

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ PİLOT SÜT FABRİKASI
ATIKSULARININ MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE
ARITILMASI**

Tuba TURAN BAYRAM

**Doktora Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof. Dr. Alper NUHOĞLU
2012
Her Hakkı Saklıdır.**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ PİLOT SÜT FABRİKASI
ATIKSULARININ MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITILMASI**

Tuba TURAN BAYRAM

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ PİLOT SÜT FABRİKASI ATIKSULARININ
MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITILMASI**

Prof. Dr. Alper NUHOĞLU danışmanlığında, **Tuba TURAN BAYRAM** tarafından hazırlanan bu çalışma 15.06.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak ~~oybirliği~~ **oy çokluğu (4./1)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Recep BONCUKCUOĞLU

İmza

Üye : Prof Dr. Ömer Faruk ALGUR

İmza

Üye : Prof Dr. Alper NUHOĞLU

İmza

Üye : Prof Dr. Ergün YILDIZ

İmza

Üye : Doç Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:2008/155

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirilerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ PİLOT SÜT FABRİKASI ATIKSULARININ MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITILMASI

Tuba TURAN BAYRAM

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Alper NUHOĞLU

Bu çalışmada önemli bir endüstriyel kirletici olan süt endüstrisi atıksularının arıtılabilirliğini incelemek amacıyla Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'ne bağlı olarak işletilen süt fabrikasından alınan atıksuyun kimyasal ve biyolojik arıtılabilirliği birlikte incelenmiştir. Atıksuyun kimyasal arıtımı, jar testi deneyleriyle yürütülerek en iyi pH aralığında optimum koagülant cinsi ve dozu belirlenmiştir. Koagülant olarak demir sülfat, alum ve kil kullanılmıştır. Denemeler sonunda pH 7 değerinde 1g/L montmorillonit kullanıldığında %93 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca denemelerde koagülant olarak kullanılan montmorillonit en düşük maliyetli malzeme olarak belirlenmiştir. Yapılan kimyasal arıtım deneylerinin sonunda montmorillonitin ön arıtım amacıyla koagülant ve adsorbent olarak kullanılabileceği, ancak istenilen giderim verimini sağlayamadığı için sadece kendinden sonraki ünitenin yükünü hafifleteceği tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde kesikli olarak sistemin aerobik şartlar altında biyolojik giderim performansı incelenerek kinetik parametreler hesaplanmıştır. Başlangıç atıksu konsantrasyonları 100 ile 1000 mg/L arasında değişecek şekilde ortama ilave edilerek kesikli denemeler yapılmıştır. Kesikli arıtımın kinetik sabitleri μ_{max} ve K_s sırasıyla 0,1569 sa⁻¹ ve 0,4162 g/L olarak bulunmuştur. Ayrıca KOİ ve AKM değişiminin modele uyumu incelenmiştir.

Son aşamada, sürekli olarak atıksuyun aerobik şartlarda biyolojik giderim performansı araştırılmıştır. Çalışmada giriş suyu KOİ konsantrasyonu 1000-2000 mg/L, çamur yaşı değeri 6 saat ile 10 gün arasında ve farklı hidrolik bekletme sürelerinde çalışılmıştır. Sisteme 4-16 kgKOİ/m³gün yükleme yapılmıştır. Akı profilleri çalışma boyunca takip edilmiştir. En yüksek akı değeri 250 mL/dak olarak kaydedilmiştir. Çalışmada membranda akı düşmesini azaltmak için basınçlı hava kullanılarak geri yıkama ve kimyasal temizleme işlemleri uygulanmıştır. Bu çalışmada kullanılan membranın ne basınçlı hava kullanılarak geri yıkanmasında ne de kimyasal temizleme işlemlerinden sonra hiçbir zaman membrandan ilk alınan akı değerine ulaşamadığı görülmüştür. 140. günden itibaren membranın sadece basınçlı hava kullanılarak geri yıkanmasında akı değerinin 130 mL/dak 'ya kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Çalışmada sürekli arıtımın kinetik sabitleri μ_{max} , K_s ve Y değerleri sırasıyla 0,137 saat⁻¹, 0,24 g/L ve 0,5 olarak hesaplanmıştır. Çalışmada pilot süt fabrikasından alınan atıksu ön arıtmadan geçirilerek, membran biyoreaktörde biyolojik arıtımı gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen çıkış suyu konsantrasyonları kanala deşarj limitini sağladığından uygulanan kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemlerinin başarıyla sonuçlandığını göstermektedir.

2012, 131 sayfa

Anahtar kelimeler: süt endüstrisi atıksuyu, kimyasal arıtım, jar test deneyi, aerobik arıtım, membran biyoreaktör.

ABSTRACT

MS Thesis

ATATURK UNIVERSITY PILOT DAIRY PLANT WASTEWATER TREATMENT IN THE MEMBRANE BIOREACTOR

Tuba TURAN BAYRAM

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

Chemical and biological refinability of wastewater of milk industry, which is an important industrial pollutant, was investigated in the present study on the samples taken from milk processing factory operated by the Food Engineering Department of Atatürk University Agriculture Faculty. Chemical treatment of wastewater was conducted using jar tests and optimum coagulant type and dosage was determined at the best pH interval. Iron sulphate, alum and clay were used to be coagulant. It was observed at the end of the experiments that 93% COD removal efficiency was obtained at pH 7 using 1g/L montmorillonite, which was determined to be the coagulant material obtained for the lowest cost in the experiments. It was determined at the end of the chemical treatment experiments that montmorillonite might be used as coagulant and adsorbent for pretreatment, however it could relieve the load of the next unit since it could not give the desired removal efficiency.

In the second part of the study, biological removal performance of the system was investigated under batched aerobic conditions and kinetic parameters were calculated. Batched experiments were carried out by adding baseline wastewater with the concentration of 100 to 1000 mg/L. Kinetic constants of batched treatment μ_{max} and Ks were found to be 0,1569 sa^{-1} and 0,4162 g/L. Convenience of the changes in COD and TSS with the model was also investigated.

At the last stage of the study, biological removal performance of wastewater under continuous aerobic conditions was investigated. COD concentration of inlet water was 1000 to 2000 mg/L and sludge age was 6 hours to 10 days with different hydraulic retention time intervals. System was loaded 4 to 16 kgCOD/m³day. Flux profiles were followed during the study. The highest flux rate was recorded to be 250 mL/min. Backwashing and chemical cleaning techniques were used in order to reduce flux decrease in membrane using pressurized air. Baseline flux rate in the membrane was not obtained after using both cleaning techniques. It was observed from 140th day that membrane reduced to 130 mL/min only when backwashing technique in pressurized air was used. Kinetic constants of continuous treatment μ_{max} , Ks and Y were calculated to be 0,137 $hour^{-1}$, 0,24 g/L and 0,5. Wastewater from the milk facility was pretreated and biologically treated in membrane bioreactor. Chemical and biological treatment methods used in the study can be stated to be successful since canal discharge limit was reached in outlet wastewater concentration.

2012, 131 pages

Keywords: dairy wastewater, chemical treatment, jar test experiment, aerobic treatment, membrane bioreactor.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma boyunca benden yardım, ilgi ve desteğini esirgemeyen, çalışmamın her aşamasında değerli görüşleri ile katkıda bulunan, tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Alper NUHOĞLU'na içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında özgün görüşleri ve tecrübeleri ile katkıları olan tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Ömer Faruk ALGUR'a ayırdıkları zamanları ve yakın ilgileri için teşekkür ederim.

BAP-2008/155 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Destekleme Birimi'ne, malzeme karakterizasyonu çalışmalarında analizleri yapan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi'ne, ayrıca destekleri ve gösterdikleri ilgileri için Çevre Mühendisliği Bölümü'nün tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Özellikle sistemlerin kurulmasında ve işletilmesinde desteklerini gördüğüm ve değerli fikirlerini paylaşarak çalışmamın olgunlaşmasına yardımcı olan Sayın Uzman Necdet DEĞERMENCİ'ye ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili meslektaşım Sevtap DOĞRU'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince hep yanımda olan ve desteklerini hiç esirgemeyen sevgili eşim Taygun Bayram'a, hayatımın her anında büyük bir sabırla, benim için her türlü fedakarlığı yapan, bugünlere gelmemde katkıları olan sevgili annem ve babama sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tuba TURAN BAYRAM

Haziran 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Sütün Bileşimi ve Fiziksel Özellikleri.....	4
2.2. Süt Endüstrisi.....	5
2.3. Pilot Tesisin Tanıtımı	7
2.4. Süt ve Süt Endüstrisinde Uygulanan Temel Prosesler	7
2.5. Süt ve Süt Ürünleri Proses Aşamaları	9
2.5.1. İçme sütü.....	9
2.5.2. Yoğurt.....	10
2.5.3. Peynir.....	11
2.5.4. Tereyağı.....	13
2.6. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	14
2.7. Süt Endüstrisi Sektöründe Atıksuların Arıtılması İçin Halihazırda Uygulanan Yöntemler	15
2.7.1. Fiziksel yöntemler	15
2.7.2. Kimyasal yöntemler	16
2.7.2.a. Kimyasal koagülasyon prosesi	16
2.7.2.b. Atıksu arıtımında kullanılan koagülantlar	21
2.7.2.c. Killer	22
2.7.2.d. Adsorpsiyon Prosesi	25
2.7.3. Biyolojik arıtma	28
2.7.3.a. Anaerobik biyolojik arıtma	28

2.7.3.b. Aerobik biyolojik arıtma.....	28
2.8. Membran Prosesler.....	32
2.8.1. Membranların yapısı.....	35
2.8.2. Membran sistemlerinin endüstriyel atıksu arıtımındaki uygulamaları.....	36
2.8.3. Membranbiyoreaktörlerin (MBR) konvansiyonel sistemlere göre avantajları	37
2.8.4. MBR'ların genel dezavantajları.....	38
2.8.5. Membran tıkanmasına etki eden faktörler.....	38
2.8.6. Membran tıkanmasının azaltılması için yöntemler.....	41
2.9. Biyolojik Arıtım ve Mikrobiyal Kinetik	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	45
3.1. Materyal.....	45
3.1.1. Kimyasal maddeler.....	45
3.1.2. Deneysel sistem.....	45
3.1.3. Kullanılan aktif çamur.....	46
3.1.4. Atıksu	46
3.1.5. Kullanılan membran ünitesi.....	47
3.1.6. Kullanılan kil ve özellikleri	48
3.2. Yöntem	48
3.2.1. KOİ analizi.....	48
3.2.2. Askıda katı madde tayini	49
3.2.3. BOİ ölçümü.....	50
3.2.4. pH, sıcaklık, çözülmüş oksijen ölçümü	50
3.2.5. Yağ ve gres ölçümü.....	51
3.2.6. Nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının belirlenmesi.....	52
3.2.7. Fosfat ölçümleri	52
3.2.8. Toplam organik karbon (TOK) ve toplam azot (TN) ölçümleri.....	52
3.2.9. Çamur yaşı	52
3.2.10. Hidrolik kalış süresi.....	53
3.2.11. Membran akısı.....	53
3.3. Montmorillonit Kilinin Karakterizasyon Çalışmaları.....	54
3.3.1. BET ile yüzey alanı ölçümü.....	54
3.3.2. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi	54

3.3.3. FTIR analizi	54
3.3.4. X-Ray Diffraction (XRD) analizi.....	55
3.3.5. pH'ya bağı olarak zeta potansiyel analizi.....	55
3.3.6. Kalitatif faz (mineralojik) analizi.....	55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	56
4.1. Pilot Tesisten Alınan Atıksuyun Karakterizasyonu	56
4.2. Pilot Tesisten Alınan Atıksuyun Kimyasal Arıtımı	57
4.2.1. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon işlemi ile arıtım.....	57
4.2.1.a. Aynı şartlarda uygun koagülant cinsinin belirlenmesi	60
4.2.1.b. Uygun pH aralığının belirlenmesi	64
4.2.1.c. Aynı şartlarda uygun koagülant dozunun belirlenmesi	66
4.2.1.d. Yağ giderimi	68
4.3. Kuru Ağırlığın ve Oluşan Çamur Miktarının Belirlenmesi.....	70
4.4. Kimyasal Koagülasyon-Flokülasyon İşlemine Tabi Tutulan Atıksuyun Karakterizasyonu.....	71
4.5. Adsorpsiyon.....	72
4.6. Montmorillonit Kili ile Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları	74
4.6.1. Montmorillonit kilinin FTIR analizi	74
4.6.2. Montmorillonit kilinin zeta potansiyel ölçümü	78
4.6.3. Montmorillonit kilinin SEM analizi.....	82
4.6.4. Montmorillonit kilinin XRD ve XRF analizleri.....	85
4.6.5. Montmorillonit kilinin BET analizi	90
4.7. Süt Endüstrisi Atıksularının Kesikli Biyolojik Arıtımı.....	92
4.7.1. Aerobik şartlar altında kesikli ortamda atıksuyun giderim kinetiği.....	96
4.7.2. Kesikli biyolojik arıtımın modelle uyumunun incelenmesi.....	99
4.8. Süt Endüstrisi Atıksularının Sürekli Arıtımı	103
4.8.1. Farklı çamur yaşlarının MBR performansı üzerine etkisi	104
4.8.2. Farklı hidrolik bekletme sürelerinde sistem performansının incelenmesi.....	107
4.8.3. Farklı giriş suyu konsantrasyonlarının çıkış suyu performansına etkisi	108
4.8.4. Atıksuyun sürekli arıtımında mikroorganizma konsantrasyonunun değişimi	114
4.8.5. Süt endüstrisi atıksuyun sürekli arıtımında akı profilinin değişimi ve kullanılan membranın temizlenmesi.....	115

4.8.6. Membranbiyoreaktörde biyolojik arıtımın kinetik katsayılarının tespit edilmesi.....	119
5. SONUÇ	122
KAYNAKLAR.....	126
ÖZGEÇMİŞ.....	132

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	Askıda katı madde (mg/L)
b	Mikroorganizma ölüm sabiti (sa^{-1})
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı (mg/L)
ÇKOİ	Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
ÇO	Çözünmüş oksijen konsantrasyonu (mg/L)
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
K_s	Doygunluk sabiti, maksimum büyüme hızının yarısındaki substrat konsantrasyonu (mg/L)
MLSS	Karışık sıvı süspanse madde, AKM(mg/L)
S	Substrat konsantrasyonu (mg/L)
t	Zaman (s)
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
TOK	Toplam organik karbon (mg/L)
TKOİ	Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
V	Reaktör hacmi (m^3)
X	Aktif biyokütle konsantrasyonu (g VSS/ m^3)
Y	Üreme verimi, dönüşüm oranı (mg MLSS/mgKOİ)
Θ_c	Çamur yaşı (saat)
Θ_h	Hidrolik kalış süresi (saat)
μ	Özgül büyüme hızı (sa^{-1})
μ_{max}	Maksimum özgül büyüme hızı (sa^{-1})
TF	Toplam fosfor
TA	Toplam azot
MMT	Montmorillonit kili
PAS	Peynir altı suyu
SBR	Ardışık kesikli reaktör
HBT	Hidrolik Bekletme Süresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Pilot tesisin genel görünüşü.....	7
Şekil 2.2. Pilot tesise sütün alım safhası.....	8
Şekil 2.3. Pastörizatör	8
Şekil 2.4. İçme sütü üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası).....	9
Şekil 2.5. Yoğurt üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası).....	10
Şekil 2.6. Beyaz peynir üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası)	11
Şekil 2.7. Kaşar peyniri üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası)	12
Şekil 2.8. Civil peyniri üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası)	12
Şekil 2.9. Tereyağı üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası)	13
Şekil.2.10. Su ortamlarında görülen kolloid parçacıkların boyutları	18
Şekil 2.11. Yüklü partiküller	19
Şekil 2.12. Yüksüz partiküller.....	19
Şekil 2.13. Negatif ana yüklü kolloidal bir tane etrafındaki çeşitli tabakalar ve yük diyagramı.....	19
Şekil 2.14. Killerin sınıflandırılması (Mustafaoğlu 2011).....	23
Şekil 2.15. Montmorillonit kil minerali örneği	24
Şekil 2.16. Montmorillonitin kristal yapısı	25
Şekil 2.17. Çift kademeli (kontakt stabilizasyon-uzatmalı havalandırma) biyolojik arıtma	31
Şekil 2.18. Çift kademeli (plastik ortamli filtre-uzatmalı havalandırma) biyolojik arıtma	31
Şekil 2.19. Biyodisk ile biyolojik arıtma	32
Şekil 2.20. MBR prosesinde membran tıkanmasına etki eden faktörler	39
Şekil 2.21. HBS ile çamur özellikleri ve membran performansı arasındaki şematik ilişki.....	40
Şekil 2.22. Özgöl büyüme hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi	44
Şekil 3.1. Deney sistemin genel görünümü.....	45
Şekil 3.2. Deney sisteminin şematik gösterimi	45
Şekil 3.3. Sürekli çalışmalarda kullanılan membran modülü ve filtrasyon sistemi	47

Şekil 3.4. Seramik membran modülü	47
Şekil 3.5. KOİ konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	49
Şekil 3.6. Mikroorganizma konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	50
Şekil 3.7. Yağ-gres analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	51
Şekil 3.8. Çamur uzaklaştırmada kullanılan pompa	52
Şekil 3.9. Besleme pompaları.....	53
Şekil 4.1. Denemelerde kullanılan farklı koagülant maddelerin KOİ giderim verimleri	61
Şekil 4.2. Farklı miktarda kullanılan montmorillonit miktarının KOİ arıtma verimi ..	67
Şekil 4.3. Farklı miktarda kullanılan montmorillonitin yağ giderim yüzdesi.....	69
Şekil 4.4. Adsorpsiyona tabi tutulan montmorillonit kilinin KOİ-zaman grafiği	72
Şekil 4.5. Montmorillonitin saf haldeki FTIR spektrumu	76
Şekil 4.6. Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin FTIR spektrumu	76
Şekil 4.7. Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin FTIR spektrumu	77
Şekil 4.8. Montmorillonitin saf haldeki pH'a bağlı zeta potansiyel grafiği	79
Şekil 4.9. Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin pH'a bağlı zeta potansiyel grafiği	79
Şekil 4.10. Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin pH'a bağlı zeta potansiyel grafiği	80
Şekil 4.11. Montmorillonitin saf haldeki SEM görüntüsü.....	83
Şekil 4.12. Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin SEM görüntüsü	84
Şekil 4.13. Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin SEM görüntüsü	84
Şekil 4.14. Montmorillonitin saf haldeki X ışınları(1), Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin X ışınları (2), Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin X ışınları (3).	87
Şekil 4.15. Montmorillonitin saf haldeki X ışını kırınım deseni.....	88
Şekil 4.16. Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin X ışını kırınım deseni	89
Şekil 4.17. Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin X ışını kırınım deseni	89
Şekil 4.18. Montmorillonitin saf haldeki P/P ₀ -V grafiği	90
Şekil 4.19. Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin P/P ₀ -V grafiği.....	91

Şekil 4.20. Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin P/P_0 –V grafiği.....	91
Şekil 4.21. Kesikli arıtmada kullanılan deney düzeneği	92
Şekil 4.22. $S_0 = 100$ mg/L atıksuyun başlangıç konsantrasyonunun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.....	93
Şekil 4.23. $S_0 = 250$ mg/L atıksuyun başlangıç konsantrasyonunun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.....	94
Şekil 4.24. $S_0 = 500$ mg/L atıksuyun başlangıç konsantrasyonunun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.....	94
Şekil 4.25. $S_0 = 750$ mg/L atıksuyun başlangıç konsantrasyonunun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.....	95
Şekil 4.26. $S_0 = 1000$ mg/L atıksuyun başlangıç konsantrasyonunun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.....	95
Şekil 4.27. Özgöl büyüme hızının bulunuşu (750mg/L atıksu konsantrasyonu için)	96
Şekil 4.28. Monod tarafından tanımlanan eğriye uygunluğunu gösteren grafik.....	97
Şekil 4.29. Hesaplanan ve ölçülen μ değerlerinin kıyaslanması.....	98
Şekil 4.30. 100 mg/L KOİ ve AKM değerinin zamanla değişiminin modelle uyumu.	100
Şekil 4.31. 250 mg/L KOİ ve AKM değerinin zamanla değişiminin modelle uyumu.	101
Şekil 4.32. 500 mg/L KOİ ve AKM değerinin zamanla değişiminin modelle uyumu.	101
Şekil 4.33. 750 mg/L KOİ ve AKM değerinin zamanla değişiminin modelle uyumu.	102
Şekil 4.34. 1000 mg/L KOİ ve AKM değerinin zamanla değişiminin modelle uyumu.....	102
Şekil 4.35. Farklı çamur yaşı değerlerinin zamanla değişimi	105
Şekil 4.36. Farklı hidrolik kalış sürelerinin zamanla değişimi.....	107
Şekil 4.37. Farklı giriş suyu konsantrasyonlarının zamanla değişimi	108
Şekil 4.38. Farklı hacimsel organik yüklemelerin zamanla değişimi.....	109
Şekil 4.39. Mikroorganizma konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	114
Şekil 4.40. Akının zamanla değişimi.....	117
Şekil 4.41. μ_{max} ve K_s kinetik katsayılarının belirlenmesi.....	120

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Sütün Bileşimi	4
Çizelge 2.2. Süt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu	15
Çizelge 2.3. Atıksu arıtımında kullanılan koagülantlar ve uygulama koşulları	21
Çizelge 4.1. Sektör gıda sanayi (Süt ve süt ürünleri).	56
Çizelge 4.2. Pilot tesisten alınan atıksuyun karakterizasyonu	57
Çizelge 4.3. Koagülasyon ve flokülasyon deneylerinde kullanılan parametreler	58
Çizelge 4.4. Jar testi deneylerinde kullanılan farklı koagülant maddelerin sıcaklık ve pH değişimleri	59
Çizelge 4.5. Montmorillonit ile yürütülen deneylerde elde edilen KOİ giderim verimleri.....	64
Çizelge 4.6. Çalışmada alum ile yürütülen deneylerde elde edilen KOİ giderim verimleri.....	64
Çizelge 4.7. Alum ilavesi ile elde edilen KOİ giderim verimlerinin literatürle karşılaştırılması	65
Çizelge 4.8. Çalışmada demirsülfat ile yürütülen deneylerde elde edilen KOİ giderim verimleri.....	65
Çizelge 4.9. Jar testine tabi tutulan atıksuyun karakterizasyonu.....	71
Çizelge 4.10. Mikronize montmorillonit mineral kayaç analizleri	86
Çizelge 4.11. Montmorillonit mineral kimyasal analizi	86
Çizelge 4.12. Etkisi incelenen parametreler ve değişim aralıkları	104
Çizelge 4.13. Süt endüstrisi atıksularının arıtıldığı değişik arıtma çalışmalarının (Omil <i>et al.</i> 2003), yapılan çalışma performansı ile kıyaslanması.....	111
Çizelge 4.14. Sürekli arıtmada çeşitli atıksular için biyokinetik katsayılar	120

1. GİRİŞ

Dünya'da ve Türkiye'de hızla gelişen endüstriyel faaliyetler ve bunların oluşturduğu kirlilik, ekolojik dengenin ve çevrenin korunmasını, bu amaçla da atıksuların arıtımını gerekli kılmaktadır. Kullanılabilir su kaynakları gün geçtikçe artan bir seviyede bilinçsizce kirlenmektedir. Bu kirlenme ile yüzeysel ve yeraltı su kaynakları kullanılamaz hale gelmektedir. Bu sebeple atıksuların arıtımı konusu gündeme gelmekte ve bu konuda ciddi çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksuları, doğal su ortamlarının önemli ölçüde kirlenmesine neden olan kaynaklar arasında gösterilmektedir. Atıksular genel olarak süt veya süt ürünlerinin seyrelemesinden meydana gelmektedir. Ayrıca deterjanlar, dezenfektan maddeler, makine yağları ve temizlikte kullanılan bez lifler atıksu içerisinde yer almaktadır. Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının arıtılması amacıyla dünyanın çeşitli ülkelerinde birbirinden oldukça farklı sistemler geliştirilmiştir. Bunların arasında biyolojik arıtma, kimyasal arıtma, arazide arıtma ve membran arıtma teknolojileri sıralanabilir. Arıtma teknolojilerinin seçiminde ilk yatırım ve işletme maliyetleri, işletme için uygun personelin varlığı ve yönetmeliklerin sağlanabilmesi için gerekli arıtma ihtiyacı gibi faktörler dikkate alınmaktadır.

Kimyasal maddelerle desteklenen arıtma yöntemleri (koagülasyon-flokülasyon, oksidasyon- redüksiyon, flotasyon, vb.) su ve atıksu arıtımında organik madde, katı madde, bulanıklık, ağır metal, renk giderimi vb. amaçlarla başarıyla uygulanmaktadır (Golob et al. 2005). Arıtma verimi giderilecek parametre, kullanılan kimyasal madde, alıkonma süresi, karışım şiddeti gibi faktörlerden etkilenmekte; oluşan çamur miktarı kimyasal madde türüne göre az veya çok olabilmektedir (Tchobanoglous and Burton 1991). Biyolojik süreçler ile karşılaştırıldığında işletmeye alma kolaylığının olması, organik maddenin biyolojik mekanizmalarla parçalanamayan kısmının çökeltilerek giderilebilmesi, arıtma veriminin atıksu debisi ve niteliğindeki değişikliklerden fazla

etkilenmemesi gibi avantajları özellikle endüstriyel atıksu arıtımında tercih edilmesine sebep olmaktadır (Kim et al. 2004).

Biyolojik arıtma yöntemiyle atıksu arıtımında membran teknolojisinin kullanımı son 20-30 yılı kapsayan kısa bir geçmişe sahip olmakla beraber, klasik sistemlerin birçok dezavantajını ortadan kaldırdığından hızlı bir gelişme süreci içerisinde. Membran prosesler kendilerine has özellikleri ile çoğu atıksu arıtımı için etkili bir arıtma aracı olma sürecindedir. Tek başına kullanılabildikleri gibi diğer atıksu arıtma sistemleri ile birlikte de kullanılabilmektedir. Membran biyoreaktörler etkili katı-sıvı ayrımı sunması, yüksek kalitede çıkış suyu verebilmesi, tesis boyutlarının daha küçük olması ve düşük oranda çamur üretimi gibi önemli avantajlara sahiptir.

Türkiye'de süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının biyolojik olarak arıtılmasına ilişkin çalışmalar yapılmış olmasına rağmen, bu atıksuların kimyasal arıtılabilirliğine ilişkin yürütülmüş çok sayıda çalışma bulunmamaktadır. Yapılan bu çalışma, Türkiye'de bu alanda görülen boşluğun doldurulmasına katkı sağlayacaktır. Bu çalışmanın amacı, süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının kimyasal ve biyolojik arıtılabilirliğinin birlikte incelenmesidir.

Bu çalışmada atıksuyun ön arıtımında kullanılan kil mineralleri, yüksek iyon değiştirme, absorpsiyon ve kataliz özelliklerinin yanısıra doğal ve düşük maliyetli olması nedeniyle atıksu arıtımında kullanılan doğal malzemelerdendir (Ingram et al. 2003). Literatürde farklı bölgelerden çıkartılan kil grubu minerallerin toksik kirleticilerin, pestisit ve herbisitlerin, boyaların ve bazı metal iyonlarının gideriminde etkin biçimde kullanılabileceğine dair çalışmalar bulunmaktadır (Li et al. 2003). Sunulan çalışmada piyasada yaygın olarak kullanılan kimyasallara alternatif olarak kil grubu minerallerden montmorillonitin koagülant olarak kullanılabilişliği araştırılmıştır. Montmorillonitin koagülant olarak kullanılması ile kimyasal arıtma işlemlerinin en büyük dezavantajı olarak öne sürülen işletme maliyetinin azaltılması hedeflenmiştir.

Bu çalışma kapsamında Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'ne ait pilot süt fabrikasından farklı zamanlarda alınan numunelerle deneyler yapılmıştır. Öncelikle endüstriden kaynaklanan atıksuyu karakterize edecek tüm konvansiyonel parametrelere bakılmıştır. Kimyasal arıtılabilirlik jar testi deneyleriyle incelenmiştir. Koagülant olarak demir sülfat, alum ve kil kullanılmıştır. Her üç koagülant için optimum pH değerleri belirlenmiştir. Bu değerlerin belirlenebilmesi için KOİ giderme verimleri esas alınmıştır. Kimyasal arıtmayla elde edilen KOİ giderme veriminin kanala deşarj kriterlerini sağlamak için yeterli olup olmadığı kanala deşarj limitleri esas alınarak incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde kesikli olarak atıksuyun aerobik şartlar altında biyolojik giderim performansı incelenmiş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca KOİ ve AKM değişimlerinin modele uyumu incelenmiştir. Çalışma sonunda laboratuvar ölçekli bir membran bioreaktörde sürekli olarak atıksuyun aerobik şartlarda giderimi incelenerek, kinetik parametreler hesaplanmış ve membran bioreaktörün performansı araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Sütün Bileşimi ve Fiziksel Özellikleri

Süt, çeşitli tuzlar ve süt şekerinden oluşan kristaloidlerin sulu bir eriyiğidir. Bu eriyik içinde kolloid halindeki kazein ve albuminden başka emülsiyon halinde yağ bulunur. Sütteki suyun ve kristaloidlerin miktarı aynı kaldığı halde, protein ve yağ oranı, beslenme durumuna, yaşa ve bakıma göre büyük farklılıklar gösterir. Sütün içerdiği protein, yağ, karbonhidrat, tuz ve suyun ortalama oranları Çizelge 2.1 'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Sütün Bileşimi (İnal 1990)

Parametreler	Yüzde Bileşimi (%)
Su	%87.5
Kuru madde (Kuru madde ve yağ + Yağsız kuru madde)	%12.5
Kuru madde ve yağ	%3.5
Yağsız kuru madde (Protein+ Süt şekeri + Tuzlar)	%9
Protein (sütte)	%3.6
Süt şekeri (sütte)	%4.7
Tuzlar (sütte)	%0.7

Sütün yoğunluğu 15°C'de 1.034 gr/cm³'tür. İnek sütünün viskozitesi 15-20 °C'de 1.5 ile 4.2 N.sn/m² arasında değişir. Isı derecesi yükseldikçe sütün viskozitesi azalır. Sütün pH değeri zayıf olup 6.3-6.6 arasında değişir. Sütün ısıtılmasıyla pH değeri artmaktadır. Sütün pH değerinin 4.9'a düşürülmesiyle pıhtılaşır (İnal 1990).

Laktoz ve inorganik maddelerin çoğu süt serumunda çözünmüş olarak bulunur. Protein kolloidal halde, yağ ise zerrecikler halinde dağılmıştır. Sütün tadı laktozdan dolayı hafif tatlımsıdır. Sütün içindeki klor bileşikler ve çözünmüş gazlar tadına etki eder (Görgün 1991).

2.2. Süt Endüstrisi

Süt endüstrisi, ham sütü işleyerek içme sütü ve diğer yan ürünleri üreten bir gıda endüstrisi koludur. Endüstrinin hammadde ham süttür. Ham madde kaynağı, besiciliğin yapıldığı, sabit verime sahip süt üretim tesisleridir. Bu nedenle Türkiye’de besiciliğin yaygın olduğu bölgelerde süt endüstrileri de yaygınlaşmıştır (Kılıç 2006).

Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı’nın 1996 yılında yaptığı Gıda Sanayii Envanteri sonuçlarına göre Türkiye’de 2666 süt işletmesi mevcuttur. Modern teknoloji ile üretim yapan 47 süt ve mamulleri fabrikasının 36 tanesi Süt Endüstrisi Kurumuna, 11 adedi ise özel teşebbüse aittir. Bunların dışında kalanlar mandıra ve küçük imalathane tipinde işletmelerden ibarettir. Türkiye’de Süt Endüstrisi Kurumu fabrikalarında işlenen süt miktarı 293000 ton/yıl olup, tüm işletmelerin %48.05’ini oluşturur. Özel sektöre ait 11 süt fabrikası ise 301000 ton/yıl kapasitededir. Fabrika özelliğinden çok imalathane karakterinde olan 508 işletmede işlenen süt miktarı 1671000 ton/yıl’dır. 885 mandırada ise toplam 1.000.000 ton/yıl süt işlenebilmektedir (İnal 1990).

Süt ve süt ürünleri üreten bir işletmede 1 litre süt için 5-8 litre su kullanıldığı, 5 ton süt işleyen ve 1/8 oranında peynir üreten tesiste 5 m³/gün PAS ile 30 m³/gün temizleme, soğutma ve evsel atıksu olduğu belirtilmektedir. Ayrıca 200 ton/gün süt işleyen, 145 ton/gün pastörize süt (şişe süt), 20 ton/gün sterilize süt, 20 ton/gün yoğurt, yaklaşık 1 ton/gün tereyağı, yaklaşık 90 ton/yıl (0.3 ton/gün) peynir ve 50 ton/yıl dondurma üreten SEK-Kuleli tesislerinde günlük atıksu deşarjının yaklaşık 1500 m³ /gün olduğu deşarj edilen PAS miktarının ortalama 2-2.5 m³ /gün olduğu belirtilmektedir. Sonuç olarak süt endüstrisinde kullanılan birim süt miktarı için açığa çıkan atıksu için net bir değer vermek mümkün değildir. Ortalama olarak işlenen süt miktarına karşılık gelen atıksu oluşumunun birden fazla ürün çıkaran tesislerde 3-8 ton atıksu / işlenen süt olarak verilmesi mümkündür (Şenol 1997).

Süt endüstrisi süt alımı ve süt üretimi olmak üzere iki ana bölümden oluşmaktadır. Süt alımı ünitesini takiben süt işleme ünitesi gelir. Süt endüstrisinde atıksular hem üretim proseslerinden hem de süt alımı ve şişeleme ünitelerinden oluşur.

➤ Süt alım prosesinde; üreticilerden ham süt toplanır. Süt tartım fiçilerine boşaltılır, numuneler alınarak fabrikalara gönderilir. Süt güğümleri, depolama tankları, yerlerin yıkanmasından ve soğutma sistemlerinden gelen sulardan günde yaklaşık 1 ton atıksu oluşur.

➤ Şişeleme ünitesinde; ham süt tartılır, saflaştırılır ve filtrelendir. Pastörize edilip soğutulur ve ambalajlanır. Şişe, güğüm, tank ve benzeri yerlerin temizlenmesi sırasında yaklaşık 0,5 ton/gün atıksu oluşur.

➤ Krema üretim ünitesinde; kremalı süt, ekşi / tatlı kremadan tereyağı üretilir. Kremayı süttten ayırmak için süt santrifüjlenir. Kremasız süt ihtiyaç duyulan proseslere gönderilirken, krema karıştırılarak tereyağı üretilir. Yerlerin yıkanması, aletlerin temizliği sırasında yaklaşık 0,1 ton/gün atıksu oluşur.

➤ Peynir üretim ünitesinde; kremalı / kremasız süt ve krema peynir kalıplarına doldurulur ve mayalanır. Ayrıca asit ve ekşitici maddeler ilave edilerek kazeinin kaymak halinde ayrılması sağlanır. Kalıplardaki peynir şekillendirilerek ambalajlanır. Ünitede bulunan en önemli atıksu kaynağı peynir altı suyudur ve bu yıkama ünitesinde yaklaşık 1,5 ton/gün atıksu oluşur.

➤ Dondurma üretim ünitesinde; kremalı ve kremasız süt, katkı maddeleri, şeker ve kıvam artırıcılar karıştırılır. Pastörize edilip soğutulduktan sonra aromalar eklenerek ambalajlanır. Ünitede, temizlik ve dezenfeksiyon sırasında deterjan ve dezenfektan içerikli yaklaşık 0,5 ton/gün atıksu oluşur.

2.3. Pilot Tesisin Tanıtımı

Süt ve süt endüstrisi atıksularının arıtılabilirliğini incelemek amacıyla Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde yer alan süt fabrikası pilot tesisimiz olarak seçilmiştir. Tesis 1983 yılından bu yana üretim yapmaktadır. Tesiste beyaz peynir, kaşar peyniri, civit peyniri, yoğurt, pastörize süt, günlük süt, dondurma gibi ürünler üretilmektedir. Tesiste yaklaşık 900 kg/gün süt ve süt ürünleri üretilmektedir. Günlük olarak tesis içi asit ve baz (NaOH) çözeltileri ile, fayanslar da deterjanlarla temizlenmektedir. Tesisten çıkan atıksu (süt güğümleri, depolama tankları, soğutma sistemleri başta olmak üzere şişeleme ünitesindeki aletlerin yıkanması dahil) miktarı günlük 1,5-2 m³ atıksu/ton işlenen süt arasında değişmektedir.



Şekil 2.1. Pilot tesisin genel görünüşü

2.4. Süt ve Süt Endüstrisinde Uygulanan Temel Prosesler

Süt ve süt ürünleri endüstrisi kapsamında bazı işlemler hemen hemen bütün üretimde uygulanmaktadır. Bu işlemler; ısıtma, klarifikasyon, seperasyon, hava giderme, pastörizasyon, homojenizasyon ve standardizasyon işlemleridir.



Şekil 2.2. Pilot tesise sütün alım safhası

Tesise süt alınır ve depolanır. Isıtma işlemi gerçekleştirildikten sonra pastörizasyon işlemine tabi tutulur. Pastörizasyon işleminin amacı sporsuz yapılı ve vejetatif patojenik mikroorganizmaları öldürmek ve sütün kalitesini olumsuz yönde etkileyecek mikroorganizma sayısını minimuma indirmektir. Klarifikasyon (durultma) işlemi ile sütün içindeki yabancı partiküller ve sediment maddeler sanrifuj yoluyla giderilir. Standartlaştırma işleminde sütün içindeki yağ konsantrasyonu istenen düzeye indirilir. Daha sonra uygulanan homojenleştirme işlemi ile yağ zerreciklerinin boyutları küçültülür. Böylece sütte krema oluşumu engellenir. Son uygulanan işlem olan havalandırmada ise sütün içindeki yabancı gazlar ve istenmeyen kabuklar uzaklaştırılır.



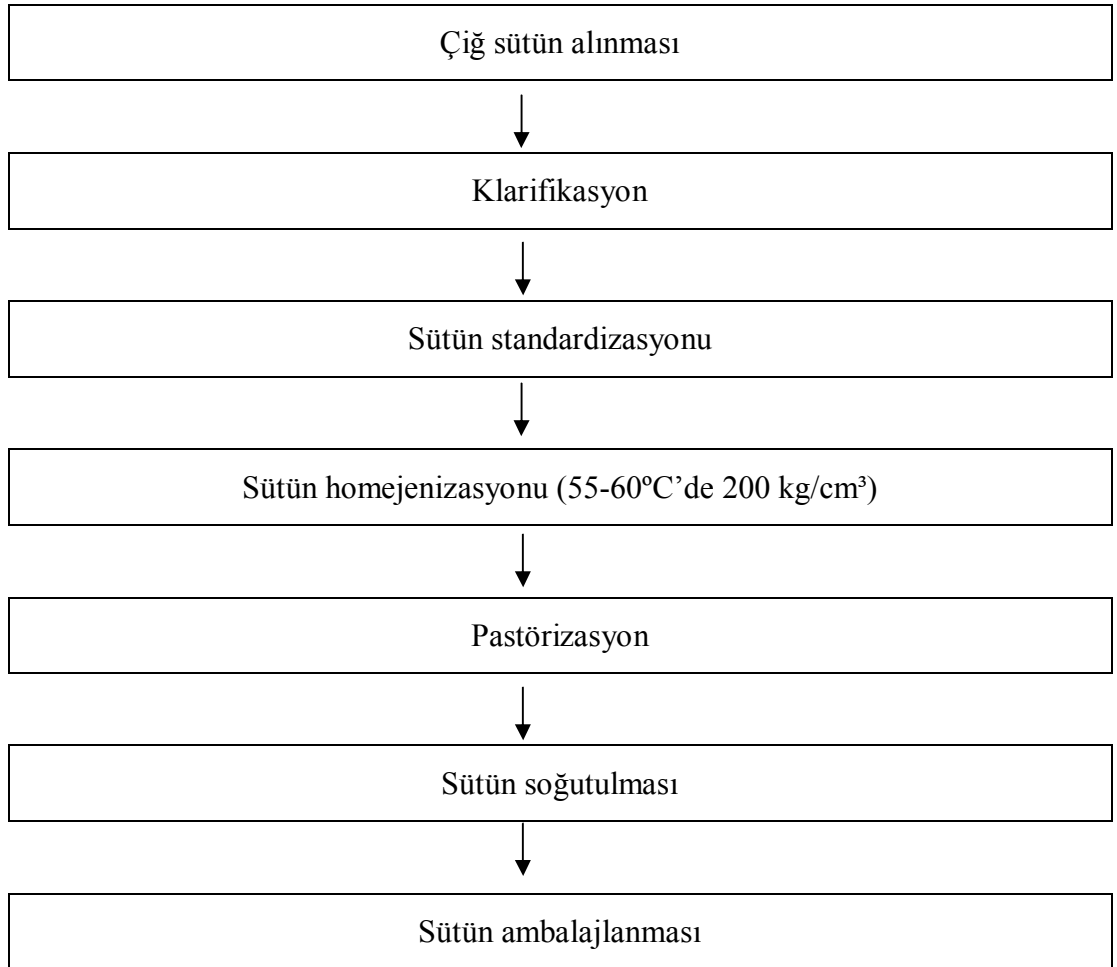
Şekil 2.3. Pastörizatör

2.5. Süt ve Süt Ürünleri Proses Aşamaları

Bu bölümde, pilot tesiste üretilen ürünlerin oluşum proseslerinden bahsedilmektedir.

2.5.1. İçme sütü

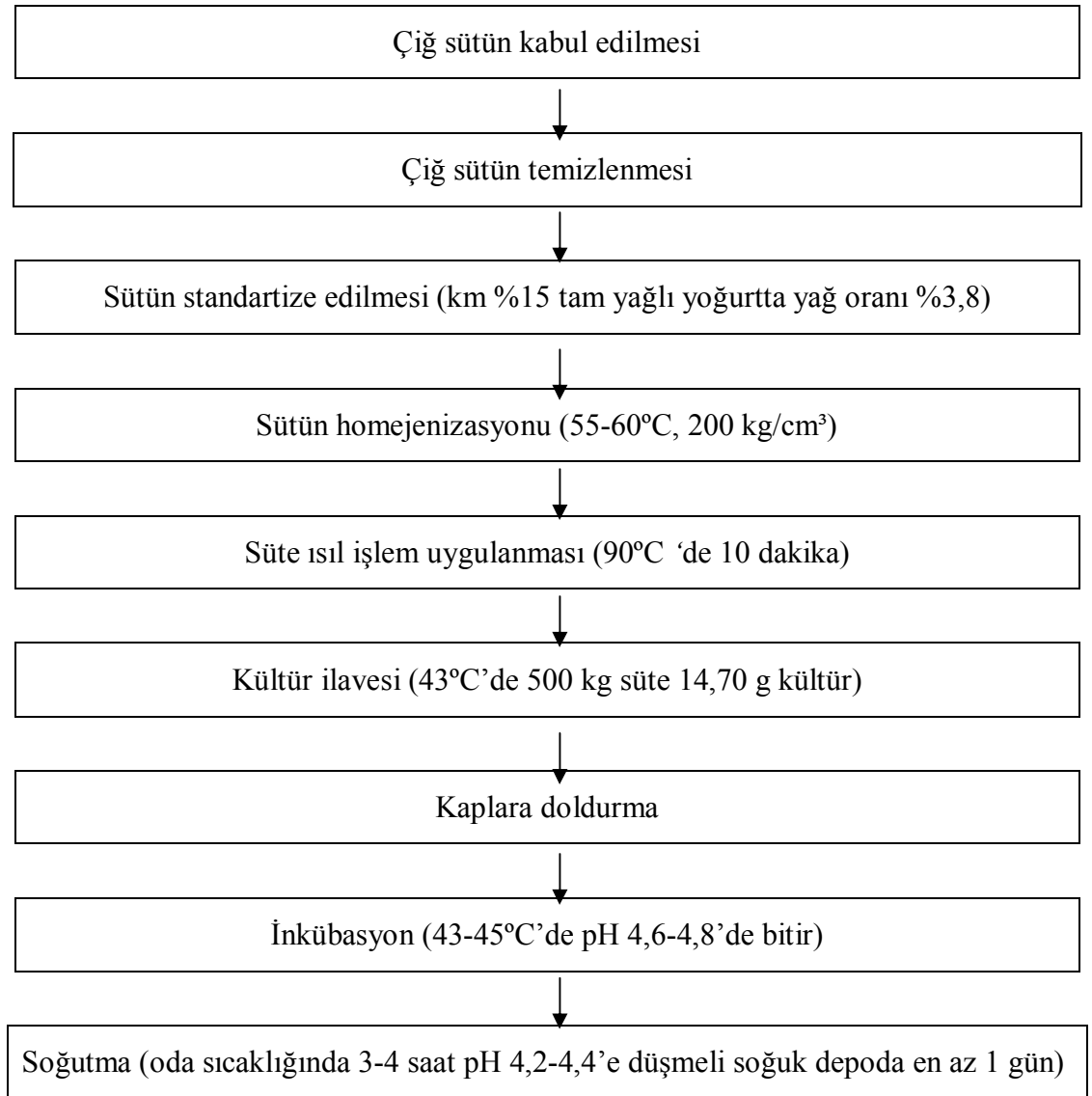
İçme sütü veya 'beyaz süt' veya 'piyasa sütü' süt ve süt endüstrisindeki ana üründür. İçme sütleri tam yağlıdan yağı alınmışa kadar farklı yağ içeriğine sahip sütlerin yanında aromalı ve fermente edilmiş sütleri de kapsar (Ekdal 2000).



Şekil 2.4. İçme sütü üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası)

2.5.2. Yoğurt

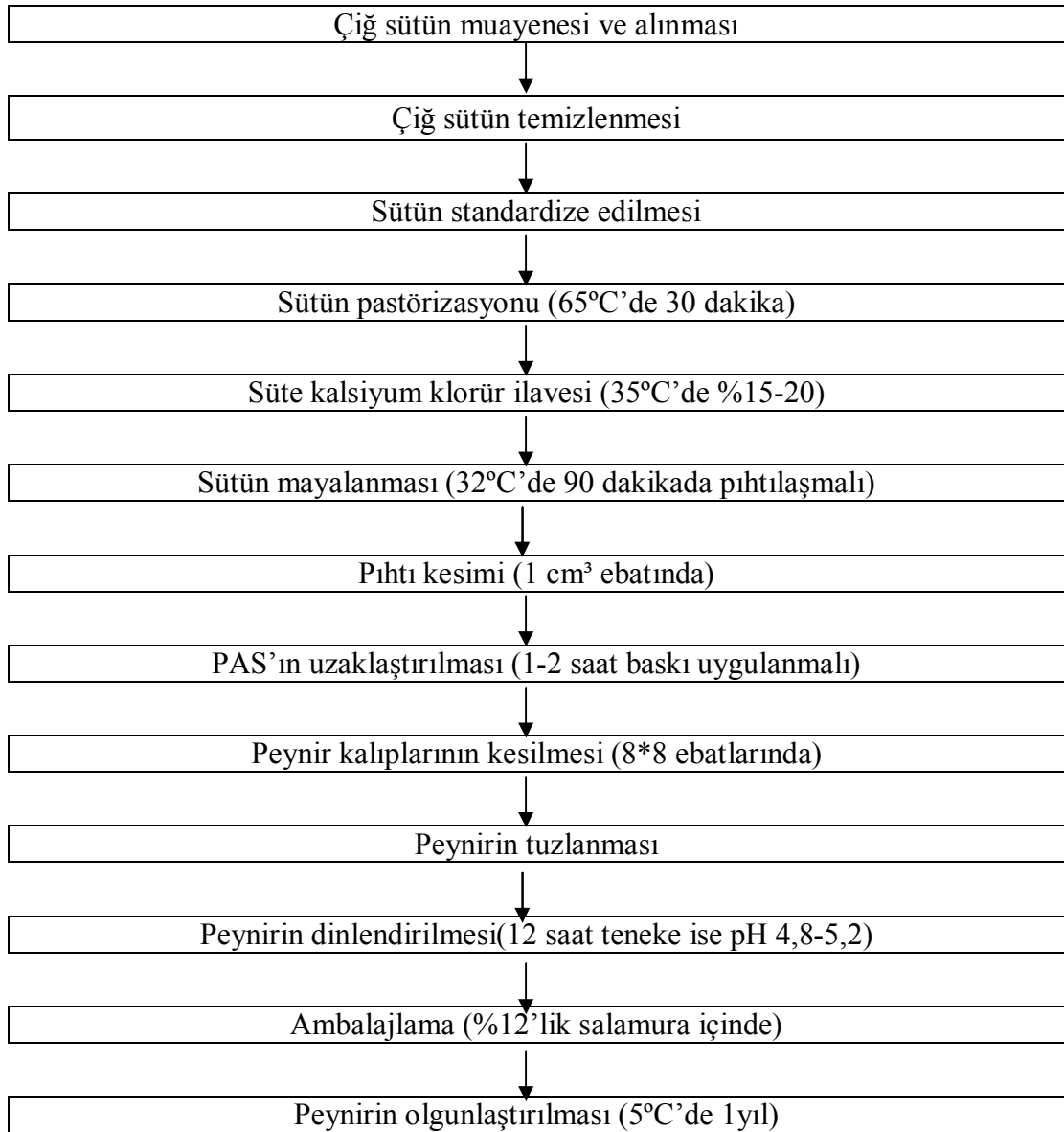
Yoğurt yağsız kuru süt katısı veya yağsız süt konsantresi eklenmiş, tamamen veya kısmen yağı giderilmiş süte, kültür ilave edilerek üretilen fermante edilmiş bir süt ürünüdür. Yoğurt %5'e kadar yağ ve %8.5 ile %15 arasında yağ olmayan katı içerebilir. Yoğurdun tipik tadı laktik asit, karbonil bileşikler, uçucu olmayan asitler, uçucu asitler ile protein, yağ ve laktozun bozulmasıyla oluşan ürünlerin karışımından meydana gelir (Ekdal 2000).



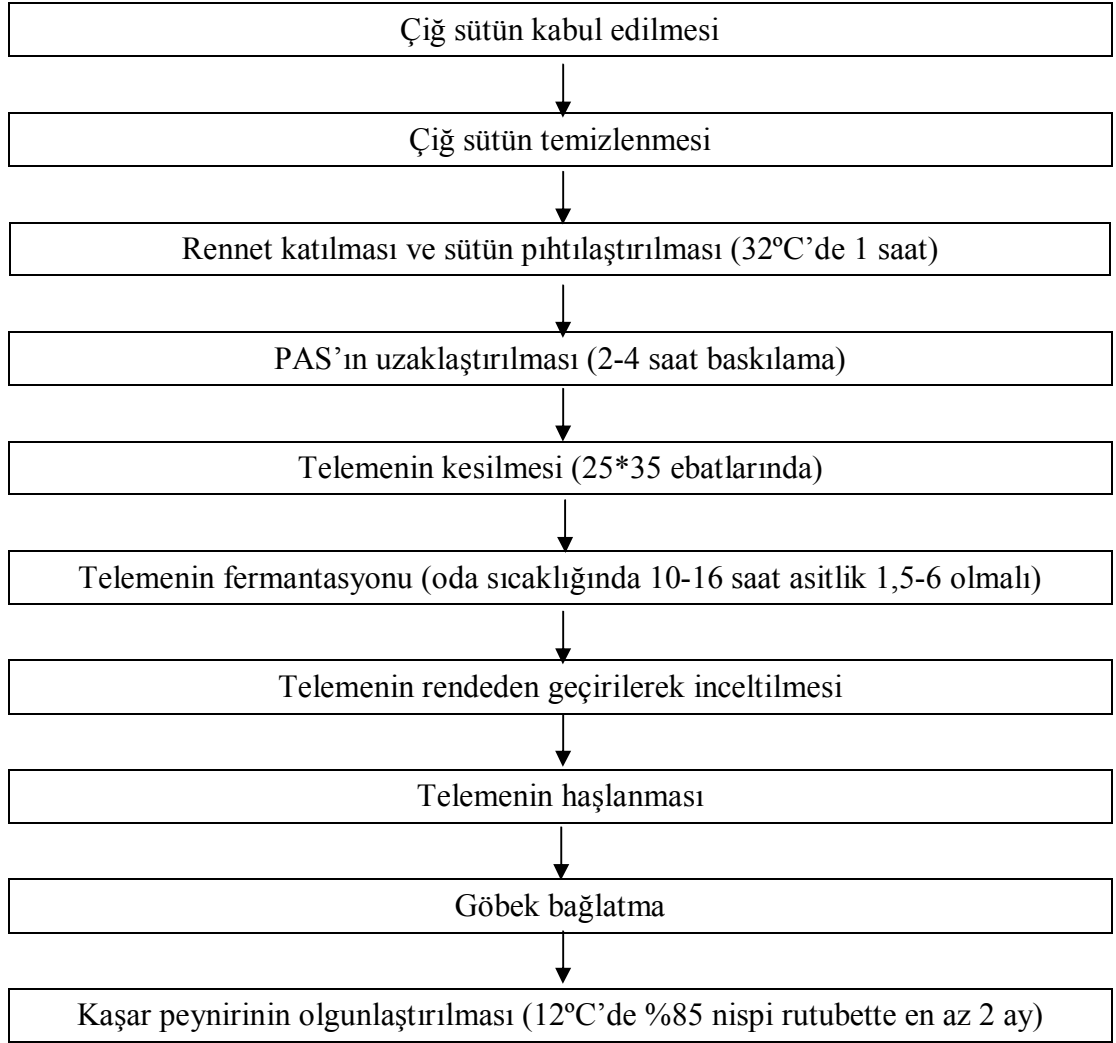
Şekil 2.5. Yoğurt üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası)

2.5.3. Peynir

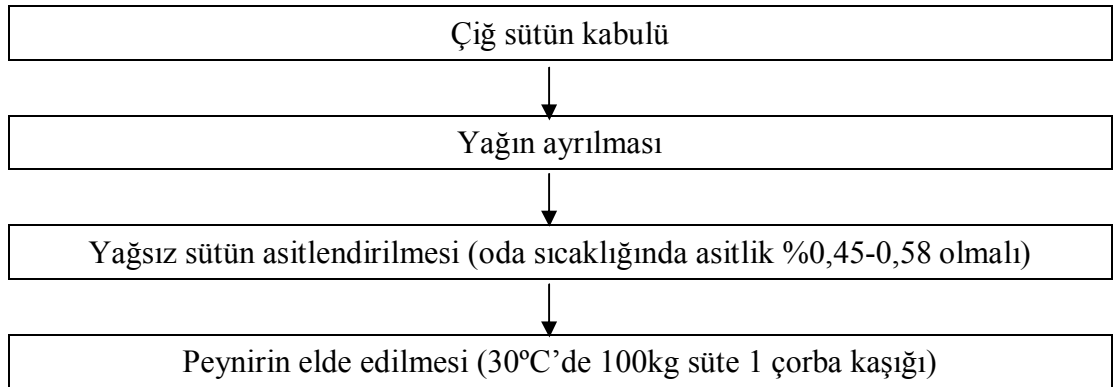
Peynir değişen miktarda pıhtılaşmış süt proteinleri, yağ, süt ve tuzlardan meydana gelmiş taze veya olgunlaştırılmış olarak tttilen bir üründür. Farklı bölgesel orijinlere, tttim alışkanlıklarına, kimyasal kompozisyona, dokuya, tada, aroma ve raf ömrüne sahip çok çeşitli peynir türü vardır.En çok uygulanan peynir üretimi prosesi, sütün özel peynir mayası veya diğer proteolitik enzimler veya mikroorganizmalarla pıhtılaştırılması prosesidir (Ekdal 2000).



şekil 2.6. Beyaz peynir üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası)



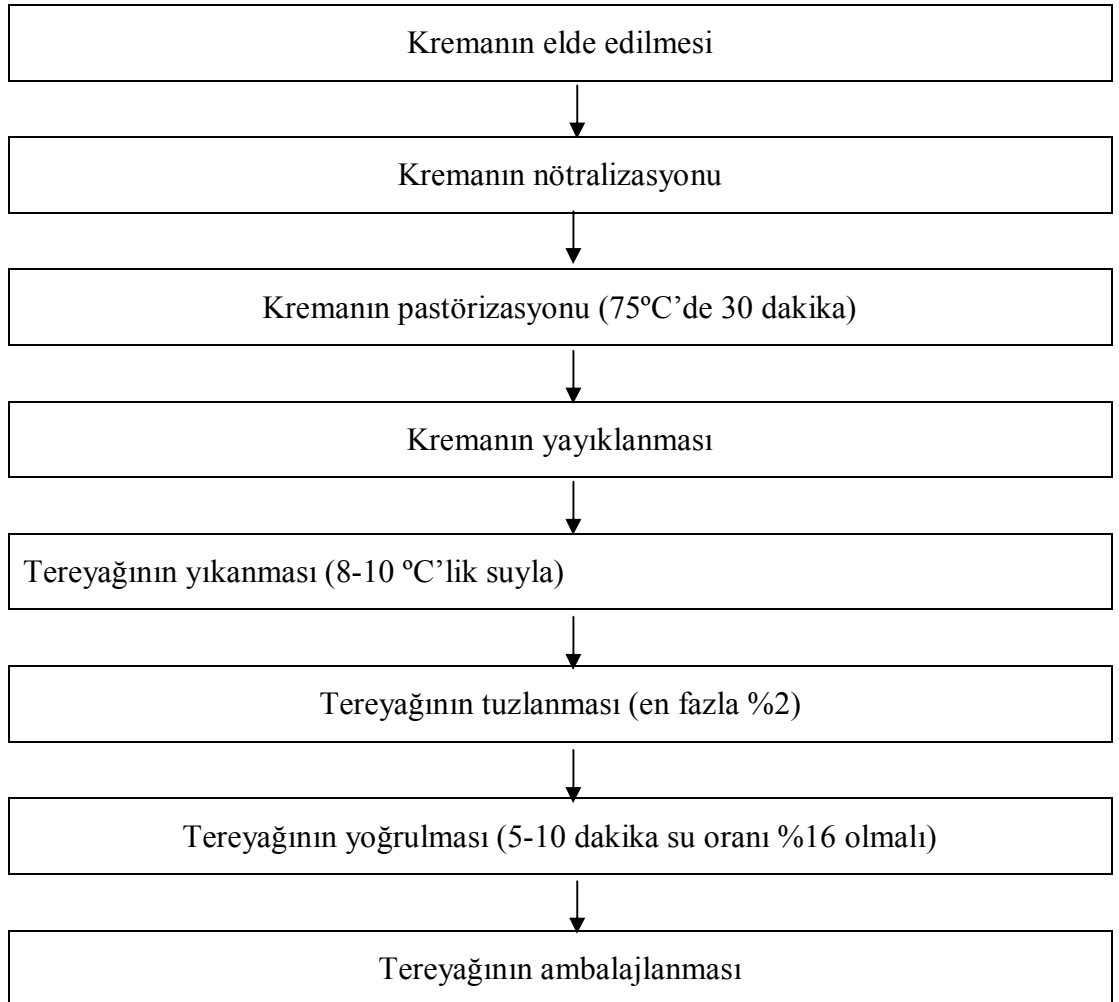
Şekil 2.7. Kaşar peyniri üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası)



Şekil 2.8. Civil peyniri üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası)

2.5.4. Tereyağı

Tereyağı yağ zerreciklerinin yumuşak bir katı madde oluşturması amacıyla tatlı kremanın yayıklanması ile üretilir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Teşkilatı (FAO)/Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) standartlarına göre tereyağın kompozisyonu ortalama olarak en az %80 süt yağı %16 su, %1.2 süt proteinler ve isteğe bağlı olarak %2 veya daha az tuzdan oluşmalıdır. Tereyağı üretim prosesi birkaç adımdan oluşmaktadır, bunların arasında kremanın yağa dönüştüğü yayıklama anahtar adımdır (Ekdal 2000).



Şekil 2.9. Tereyağı üretimi akım şeması (pilot süt fabrikası)

2.6. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Süt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu üretim prosesine göre değişiklik gösterebilir. Örneğin, yoğurt üreten bir firmanın atıksuyunun kirlilik yükü ile peynir üreten bir firmanın atıksuyunun kirlilik yükü çok farklıdır. Sadece proseslerinde yoğurt ve ayran üretimi yapan firmaların atıksularındaki KOİ genellikle peynir üretimi yapan firmaların atıksularının KOİ'sinden daha düşük seviyelerdedir. Atıksuların arıtılmasında atıksu karakterizasyonu, maliyet, sermaye, işletme için uygun personelin varlığı ve yönetmeliklerin sağlanması için gerekli arıtma ihtiyacı gibi faktörler, çeşitli arıtma teknolojilerini de beraberinde getirir. Süt endüstrisi, diğer birçok tarım endüstrisi gibi yüksek oranda organik madde içerdiği için güçlü karakterde atıksular üretmektedir. Dolayısıyla biyokimyasal oksijen ihtiyacı ve kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonları yüksektir (Orhon ve ark. 1993, Demirel ve ark. 2005).

Süt atıksuyunda, nütrientler (azot, fosfor ve potasyum) ve organik madde (yağ ve gres, çözünmüş laktik asit vb.) de her zaman yüksektir. Sonuç olarak, bu maddelerin süt atıksuyunda yüksek olması, biyokimyasal oksijen ihtiyacının da yüksek olmasına sebep olur. Ayrıca, süt işletmesinden çıkan atıksular, çözünmüş tuzların (toplam çözünmüş katı madde) yüksek konsantrasyonlarına sahiptir (Şengil ve Özacar 2006).

Çizelge 2.2. Süt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu (Turan 2000)

Parametre	Atıksu Giriş Değerleri
KOI (mg/L)	2000-10000
BOİ ₅ (mg/L)	1300-1500
TKM (mg/L)	800-1000
TN (mg/L)	40-65
İletkenlik, µS/cm	1800-2000
Bulanıklık, NTU	120-300

2.7. Süt Endüstrisi Sektöründe Atıksuların Arıtılması İçin Halihazırda Uygulanan Yöntemler

Süt endüstrisi birçok farklı prosese sahip olabilen bir endüstridir. Endüstrinin uyguladığı prosese göre atıksu karakterizasyonu değişmektedir. Bu nedenle ülkemizde ve tüm dünyada süt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu çok çeşitlidir. Bu da birçok arıtma alternatiflerinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Ülkemizde çok sayıda süt endüstrisi faaliyet göstermektedir. Süt endüstrisi atıksularının arıtımında klasik aerobik ve anaerobik arıtma metodlarının yanında bu metodların modifikasyonları son yıllarda çok sayıda araştırmada laboratuvar ölçekli olarak incelenmektedir. Özellikle bu çalışmalar kapsamında koagülant maddelerin kullanımı hızla artmaktadır. Koagülant maddelerin kullanıldığı bu sistemler ile daha yüksek organik ve hidrolik yüklemelerde çalışılabilmekte, azot giderimi için ek inşaat gerektirmemekte ve azot giderimi verimli bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bununla birlikte sistem şok ve toksik yüklemeler karşısında oluşabilecek problemleri minimize edebilmektedir (Kılıç 2006).

Süt endüstrisi atıksularının deşarj kriterlerinin sağlanabilmesi için genellikle uygulanan arıtma yöntemi 3 aşamadan oluşmaktadır.

2.7.1. Fiziksel yöntemler

Süt endüstrisi atıksuları, evsel atıksularla birlikte arıtılıyor ise manuel veya otomatik ızgaralardan geçirilmelidir. Büyük parçaların sistemdeki diğer ekipmanların mekanik aksamına zarar vermemesi için sepet tipi ızgaralar tercih edilebilir. Izgaralardan büyük katı parçalardan arınmış olarak geçen atıksular dengeleme havuzuna alınır. Dengeleme havuzunda, düzensiz zaman ve debide gelen atıksuyun dengelenmesi, atıksuyun homojenize edilmesi ve bu sayede atıksu arıtma sistemine sabit debi ve homojen özellikte atıksu verilmesi sağlanır. Böylece arıtma tesisine anlık olarak gelecek yüksek derişimlerdeki toksik maddelerin tesise girmesi önlenerek, inhibisyon etkisi yaratan maddelerin derişimi düşürölür.

2.7.2. Kimyasal yöntemler

2.7.2.a. Kimyasal koagölasyon prosesi

Kimyasal koagölasyon, kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı etkileşmesi sonucu nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerinin sağlanması olayıdır. Flokülasyon ise oluşan bu yumakların daha büyük floklar oluşturulması için yapılan işlemdir. Bu amaçla ortama uygun kimyasal maddeler ilave edilir. Alüminyum ve demir tuzları gibi yumaklaştırıcı özelliğe sahip kimyasal maddeler atıksuların arıtımı için uzun sürelerden beri geniş ölçüde kullanılmıştır. Koagölasyon, kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile bir araya gelip yeterli Van Der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi ile gerçekleştirilir (Çiftçi 2007). Yüzey yükünün indirgenmesi, zıt yüke sahip elektrolitin mevcut olması ile elektriksel çift tabakanın itme potansiyelinin azalmasının sonucudur.

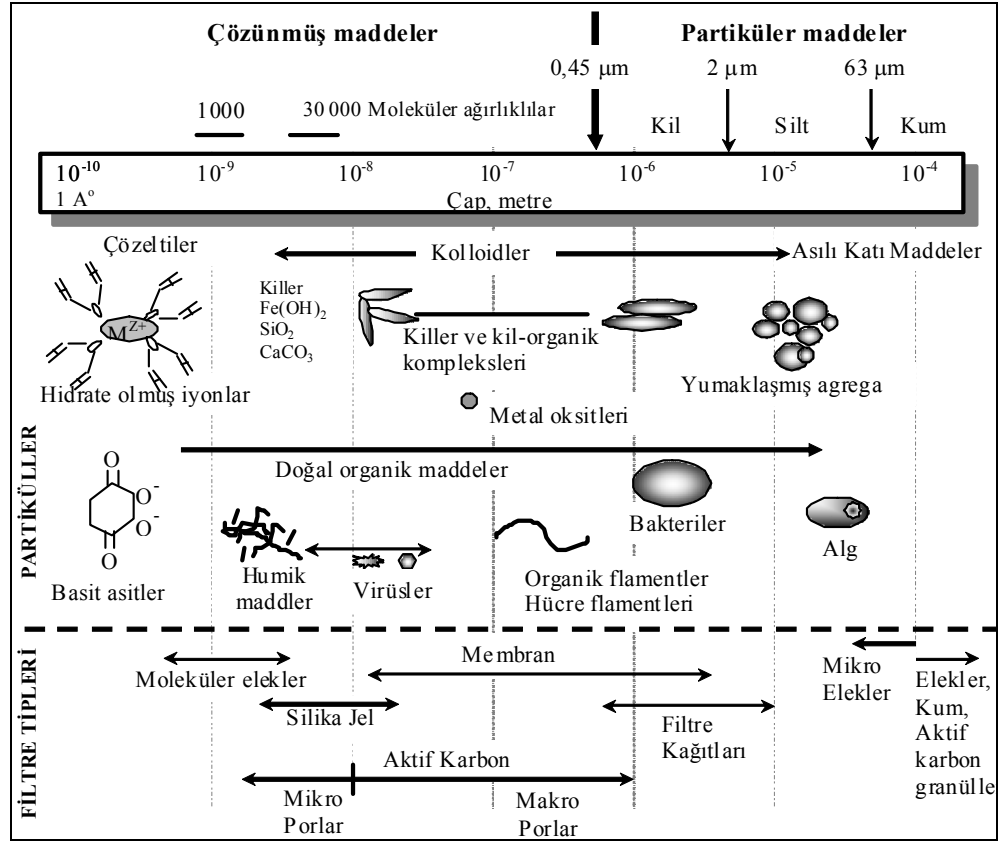
Avantajları:

- Günümüzde çoğu arıtma tesislerinde kullanılmaktadır.
- İzleme noktaları gerektirmez.
- Kullanılan kimyasallar ucuz ve basittir.
- Proses büyük ölçekli uygulamalarda kullanılabilir.

Dezavantajları:

- Koagülasyon küçük ve kesikli sistemler için kolayca kullanılabilecek bir yöntem değildir, yüksek maliyet, eğitilmiş operatör ihtiyacı söz konusudur.
- İşlem sadece dar bir pH aralığında ve koagülant dozunda etkilidir.
- Proseste yüksek miktarda çamur oluşmakta ve bu çamuru kurutmak onu düzenlemek, bertaraf etmek oldukça zahmetli ve zordur.
- Kullanılan kimyasalların güvenli bir yerde ve şekilde depolanması gerekir.

Koagülasyonun verimli ve etkili bir şekilde yapılabilmesi için taneciklerin tabiat ve özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Kolloidal tanecikler atomlardan ve küçük moleküllerden büyüktür; fakat normal filtrelerin içinden geçebilirler. Yüzey suları 10^{-7} – 0.1 mm, büyüklükteki tanecikleri ihtiva eder. Bu tanecikler çözünmüş maddeler, kolloidler ve askıdaki katı maddeler olarak sınıflandırılabilir. Çözünmüş maddeler çapları $0,001$ μm 'den küçük olan maddelerdir. Kolloidlerin çapları 0.001 - 1 μm arasındadır. Askıdaki katı maddelerin çapları $1\mu\text{m}$ den büyüktür.

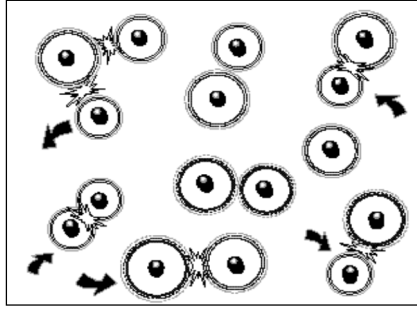


Şekil.2.10. Su ortamlarında görülen kolloid parçacıkların boyutları (Çiftçi 2007)

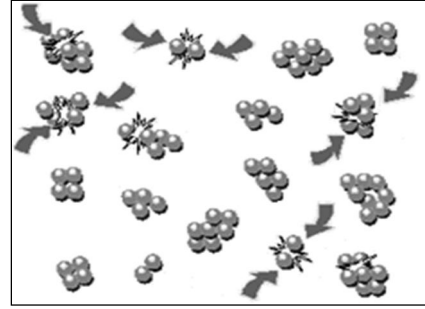
Bir taneciğin çökme hızı; tanenin yoğunluğu, tane çapı ve sıvının viskozitesine bağlıdır. Tane çapı küçüldükçe çökme hızı azalmaktadır. Çöktürme havuzları ancak askıdaki katı maddelerin çökmesinde kullanılır. Kolloidlerin çöktürme havuzlarında çöktürmeleri mümkün değildir. Bu tür tanecikleri sudan ayırmak, bunların birbirleriyle birleştirilerek çökme hızlarını artırmak suretiyle olur. O halde yumaklaştırmadan maksat, askıdaki taneciklerin yumak haline getirilmesidir. Bu yumaklar, yumaklaştırmadan sonraki çöktürme veya filtrasyon işlemleriyle sudan ayrılabilirler.

Kolloidal partiküller doğada genellikle negatif yüke sahiptir. Bu yükler birbirlerini geri püskürten, etkili birleşmeyi ve flokülasyonu engelleyen komşu partiküllere neden olmaktadır. Partiküllerin etrafındaki yüklü tabakalar partiküller arasında enerji bariyeri oluşturur. Bu partiküllerin çöktürülerek giderilmesi için enerji bariyerinin, elektrik yüklerinin nötralizasyonu ve partiküllerin birbirleriyle çarpışarak indirgenmesini gerektirir. Sonuç olarak, yüklü partiküller, sulu çözeltilerde ayrık ve

disperse olmuş haldedirler. Diğer yandan da, eğer yük, önemli bir şekilde indirgenir veya elimine edilirse, kolloidler bir araya gelecektir (Solak 2007).

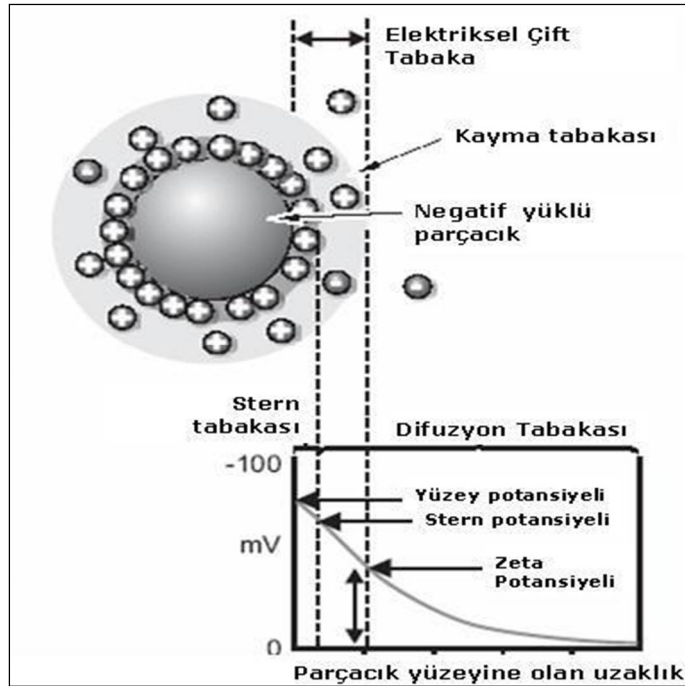


Şekil 2.11. Yüklü partiküller



Şekil 2.12. Yüksüz partiküller

Sıvı ortamında bulunan katı kolloidler bir elektriksel alanda hareket ederler. Bu durum kolloidlerin elektrik yükü taşıdığını gösterir. Kolloidler (+) veya (-) yüklü olabilirler. Ancak birincil yükün işareti ve büyüklüğü ortamın pH'sı ve iyon miktarı ile ilgilidir. Kolloid sistemin tamamı göz önüne alındığında bu sistemin net bir elektrik yüküne sahip olmadığı görülür.



Şekil 2.13. Negatif ana yüklü kolloidal bir tane etrafındaki çeşitli tabakalar ve yük diyagramı (Solak 2007)

Kolloidal bir kil taneciğinin üzerinde bol miktarda negatif elektrik yükü vardır. Dolayısıyla civarındaki suda bulunan bütün pozitif iyonları kendi etrafına çekerek Şekil 2.13'deki hale gelir. Sudaki pozitif iyonlar hemen taneyi sarar ve ona yapışır ve adeta tanenin gömleği olur. Bu tabakaya ‘‘sabit tabaka’’(stern tabakası) denir. Sabit tabaka üzerinde ise daha az yoğun pozitif iyonlardan (bir miktar negatif iyonda bulunabilir) oluşan ikinci bir tabaka daha bulunur; bu tabaka ya da ‘‘dağınık tabakası’’ ‘‘Gauy tabakası’’ denir. Sabit tabaka ile dağınık tabakanın ikisine birden de ‘‘Çift tabaka’’ denir. Ancak dağınık tabakanın bütünü tane ile birlikte hareket etmez; sadece bir kısmı tane ile yapışık gibi hareket eder. İşte ayrılmanın olduğu yüzeye ‘‘kesilme yüzeyi’’ denir. Bu yüzey adeta tanenin gömleği olduğundan ve beraber gezdiğinden çok önemlidir. Bu yüzeydeki potansiyel elektrik yüküne ‘‘zeta potansiyeli’’ denir Çift tabakada esas itibariyle kolloidin yüküne zıt iyonlar bulunmakla birlikte, aynı işaretli iyonlarda bulunur. Ancak iyonların sayıları tanecik yüzeyinden uzaklaştıkça azalır. Belli bir mesafede (+) ve (-) yüklü iyonların sayıları eşit olup, bu noktaya izoelektrik nokta denilmektedir. Bu noktada potansiyel sıfırdır. Buradan tanecik yüzeyine girildikçe anyon ve katyonlar arasındaki konsantrasyon farkı arttığından elektrostatik potansiyel de artar. Çift tabakanın kalınlığı sulu çözeltideki iyon konsantrasyonuna bağlıdır.

Kolloidal tanelere etkiyen kuvvetler

1. İtme kuvveti olarak tane üzerindeki elektriksel potansiyel kuvveti
2. Çekme kuvveti olarak London-Van der Waals kuvvetleridir.

Kimyasal koagülasyon prosesinde amaç, tane yüzeyindeki itme kuvvetini düşürmektir; böylece ortada sadece çekme kuvvetleri kalacak ve dolayısıyla taneler birbirini çekip birleşecek ve büyüyerek çökelecektir. Bu itme kuvvetini, yani elektriksel potansiyeli düşürme iki türlü yapılır.

1. Suyun pH değerini ayarlamakla

Suyun pH değeri tane üzerindeki ana yük sıfır olacak şekilde ayarlanabilir. Ana yükün sıfır olması durumuna izoelektrik duruma gelmek denir.

2. Suya zıt yüklü iyonlar veya zıt yüklü kolloidler vermekle

Suya ters yüklü iyonlar, örneğin şap vermekle tane etrafındaki çift tabakadaki iyonlar birden bire artar ve bunun sonucu kesilme yüzeyi üzerindeki yük olan zeta potansiyeli düşürür. Böylece taneleri birbirinden uzaklaştıran itici kuvvet ortadan kalkmış olur. Bundan sonra yavaş karıştırma ile birbirine değme, yaklaşma şansı verilen taneler, itici güç kalktığı anda, birbirlerine yapışık kalır ve böylece yumaklaşma meydana gelmiş olur.

2.7.2.b. Atıksu arıtımında kullanılan koagülantlar

Çizelge 2.3. Atıksu arıtımında kullanılan koagülantlar ve uygulama koşulları (Eckenfelder, 1989).

Koagülant cinsi	Dozaj (mg/L)	pH	Açıklama
Alum	75-250	4,5-7	Kolloid koagülasyonu ve P giderimi.
Demirsülfat	70-200	4-7	Yüksek alkalinite, düşük ve kararlı.
Kil	3-20	Fark yok	Çok seyreltik kolloidal karışımlar için.

Herhangi bir su veya atıksu için optimum koagülant tipi ve dozajı deney yapmadan seçilemez. Koagülant ilavesinde iki önemli etken pH ve dozdur. Alum için optimum pH aralığı 5.5-6.5'tur. Bazı durumlarda yeterli koagülasyon meydana gelirse optimum pH aralığı 5-8 olabilmektedir.

Demir, sülfat tuzu veya klorür tuzu olarak satın alınabilmektedir. Çeşitli formlarda bulunabilir. Kuru ve sıvı formlar mevcuttur. Demirin özellikleri; büyük kompleksler oluşturması, doz ve pH eğrileri açısından alumun özelliklerine benzerlik göstermesidir. Demir tuzları etkili koagülasyon için alum tuzlarına göre daha geniş pH aralığına sahiptir, bu aralık 4-9 arasındadır.

pH ayarlayıcıları, aktif silika, kil ve polimerler temel koagülant yardımcısı olarak kullanılmaktadır. Asitler ve alkaliler, koagülasyon için optimum pH aralığını ayarlamak amacıyla kullanılırlar. pH'ı düşürmek için en sık kullanılan asit, sülfürik asittir. Kireç (Ca(OH)_2) veya soda (Na_2CO_3) pH'ı yükseltmek için kullanılmaktadır.

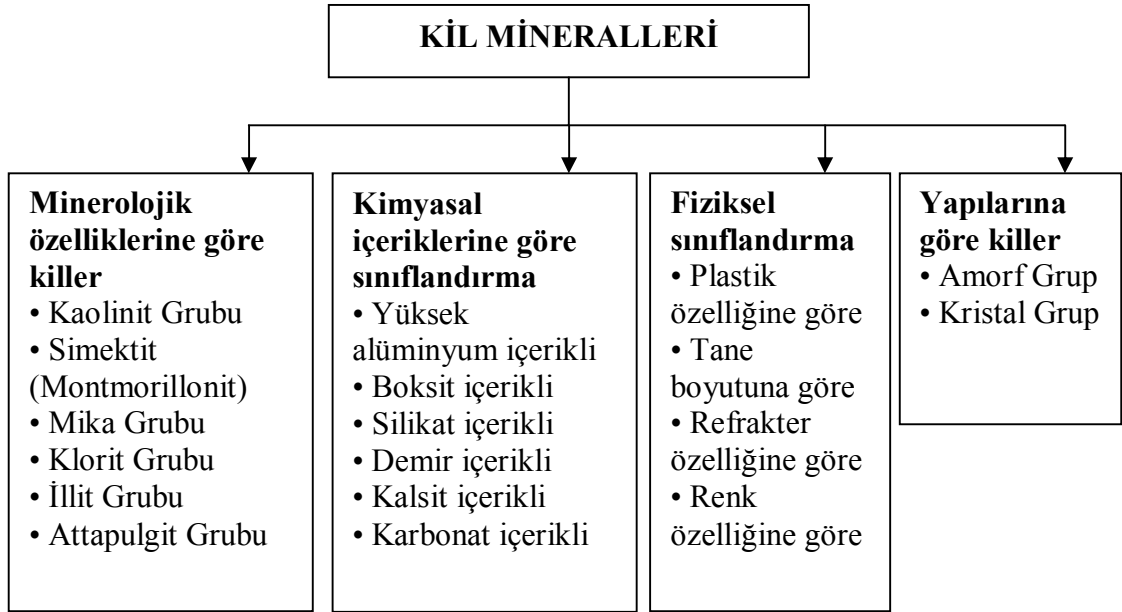
2.7.2.c. Killer

Killer, çok ince taneli ($-0,02 \text{ mm}$) sedimanter oluşumlar olup, su ile muamele edildiklerinde plastik özellik kazanan, Al_2O_3 içeriği yüksek olan minerallerdir. Bu mineraller, genellikle feldspatların veya volkanik kayaların belirli şartlar altında ayrışması sonucu meydana gelmişlerdir.

Havanın ve suların etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde veya taşınarak başka yerde toplanırlar. Jeolojik olarak kil kimyasal bileşimi sulu alüminyum silis veya bazen de sulu magnezyum silis olan tane boyu çok küçük ve plastik özelliklere sahip doğal bir malzeme olarak tanımlanabilir. Kilin mühendislik tanımı ise; ana kimyasal bileşimi yine sulu alüminyum silis ve diğer bazı elementlerden oluşan plastik ve kohezif özelliğine sahip, kuruduğu zaman büzülen, ıslandığı zaman şişen ve sıkıştırıldığında suyunu dışarıya atabilen, kolloidal tane boyundaki ince dokulu toprak malzeme olarak tanımlanır.

- **Killerin sınıflandırılması**

Kil minerallerinin çok büyük ve karmaşık bir mineral dizisine sahip olmaları, içeriklerindeki yabancı maddelerin varlığı, oluşum yeri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi etmenlerden dolayı değişik kategorilerde sınıflandırılabilirler.



Şekil 2.14. Killerin sınıflandırılması (Mustafaoğlu 2011).

- **Minerolojik özelliklerine göre killer**

Kaolinit grubu mineraller: Grubun önemli üyeleri kaolinit, dikit ve nakrittir. Kimyasal bileşimi $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)'dur. Yoğunluğu 2,61- 2,68 gr/cm³, Mohs sertlik skalasına göre sertliği 2- 2,5, rengi beyaz, açık kırmızı, kahverengi arası değişmektedir. Kaolinit mineralinin yatay (a, b) eksenleri boyutları 0,3- 4 mm, dikey boyutu (c eksen) 0.05- 2 mm kadardır.

Simektit grubu mineraller: Önceleri montmorillonit grubu olarak adlandırılan kil mineralleri simektit grubu olarak adlandırılmaktadır. Simektit yapı üniteleri, dışta iki silika tetrahedra tabakası ile aralarında bir Al oktahedra tabakalarından meydana gelmektedir. Önemli Simektit grubu mineraller, montmorillonit, bentonitler, baydellit, nontronit, hektorit, saponit, savkonittir. Bu gruptaki minerallerin yoğunluğu 2- 3 gr/cm³ ve sertliği 1-2 dir.

İllit grubu mineraller: İllit minerallerinin yapı özellikleri genellikle mika minerallerinin yapısına benzer. Bu yapılar, smektit grubunda olduğu gibi iki silis

tetrahedra tabakası arasında yer alan alüminyum oktahedraları şeklindedir. İllit ile mika mineralleri arasındaki farklar ise, illit mika minerallerinden daha az K içerir. Mikalar iri boyutta ve iyi kristallidir, illit kristallerinin tane boyutu 0,1- 0,3 mm kadardır. İllit mineralleri, smektite göre şişmezler ve K^+ içerirler. İllitin teorik formülü $K_{1-1.5}Al_{4-3.5}(Si_{7-6.5}Al_{1-1.5})O_{20}(OH)_4$ yoğunluğu 2,6-2,9 gr/cm³, sertliği ise mohs skalasına göre 1- 2 dir.

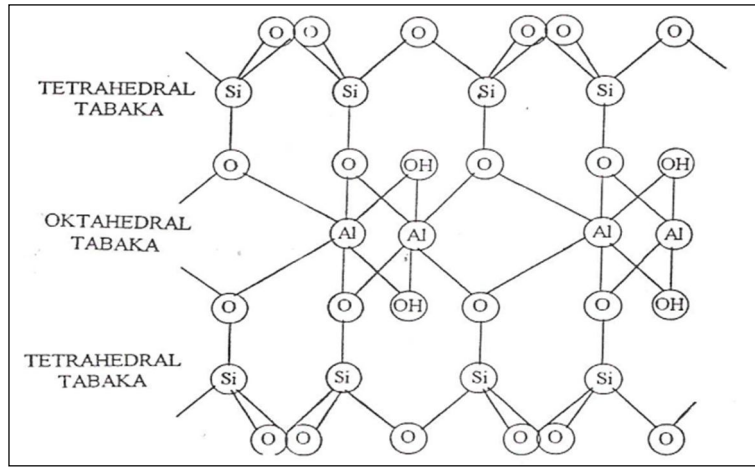
Klorit grubu mineraller: Klorit mineralleri talk, serpantin, biyotit ve Mg ve Fe'li kil mineralleri arasında bir bileşime sahiptir ve bu mineraller ile birlikte bulunurlar. Bileşimleri $(Si,Al)_8(Mg,Fe)_6O_2(OH)_4$ 'dir. Tetrahedral tabakalarında Si^{+4} yerine Al^{+3} olarak (Si_3Al) veya (Si_2Al_2) şeklinde değişir. Bu iyon değişimleri nedeniyle klorit minerallerinin bileşimleri birbirinden farklıdır. Klorit grubu minerallerin yoğunluğu 2,6- 3,3 gr/cm³, sertlikleri 2- 3'dür.

Montmorillonit kil minerali: Montmorillonit (MMT), bentonit kilinin bir minerali olup, simektit ailesinin (genişleyen kafes yapılı killer) bir üyesidir. Bazı bentonitlerin MMT oranı %90'a kadar çıkmaktadır (İdiz 2008). MMT minerolojik özelliğine göre simektit grubuna, kimyasal olarak silikat içerikli gruba, yapısına göre kristal kil minerallerinin üç tabakalı kil minerali grubuna dahildir.



Şekil 2.15. Montmorillonit kil minerali örneği

MMT'nin genel formülü $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Montmorillonitin kimyasal yapısını alüminyum hidrosilikatlar oluşturmaktadır. MMT kil mineralinde, bir yapısal ünite 3 tabakadan meydana gelir. Ortada alüminyum iyonlarının yer aldığı oktahedral tabaka, her iki ucta, silisyumdioksidin oluşturduğu tetrahedral tabakalar tarafından araya alınmıştır. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın, kil minerallerinin üst üste gelmesiyle oluşan birim tabakalar birbirlerine zayıf bağlarla bağlanmıştır (Şeren 2000).



Şekil 2.16. Montmorillonitin kristal yapısı

2.7.2.d. Adsorpsiyon Prosesi

Adsorpsiyon, katı bir maddenin (adsorbent-adsorban) yüzeyine çözünmüş bileşenlerin (adsorbat) bağlanmasını içeren fiziko-kimyasal bir prosestir. Adsorpsiyon sadece mevcut katının yüzeyinde değil aynı zamanda gözeneklerinde de olmaktadır. Bağlanma, adsorbentin yüzeyine adsorbatın taşınması ile ve kendi kendine bağlanma olmak üzere iki adımda olmaktadır (Niaounakis and Halvadakis 2004).

Adsorpsiyon, hem Van der Waals etkileşimleriyle (fiziksel adsorpsiyon ya da fizesorpsiyon), hem de kimyasal bir prosesle (kimyasal adsorpsiyon ya da

kemisorpsiyon) sonuçlanabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine, kimyasal adsorpsiyon sadece mono moleküler tabaka olarak meydana gelir (Somiya 1998).

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür.

Kimyasal adsorpsiyon, daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal reaksiyonların oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur.

Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması, ya da asidik-bazik ortama maruz bırakmak gibi işlemler uygulanır.

Adsorpsiyona etki eden faktörler

- **Sıcaklık**

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun tipini de karakterize eder. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar.

- **pH**

Ortamın pH'ı, birçok nedenden dolayı biyosoprsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorplanırlar (Weber 1972).

- **Adsorbentin özelliği**

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması ve parçacıklı bir yapıda olması arzu edilen bir durumdur. Çünkü adsorpsiyon miktarı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirtilmiştir (Weber and Moris 1964).

- **Karıştırma hızı**

Karıştırma hızı arttıkça adsorbent ve adsorban moleküllerinin çarpışma olasılığı fazla olacağından adsorpsiyon hızı artar. Fakat karıştırma hızının çok fazla olması adsorbat ile adsorbent arasındaki bağı bozacağından belli bir karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır.

Günümüzde yüzey yapılarına, kimyasal özelliklerine, kullanılacakları sistemin özelliklerine göre farklı adsorbanlar (katılar) kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan adsorbentler başta aktif karbon olmak üzere değişik reçineler, polimerler, perlit, alümina, silika jel, fuller toprağı ve değişik kil mineralleridir (Şengül ve Küçükgül 1990).

Bu çalışmada yukarıda sıraladığımız adsorbentler arasından bir kil minerali olan montmorillonit adsorbent olarak tercih edilmiştir.

2.7.3. Biyolojik arıtma

Biyolojik arıtmanın amacı, çözünmüş hale getirilen kolloid halde kirletici maddelerin aerobik ve anaerobik şartlarda giderilmesi ve organik maddenin daha kararlı ve zararsız formlara dönüştürülmesidir. Biyolojik arıtmada mikroorganizma hücrelerine dönüşen organik maddelerin çökerek atıksudan ayrılması amaçlanmaktadır.

2.7.3.a. Anaerobik biyolojik arıtma

Organik maddenin anaerobik parçalanması oksijenin bulunmadığı ortamlarda gerçekleşmektedir. Bugün yapılan modifikasyonlarla reaksiyon hızları arıtılan anaerobik prosesler özellikle çok kirli suların arıtmada aerobik proseslere önemli bir alternatif olarak gözükmektedir. Önemli anaerobik süspanse arıtım prosesleri anaerobik çürütme, anaerobik kontakt prosesi ve yukarı akışlı anaerobik çamur (UASB) prosesleri olarak sayılabilir (Farizoğlu 2003).

Anaerobik prosesler süt ve süt endüstrisi atıksularının arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Anaerobik arıtma prosesleri, gerek süt endüstrisi atıksularını arıtılmasında gerekse yüksek organik madde içeren tarım endüstrisi atıksularının arıtımında, aerobik proseslere göre önemli avantajlara sahiptir (Gavala ve ark. 1996, Rajeshwari ve ark. 2000).

2.7.3.b. Aerobik biyolojik arıtma

Aerobik sistemleri süspanse sistemler ve bağlı sistemler olarak sınıflandırmak mümkündür. Aktif çamur ve modifikasyonları, havalandırmalı lagünler ve

stabilizasyon havuzları süspanse aerobik sistemlerin en yaygın kullanılan çeşitleridir. Biyofilm ve süspanse-biyofilm birleşik sistemlerin en çok tercih edilenleri ise damlatmalı filtreler, döner biyodiskler, paket yatak reaktörler ve çift ortamlı prosesler olarak sayılabilir. Bu sistemlerin atıksu arıtımında geniş kullanım alanları ve çok çeşitli uygulamaları bulunmaktadır (Farizoğlu 2003).

Süt endüstrisi atıksuları organik içerikli olduklarından aerobik biyolojik arıtma bu atık sulara uygulanabilir.

- **Aktif çamur sistemi**

Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının arıtılmasında aktif çamur sistemi iyi sonuç verebilmektedir. Tünay ve arkadaşlarının 1991 yılında yaptıkları arıtılabilirlik çalışmasında UHAÇ sistemini kullanmışlar, 1200-2483 mg/L KOİ konsantrasyonu aralığında %92 ile %97 arasında verim elde etmişlerdir. Çalışma esnasında organik yük: 0,1 - 0,4 kgBOİ/kg mikroorganizma - gün arasında, bekletme süreleri 1-2 gün arasında tutulmuştur.

Yüksek KOİ içeren atık suların arıtımında kullanılan biyolojik arıtma üniteleri genellikle sürekli olarak işletilir. Sürekli işletmeler sabit çıkış suyu kalitesi vermekle beraber şok yüklerde sistemde çıkış suyu kalitesi açısından sistemin performansı düşmektedir. Ancak tam karışımli reaktörlerde (uzun havalandırma) uzun bekletme süreleri sebebi ile akım ve yük dağılımları engellendiğinden şok yüklerden daha az etkilenme olmaktadır.

Süt ve süt ürünleri endüstrisi atık sularının aktif çamur sistemi ile arıtılması durumunda çok gözlenen problemlerden biri çamur kabarmasıdır. Özellikle PAS gibi yüksek organik madde içeren atık sulann aktif çamur sistemi ile arıtılmasında karşılanabilen bir problemde köpüktür. Gerek çamur kabarmasının gerekse köpüklenmenin yüksek organik yüklemelerden, düşük besin maddesi oranlarında çalışılmasından, MLSS konsantrasyonunun giderek yükselmesinden veya atıksuda çok miktarda deterjan yada

temizlik maddelerinin bulunmasından kaynaklanabileceği ileri sürülebilmektedir (Baykal 1992).

- **Oksidasyon hendekleri**

Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının arıtımında oksidasyon hendekleri de kullanılmaktadır. Oksidasyon hendekleri ile arıtmada, sistem kesikli veya sürekli çalıştırılabilmektedir. Hendekteki ortalama akış hızı 0.10-0.15 m/s'dir. Oksidasyon hendeklerinde 50-72 saat bekletme süresinde çok yüksek verim elde etmek mümkün olmaktadır (Şengül 1991).

- **Mekanik havalandırmalı havuzlar**

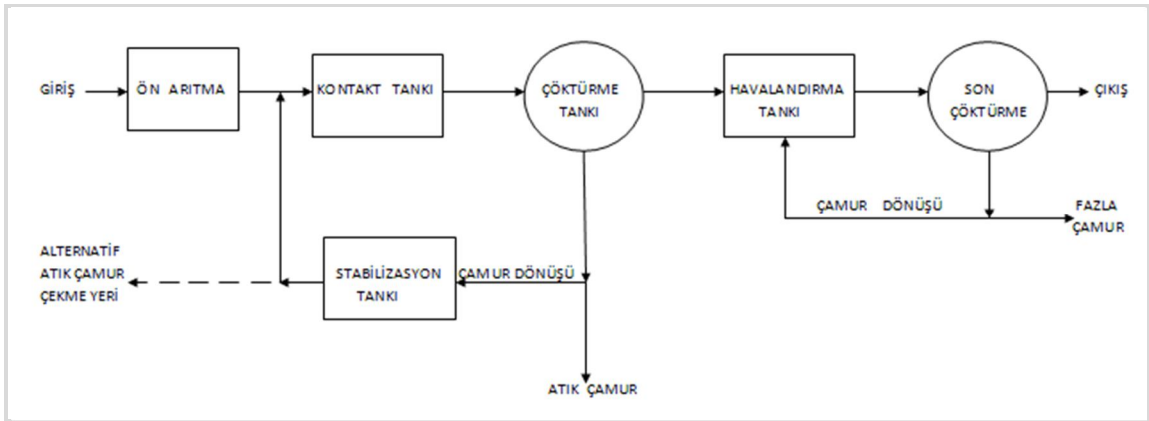
Süt endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan bir diğer yöntem mekanik havalandırmalı havuzlardır. Bu havuzlar mekanik havalandırıcılar içeren derinlikleri 2-5 m arasında değişen toprak havuzlardır. Güç yoğunluğuna bağlı olarak katı maddeler çökelir veya sistemi terk eder. Bu sistemde bekleme süresi 3-10 gün arasında seçilmektedir. Bu sistem ile süt endüstrisi atıksularının deşarj standartlarını sağlayacak derecede arıtılması ihtimali zayıftır (Özel 2002).

- **Damlatmalı filtreler**

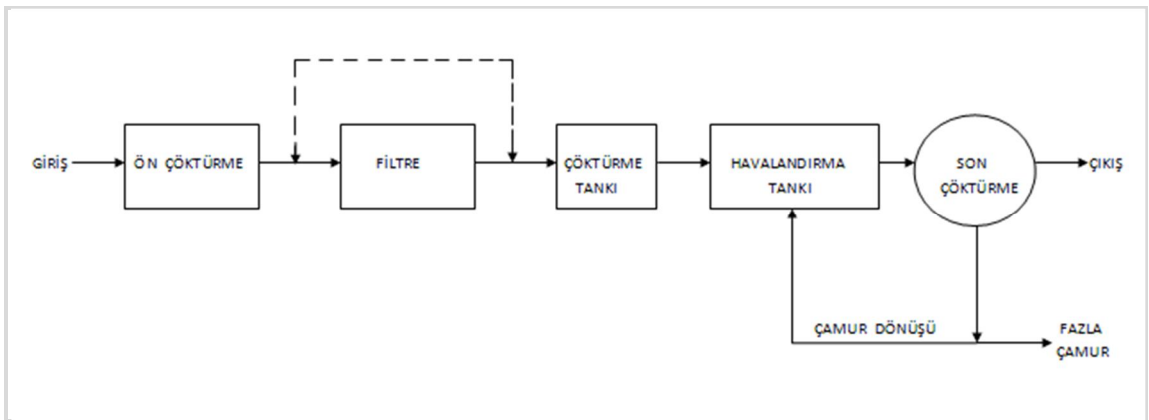
Damlatmalı filtreler, üzerinde mikroorganizmaların bulunduğu çok geçirimli malzemeden yapılmış biyolojik arıtma sistemidir. Bu proseslerde atık sulardaki kirletici yükler filtre malzemesinin yüzeyindeki mikroorganizmaların oluşturduğu biyofilm tabakası ile temasa geçer. Biyofilm, atıksu içerisindeki çözünmüş organik maddeleri besin maddesi olarak kullanıp kalınlığını artırır. Belirli kalınlığa ulaşan biyofilm hidrolik kuvvetler etkisi ile koparak sürüklenir ve çökeltme havuzundan sistemden uzaklaştırılır. Damlatmalı filtreler yüksek organik madde konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtılarak alıcı ortama deşarj limitlerine indirilmesini tek başına temin edememektedir. Ancak, bu proses yüksek organik

madde konsantrasyonuna sahip atık suların kaba tasfiyesini yaparak, bunları daha sonraki biyolojik tasfiye kademelerine hazırlamak içinde kullanılabilir (Muslu 1994).

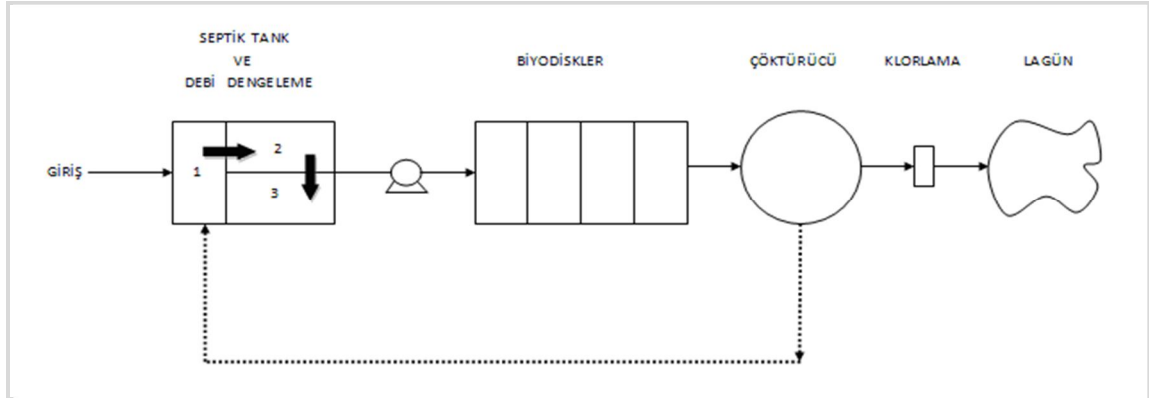
Süt endüstrilerinde ancak çok iyi tasarlanan bir damlatmalı filtre ile başarılı sonuçlar alınabilmektedir. Damlatmalı filtreler şok yüklemelere karşı bir dereceye kadar dayanıklı olabilse de örneğin peynir altı suyu gibi bir yüksek organik madde içerikli atık sular sisteme kesinlikle verilmemelidir. Bu proses bir ön arıtma ünitesi olarak kullanılabilir (Görgün 1994).



Şekil 2.17. Çift kademeli (kontakt stabilizasyon-uzatmalı havalandırma) biyolojik arıtma



Şekil 2.18. Çift kademeli (plastik ortamlı filtre-uzatmalı havalandırma) biyolojik arıtma



Şekil 2.19. Biyodisk ile biyolojik arıtma

Süt ve süt ürünleri endüstrisi sektöründe oluşan atıksuların arıtımı için alternatif biyolojik arıtma yöntemleri Şekil 2.17, Şekil 2.18 ve Şekil 2.19’da şematize edilmiştir.

2.8. Membran Prosesler

Membran prosesler önceleri deniz ve kuyu suyu arıtımı için kullanılırken, endüstrinin gelişmesine paralel olarak farklı alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Kullanım alanına ve amacına uygun olarak yüksek akılı, yüksek sıcaklık ve kimyasallara dayanıklı ve geniş pH aralıklarında çalışabilen membranlar geliştirilmiştir. İlk kullanıma başlandığı zamanlar pahalı olan membran teknolojisi, yeni gelişmeler ile diğer fiziksel ayırma yöntemleri ile (adsorbsiyon, solvent ayırımı, distilasyon, kristalizasyon, gaz ayırımı, vb.) karşılaştırılabilir hale gelmiştir. Membran prosesler, deniz ve kuyu suyu arıtımının yanı sıra, atıksu arıtımı, saf su ve yumuşak su üretimi, gıda ve ilaç sanayinde üretimde ayırma işlemleri, petrokimya endüstrilerinde gaz ayırımında kullanılmaktadır (Kaleli 2006).

Membranlarla arıtma işlemi sürücü kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşir. Sürücü kuvvetler akımın membranın bir tarafından diğer tarafına geçişini sağlar. Bu sürücü kuvvetler iki faz arasındaki basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel

farklarıdır.

Membran prosesler dört gruba ayrılır;

- Mikrofiltrasyon (MF)
- Ultrafiltrasyon (UF)
- Nanofiltrasyon (NF)
- Ters Ozmoz (RO)

Mikrofiltrasyon (MF): Mikrofiltrasyon genel bir ifadeyle 0,6 μm 'den daha büyük partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. MF'de sadece porlu membranlar kullanılır. MF uygulamalarında, membran direnci düşük olduğu için 0-2 bar basınç farkı ile işletilir. MF'de akım, membran yüzeyine paralel olarak uygulanmakta membrandan geçemeyen konsantre kısım membran yüzeyinde birikmektedir. Zamanla membran yüzeyinde oluşan direnç artmaktadır. Membran filtrasyonu ekonomik olmayan bir konuma geldiği zaman, yani akı değeri azaldığı zaman membran temizlenmekte ya da değiştirilmektedir. Mikrofiltrasyon uygulamalarında karşılaşılan en büyük problem zamanla akıda meydana gelen azalmadır. Bunun sebebi gözenek içlerinde ve membran yüzeyinde çözelti içinde bulunan katı maddelerin birikmesi sonucunda oluşan konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmadır. Bu etkileri azaltmak için çapraz hızı değiştirme, ultrasonik ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar ve benzeri çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Koyuncu 2001).

Son yıllarda su geri kazanımı konusu ağırlık kazandığından, MF membranlarının en yaygın uygulama alanı NF ve RO membranları öncesinde ön arıtma amacıyla kullanımıdır (Koyuncu 2001).

Ultrafiltrasyon (UF): UF 0,1 - 0,01 μm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Membranlardaki ayırma işlemi partikül boyutlarına bağlı olmakla birlikte molekül ve kolloid şekilleri, membran ve tutulan maddeler arasındaki ilişkilere de bağlıdır. UF'de de MF'de olduğu gibi sadece porlu membranlar kullanılır

(Rautenbach 1997).

UF membranları da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilmektedir. Çapraz akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. UF membranlarıyla 1 - 10 bar basınç farkı arasında çalışılır. Membranda basınç artırıldığı zaman akı da artar ancak konsantrasyon polarizasyonunun etkisi akıyı sınırlamaktadır. Bunun nedeni, sınır tabakası içinde, membran üst düzeyinde çözünen maddelerin birikmesidir. Bu durum daha sonra membran yüzeyinin tıkanmasına neden olmaktadır (Koyuncu 2001).

Nanofiltrasyon (NF): Nanofiltrasyon, özellikle sulu çözeltilerdeki organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılır. Ters ozmoz ve ultrafiltrasyon arasında yer alır. Ters ozmozda 150 D (kg/kmol) değerinden daha büyük molekül ağırlıklı organik maddeler tutulabilir. Bu ayırma sınırı (MWCO) nanofiltrasyon membranları için 200 D (kg/kmol) değerinin üstündedir. Daha yoğun ve ince olmasına rağmen daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu direçten dolayı, MF ve UF'den daha yüksek basınçlarda işletilirler. NF membranları ile 10 - 20 bar arasında çalışılır (Koyuncu 2001).

Ters Ozmoz (RO): Farklı tuz konsantrasyonlarındaki iki çözeltinin, ideal durumda sadece çözücü (su) geçiren fakat çözünmüş maddeleri geçirmeyen “yarı geçirgen” bir membran ile ayrılması durumunda, çözücü (su) her iki çözeltinin konsantrasyonunu eşitlemek için membrandan geçmeye başlar. Membrandan geçen su, konsantrasyonu yüksek tarafın seyrelmesine ve konsantrasyonu düşük tarafın derişik hale gelmesine neden olur. Aynı zamanda su seviyeleri değişir ve seyrelen tarafta su yüksekliği artarken, konsantrasyonu artan tarafta düşer. Bu durumda oluşan hidrostatik basınç ile daha fazla seyrelme engellenir. Bu dinamik denge durumunda görülen basınç farkı, çözeltinin saf çözücüye karşı ozmotik basıncına karşılık gelir. Ters ozmoz, konsantre çözeltilerle çözeltinin ozmotik basıncından daha yüksek basınç uygulanmasıyla ortaya çıkan kütle transfer olayıdır. Böylece su

konsantre çözültiden ayrılıp saf su tarafına akar ve aralarında konsantrasyon farkı bulunan iki faz meydana gelmiş olur. Eğer uygulanan basınç ozmotik basınçtan düşük olursa su seyreltik taraftan derişik tarafa doğru akar (Kural 2000).

2.8.1. Membranların yapısı

Membran proseslerde kullanılan membranlar ayırma mekanizmalarına, morfolojilerine, geometrilerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Kullanılan membran tipine göre, membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir (Barlas 2002).

Membranlar morfolojilerine göre simetrik, asimetrik ve ince filmlili kompozit membranlar olarak üçe ayrılmaktadır. Simetrik membranların (boşluklu ve boşluksuz) kalınlıkları 10 - 200 μm arasında değişmektedir. Asimetrik membranlar, üniform olmayan bir yapıya sahiptirler ve kalınlığı 10 - 200 μm arasındadır. İnce filmlili kompozit membranlar ise asimetrik membranların en üst kısmına, ince bir tabakanın yerleştirilmesiyle oluşturulur. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının %1'i kadardır (Koyuncu 2001).

Membranlar, geometrilerine göre tabaka ve silindirik tarzlı olmak üzere sınıflandırılırlar. Tabaka membranlar, spiral sarım ve plaka-çerçeve, silindirik membranlar ise tüp (tubular) ve boşluklu elyaf (hollow fiber) şeklinde bulunmaktadır. Tüp şeklindeki membranların iç çapı 3 mm'den büyük ve boşluklu elyaf membranların ise 3 mm'den küçüktür.

Membranlar kimyasal yapılarına göre organik veya anorganik olarak sınıflandırılabilirler. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir. Yaklaşık 130 adet polimer membran üretimi için kullanılabilir. Ancak membran ömrü ve proses ihtiyaçları düşünüldüğünde belli sayıda polimer membran üretimi için kullanılmaktadır. Anorganik membranlar, organik membranlara göre kimyasal ve termik olarak daha dayanıklıdır. Ana yapı maddelerine göre anorganik

membranlar; seramik, cam ve metalik membranlar olarak sıralanabilir. Anorganik membranların en büyük dezavantajları organik malzemelere göre daha kolay kırılabilirmeleri ve pahalı olmalarıdır. Bu yüzden şimdilik geniş kullanım alanına sahip değillerdir.

2.8.2. Membran sistemlerinin endüstriyel atıksu arıtımındaki uygulamaları

Endüstrilerde işletmelerin gerek üretim tipi, gerekse de üretimde kullanılan teknoloji, kimyasal maddeler ve su miktarı değişkenlik göstermektedir. Üretimde kullanılan su miktarına bağlı olarak da kirlilik yüklerinin değişim aralığı artmaktadır. Tüm endüstrilere her zaman önerildiği gibi kullanılan su miktarının ve kimyasal maddelerin azaltılması yani optimizasyonu, kaynakta kirliliğin kontrol altına alınması ve suların proste tekrar kullanılabilir düzeyde arıtılması çevre kirliliğinin kontrol altına alınmasında en ideal durumdur (Gonder 2004).

Son yıllarda deşarj standartlarının sıkıştırılması ve suların tekrar kullanılma ihtiyacı amacıyla ileri arıtma konusu gündemdedir. Atıksulardan suyun geri kazanılması veya atıksuların tekrar kullanımı, atıksuların bertaraf edilmesini oldukça kolaylaştırmaktadır. Böylece dünyada var olan su rezervleri de hem temiz tutulmuş hem de gelecek nesillere saklanmış olacaktır.

Endüstriyel atıksuların en önemli iki özelliği yüksek organik yükler ve arıtmaya dirençli bileşiklerdir. Bu yüzden geleneksel arıtım tekniklerinin yanında MBR gibi alternatif arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır (Cicek, 2002; Brik vd., 2004; Brik vd., 2006).

Genel olarak yüksek miktarda KOİ değerine sahip atıksular, anaerobik sistemler ile arıtıldığından dolayı, endüstriyel atıksularda MBR teknolojisi de bu proses etrafında geliştirilmiştir (Cicek, 2002). İlk olarak Degremont firması seramik ultrafiltrasyon membran ekipmanı içeren bir aerobik biyoreaktör tasarlayarak, Fransa'daki bir kozmetik endüstrisi atıksularının arıtılmasında uygulamaya

başlamıştır. Bu arıtma sisteminde, çıkış suyu kalitesinin doğrudan kullanıma uygun nitelikte olduğu gözlenmiştir (Manem ve Sanderson, 1996; Brik vd., 2006).

Gıda endüstrisi proseslerinde oldukça fazla miktarlarda su tüketilmekte ve yüksek organik madde içeriğine sahip atıksu oluşmaktadır. Endüstrinin temel kirletici yüklerini ise yüksek BOİ₅ ve KOİ yanında, toplam askıda katı madde, yağ-gres ve nütrientler oluşturmaktadır (Cicek, 2002).

2.8.3. Membranbiyoreaktörlerin (MBR) konvansiyonel sistemlere göre avantajları

MBR’larda MLSS konsantrasyonları 12000–15000 mg/L değerlerine kadar ulaştırılabildiği için (konvansiyonel aktif çamurda MLSS yaklaşık 2000–4000 mg/L) arıtma için gerekli hidrolik bekleme süresi (HBS) konvansiyonel sistemlere göre azdır. Havalandırma havuzlarının hacim dizaynında HBS temel parametre olduğu için düşük HBS gereksinimi gerekli havuz hacmini düşürüp, ilk yatırım maliyetini azaltıp, işletme kolaylığı da sağlar. Buna ek olarak arazi gereksinimi de azalır. Yine konvansiyonel aktif çamur sistemlerine göre MBR’larda son çökeltme tankına ihtiyaç olmadığı için bu da ilk yatırım ve işletme maliyetini azaltıcı bir etmendir.

MBR’larda yüksek MLSS konsantrasyonlarından dolayı fazla çamur yaşı ile işletim yapılabilir. Yirmi günden fazla çamur yaşı ile çalışıldığında çeşitli avantajlar ortaya çıkar. Bunlardan birincisi artırılmış iç solunumdan dolayı oluşan yeni biyokütle azalır ve bertaraf edilmesi gereken atık biyokütle miktarının azalması maliyeti düşürür. İkinci olarak, yüksek çamur yaşı değerlerinde nitrifikasyon daha verimli gerçekleşir ve nitrifikasyonun çeşitli ortam şartlarından olumsuz etkilenme şansı azalır. Üçüncü avantaj sentetik toksik organik maddelerin biyolojik ayrışmasını sağlayan özel mikroorganizmaların yüksek çamur yaşı değerlerinde daha etkin çalışmalarıdır. Yine yüksek MLSS konsantrasyonlarında çalışıldığında sisteme fazla organik yükleme de yapılabilir. Bu yüksek biyokütle konsantrasyonu aynı zamanda şok toksik yüklemelere karşı da daha dayanıklıdır.

MBR'ların en önemli avantajlarından birisi biyokütle/su ayrımı biyokütlenin çökelebilmek özelliğinden bağımsızdır. Bunun nedeni bu ayırma prosesinin çökeltim prensibi ile değil fiziksel filtrasyon ile yapılmasıdır. Dolayısıyla, konvansiyonel sistemlerin son çökeltme havuzu işletiminde çok problem arz eden çökelemeyen biyokütle (filamentli flokların veya *Nocardia* türü mikroorganizmaların oluşmasından dolayı) durumu MBR'larda yoktur. Aynı zamanda, MBR'larda mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon ile çok küçük gözeneklerle ayırma yapıldığı için biyokütlenin tamamı tutulur. Buna bağlı olarak deşarj standartlarından birisi olan toplam askıda katı madde MBR'larda genelde çok düşük olur (yaklaşık 1-3 mg/L). İyi işletilen konvansiyonel sistemlerde ise bu rakam 10–30 mg/L arasındadır. Filtrasyon sonucu bulanıklık da MBR'larda düşük değerlere düşer (<0,5 NTU) ve çıkış suyu çok berrak bir görünüm alır.

2.8.4. MBR'ların genel dezavantajları

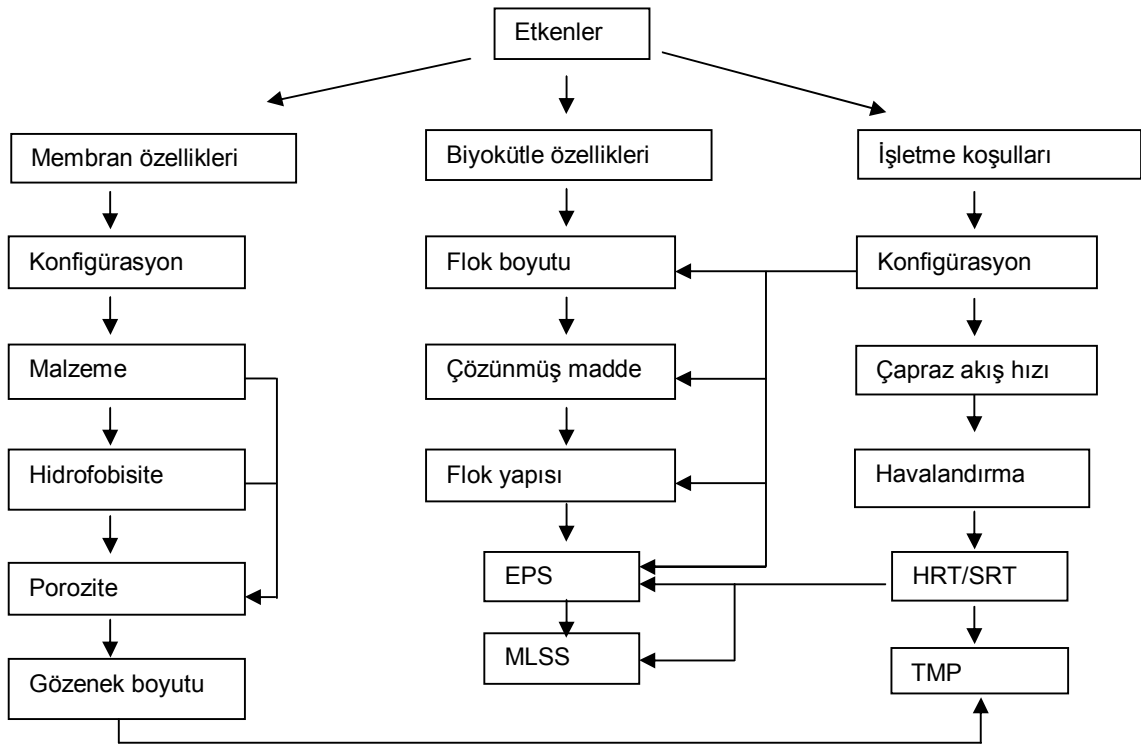
MBR'lerde işletim sırasında zamanla membran gözenekleri tıkanır ve akı azalır, bunu engellemek için belirli aralıklarda basınçlı hava/su ve kimyasallarla (sitrik asit, sodyum hipoklorit, gibi) gözenekler temizlenir. Tüm bu temizlik işlemi otomatik yapılır. Ancak bu kimyasallar için az hacimlerde de olsa biriktirme amacıyla depolama tankları gerekir.

Son on yıldan günümüze kadar polimer kimyasındaki gelişmeler, polimer üreticileri arasındaki rekabetten dolayı membran fiyatları oldukça düşmüştür. MBR sistemi ile arıtılan suların geri kullanılması ile birlikte MBR sistemlerinin yatırım maliyetleri neredeyse konvansiyonel sistemlerle aynı olmaktadır.

2.8.5. Membran tıkanmasına etki eden faktörler

Gözenek boyutu, porozitesi, yüzey enerjisi, yüzey yükü, pürüzlülüğü, hidrofilik/hidrofobik yapısı gibi membran özellikleri membran tıkanmasında doğrudan etkilidir. Birçok diğer membranlarda olduğu gibi, MBR'larda kullanılan membranlardaki polimerlerin yüzeyleri yeterli derecede hidrofilik olacak şekilde

üretir. Bu da hidrofobik maddelerin (proteinler gibi) yüzeyde birikip tıkanma yapmasını azaltır (Judd 2002). Membranların gözenek boyutu biyokütle içerisindeki çözünmüş bileşenlere ve partikül büyüklüğüne bağlı olarak tıkanmada etkilidir. Küçük gözenek boyutuna sahip membranlar daha büyük gözenek boyutuna sahip membranlara göre tıkanma gerçekleşmeden daha yüksek akı değerinde daha uzun süre arıtım yapabilmektedir. Küçük boyutlu partiküller gözenekler içerisine girememekte ve membran yüzeyinde kek tabakası oluşturmaktadırlar. Bu sebeple gözenekler üzerinde ve/veya içerisinde meydana gelebilecek geri dönüşümsüz tıkanmalar oluşmamakta veya tıkanmanın oluşumu daha uzun sürede gerçekleşmektedir (Wisniewski vd., 2000; Chang vd., 2002; Judd, 2004).



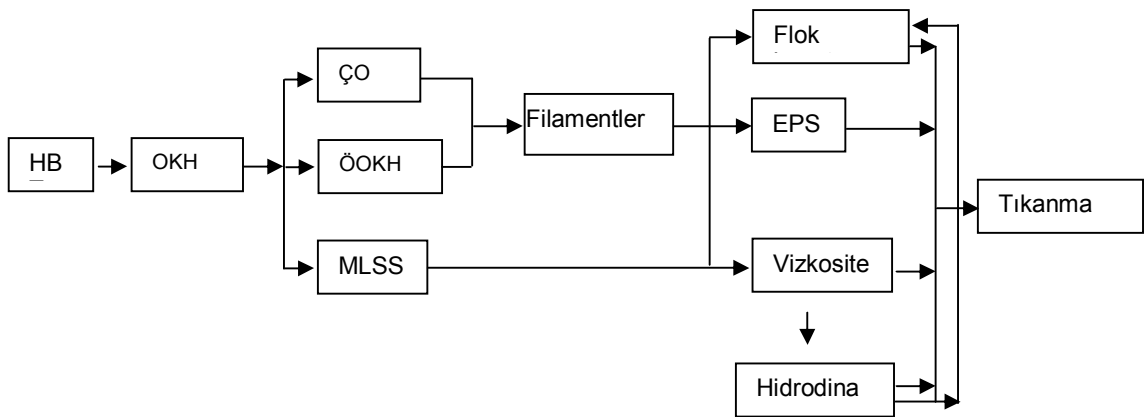
Şekil 2.20. MBR prosesinde membran tıkanmasına etki eden faktörler (Chang et al., 2002)

Çamur yaşının MBR performansına etkisi: MBR sistemleri değerlendirilirken en çok araştırılan parametrelerden biri, membran tıkanması ile de ilişkilendirilmesi nedeniyle çamur yaşı olmuştur. Çamur yaşına bağlı olarak biyokütle çeşitliliği, çözünmüş organik

madde miktarı, parçacık boyut dağılımı, uçucu/askıda katı madde (UAKM/AKM) miktarı, çamurun vizkositesi, bağlı ekstraselüler polimerik maddeler (EPM) ve çözünmüş mikrobiyal ürünler (ÇMÜ)'nin de değiştiği belirlenmiştir (Le Clech et al. 2006). Uzun çamur yaşları; polisakkaritler, karbondihidratlar ve proteinler gibi makromolekülleri substrat olarak tüketebilen yavaş çoğalan mikroorganizmaların sistemde üremesine yardımcı olduğu, reaktördeki AKM konsantrasyonunu arttırdığı ve dolayısıyla ihtiyaç duyulan reaktör hacmini azalttığı ve sistemden atılacak çamur miktarını azalttığı için tercih edilmektedir.

Hidrolik bekletme süresinin MBR performansına olan etkisi: Hidrolik bekletme süresi (HBS), organik yükleme hızına ve MBR'deki çamurun metabolik aktivitesine etkisi ile bağlantılı olarak arıtma performansına ve tıkanma eğilimine etki eden bir işletme parametresidir.

HBS'nin membran tıkanması ve biyokütle üzerindeki etkileri Meng ve diğ. (2007)'nin çalışmasında Şekil 3'teki gösterildiği şekli ile özetlenmiştir.



Şekil 2.21. HBS ile çamur özellikleri ve membran performansı arasındaki şematik ilişki (Sirianuntapiboon., 2007).

Membran tıkanmasının kontrolü ve ekonomik bir tasarım amaçlandığında, HBS'nin çok uzun tutulmaması gerektiği anlaşılmaktadır. Sirianuntapiboon ve arkadaşları (2000) optimum olarak 2 saat HBS önermiştir. Bununla birlikte, daha kısa HBS değerleri ile de

çalışılmıştır. Sirianuntapiboon ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada HBS etkisini, 10-12 saat, 6-8 saat ve 4-5 saat HBS olan üç adet batık MBR sistemi ile ortaya konulmuş ve toplam KOİ giderim verimlerinin her üç reaktörde de %94'ün üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Azalan HBS ile birlikte KOİ gideriminde gözlenen çok az miktardaki düşüş, yüksek AKM konsantrasyonu ve çamur vizkozitesi nedeniyle engellenen substrat ve çözünmüş oksijen transfer hızı ile açıklanmıştır. Düşük HBS'nin filamentli bakterilerin aşırı çoğalmasına neden olduğu ve bunun da membran akısına olumsuz etkilediği iddia edilmiştir.

2.8.6. Membran tıkanmasının azaltılması için yöntemler

Membran performansı, membranın yüksek seçiciliğine, akısına, membran malzemesinin mekanik, kimyasal ve termal stabilitesinin iyi olmasına ve ayrıca işletme sırasında membran tıkanmasının minimum olmasına bağlıdır. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik veya tutma ile yüksek akı veya geçirimsizlik istenmektedir.

Yüzey tıkanması, katı maddelerin zamanla membran yüzeyinde birikmesiyle oluşmaktadır. Yüksek türbülans, düzenli temizleme ve hidrofilik ya da yüklü membranların kullanımı ile membran yüzeyinde olan birikmenin en aza indirilmesiyle kontrol edilebilmektedir. Yüzey tıkanması genellikle tersinir bir tıkanmadır. Membran içinde oluşan tıkanma ise katı maddenin membran içine girerek gözenekleri tıkanmasıyla meydana gelmekte ve genellikle tersinmez bir tıkanmadır.

Membran malzemesinin maliyetinin azalmasına rağmen çabuk tıkanması, yaygın kullanımının önündeki en büyük engeldir. Bu durum işletme güçlükleri meydana getirmekte ve membran sistemlerinin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu engeli aşmak amacıyla sürekli yeni yöntemler denenmektedir. İki veya daha fazla metodun bir arada kullanıldığı hibrit sistemler de bu yöntemlerden biridir. Hibrit sistem olarak adsorpsiyon, koagülasyon, UV ışını ya da ses dalgalarının membranlarla birlikte kullanıldığı çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Membran tıkanmasını önlemek için geri yıkama, havalandırma gibi fiziksel yöntemler kullanılabilir. Membranın havalandırılması, katı maddelerin askıda kalmasını sağlarken membran yüzeyinin de temizlenmesine yardımcı olur. Yükselen hava kabarcıkları, membran yüzeyinde oldukça yüksek kesme kuvveti yaratırlar. Hava debisine bağlı olarak süzütünün akısı da önemli ölçüde değişir. Geri yıkama yöntemi ile membran üzerindeki kek tabakası kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir.

Membran tıkanmasını azaltmak için belirli periyotlarda (günde birkaç defadan haftada bire kadar) kimyasal yıkama yapılabilir. Alkali çözeltiler (NaOH gibi) organik kirliliği, asit çözeltiler (HCl, H₂SO₄ gibi) inorganik kirliliği ve biyositler (Cl₂, H₂O₂ gibi) biyolojik tıkanmayı giderirler.

Daha seyrek yapılan kimyasal yıkama ile membranlar yerinde temizlenebilir. Ayrıca sistemin kritik akıdan daha düşük bir akı ile işletilmesi halinde membran yüzeyinde veya içinde hiçbir kirlletici birikmeyecek ve hidrolik verim azalmayacaktır.

2.9. Biyolojik Arıtım ve Mikrobiyal Kinetik

Canlı organizmalar tarafından organik maddelerin inorganik substratlara dönüştürülmesi biyolojik giderim olarak isimlendirilir. Başka bir ifadeyle biyolojik giderim, mikrobial yeteneği kullanan ya da kimyasal substratın toksitesini indirgeyen bir teknik olup çevredeki organik kirleticilerin parçalanmasındaki en önemli yoldur. Biyolojik giderim, büyüme ve parçalanma olmak üzere iki temel prosese dayanır. Büyüme durumunda organik kirleticiler tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılırlar. Bu proses, organik kirleticilerin tam olarak ayrıştırılması ile sonuçlanır. Parçalanma ise, başlıca karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılan bir büyüme substratının varlığında bir organik bileşenin metabolizması olarak tanımlanır. Biyolojik arıtım ortamda oksijenin olup olmamasına göre aerobik (oksijenin varlığında), anaerobik (oksijensiz) ve anoksik metabolizma olmak üzere üç şekilde sınıflandırılır; Aerobik proses, elektron alıcısı olarak moleküler oksijenin kullanıldığı prosestir. Moleküler oksijenin olmadığı, nitrat gibi oksitlenmiş inorganik bileşiklerin elektron alıcısı olarak kullanıldığı proses de anoksik prosestir.

Anaerobik proseste ise oksijenin ne bağı ne de moleküler olarak bulunmadığı durumlarda fermentasyonla enerji üreten organizmalarla gerçekleştirilen bir proses olarak tanımlanır. Biyolojik giderim ayrıca kullanılan organizmaların sistemdeki durumuna göre süspanse ve bağı (biyofilm) sistemler olarak da sınıflandırılırlar.

Atıksu arıtımında kullanılan biyolojik prosesin performansı, substrat kullanım dinamiklerine ve mikrobiyal büyümeye bağlıdır. Organizmalar çoğaldıkça substrat giderim verimi ve nütrient giderme hızları artar.

Özgül büyüme hızı;

$$\frac{dx}{dt} = \mu \cdot X \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir.

Mikroorganizmaların büyüme hızı, üssel üreme evresinde Monod tarafından

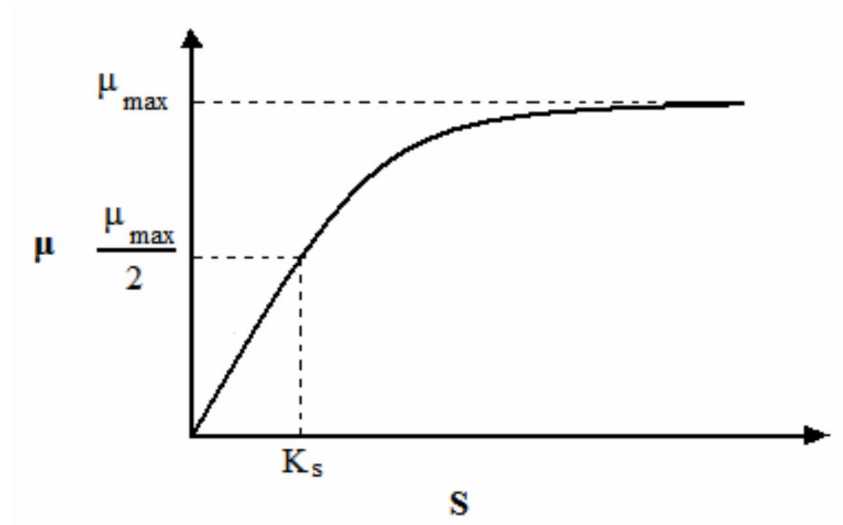
$$\mu \cdot t = \ln \frac{X_t}{X_o} \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Ayrıca spesifik büyüme hızının substrat derişimine bağımlılığı Monod eşitliği ile gösterilmiştir (2.3).

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (2.3)$$

2.3 bağıntısının şematik bir gösterimi Şekil 2.22’de verilmektedir.



Şekil 2.22. Özgül büyüme hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi

K_s ve $\mu_{\max}$ değerleri, kullanılan mikroorganizma ve besi yerindeki büyümeyi sınırlayan substrat cinsine göre değişmektedir. Monod denklemi daha çok yüksek hücre konsantrasyonlarında düşük hızlar ile gerçekleşen reaksiyonların tanımlanmasında kullanılmaktadır. Reaksiyonun çok daha hızlı gerçekleştiği durumlarda Monod karakteristik eğrisinde sapmalar meydana gelmekte, Monod'un iki kinetik sabiti olan K_s ve $\mu_{\max}$ reaksiyon kinetiğinin tanımlanmasında yetersiz kalmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

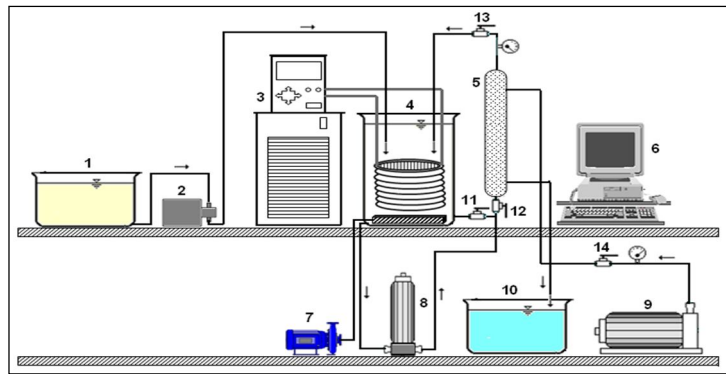
3.1.1. Kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler ticari olarak (Merck ve Sigma kalitesinde) temin edilmiştir.

3.1.2. Deneysel sistem



Şekil 3.1. Deney sistemin genel görünümü



1-Atıksu tankı 2- Besleme pompası (peristaltik pompa) 3- Soğutma sirkülatörü 4- Reaktör 5- Membran 6- Otomasyon kontrol bilgisayarı 7- Santrifüj pompa, 8- Hava pompası, 9- Kompresör, 10- Temiz su tankı

Şekil 3.2. Deney sisteminin şematik gösterimi

Atıksuyun sürekli gideriminde kullanılan membran bioreaktörün şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir. Sürekli denemeler için 50 L hacmindeki bir besleme tankı içerisine istenilen derişimlerde atıksu hazırlanmıştır. Daha sonra atıksu girişini sağlamak üzere Cole-Parmer marka MasterFlex L/S model peristaltik pompa yardımıyla istenilen debide sürekli olarak besleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hava debisi hava pompası ile hat üzerinde bulunan debi ölçerden ayarlanmıştır. Membran modülünden çıkan sıvı hacmi ve atılan çamur hacminin besleme debisine eşit olabilmesi için Cole-Parmer marka seviye kontrolör kullanılmıştır. Bu sistem hidrolik dengenin sağlanması için membrandan çıkan arıtılmış suyun bir kısmını geri devrederek reaktör içerisindeki sıvı seviyesinin değişmeden kalmasını sağlamıştır. Reaktör içerisindeki sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla soğutmalı sirkülatör kullanılmıştır. Ayrıca geri yıkamada ABAC marka kompresör kullanılarak sistem istenilen aralıklarda hava ile geri yıkanmıştır. Bu sistemlerin tümü bir otomasyon sistemiyle kontrol edilmiştir.

3.1.3. Kullanılan aktif çamur

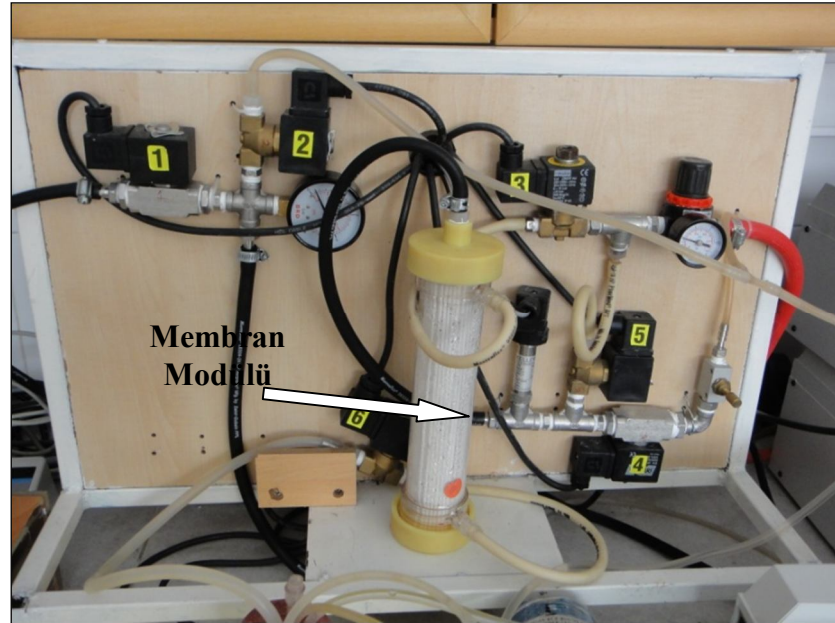
Çalışmada, Erzincan Kenti Atıksu Arıtma Tesisi çöktürme havuzundan alınan aktif çamur kullanılmıştır. Alınan çamur, karbon ve enerji kaynağı olarak süt endüstrisi atıksuyu ile beslenerek mikroorganizmaların atıksuya adaptasyonu sağlanmaya çalışılmıştır.

3.1.4. Atıksu

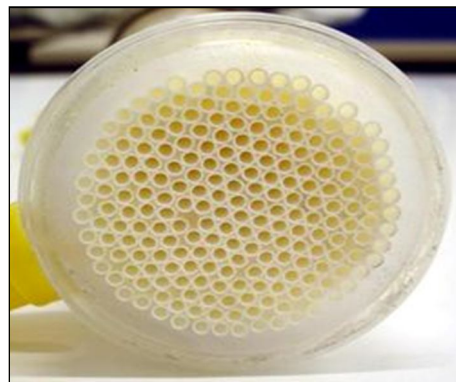
Çalışmada kullanılan süt, Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği süt işleme fabrikasından temin edilmiştir. Çalışma boyunca atıksuyun belirlenen kirlilik parametrelerinin konsantrasyonları ölçülmüştür. Askıda Katı Madde (AKM), Toplam KOİ (TKOİ), Çözünmüş KOİ (ÇKOİ), Toplam Azot (TN) ve Toplam Fosfor (TP) ölçümleri alınan her atıksu için yapılırken yağ-gres, nitrat, BOİ ölçümleri ise aralıklarla yapılmıştır.

3.1.5. Kullanılan membran ünitesi

Deneylerde kerafol marka 1,5 m² yüzey alanına sahip silindirik seramik membran modülü kullanılmıştır. Por boyutu 200 nm'dir. Seramik membran modülü 2,8 mm dış çapa, 2,3 mm iç çapa ve 165 kanala sahiptir. Polimer(Polymer) housing içerisine yerleştirilmiş olan seramik membranın uzunluğu 315 mm'dir. Membran modülü ve filtrasyon sistemi şekil 3.3'te ve membran modülü de Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Sürekli çalışmalarda kullanılan membran modülü ve filtrasyon sistemi



Şekil 3.4. Seramik membran modülü

Kullanılan seramik membran tıkanığı zaman, basınçlı hava kullanılarak geri yıkanmıştır. Ayrıca membran belli zamanlarda kimyasal temizleme işlemlerine de tabi tutulmuştur. Geri yıkamaya başlamak için öncelikle vanalar (sırasıyla 1 - 4 ve 6) yardımıyla filtrasyon işlemi durdurulmuştur. Hemen akabinde permeate hattından 2 dakika boyunca basınçlı hava verilerek (vana 3) filtrasyon esnasında membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının sıyrılması ve retentate hattından (vana 4) reaktöre alınması sağlanmıştır. Membran iyice tıkanığında belirlenen zamanlarda membran modülü flanşlardan sökülerek sistemden çıkartılmıştır. Daha sonra çıkarılan membran modülü 12 saat boyunca %2'lik H_2SO_4 çözeltisine konmuştur. Bu işlemin akabinde 1 saat boyunca saf suda bekletilen membran modülü tekrar sisteme monte edilmiştir. Sisteme takılan membran modülü basınçlı hava ile 2 bar basınçta 5 saniye geri yıkanarak filtrasyona yeniden başlanmıştır.

3.1.6. Kullanılan kil ve özellikleri

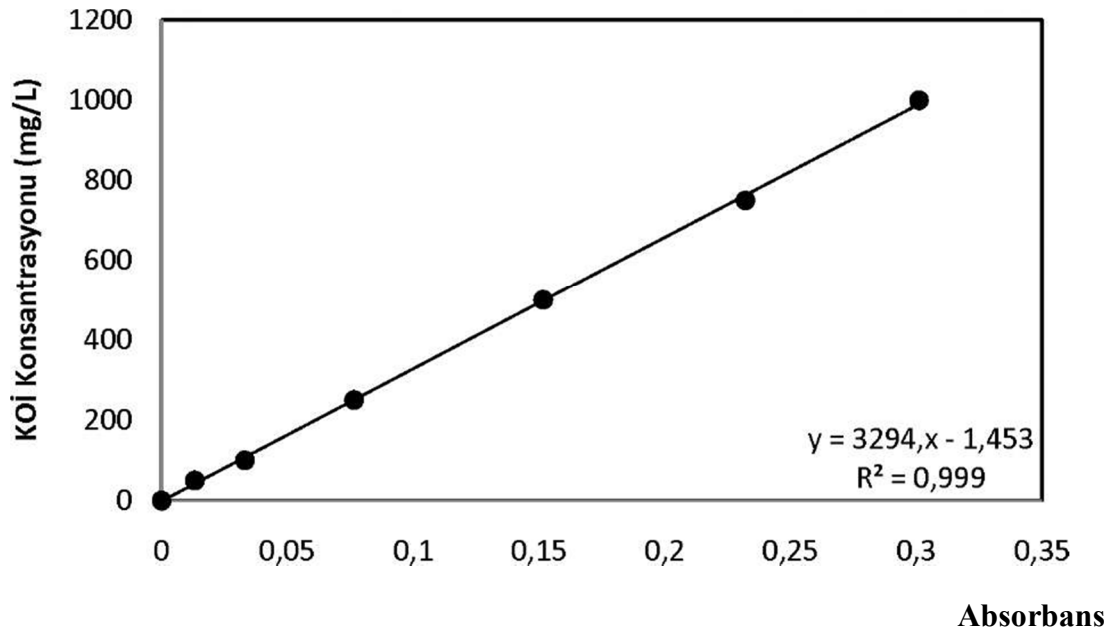
Bu çalışmada, koagülant yardımcısı ve adsorbent olarak Anka Nanoteknoloji Ltd. Şirketi tarafından Erzurum'un Narman ilçesinden çıkarılan doğal kil kullanılmıştır. Mineral, öncelikle doğal olarak kurutulduktan sonra 110^0C 'de etüvde 4 saat kurutma işlemine tabi tutulmuş, daha sonra öğütölmüş ve ASTM standart elekler kullanılarak elenmiş ve 1-0,5-0,06 mm boyutundaki kil bu çalışmada kullanılmıştır. Reaktöre ilave edilen kil konsantrasyonu 1 g/L olup, çalışma boyunca bu konsantrasyon sabit tutulmuştur.

3.2. Yöntem

3.2.1. KOİ analizi

Çalışmada KOİ analizi Standart Metotlarda (APHA 2005) ifade edilen yöntemlere göre yapılmıştır. Alınan numune filtre kâğıdından süzölerek filtrelenmiş KOİ analizi yapılmıştır. KOİ ölçümü için, 850 mg Potasyum Hidrojen Ftalat 0,5 L saf suda çözölerek elde edilen 2000 mg/L KOİ stok çözeltisinden standartlar

hazırlanmıştır. Daha sonra bu standartlardan 1.5 mL alınarak üzerine litresinde 10,216 g $K_2Cr_2O_7$, 167 ml H_2SO_4 ve 33 g $HgSO_4$ bulunan parçalama çözeltisinden 1 mL ve son olarak litresinde 11 g $AgSO_4$ bulunan H_2SO_4 asit çözeltisinden 1,5 mL eklenerek $148 \pm 2^\circ C$ 'de 2 saat boyunca bir termoreaktörde (WTW marka CR3000 model) ısıtılmıştır. Daha sonra reaktörden alınan örnekler oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutularak 600 nm'de Spekol 1100 (Carl Zeiss Technology) marka spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak Şekil 3.5'te verilen kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

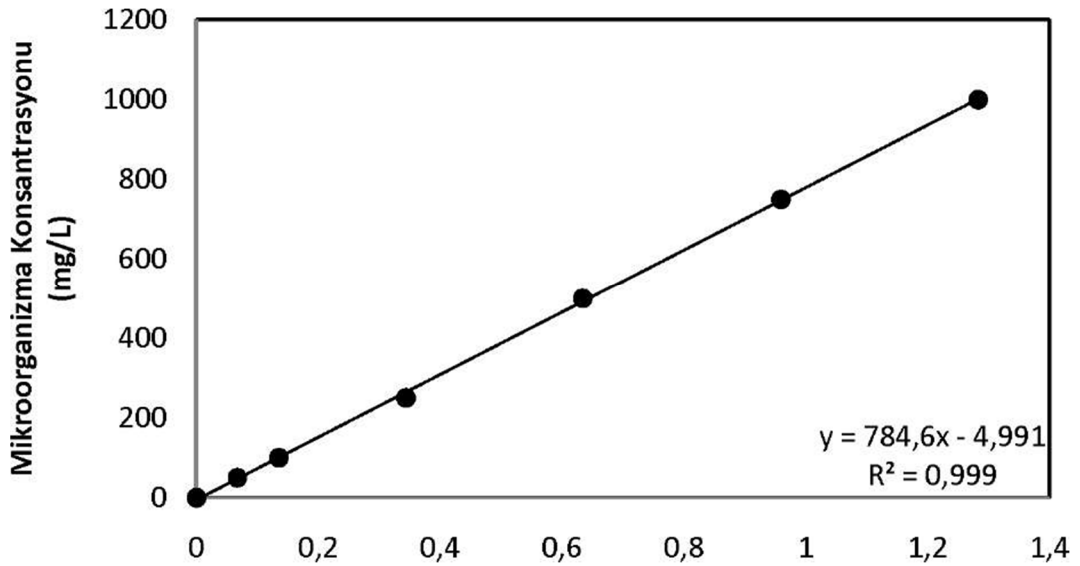


Şekil 3.5. KOİ konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

3.2.2. Askıda katı madde tayini

Çalışmada mikroorganizma konsantrasyonunun ölçümleri spektrofotometrik olarak Spekol 1100 (Carl Zeiss Technology) marka spektrofotometrede yapılmıştır. Standart metotlara göre 525nm'de kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve mikroorganizma konsantrasyonları bu eğriye göre bulunmuştur (Şekil 3.6). Ayrıca gravimetrik olarakta mikroorganizma konsantrasyonu Standart Metot 'a göre tayin edilmiştir (APHA, 1995).

İyice karıştırılan numune sabit tartıma getirilmiş ve filtre kağıdından süzölmüştür. Filtre kağıdı 105°C’de yaklaşık 2 saat kurutulup yeniden sabit tartıma getirilerek ağırlığı tartılmış ve konsantrasyon hesaplanmıştır.



Şekil 3.6. Mikroorganizma konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

3.2.3. BOİ ölçümü

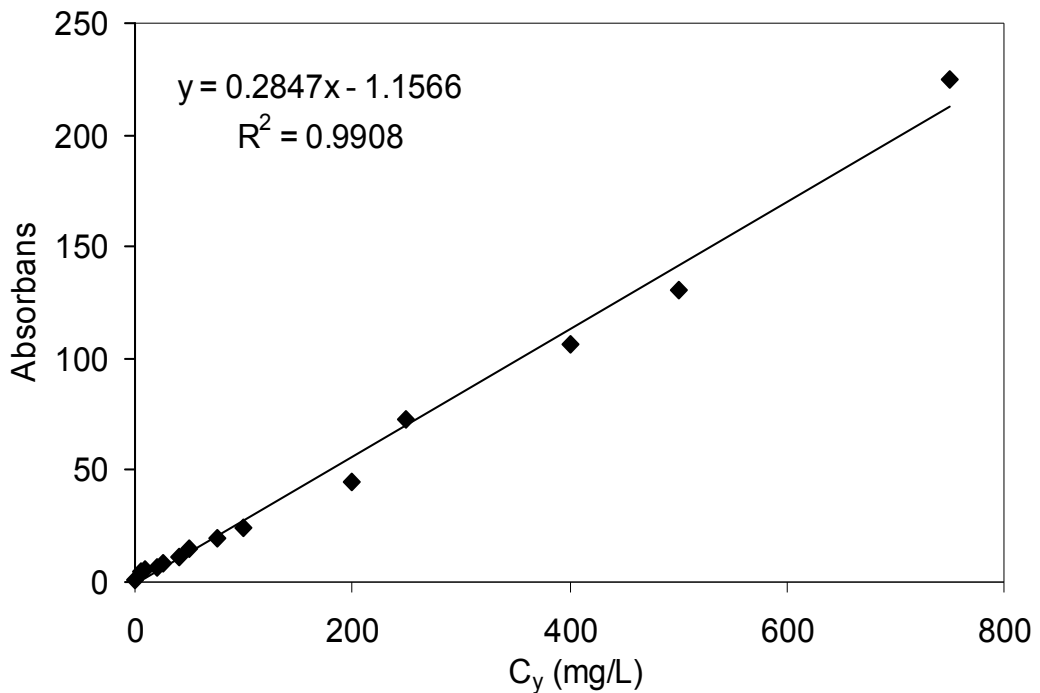
Atıksuyun anlık BOİ değerlerini bulmak amacıyla Applitek Ra- COMBO lab (Lab Analyzer for Toxicity and BOD) marka atıksu respirometresi kullanılmıştır.

3.2.4. pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen ölçümü

Reaktördeki pH ve sıcaklık elektrometrik metoda göre WTW marka multiline P4 model çoklu parametre ölçer cihazı yardımıyla sürekli olarak ölçülerek kaydedilmiştir. Membran elektrot metoduna göre, oksimetre probunun numuneye daldırılması ile numunedeki çözünmüş oksijen miktarı okunarak belirlenmiştir (APHA 1995).

3.2.5. Yağ ve gres ölçümü

Yağ ve gres ölçümleri “Yağ-Gres, Petrol-Hidrokarbonu” ölçüm cihazı (Wilksir HATRT-2) kullanılarak yapılmıştır. Cihaz IR bölgede çalışmakta olup yağ-gres standardı olarak 30 numara (30W) motor yağı kullanılmış ve aşağıdaki prosedüre göre kalibre edilerek yağ ve gres analizleri yapılmıştır. Cihazın kalibrasyonunda kütleli ppm (mg/L) kullanılmıştır. Dereceli silindire 0,1 g yağ koyulduktan sonra üzeri hegzan kullanılarak 100 mL’ye tamamlanmış ve bu stok çözeltiden belirli oranlarda hegzan ile seyreltilerek cihazda absorbans değerleri okunmuş ve Şekil 3.7’de verilen kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Numunelerde yağ ve gres analizi yapılırken öncelikle numunenin pH’sı 2’nin altına 1:1’lik HCl ile düşürülmüş daha sonra belirli miktarda hegzan numuneye ilave edilerek hegzanın yağ ve gresi çekip alması sağlandıktan sonra yağ-gres ölçüm cihazı aracılığı ile yağ-gres analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.7. Yağ-gres analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

3.2.6. Nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının belirlenmesi

Nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının ölçümleri Dionex ICS 3000 marka iyonkromatografi cihazı ile yapılmıştır.

3.2.7. Fosfat ölçümleri

Çalışmada KOİ analizi Standart Metotlarda (APHA 2005) ifade edilen yöntemlere göre yapılmıştır. Fosfat analizi amonyum vanadomolibdat kullanılarak spektrofotometrede 400 nm dalga boyunda absorbans ölçülmesi neticesinde tayin edilmiştir.

3.2.8. Toplam organik karbon (TOK) ve toplam azot (TN) ölçümleri

Toplam organik karbon ve toplam azot ölçümleri Teldyne-Tekmar Apollo 9000 TOC-TN analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.9. Çamur yaşı

Çamur yaşı mikroorganizmaların sistemdeki kalış zamanı olarak tanımlanır. Sürekli denemeler süresince çamur yaşı, yoğunlaşmış çamurun bir kısmının reaktörden günlük olarak elle uzaklaştırılmak suretiyle ayarlanmıştır. Bu sayede reaktörde istenilen çamur yaşında kontrollü deneyler yapılmıştır.



Şekil 3.8. Çamur uzaklaştırmada kullanılan pompa

3.2.10. Hidrolik kalış süresi

Biyolojik arıtımın gerçekleşebilmesi için en önemli koşullardan biri arıtımı sağlayacak mikroorganizmaların, arıtımı gerçekleştirilecek organik içerikle uygun temas süresidir. Bu süre hidrolik bekleme süresi olarak bilinir ve giriş debileri kullanılarak ayarlanabilir. Hidrolik kalış süresi Şekil 3.9’da gösterilen atık su besleme pompası yardımıyla ayarlanmıştır. Bu pompa peristaltik bir besleme pompası olup, istenilen debide atık suyun reaktöre beslenmesinde kullanılmıştır. Reaktör hacmi bilindiğinden besleme debisinin ayarlanmasıyla hidrolik kalış süresi rahatlıkla belirlenmiştir.



Şekil 3.9. Besleme pompaları

3.2.11. Membran akısı

Membran akısı bir membran filtrasyon sisteminde ölçülmesi gereken en önemli parametredir. Bir membranın; sudan ayrılması istenenleri mümkün olan en yüksek derecede membrandan geçirmemesi, suyu ise olabildiğince fazla miktarda geçirmesi beklenir. Bu nedenle membrandan geçen sıvı miktarı yani membran akısı sürekli olarak ölçülmeli ve proses parametreleri ile olan ilgisi belirlenmelidir. Akıların belirlenmesinde hassas teraziden yararlanılmıştır. Terazide bulunan bir kaptaki, membrandan geçerek gelen su biriktirilmiş ve terazideki ağırlık artışı kaydedilmiştir. Elde edilen verilerden akı hesabı gerçekleştirilmiştir.

3.3. Montmorillonit Kilinin Karakterizasyon Çalışmaları

Ön arıtımda kullanılan montmorillonit kili için pH'ya bağlı olarak zeta potansiyel analizi, BET yüzey alanı ile por boyut analizi, XRD, XRF, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır.

3.3.1. BET ile yüzey alanı ölçümü

Kilin boşluk oranının (H_2O_2 içeriği) ve buna bağlı olarak değişen yüzey alanının adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek amacıyla çok noktalı BET yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Kil ve farklı kimyasal işlemlere tabi tutulan kil numunelerinin ön hazırlık aşamasında etüvde $105^\circ C$ 'de 16 saat, cihazın (Quantachrome NOVA 4000E) degas bölümünde ise $300^\circ C$ 'de yaklaşık 7 saat azot gazı altında kurutma işlemi yapılarak ölçüm sonucunda elde edilen yüzey alanı değerleri belirlenmiştir.

3.3.2. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi

Çeşitli boşluk oranına sahip kil numunelerinin morfolojik yapısı ve sülfonlandıktan sonra numunelerin morfolojik yapısında oluşan değişimler SEM cihazından (JEOL/JSM-6510LV SEM) alınan görüntülerle belirlenmiştir.

3.3.3. FTIR analizi

Kil numunesinin ilk hali ve sonrasında uygulanan işlemlerle kimyasal yapılarında oluşan değişim IR spektrumları ile aydınlatılmıştır. $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çalışan FTIR cihazı (Perkin Elmer Spectrum one) kullanılarak KBr ile 100:3 oranında karıştırmayla hazırlanan numunelerde analizler gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. X-Ray Diffraction (XRD) analizi

XRD analizlerinde Rigaku Dmax 2200 XRD model XRD cihazı (adım aralığı $0.02^\circ 2\theta$, $10^\circ 2\theta/\text{min}$ artış hızı) kullanılmış olup kristal çapları (002) ve (300) düzlemlerinden yansıyan ışıklardan yararlanarak Sherrer eşitliği ile hesaplanmıştır. XRD analiz sonuçları Materials Data, Inc., (MDI), Jade 5.0 XRD yazılım programıyla incelenmiş ve ICDD referans difraktogramlarla kıyaslama yapılarak elde edilen ürün karakterize edilmiştir.

3.3.5. pH'ya bağlı olarak zeta potansiyel analizi

Bir miktar numune, 50 ml destile su içinde manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırıldıktan sonra karışımdan temsili numune alınmıştır. Alınan temsili numune destile su içinde seyreltilmiş ve ultrasonik prop ünitesinde 20 şiddetinde 2 dakika karıştırıldıktan sonra lazer tekniği ile çalışan Malvern Nanosize ZS-3600 cihazında numunenin pH'ya bağlı zeta potansiyel değerleri ölçülmüş ve grafikleri çizilmiştir.

3.3.6. Kalitatif faz (minerolojik) analizi

Philips PW-2404 model Dalgaboyu dağılımlı X-Işını Floresan Spektrometre cihazı ile yapılan yarıkantitatif element analizi sonucunda numunede elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Yarıkantitatif element analizlerinde periyodik cetvelde Oksijen-Uranyum arasındaki elementler tanımlanabilmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Pilot Tesisten Alınan Atıksuyun Karakterizasyonu

Yapılan çalışmalar sonucunda, süt ve süt endüstrisinden kaynaklanan atıksuların yüksek derecede kirlilik içerdiği, bunun için de kesinlikle alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılması ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (S.K.K.Y.) belirtilen alıcı ortam standartlarının sağlandıktan sonra deşarjı gerekmektedir.

Çalışmada arıtma verimi, KOİ parametresi dikkate alınarak belirlenmiştir. Arıtma sonucu elde edilen değerler yürürlükte olan kanala deşarj limitleriyle (Anonymous 2004) karşılaştırılarak arıtma veriminin yeterli olup olmadığına karar verilmiştir. S.K.K.Y 'nde gıda sektöründe yeralan süt ve süt ürünlerini işleyerek üretim yapan işletmelerin, oluşturdukları atıksuları arıttıktan sonra alıcı ortamlara vermeleri gereken deşarj standartları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sektör gıda sanayi (Süt ve süt ürünleri) (Anonymous 2004).

PARAMETRELER	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/l)	150	160
YAĞ VE GRES	(mg/l)	60	30
PH		6-9	6-9

Çizelge 4.2. Pilot tesisten alınan atıksuyun karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon (mg/L)
TKOİ	19341
ÇKOİ	8477
PKOİ	10864
BOİ	9285
TKM	16850
AKM	8400
pH	6,2
TN	103
TP	51
TOK	1800
Yağ	80

Atatürk Üniversitesi pilot süt fabrikasından farklı zamanlarda 18 kez alınan (kış ve ilkbahar ayları olmak üzere toplam 6 ay) atıksuyunun karakterizasyonu yapılmış ve ortalama değerleri çizelge 4.2’de belirtilmiştir.

4.2. Pilot Tesisten Alınan Atıksuyun Kimyasal Arıtımı

4.2.1. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon işlemi ile arıtım

Daha önce konuyla ilgili yapılmış çalışmalardan süt ve süt ürünleri endüstrisinden kaynaklanan atıksuların kimyasal arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan çalışma sayısının oldukça sınırlı olduğu görülmektedir. Kimyasal arıtma ya geri kazanma amacıyla ya da şehir kanalizasyonuna deşarj öncesi ön arıtma amacıyla yürütülmüştür. Amaçlara bağlı olarak deneylerde farklı koagülantlar kullanılmıştır.

Çalışmada ilk işlem olarak, pilot tesisten alınan atıksu hiçbir işleme tabi tutulmadan 1 saat süreyle çöktürmeye bırakılmıştır. Sadece çöktürme işleminden sonra, atıksuyun üst kısmından alınan numunede KOİ ve AKM ölçülmüştür. Çöktürme sonunda %26 KOİ

ve %60 AKM giderim verimi elde edilmiştir. Daha sonra aynı atıksu koagülant madde ilave edilmeden jar testine (100 rpm'de 5 dakika hızlı karıştırma, 20 rpm'de 15 dakika yavaş karıştırma ve 30 dakika çöktürme) tabi tutulmuş ve %41 KOİ, %58 AKM giderim verimi elde edilmiştir.

Koagülasyon, kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile bir araya gelip yeterli Van Der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi ile gerçekleştirilir (Çiftçi 2007). Koagülant madde ilave edilmeden yapılan jar testi deneyi ile yüzey yükünün indirgenmesi, zıt yüke sahip elektrolitin ortamda mevcut olmasından dolayı elektriksel çift tabakanın itme potansiyeli değişmemiş ve bu yüzden de istenilen arıtma verimlerinin elde edilemediği düşünülmektedir.

Atıksuya uygulanan bu iki yöntemden sonra farklı koagülant maddeler kullanılarak jar testi deneyleri yürütülmüş ve KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır. Atıksuyun kimyasal arıtma deneyleri için dörtlü jar-test cihazı kullanılmıştır. Deneylerde koagülant madde olarak alum, demirsülfat ve montmorillonit kili kullanılmıştır. Denemeler esnasında en iyi pH aralığında, optimum koagülant cinsi ve dozajı araştırılmıştır.

Çizelge 4.3. Koagülasyon ve flokülasyon deneylerinde kullanılan parametreler

Parametreler	Parametre aralığı
pH	4,5,7,9
Koagülant cinsi	Alum,demirsülfat,montmorillonit
Koagülant dozu (g/L)	0,25 -0,5 – 1- 2

Çalışma sırasında pilot tesisten alınan atıksu jar testine tabi tutulmadan önce KOİ analizi yapılmıştır ve ham atıksuyun KOİ değeri 18000-20000 mg/L arasında değişiklik göstermiştir. 800 mL hacmindeki 3 beherin içine 500 mL atıksu konulmuş ve seçilen koagülantlar atıksuya dozlanmıştır. pH ayarı için 1 N H₂SO₄ veya 1 N NaOH kullanımı tercih edilmiştir. Çökme işlemi sonrasında atıksuyun üst

kısından alınan örneklerde KOİ, AKM, pH ve yağ-gres parametrelerinin ölçümü yapılmıştır.

Deneyler sırasında 100 rpm'de 5 dakika hızlı karıştırma, 20 rpm'de 15 dakika yavaş karıştırma ve 30 dakika çöktürme işlemleri uygulanmıştır (Ekdal 2000).

Çizelge 4.4. Jar testi deneylerinde kullanılan farklı koagülant maddelerin sıcaklık ve pH değişimleri

Koagülant Madde Cinsi	T ₀ (°C)	T ₁ (°C)	pH ₀	pH ₁	pH ₂
Montmorillonit	16,4	16,9	8	7,8	7
Alum	15,4	14,9	6,4	7,6	7
Demir Sülfat	16	14,6	7,4	7,4	12

(T₀ (°C):atıksuya koagülant madde ilave edilmeden önceki sıcaklık değeri, T₁ (°C):atıksuya koagülant madde ilave edildikten sonraki sıcaklık değeri, pH₀: atıksuya koagülant madde ilave edilmeden önceki pH değeri, pH₁: atıksuya koagülant madde ilave edildikten sonraki pH değeri, pH₂:jar testi deneylerinde atıkuyun getirilen sabit pH değeri)

Deneyisel çalışmada her atıksu numunesinde başlangıç pH değeri 6-8 aralığındadır. Atıksuya montmorillonit ve alum eklendiğinde pH değeri 8'den 7'ye düşmüştür. Çalışmada montmorillonit ve alum için pH değerinde yalnızca ilk besleme anında bir süre düşüş olmuş, ardından da tekrar eski değerine yükselmiştir. Sütün yapısında bulunan proteinler ve diğer bileşiklerin pH değerini artırdığı düşünülmektedir.

Asidik veya bazik ortamlara kil eklendiğinde zamana bağlı olarak pH değerinin değiştiği görülmektedir. Kil/ su karışımında özellikle kimyasal adsorpsiyon önemlidir, bu da doğal, asidik,bazik şartlarda pH değerinin değişim etkisinin sebebidir.

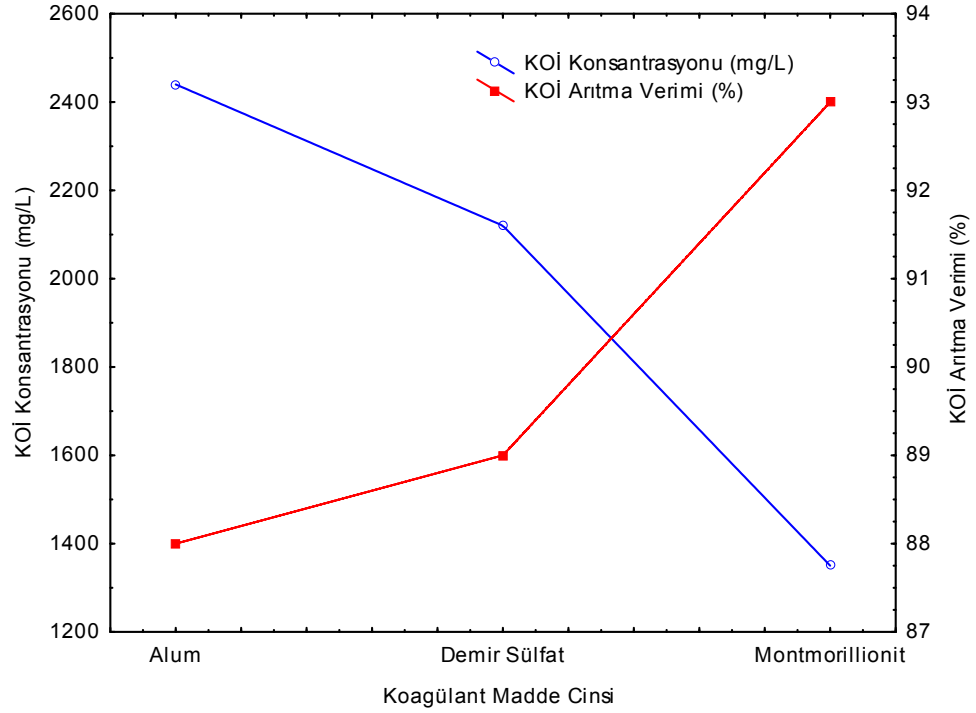
pH'ın koagüant eklendiğinde hemen artması koagülantların sulu ortam pH'sına bağlı olarak form değiştirmelerine neden olmakta ve flok oluşumunun yetersiz kalmasından dolayı istenilen arıtma veriminin elde edilmesini engellemektedir. Ortamda anyonların bulunması flokülasyon derecesini etkiler. Sülfat iyonu asit aralığında flokülasyonu yükseltir, alkali aralığında ise düşürür. Yapılan denemelerde her üç koagülantın

kimyasal yapıları gereği farklı kimyasal ve fiziksel etkileşimlerinden dolayı aynı pH değerlerinde verimlerinin aynı olmadığı görülmektedir.

pH artışının nedeni sıvı içindeki pH'ın H^+ iyonu ile (-) yüklü kilin yüzeyinde ve elektriksel çift tabakada oluşan yüzey yükünün değişmesidir. Atıksu içinde bulunan H^+ iyonlar kil içindeki katyonlarla yer değiştirmektedir. pH azalmasının nedeni; H^+ iyonlarla SiO^- , AlO^- gruplarındaki (-) yüklerin kilin yüküyle yer değiştirmesi veya kil kafesi içindeki bazı katyonların H^+ iyonu ile yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Alkan ve ark. 2004).

4.2.1.a. Aynı şartlarda uygun koagülant cinsinin belirlenmesi

Bu çalışmada deneysel çalışmalar boyunca, ön arıtmadan geçirilen atıksuyun KOİ analizleri günlük olarak yapılmıştır. Jar testine tabi tutulan atıksuyun KOİ değeri ortalama 2000 mg/L'nin altında bulunmuştur. Jar testi deneyinde uygun koagülant cinsini belirlemek için montmorillonit, alum ve demirsülfat koagülant olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Denemelerde kullanılan farklı koagülant maddelerin KOİ giderim verimleri (alum ve montmorillonit için pH=7, demirsülfat için pH=12, doz=1 g/L, 100 rpm'de 5 dakika hızlı karıştırma, 20 rpm'de 15 dakika yavaş karıştırma ve 30 dakika çöktürme işlemine tabi tutulmuştur).

Jar testi deneyinde en fazla kullanılan koagülantlar alum ve demirsülfattır. (+) yüklü Al ve Fe, atıksuda bulunan (-) yüklü kolloidlerle birleşir ve nötralize olurlar. pH'ın yaklaşık 7 olması alum floklarının en az çözünür olduğu durumdur. pH 7.6'dan daha düşükse flok yükü pozitif ve 8.2'den yüksek olduğu durumda ise flok yükü negatiftir. Bazı endüstri atıksularının arıtılmasında kullanılan yüksek alum dozajı, flokülasyon pH'sına bağlı olarak, önceden çökmeye sebep olabilir. FeSO_4 'ün KOİ gideriminde yük nötralizasyon mekanizması önemli rol oynamaktadır. Denemelerde koagülant olarak alum ve demirsülfat kullanıldığında KOİ giderim veriminin azalmasının sebebinin, yavaş karıştırma sırasında elektrokimyasal olarak çözünen alüminyumun homojen dağılımının sağlanamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Süt endüstrisi atıksuyuna sadece kil eklendiğinde zıt yüklerin birbirini çekerek daha kolay flok oluşturdıkları söylenebilir. Ortama koagülant olarak demirsülfat eklendiğinde flok oluşumunun yavaşlamış olduğu ve bundan dolayı da KOİ arıtma veriminin azaldığı düşünülmektedir.

Killer (-) yüklüdür, suda oluşturdıkları floklarla ağırlaştırma özellikleri vardır. Su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek olan killer çok küçük boyutlu olmasından dolayı su içinde uzun süre kalıcı süspansiyonlar oluşturabilirler. Killer, sahip oldukları düşük negatif yükleri ve flokları ağırlaştırma özellikleriyle aktif silika gibi davranırlar. Bu nedenlerden dolayı yapılan denemede, montmorillonit suda bulunan çözünmüş, süspanse, kolloidal ve çökemeyen maddeleri kimyasal koagülasyon-flokülasyon ve bunları takiben çöktürme işlemi ile arıtmayı en iyi sağlayan koagülant olarak belirlenmiştir.

Karpati ve ark. (1989) yapmış oldukları çalışmada, süt atıksularına ön arıtma olarak Ca(OH)_2 ve FeSO_4 kimyasallarını uygulamışlardır. Yapmış oldukları fiziksel ve kimyasal arıtma çalışmalarında yüksek KOİ arıtma verimi elde etmişlerdir.

Blanc ve Navia (1990) koagülasyon-flokülasyonu, ön arıtma olarak uygulanabilirliği açısından incelemişlerdir. Koagülant olarak FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve alum kullanmışlardır. Çalışma, sütün belli bir oranda seyreltilmesiyle elde edilen sentetik numuneyle yürütülmüştür. Çalışmalar sonunda FeCl_3 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile %70'in üzerinde, alum ile %65'in üzerinde KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Blanc ve arkadaşlarının 1991 yılında yaptıkları bir çalışmada, koagülant olarak FeSO_4 , lignosulfonik asit ve karboksimetilselüloz kullanılmıştır. Max KOİ giderim %'si 67-90 arasındadır. ÇKOİ/TKOİ oranının en düşük olduğu değerde en fazla KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Geleneksel koagülantlar dışında yağ ve proteinlerin parçalanması için farklı koagülantlar kullanmışlardır.

Sarkar ve ark. (2005) süt endüstrisinden kaynaklanan atıksuyun yeniden kullanılması için yapmış oldukları çalışmada, koagülasyon, adsorpsiyon ve membran seperasyonlarını tercih etmişlerdir. Bu araştırmada bütün ön arıtma çalışmaları, koagülantların farklı tipleri kullanılarak yapılmıştır. Bu koagülatlar, inorganik, polimerik ve biyolojik kökene sahip organik olarak sıralanmıştır. Koagülant arıtma, değişik pH ayarlarında farklı dozlar kullanılarak yapılmıştır. Arıtmanın devamında da

aktif kömürün kullanıldığı biyolojik arıtma çalışması yapılmıştır. Çalışmada iki ön arıtma yöntemlerinin birleşik etkileri ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda renk ve kokunun tümüyle giderildiği ve aktif kömür kullanımından sonra bu durumun süreklilik arz ettiği görülmüştür. Buna bağlı olarak ön arıtılmış su, reverse osmoz membranlarından geçirilmiş ve sistemden çıkan su iyi kalite de bulunmuştur. Sonuç olarak, arıtılmış suyun karakteristiği, süt tesisinin prosesi sırasında kullanılan su ile karşılaştırılmış ve süt üretimi için arıtılmış suyun geri kazanılabileceği veya yeniden kullanılabileceği görülmüştür.

Sarkar ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada, süt endüstrisi atıksuyu koagülasyon işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra atıksu membrandan geçirilmiştir. Son zamanlarda yeni membranların üretilmesiyle, yüksek akı sağlanması için inorganik, organik ve polimerik formda koagülantlar kullanılarak ön arıtım teknikleri geliştirilmiştir. Bu çalışmada ön arıtmadan geçirilen su çapraz akış ters osmoz membran sistemden geçirilmiştir. Sonuçta yüksek kalitede su çıkışı sağlanmıştır. Koagülant olarak alum, ferrikklorid, polialüminyumklorid, PAC kullanılmıştır. 100-1000 mg/L arasında koagülant dozu belirlenmiştir. 5 dakika magnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra bekletme süresi 2 saat tutulmuştur. pH 4-6,5-8 değerlerinde denemeler yapılmıştır. Çalışmada ferrikklorid alümandan daha iyi sonuç vermiştir. 500 mg/L dozajda ferrikklorid ve alum pH 6,8-8 aralığında en iyi verim elde edilmiştir. PAC pH 6 değerinde %95 bulanıklılık giderilmiştir. Ferrikklorid fazla kullanıldığında suya portakal rengi vermiştir. Bu durum yük nötralizasyonu ile açıklanmıştır. Alüminyumun Alzheimer hastalığına ve kan kanserine sebep olduğu bilinmektedir. Sentetik polimerik koagülantların, inorganik koagülantlardan fazla avantajı bulunmaktadır.

4.2.1.b. Uygun pH aralığının belirlenmesi

Atıksuyun kimyasal arıtımında pH değişiminin etkisini araştırmak için 0,5-1-2 g/L koagülant kullanılarak pH 4, 5,7 ve 9 değerlerinde deneyler yapılmıştır.

Çizelge 4.5. Montmorillonit ile yürütülen deneylerde elde edilen KOİ giderim verimleri

KOİ Giderme Verimi, %				
Koagülant miktarı	pH=4	pH=5	pH=7	pH=9
0,5 g/L	78	77	80	79
1 g/L	87	87	93	82
2 g/L	80	82	86	84

Elde edilen KOİ giderim verimleri sonucunda 1g/L montmorillonit kullanıldığında, optimum pH aralığında montmorillonitin demirsülfat ve aluma göre KOİ giderim veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. Çalışmada alum ile yürütülen deneylerde elde edilen KOİ giderim verimleri

KOİ Giderme Verimi, %				
Koagülant miktarı	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
0,5 g/L	82	80	76	74
1 g/L	83	83	83	88
2 g/L	81	82	83	84

Alum ile elde edilen KOİ giderim veriminin pH 7 değerinde arttığı Çizelge 4.6'da görülmektedir. Çalışılan pH aralıklarında ortamda bulunan alüminyumun büyük bir kısmı $Al(OH)_3$ formunda bulunmaktadır ve bu formdaki türün flok oluşturma eğilimi çok yüksek olduğu için kirleticinin giderim veriminin de bu yüzden arttığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.7. Alüm ilavesi ile elde edilen KOİ giderim verimlerinin literatürle karşılaştırılması

Optimum pH	KOİ Giderme Verimi	Kaynak
4,5-5	%48-68	Rusten ve diğ., 1990
-	%55	Hamoda ve Al-Awadi, 1996
5-6	%36-54	Ekdal, 2000
4-7	%74-88	Bu çalışma

Süt endüstrisi atıksuyunun ön arıtımında jar testi yapılan deneyler sonucunda elde edilen değerler, literatürde benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Bu çalışmalara ilişkin sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Çalışmada demirsülfat ile yürütülen deneylerde elde edilen KOİ giderim verimleri

KOİ Giderme Verimi, %				
Koagülant miktarı	pH=5	pH=7	pH=9	pH=12
0,5 g/L	60	70	72	80
1 g/L	65	75	80	89
2 g/L	64	76	77	82

Koagülat olarak 1 g/L demirsülfat kullanıldığında KOİ giderim verimi pH 12 değerinde %89 iken pH 5’te %65’e düşmüştür. Demir (+) yüklü olduğundan dolayı, atıksu içinde zıt yükler birbirini çekecek ve daha büyük floklar oluşturarak çökelmeleri hızlanacaktır.

3 koagülant kullanılarak yapılan jar testi deneyinde pH 7 değerinde 1 g/L montmorillonit kullanıldığında en yüksek KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Yapılan pH optimizasyonu sonucu alüm için pH 7 değeri, demir sülfat için pH 12 değeri optimum pH olarak belirlenmiştir (Blanc and Navia 1990).

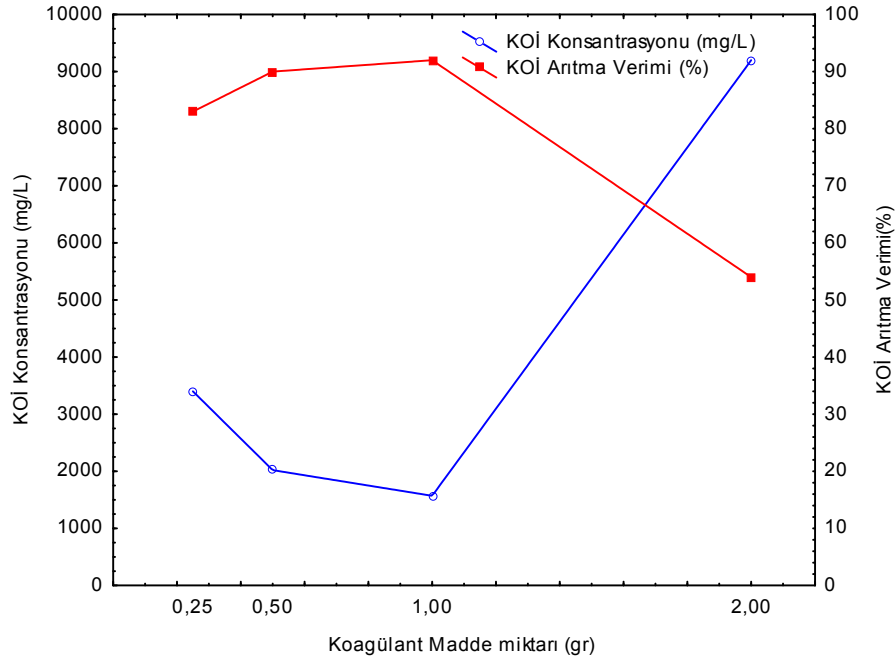
Tanık ve ark. (2002), İstanbul'da bir süt üretim tesisinde kimyasal arıtılabilirlik çalışması yapmışlardır. İstanbul'da arıtılmış sular, İstanbul Büyük Şehir Belediyesi'ne bağlı İSKİ kanalına verilmektedir. Arıtılmış sular, bu kanala verilmeden önce de belediyenin deşarj standartlarını sağlamak için bir ön arıtmadan geçmektedir. Ayda bir kez kompozit olarak alınan numuneler üzerinde FeCl_3 , FeSO_4 ve alum kullanılarak optimum pH ve arıtılabilirlik verimlilikleri belirlenmiştir. Optimum pH, FeCl_3 ve FeSO_4 için 4-4,5 arasında, alum için 5-6 arasında bulunmuştur. KOİ giderim verimleri ise FeCl_3 için %72, FeSO_4 için %59 ve alum için ise %54 bulunmuştur.

4.2.1.c.Aynı şartlarda uygun koagülant dozunun belirlenmesi

En iyi pH aralığında uygun koagülant cinsi belirlendikten sonra optimum koagülant dozajının tespiti için 0,25 gr/L, 0,5 gr/L, 1 gr/L, 2gr/L montmorillonit ile kimyasal arıtılabilirlik deneyleri yürütülmüştür.

Çalışmada en düşük koagülant miktarında %82 KOİ giderme verimi, 2gr/L dozajında ise %52 KOİ giderme verimi elde edildiği Şekil 4.2'de görülmektedir. Optimum koagülant dozundan daha fazla miktarda koagülant madde kullanılması, atıksuyun arıtımında istenmeyen başka problemlere yol açacaktır. Atıksu miktarı ve deney düzeneği göz önüne alınarak laboratuvar şartlarında yapılan bu denemelerde koagülant dozları arasındaki fark çok azdır. Gerçek uygulamalarda kilogramlarca koagülant madde kullanılacağı düşünülürse, optimum koagülant dozunun tespitinin çalışmada ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ekdal ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptıkları çalışmada, koagülant olarak alum kullanılması durumunda %36 ile %54 arasında değişen KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. 200 mg/L ve 300 mg/L alum dozajlarında birbirine çok yakın KOİ giderme verimlerinin elde edildiği belirtilmiştir.



Şekil 4.2. Farklı miktarda kullanılan montmorillonit miktarının KOİ arıtma verimi (montmorillonit için pH 7 değerinde 100 rpm'de 5 dakika hızlı karıştırma, 20 rpm'de 15 dakika yavaş karıştırma ve 30 dakika çöktürme işlemine tabi tutulmuştur).

Hamoda ve Al-Awadi (1996) süt ve süt endüstrisi atıksularının kimyasal arıtma sonrası sulama amaçlı kullanılmasına yönelik bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu amaçla alum kullanarak atıksuları kimyasal olarak arıtmış ve bu arıtılmış suyla yapılan sulamanın bitkiler üzerinde etkisini incelemişlerdir. Optimum koagülant dozajında %50'nin üzerinde KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Kimyasal olarak arıtılmış su, sulama için gerekli olan su kalite kriterlerini sağlamıştır. Ancak, yüksek tuz oranı tarımsal arazilerdeki kullanımı kısıtlamıştır.

Kil minerallerinin atıksu arıtımında kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada kaolinit kullanılarak kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Optimum doz belirlenerek; alum, kireç ve demir üç klorür gibi kimyasallar kullanılarak arıtma verimi incelenmiştir. Endüstriyel atıksu ile yapılan denemelerde koagülant olarak kaolinit kullanılması halinde en yüksek arıtma verimine ulaşılmıştır. 240 rpm'de 1 dakika, 24 rpm'de 45 dakika yavaş karıştırıldıktan sonra 45 dakika atıksu bekletilmiştir. Maksimum KOİ giderim verimi 1000 mg/L kaolinit kullanıldığında elde edilmiştir. Atıksuyun başlangıç KOİ değeri 41575 mg/L iken arıtım sonunda bu değer

1497 mg/L değerine düşmüş ve verim %96 bulunmuştur. Yağ-gres %91 oranında sudan uzaklaştırılabilmiştir. Kaolinitin kullanıldığında en yüksek verimin elde edilmesinin nedeni elektriksel çift tabakanın sıkıştırılmak suretiyle tanecik destabilizasyonunun sağlanması ile yük nötralizasyonunun sağlandığı şeklinde yorumlanmıştır (Dölgen ve ark. 2008).

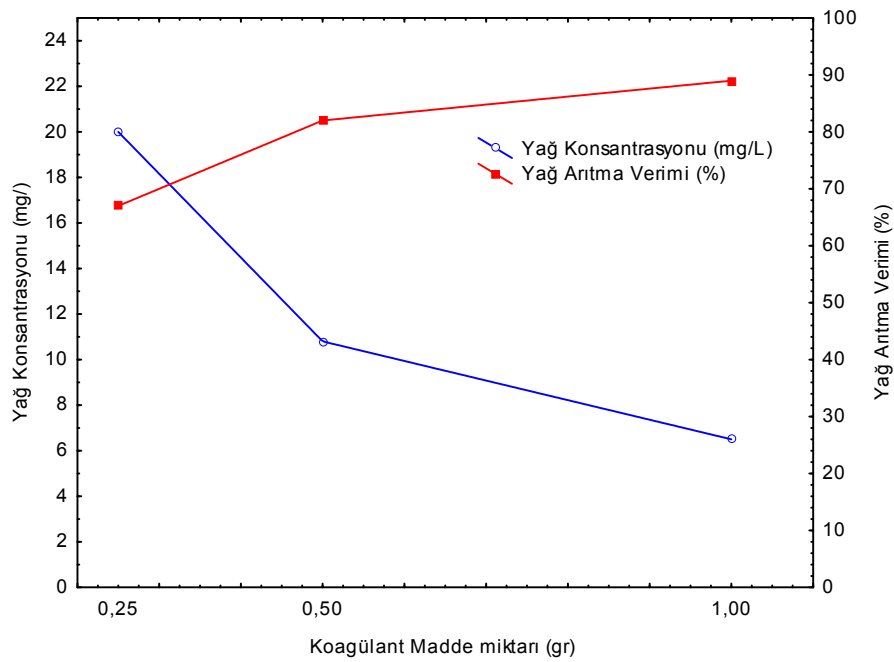
Kushawa ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada kesikli koagülasyon denemelerinde süt atıksuyunun arıtımı araştırılmıştır. Atıksu 200 rpm’de 5 dakika hızlı karıştırma, 20 rpm’de 2 saat yavaş karıştırma ve 15 dakika çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Koagülant olarak PAC, FeSO_4 , $\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kullanılmış ve pH 5-10 aralığında çalışılmıştır. Optimum dozu belirlemek için 100-5000 mg/L arasında koagülant kullanılmıştır. Her üç koagülant için optimum pH 8 olarak belirlenmiştir. Çalışma sonunda KOİ arıtma verimi %69,2-66,5-63,8 bulunmuştur.

A. Pala ve D. Sponza’nın 1994 yılında yaptıkları çalışmada, peynir altı suyunun kimyasal olarak arıtımı için $\text{FeSO}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ve karboksi metil selüloz (CMC) koagülant olarak kullanılmış ve 100 rpm’de 1 dk hızlı, 75 rpm’de 15 dk yavaş karıştırma yapılarak 3 saat çökmeye bırakılmıştır. Başlangıç KOİ konsantrasyonu 20000 mg/L olan atıksuda $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$ ile yapılan çalışmada maksimum %50, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$ ile yapılan çalışmada maksimum %52 KOİ giderme verimi elde edildiği belirtilmiştir. Seyreltilmiş peynir altı suyunun $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$ ün belli dozları ile kimyasal olarak arıtımı için yapılmış çalışmada KOİ konsantrasyonu 40000 mg/L olan peynir altı suyunda maksimum %30 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

4.2.1.d. Yağ giderimi

Süt endüstrilerinden gelen atıksular yağ içermektedir. Bu tip atıksular kanalizasyon sistemlerinin taşıma kapasitesi üzerine ters etkiler yapar. Bu nedenle yağlı maddelerin alıcı sulara ve kanalizasyon sistemlerine verilmesinde bazı kurallar ve kısıtlamalar konulmuştur.

Farklı dozlarda montmorillonitle yapılan çalışmalar kıyaslanarak en iyi yağ giderim yüzdesi belirlenmiştir. Başlangıçta atıksuda yağ miktarı 60-80 mg/L arasında değişirken, bu değer ön arıtmadan sonra 6 mg/L'ye kadar düşmüştür. En uygun koagülant dozunda (1 mg/L) yağ giderim yüzdesinin en fazla olduğu bulunmuştur. Şekil 4.5'te maksimum yağ giderme veriminin %89 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. Farklı miktarda kullanılan montmorillonitin yağ giderim yüzdesi

İleri ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada, tam karışimli kesikli reaktör kullanılmış ve deneme sonunda koagülant madde miktarı arttırıldıkça yağ giderme veriminin arttığı görülmüştür.

Çalışmada kullanılan montmorillonit kimyasal özelliğinden dolayı atıksu içinde bulunan yağ partiküllerini içine hapsedmiş ve atıksuya uygulanan jar testi ile daha büyük flok oluşturarak, çökelmeyi hızlandırmıştır. Süt endüstrisi atıksularının biyolojik arıtıma verilmeden önce atıksu içinde bulunan yağ miktarının minimize edilmesi gerekir. Yapılan bu çalışma ile süt endüstrisi atıksularında yağ miktarının azaldığı görülmektedir.

Çalışmada kullanılan montmorillonitin ülkemizin değişik bölgelerinde değişik renk ve özelliklerde bol miktarda bulunuyor olması, bu maddelerin yağ ayırma, renk gideriminde ve diğer arıtım işlemlerinde rahatlıkla kullanımını mümkün kılmaktadır.

4.3. Kuru Ağırlığın ve Oluşan Çamur Miktarının Belirlenmesi

ISOTHERM marka 110 mm çapındaki filtre kağıdı kullanılarak yapılan kuru ağırlık analizlerinde hızlı karıştırmadan sonra beherlerden alınan 1 mL numunenin etüvde kurutulmasından sonra kil,alum ve demirsülfatın kuru ağırlığı sırasıyla 1,9-2,1-2 gr/L bulunmuştur.

Jar testine tabi tutulan atıksu numunelerinin çamur miktarlarının hesaplanmasında Imhoff konisi kullanılmıştır. Kil ve alum için pH değeri 7, demirsülfat için pH değeri 12'ye ayarlanmış ve oluşan çamur miktarının hesaplamasında 1 g/L koagülant madde kullanılmıştır. Oluşan çamur miktarları sırasıyla 4 -2,5 - 3,5 mL olarak ölçülmüştür.

Çalışma sonunda her üç koagülant kullanıldığında oluşan çamur miktarlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Jar testine tabi tutulan atıksularda arıtma sonrası oluşan çamurlar, arıtma tesisleri için bir sorun olarak karşımıza çıkmasına rağmen bu çalışmada koagülant olarak kullandığımız montmorillonitin doğal bir malzeme olmasından dolayı düzenli çöp deponi sahalarına dökülebilmekte ve tarımsal üretimin yapılmadığı arazilerde dolgu malzemesi (muhtevastaki organiklerin stabil hale getirilmesinden sonra) olarak kullanılabilir.

Günümüzde doğal ve kolay temin edilebilir malzemelerden biri olan montmorillonitin arıtmanın çeşitli kademelerinde kullanımı, çevresel etkileri ve arıtma maliyetlerine olumlu etkilerinden dolayı yaygınlaşmaktadır. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin birim fiyatları montmorillonit, demirsülfat, alum için sırasıyla 30 TL/kg, 70 TL/kg, 120 TL/kg olarak belirlenmiştir. Montmorillonit yerine alum veya demirsülfat kullanılması birim maliyeti yükseltmiştir. Deneylerde kullanılan montmorillonit en düşük maliyetli malzeme olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışma ile arıtma performansı

oldukça yüksek olan montmorillonitin, atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan koagülantlara alternatif bir malzeme olabileceği ortaya konmuştur. Montmorillonit ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarından olumlu sonuçların elde edilmiş olması malzemenin çevre mühendisliği uygulamalarında kullanımının arttırılmasını ve bu alanda yürütülecek araştırmaların genişletilerek sürdürülmesini desteklemektedir.

4.4.Kimyasal Koagülasyon-Flokülasyon İşlemine Tabi Tutulan Atıksuyun Karakterizasyonu

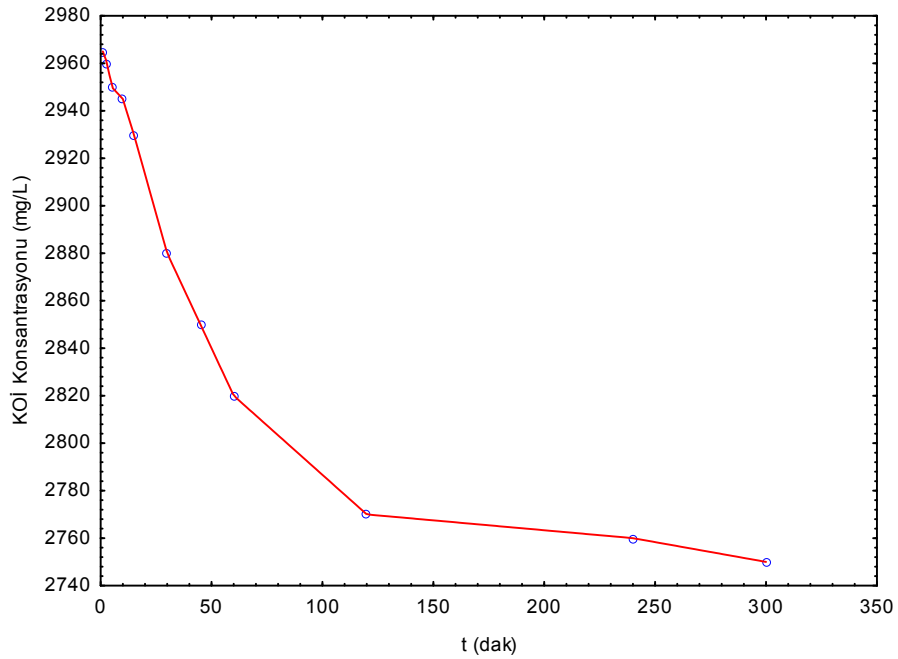
Çizelge 4.9. Jar testine tabi tutulan atıksuyun karakterizasyonu

Deneme No	KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)	pH
1	1080	440	58	29	7,1
2	1850	570	72	36	7,2
3	1640	520	89	42	7,1
4	2140	870	58	30	7,1
5	1625	655	48	22	7,6
6	2150	820	58	28	7,2
7	1130	320	95	52	7,2
8	1300	420	64	30	7,2
9	1400	450	72	38	8
10	1050	310	60	28	8
11	1160	300	35	18	7,1
12	1540	650	48	26	7,9
13	1450	480	70	36	10,7
14	1030	380	60	28	9,3
15	1300	490	67	30	6,7
16	1600	580	50	28	7
17	1570	470	40	22	9,8
18	1520	420	45	25	7,6
ORT*	1474	508	62	30	7,7

*Pilot süt fabrikasından farklı zamanlarda 18 kez alınan (kış ve ilkbahar ayları olmak üzere toplam 6 ay) atıksuyunun jar testine tabi tutulduktan sonraki ortalama değerleri

4.5. Adsorpsiyon

Atıksuyun kimyasal arıtımı yapılan çalışmanın bu kısmında da, montmorillonit kili adsorbent olarak kullanılmıştır. Deneyde pilot tesisten alınan ham atıksu, OSMONICS marka 155 cm² net yüzey alanına sahip membran filtrasyon ünitesinden geçirildikten sonra 250 mL'lik erlene konulmuş ve koagülant olarak 0,25 gr montmorillionit atıksuya eklenmiştir. 25°C'de ve yaklaşık pH 7 değerinde 24 saat boyunca 150 rpm'de çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Zamana karşı numuneler alınarak adsorpsiyon verimi hesaplanmıştır. Arıtma veriminin %8'lere kadar düştüğü Şekil 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.4. Adsorpsiyona tabi tutulan montmorillionit kilinin KOİ-zaman grafiği

Ham atıksuyun kimyasal arıtımının yapıldığı çalışmanın bu bölümünde, pH 7 değerinde, 1g/L montmorillionit kullanılarak yapılan jar testi deneyi ile adsorpsiyon deneyinin sonuçları karşılaştırıldığında, atıksuyun koagülasyon ve flokülasyon işlemi ile arıtımında 1 saat gibi kısa bir sürede %93 KOİ giderim verimi elde edildiği görülmüştür.

Dursun ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada, başlangıçta adsorbentin boş yüzey bölgelerinin adsorpsiyon için müsait olduğu belirtilmiştir. Ayrıca zamanla, genellikle de 3 saat içerisinde, adsorbent yüzeyinde hızlı bir şekilde birikim olduğu, daha sonra da adsorbentte kalan boş yüzeyler ile kil arasında itici güçlerin olmasından dolayı kilin adsorpsiyonunun zorlaştığı belirtilmiştir. Bu çalışmada da adsorpsiyon işleminden sonra KOİ giderim veriminin düşük olmasının nedeninin kilin başlangıçta boş olan yüzey bölgelerinin kısa sürede tıkanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çözünabilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofilik özellikleri ne kadar güçlü ise yüzeye tutunma o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken, zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olmamaktadır (Weber 1972; Keskinler vd 1994). Bu nedenle suda çözünebilme özelliği adsorpsiyon prosesinde farklı sonuçlar gösterebilen bir özelliktir.

Altunışık ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmada, aktifleştirilmiş Kalsiyum-bentonit PAS ön arıtımı amacıyla adsorbent olarak kullanılmış ve ön arıtım giderim verimi hesaplanmıştır. Aktifleştirilmiş Ca-Bentonitin kullanıldığında giderim verimi KOİ için %54, BOİ için %43 ve yağ-gres için %91 bulunmuştur. Deneysel çalışmada kullanılan adsorbentlerin peyniraltı suları için optimum çalışma şartları pH 6.2, sıcaklık 20°C, karışım hızı 60 dev/dakika, reaksiyon süresi 15 dakika ve optimum dozaj 82.25 gr/L olarak tespit edilmiştir. Aktifleştirilmiş Ca-bentonit ile doğal sepiyolitın giderim verimleri karşılaştırıldığında Ca-bentonitin (KOİ%54 Yağ-gres %91) giderim veriminin doğal sepiyolitten (KOİ %28 Yağ-gres %85) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Adsorbent olarak saf montmorillonit kili ve CTAB ile modifiye edilmiş montmorillonit kili kullanılarak yapılan kesikli bir çalışmada fenol giderilmiş ve CTAB-WT ile %60,

CTAB- MMT ile %78 verime ulaşılmıştır. Böylece fenol gideriminde CTAB-MMT nin, CTAB-WT'den daha başarılı olduğu bulunmuştur. Saf montmorillonit ile yapılan denemede ise istenilen verim elde edilememiştir (Mustafaoğlu 2011).

4.6. Montmorillonit Kili ile Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışmada montmorillonit kilinin saf hali ile jar testinde koagülant olarak ve adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak kullanılmasından sonra oluşan çamurların etüvde 105⁰C derecede kurutulmasından sonra elde edilen malzemenin FTIR, SEM, BET, XRD, zeta potansiyeli analizleri yaptırılmıştır. Montmorillonitin saf hali ile jar testi (pH 7 değerinde 1 g/L koagülant dozunda, 100 rpm'de 5 dakika hızlı karıştırma, 20 rpm'de 15 dakika yavaş karıştırma ve 30 dakika çöktürme işlemleri uygulanmıştır) ve adsorpsiyondan (ham atıksu osmonikten geçirildikten sonra erlene 250 mL konulmuş ve üzerine 0,25 gr montmorillonit eklenmiştir. 25⁰C'de ve pH 7 değerinde 24 saat boyunca 150 rpm'de çalkalayıcıda çalkalanmıştır) sonraki değişen moleküler yapısı, buna bağlı olarak ta değişen titreşim sinyalleri yorumlanmıştır.

Killerin farklı alanlarda kullanılıyor olması, killerin yüzey özelliklerinin (kil partikülleri üzerindeki yük değişimi) bilinmesini zorunlu hale getirmiştir. Sulu ortamlarda partiküllerin elektrokinetik özelliklerinin bilinmesi, inorganik ve organik türdeki katı/sıvı yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasında önemli rol oynamaktadır. Özellikle koagülasyon işleminde, atıksu arıtma tesislerinde katı/sıvı ayırma ünitelerinde zeta potansiyeli ve partiküllerin yüzey yükünün bilinmesi oldukça önemlidir (Alkan ve ark 2004). Kil minerallerinin elektrokinetik davranışları; yük değişimi, yoğunluk, adsorpsiyon ile doğrudan ilgilidir (Alkan 2005c).

4.6.1. Montmorillonit kilinin FTIR analizi

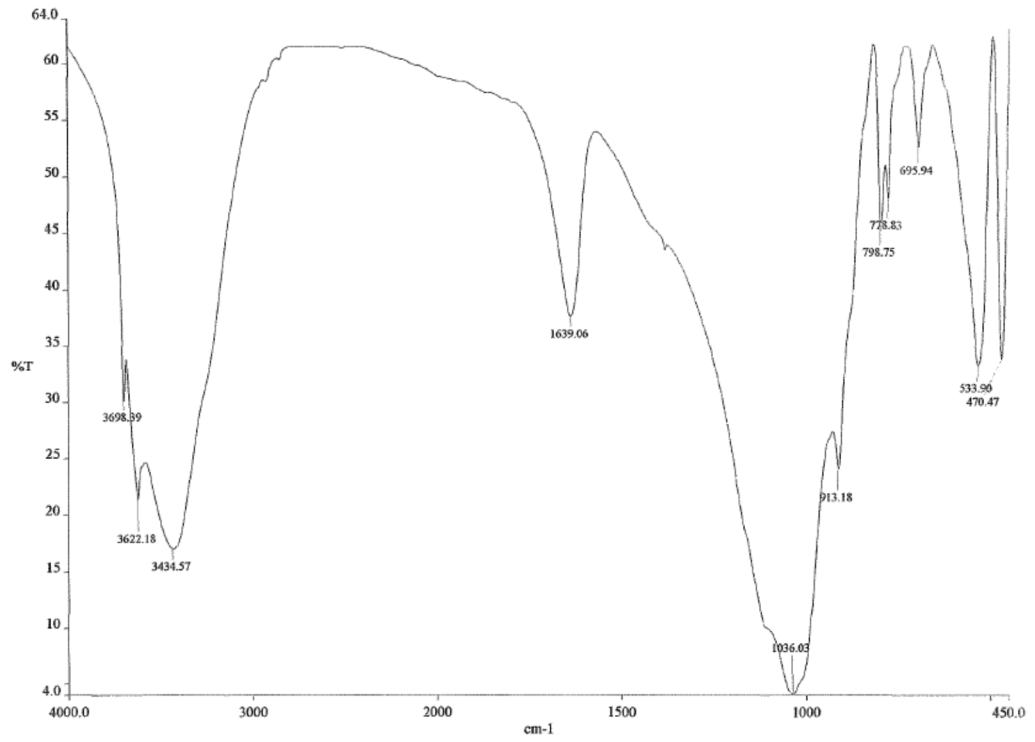
FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi) analizi moleküllerin IR ışığını (0,78-1000 m dalga boylu veya 12800-10 cm⁻¹ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Moleküler maddeler için

infrared (absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları) spektrumlar, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir. İnfrared bölgesi üçe ayrılır:

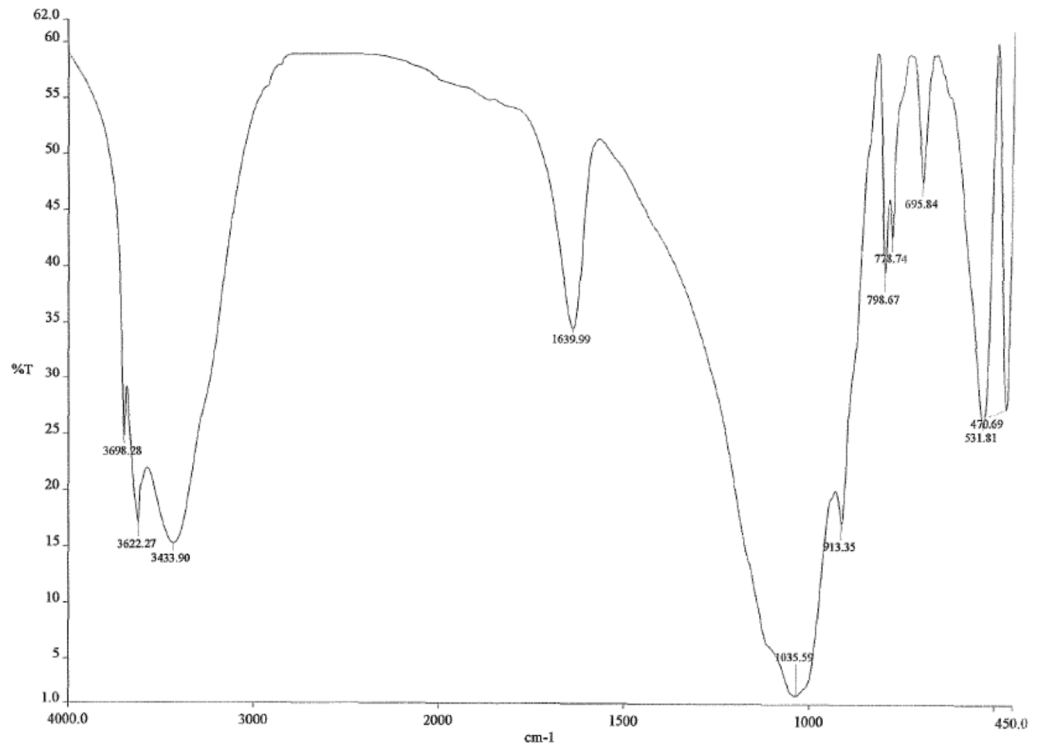
- Yakın ($0,78\text{ }\mu\text{m}$ - $2,5\text{ }\mu\text{m}$)
- Orta ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ - $25\text{ }\mu\text{m}$)
- Uzak infrared ($25\text{ }\mu\text{m}$ - $1000\text{ }\mu\text{m}$)

Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (koordinasyon bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir. Dalga sayısı ($1/\text{cm}$), hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir.

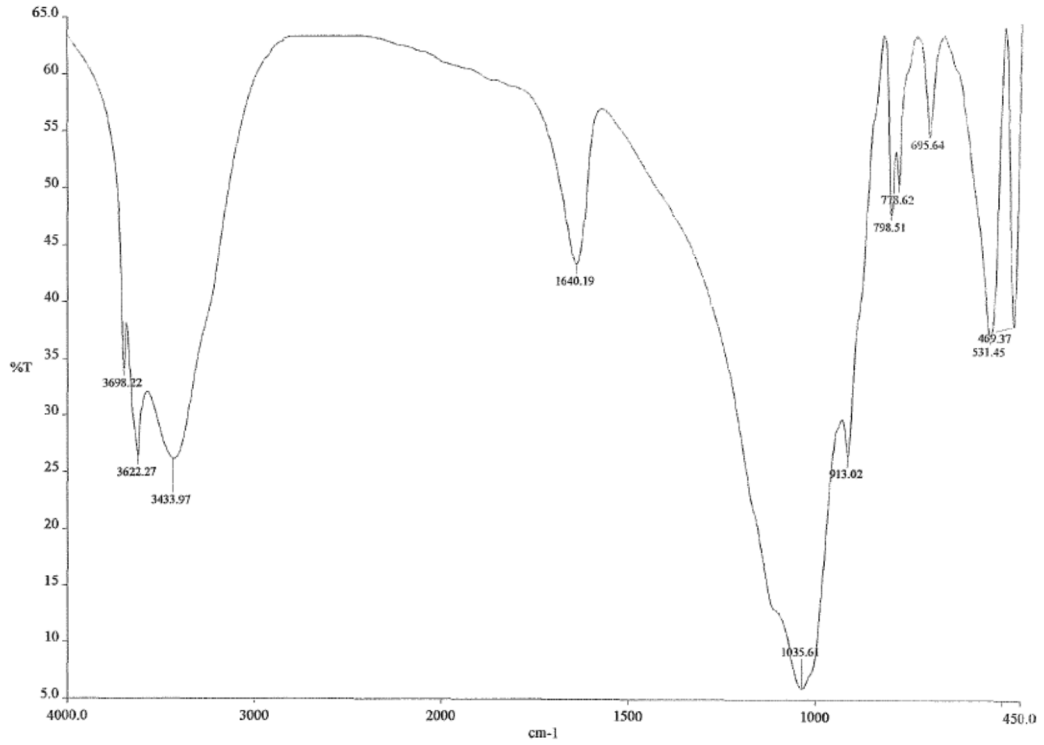
Bu çalışmada kullanılan kilin kimyasal yapısı hakkında bilgi sahibi olabilmek için KBr ile 100:3 oranında karıştırmayla hazırlanan numunenin FTIR (Perkin Elmer Spectrum1 FTIR) spektrumları alınmıştır.



Şekil 4.5. Montmorillonitin saf haldeki FTIR spektrumu



Şekil 4.6. Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin FTIR spektrumu



Şekil 4.7. Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin FTIR spektrumu

Bu çalışmada Şekil 4.5 ile Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'deki FTIR spektrumları arasında benzerlikler olmakla beraber, jar testi ve adsorpsiyon işlemine tabi tutularak elde edilen çamurun FTIR spektrumlarında bazı kaymalar tespit edilmiştir. Bu kaymalar neticesinde, bazı piklerin yerleri değişmiş, ancak kilin kompozit yapısında MMT olduğunu kanıtlayan pikler gözlemlenmiştir.

Kil minarelerinin FTIR spektrumu $400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ aralığında OH eğilme titreşiminin yanında Si-O gerilme ve eğilme titreşimi de gösterir (Madejova 2003). $700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler Si-O ve Si-O-Si bağlarının gerilme titreşimini gösterirken aynı zamanda Al^{+3} , Mg^{+2} ve Fe^{+3} gibi iyonlara eklenen OH gruplarının deformasyon piklerine aittir (Bukka et al 1992).

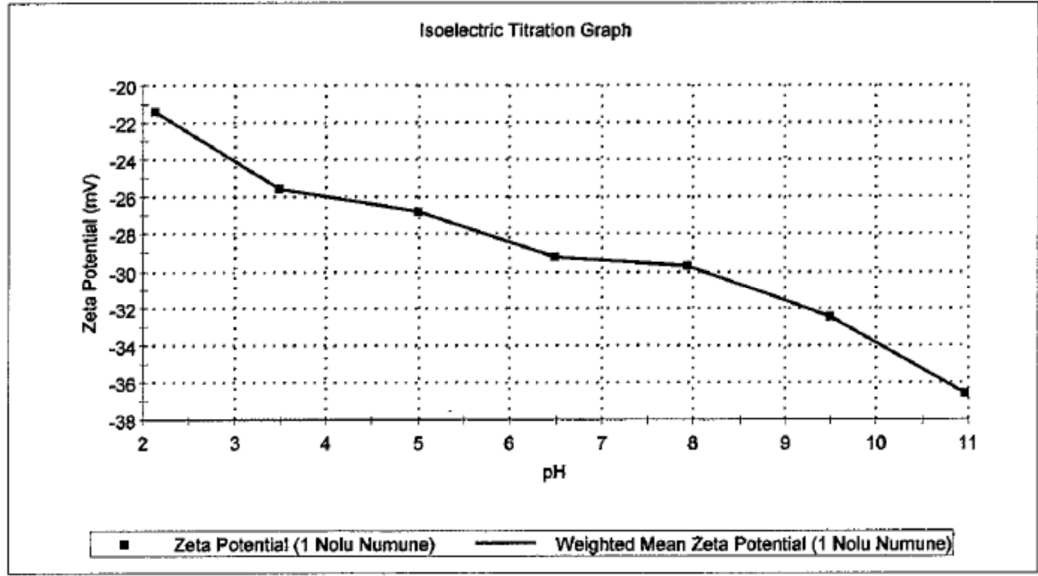
Spektrumda 1036 görünen pik O-Si-O gerilme titreşimine aitken, 913 cm^{-1} 'de görünen pik Al^{+3} 'a bağlanmış OH grubu deformasyonuna ve 798 cm^{-1} piki ise Si-O deformasyonuna aittir. 778 cm^{-1} 'de gözlenen pik optik eksene paralel Si-O

deformasyonuna, 698 cm^{-1} 'deki pik ise optik eksene dik Si-O deformasyonuna aittir (Bukka et al 1992). 1639 cm^{-1} 'deki pik, H-O-H deformasyonuna aittir (Bukka et al 1992).

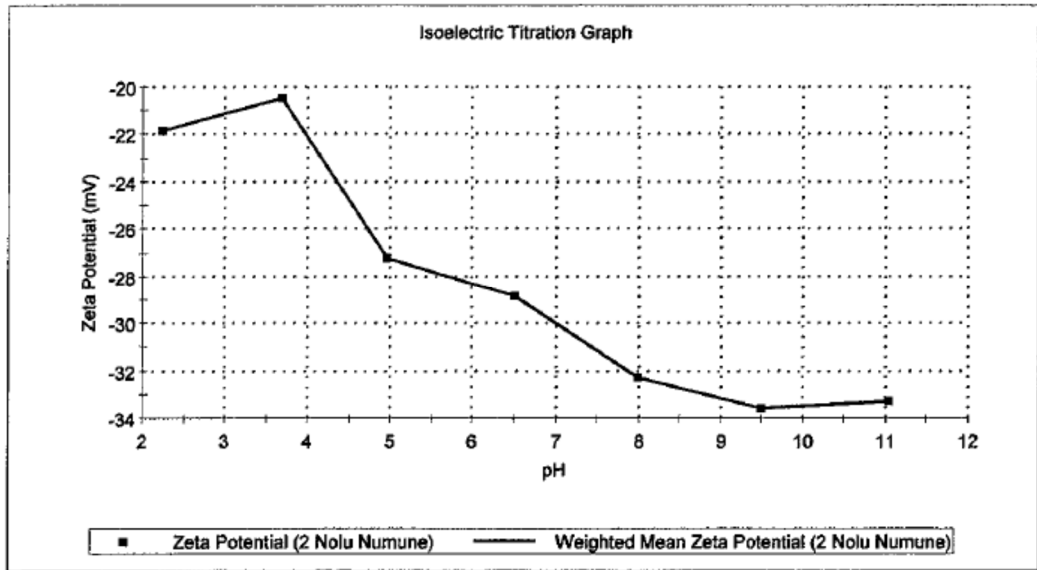
Spektrumumuzda 3430 civarında gözlenen geniş band hemen hemen bütün simektitlerin spektrumlarında görünür ve bize adsorblanan suyun H-O-H gerilme titreşimini gösterir (Madejova 2003). Yapıda 3698 civarında görünen pik serbest OH gerilme titreşimine aittir. 3620 cm^{-1} civarında görülen adsorpsiyon piki oktohedralde yüksek miktarda Al içeren simektitlerin karakteristik pikidir (Madejova 2003).

4.6.2. Montmorillionit kilinin zeta potansiyel ölçümü

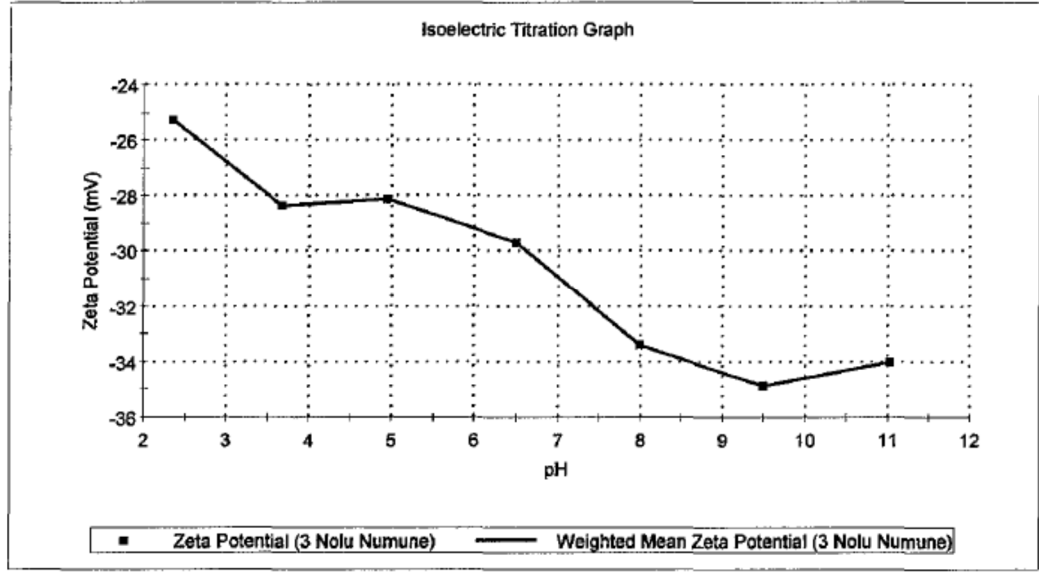
Zeta potansiyeli minerallerin elektrokinetik özelliklerinden en önemlisidir (Alkan ve ark 2004). Sıvı ortamlarda katı kolloid tanecikler bir elektriksel alanda hareket ederler. Bu durum, maddenin elektrik yükü taşıdığını göstermektedir. Tanecikler (+) yüklü veya (-) yüklü olabilirler. Taneciğin birincil yükünün ve işaretinin büyüklüğünün ortamın pH'sı ve iyon miktarıyla ilgili olduğu bilinmektedir. Tanecik sisteminin tamamı göz önüne alındığında bu sistemin net bir elektrik yüküne sahip olmadığı görülmektedir. Bu da, taneciğin birincil yükünün sıvı fazdaki ile ters olduğunu gösterir. Bu durum elektriksel bir çift tabaka oluşmasına neden olur. Çünkü katı parçacık ile su arasında bir ara yüzeyde, suyun elektriksel işareti zıt yüklüdür. Kolloidal sistemlerde oluşan, çift tabaka, yüklü kolloid ile bu yüklü kolloidin yüzeyine yakın olan ters yüklü iyonlardan oluşur.



Şekil 4.8. Montmorillonitin saf haldeki pH'a bağlı zeta potansiyel grafiği



Şekil 4.9. Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin pH'a bağlı zeta potansiyel grafiği



Şekil 4.10. Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin pH'a bağlı zeta potansiyel grafiği

Atıksu bazik olan kille karıştığında, zeta potansiyelinin düştüğü ve böylece atıksuyun ön arıtımı için kilin jar testine ve adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasının doğru bir ön arıtım işlemi olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyona tabi tutulan numunede fiziksel tutunma yanında kimyasal bir tutunma olduğu da Şekil 4.10'da görülmektedir. Kil başlangıçta bir miktar katyonu kendi bünyesinde tutmuş, bu yüzden ortamda bulunan katyonun azalmasıyla, pH değeri de yükselmiş ve zeta potansiyel değerini de düşürmüştür.

Bentonit 3 katmanlı simektit içeren kil grubundandır. Ana maddesi montmorillonittir. Kimyasal formülünden dolayı Al^{+3} , Si^{+4} , Mg^{+2} gibi katyonlar içermesine rağmen genel yüzey yükü (-)'dir. Zeta potansiyeli daha çok partikülleri bir arada toplama, sedimentasyon, filtrasyon davranışlarının etkilerinin açıklayan yük değişimidir. Ayrıca elektrokinetik özellikler katı/sıvı çözeltilerinin yüzeylerinde inorganik ve organik türler üzerinde adsorpsiyon mekanizmasının rolünü, süspanse sistemlerde koagülasyon-flokülasyon ve dağılım mekanizmalarının nasıl gerçekleştiğini açıklamaktadır. Zeta potansiyeli ayrıca kolloidal yapıların potansiyel kararlılığını açıklamada da kullanılır. Eğer tüm partiküller çok büyük (-) veya (+) zeta potansiyeli içeriyorsa, kendi aralarında

bağlantı kurarlar ve bir araya gelirler. Düşük zeta potansiyeline sahipse, koagülasyon ve flokülasyonda partiküller bir araya gelmez (Duman 2008).

Sepiyolit kullanılarak yapılan bir çalışmada, tek değerlikli katyonların zeta potansiyeli üzerinde etkisinin zayıf kalmasının yanında iki ve üç değerlikli katyonların zeta potansiyeli pozitif hale getirdiği açıklanmıştır. Sepiyolit suda nötr pH aralığında (-) yüklüdür (Alkan ve ark 2004).

Alkan ve arkadaşlarının 2005 yılında kaolinit kullanarak yaptıkları bir çalışmada, pH değerini 2,35 civarında zeta potansiyel değerini 0 mV bulmuşlardır.

Alkan ve arkadaşlarının 2005 yılında perlit kullanarak yaptıkları başka bir çalışmada çalışılan pH aralıklarında izoelektrik nokta olmadığı belirtilmiştir. Perlit, camsı volkanik bir kayadır. Bünyesinde %2-5 oranında su içerir. Çeşitli endüstriyel minerallerin bir araya gelmesinden oluşmuştur. Perlit süspansiyonlarının zeta potansiyel etkisinin elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla Şekil 2.13’de görülen elektriksel çift tabakanın sıkıştırılmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Elektrolit konsantrasyon etkisinin fazla olması; (-) yüklü kolloidlerin (+) yüklerden fazla olması anlamına gelmektedir. Artan elektrolit konsantrasyonu ile daha yoğun zıt iyonlar yüzeyde toplanır. Bunun sonucunda da yüzeyde ince bir elektriksel çift tabaka oluşur. Elektrolit konsantrasyonunun azalması da (+) iyonların azalmasına ve kalın elektriksel çift tabakanın oluşmasına neden olur. Bu durumun izomorfik değişimler, kristal kafesteki değişimler, yapıları değişime uğramış partiküller ve hidroksil gruplarının yapılarının bozulmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Suyun içinde perlit yüzeyi (-) yüklüdür. pH değerinin artmasıyla (1,5-10), yüzeydeki (-) yük değeri artmıştır. Bu yüzden perlitin izoelektrik noktası yoktur. Perlitin yapısında SiO_2 ve Al_2O_3 bulunduğu için dolayısı ile yapısı kaoline benzemektedir. Montmorillonit ve illit in izoelektrik noktası yoktur. Elektroforetik hareketliliğin ölçülmesinde elektrokinetik ve zeta potansiyeli ifadeleri koagülasyon işlemi ile açıklanabilir. Ayrıca iki değerlikli katyonların etkisi tek değerlikli katyonlardan daha fazladır. Mg^{+2} ve Ca^{+2}

iyonlarının zıt yüklü iyonlarla daha fazla yer değiştirdiği ayrıca ağır metal iyonlarının da (Co^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2}) diğer iyonlarla yer değiştirmedeği görülmüştür (Alkan 2005c).

Killer için zeta potansiyeli genelde (-)'dir. Çoğu kil minerallerinin pH 2-4 aralığında izoelektrik noktasının 0 olduğu belirtilmiştir. Düşük pH değerlerinde süspansiyonların (+) yüklendiği ve yüksek pH değerinde ise (-) yüklendikleri bilinmektedir. Süspansiyondaki pH değerinin artması kil içindeki (+) yüklerin OH^- iyonu ile yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır (Alkan ve ark 2005a).

Çalışmada kullanılan kil numunelerinin pH'ya bağlı olarak ölçülen zeta potansiyel değerleri Şekil 4.8-4.10 arasında görülmektedir. Kil (-) yüklüdür. Şekil 4.8'de kil numunesinin zeta potansiyeli -27 değerindedir. Şekil 4.9'da kilin pH değerinde değişiklik olmadığı, Şekil 4.10'da zeta değerinin - 33 mertebesinde olduğu görülmektedir.

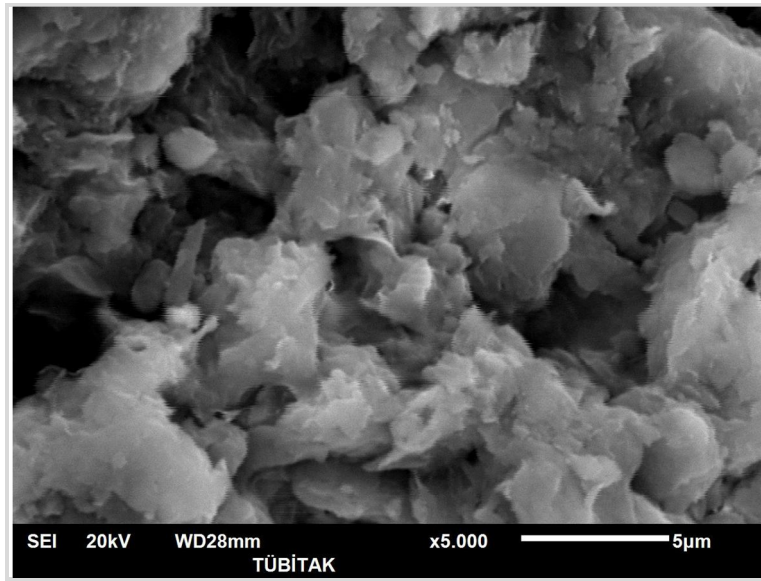
Çalışmada kullanılan montmorillonit kilinin (-) yüklü olması ve yapısındaki değişimlerden (izomorfik, kristal kafesteki, partiküller ve hidroksil gruplarının yapıları) dolayı yüzeydeki (-) yük değerinin arttığı ve bu yüzden de izoelektrik noktasının olmadığı düşünülmektedir.

4.6.3. Montmorillonit kilinin SEM analizi

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) malzemelerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla kullanılır. SEM görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği ve gerekse görüntü

ile analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir.

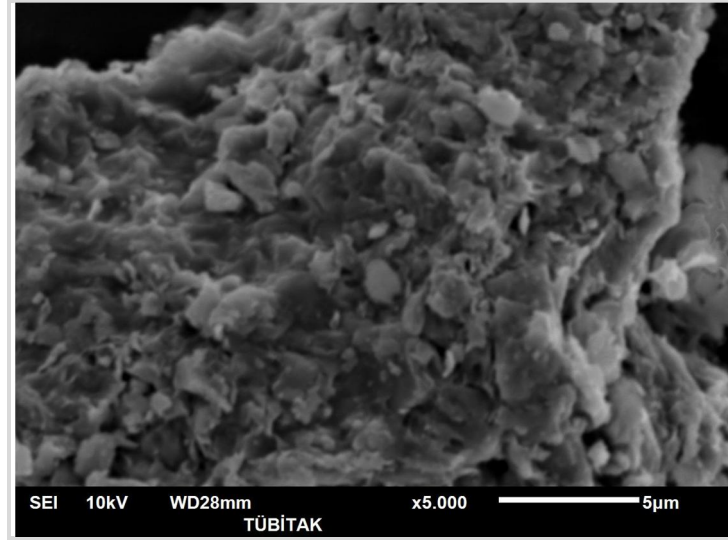
Bu çalışmada, SEM analizi ilk olarak doğal halde bulunan kile uygulanmıştır. Görüntüler 2500 kat büyütülerek incelenmiştir. Yapısında montmorillonit kristallerine ve plakalar halinde kaolinit ve kuars minerallerine rastlanmıştır.



Şekil 4.11. Montmorillonitin saf haldeki SEM görüntüsü

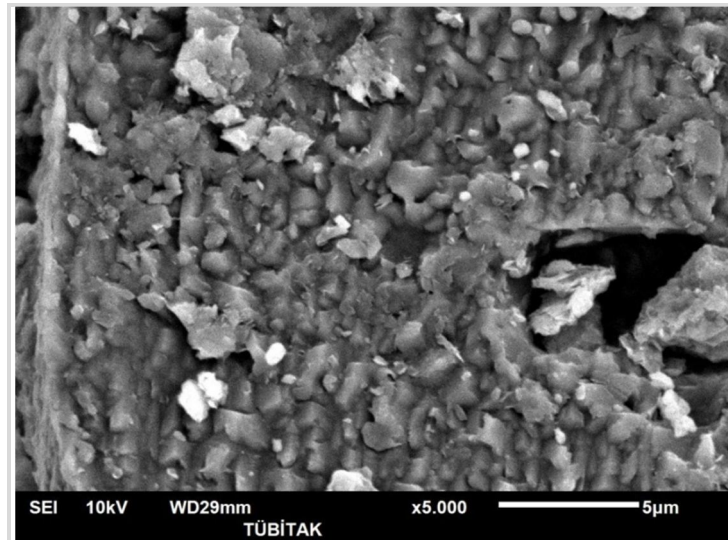
Çalışmada kullanılan kil numunelerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.11'de kil yüzeyinde homojen bir dağılım olmadığı görülmektedir. Ayrıca kil yapısında farklı büyüklüklere sahip gelişigüzel dağılmış gözenekler bulunmaktadır. Yüzey görüntülerindeki koyu gri bölgeler bu gözenekleri göstermektedir.

SEM fotoğrafları incelendiğinde doğal halde bulunan kil partiküllerinin tabakalar halinde ayrık olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin SEM görüntüsü

Şekil 4.12’de farklı tanecik boyutlarında, kümeleşmiş, gözenekli ve süngerimsi bir yapı olduğu görülmektedir. Bu durum montmorillonitin atıksu içinde homojen bir şekilde dağıldığını ve partiküller arasında anyonik ve katyonik yapıların bir araya geldiğini göstermektedir. Jar testine tabi tutulan kilin yapısında flok olduğu ve morfolojisinde değişiklikler olduğu görülmektedir. Bu değişikliğin kil partiküllerinin yüzey yüklerinin atıksuyun içinde bulunan katyonlardan dolayı nötralize edilmesi neticesinde kil partiküllerinin birbirine yaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.13. Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin SEM görüntüsü

Montmorillonitin adsorbent olarak kullanılmasından sonraki halinin SEM görüntüsü Şekil 4.13'te verilmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra kilin yüzeyinde elektrostatik çekim mekanizmasının olduğu ve yüzeyin kil ile kaplandığı görülmektedir. Diğer killere benzer olarak montmorillonit kili su eklenmesiyle şişer. Ancak bazı montmorillonitler tabakalar arası molekül boşluklarına suyun işlemesinden dolayı diğer killere nazaran daha çok genişlerler ve adsorpsiyona yardım ederler. Genişlemenin miktarı kildeki değişebilir katyon tipiyle büyük ölçüde alakalıdır. Orijinal hacmindeki birkaç kat şişme baskın katyon olarak sodyumun varlığından ileri gelir.

Bu çalışmada kullanılan kilin yüzey görüntüleri incelendiğinde literatürde montmorillonit için verilen görüntülerle benzerlik göstermektedir (Gedikbey 2003).

4.6.4. Montmorillonit kilinin XRD ve XRF analizleri

X-ışını difraksiyonu (XRD), malzemelerin kristalografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlayan analiz yöntemidir XRD, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak üzerine gönderilen X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-ışını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-ışını difraksiyonu sonucu kristal yapısının yanı sıra, tane boyutu ve tercihli yönelme gibi özellikler belirlenebilir. Aynı zamanda, içerdği fazlar hakkında bilgi sahibi olunmayan numunelerin analizi sonucunda elde edilen verilerin ilgili veri tabanı ile karşılaştırılması sonucu numunenin içerdği fazlar belirlenebilir.

Kil minerali tiplerini birbirinden ayırt etmede, killerin kimyasal analizleri nadir olarak kullanılır, daha çok X ışınları difraksiyonu (XRD) gibi tanıma metotlarından yararlanılır.

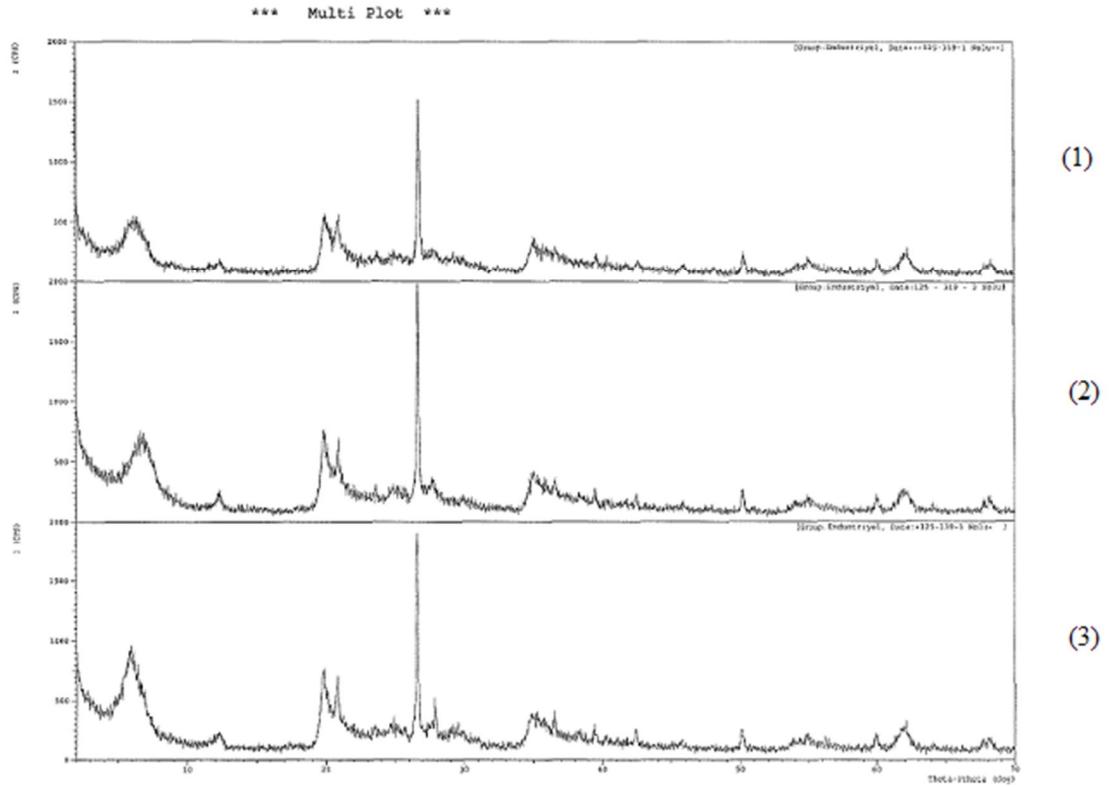
XRD ve XRF analizleri çabuk netice veren hassas yöntemler olduğundan özellikle killerde yapı tayininde ve miktar tayininde kullanılır. Bu usuller ile kil içindeki kil mineralleri ve kuvars, kalsit, pirit, feldspat gibi yabancı maddelerin de tespiti mümkün olabilmektedir. Kullanılan kilin yapı ve kimyasal bileşiminin tespiti için yapılan XRD analiz sonuçları ve kilin kimyasal bileşimi şekil 4.14 ile izelge 4.10 ve izelge 4.11’de verilmiştir. XRD ve XRF sonuçlarının yorumlanmasından, adsorbent ve koagülant olarak seçilen kilin 2:1 tipi bir kil minerali olan Simektit grubu mineral ve az şişme potansiyeline sahip kaolinit mineralinden oluştuğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.10. Mikronize montmorillonit mineral kayaç analizleri

	%
Simektit %	68-78
Kaolinit %	15-20
Kil %	94
Kuars %	4
Diğer	2

Çizelge 4.11. Montmorillonit mineral kimyasal analizi

Sembol	%
Na ₂ O	0,2-2,30
MgO	2,82-7,2
Al ₂ O ₃	20,6-13,7
SiO ₂	45,1-58,2
K ₂ O	0,82-2,6
CaO	1,71-7,4
TiO ₂	0,52-0,63
Fe ₂ O ₃	5,62-6,13
LoI	12-13



Şekil 4.14. Montmorillonitin saf haldeki X ışınları(1), Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin X ışınları (2), Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin X ışınları (3).

Şekil 4.14-Şekil 4.17 incelendiğinde her üç kil numunesinde latice (atomların yerleşme şekli) parametreleri birbirine yaklaşık eşit çıkmıştır. Ayrıca XRD kırınım desenlerinin kristalleşme derecesinin iyi olduğu ve partiküller arasında tutunma olduğu görülmektedir.

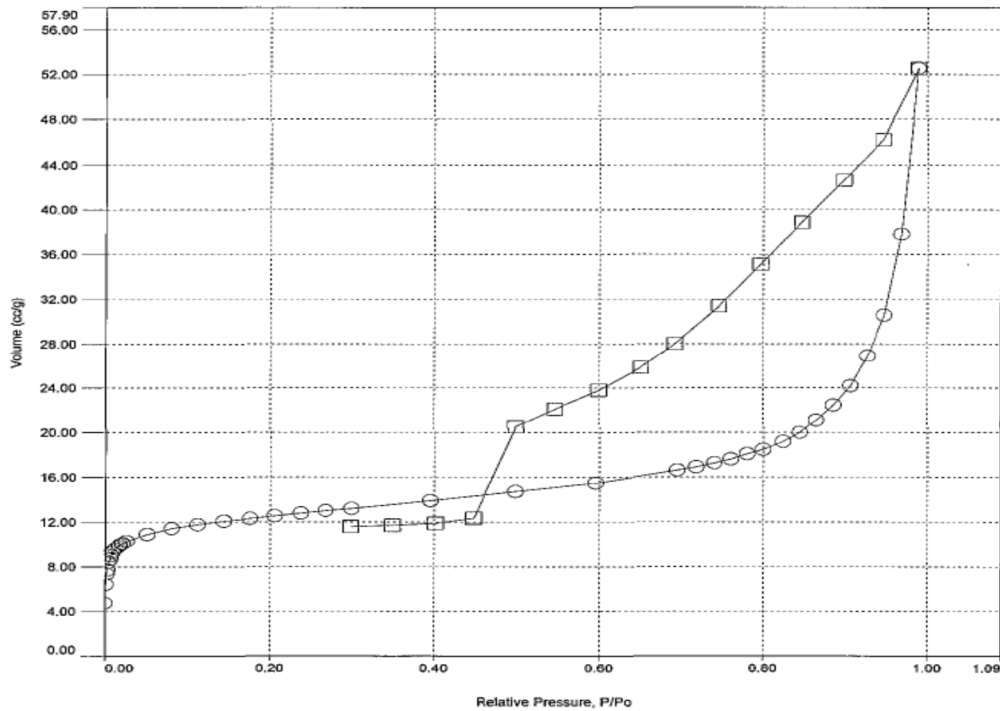
Şekil 4.14'te (2) ve (3) numaralı grafikler flok yapıların oluştuğu, özellikle (3) numaralı grafikte kimyasal bir tutunma olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon işlemine tabi tutulan kille yapılan çalışmada karıştırma hızı daha fazla olduğu için oluşan pikin $14 \text{ \AA}^0$ değerinden $15 \text{ \AA}^0$ değerine çıktığı görülmektedir. Moleküler bir değişim olduğu sivrileşme olmasından söylenebilir. Şekil 4.14'te (1) nolu numunede $5,56$ değerinde

Şekil 4.15-Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 karşılaştırıldığında montmorillonit kilinin tabakalar arası uzaklığının homojen olmadığı ve çoklu tabakalı bir yapıya sahip olduğu piklerin yayvan olmasından anlaşılmaktadır.

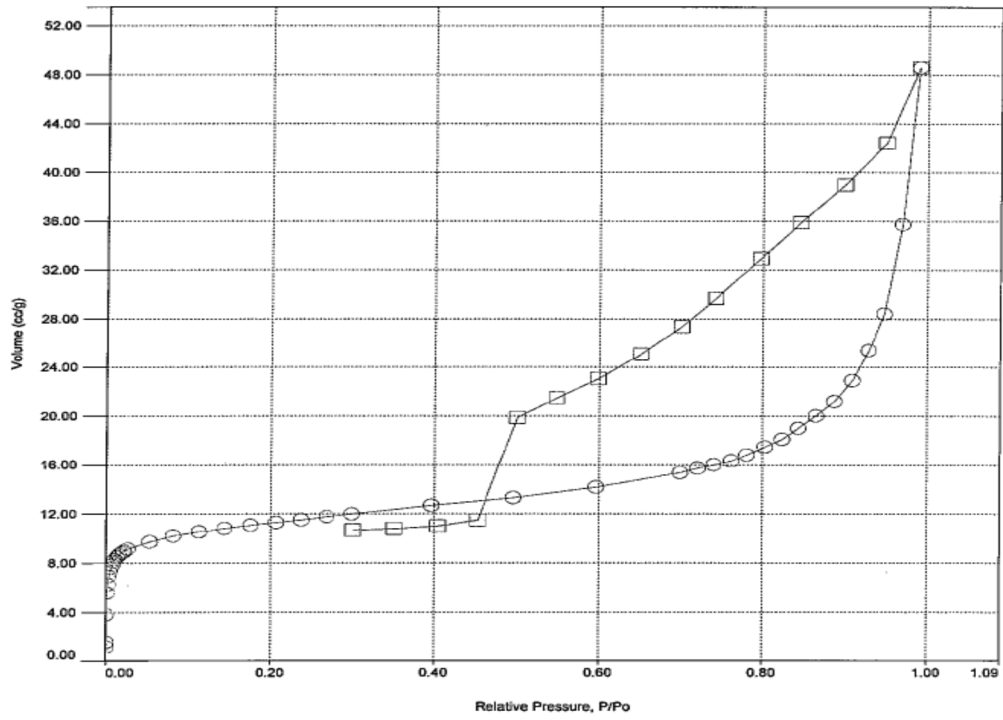
4.6.5. Montmorillonit kilinin BET analizi

Azot adsorpsiyonu deneyleri malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilen metot ile malzeme yüzey alanının hesaplanmasında ve malzemenin adsorpsiyon davranışının belirlenmesinde kullanılır.

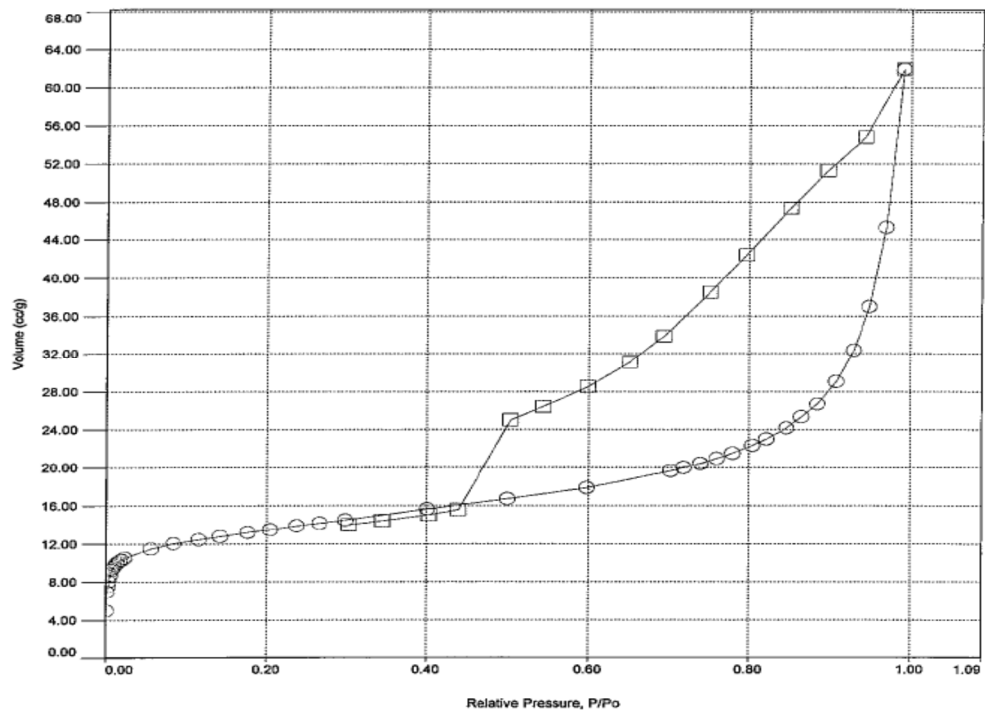
Killer, negatif elektrik yükleri ile kation değiştirme kapasitesine sahiptirler. Bir değişikliğe uğratılmamış kilin termal kararlılığı 200°C'ye kadar, yüzey alanı 30-70 m²/g, tabakalar arası uzaklık 10-20 Å, asitlik 30 mmol/100 g'dır (Bahranowski *et al.* 2000).



Şekil 4.18. Montmorillonitin saf haldeki P/P₀-V grafiği



Şekil 4.19. Jar testine tabi tutulmuş montmorillonit kilinin P/P_0 -V grafiği



Şekil 4.20. Adsorpsiyon işleminden sonra montmorillonit kilinin P/P_0 -V grafiği

BET yüzey alanı ölçümleri her 3 kil numunesi için sırasıyla 46,877-41,630-46,534 m²/g olarak bulunmuştur. Şekil 4.18-4.20 arasındaki grafiklerden atıksu ile kilin önemli oranda etkileştiğini ve başlangıçta kil minerallerinin bir araya gelmesi ile yüzey alanının önemli oranda azaldığı görülmektedir. Kilin ham haline göre, jar testi işleminden sonra elde edilen kil numunesinin yüzey yükünün daha kararlı olmasından dolayı daha kolay flok oluştuğu görülmektedir.

Şekil 4.20’de kil numunesinin yüzey alanının ve boşluk alanının azaldığı görülmektedir. Bu durum kilin başlangıçta boş olan yüzey alanını çabuk tıkamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmada elde edilen SEM görüntüleri de BET analiz sonuçlarını desteklemektedir. Ayrıca jar testi ve adsorpsiyon işlemine tabi tutulan kilin ham kile nazaran daha granüler bir yapı kazandığı da görülmektedir.

4.7. Süt Endüstrisi Atıksularının Kesikli Biyolojik Arıtımı

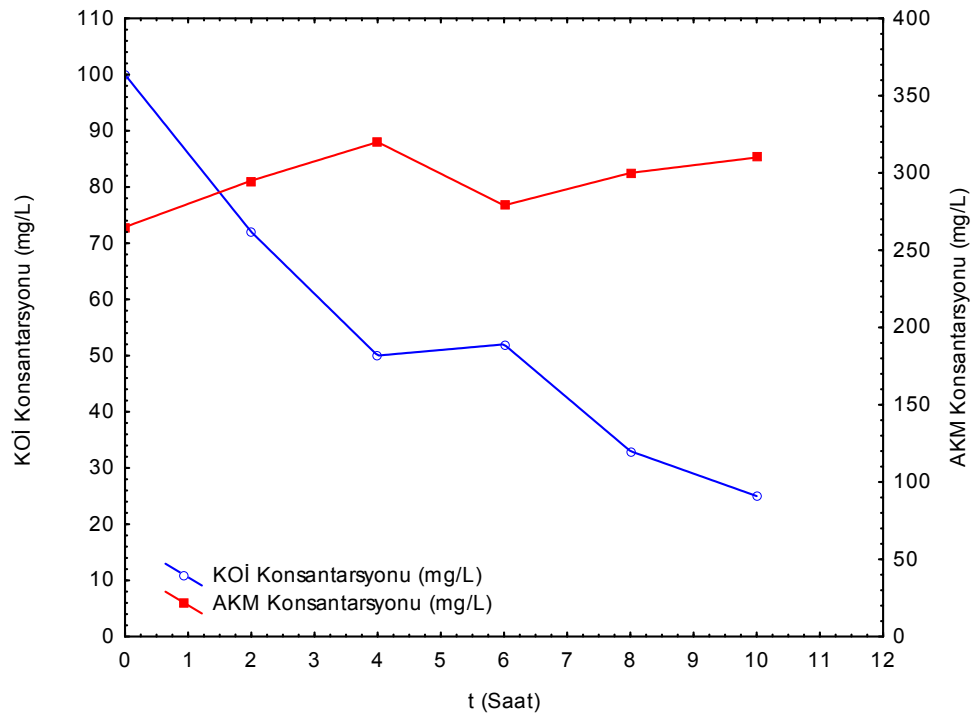


Şekil 4.21. Kesikli arıtmıda kullanılan deney düzeneği

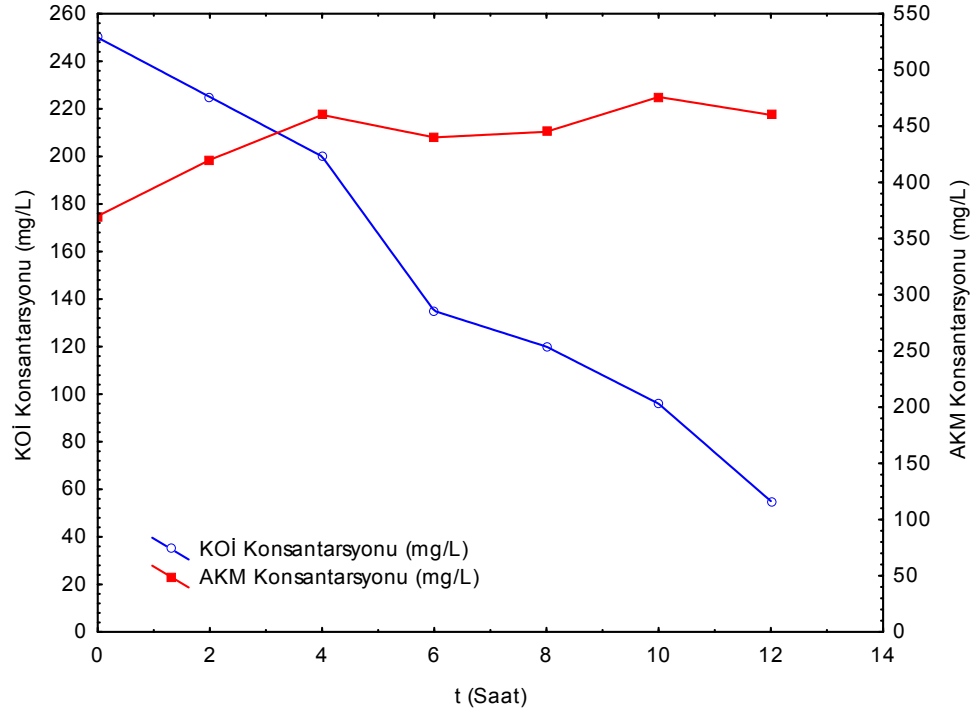
Bu çalışmada atıksuyun kesikli biyolojik arıtımı için pilot tesisten alınan ham atıksu alınarak ön arıtmıdan geçirilmiş (ham atıksuya pH 7 değerinde 1 g/L koagülant ilave edilmiş ve 100 rpm’de 5 dakika hızlı karıştırma, 20 rpm’de 15 dakika yavaş karıştırma işleminden sonra 30 dakika çöktürme işlemi uygulanmıştır) ve daha sonra başlangıç

atıksu konsantrasyonları 100 ile 1000 mg/L arasında değişecek şekilde ortama ilave edilerek kesikli denemeler yapılmıştır. Çalışma süresi boyunca pH 7 ± 1 aralığında, sıcaklık $25\pm 1^\circ\text{C}$ ve karıştırma hızı 300 devir/dak'dır. Uygulanan farklı başlangıç atıksu konsantrasyonlarının ve mikroorganizma derişimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.22 ile Şekil 4.26 arasındaki tüm grafiklerde görülmektedir. Atıksuyun konsantrasyonu arttıkça giderim süresi de artmaktadır. Şekil 4.22'den de görüldüğü gibi 100 mg/L konsantrasyondaki atıksuda giderim süresi 10 saat iken, konsantrasyon 1000 mg/L'ye çıkarıldığında giderim süresi de 48 saate çıkmıştır (Şekil 4.26).

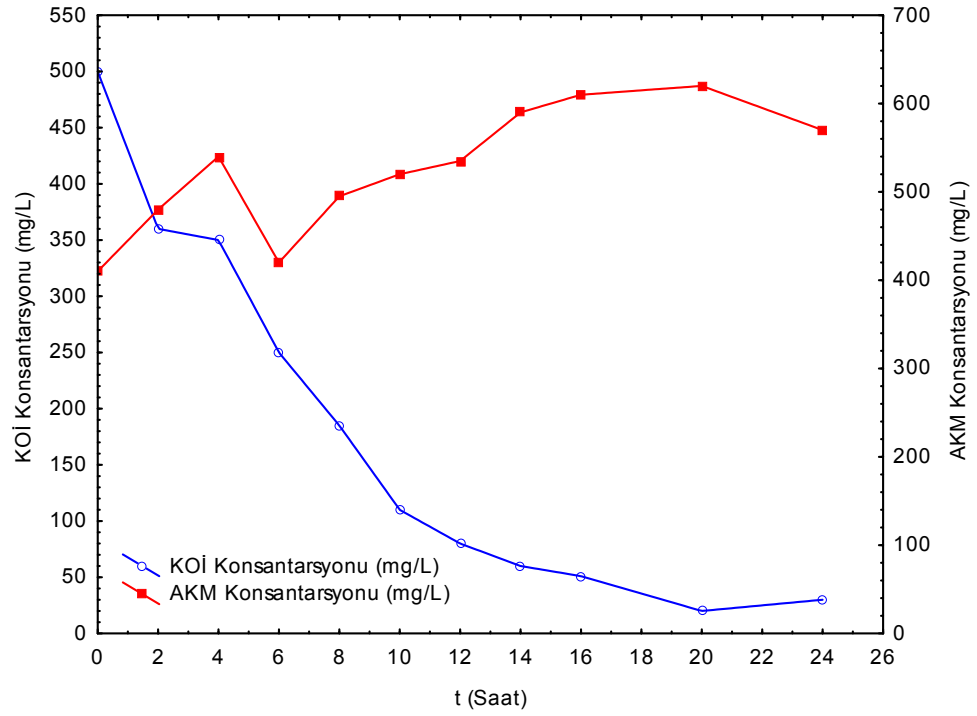
100-1000 mg/L konsantrasyonlarındaki atıksuyun, tek karbon ve enerji kaynağı olarak bu bileşiği kullanan mikroorganizma tarafından parçalandığı gözlemlenmiştir. Özgül üreme hızının 1000 mg/L konsantrasyonunda maksimum değere sahip olduğu tespit edilmiştir.



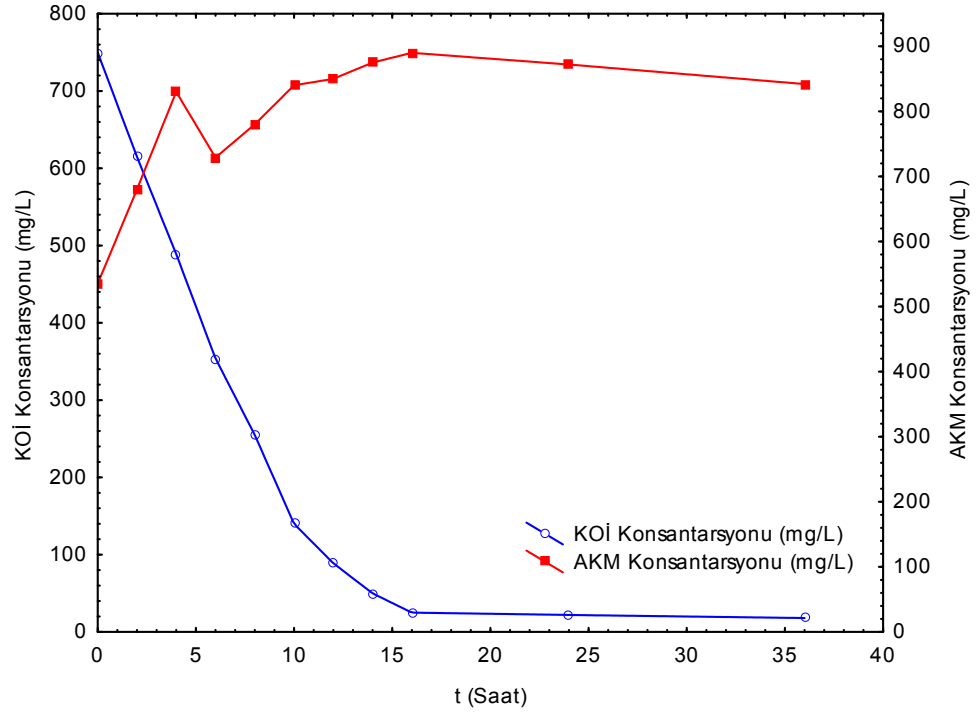
Şekil 4.22. $S_0 = 100$ mg/L atıksuyun başlangıç konsantrasyonunun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi



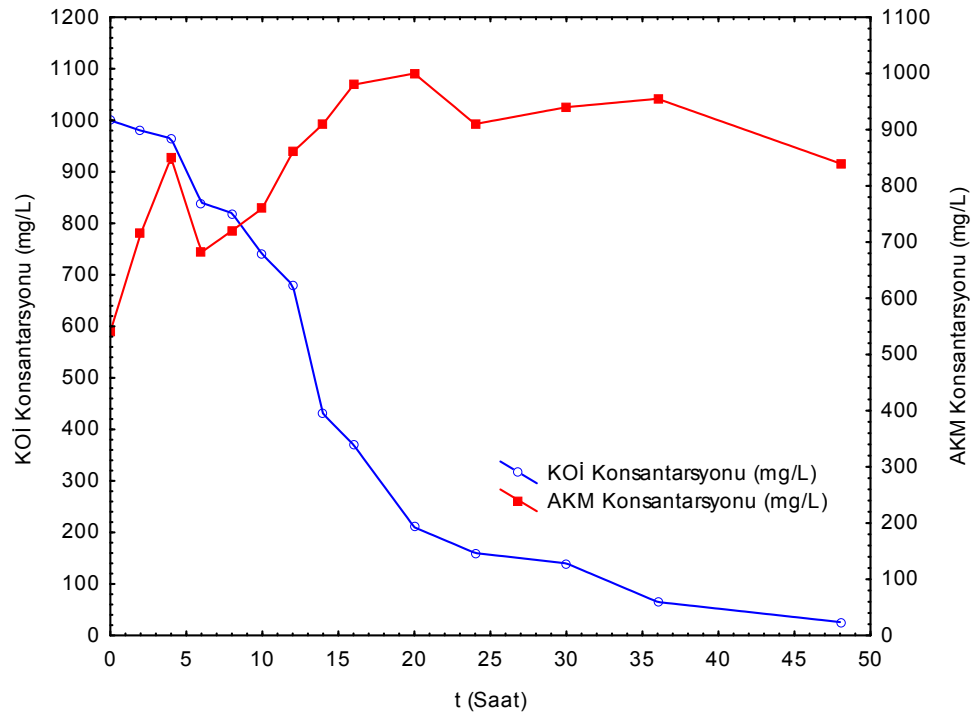
Şekil 4.23. $S_o = 250$ mg/L atıksuyun başlangıç konsantrasyonunun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değışimi



Şekil 4.24. $S_o = 500$ mg/L atıksuyun başlangıç konsantrasyonunun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değışimi



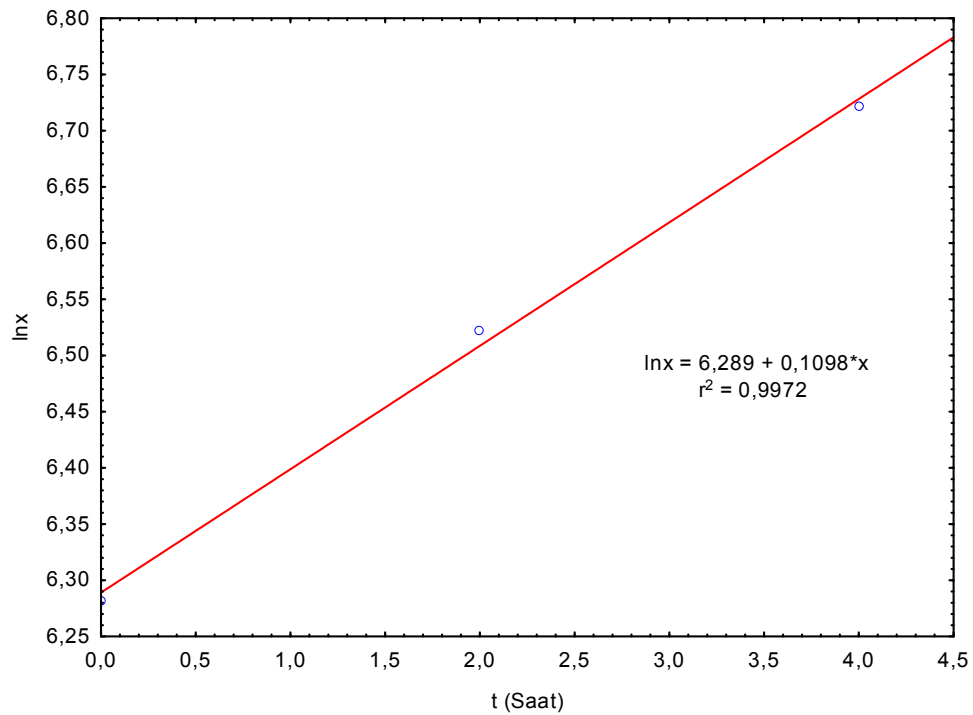
Şekil 4.25. $S_o = 750 \text{ mg/L}$ atıksuyun başlangıç konsantrasyonunun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değışimi



Şekil 4.26. $S_o = 1000 \text{ mg/L}$ atıksuyun başlangıç konsantrasyonunun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değışimi

4.7.1. Aerobik şartlar altında kesikli ortamda atıksuyun giderim kinetiği

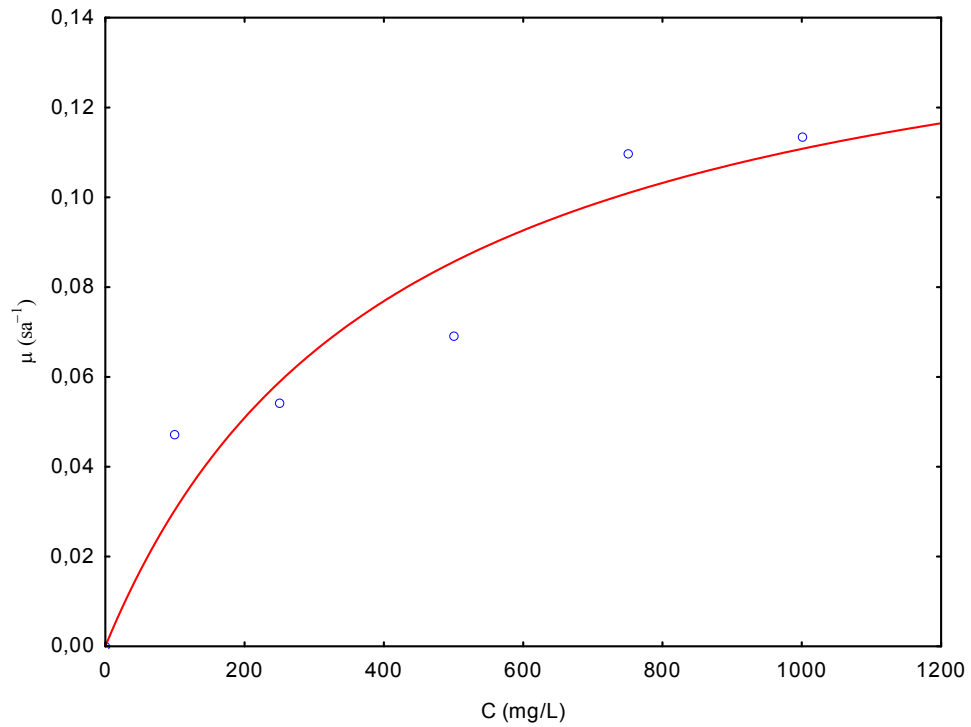
Mikroorganizmaların üreme kinetikleri ortaya konulurken dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi μ ve S arasındaki ilgiyi gösteren eşitliğin seçilmesidir. Mikroorganizmaların özgül üreme hızlarını hesaplayabilmek için (2.2) bağıntısı kullanılmıştır. Şekil 4.22 ile Şekil 4.26 arasındaki grafiklerden mikroorganizma konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi alınarak, özgül üreme hızları hesaplanmıştır. Her bir başlangıç atıksu konsantrasyonunun üssel üreme fazında elde edilen mikroorganizma konsantrasyonlarının $\ln$ 'i ile zaman arasında çizilen grafiklerden özgül üreme hızları hesaplanmıştır. Hesaplama biçimine örnek olarak 750 mg/L başlangıç atıksu konsantrasyonu için hazırlanan grafik Şekil 4.27'de görülmektedir.



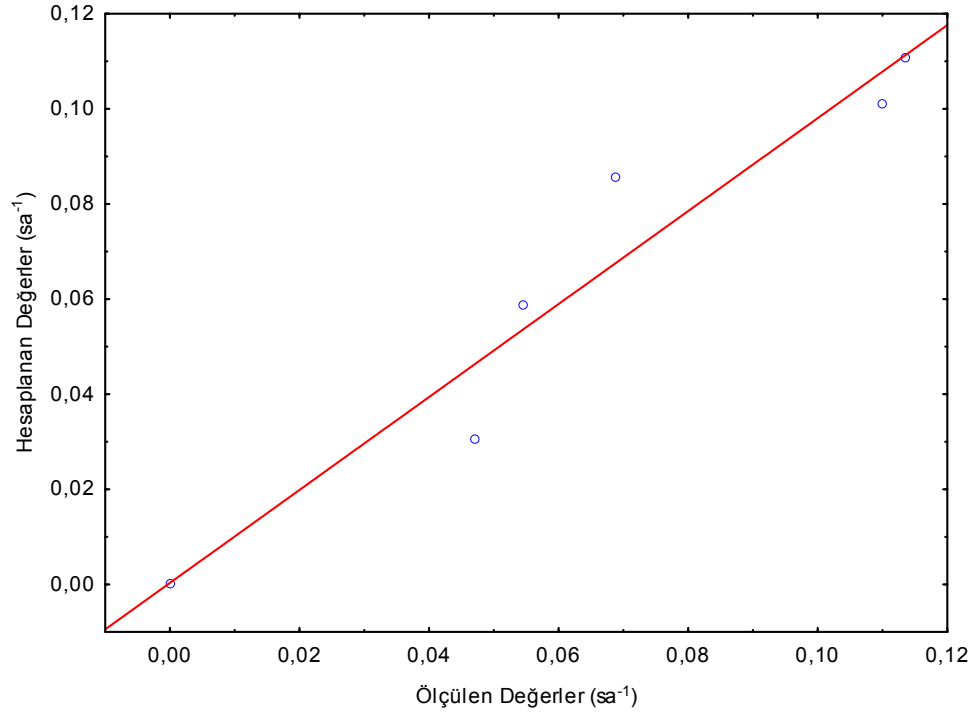
Şekil 4.27. Özgül büyüme hızının bulunuşu (750mg/L atıksu konsantrasyonu için)

Eşitlik (2.3)'den de görüldüğü gibi Monod eşitliğinde iki adet biyokinetik parametre bulunmaktadır. Bunlar $\mu_{\max}$ ve K_s 'dir. Biyokinetik modelin bir anlam ifade edip, matematiksel modelleme çalışmalarında kullanılabilmesi için bahsedilen bu iki

parametrenin nümerik değerlerinin hesaplanması gereklidir. Nümerik değerlerin hesaplanması için doğrusal yöntem yerine doğrusal olmayan (non-linear) regresyon yöntemi kullanılmıştır. Doğrusal olmayan regresyon yöntemiyle parametre hesaplanması işlemi yapıldığında, dikkate alınması gereken en önemli unsur kullanılan deneysel verilere uyacak eğrinin anlam ifade etmeyen çeşitli parametre değerleriyle sağlanması durumudur. Çalışmada doğrusal olmayan regresyon işlemi için STATISTICA bilgisayar programının non-linear estimation modülü kullanılmıştır. 2.3 nolu eşitlik yardımıyla hesaplanan μ değerleri ve buna karşılık gelen S değerlerinin STATISTICA yazılımında yukarıda bahsedilen modül kullanılarak doğrusal olmayan regresyona tabi tutulması neticesinde Monod eşitliğinde yer alan $\mu_{\max}$ ve K_s parametre değerleri atıksu için sırasıyla $0,1569 \text{ sa}^{-1}$, $0,4162 \text{ g/L}$ dir. Hesaplanan bu değerler esas alınarak çizilen eğri ve deneysel veriler Şekil 4.28’te gösterilmiştir. Monod eşitliğini ve bu kinetik parametre değerlerini kullanarak çizilen eğri için regresyon katsayısı (r^2)=0.98 bulunmuştur. Ayrıca Monod eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik μ değerleriyle, deneysel olarak bulunan μ değerleri Şekil 4.29’da verilmektedir.



Şekil 4.28. Monod tarafından tanımlanan eğriye uygunluğunu gösteren grafik



Şekil 4.29. Hesaplanan ve ölçülen μ değerlerinin kıyaslanması

Carta ve arkadaşları tarafından 2004 yılında süt endüstrisi atıksularının kesikli biyolojik arıtım çalışmaları sonunda K_s , Y ve μ_{max} değerleri sırasıyla 141 mg/L, 0,26 ve 0,44sa⁻¹ bulunmuştur.

Kaewsuk ve arkadaşlarının 2010 yılında karışık kültür kullanarak yaptıkları bir çalışmada ise süt endüstrisi atıksularının kesikli biyolojik arıtımı sonunda K_s , Y ve μ_{max} değerleri sırasıyla 174 mg/L, 0,22 ve 0,169 sa⁻¹ bulunmuştur.

Bu çalışmalardan elde edilen kinetik katsayılarla pilot tesisten alınan atıksu ile yapılan çalışma kıyaslandığında atıksuyun özelliğine bağlı olarak kinetik katsayıların oldukça değişiklik gösterdiği anlaşılmaktadır. Süt endüstrisi atıksularındaki bütün bileşikler biyolojik olarak parçalanabilir özelliktedir. Ayrıca pilot tesisten alınan atıksu için hesaplanan K_s değerinin daha yüksek olmasının nedeninin diğer atıksulardan daha fazla organik madde içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. K_s değerinin yüksek olması bakterilerin bozunma oranının düşük olmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Bu çalışmada bulunan μ_{max} değeri diğer çalışmalarda bulunan μ_{max} değerinden daha düşüktür. Carta ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan ve μ_{max} değeri $0,44 \text{ sa}^{-1}$ bulunan çalışmada süt endüstrisi atıksularının arıtımı için kullanılan karışık kültürün atıksuya çabuk adapte olduğu ve atıksu içinde bulunan C kaynağını çabuk tükettiği belirtilmiştir.

Y değeri reaktör içindeki biyokütle konsantrasyonu ve sistemden atılan çamur miktarı ile ilişkilendirilmiştir. Y değerinin yüksek olması reaktörde yüksek miktarda biyokütle olduğunu göstermektedir. Ayrıca biyoreaktör içindeki BOİ, hidrolik bekletme süresi, reaktör hacmi, atıksuyun akı değeri gibi parametrelerin yanında Y kinetik katsayısının hesaplanması da ortam şartlarının değiştirilmesinde önemlidir (Kaewsuk 2010).

4.7.2. Kesikli biyolojik arıtımın modelle uyumunun incelenmesi

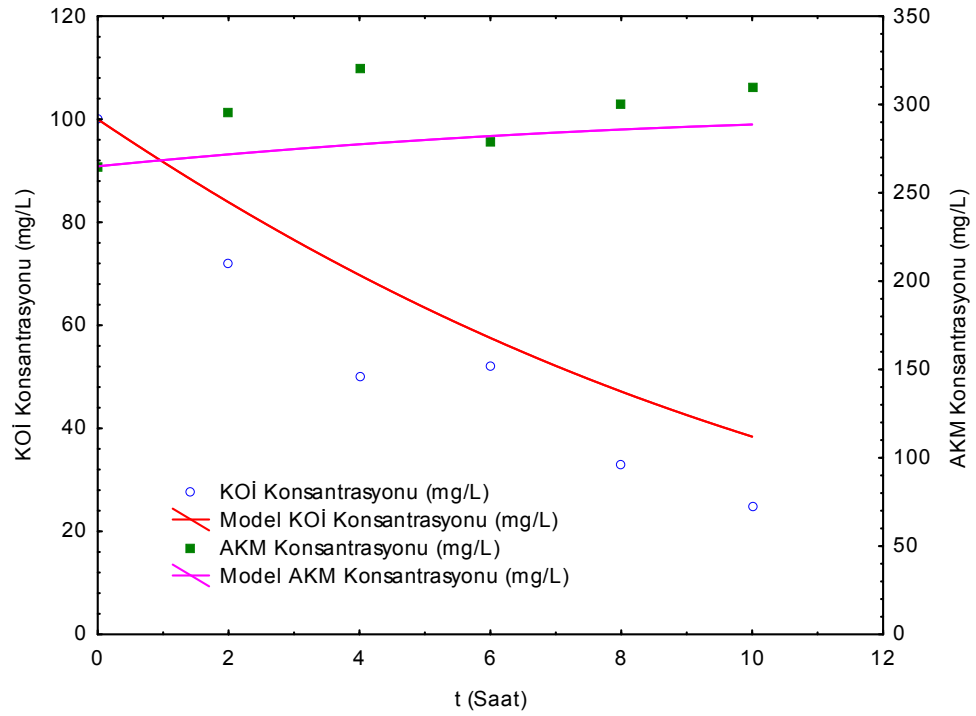
Monod modeli katsayıları ile sistemin kesikli modelinin sonuçları, BERKELEY MADONNA programının 8.3.18 versiyonu kullanılarak aşağıda verilen (4.1) ve (4.2) nolu iki adet denklemin Runge Kutta metodu ile eş zamanlı çözülmesi ile elde edilmiştir.

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_m \cdot S \cdot X}{[K_s + S] \cdot Y} \quad (4.1)$$

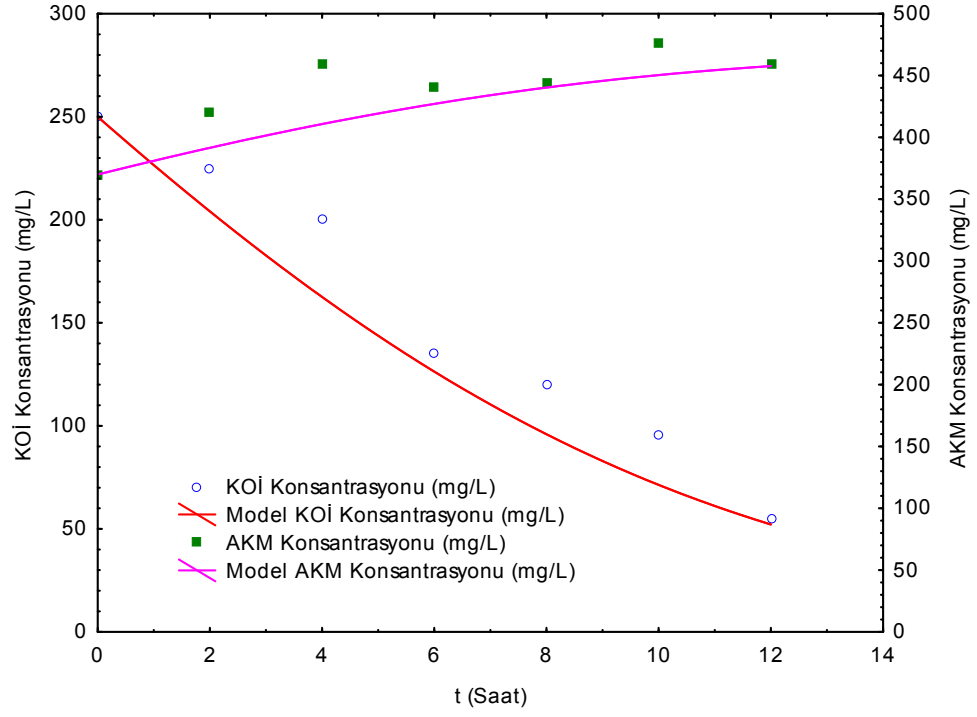
$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_m \cdot S \cdot X}{K_s + S} - b \cdot X \quad (4.2)$$

(4.1) ve (4.2) denklemleri aynı anda çözülerek zamana karşı reaktör içindeki KOİ, mikroorganizma değerlerinin değişimleri modelle hesaplanmıştır. (4.1) ve (4.2) ifadelerinde Monod modelinin katsayıları kullanılmıştır. Dönüşüm oranı $Y=0,5 \text{ (g/g)}$ ve mikroorganizma ölüm hız sabiti $b=0,002 \text{ sa}^{-1}$ alınmıştır.

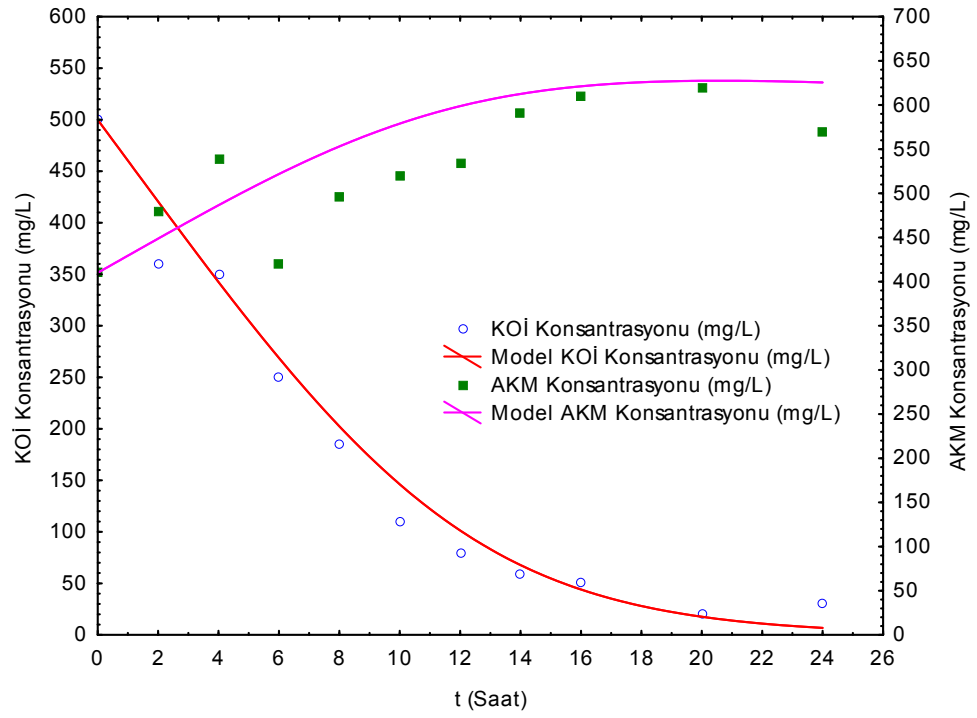
Modelle hesaplanan katsayılar ve deneyde ölçülen değerler arasındaki sapma oranını azaltmak için BERKELEY MADONNA programının curve fit özelliği kullanılarak $b=0,001-0,003 \text{ sa}^{-1}$, $Y=0,5-0,7 \text{ (g/g)}$, $\mu_{\max} = 0,1-0,2 \text{ sa}^{-1}$ ve $K_s = 400-500 \text{ mg/L}$ arasında program çalıştırılmıştır. Programda en iyi uyum $b=0,003 \text{ sa}^{-1}$, $Y=0,52 \text{ (g/g)}$, $\mu_{\max} = 0,1 \text{ sa}^{-1}$ ve $K_s = 496 \text{ mg/L}$ değeri girildiğinde bulunmuştur. Model, 100-1000 mg/L aralığında atıksu konsantrasyonları için uygulanmış ve elde edilen şekiller aşağıda sunulmuştur. Şekil 4.29'da 100 mg/L başlangıç atıksu konsantrasyonu için reaktördeki KOİ ve mikroorganizma derişimlerinin 2 bileşenli basit model takımının eş zamanlı çözümüyü elde edilen değerlerle birlikte gösterimi verilmektedir.



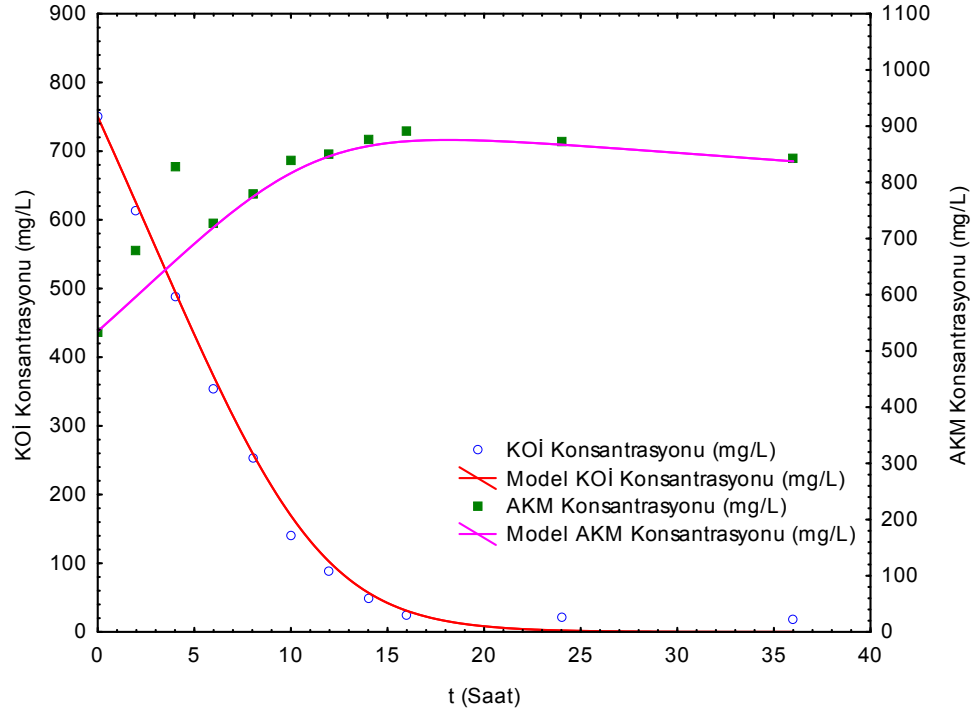
Şekil 4.30. 100 mg/L KOİ ve AKM değerinin zamanla değişiminin modelle uyumu



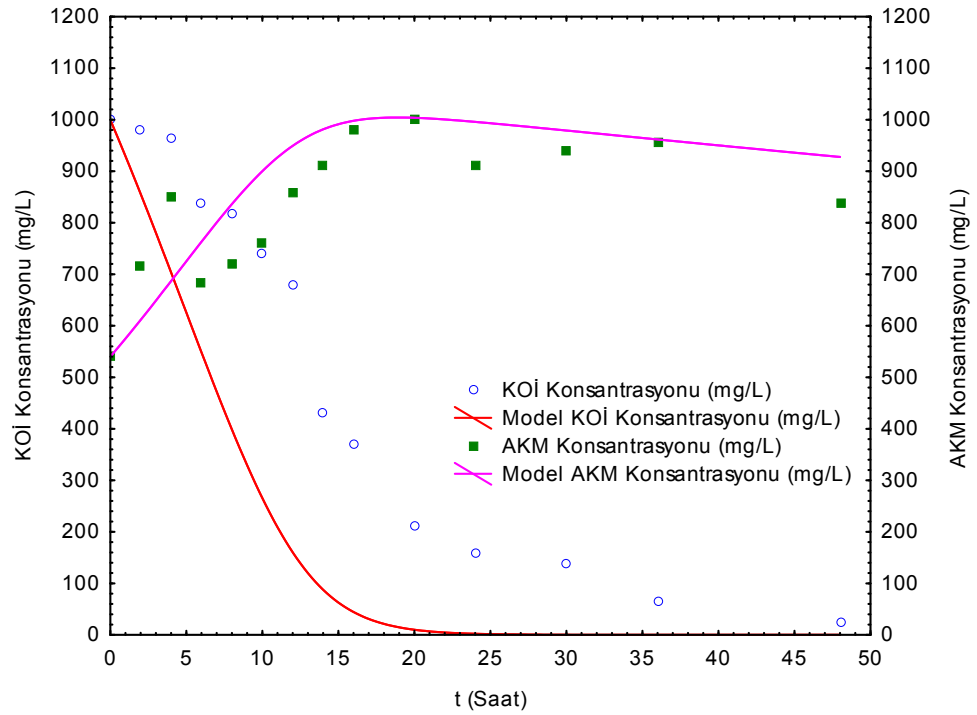
Şekil 4.31. 250 mg/L KOİ ve AKM değerinin zamanla değişiminin modelle uyumu



Şekil 4.32. 500 mg/L KOİ ve AKM değerinin zamanla değişiminin modelle uyumu



Şekil 4.33. 750 mg/L KOİ ve AKM değerinin zamanla değişiminin modelle uyumu



Şekil 4.34. 1000 mg/L KOİ ve AKM değerinin zamanla değişiminin modelle uyumu

Genel olarak ölçülen ve hesaplanan değerlerin birbirleri ile uyumlu oldukları ve kurulan modelin basit olmakla beraber reaktör içindeki durumu yansıtmada başarılı olduğu söylenebilir. KOİ ve AKM için aynı model katsayıları kullanılarak elde edilen profiller KOİ için iyi sonuç verirken bazı AKM profillerinin değerlerinde sapmalar olduğu görülmüştür. Mikroorganizma konsantrasyonunun artışı model tarafından gerçekte ölçülenden daha az bulunmuştur. Denemeler esnasında reaktör duvarında yapışmalar tespit edilmiştir. Bu duruma mümkün olduğunca engel olunmaya çalışılsa da ölçülen AKM miktarının reaktör içindeki mikroorganizma artışını tam olarak yansıtmadığı söylenebilir.

Herhangi bir prosesin optimum dizaynı ve kontrolünde matematiksel modeller yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü bu modeller kullanılarak deneysel çalışma yapmaksızın işletme parametrelerinin sistem performansı üzerine etkisi tahmin edilebilmektedir. Sadece bir parametrenin değiştirilmesi halinde bile, denge durumuna ulaşması günler hatta bazen aylar aldığı biyolojik atıksu arıtma sistemlerinde matematiksel modellerin kullanımı arıtım performansının ne olacağının tahmininde son derece önemli avantajlar sağlamaktadır. Mikrobiyal büyüme için Monod kinetiklerine bağlı basit modeller bile reaktör boyutlandırma çok uygun sonuçlar vermektedir (Tchobanoglous 1991).

4.8. Süt Endüstrisi Atıksularının Sürekli Arıtımı

Sürekli denemeler membran ünitesi sisteme bağlanarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle mikroorganizmalar aerobik şartlarda yaklaşık bir ay atıksuya alıştırmıştır. Reaktördeki giriş ve çıkış debileri birbirine eşitlenerek hidrolik denge sağlanmıştır. Membrandan çıkan arıtılmış su debisinin, besleme debisinden fazla olması ve zamanla salınımlar sergilemesi reaktördeki su miktarını azaltacağından dolayı, membrandan elde edilen çıkış suyu debisinin girişe eşit olması için bir sıvı seviye kontrol sistemi ile bu sorun bertaraf edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan reaktörün hacmi 12 L olup, reaktör içeriği aktif çamurun sıcaklığı ısı değiştirici yardımıyla 25°C değerinde sabit tutulmuştur. Çalışma boyunca

aktif çamurun sürekli pH'sı ölçülerek pH 7 değerinde dengelenmiştir. Çalışmada atıksu direk olarak debi ayarlı peristaltik pompa ile sisteme verilmiştir. Süt endüstrisi atıksularındaki bütün bileşikler biyolojik olarak parçalanabilir özelliktedir. Ancak laktoz biyolojik arıtmada hızlı parçalanabilir bir bileşik olmasına karşın protein ve özellikle yağ kolay parçalanamaz yapıdadır. Bu yüzden çalışmada ön arıtım ile atıksuda yağ ve partikül maddelerin sıyrılması sağlanmıştır. Aktif çamurun sistemin ekstrem şartlarına alıştırılması sağlandıktan sonra sürekli çalışmalara geçilmiştir. Hergün KOİ, AKM ve akı analizleri yapılmış, o güne ait veriler günlük olarak kaydedilmiştir.

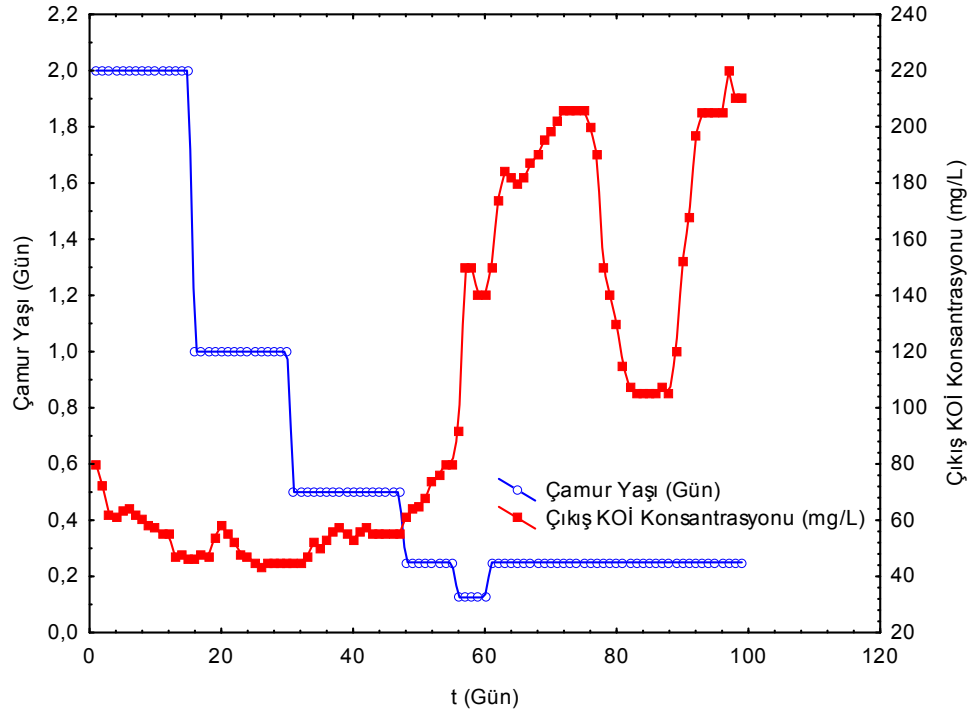
Çizelge 4.12. Etkisi incelenen parametreler ve değişim aralıkları

Parametre	Değişim Aralığı
Giriş suyu konsantrasyonu (S_0)	1000-2000 mg/L
Hidrolik kalış süresi (θ_h)	1-6 saat
Hacimsel organik yük	4-16 kg KOİ m ³ /gün
Çamur yaşı (θ_c)	0,25-10 gün
Giriş suyu besleme debisi (Q_b)	33-200 mL/dak

Çalışmaya besleme debisi ve giriş atıksu konsantrasyonu sabit tutularak, çamur yaşı değeri değiştirilerek başlanmıştır. Her değiştirilen koşul için sistemin kararlı hale gelmesi beklenmiştir. Genellikle biyolojik arıtımın gerçekleştirildiği çalışmalar için reaktör hacminin 2-3 katı kadar bir hacim geçişinin ardından kararlılığa doğru eğilim gerçekleştiği düşünülürse, bu çalışma için sistemin giriş debileri göz önüne alındığında saat mertebesi gibi kısa zamanlarda kararlılığa geçtiği söylenebilir.

4.8.1. Farklı çamur yaşlarının MBR performansı üzerine etkisi

Biyolojik arıtım sistemlerinin işletilmesi ve tasarlanmasındaki en önemli parametrelerden biri çamur yaşıdır. Bu çalışmada farklı çamur yaşlarının çıkış suyunda KOİ giderimini ne şekilde etkileyeceği araştırılmıştır.



Şekil 4.35. Farklı çamur yaşı değerlerinin zamanla değişimi

Çalışmada giriş suyu KOİ konsantrasyonu 1000-2000 mg/L, çamur yaşı değeri 6 saat ile 10 gün arasında, farklı hidrolik bekletme sürelerinde çalışılmış ve sistemde stabil çıkışlar alınabilmektedir. Reaktördeki AKM miktarı ortalama 1800 mg/L'dir. Bu yüklemeler altında sistem %100 verimle çalışmış çıkış suyunda deşarj standartları sağlanmıştır.

Şekil 4.35'te görüldüğü gibi çalışmaya hidrolik kalış süresi 6 saat sabit tutularak, 2 gün çamur yaşı yüklemesi ile başlanmış ve bir süre sonra yine giriş suyu konsantrasyonuna bağlı olarak 6 saate kadar düşürülmüştür. Çalışma da çamur yaşı değerininin azaltıldığında çıkış KOİ konsantrasyonunun da azaldığı görülmüştür.

Sürekli çalışmada yapılan denemeler sonunda en iyi arıtma verimi 6 saat çamur yaşı değerinde elde edilmiştir. KOİ arıtma verimi ortalama %97 bulunmuş ve çıkış suyu deşarj standartı sağlanmıştır.

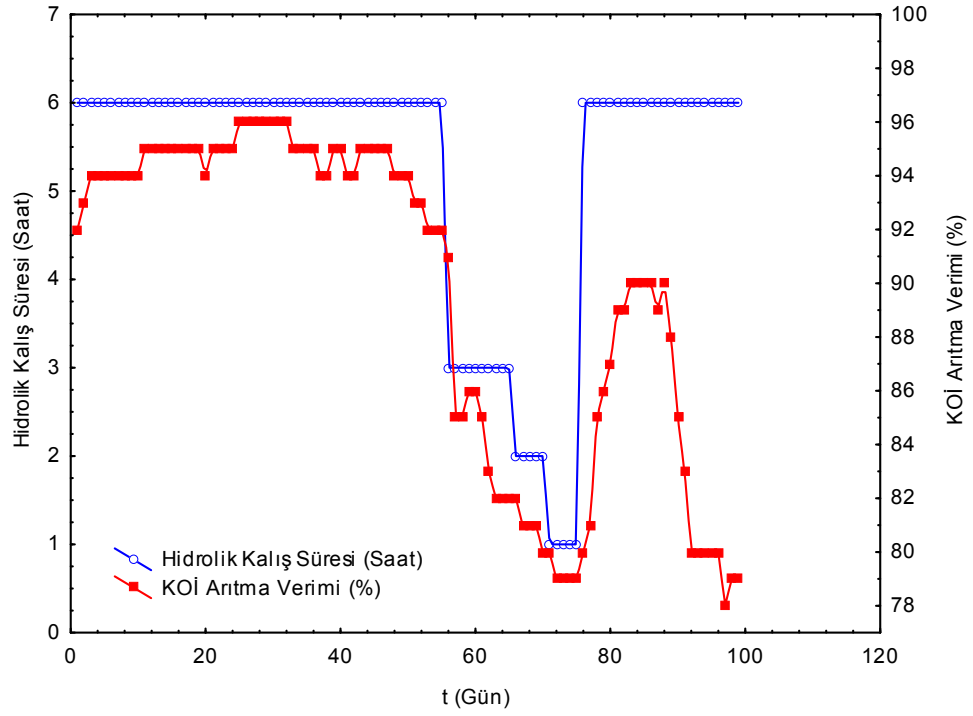
Sistemde sadece çamur yaşının değiştirilmesinde bile KOİ giderimi açısından performansta dikkate değer bir bozulma gözlenmemiştir. Hidrolik kalış süresi doğrudan sistem boyutlarını etkilediğinden deşarj limitlerini sağlayan bir arıtımı daha küçük hidrolik kalış süresi değerlerinde sağlayabilmek önemlidir. Çalışma periyodu boyunca sistemde 6 saatlik bekletme süresinde son derece yüksek performans alınmıştır. Sistemin hidrolik olarak dengede kalabilmesi için giriş debisinin çıkış debilerine eşit olması gerekir. Bu çalışmada çıkış membrandan alınmıştır ve sıvı seviye sensörleri kullanılarak reaktör seviyesi kontrol edilmiştir.

Çamur yaşı sistemden çekilen membran akısı ile doğrudan ilişkilidir. Yükleme hızı besleme debisi ile ayarlanmıştır. Besleme debisi ile membran çıkış debisi arasındaki fark kadar bir debi ile sistemden çamur atılmıştır. Denemelerde çok yüksek çamur yaşı değerlerine çıkılmamıştır. Çamur yaşının 24 saatte sabit tutulduğu anda KOİ arıtma veriminin %94 ile %97 arasında değiştiği bulunmuştur. 12 saat çamur yaşındaki çalışma şartlarında %91-94 KOİ arıtma verimi elde edilmiştir. 6 saat çamur yaşında çalışılırken membran çıkışından ölçülen KOİ arıtma verimi %93-97 arasında ölçülmüştür.

Çalışmada çamur yaşı değeri 10 güne çıkarıldığında, 6 saat hidrolik kalış süresi sabit tutulmuş ve sistemde 20 gün sonunda ortalama %80 verim elde edilmiştir. Giriş KOİ değeri 1000 mg/L olan atıksuda çıkış KOİ değerinin 78 mg/L'ye kadar düştüğü görülmüştür.

4 kgKOİ/m³gün yüklemede, 1000 mg/L KOİ giriş konsantrasyonunda çamur yaşı değeri 5 gün tutulduğunda, KOİ arıtma veriminin ortalama %88 olduğu görülmüştür. 10. gün sonunda çıkış suyu KOİ konsantrasyonu 75 mg/L ölçülmüştür.

4.8.2. Farklı hidrolik bekletme sürelerinde sistem performansının incelenmesi

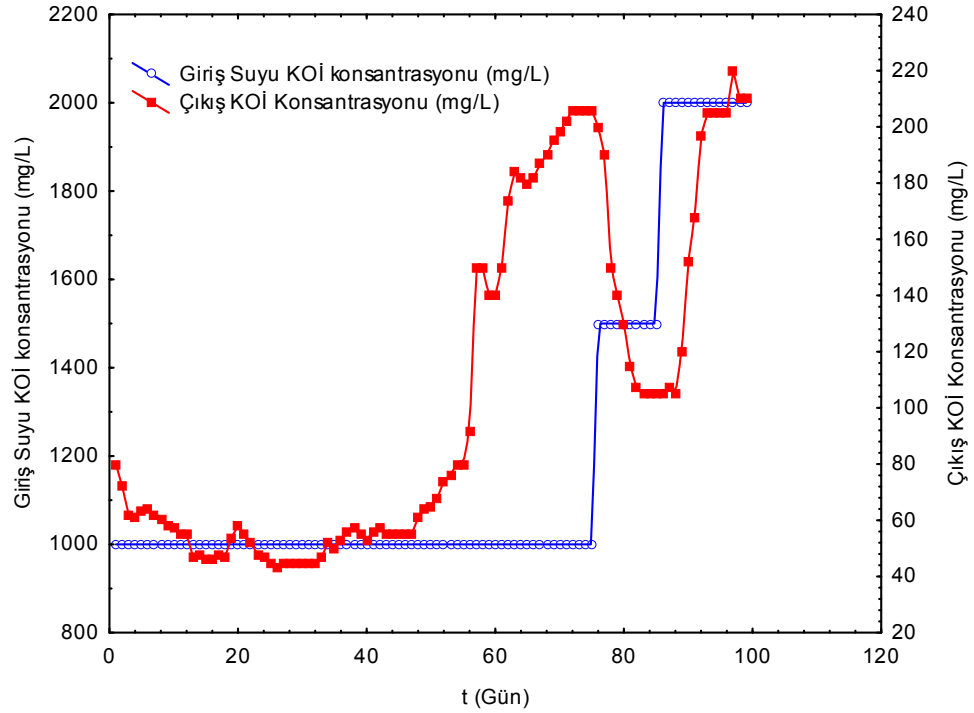


Şekil 4.36. Farklı hidrolik kalış sürelerinin zamanla değişimi

Çalışmada 6 saat çamur yaşı değeri sabit tutularak, giriş suyu konsantrasyonu 1000 mg/L olan atıksuda farklı hidrolik kalış sürelerinde denemeler yapılmıştır. 3 saat hidrolik kalış süresi için sistemde yük $8 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün'e}$ çıkarılmıştır. KOİ giderim veriminin %85 civarında olduğu görülmüştür. 2 saat hidrolik kalış süresinde yükleme $12 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün'e}$ kadar artırılmış ve 1 saatlik hidrolik kalış süresinde yükleme $16 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün'e}$ çıkarıldığında arıtma veriminin %80'e düştüğü görülmüştür.

Hidrolik kalış süresi değerinin 3 kat küçültülmesinde bile KOİ giderimi açısından performansta dikkate değer bir bozulma gözlenmemiştir. Θ_h doğrudan sistem boyutlarını etkilediğinden dolayı deşarj limitlerini sağlayan bir arıtımı daha küçük Θ_h değerlerinde sağlayabilmek önemlidir.

4.8.3. Farklı giriş suyu konsantrasyonlarının çıkış suyu performansına etkisi



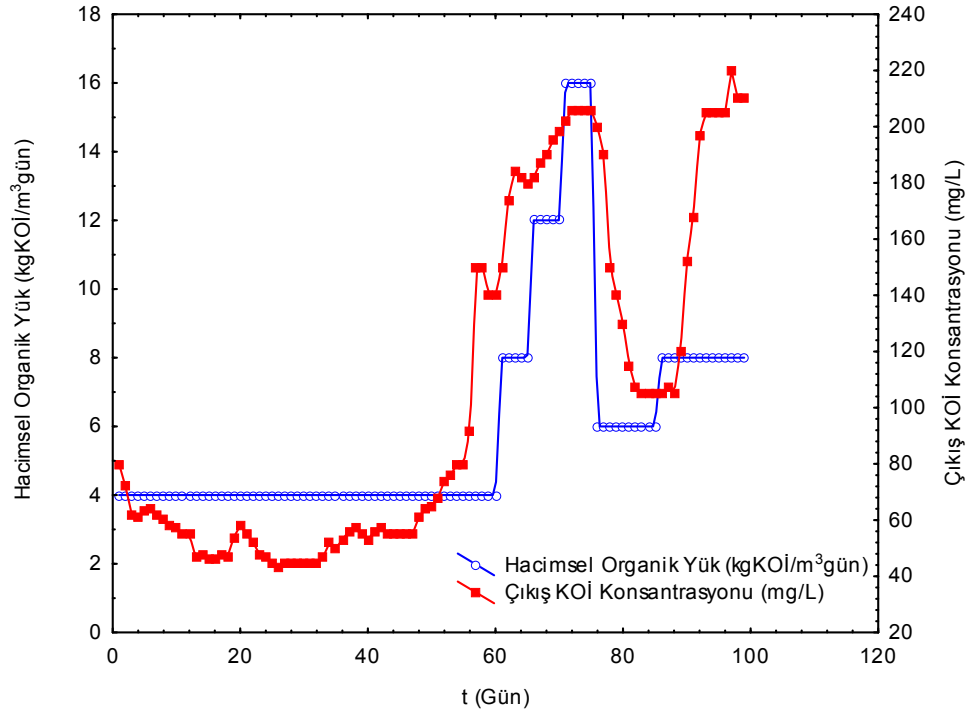
Şekil 4.37. Farklı giriş suyu konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Farklı çamur yaşı ve hidrolik kalış sürelerinde çalıştırılan sistemde, yapılan denemeler sonucunda en iyi arıtma verimi 6 saat çamur yaşı ve hidrolik kalış süresinde elde edilmiştir. Şekil 4.37'de görüldüğü gibi aynı besleme debisinde giriş suyu konsantrasyonu 1500 mg/L'ye yükseltilmesiyle çıkış KOİ konsantrasyonunda artış gözlenmiş, ortalama çıkış KOİ konsantrasyonu 100 mg/L olarak belirlenmiştir.

Giriş suyu KOİ değerinin 2000 mg/L'ye yükseltilmesiyle çıkış KOİ konsantrasyonunda artış gözlemlenmiş, ortalama çıkış KOİ konsantrasyonu 150 mg/L olarak belirlenmiştir. Sistemin hidrolik kalış sürelerine çok hassas olduğu görülmüştür.

Yüksek giriş konsantrasyonlarının ve yüksek organik yüklemelerin olduğu dönemlerde sistem dengeye gelene kadar ki sürede daha yüksek çıkış değerleri ölçülmüştür. Sistem dengeye ulaştığı zaman yüksek yüklerde dahi düşük çıkış konsantrasyonu vermiştir.

Çalışma boyunca 6 saat hidrolik bekletme süresinde yüksek performans alınmıştır. Yüklemenin arttırıldığı şartlarda bile bu süre yeterli olmuştur. Sistemin hidrolik kalış süresi üzerinde yüksek yük değerlerinden daha çok giriş atıksuyu konsantrasyonunun yüksek olması etkili olmuştur.



Şekil 4.38. Farklı hacimsel organik yüklemelerin zamanla değişimi

Çalışmada, havalandırma tankından reaktöre aktarılan çamurun üzerine ön arıtmadan geçirilmiş ve konsantrasyonu 1000 mg/L olan atıksudan koyulmuştur. Başlangıçta biyoreaktörün AKM içeriği yaklaşık 1800 mg/L olmuştur. Sistemde 4 kgKOİ/m³gün organik yükleme ile başlanarak zaman zaman besleme yapılmıştır. Reaktör içindeki AKM konsantrasyonu 1900 mg/L ölçülmüştür. Çalışmanın ilerleyen safhasında 6 kgKOİ/m³gün ile yükleme yapılmış ve daha sonra giriş suyu KOİ değerine bağlı olarak yükleme 8 kgKOİ/m³gün'e kadar çıkarılmıştır. Ara dönemlerde yükler artırılıp, azaltılmıştır. 4 kg/m³gün yük değerinde sistemde ortalama %95 verim elde edilirken, 16 kg/m³gün'lük en yüksek hacimsel yükleme değerinde sistem çalıştırılırken arıtma veriminin %80'lere kadar düştüğü görülmüştür. Şekil 4.38'de görüldüğü gibi sisteme

verilen KOİ yükleri 4-16 kg/m³gün değerleri arasında değişmiştir. Bu da sisteme verilen yüklemelerin salınım gösterdiğinin kanıtıdır. Bu salınımlar besleme debisinin artırılıp azaltılmasından kaynaklanmaktadır. Yüklemelerde büyük salınımlar olmasına karşın, yüksek yüklerde dahi membranbiyoreaktör sisteminden stabil çıkışlar alınabilmektedir. Hemen hemen bütün şartlarda %95'in üzerinde KOİ giderim verimi gerçekleşmiştir.

Çalışmada yüksek çamur konsantrasyonlarında yüksek arıtım verimleri elde edilmiştir. Biyolojik atıksu arıtımında reaksiyon hızı ne kadar biyokütlenin yaşlı- genç oluşu gibi faktörlere bağlı olsa da biyokütle konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Sistemde yükleme arttıkça reaktör içinde AKM miktarında yükseldiği görülmüştür. Daha önce süt endüstrisi atıksularının membranbiyoreaktörde arıtıldığı sistemlerde, mikroorganizmaların ortama uyumu sırasında reaktörde bazen köpürmeler meydana gelmiştir (Farizoğlu *et al.*2011). Bu durum reaktörden çamur kaçışına da neden olmaktadır. Tesisten alınan atıksuyun, ön arıtmadan sonra membranbiyoreaktöre verilmesinden dolayı böyle bir problemle karşılaşılması düşünülmektedir.

Uzun çamur yaşları; polisakkaritler, karbondihratlar ve proteinler gibi makromolekülleri substrat olarak tüketebilen yavaş-çoğalan mikroorganizmaların sistemde üremesine yardımcı olduğu, reaktördeki AKM konsantrasyonunu arttırdığı ve dolayısıyla ihtiyaç duyulan reaktör hacmini azalttığı ve sistemden atılacak çamur miktarını azalttığı için tercih edilmektedir. Birçok çalışmada çamur yaşının 10 gün ve üzeri olması halinde MBR sistemlerinin iyi performans sergiledikleri rapor edilmiştir.

Hidrolik bekletme süresi (HBS), organik yükleme hızına ve MBR'deki çamurun metabolik aktivitesine etkisi ile bağlantılı olarak arıtma performansına ve tıkanma eğilimine etki eden bir işletme parametresidir. HBS'nin, aktif çamur prosesi de önemli bir tasarım ve işletme parametresi olan Substrat/Mikroorganizma oranı (F/M) olarak gösterilen organik yükle bağlantılı olup, reaktör hacmi ve işletme giderleri ile de doğrudan ilgilidir.

Çizelge 4.13. Süt endüstrisi atıksularının arıtıldığı değişik arıtma çalışmalarının (Omil *et al.* 2003), yapılan çalışma performansı ile kıyaslanması

Reaktör	Hacim (L)	Sıcaklık, T(°C)	KOİ (mg/L)	Verim %KOİ	Hidrolik Kalış Süresi (saat)	Organik Yük (gKOİ/L.gün)
AF	2	37	60700	98,3	142	9,4
AF	-	40	2900	93,8	24	2,9
DSFF	0,7	30	66000	96	79	20
DSFF	0,7	30	4100	75	6,5	15
UASB	1,2	30	4100	78	6,5	15
UASB	4	35	29400	97,5	48	14,7
UASB	8	30	1800	87	5	8,5
FB	2,5	35	5000	92	32	3,8
ASBR	3,5	35	4300	96	76,8	6,25
AF	14,2	35	6000	98	46,3	6,29
TF	4,5	35	333	81	2,64	4,45
JLMBR	32	24±2	35200	97	38,4	22,2
Bu çalışma	12	25	2000	94	6	8

AF: Anaerobik Filtre, TF: Damlatmalı Filtre, UASB: Yukarı Akışlı Anaerobik Biyoreaktör, DSFF: Anaerobik Sabit Yatak Biyofilm Reaktör, FB: Akışkan Yatak, ASBR: Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör, JLMBR: Jet Loop Membran Biyoreaktör (Farizoğlu 2011).

Çizelge 4.13 incelendiğinde, bu çalışmanın süt endüstrisi gibi önemli çevre kirliliğine yol açabilen gıda sanayi atıksularının arıtımına son derece önemli bir alternatif sunması beklenmektedir.

Süt ve süt ürünleri endüstrisinin atıksuları yüksek miktarda organik madde içermesi nedeniyle uygulanan teknolojilerin büyük bir kısmı biyolojik arıtma esasına dayanmaktadır. Aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma sistemleri en sık kullanılan teknolojiler arasında gösterilmektedir. Türkiye’de bu endüstriden kaynaklanan atıksuların aerobik ve anaerobik biyolojik arıtılabilirliğine ilişkin çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Orhon ve ark. 1993, Öztürk ve ark. 1993, İnce 1998).

Nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) membranları kullanarak süt endüstrisi atıksularının arıtılması ve geri kazanımı için yapılan bir çalışmada, 2 m² yüzey alanı

olan film kompozit tip NF (TFC-S) ve RO (TFC-HR) membranlar kullanılmıştır. Her bir membranın besleme girişi ve süzuntu çıkışında bulanıklık, iletkenlik, KOİ, AKM ve toplam sertlik değerleri ölçülmüştür. NF'deki KOİ giderimi %95–98 ve RO'daki KOİ giderimi %97–99 değerlerinde yüksek mertebededir. AKM giderimi, NF için %99–100 arasında iken RO için %100 giderme sağlanmıştır. Membran proseslerinin süt endüstrisinde gerek arıtma tesisi öncesi gerekse çıkış suyunda uygulanabilirliği gösterilmiş ve üretilen suyun tekrar kullanılabilme potansiyelinin bulunduğu ortaya konmuştur (Turan 2000).

Arrojo ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada, süt endüstrisi atıksularını pilot ölçekli membranbiyoreaktörde arıtılmıştır. Organik yükleme ve N yüklemesi sistemde > 7 g KOİ /Lgün ve 0,7 gN/Lgün'dür. Azot giderim verimi aerobik koşullar altında reaktörde %70 değerlerindedir. pH değeri 7,4–8,5 arasındadır. Çalışmada sentetik atıksu ve endüstriyel süt atıksuyu ile çalışılmıştır. Sentetik atıksuyun KOİ'si 500 mg/L, endüstriyel süt atıksuyunun KOİ'si 500- 3000 mg/L arasında değişmektedir. Bu çalışmada %70 oranında KOİ giderimi ve %80 oranında N giderimi elde edilmiştir.

Süt endüstrisi atıksularının aerobik şartlarda arıtımının yapıldığı bir başka çalışmada kullanılan reaktör hacmi 25 L'dir. KOİ, BOİ₅, TKN ve yağ-gres verimi izlenmiştir. Arıtılan süt atıksuyunun KOİ'si 11000 mg/L'dir. HBS 3, 4, 6, 8 gün değerlerinde çalışılmıştır. Hidrolik bekleme süresi 3 gün'de 1340 g BOİ₅/m³gün'lik organik yüklemede %87 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Çalışma sonunda sistemde yüksek organik madde ve N giderimi sağlanmış olup sistemin süt endüstrisi atıksularının arıtımında başarıyla kullanılabileceği ifade edilmiştir (Bassette *et al.* 2005).

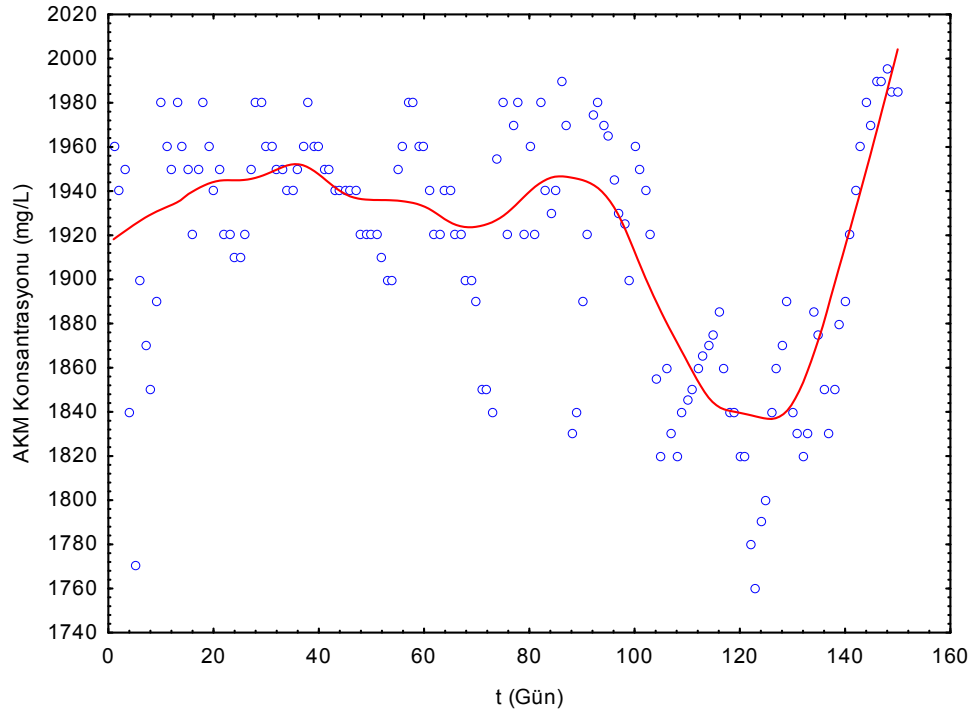
Zularisam ve arkadaşları 2008 yılında, batık UF membran öncesi koagülasyonun ve diğer işletme parametrelerinin doğal organik madde giderimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Alum ile koagülasyon ve ardından UF membran filtrasyonu ile yürütülen çalışmalar sonucunda %96 renk giderimi, %87 UV₂₅₄ giderimi, %99 askıda

katı madde giderimi elde edilmiş olup çıkış bulanık değeri 0.2 NTU'nun altına düşmüştür.

Gürtekin ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan bir çalışmada, süt endüstrisi atıksuyunun membranbiyoreaktörde arıtımına organik yük ve havalandırma süresinin etkisi araştırılmıştır. Azalan organik yük ve artan hidrolik bekleme süresi, membranbiyoreaktörde KOİ ve BOİ₅ giderme verimini artırmıştır. Süt endüstrisi atıksuyunun 4 günlük hidrolik bekleme süresi ve 0,6 kg BOİ₅/m³günlük organik yük altında arıtılması sonucu, KOİ parametresi bakımından Su Kirliliği Kalitesi Yönetmeliğindeki (SKKY) deşarj standardını sağlamıştır. Ancak, daha fazla amonyum giderimi için daha yüksek hidrolik bekleme süresinin gerekli olduğu sonucuna varılmıştır.

Süt endüstrisi atıksularının arıtımı ile ilgili yapılan bir çalışmada, jet loop membran biyoreaktörün (JLMBR) sürekli arıtım performansı incelenmiştir. Çalışma periyodu boyunca sistemden 2,5-3,0 saatlik bekletme sürelerinde son derece yüksek performans alınmıştır. Yüklemelerin çok yüksek olduğu (>24 kg/m³gün) şartlarda dahi bu süreler yeterli olmuştur. Ancak giriş KOİ'sinin 5000 mg/L değerinin üstünde olduğu dönemlerde θ_h 'yi 4-6 saat arasında tutmak gerekmiştir. 7000 mg/L KOİ konsantrasyonunun üstünde ise θ_h değerlerinin 6-8 saat arasında olması durumunda yüksek verim alınabilmektedir. Sistemin hidrolik kalış süreleri üzerinde yüksek yük değerlerinden daha çok giriş atıksuyu konsantrasyonunun yüksek olması etkili olmuştur. Çalışma sürecinde θ_c değerleri 3 ile 80 saat arasında değiştirilmiştir. 8 saat ve üzeri çamur yaşlarında her durumda yüksek performans elde edilmiştir. (Farizoğlu 2011).

4.8.4. Atıksuyun sürekli arıtımında mikroorganizma konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.39. Mikroorganizma konsantrasyonunun zamanla değişimi

Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.39'da görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi çalışılan süre boyunca ortalama mikroorganizma konsantrasyonu 1800 mg/L olarak hesaplanmıştır. Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonunun KOİ yüklerine bağlı olarak çok az oranda değiştiği görülmüştür.

Biyolojik arıtım ünitelerinde AKM konsantrasyonu ile arıtma verimi arasında doğru orantı vardır. Sistemde ne kadar fazla aktif biyokütle tutulabilirse arıtma verimi de o derece yüksek olmaktadır. Denemeler sırasında AKM konsantrasyonu 1800 ile 2000 mg/L arasında değişmiştir. AKM konsantrasyonundaki değişimler genellikle çamur yaşına bağlı olarak değişmektedir. Sistemde çamur yaşı artırılarak en yüksek AKM değerine ulaşılmıştır. Çamur yaşı değeri 10 gün tutulduğunda reaktör içinde mikroorganizma konsantrasyon değerinin 60. günden sonra arttığı görülmüştür.

Pratikte biyolojik arıtma sistemlerinin havalandırma ünitelerinde, çözünmüş oksijen konsantrasyonunun 1.5-4 mg/L arasında olması tavsiye edilmektedir (Tchobanoglous 1991). Klasik sistemlerde, düşük sirkülasyonlar ve sistemde çözünmüş oksijen konsantrasyonunun sıfıra düştüğü ölü bölgelerin meydana gelmesi nedeniyle çözünmüş oksijen değerinin 2 mg/L civarında olması ve özellikle 2 mg/L den düşük olmaması istenir. Çözünmüş oksijenin 2 mg/L'nin altına düşmesi durumunda sistem performansının son derece olumsuz etkilendiği bilinir. Denemeler sırasında reaktörde sürekli çözünmüş oksijen değeri ölçülmüş ve bu değerin 2 mg/L altına düşmemesi sağlanmıştır. Reaksiyon içinde gerçekleştirilen yüksek karışım ile mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu oksijenin sürekli olarak temin etmesi sağlanmıştır. Sonuç olarak bu sistemde çözünmüş oksijen reaktörde homojen olarak dağılmakta ve ölü bölgeler meydana gelmemektedir.

4.8.5. Süt endüstrisi atıksuyun sürekli arıtımında akı profilinin değişimi ve kullanılan membranın temizlenmesi

Çamur yaşı sistemden çekilen membran akısı ile doğrudan ilişkilidir. Akı profilleri çalışma boyunca takip edilmiştir. Akının değişimi Şekil 4.40'da görülmektedir. En yüksek akı değeri 250 mL/dak olmakla birlikte en düşük değerinde 130 mL/dak olarak kaydedilmiştir.

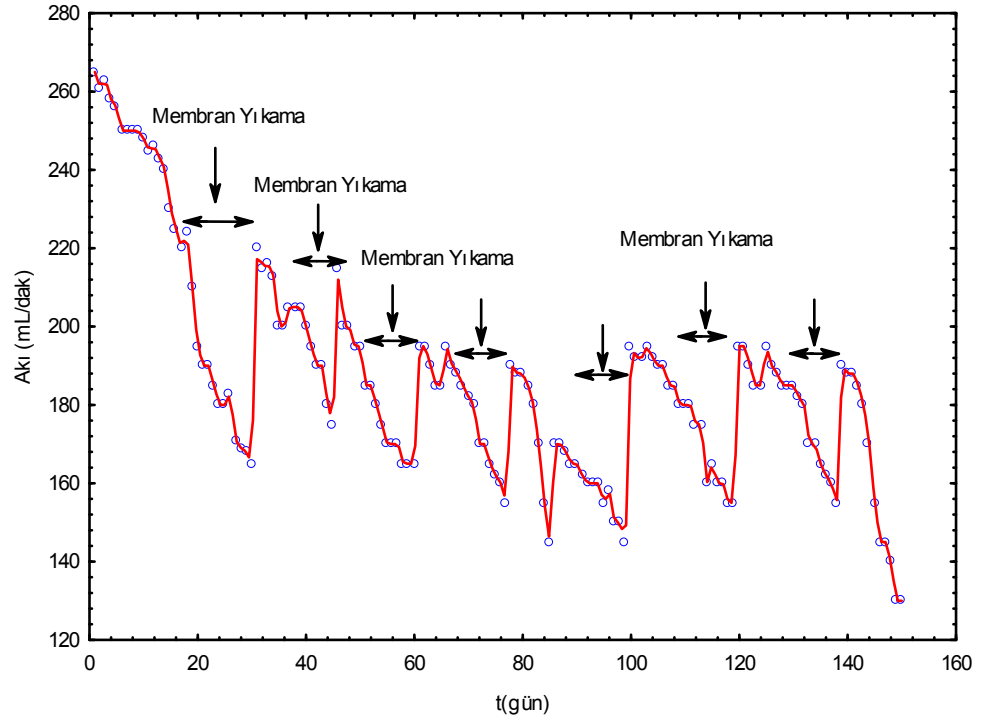
Çalışma süresince reaktör çeperinde aktif çamur yapışmaları görülmüştür. Belli bir kalınlığa gelen biyofilm reaktör içindeki yüksek kesme kuvvetinin de etkisiyle koparak tekrar sirkülasyona katılmıştır. Aerobik şartlarda membranbiyoreaktör kullanılarak yapılan çalışma, diğer çalışmalarla kıyaslandığında, iyi bir performans gösterdiği görülmektedir. Bunun nedenlerinden birinin yüksek aerobik bakteri oranı ve aerobik bakterilerin yüksek aktivite göstermesi olduğu düşünülmektedir.

Ön arıtmadan geçirilen süt endüstrisi atıksuyunun biyolojik arıtımı için çamur yaşı ve hidrolik kalış süresi 6 saat olarak seçilmiştir. Sistemde çamur yaşı değeri 10 gün tutulduğunda sistemden atılan çamur miktarının daha az olacağı bilinmektedir. Çamur

yaşı değeri 6 saat alındığında arıtım sonunda oluşacak fazla çamurun atıksuyun özelliğine de bağlı olarak kolay bertaraf edileceği düşünülmektedir. Ayrıca çamur yaşı değeri artırıldıkça akı miktarındaki düşüşü göz ardı etmemek gerekmektedir. Çünkü akı azalması direk olarak membran kirlenmesi olayı ile bağlantılı olduğundan, kullanılan membranın tıkanması halinde çıkış suyu deşarj kriterinin sağlanamayacağı düşünülmektedir.

MBR'larda işletme akısı, membran konfigürasyonu ve yüzey alanı gibi dizayn parametrelerinin yanısıra membranların kimyasal temizleme ve geri yıkama sıklığını içeren işletme koşulları da membran tıkanmasının minimize edilmesinde önemlidir. Membran tıkanmasını azaltmak için belirli periyotlarda (günde birkaç defadan haftada bire kadar) kimyasal yıkama yapılabilir. Alkali çözeltiler (NaOH gibi) organik kirliliği ve asit çözeltiler de (HCl, H₂SO₄ gibi) inorganik kirliliği giderirler.

Membranlarda tıkanma akı arttıkça artar. Bu da membranda daha sık geri yıkama ve temizleme gerektirir. Tıkanmayı kontrol etmek için geri yıkama koşullarını optimize etmek gereklidir. MBR tesislerinde kimyasal temizleme ve geri yıkama optimizasyonu, sadece verimli bir filtrasyon açısından değil, bununla birlikte geri yıkama için süzüntü suyunun kullanımından ve geri yıkama boyunca filtrasyonun durdurulması bakımından da önemlidir.



Şekil 4.40. Akının zamanla değişimi

Çalışmada kullanılan kerafol marka seramik membran ilk 30 gün boyunca sadece basınçlı hava kullanılarak geri yıkanmıştır. 32. günde akının daha da düşmesiyle membran kimyasal temizleme işlemlerine de tabi tutulmuş ve 160 mL/dak olan akı değeri 220 mL/dak değerine yükseltilerek akı verimi %27 artırılmıştır. Günlük olarak ölçülen akı değerleri istenilen verimin altına düştüğü hergün membran modülü flanşlardan sökülerek sistemden çıkartılmıştır. Daha sonra çıkarılan membran modülü 12 saat boyunca %2'lik H_2SO_4 çözeltisine konmuştur. Bu işlemin akabinde 1 saat boyunca saf suda bekletilen membran modülü tekrar sisteme monte edilmiştir. Sisteme takılan membran modülü basınçlı hava ile 2 bar basınçta 5 saniye geri yıkanarak filtrasyona yeniden başlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan membranın ne basınçlı hava kullanılarak geri yıkanmasında ne de kimyasal temizleme işlemlerinden sonra hiçbir zaman membrandan ilk alınan akı değerine ulaşamadığı görülmektedir. 140. günden itibaren membranın sadece basınçlı hava kullanılarak geri yıkanmasında akı değerinin 130 mL/dak 'ya kadar düştüğü gözlemlenmiştir.

Literatürde membran kirlenmesini azaltmak ve daha yüksek akı almak amacıyla yapılan çok çeşitli çalışmalara ilaveten; membran temizleme stratejileri geliştirmek üzerine araştırmalar da son dönemlerde artmıştır. Bu stratejiler yeni membran materyalleri geliştirmek, yeni modüller dizayn etmek, besleme akım olaylarını modifiye etmek ve temizleme rejimleri geliştirmek şeklinde sınıflandırılabilir (Lim and Bai, 2003).

Seramik membranlar, kimyasal, termal ve basınç dirençleri nedeniyle organik içerikli membranlara göre daha fazla avantajlara sahiptir. Farizoğlu ve arkadaşları tarafından 2011 yılında seramik membran kullanarak süt endüstrisi atıksularının biyolojik arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada membranların geri yıkanması için basınçlı hava kullanılırken, temizlenmesi için ise kimyasal temizleme prosedürü (ardışık asit ve baz çözeltisinde 12 saat bekletme) uygulanmıştır. Kimyasal temizleme prosedürü ile membranlardan her çalışmada %100'e yakın akı geri kazanımı sağlanabilmektedir (başlangıç şartlarına geri döndürülebilmektedir).

Bazı sistemlerde membranlar otomatik düzende, üretilen süzüntü suyu kullanılarak her 10-15 dakikada bir düzenli olarak geri yıkanılır. Birinci temizleme metodunun yanı sıra, tıkanma derecesinin arttığı ve sabit akı üretimi için gereken TMP'nin yükseldiği durumlarda, ikinci temizleme metodu olarak (genellikle yaklaşık 15 günde bir) kimyasalların eklendiği süzüntü suyu ile geri yıkama yapılır. Sitrik asit (pH düşürüp tortuları çözmek için) ve sodyum hipoklorit (organik veya mikrobiyolojik filmleri parçalamak için) bu amaç için kullanılmaktadır. Bu temizlik yine otomatik olarak gerçekleştirilip, birinci tur geri yıkamaya göre daha uzun sürede uygulanmaktadır. Geri yıkama, yaklaşık 30 saniyelik, 5-10 periyot uygulanır ve membranlar bu periyotlar arasında 1-2 dakika dinlendirilir. Kullanılan dozlar yaklaşık 250 mg/L klor ve 2000 mg/L sitrik asit şeklindedir. Bu temizleme periyodu boyunca temizlenen membran modülü 30-45 dakika servis dışı kalır. İkinci temizleme metodu da yetersiz kalıp sabit akı süzüntü suyu üretimi için gerekli TMP artmaya devam ederse üçüncü tür temizleme metodu uygulanır. Bu uygulamada membran tankı servis dışına alınıp tank boşaltılır, membranlar ikinci temizlemede uygulanan kimyasal dozlardan daha yüksek dozlar içeren sitrik asitli ve sodyum hipokloritli basınçlı süzüntü suyu ile yıkanır, daha sonra

tank bu yüksek dozlu kimyasalları içeren süzüntü suyu ile doldurulup membranlar batık halde 5 saat civarı bekletilir. Bekleme sonunda düşük pH'lı bu temizleme suyunu nötralize etmek için sodyum hidroksit tanka basılır, tank boşaltılır ve bu su nihai bertaraf için atılır, veya tesis girişine geri gönderilir. Bu en yoğun temizleme metodudur ve prosese ve atıksu karakterine bağlı olarak yılda birkaç kez tekrarlanabilir (Kaleli 2006).

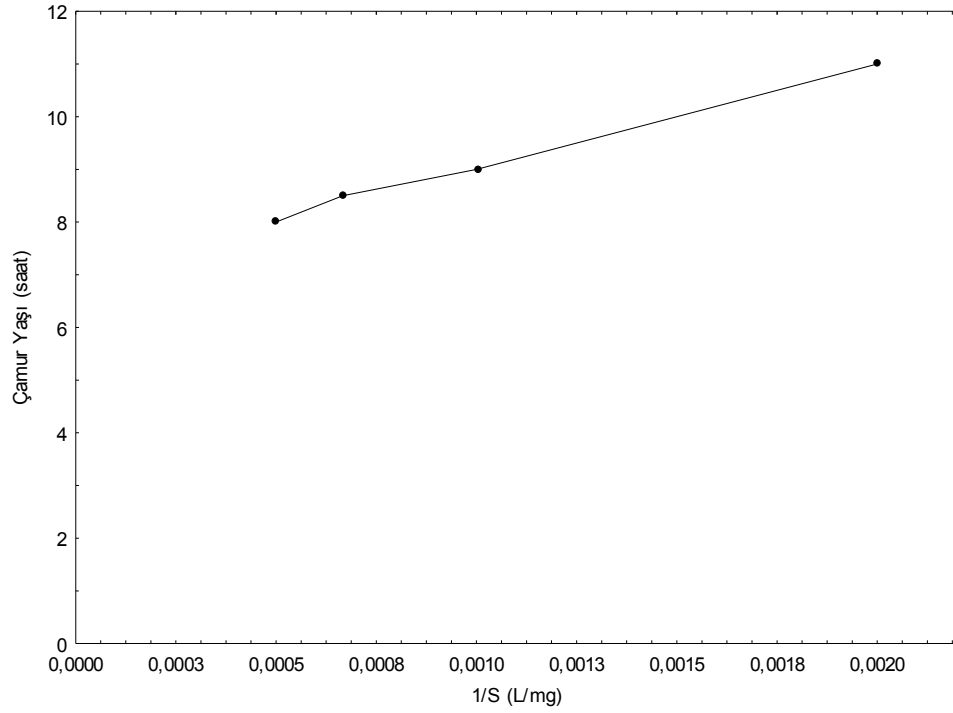
Çalışmada pilot süt fabrikasından alınan atıksu ön arıtmadan geçirilerek, membranbiyoreaktörde biyolojik arıtımı gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen çıkış suyu konsantrasyonları kanala deşarj limitini sağladığından uygulanan kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemlerinin başarıyla sonuçlandığını göstermektedir.

4.8.6. Membranbiyoreaktörde biyolojik arıtımın kinetik katsayılarının tespit edilmesi

Genellikle kompleks atıklardaki karışık kültürlerde büyüme ile saf kültürlerdeki büyüme birbiri ile çok benzerdir. Bu nedenle basit substrat tüketen saf bakteri kültürlerinin büyüme kinetiklerini çıkarmada başarı ile kullanılan Monod Eşitliği çalışmada elde edilen çeşitli proses ve kinetik parametreleri arasındaki ilişkiyi kurmak için kullanılan modele uygulanmıştır. Monod Kinetiğine ait katsayıların bulunabilmesi için eşitlik aşağıdaki gibi düzenlenmiştir:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{max}} \cdot \frac{1}{S} + \frac{1}{\mu_{max}} \quad (4.1)$$

Her bir yükleme koşulunun dengeye gelmesinin ardından toplanan deneysel dataların değerlendirilmesi sonucunda spesifik biyokütle büyüme hızının çıkış substrat konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak değişimi şekil 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.41. $\mu_{\max}$ ve K_s kinetik katsayılarının belirlenmesi

$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S}$ denkleminde $\mu_{\max}$ ve K_s kinetik katsayılarının bulunması Şekil 4.41.'de gösterilmektedir. Burada $\theta_c = \mu^{-1}$ ifadesindeki çamur yaşı veya spesifik üreme hızının tersine karşılık çıkış suyu konsantrasyonunun matematiksel değerinin tersinin grafiği gösterilmektedir. Doğrunun kesim noktasında $\frac{1}{\mu_{\max}}$ değeri, eğiminden ise $\frac{K_s}{\mu_{\max}}$ hesaplanmıştır. Buna göre $\mu_{\max}$ ve K_s değerleri sırasıyla 0,137 saat⁻¹ ve 0,24 g/L olarak hesaplanmıştır. Substrat dönüşüm oranı $Y = \Delta X / \Delta S$ ifadesinden 0,5 bulunmuştur.

Çizelge 4.14. Sürekli arıtımda çeşitli atıksular için biyokinetik katsayılar

Substrat	K _s (g/L)	Y	$\mu_{\max}$ (sa ⁻¹)	Kaynak
Sentetik atıksu	0,08	0,44	0,125	Yenkie <i>et al.</i> 1992.
Sentetik atıksu	0,178	0,535	0,135	Yıldız 1999.
Süt endüstrisi	0,073	0,607	0,149	Farizoğlu 2011.
Süt endüstrisi	0,24	0,5	0,137	Bu çalışma

Bu çalışmada ve değişik çalışmalardan elde edilmiş kinetik katsayılar çizelge 4.14’de gösterilmektedir. Çizelge 4.14 incelendiğinde kinetik katsayıların atıksuyun özelliğine bağlı olarak değişiklik gösterdiği anlaşılmaktadır.

Süt endüstrisi atıksularının arıtımında elde edilen farklı değerlere sahip kinetik katsayılar vardır. Bunlar ortamdaki mikroorganizmaların tür ve sayı dağılımı ile işletim sistemine bağlı olarak değişmektedir. Sürekli çalışmada elde edilen kinetik katsayılar kesikli çalışmada Monod kinetiği ile tespit edilen katsayılarla aynı değildir. Ancak μ_{max} değeri kesikli arıtımda $0,15 \text{ saat}^{-1}$ olarak tespit edilmişken, sürekli arıtım ile bu değer $0,137 \text{ saat}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yapılan literatür araştırmalarında da belirlendiği üzere süt endüstrisi atıksularının arıtımında atıksu ister kesikli ister sürekli arıtılsın membranbiyoreaktörün yüksek performansa sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca reaktörde büyümenin sürekli olarak devam etmesi için sürekli üretim yapılması gereklidir. Sürekli beslemeli sistemlerde, büyüme limitlidir. Sürekli işletmede, besi ortamı reaktöre sürekli olarak verilir ve ürünler aynı hızla alınır. Sistem sürekli çalıştığında uzun süre kesiksiz işletilebilir. Ürün kalitesi sabittir ve zamanla değişmez. Ürün oluşum hızı kesikli üretimden daha yüksektir. Kesikli büyümede ise ortam sürekli olarak değişir ayrıca büyüme için gerekli, substrat veya besi maddesinden yalnızca birisinin limitli olması durumunda önce konsantrasyon düşer ve büyüme durur. Organizmalar, büyüme ortamına konduklarında ortamdaki besi maddelerini (C, N, O, H, P, S, mineraller vb.) kullanarak büyürler. Ayrıca atıksuyun arıtımı ister kesikli ister sürekli olsun K_s , Y ve μ_{max} gibi kinetik katsayıların hesaplanması, ayrıca biyolojik atıksu arıtma proseslerinin dizaynında da önemlidir.

5. SONUÇ

Süt ve süt endüstrisi atıksularının arıtılabilirliğini incelemek amacıyla Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde yer alan süt fabrikası pilot tesisimiz olarak seçilmiştir. Bu çalışmada süt fabrikası atıksularının kimyasal ve biyolojik arıtılabilirliği birlikte incelenmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde, kimyasal arıtılabilirlik jar testi deneyleriyle yürütülmüştür.

➤ Koagülant olarak demir sülfat, alum ve kil kullanılmıştır. Her üç koagülant için optimum pH değerleri belirlenmiştir. Bu değerlerin belirlenebilmesi için KOİ giderme verimleri esas alınmıştır. Kimyasal arıtmayla elde edilen KOİ giderme veriminin kanala deşarj kriterlerini sağlamak için yeterli olup olmadığı kanala deşarj limitleri esas alınarak incelenmiştir.

➤ 3 farklı koagülantın arıtma verimlerinin birbiri ile kıyaslanabilmesi için 1 g/L kullanılan koagülantlarla farklı pH'larda kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları yürütülmüş ve KOİ giderme verimleri incelenmiştir. Yapılan jar testi denemelerinde en iyi pH aralığında optimum koagülant cinsi (montmorillonit) belirlendikten sonra optimum koagülant dozu belirlenmiştir. Montmorillonit ile yapılan denemelerde 1g/L'lik doz eşliğinde ise pH 7 değerinde KOİ giderim yüzdesi %93 bulunmuştur.

➤ Başlangıçta atıksuda yağ miktarı 60-80 mg/L arasında değişirken, bu değer ön arıtmadan sonra 6,5 mg/L'ye kadar düşmüştür. En iyi pH aralığında uygun koagülant cinsi ve dozunda yağ giderim yüzdesi %89 bulunmuştur.

➤ Optimum dozlardan yola çıkarak yapılan hesaplara göre birim maliyetler montmorillonit, demirsülfat ve alum için sırasıyla 30 TL/kg, 70 TL/kg, 120 TL/kg olarak belirlenmiştir. Montmorillonit yerine alum ve demirsülfat kullanılması birim

maliyeti yükseltmiştir. Deneylerde kullanılan sade kil en düşük maliyetli malzeme olarak belirlenmiştir.

➤ Atıksuyun kimyasal arıtımı için ayrıca montmorillonit kili adsorbent olarak kullanılmıştır. Zamana karşı numuneler alınarak adsorpsiyon verimi hesaplanmıştır. Arıtma veriminin %8'lere kadar düştüğü görülmüştür.

➤ Montmorillonit kilinin saf hali ile jar testinde koagülant olarak ve adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak kullanılmasından sonra oluşan çamurların etüvde 105⁰C derecede kurutulmasından sonra elde edilen malzemenin FTIR, SEM, BET, XRD, zeta potansiyeli analizleri yaptırılmıştır. Kilin bu işlemlere tabi tutulmasından sonraki değişen moleküler yapısı, buna bağlı olarak ta değişen titreşim sinyalleri yorumlanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, kesikli olarak atıksuyun aerobik şartlar altında biyolojik giderim performansı incelenerek kinetik parametreler hesaplanmış ve KOİ ile AKM artışının modele uyumu incelenmiştir.

➤ Başlangıç atıksu konsantrasyonları 100 ile 1000 mg/L arasında değişecek şekilde ortama ilave edilerek kesikli denemeler yapılmıştır. 100 mg/L konsantrasyondaki atıksuda giderim süresi 10 saat iken, konsantrasyon 1000 mg/L'ye çıkarıldığında giderim süresi de 48 saate çıkmıştır. Özgül üreme hızının 1000 mg/L konsantrasyonunda maksimum değere sahip olduğu tespit edilmiştir.

➤ Monod eşitliğinde yer alan μ_{max} ve K_s parametre değerleri atıksu için sırasıyla 0,1569 sa⁻¹, 0,4162 g/L bulunmuştur. Monod eşitliğini ve bu kinetik parametre değerlerini kullanarak çizilen eğri için regresyon katsayısı (r^2)=0.98 bulunmuştur.

➤ Monod modeli katsayıları ile sistemin kesikli modelinin sonuçları, BERKELEY MADONNA programının 8.3.18 versiyonu kullanılarak b ve Y sırasıyla 0,0036 sa⁻¹ ve 0,52 (g/g) bulunmuştur.

Çalışma sonunda, laboratuvar ölçekli bir membran bioreaktörde sürekli olarak atıksuyun aerobik şartlarda giderimi incelenerek, kinetik parametreler hesaplanmış ve membran biyoreaktörün performansı araştırılmıştır. Elde edilen verilerle optimum çamur yaşı, hidrolik kalış süresi ile giriş atıksu konsantrasyonu bulunmuştur. Arıtma verimleri birbiriyle kıyaslanmıştır.

➤ Çalışmada giriş suyu KOİ konsantrasyonu 1000- 2000 mg/L, çamur yaşı değeri 6saat ile 10 gün arasında, farklı hidrolik bekletme sürelerinde çalışılmış ve sistemde stabil çıkışlar alınabilmektedir. Hidrolik kalış süresi 6 saat sabit tutularak yapılan ilk çalışmada, çamur yaşı değerininin azaltıldığında çıkış KOİ konsantrasyonunun da azaldığı görülmüştür. Hemen hemen bütün şartlarda %95'in üzerinde KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

➤ Çalışmada 6 saat çamur yaşı değeri sabit tutularak, farklı hidrolik kalış sürelerinde denemeler yapılmıştır. 3 saat hidrolik kalış süresi için sistemde yük $8 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün'e}$ çıkarılmıştır. KOİ giderim veriminin %85 civarında olduğu görülmüştür. 2 saat hidrolik kalış süresinde yükleme $12 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün'e}$ artırılmış ve 1 saatlik hidrolik kalış süresinde yükleme $16 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün'e}$ çıkarıldığında arıtma veriminin %80'e düştüğü görülmüştür.

➤ Sistemde $4 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün}$ organik yükleme ile başlanarak zaman zaman besleme yapılmıştır. Çalışmanın ilerleyen safhasında $6 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün}$ ile yükleme yapılmış ve daha sonra giriş suyu KOİ değerine bağlı olarak yükleme $8 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün'e}$ kadar çıkarılmıştır. Ara dönemlerde yükler artırılıp, azaltılmıştır. $4 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ yük değerinde sistemde ortalama %95 verim elde edilirken, $16 \text{ kg/m}^3\text{gün'lük}$ en yüksek hacimsel yükleme değerinde sistem çalıştırılırken arıtma veriminin %80'lere kadar düştüğü görülmüştür.

➤ Denemeler sırasında AKM konsantrasyonu 1800 ile 2000 mg /L arasında değişmiştir. AKM konsantrasyonundaki değişimler genellikle çamur yaşına bağlı olarak değişmektedir. Sistemde çamur yaşı artırılarak en yüksek AKM değerine ulaşılmıştır.

- Çalışma sürecinde en yüksek akı değeri 250 mL/dak olmakla birlikte en düşük değerde 130 mL/dak olarak kaydedilmiştir. Sistemde membran modülü tıkanığında sistemden membran çıkarılmış, yıkandıktan sonra tekrar sisteme takılmıştır.
- Sürekli çalışmada elde edilen kinetik katsayılar kesikli çalışmada Monod kinetiği ile tespit edilen katsayılarla aynı değildir. μ_{max} ve K_s değerleri sırasıyla 0,137 saat⁻¹ ve 0,24 g/L olarak hesaplanmıştır. Substrat dönüşüm oranı (Y) 0,5 bulunmuştur. Yapılan literatür araştırmalarında da belirlendiği üzere süt endüstrisi atıksularının arıtımında atıksu ister kesikli ister sürekli arıtılsın membranbiyoreaktörün yüksek performansa sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Ön arıtmadan geçirilen süt endüstrisi atıksuyunun biyolojik arıtımı için çamur yaşı ve hidrolik kalış süresi 6 saat olarak seçilmiştir. Çalışmada pilot süt fabrikasından alınan atıksu ön arıtmadan geçirilerek, membranbiyoreaktörde biyolojik arıtımı gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen çıkış suyu konsantrasyonları kanala deşarj limitini sağladığından atıksu arıtımı için uygulanan kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemlerinin başarıyla sonuçlandığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Adamson, A.W., 1990. Physical Chemistry of Surfaces, Wiley, New York.
- Alkan M., Demirbas Ö., Doğan M., 2005a. Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83 (2005) 51-59.
- Alkan M., Demirbas Ö., Doğan M., 2005b. Zeta potential of unexpanded and expanded perlite samples in various electrolyte media, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84 (2005) 192-200.
- Alkan M., Karadaş M., Doğan M., Demirbas Ö., 2005c. Zeta potential of perlite samples in various electrolyte and surfactant media, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect* 259 (2005), 155-166.
- Anonymous, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 25687 sayılı Resmi Gazete, Ankara.
- APHA AWWA WEF 2005. Standart Methods for the Examination of Water & Wastewater. 21st Edition.
- Altunışık İ., “Orta ve Küçük Ölçekli Süt Endüstrisi Atıksularının Ön Arıtılmasında Bentonit ve Sepiyolit Kullanılabilirliği”, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- Andreottola G. Foladori P. Ragazzi M. Villa R. 2002. Dairy wastewater treatment in a moving bed biofilm reactor. *Water Science and Technology* Vol 45 No 12 pp 321-328
- Arrojo B. Mosquera -Corral A., Garrido J. M., Méndez R. 2004. Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors. *Water Research* 38 (2004) 3389-3399
- AWWA, APHA, WPCF, Standard Methods For Water And Wastewater Examination, Sixteenth edition, New York (1985).
- Bae T.H., Han S.S., Tak T.M., “Membrane sequencing batch reactor system for the treatment of dairy industry wastewater” *Process Chemistry* 39; 221-231, 2003.
- Bahranowski K., Kielski A., Sewicka E. M., Wisla-Walsh E., 2000, Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 41, 201-215
- Bassette, R. and Acosta, J. S., 2005. Composition of milk products, in *Fundamentals of Dairy Chemistry*, pp. 39-78, Ed. Wong, N. P., VNR, New York.
- Baykal, B.B., Büktel, D., “Canlılığın Dahil Edildiği Modellerle Aktif Çamur Simülasyonları”, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, Cilt-2, Sayı-1, s.29-36. 1992
- Blanc, F. and Navia, R., 1990. Treatment of dairy wastewater by chemical coagulation, *Proceedings of the 45th Industrial Waste Conference*, Purdue University, USA, 1990, 681-689.
- Blanc, F. and Navia, R. (1991), “Treatment of dairy wastewater by chemical coagulation”, *Proceedings of the 45th Industrial Waste Conference*, May, 1990, pp. 681-9, Purdue University, West Lafayette, IN.
- Brik, M., Chamam, B., Schöberl, P., Braun, R., Fuchs, W., 2004. Effect of ozone, chlorine and hydrogen peroxide on the elimination of colour in treated textile wastewater by MBR. *Water Sci. and Tech.*, 49(4), 299-303.

- Brik M., Schoeberl, P., Chamam, B., Braun, R., Fuchs, W., 2006. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. *Process Biochem.*, 41, 1751-1757.
- Bukka, K., and Miller, J.D., 1992. Clay and clay minerals, Vol.40, 1, 92-102.
- Carta F., Alvarez P., Romero F., Pereda J., 1998. Aerobic purification of dairy wastewater in Continuous regime; reactor with support. *Process Biochemistry* 34 (1999)613-619
- Carta-Escobar F., Pereda-Marin J., Alvarez-Mateos P., Romero-Guzman F., Duran-Barrantes M.M., Barriga-Mateos F. 2004. Aerobic purification of dairy wastewater in Continuous regime Part I: Analysis of the biodegradation process in two reactor Configurations. *Biochemical Engineering Journal* 21 (2004) 183-191
- Chang, I.S., Le-Clech, P., Jefferson, B., Judd, S.J., 2002. Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. *Environ. Eng. Sci.*, 128(11), 1018-1029,.
- Çiçek, N. 2002, Membrane bioreactors in the treatment of wastewater generated from agricultural industries and activities, *Proc. of AIC 2002 Meeting CSAE/SCGR Program, Saskatoon, Saskatchewan, July 14-17.*
- Çiftçi, Ç., 2007, Metal Kesme Atıksularının Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze
- Dalgıç, A., Kavak, O., *Kil Mineralleri ve Sağlık*, Dicle Tıp Dergisi Cilt:31, Sayı:2, (73-78) Diyarbakır, 2004.
- Dilek Özel, “Süt Endüstrisi Atıksularının CaCO₃’lü Bileşiklerle Arıtılması ve Yeniden Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, SAKARYA-2002.
- Dölgen D., Hasçakır B., Kil minerallerinin atık su arıtımında kullanılabilirliği: kaolinit ile organik madde giderimi, *Ekoloji*, 17,66,47-54,2008.
- Duman O., Tunç S., 2008. Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte, Microporous and Mesoporous Materials, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.07.007.
- Eckenfelder, W. W. Jr., 1989. *Industrial Water Pollution Control* (Second Edition), McGraw-Hill International Editions, Civil Engineering Series, Printed in Singapore.
- Ekdal A., “Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtılabilirliği”, SKKD, Cilt 10, sayı 3 sh.7-16, 2000.
- Farioğlu B., 2003, *Peyniraltı sularının membran filtrasyonlu püskürtme çevrimli biyoreaktörde arıtımı, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Farizoğlu B., Uzuner S., 2011. The investigation of dairy industry wastewater treatment in a biological high performance membrane system, *Biochemical Engineering Journal*, 57, 46-54.
- Gavala HN, Skiadas IV, Nikolaos AB ve Lyberatos G (1996). Anaerobic digestion of agricultural industries wastewaters. *Water Science and Technology*, 34: 67-75.
- Gedikbey T., TUNALI S.,” Eskişehir Mihalıççık Killerinin Özelliklerinin Belirlenmesi”, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, ANADOLU UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Cilt:1 Vol: 4 - Sayı/No: 2: 223-228 (2003).

- Golob V, Vinder A, Simonic M (2005) Efficiency of the coagulation-flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments* 67, 93-97.
- Gönder, Z.B., 2004, *Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı*, Yüksek lisans tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Görgün, E., “Süt Endüstrisinde Atıksu-Peyniraltı suyu Kanşımının Biyolojik Antılabirliği”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, 1991
- Görgün, E., “Süt Endüstrisinde Atıksu-Peyniraltı suyu Kanşımının Biyolojik Antılabirliği”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, 1994
- Gürtekin E., Ardışık Kesikli Reaktörde Süt Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtımı, S.Ü. Müh.Mim. Fak. Derg., c.24, s.1, 2009.
- Hamoda, M. F. and Al-Awadi, S. M., 1996. Improvement of effluent quality for reuse in a farm, *Wat. Sci. Tech.*, 33 (10-11), 79-85.
- Ingram DS, Vince-Prue D, Gregory PJ (2003) *Science and The Garden The Scientific Basis of Horticultural Practice*. Blackwell Science Ltd., Oxford.
- İnal, T., “Süt ve Süt Ürünleri Hijyen ve Teknolojisi”, Final Ofset, İstanbul, 1990
- İdiz, N., 2008. *Montmorillonit kilinin değişik metaller ile desteklenmesi ve oluşan katalizörün kullanım alanlarının araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü., Kimya Anabilim Dalı, Trakya Üni. Edirne
- İleri R., “ Süt Endüstrisi Atıksularında Yeni Bir Yağ-Sıvı Ayırımı Teknolojisinin Araştırılması”, Çevkor, Cilt:9,sayı: 36,2000.
- İnce O (1998). Performance of two-phase anerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Water Research*, 32: 2707-2713.
- Judd S.J., 2002. Submerged Membrane Bioreactors: Flat Plate or Hollow Fibre Filtration and Separation, 39(5), 30-31.
- Judd S.J., 2004. A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 49(2), 229-235.
- Kaewsuk J., Thorasampan W., Thanuttamavong M., Seo G. T., “Kinetic development and evaluation of membrane sequencing batch reactor (MSBR) with mixed cultures photosynthetic bacteria for dairy wastewater treatment”, *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 1161–1168.
- Kaleli B.,” Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımın Araştırılması”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Karpati A, Bencze L ve Boszeki J (1989). New Phisico-Chemical Pretreatment of Dairy Effluents. *International Symposium on Waste Management Problems in Agro Industries*, İstanbul, 121-128.
- Keskinler, B., Danış, Ü., Çakıcı, A. and Akay, G., 1997. Chromate removal from water using surfactant enhanced crossflow filtration. *Sep. Sci. Technol.*, 32 (11), 1899-1920.
- Kılıç A., “Süt endüstrisi atıksularının arıtımında ardışık kesikli reaktör (sbr)'de hareketli biofilm uygulaması”, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Kim, J.S., Lee, C.H., Chang, I.S., 2004. Effect of Pump Shear on the Performance of a Crossflow Membrane Bioreactor. *Water Research*, 35(9), 2137-2144.
- Koyuncu, İ., 2001, *Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi*, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Kural, E., 2000, *Tekstil boyahane atıksularının nanofiltrasyon membranları ile geri kazanımı ve renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Kushwaha, J.P., Srivastava, V.C., Mall, I.D., 2010. Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. *Bioresource Technology* 101, 3474-3483.
- Kushwaha J.P., Srivasta V.C., Mall I.D., "An overview of various technologies for the treatment of dairy wastewaters", *Critical reviews in food science and nutrition*; 51:442-452, 2011.
- Le-Clech P., Jefferson B. and Judd S.J., 2003a. Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *J. Membr. Sci.*, 218, 117-129.
- LeClech C., "Drug induced sweet's syndrome with doxycycline, a case report", *DRUG SAFETY* Volume: 29 Issue: 10 Pages: 941-941, 2006.
- Li H, Sheng G, Teppen BJ, Johnston CT, Boyd SA (2003) Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Science Society of America Journal* 67, 122-131.
- Lim, A.L., Bai, R., Membrane Fouling And Cleaning In Microfiltration Of Activated Sludge Wastewater, *Journal Of Membrane Science*, 216, 279-290, (2003).
- Madejova, J., 2003. Vibrational spectroscopy, 31, 1-10.
- Manem, J., Sanderson, R., 1996. Membrane bioreactors in water treatment membrane process. 17.1-17.3, McGraw Hill, USA.
- Mawson, A.J., Bioconversions For Whey Utilization And Waste Abatement, *Bioresearch Technology*, 47, 195-203, (1994).
- Muslu, Y., "Atıksulann Antılması", İTÜ Yayını, s.535-570., İstanbul-1994
- Mustafaoglu D., "Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi" Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- Niaounakis M., "Contribution of Rn-222-bearing water to the occupational exposure in thermal baths", *Environment International* Volume: 30 Issue: 5 Pages: 621-629, 2004.
- Orhon D, Görgün E, Germirli F ve Artan N (1993). Biological treatability of dairy wastewaters. *Water Research*, 27: 625-633.
- Öztürk, İ., Eroğlu V., İlbay, G., Demir, İ., "Hybrid Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (HUASBR) Treatment of Dairy Effluents", *Water Science and Technology*, Vol. 28, No: 2, pp: 77-85, 1993.
- Pala A. ve Sponza D., 1994. Bir Süt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu ve arıtma sisteminin incelenmesi. İTÜ 4. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu'94
- Perle M, Kimchie S ve Shelef G (1995). Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. *Water Research*, 29: 1549-1554.
- Rajeshwari KV., "State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment" *RENEWABLE & SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS* Volume: 4 Issue: 2 Pages: 135-156, 2000.
- Rautenbach, R., 1997, *Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer, Germany, 3-540-61573-3.
- Rusten, B., Eikebrokk, B. and Thorvaldsen, G., 1990. Coagulation as pretreatment of food industry wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 22 (9), 1-8.

- Sarkar B., Chakrabarti P., Vijaykumar A., Kale V., Wastewater treatment in dairy industries-possibility of reuse, *Desalination*,195, 141-152, 2005.
- Sarkar B., Chakrabarti P., Vijaykumar A., Kale V., Wastewater treatment in dairy industries-possibility of reuse, *Desalination*,195, 141-152, 2006.
- Sirianuntapiboon, S., Tondee, T., 2000. Application of packed cage RBC system for treating wastewater contaminated with nitrogenous compounds. *Thammasat Int. J. Sci. Technol.* 5 (1), 28–39.
- Sirianuntapiboon, S., Chairattananan, K., Surasinanant, P., 2007. Some properties of a sequencing batch reactor for treatment of wastewater containing thiocyanate compounds. *J. Environ. Manage.* 85, 330–337.
- Solak, M., 2007, Elektrokoagülasyon Prosesi İle Mermer Atıksularının Arıtılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Somiya, I., Kuriyama, A., Kamaish, I.H., Ono, Y., 1988. The development of anaerobic microbial reactor by purple nonsulfur bacteria for domestic wastewater treatment. In: *Present Paper at the Second IAWPRC Asian Conference on Water Pollution Control*, Bangkok, Thailand.
- Şengil İ. A ve Özacar M (2006). Treatment of dairy wastewaters by elektrocoagulation using mild steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B137: 1197-1205.
- Şengül, F., “Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması”, DEÜ yayını, s.55-63,83-116., İzmir-1990
- ŞENGÜL, F., “Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması”, DEÜ yayını, s.55-63,83-116., İzmir-1991
- ŞENOL, E., “Süt ve Süt Endüstrisi Atıksularının Arıtılabilirliği Üzerine bir Çalışma”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 1997
- Şeren G., 2000, Bazı eser elementlerin bentonit üzerinde zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara.
- Tanık A., Genceli E.A., Ekdal A., Chemical treatability of dairy wastewater, *Environmental Management and Health*, Vol.a13, No.2, page 163-174, 2002.
- Tchobanoglous G, Burton FL (1991) *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill, Inc., New York.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L. and Stensel, H.D., 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. Fourt edition. McGraw- Hill Inc. 1820 p, New York.
- Turan M., Ateş A., Koyuncu İ., Gülşen H., Topacık D. 2000 Süt Endüstrisi Atıksularının Membran Prosesler Kullanılarak Arıtılabilirliği Ve Geri Kazanımı. İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu'2000
- Turan M (2004). Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment. *Desalination*, 170: 83- 90.
- Tünay,O, T Alınlı,İ, Alp, K., Övez, S., “ Bir Süt Ürünleri Tesisi Atıksularının Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliği”, Endüstriyel Atıksuların Ön Arıtılması, Teknoloji İletimi Semineri, No: 1, İSO - SKATMK, s.(228-238), İstanbul - 1991.
- Weber, J. R., 1972. *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley–Interscience, 640 p, USA.

- Weber, W.J., and Morris, J.C., 1964. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. J. San. Engt. Div., 89: 31-39.
- Wisniewski, C., Grasmick, A., Leon-Cruz, A., 2000. Critical Particle Size in Membrane Bioreactors- Case of a Denitrifying Bacterial Suspension. J. of Membrane Science, 178:141-150.
- Yenkie, M.K.N., Geissen, S.U., Vogelpohl, A., Biokinetics Of Wastewater Treatment In The High Performance Compact Reactor (HCR), The Chem. Eng. Journal, 49, B1-B12, (1992).
- Yıldız, E., Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Sistemli Püskürtme Çevrimli (Jet Loop) Reaktörlerde Biyolojik Arıtım, Doktora Tez, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (1999).
- Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, M. R., Sakinah, M., Matsuura, T., 2008: Application of coagulation-ultrafiltration hybrid process for drinking water treatment: Optimization of operating conditions using experimental design. Separation and Purification Technology. doi:10.1016/j.seppur.2008.10.018

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 1997 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2001 yılında mezun oldu. Profesyonel kariyerine 2002 yılında çevre mühendisi olarak başladı. 2003-2005 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini yaptı. Lisans öğrenimi ve yaptığı çalışmalarda edindiği bilgi ve deneyim ile,yüksek lisans çalışması süresince, Avrupa Birliği çevre politikasının gelişimi, kapsamı, hedef ve ilkeleri, Avrupa Birliği ve Türkiye’nin su yönetimi konusunda çalıştı. Bu çerçevede, Avrupa Birliği ve Türkiye’de Su Kaynakları Politikalarının Karşılaştırılması konulu yüksek lisans tezini hazırladı. 2002-2004 yılları arasında Erzurum Çevre İl Müdürlüğü’nde çevre mühendisi olarak görev yaptı. 2004-2006 yılları arasında, Erzurum-Erzincan-Bayburt İlleri Kalkınma Birliği’nde, Küçük Ölçekli Altyapı Bileşeni Birim Koordinatörü olarak çalıştı. Bu görevi süresince ve daha önceki çalışmalarıyla, Avrupa Birliği Hibe Programları konusunda uzmanlaştı. Eylül 2006 tarihinde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora öğrenimine başladı. Mayıs 2006 tarihinde Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladığı görevine halen devam etmektedir.