginat ve membran numunelerinin fonksiyonel grupları Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi (Thermo Scientific-Nicolet iS20) ile analiz edilmiştir. Kırmızı çamurun X-ışını kırınımı (XRD) analizi (PANalytical EMPYREAN) diffraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Kırmızı çamur kaplı membranların yüzey alanı ve toplam gözenek hacimleri gaz (N_2) adsorpsiyon analizörü (Quantachrome Quadrasorb evo) ile belirlenmiştir. Kırmızı çamur kaplı membranın mekanik özelliği dinamik mekanik analizörü (PerkinElmer, DMA 8000) kullanılarak incelenmiştir. Temas açılarının

ölçümleri (Biolin Scientific Attension-Theta Lite) temas açısı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Olympus (URFL-T) optik mikroskobu, süzüntülerdeki ve yağ-su emülsiyonlarındaki yağ damlacıklarının görüntülerini elde etmek için kullanılmıştır. Emülsiyonlardaki damlacıkların boyutu Dinamik Işık Saçılma (DLS) cihazı (Micromeritics-Nanoplus 3) ile belirlenmiştir. Süzüntülerin ve emülsiyonların KOİ değerlerinin spektrofotometrik tayininde UV spektrofotometresi (Hach Lange, DR 5000) kullanılmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

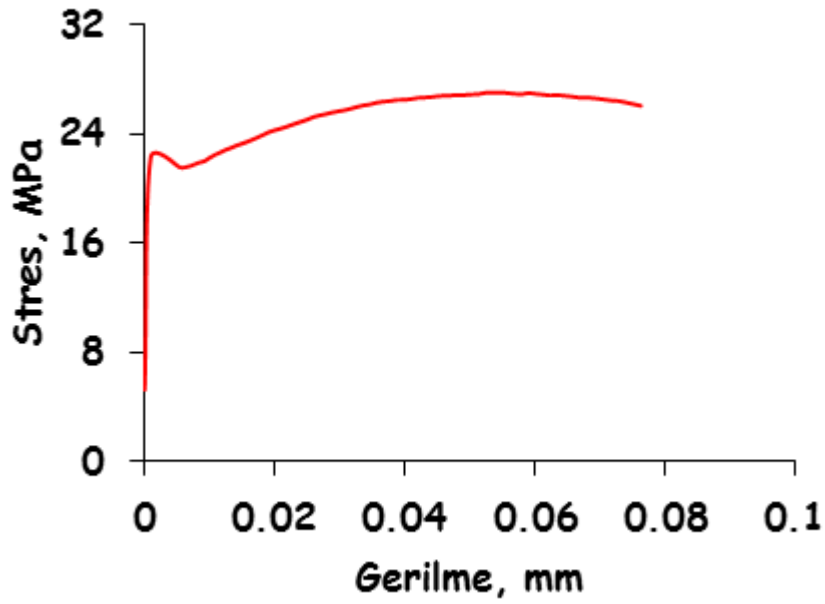
4.1. Membranların karakterizasyonu

Kırmızı çamur-sodyum alginat süspansiyonu daha önceki bölümlerde izah edildiği ve şematik olarak Şekil 13'te gösterildiği gibi vakum filtrasyon yoluyla NC destek membranının üzerine biriktirilerek, havada amfifilik ve su altı süperoleofobik özelliklere sahip kırmızı çamur kaplı NC membranlar elde edilmiştir. Sodyum alginatın prosesteki görevi, kırmızı çamur parçacıklarını sadece birbirleriyle değil, aynı zamanda NC membran desteğine de bağlamaktır. Ayrıca, sodyum alginatın kullanılması, elde edilen membranların esnekliğine ve kararlılığına katkıda bulunmaktadır. Bu durum, Şekil 14'de gösterildiği gibi 50 kez bükülme testinden sonra bile kırmızı çamur kaplı NC membranın orijinal şeklini korumasından da anlaşılmaktadır.



Şekil 14. 50 kez bükülme testinden önce ve sonra kırmızı çamur kaplı membranın fotoğrafları.

Kırmızı çamur kaplı NC membranın mekanik özelliği, dinamik mekanik analiz cihazı kullanılarak çekme mukavemeti analizi ile araştırılmış (Shu ve ark., 2020) ve kırmızı çamur kaplı membran için elde edilen tipik stres-gerilme eğrisi Şekil 15'te gösterilmiştir. Kırmızı çamur kaplı NC membran, akma noktasına kadar gerilim yüklemesi altında ilk aşamada doğrusal bir elastik davranış gösterdiği, sonrasında, 26.1 MPa'lık bir gerilme mukavemeti ile 0.076 mm'lik kopma noktasına kadar lineer olmayan bir elastik davranış sergilediği görülmüştür. Bu sonuç, kırmızı çamur kaplı NC membranın, su içinde yağ emülsiyonlarının ayrılması işleminde kullanılabilmesi için yeterli bir mekanik dayanıklılığa sahip olduğunu göstermektedir (Shu ve ark., 2020; Raza ve ark., 2014).



Şekil 15. Kırmızı çamur kaplı NC membran için stres-gerilme eğrisi (2.5 mg-kırmızı çamur/cm²).

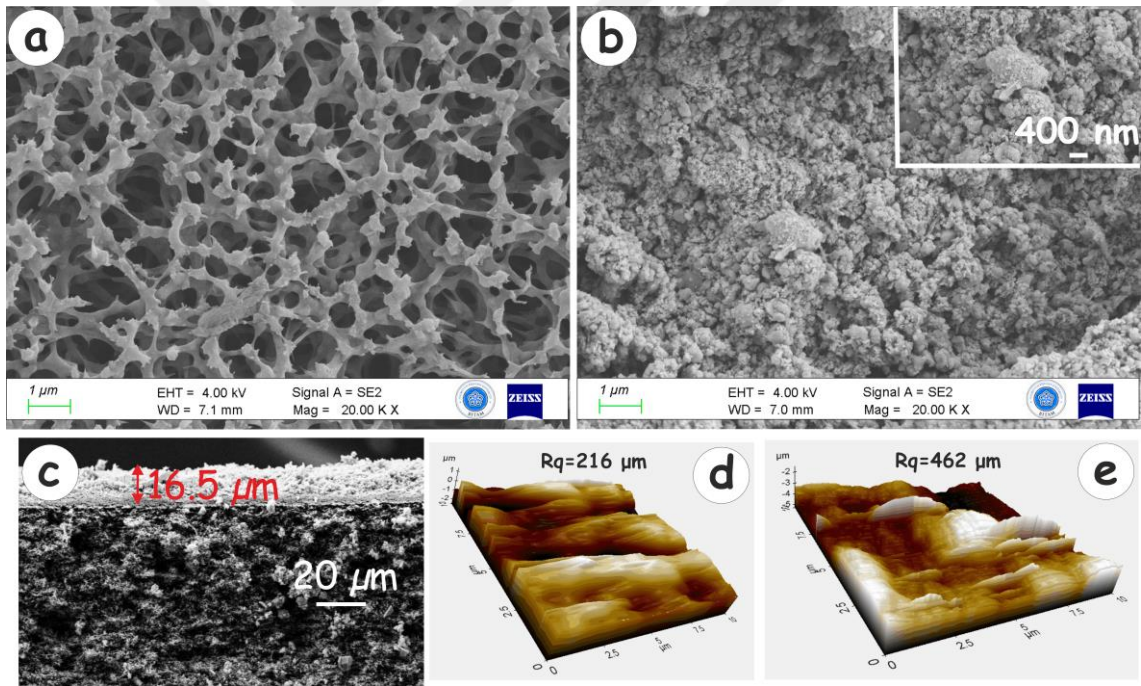
FE-SEM ile NC membran desteğinin ve kırmızı çamur kaplı NC membranın yüzey görüntüleri Şekil 16 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Orijinal NC membranın 0.45 µm gözenek boyutlu bir yüzeyi olduğu (Şekil 16 (a)), buna karşılık, kırmızı çamur kaplı membran yüzeyinin ise oldukça pürüzlü bir yapıya ve gözenekliğe sahip olmasına yol açan çok sayıda düzensiz formda kırmızı çamur taneciklerini içerdiği görülmektedir (Şekil 16 (b)). Şekil 16 (c)'de ise kırmızı çamur kaplı membranın kesit görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüden, (2.5 mg-kırmızı çamur/cm²) membran için, destek malzemesi üzerinde kırmızı çamur tabakasının yaklaşık olarak 16.5 µm kalınlıkta olduğu tespit edilmiştir.

Yağ uzaklaştırılmasının membranın gözenek boyutundan etkilendiği bilinmektedir. Su içindeki yağ emülsiyonlarının damlacık boyutuna bağlı olarak, gözenek boyutunun küçültülmesi, membranın ayırma verimliliğini veya yağ uzaklaştırma kabiliyetini arttırmaktadır (Shi ve ark., 2020). Çizelge 4'te de görüldüğü gibi, membranın birim alanı başına düşen kırmızı çamur miktarı arttıkça ortalama gözenek çapının azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç esas olarak, kırmızı çamur parçacıklarının membran kaplamasına dâhil edilmesiyle ilgilidir. Başka bir deyişle, kırmızı çamur parçacıklarının miktarı artırılarak özellikle yüzeydeki büyük gözeneklerin kaplanması nedeniyle membranların ortalama gözenek boyutu küçüldüğü ifade edilebilir. Benzer sonuç, titanyum destek maddesinin mikro yapısı ve korozyon davranışına alümina nanoparçacıklarının kaplamasının etkisini inceleyen Sarbishei ve ark. tarafından da

belirtilmiştir (Sarbishei ve ark., 2016). Öte yandan, tez çalışmasında kullanılan kırmızı çamur da gözenekli bir yapıya (toplam gözenek hacmi: $0.013 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve yüzey alanı $18.106 \text{ m}^2/\text{g}$ sahiptir (Kazak ve ark., 2017). Bu özellik, membranlardaki kırmızı çamur miktarına paralel olarak membranların yüzey alanında ve toplam gözenek hacminde hafifçe artışa da katkıda bulunmaktadır. Kırmızı çamur miktarının yağ uzaklaştırma ve akı değerlerine etkisi bir sonraki Bölüm 4.2’de tartışılmıştır.

Çizelge 4. Kırmızı çamur kaplı membranların yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı

Kırmızı çamur kaplı membran (mg-kırmızı çamur/cm ² - membran)	Yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cc/g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
0.2	5.637	0.0143	10.13
1.0	7.350	0.0171	9.71
2.5	9.324	0.0178	7.65
5.0	10.510	0.0181	7.06

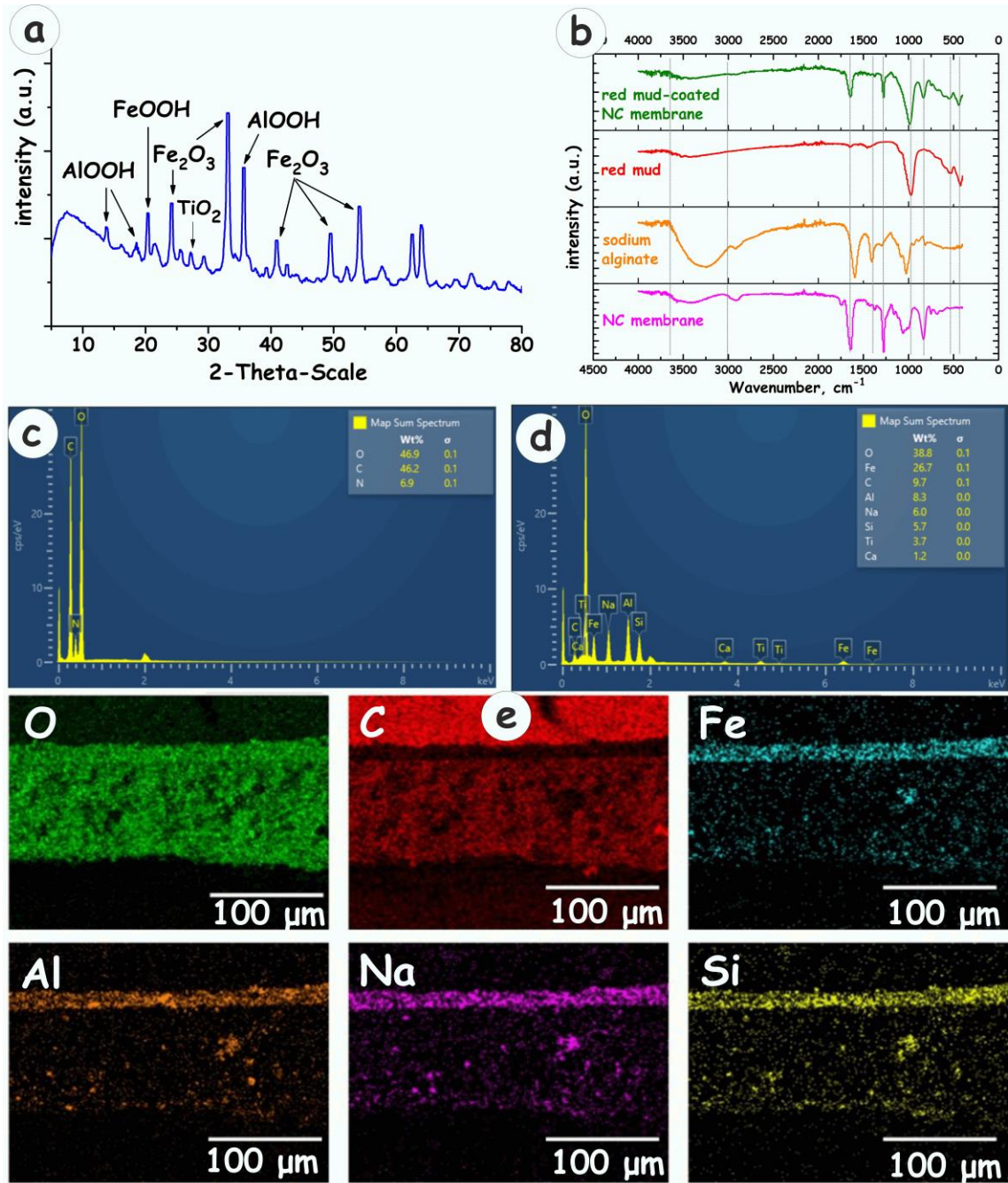


Şekil 16. Orijinal NC membran yüzeyi (a), kırmızı çamur kaplı NC membran yüzeyi (b), kırmızı çamur kaplı-NC membranının kesitine (c) ait FE-SEM görüntüleri, orijinal NC membranının (d) ve kırmızı çamur kaplı NC membranının (e) AFM görüntüleri.

Orijinal ve kırmızı çamur kaplı NC membranların AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 16 (d) ve 16 (e)’de gösterilmiştir. Orijinal NC membrana kıyasla, kırmızı çamur kaplı membranın yüzeyinde çok sayıda pürüzlülük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, kırmızı çamur kaplı membranın ve yalnızca destek maddesi olan membranın ortalama kare pürüzlülüğü (Rq) değerleri olan sırasıyla 462 nm ve 216 nm değerlerinden de

anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar, kırmızı çamurun, destek membranının yüzeyinde su içindeki yağ emülsiyonlarının ayrılmasında önemli bir rol oynayan daha fazla oluşumuna katkıda bulunduğunu göstermektedir.

Şekil 17 (a)'da kırmızı çamurun XRD analiz sonucu gösterilmiştir. 2θ ölçeğinde tespit edilen piklerin, (13.9° , 18.5° ve 35.8°), (20.3°), (24.3° , 33.0° , 41.1° , 49.4° ve 54.0°) ve (27.3°) sırasıyla (AlOOH), (FeOOH), (Fe_2O_3) ve (TiO_2)'yi ifade ettiği anlaşılmaktadır ki bu bileşenler kırmızı çamur bünyesindeki metal oksitlerdir (Lim ve ark., 2014). Şekil 17 (b)'de ise numunelere ait FT-IR spektraller verilmiştir. Orijinal NC membranının FT-IR spektrumunda 837 , 1270 ve 1650 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar NO ve NO_2 gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Sırasıyla ($3020\text{-}3660$) cm^{-1} ve ($980\text{-}1150$) cm^{-1} aralıklarındaki bantlar -OH ve C-O gruplarının gerilmesini temsil etmektedir (Costa ve ark., 2014). Sodyum alginat için, -OH ve alifatik C-H gruplarının gerilme titreşimleri $3020\text{-}3660 \text{ cm}^{-1}$ ve $2845\text{-}2975 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların oluşumuna sebep olmaktadır. Dahası, 1640 ve 1410 cm^{-1} bantlar sırasıyla asimetric ve simetric karboksilat grubuna bağlanmaktadır. $950\text{-}1180 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant ise C-O germe titreşimini yansıtmaktadır (Daemi ve ark., 2012). Kırmızı çamurun IR spektrumu için belirli SiO_2 ve Fe_2O_3 türleri tespit edilmiştir. (540 , 975 cm^{-1}) ve 450 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar sırasıyla Si-O-Si ve Fe-O gruplarından kaynaklanmaktadır (Singh ve ark., 2019). Kırmızı çamurun yüzeyindeki metal oksitler su ortamında hidroksil edilmiş formlarına dönüşmektedir (Çengelöglü ve ark., 2002). Sadece kırmızı çamur bünyesindeki metal oksitlerin bu hidroksil formları değil, aynı zamanda sodyum alginattan gelen -OH grubunun, kırmızı çamur kaplı NC membranına daha fazla hidrofilik bir karaktere sahip olmasına katkıda bulunduğu düşünülmektedir (Zhang ve ark., 2019).

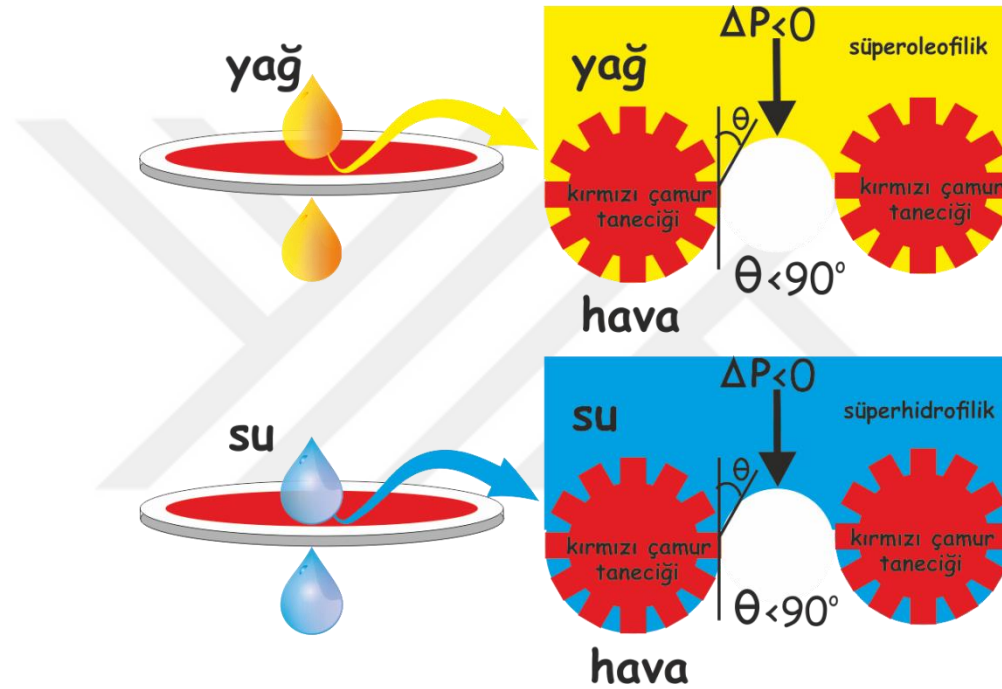


Şekil 17. Kırmızı çamurun XRD difraktogramı (a), Örneklerin FT-IR spektrumları (b), Orijinal NC membran (c) ve kırmızı çamur kaplı NC membranı yüzeylerinin EDX analizi (d) ve kırmızı çamur kaplı membranın enine kesitinin elementel haritalaması (e).

Şekil 17. (c) ve 17 (d), orijinal ve kırmızı çamur kaplı NC membran yüzeylerinin elementel kompozisyonunu göstermektedir. Orijinal membranın yüzeyindeki elementler; C (%46.2), O (%46.9) ve N (%6.9) olarak kaydedilirken, kırmızı çamur kaplı NC membranın yüzeyinde bulunan elementler ise C (%9.7), O (%38.8), Fe (%26.7), Al (%8.3), Si (%5.7), Na (%6.0), Ti (%3.7) ve Ca (%1.2)'dir. EDX tekniği ile kırmızı çamur

kaplı membranın enine kesiti üzerindeki elementel haritalama, Şekil 17 (e)'de gösterilmiştir. Kırmızı çamur bünyesindeki karakteristik metaller, kırmızı çamur ile kaplı NC membranın kesitine ait elementel haritalamasında da görülmektedir. Bu sonuçlar, kırmızı çamurun önerilen yöntem ile NC destek membranı üzerine başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir.

Bir malzemenin yüzey ıslanabilirliğinin, kendi yüzeyinin kimyasal bileşimi ve pürüzlülüğü ile bağlantılı olduğu kabul edilmektedir. Şekil 18'de belirtildiği gibi, kırmızı çamur kaplı NC membranı hava ortamında su ve yağa karşı süper amfifilik özellik göstermektedir.

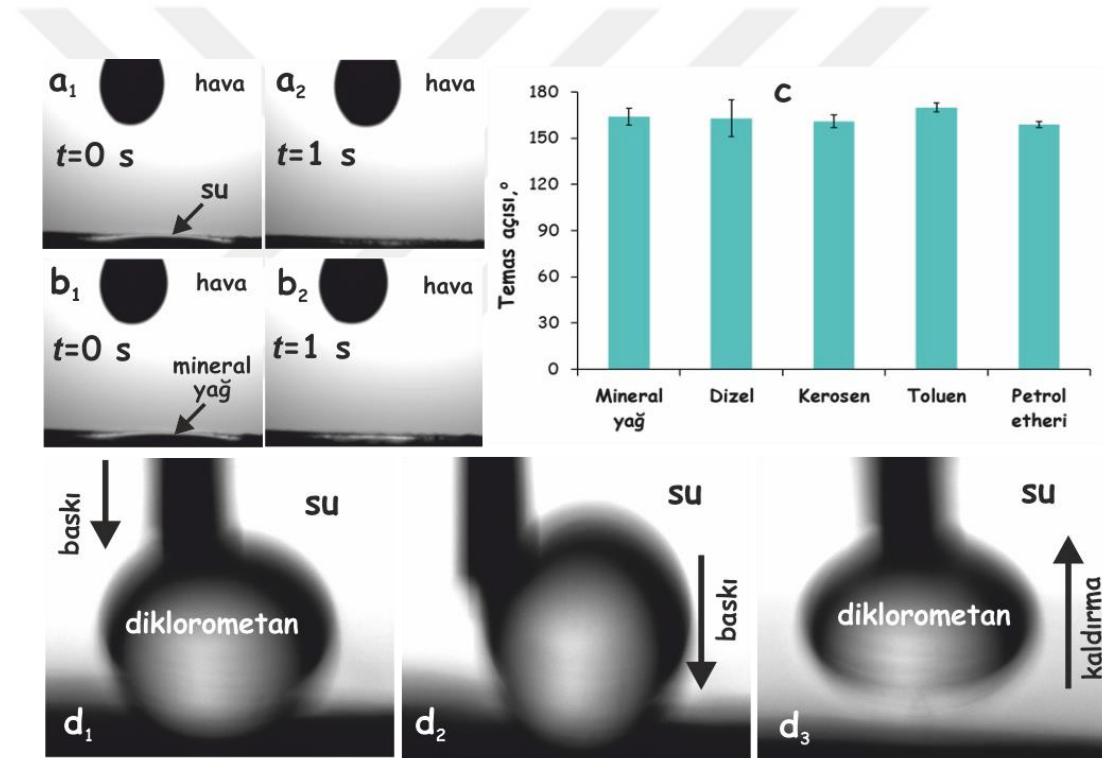


Şekil 18. Hava ortamında kırmızı çamur kaplı NC membranın yüzey amfifilitesinin şematik gösterimi.

Burada ΔP giriş basıncını gösterirken θ temas açısını temsil etmektedir. $\Delta P > 0$, yani $\theta > 90^\circ$ olması durumunda, membran yüzeyine sıvı yayılamamaktadır. Ancak, $\Delta P < 0$, yani $\theta < 90^\circ$ olduğunda, sıvı yüzeyde yayılmaktadır (Shu ve ark., 2020). Bu çalışmada, hem su ve hem de yağ damlacıkları hava ortamında kırmızı çamur kaplı NC membran yüzeyine temas eder etmez, membran yüzeyine yayılmışlardır ve membran gözeneklerinden içeriye girmeye başlamışlardır. Bu durum, havadaki hem su damlacığı (θ_w) hem de yağ damlacığı (θ_o) için temas açısı değerinin yaklaşık 0° olmasına neden olmaktadır (Şekil. 19 a₁-a₂, b₁-b₂). Elde edilen bu sonuçlar, kırmızı çamur kaplı NC membranın havada süper amfifilik bir yüzeye sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

Suyun yüzey geriliminin (20 °C'de 72.8 mN/m) havadaki birçok yağın yüzey geriliminden daha fazla olması nedeniyle (Speight ve ark., 2018), yani ($\theta_o < \theta_w < 90^\circ$),

havadaki süperhidrofilik yüzey de havadaki süperoleofilik gibi davranabilir. Kırmızı çamur kaplı NC membran için bu gözlemin nedeni, hem kırmızı çamur parçacıkları üzerindeki hidroksile metal oksitlerden hem de sodyum alijinattan kaynaklanan, yüzey pürüzlülüğü ve -OH gruplarının birleşik etkisine de bağlanabilir. Yumurta kabuğu ve atık tuğla tozları ile kaplanmış PVDF membranlar için de benzer sonuçlar ve açıklamalar sunulmuştur (Zhang ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2021). Sualtı temas açıları $159^\circ (\pm 2)$ üzerinde iken, çeşitli organik çözücüler ve yağlar, mineral yağ, motorin, gazyağı, toluen ve petrol eteri için kırmızı çamur kaplı NC membranın ($2.5 \text{ mg-kırmızı çamur/cm}^2$) sualtı temas açıları Şekil 19 (c)'de sunulmuştur. Sonuçlar, kırmızı çamur kaplı NC membranın çeşitli yağlar ve organik çözücülere karşı sualtı süperoleofobikliği gösterdiğini göstermiştir.



Şekil 19. Hava ortamında su ve mineral yağ ile kırmızı çamur kaplı membran yüzeyinin ıslanabilirliğine ait görüntüler (a_1 - a_2 , b_1 - b_2), çeşitli yağlar ve çözücüler için kırmızı çamur kaplı NC membranın sualtı temas açısı (c) ve diklorometan damlacığının su altında kırmızı çamur kaplı membran yüzeyine karşı adhezyon özelliği.

Şekil 19 (d_1 - d_3) sudan daha yüksek yoğunluğa sahip bir model çözücü olarak diklorometan damlacığının, su altındaki membran yüzeyine yapışmadığını göstermektedir. Bu özellik, membranın yağ damlacıkları tarafından kirlenmesini önleyen, kırmızı çamur kaplı membran yüzeyinin yağ itici karakterini göstermektedir. Bu gözlem, eşitlik 4'te tanımlandığı gibi Cassie'nin sualtı ıslanma durumu ile açıklanmaktadır (Yong ve ark., 2019; Liu ve ark., 2009).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{OA} \cdot \cos\theta_o - \gamma_{WA} \cdot \cos\theta_w}{\gamma_{OW}} \quad (4)$$

Bu eşitlikte, γ_{OA} , γ_{WA} ve γ_{OW} sırasıyla yağ-hava, su-hava ve yağ-suyu yüzey gerilimlerini göstermektedir.

Nano/mikro yapılı membran yüzeyi su ile ıslanır ıslanmaz, membran yüzeyi ile yağ damlacıkları altında hapsolmuş bir su tabakası oluşmaktadır. Bu şartlar altında, oluşan su tabakası-bariyeri tarafından itilen yağ damlacıkları yalnızca membran yüzeyindeki mikro nano yapılı pürüzlülüğün uç kısımları ile temas edebilmektedir. Bu nedenle, kırmızı çamur taneciklerinden kaynaklanan pürüzlülüğün ve hidrofilik fonksiyonel grupların birlikteliği, kırmızı çamur kaplı membran yüzeyinde su altı Cassie ıslanma durumunun oluşmasını sağlayarak, elde edilen membranların su altında süperhidrofobik ve yağ itici özellik kazanmasına katkıda bulunur. Bu olay aynı zamanda, birçok yağ/organik sıvının yüzey geriliminin sudan daha küçük olmasına ($\gamma_{OA} < \gamma_{WA}$) ve eşitlik 4'te yer alan ($\gamma_{OA} \cdot \cos O - \gamma_{WA} \cdot \cos W$) ifadenin negatif çıkması ile de gösterilebilir. Bu ifadenin negatif çıkması, havada amfifilik özellik gösteren bir yüzeyin su altında süper hidrofobik özellik gösterebileceğini de ifade etmektedir.

Tüm bu karakterizasyon çalışmaları, yüzey pürüzlülüğünün ve yukarıda belirtilen fonksiyonel grupların, kırmızı çamur kaplı membranın sualtında süperoleofobik özelliğinin oluşumunda önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Zhang ve ark., 2021). Kırmızı çamur kaplı NC membranın ayırma performansı, M/W, D/W, T/W, K/W ve P/W emülsiyonları üzerinde gerçekleştirilen denemeler ile araştırılmıştır.

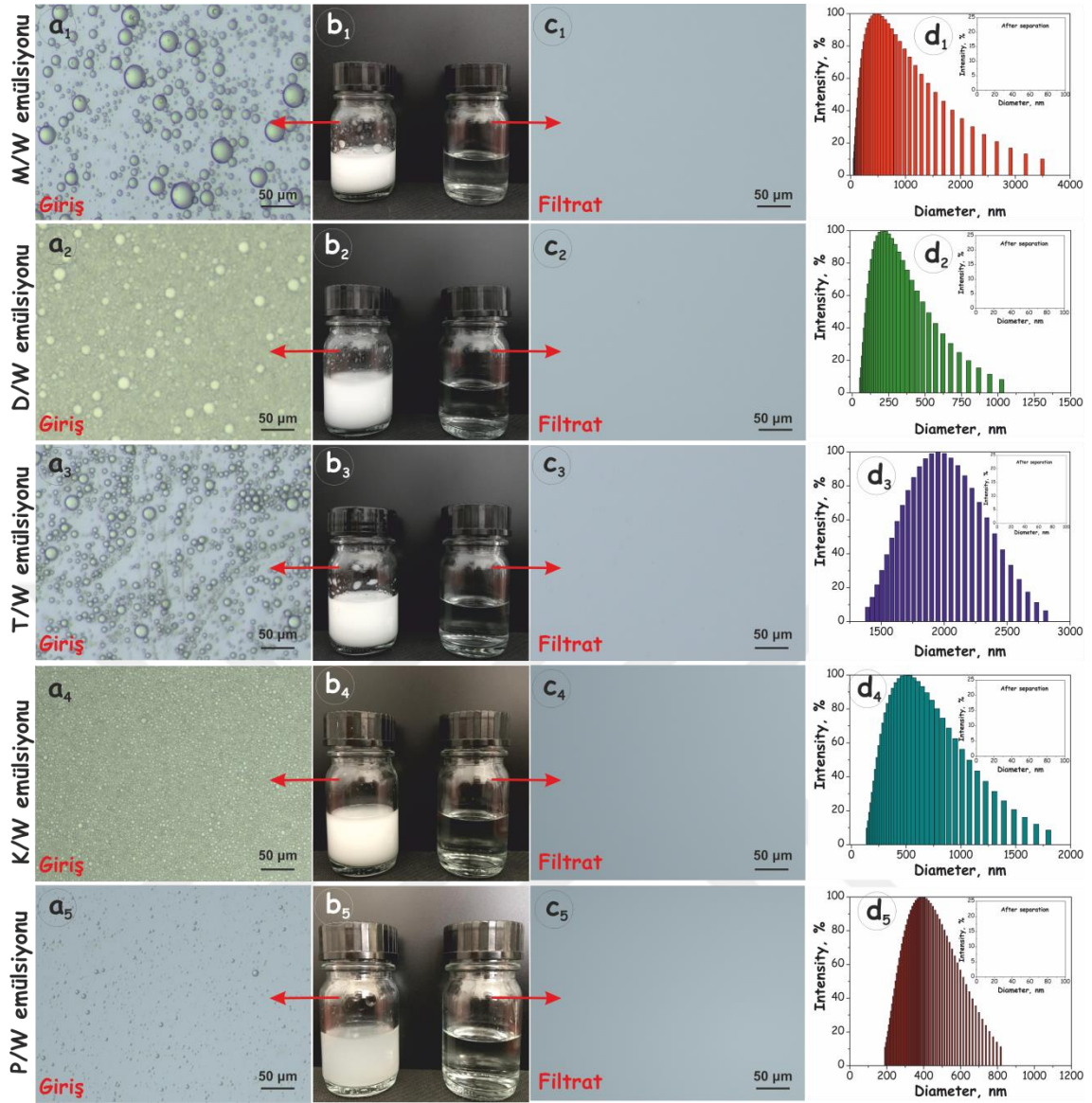
4.2. Ayırma deneyleri

Kırmızı çamur kaplı NC membran kullanılarak M/W, D/W, T/W, K/W ve P/W emülsiyonlarının ayırma işlemlerinden önceki ve sonraki görünümüne ait fotoğraflar Şekil 20'de sunulmuştur. Bu görüntüler, elde edilen membranın tüm emülsiyonların ayrılmasında başarılı olduğunu göstermektedir. Şekil 20 (b₁), M/W emülsiyonunun membran ile ayrılmasından sonra elde edilen süzöntünün (sağ taraf), ayırma işleminden önceki emülsiyona (sol taraf) kıyasla tamamen berrak olduğunu göstermektedir. Membranların ayırma performansını gözlemlemek için optik mikroskop da kullanılmıştır. Su içindeki mineral yağın dağınık mikro ve nano boyutlu damlacıkları, optik görüntüde emülsiyonun adeta bir süt görünümünde olmasına sebep olmaktadır (Şekil 20 (a₁)). Buna karşılık, membrandan geçen süzöntüde hiçbir yağ damlacığı tespit edilememiştir (Şekil 20 (c₁)). Bu durum, elde edilen membran ile M/W emülsiyonunun tamamen ayrıldığını

kanıtlamaktadır. Ayrıca, Şekil 20 (a₂-c₂) - (a₅-c₅)’de belirtilen diğer bulgular, kırmızı çamur kaplı NC membranının D/W, T/W, K/W ve P/W emülsiyonları için de mükemmel ayırma verimine sahip olduğunu göstermektedir.

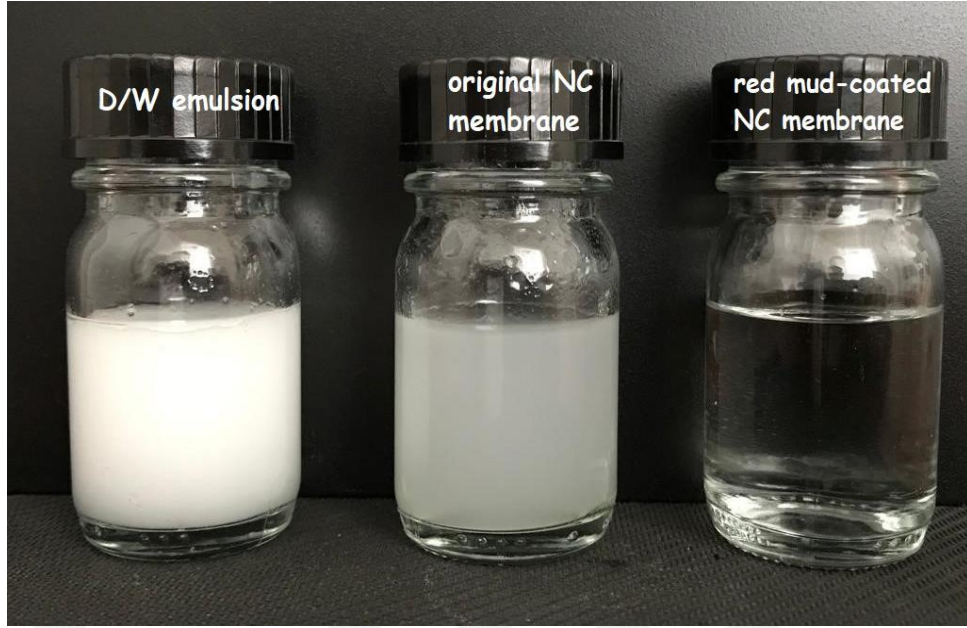
Sudaki yağ emülsiyonlarının istenen şekilde ayrılmasını sağlamak için, membranın gözenek çapının incelenen emülsiyonların çapından daha küçük olması gerekmektedir. Emülsiyonların ayrılması sırasında, su membran yüzeyini hızla ıslatır ve membrandan geçerken, emülsiyonlardaki yağ damlacıkları membran yüzeyi tarafından itilir. İncelenen emülsiyonların damlacık boyut dağılımları DLS tekniği ile belirlenmiştir.

Şekil 20 (d₁-d₅)’de gösterildiği gibi, M/W, D/W, T/W, K/W ve P/W damlacık boyutlarının aralığı sırasıyla (77-3490 nm), (65-1025 nm), (1380-2800 nm), (157-1798 nm) ve (190-817 nm) şeklindedir. Her bir emülsiyonun damlacıklarının boyut aralığı, Çizelge 4’te belirtildiği gibi, birim membran alanı başına farklı miktarda kırmızı çamur ile kaplanmış NC membranının ortalama gözenek çaplarından daha büyüktür. Şekil 20 (d₁-d₄) içinde belirtilen inset grafikler, her bir emülsiyon için membrandan geçen süzüntüsünde yağ damlacığı olmadığı veya damlacık boyutunun DLS cihazı ile tespit edilemeyecek kadar küçük boyutlarda olduğunu göstermektedir.



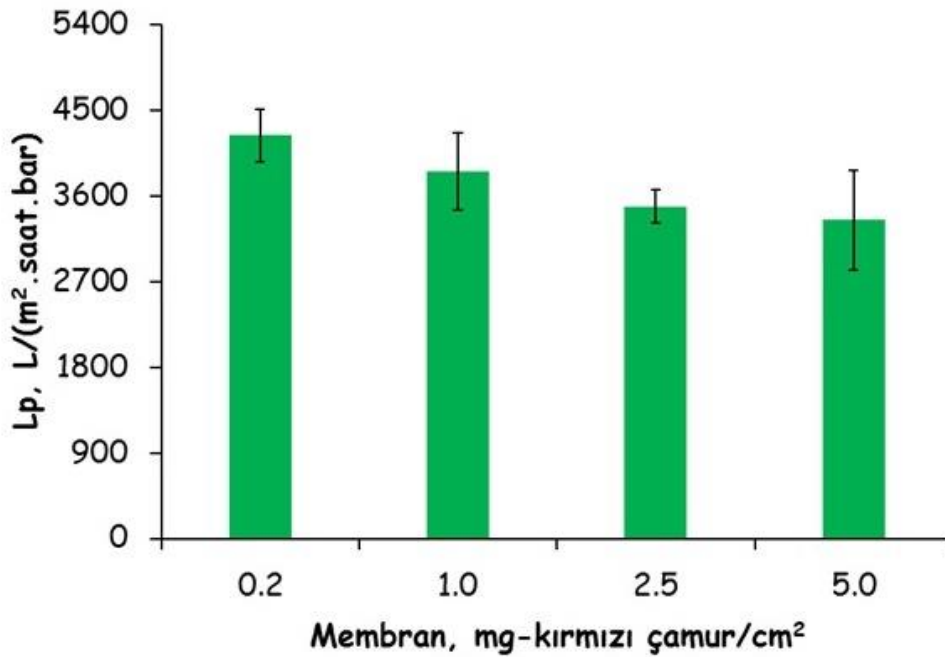
Şekil 20. İncelenen yağ/su emülsiyonlarının ayırma öncesi ve sonrası görüntüleri ve emülsiyon boyut dağılımları.

D/W emülsiyonu üzerinde orijinal NC membranın ve kırmızı çamur kaplı NC membranın ayırma performansları test edilmiş ve ilgili görüntüler Şekil 21’de sunulmuştur. Elde edilen bulgular, orijinal NC membranının D/W emülsiyonunu yeterince ayıramadığını ortaya koymuştur. Bu sonuç aynı zamanda, NC desteği üzerindeki kırmızı çamur tabakasının sudaki yağ emülsiyonlarının ayrılmasında önemli bir rol oynadığını da tekrar kanıtlamaktadır.



Şekil 21. Orijinal ve kırmızı çamur kaplı NC membranların D/W emülsiyonunu ayırma performanslarına ait görüntüler.

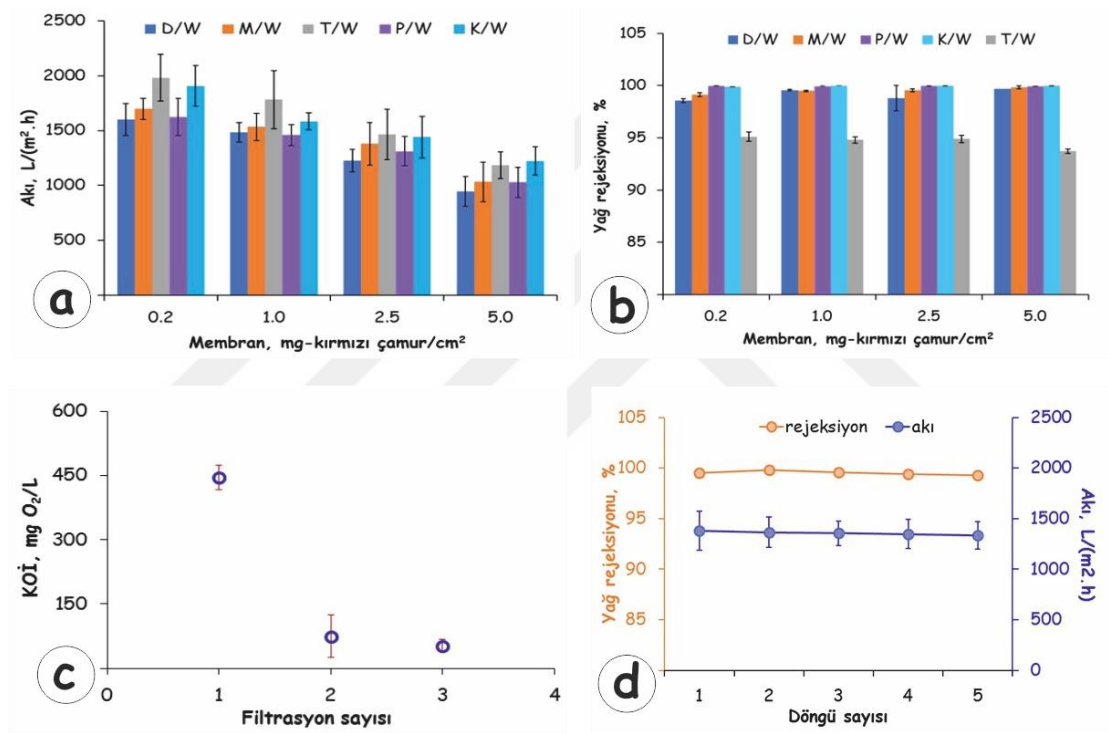
Kırmızı çamur kaplı NC membranların hidrolik geçirgenliği (L_p) Şekil 22’de gösterildiği gibi, 4240 (± 274) ve 3348 (± 521) $L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ aralığında değişmiştir.



Şekil 22. Kırmızı çamur kaplı NC membranların hidrolik geçirgenliği (L_p).

Bölüm 3.3’teki eşitlik (1) ve (2)’de tanımlandığı gibi, akı ve yağ reddetme değerleri yardımıyla kırmızı çamur kaplı NC membranların ayırma verimleri, yukarıda belirtilen model emülsiyonlar üzerinde değerlendirilmiştir. Şekil 23 (a)’da görüldüğü

gibi, farklı miktarda kırmızı çamurla kaplı membranlar ile elde edilen süzöntü suyu akısının M/W emülsiyonu için $1698(\pm 96)$ - $1033(\pm 180)$ L/(m².saat), D/W emülsiyonu için $1602(\pm 145)$ - $945(\pm 136)$ L/(m².saat), T/W emülsiyonu için $1983(\pm 214)$ - $1186(\pm 121)$ L/(m².saat), K/W emülsiyonu için $1908(\pm 185)$ - $1224(\pm 128)$ L/(m².saat) ve P/W emülsiyonu için $1624(\pm 169)$ - $1028(\pm 140)$ L/(m².saat) aralığında olduğu belirlenmiştir. Bunun dışında, elde edilen sonuçlar, tüm emülsiyonlar için, akı değerlerinin membranın birim alanı başına kırmızı çamur miktarı artarken azaldığını göstermiştir. Bu sonuç, Bölüm 4.1’de verilen Çizelge 4’te gösterildiği gibi kırmızı çamur miktarının artmasına karşılık membranın ortalama gözenek çapındaki azalmaya bağlanabilir.



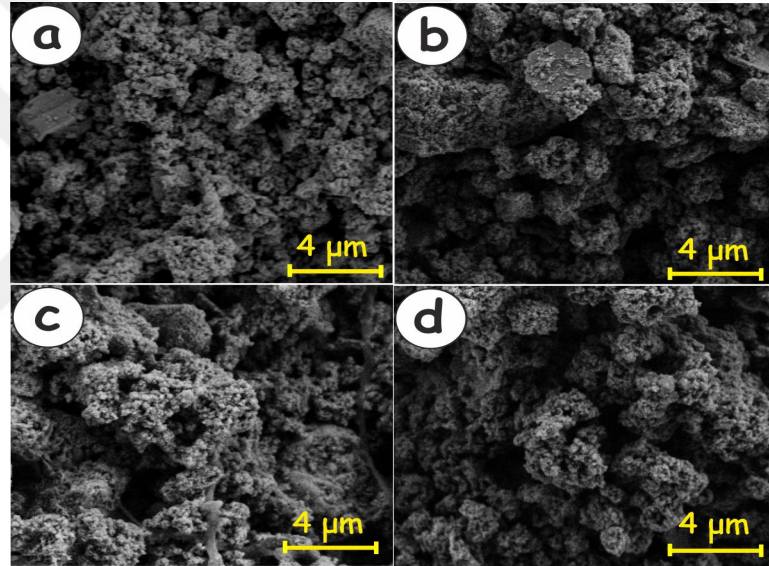
Şekil 23. Model yağ-su emülsiyonları için kırmızı çamur kaplı NC membranların süzöntü akısı (a) ve ayırma verimliliği (b), T/W emülsiyonunun her ardışık ayrılmasından elde edilen süzöntünün KOİ konsantrasyonu (c) ve M/W emülsiyonunun kırmızı çamur kaplı membranla (2.5 mg-kırmızı çamur/cm²) 5 döngü ayırmada her bir ayırma sonrası süzöntü akısı ve ayırma verimliliği (d).

İncelenen membranların M/W, D/W, T/W, K/W ve P/W emülsiyonları için yağ reddetme verimlerinin sırasıyla % 99.1, 99.3, 93.7, 99.8 ve 99.9'un üzerinde olduğu görülmüştür (Şekil 23 (b)). M/W, D/W, T/W, K/W ve P/W emülsiyonları için en yüksek süzöntü suyu KOİ değerleri (sırasıyla 76.0, 92.7, 529.3, 73.6 ve 30.3 mg O₂/L) 0.2 mg-kırmızı çamur/cm²-membranın kullanılması durumunda elde edilmiştir. Buna karşılık, M/W, D/W, T/W, K/W ve P/W emülsiyonları için en düşük süzöntü suyu KOİ değerleri (sırasıyla 16.1, 17.6, 427.1, 10.3 ve 13.6 mg O₂/L) 5 mg-kırmızı çamur/cm²-membran ile elde edilmiştir. Her iki sonuç, T/W emülsiyonu için süzöntü KOİ konsantrasyonunun,

diğer emülsiyonlardan elde edilen değerlerden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bunun muhtemel nedeni, toluenin sudaki çözünürlüğünün (25 °C'de 526 mg/L) (Clough ve ark., 2014), mineral yağdan (<50 mg/L@25 °C) (Taslak ve ark., 2017), dizelden (5 mg/L@20° C) (web-kaynak-3, 2017), kerosen (≤ 5 mg / L @ 20° C) (web-kaynak-4, 2014) ve petrol eteriden (4 mg /L@20° C) (web-kaynak-5, 2021) daha yüksek olmasına bağlanabilir. Bu nedenle, 2.5 mg-kırmızı çamur/cm²-membranın T/W emülsiyon süzüntüsüne ardışık olarak üç kez uygulanması sonucu elde edilen her bir süzüntünün KOİ konsantrasyonu Şekil 23 (c)'de gösterildiği gibi sırasıyla 445, 74 ve 50 mg O₂/L olarak tayin edilmiştir. Bu sonuç, tekrarlanan ayırma işlemleri yapıldığında süzüntülerdeki toluen içeriğinde başarılı bir azalma sağlanabildiğini ortaya koymuştur.

Membranın kararlılığı pratik uygulamalarda önem taşıdığından, model M/W emülsiyonu üzerinde 5 döngü boyunca aynı kırmızı çamur kaplı NC membran (2.5 mg-kırmızı çamur/cm²-membran) kullanılarak tekrarlanan denemeler gerçekleştirilmiştir. Membran, her döngünün sonunda etanol ve saf su ile yıkanmıştır. Şekil 23 (d), yağ reddetme-süzüntü akısı değerlerinin her bir döngüden sonraki değişimlerini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, 5 döngüden sonra süzüntü akısında önemli bir değişiklik olmadığını ve yağ reddetme verimliliğinin %99'un üzerinde seyrettiğini göstermiştir. Bu sonuç, kırmızı çamur kaplı NC membranın istenilen kararlılıkta olduğunu ve çoklu döngü halinde kullanılabileceğini göstermektedir.

Kırmızı çamur kaplı NC membranın ($2.5 \text{ mg-kırmızı çamur/cm}^2$ membran) performansı, her birinin konsantrasyonu 0.5 M olan NaOH , HCl ve NaCl gibi korrozif çözelti ortamlarında hazırlanan T/W emülsiyonu üzerinde de test edilmiştir. NaOH , HCl ve NaCl varlığında yağ reddetme ve akı değerleri sırasıyla (98, 93 ve %100) ve (1361 ± 98 , 1505 ± 119 ve $1433 \pm 137 \text{ L/(m}^2 \cdot \text{saat)}$) olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, edenle, kırmızı çamur kaplı NC membranının, korrozif şartlar altında sudaki yağ emülsiyonlarını ayırmada da başarılı olduğu anlamı gelmektedir. Şekil 24'te, kırmızı çamur kaplı NC membranın, belirtilen korrozif şartlar altında T/W emülsiyonunun ayrılmasından sonra, ayırma işlemini gerçekleştirecek pürüzlü ve oyuklu bir yüzey morfolojisine hala sahip olduğu görülmektedir.

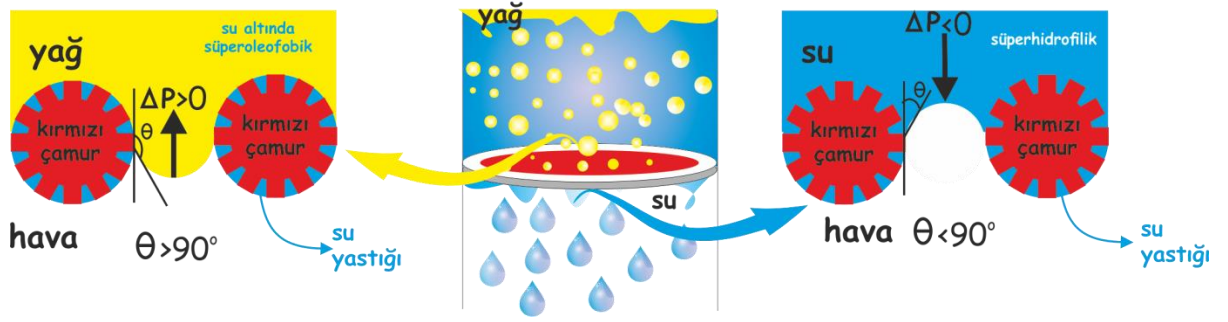


Şekil 24. Kırmızı çamur kaplı NC membranın ilk (a) ve aşındırıcı durumdaki $0,5 \text{ M NaCl}$ (b) $0,5 \text{ M HCl}$ (c) ve $0,5 \text{ M NaOH}$ (d) T/W emülsiyonunun ayrılmasından sonraki FE-SEM görüntüleri

Su içindeki yağ emülsiyonlarının su altında süperoleofobik bir membran ile ayrılması için ayrıntılı mekanizma Shi ve ark., (2020) ve Zhang ve ark., (2019) tarafından Eşitlik (5)'te ve Şekil 25'te gösterildiği gibi açıklanmıştır.

$$\Delta P = - \frac{2\gamma \cos \theta}{d} \quad (5)$$

Bu eşitlikte, γ : yağ/suyun yüzey gerilimini, θ su ve/veya yağın temas açısını, d ise su altındaki menisküsün yarıçapını ifade etmektedir.



Şekil 25. Kırmızı çamur kaplı NC membran ile su içinde yağ emülsiyonlarının ayrılma mekanizmasının şematik gösterimi.

Shi ve ark., (2020) ve Zhang ve ark., (2019)'nın açıklamalarına dayanarak, su membran yüzeyi ile temas ettiğinde, birbirleri arasındaki öncelikli çekim kuvveti nedeniyle su membrandan geçmeye başlamaktadır. Bu olay, yağ damlacıklarının membran yüzeyi ile temasından önce su ve membran yüzeyi arasında bir ara yüz oluşturmaktadır. Eşitlik (5)'e göre, yağ damlacığının su altındaki temas açısı 90° 'den fazla olduğu durumda, kırmızı çamur kaplı membranın yüzey gözenekliliği ΔP 'nin >0 olmasına sebep olmaktadır. Bu durumda, emülsiyonlardaki yağ damlacıkları, su yastığı ile dolu olan yüzeyin mikro/nano ölçekli pürüzlülüğü tarafından durdurulmakta ve itilmektedir. Yani, yağ damlacıklarının membrandan geçmesine izin verilmemekte ve bu sayede suyun yağ damlacıklarından ayrılma işlemi gerçekleştirilmektedir. Membranın diğer yüzünde, suyun temas açısının 90° 'den küçük olması ΔP 'nin <0 olmasına sebep olarak, suyun, membranın hidrofilik yüzeyindeki gözeneklerden geçmesine izin verilmektedir.

Ayrıca, kırmızı çamur kaplı membranın performansının, literatürde daha önce belirtilen ve Çizelge 5'te verilen diğer membranlarla da karşılaştırılabilir olduğu dikkati çekmektedir. Sonuç olarak, kırmızı çamur kaplı NC membran, su içinde yağ emülsiyonlarının başarılı bir şekilde ayrılmasını sağlamıştır.

Çizelge 5. Kırmızı çamur kaplı membranın sudaki yağ emülsiyonlarını ayırma verimi ve süzöntü akısının literatürde bulunan diğer membranlar ile karşılaştırılması.

Membran	Ayrırma Verimi, %	Akı, L/(m ² .saat)	Referans
Atık tuğla tozları kaplı PVDF membran	99.8	623	Shi ve ark. (2020)
Yumurta kabuğu tozları kaplı PVDF membran	99.6	197-229	Zhang ve ark. (2019)
CaCO ₃ kaplı PAA-polipropilen membran	>99	2000	Chen ve ark. (2013)
Çam tozları kaplı membran	99.6	1535	Wu ve ark. (2020)
Grafen oksit / TiO ₂ kompozit membran	>80	275	Wu ve ark. (2018)
TiO ₂ kaplamalı PVDF membran	99	600	Shi ve ark. (2016)
Halloysit nanotüpleri kaplı PVDF membran	>99.65	7994	Zhou ve ark. (2019)
Mum isi kaplı PVDF membran	>99	25-70	Li ve ark. (2017)
<i>Coprinus comatus</i> kaplı PVDF membran	>99	50-110	Long ve ark. (2018)
Polisülfon/polietilenimin/CaCO ₃ nanokompozit membranları	98	145	Saki ve ark. (2018)
Kırmızı çamur kaplı NC membranlar	>98.5 (dizel) >99.1 (madeni yağ) >93.7 (tolüen) >99.8 (gazyağı) >99.9 (petrol eter)	>945 >1033 >1186 >1124 >1028	Bu çalışma

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, atık kırmızı çamurun nitroselüloz esaslı bir destek üzerine sodyum alginat ile birlikte tek adımda biriktirilerek kaplanması ile elde edilen yeni kırmızı çamur kaplı NC membranın yağ-su emülsiyonlarının ayırımında kullanılması araştırılmıştır. Elde edilen membranın farklı türdeki yağ-su emülsiyonlarının ayırılmasında başarılı ve etkili olduğu yapılan deneysel çalışmalarda görülmüştür.

Geliştirilen kırmızı çamur kaplı NC membranın, pratik, ekonomik, kullanımı kolay ve çevre dostu olması gibi önemli avantajlarından dolayı, su içindeki yağ emülsiyonlarının ayırımında kullanılması önerilmektedir. Özellikle, ayrılması istenen yağlı atıksuların bünyesinde büyük yağ damlacıklarının bulunması durumunda; ilk önce çözünmüş hava flotasyonu (DAF) ile ayrılması daha sonra suda kalan çok daha küçük boyuttaki yağ damlacıkların ayırımı için geliştirilen kırmızı çamur kaplı NC membranların kullanılması önerilebilir. Böylece söz konusu membran sayesinde, yağ-su emülsiyonlarının verimli bir şekilde ayrılması yanında, endüstriyel bir atık olan kırmızı çamurun yeniden değerlendirilmesi ile hem bu atığın çevrede oluşturabileceği zararlı etkilerin ortadan kaldırılması hem de ekonomiye tekrar kazandırılması açısından önemli bir adım atılmış olunacaktır.

Bundan sonraki çalışmalar için, elde edilen membranların yağ içindeki su emülsiyonlarının ayırılmasında kullanılabilirliği, sularda bulunan diğer kirleticilerin giderimindeki etkinliğinin araştırılması, kırmızı çamurun fiziksel ve kimyasal olarak aktivasyonu sonrasında benzer yaklaşım ile membranların elde edilmesi ve giderim performanslarının araştırılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akbiyik, H., 2018. Bayer prosesinde ortaya çıkan kırmızı çamurun renk gideriminde kullanılması için yenilikçi yöntemlerin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bolu, TÜRKİYE.
- Arslan, S., 2016. ETİ Alüminyum A.Ş. Kırmızı çamurunun susuzlandırma performansının artırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, TÜRKİYE.
- Aydan, İ. Y., & Uğur Nigiz, F., 2019. Emülsifiye edilmiş yağın polivinilflorür/polivinilprolidin membran ile saflaştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 769-775.
- Aydin, S., Aydin, M. E., Bedük, F., & Ulvi, A., 2019. Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe₃O₄/red mud-nanoparticles. *Science of the total environment*, 670, 539-546.
- Benavente, J., & Jonsson, G., 1998. Effect of adsorbed protein on the hydraulic permeability, membrane and streaming potential values measured across a microporous membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138(2-3), 255-264.
- Cengeloglu, Y., Kir, E., Ersoz, M., 2002. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud, *Separation and Purification Technology* 81–86.
- Cengeloglu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersoz, M., Gezgin, S., 2007. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud, *Journal of Hazardous Materials* 142, 412– 417.
- Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., Arslan, G., 2006. Removal of nitrate from aqueous phase by using red mud, *Separation and Purification Technology* 51, 374–378.
- Chen, P. C., & Xu, Z. K., 2013. Mineral-coated polymer membranes with superhydrophilicity and underwater superoleophobicity for effective oil/water separation. *Scientific reports*, 3(1), 1-6.
- Costa, M. N., Veigas, B., Jacob, J. M., Santos, D. S., Gomes, J., Baptista, P. V., ... & Fortunato, E., 2014. A low cost, safe, disposable, rapid and self-sustainable paper-based platform for diagnostic testing: lab-on-paper. *Nanotechnology*, 25(9), 094006.
- Cui, M., Mu, P., Shen, Y., Zhu, G., Luo, L., & Li, J., 2020. Three-dimensional attapulgite with sandwich-like architecture used for multifunctional water remediation. *Separation and Purification Technology*, 235(116210).
- Daemi, H., & Barikani, M., 2012. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. *Scientia Iranica*, 19(6), 2023-2028.

- Danaoğlu, N., 2009. Kırmızı çamurun granülleştirilmesi ve sudaki florürün gideriminde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, TÜRKİYE.
- Dodoo-Arhin, D., Nuamah, R. A., Agyei-Tuffour, B., Obada, D. O., & Yaya, A., 2017. Awaso bauxite red mud-cement based composites: Characterisation for pavement applications. *Case studies in construction materials*, 7, 45-55.
- Elshorafa, R., Saththasivam, J., Liu, Z., & Ahzi, S., 2020. Efficient oil/saltwater separation using a highly permeable and fouling-resistant all-inorganic nanocomposite membrane. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(13), 15488-15497.
- Eryılmaz, C., & Genç, A., 2015. Seyreltik emülsiyeye yağlı atıksuların arıtım yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, *Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Zonguldak, TÜRKİYE.
- Ganesh, V. A., Ranganath, A. S., Baji, A., Wong, O. C., Raut, H. K., Sahay, R., & Ramakrishna, S., 2016. Electrospun differential wetting membranes for efficient oil–water separation. *Macromolecular Materials and Engineering*, 301(7), 812-817.
- Genç-Fuhrman, H., & Tjell, J. C., 2003. Effect of phosphate, silicate, sulfate and bicarbonate on arsenate removal using activated seawater neutralized red mud (Bauxsol). *J. Phys. IV*, 107, 537-540.
- Guo, Y., Gong, L., Gao, S., Zhu, Y., Zhang, F., Li, J., & Jin, J., 2020. Cupric phosphate mineralized polymer membrane with superior cycle stability for oil/water emulsion separation. *Journal of Membrane Science*, 612, 118427.
- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste, *Water Research* 35, 1125–1134.
- Kazak, O., & Tor, A., 2020. In situ preparation of magnetic hydrochar by co-hydrothermal treatment of waste vinasse with red mud and its adsorption property for Pb (II) in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 393, 122391.
- Kazak, O., 2021. Fabrication of in situ magnetic activated carbon by co-pyrolysis of sucrose with waste red mud for removal of Cr (VI) from waters. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101856.
- Kazak, O., Eker, Y. R., & Tor, A., 2020. In-situ magnetization of porous carbon beads by pyrolysis of waste red mud doped polysulfone beads for efficient oil sorption. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 158, 108190.
- Kazak, O., Eker, Y. R., Akin, I., Bingol, H., & Tor, A., 2017. A novel red mud@ sucrose based carbon composite: Preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2639-2647.

- Kazak, O., Eker, Y. R., Akin, I., Bingol, H., & Tor, A., 2017. Green preparation of a novel red mud@ carbon composite and its application for adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(29), 23057-23068.
- Kazak, O., Tor, A., Akin, I., & Arslan, G., 2016. Preparation and characterization of novel polysulfone-red mud composite capsules for the removal of fluoride from aqueous solutions. *RSC advances*, 6(89), 86673-86681.
- Li, J., Zhao, Z., Li, D., Tian, H., Zha, F., Feng, H., & Guo, L., 2017. Smart candle soot coated membranes for on-demand immiscible oil/water mixture and emulsion switchable separation. *Nanoscale*, 9(36), 13610-13617.
- Li, L., Xiang, Y., Yang, W., Liu, Z., Cai, M., Ma, Z., Wei, Q., 2020. Embedded polyzwitterionic brush-modified nanofibrous membrane through subsurface-initiated polymerization for highly efficient and durable oil/water separation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 575, 388-398.
- Lim, X., Sanna, A., & Andrése, J. M., 2014. Influence of red mud impregnation on the pyrolysis of oil palm biomass-EFB. *Fuel*, 119, 259-265.
- Lima, M. S., & Thives, L. P., 2020. Evaluation of red mud as filler in Brazilian dense graded asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 260, 119894.
- Liu, M., Wang, S., Wei, Z., Song, Y., & Jiang, L., 2009. Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface. *Advanced Materials*, 21(6), 665-669.
- Long, Y., Shen, Y., Tian, H., Yang, Y., Feng, H., & Li, J., 2018. Superwetttable Coprinus comatus coated membranes used toward the controllable separation of emulsified oil/water mixtures. *Journal of Membrane Science*, 565, 85-94.
- Maggay, I. V., Chang, Y., Venault, A., Dizon, G. V., & Wu, C. J., 2021. Functionalized porous filtration media for gravity-driven filtration: Reviewing a new emerging approach for oil and water emulsions separation. *Separation and Purification Technology*, 259, 117983.
- Namlı, S., 2014. Kırmızı çamur ile sulardan arseniğin giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, TÜRKİYE*.
- Özgün, M. A., 2012. Kırmızı çamur üretimi ve değerlendirme olanakları, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, TÜRKİYE*.
- Özyurt, B., Camcıoğlu, Ş., Karatokuş, T., Yüksek, C., & Hapoğlu, H., 2020. Ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının koagülasyon-flokülasyon ve elektro-fenton yöntemleriyle arıtılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 36(1), 275-290.
- Peng, Y., Guo, F., Wen, Q., Yang, F., & Guo, Z., 2017. A novel polyacrylonitrile membrane with a high flux for emulsified oil/water separation. *Separation and Purification Technology*, 184, 72-78.

- Qing, W., Li, X., Wu, Y., Shao, S., Guo, H., Yao, Z., . . . Tang, C. Y., 2020. In situ silica growth for superhydrophilic-underwater superoleophobic Silica/PVA nanofibrous membrane for gravity-driven oil-in-water emulsion separation. *Journal of Membrane Science*, 612(118476).
- Quian, D., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., 2018. TiO₂/sulfonated graphene oxide/Ag nanoparticle membrane: In situ separation and photodegradation of oil/water emulsions. *Journal of Membrane Science*, 554, 16-25.
- Raza, A., Ding, B., Zainab, G., El-Newehy, M., Al-Deyab, S. S., & Yu, J., 2014. In situ cross-linked superwetting nanofibrous membranes for ultrafast oil–water separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(26), 10137-10145.
- S.R. Clough, Toluene, *Encycl. Toxicol.* Third Ed., 2014. 595–598. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00438-3>.
- Sakai, T., 2008. Surfactant-free emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 13(4), 228-235.
- Saki, S., & Uzal, N., 2018. Preparation and characterization of PSF/PEI/CaCO₃ nanocomposite membranes for oil/water separation. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(25), 25315-25326.
- Sarbishei, S., Sani, M. A. F., & Mohammadi, M. R., 2016. Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process. *Ceramics International*, 42(7), 8789-8797.
- Shi, G., Shen, Y., Mu, P., Wang, Q., Yang, Y., Ma, S., & Li, J., 2020. Effective separation of surfactant-stabilized crude oil-in-water emulsions by using waste brick powder-coated membranes under corrosive conditions. *Green Chemistry*, 22(4), 1345-1352.
- Shi, H., He, Y., Pan, Y., Di, H., Zeng, G., Zhang, L., & Zhang, C., 2016. A modified mussel-inspired method to fabricate TiO₂ decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 506, 60-70.
- Shu, D., Xi, P., Cheng, B., Wang, Y., Yang, L., Wang, X., & Yan, X. (2020). One-step electrospinning cellulose nanofibers with superhydrophilicity and superoleophobicity underwater for high-efficiency oil-water separation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 1536-1545.
- Singh, S., Aswath, M. U., Biswas, R. D., Ranganath, R. V., Choudhary, H. K., Kumar, R., & Sahoo, B., 2019. Role of iron in the enhanced reactivity of pulverized red mud: analysis by Mössbauer spectroscopy and FTIR spectroscopy. *Case Studies in Construction Materials*, 11, e00266.
- Speight, J. G., & El-Gendy, N. S., 2018. Petroleum composition and properties. *Introduction to Petroleum Biotechnology*. Gulf Professional Publishing, cap, 1, 1-39.

- Standard Methods, *Standard Methods*, (2018). <https://www.standardmethods.org/> [Ziyaret Tarihi: 7 Ekim 2021].
- Taslak, E., Arikan, O., Kumru, C. F., & Kalenderli, O., 2018. Analyses of the insulating characteristics of mineral oil at operating conditions. *Electrical Engineering*, 100(1), 321-331.
- Tor, A., Cengeloglu, Y., 2006. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *Journal of Hazardous Materials B138*, 409–415.
- Turgut, F., 2019. Grafen oksit nanotabakaların plazma yüzey modifikasyonları ve yağ-su ayrımı için ultrafiltrasyon membran üretiminde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Konya, TÜRKİYE.
- Turk, B., Kazak, O., Akkaya, G. K., & Tor, A., 2022. A simple and green preparation of red mud-coated membrane for efficient separation of oil-in-water emulsions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106928.
- Wang, S., Jin, H., Deng, Y., & Xiao, Y., 2021. Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 289, 125136.
- Wang, X., Li, M., Shen, Y., Yang, Y., Feng, H., & Li, J., 2019. Facile preparation of loess-coated membranes for multifunctional surfactant-stabilized oil-in-water emulsion separation. *Green Chemistry*, 21(11), 3190-3199.
- Wang, X., Yu, J., Sun, G., & Ding, B., 2016. Electrospun nanofibrous materials: a versatile medium for effective oil/water separation. *Materials today*, 19(7), 403-414.
- Web-Kaynak-1, Boksit Cevheri, 2021. earth.com. <https://www.earth.com/earthpedia-articles/bauxite/> [Ziyaret Tarihi: 22 Aralık 2021].
- Web-Kaynak-2, Seydişehir Alüminyum Tesisi. *Eti Alüminyum*. <https://www.etialuminyum.com/tesisler/seydişehir-aluminyum-tesisi/#1507905319223-298fe454-9624> [Ziyaret Tarihi: 24 Aralık 2021].
- Web-Kaynak-3, I. IPCS, ICSC 1561 - DIESEL FUEL No. 2, 2017. <https://inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1561.htm> [Ziyaret Tarihi: 9 Ekim 2021].
- Web-Kaynak-4, ATSDR, Fuel Oils / Kerosene | Toxicological Profile | Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2014. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=516&tid=91> [Ziyaret Tarihi: 23 Kasım 2021].
- Web-Kaynak-5, Petroleum Ether | LP317 | Honeywell Research Chemicals, 2021. <https://lab.honeywell.com/shop/petroleum-ether-lp317> [Ziyaret Tarihi: 23 Kasım 2021].

- Wu, M., Mu, P., Li, B., Wang, Q., Yang, Y., & Li, J., 2020. Pine powders-coated PVDF multifunctional membrane for highly efficient switchable oil/water emulsions separation and dyes adsorption. *Separation and Purification Technology*, 248, 117028.
- Wu, Z., Zhang, C., Peng, K., Wang, Q., & Wang, Z., 2018. Hydrophilic/underwater superoleophobic graphene oxide membrane intercalated by TiO₂ nanotubes for oil/water separation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12(3), 1-10.
- Yang, S., Si, Y., Fu, Q., Hong, F., Yu, J., Al-Deyab, S.S., El-Newehy, M., Ding, B., 2014. Superwetting hierarchical porous silica nanofibrous membranes for oil/water microemulsion separation. *Nanoscale*, 6, 12445-12449.
- Yong, J., Yang, Q., Guo, C., Chen, F., & Hou, X., 2019. A review of femtosecond laser-structured superhydrophobic or underwater superoleophobic porous surfaces/materials for efficient oil/water separation. *RSC advances*, 9(22), 12470-12495.
- Zang, L., Zheng, S., Wang, L., Ma, J., & Sun, L., 2020. Zwitterionic nanogels modified nanofibrous membrane for efficient oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 612(118379).
- Zhang, H., Shen, Y., Li, M., Zhu, G., Feng, H., & Li, J., 2019. Egg shell powders-coated membrane for surfactant-stabilized crude oil-in-water emulsions efficient separation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(12), 10880-10887.
- Zhang, R., & Guo, Z., 2021. Facile preparation of a superamphiphilic nitrocellulose membrane enabling on-demand and energy-efficient separation of oil/water mixtures and emulsions by prewetting. *Biomaterials Science*, 9(16), 5559-5568.
- Zhou, L., He, Y., Shi, H., Xiao, G., Wang, S., Li, Z., & Chen, J., 2019. One-pot route to synthesize HNTs@ PVDF membrane for rapid and effective separation of emulsion-oil and dyes from waste water. *Journal of hazardous materials*, 380, 120865.