

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GEMİLERDEN KAYNAKLANAN PETROL VE PETROL TÜREVLİ ATIK KABUL
TESİSLERİNİN ATIKSULARININ ARITILMASI**

ELİF SEKMAN

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MEHMET SİNAN BİLGİLİ**

İSTANBUL, 2015

ÖNSÖZ

Lisansüstü ve akabinde doktora eğitimim boyunca ve bu tezin hazırlanması sırasında gösterdiği her türlü ilgi, destek ve yardımlarından dolayı sevgili hocam Doç. Dr. Mehmet Sinan Bilgili'ye en içten dileklerle teşekkür ederim. Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen YTÜ Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı ve Tez İzleme Komitesi'nin değerli üyesi Prof. Dr. Güleda Engin'e ve Tez İzleme Komitesi'nin değerli üyesi Prof. Dr. Mehmet Kobya'ya ilgi ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca hem deneysel hem de teorik açıdan karşılaştığım her türlü zorluk karşısındaki çözüm arayışlarında desteklerini asla esirgemeyen çok sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Selin Top'a, Çevre Yük. Müh. Aslı Çoban'a ve Arş. Gör. Gülizar Kurtoğlu Akkaya'ya çok teşekkür ederim. Lisansüstü eğitimim boyunca yanımda olan hocam Yrd. Doç. Gamze Varank'a teşekkür ederim. Uzun ve yorucu geçen çalışmalarım boyunca manevi destekleriyle bana güç veren canım arkadaşlarım Aysun Demirel ve Violeta Andjelovic'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarda kullandığım sintine sularının temininde her türlü desteği ve bilgiyi veren başta Çevre Mühendisi Eyüp Yurtseven olmak üzere İSTAÇ A.Ş. Haydarpaşa Atıksu Kabul Tesisi yönetici ve çalışanlarına teşekkür ederim. Temas açısı ölçümlerini büyük bir titizlikle gerçekleştiren Çevre Yüksek Mühendisi İsmail Hakkı Zengin'e, ağır metal ölçümlerini gerçekleştiren Uzman Melda Akbin'e ve TOK analizlerini gerçekleştiren Arş. Gör. Demet Yenialaca'ya çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarım boyunca her türlü desteği ve yardımı esirgemeyen Teknisyen Müşerref Özgen'e ve Teknisyen Gülhan Sağlam'a çok teşekkür ederim. Ayrıca karşılaştığım ulaşım ve teknik sorunlarda her türlü desteği veren üniversitemiz destek hizmetleri, araç birimi ve demir atölyesi çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Ve son olarak bu günlere gelmemde büyük katkıları olan ve bana hep güvenen canım annem Makbule Sekman, canım abim Aziz Mahmut Sekman ve sevgili eşi Esra Sekman başta olmak üzere bütün aileme her zaman yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Mayıs, 2015

Elif SEKMAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
ABSTRACT	xxi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER.....	6
2.1 Deniz Kirliliği.....	6
2.1.1 Karasal Faaliyetler	7
2.1.2 Hava Kirliliği.....	8
2.1.3 Gemi Kazaları ve Sızıntılar	9
2.1.3.1 Gemi Kazaları	9
2.1.3.2 Gemi Kaynaklı Sızıntılar	12
2.1.4 Katı Atık Dökülmesi	12
2.1.5 Petrol Arama Çıkartma Faaliyetleri.....	13
2.2 Gemilerin Normal Faaliyetleri Sonucu Ortaya Çıkan Atıklar ve Deniz Kirliliği.....	13
2.2.1 Balast Suyu	15
2.2.2 Evsel Atıksular	16
2.2.3 Katı Atıklar.....	17
2.2.4 Anti-Fouling Boyalar.....	18

2.2.5	Slaç	19
2.2.6	Slop	20
2.2.7	Kirli Balast Suyu	21
2.2.8	Sintine Suyu	21
2.2.9	Türkiye’de Gemi Kaynaklı Petrol ve Petrol Türevli Atıkların Durumu	27
2.3	Gemi Kaynaklı Deniz Kirliliği ile İlgili Ulusal ve Uluslararası Mevzuat	29
2.3.1	Ulusal Mevzuat	30
2.3.1.1	Çevre Kanunu	30
2.3.1.2	Limanlar Kanunu	34
2.3.1.3	Sahil Güvenlik Komutanlığı Kanunu	34
2.3.1.4	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği	35
2.3.1.5	Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	37
2.3.2	Uluslararası Mevzuat	37
2.3.2.1	Akdeniz’in Kirliliğe Karşı Korunması Sözleşmesi (Barselona Sözleşmesi)	38
2.3.2.2	Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine Ait Uluslararası Sözleşme, MARPOL - 73/78	40
2.3.2.3	Karadeniz’in Kirliliğe Karşı Korunması Sözleşmesi (Bükreş Sözleşmesi)	45
2.3.2.4	Petrol Kirliliğinden Doğan Zararın Hukuki Sorumluluğu ile İlgili Uluslararası Sözleşme, CLC-1992	46
2.3.2.5	Birleşmiş Milletler Deniz Hukuku Sözleşmesi	47
BÖLÜM 3		
SİNTİNE SUYU ARITMA YÖNTEMLERİ		48
3.1	Fiziksel Arıtma (Ön Arıtım)	49
3.1.1	Çöktürme Tankları	50
3.1.2	Flotasyon Hücreleri	51
3.1.3	Santrifüjler	52
3.1.4	Hidrosiklonlar	54
3.2	Elektrokoagülasyon	55
3.2.1	Yağlı Atıksuların Elektrokoagülasyonla Arıtımı ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	59
3.3	Biyolojik Arıtma Sistemleri	62
3.3.1	Petrollü Atıksuların Biyolojik Arıtımı ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	65
3.4	Membran Biyoreaktör	68
3.4.1	Yağlı Atıksuların MBR Arıtımı ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	70
3.5	Membran Prosesleri	73
3.5.1	Membran Sınıfları	77
3.5.2	Membran Türleri ve Malzemeleri	84
3.5.3	Membran Konfigürasyonu	87
3.5.4	Membran Morfolojisi	88
3.5.5	Membran Kirlenmesi ve Konsantrasyon Polarizasyonu	90
3.5.6	Petrollü ve Yağlı Atıksuların Membranlarla Arıtımı ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	90

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOT.....	97
4.1 Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi	97
4.2 Analitik Yöntemler ve Cihazlar	99
4.3 Sintine Suyu Karakterizasyonu.....	101
4.3.1 Çalışmada Kullanılan Ham Sintine Sularının Karakterizasyonu	102
4.4 Membranların Teknik Özellikleri.....	102
4.4.1 Temas Açısı Ölçümleri	103
4.4.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	103
4.4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım Spektrofotometresi (SEM-EDS)	105
4.5 Deney Düzeneği	105
4.5.1 Deney Düzeneğinin Temizlenmesi	108
4.6 Çalışmada Kullanılan Hesaplar	109
4.6.1 Akı ve Akı Kaybı	109
4.6.2 Hacim Azalma Faktörü (VRF)	110
4.6.3 Giderim Verimleri.....	110
4.6.4 Hermia Tıkanma Modeli	110
4.6.4.1 Tam Gözenek Tıkanması (n=2)	111
4.6.4.2 Standart Gözenek Tıkanması (n=1,5)	111
4.6.4.3 Ara Seviye Gözenek Tıkanması (n=1)	112
4.6.4.4 Kek Filtrasyonu (n=0)	112

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR	113
5.1 Sintine Suyu Karakterizasyonu.....	113
5.2 Temiz Membran Karakteristiklerinin Belirlenmesi	117
5.2.1 Temiz Membranların Saf Su Akılarının Belirlenmesi.....	117
5.2.2 Temiz Membranların Temas Açılarının Belirlenmesi	120
5.2.3 Temiz Membranların AFM Görüntüleri	121
5.2.4 Temiz Membranların SEM-EDS Analizleri	125
5.3 Optimizasyon Çalışmaları.....	127
5.3.1 Mikrofiltrasyon – Nanofiltrasyon Çalışması.....	129
5.3.1.1 MP005P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	129
5.3.1.2 NP010P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	136
5.3.1.3 NP030P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	144
5.3.1.4 Nanofiltrasyon Membran Türünün Seçimi	151
5.3.2 Kaba Filtre – Ultrafiltrasyon – Nanofiltrasyon Çalışması	153
5.3.2.1 UP150P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	154
5.3.2.2 UP020P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	162
5.3.2.3 Ultrafiltrasyon Membran Türünün Seçimi	169
5.3.2.4 NP010P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	171
5.3.2.5 NP030P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	179
5.3.2.6 Nanofiltrasyon Membran Türünün Seçimi	186
5.4 Uygulanabilirlik Çalışmaları.....	188

5.4.1	Partikül Boyut Dağılımı	188
5.4.2	Süzüntü ve Konsantre Özellikleri	190
5.4.3	Membran Tıkanma Boyutları	202
5.4.3.1	Temas Açısı Ölçümleri	202
5.4.3.2	Hermia Tıkanma Modeli	204
5.4.3.3	AFM Görüntüleri	209
5.4.3.4	SEM-EDS Analizleri	216
5.4.4	Akı ve Akı Kayıpları	227
BÖLÜM 6		
SONUÇ VE ÖNERİLER		231
KAYNAKLAR		239
ÖZGEÇMİŞ		247

SİMGE LİSTESİ

μ	Akışkanın Dinamik Viskositesi
R_a	Ortalama Pürüzlülük
R_{ku}	Çizginin Dikey Çarpıklığı
R_m	Membranın Hidrolik Direnci
R_{pv}	Maksimum Pikle Maksimum Derinlik Arası Pürüzlülük
R_q	Karekök Ortalama Pürüzlülüğü
R_{sk}	Yüzey Profilinin Çarpıklığı
R_z	On Noktanın Ortalama Pürüzlülüğü

KISALTMA LİSTESİ

A	Amper
A/O	Anoksik/Oksik
AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskoku
AKKKS	Akdeniz'in Kirliliğe Karşı Korunmasına Sözleşmesi
AKM	Askıda Katı Madde
BM	Birleşmiş Milletler
bMBR	Batık Membran Biyoreaktör
BMDHS	Birleşmiş Milletler Deniz Hukuku Sözleşmesi
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BWM	Balast Suyu Yönetimi
CLC	International Convention on Civil Liability for Oil Pollution Damage
COD	Chemical Oxygen Demand
CT	Capillary Tube
Da	Dalton
DAF	Çözünmüş Hava Flotasyonu
DC	Doğru Akım
DDE	Dikloro Difenil Dikloroetilen
DDT	Dikloro Difenil Trikloroethan
DWT	Dead Weight Tonnage
dV/dt	Süzüntü Akış Hızı
EC	Elektrokoagülasyon
EDS	Enerji Dağılım Spektrofotometresi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
EF	Elektroflotasyon
EPA	Çevre Koruma Ajansı
EPS	Exopolymeric Substances
FC	Filtre Kartuş
FS	Plaka Tipi
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrofotometresi
GESAMP	The Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection
HF	Hollow Fiber
hMBR	Harici Membran Biyoreaktör

HNS	The Damage of Hazardous and Noxious Substances at Sea
HNT	Halloysite Nanotube
HRT	Hidrolik Bekletme Süresi
HSS	Hukuki Sorumluluk Sözleşmesi
IAPP	International Air Pollution Prevention
IC	İnorganik Karbon
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
IMCO	Inter-Governmental Maritime Consultative Organization
IMDG	The International Maritime Dangerous Goods
IMO	Uluslararası Denizcilik Örgütü
INTERTANKO	International Association of Independent Tanker Owners
IOPP	International Oil Pollution Prevention
İBB	İstanbul Büyükşehir Belediyesi
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
İSTAÇ	İstanbul Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Atık Maddeleri Değerlendirme Sanayi ve Ticaret
İÜ	İstanbul Üniversitesi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kPa	Kilopascal
kW	Kilovat
mA	Miliamper
MARPOL	Marine Pollution
MBR	Membran Biyoreaktör
MEPC	Marine Environment Protection Committee
MF	Mikrofiltrasyon
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MLSS	Mixed Liquor Suspended Solids
MLVSS	Mixed Liquor Volatile Suspended Solids
MPRSA	Marine Protection, Research, and Sanctuaries Act
mS	Millisiemens
MT	Multi Tubular
mt	Metrik Ton
MWCO	Molecular Weight Cut Off
NF	Nanofiltrasyon
ng	Nanogram
NTU	Nephelometric Turbidity Units
OILPOL	International Convention for the Prevention of the Pollution of the Sea by Oil
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PAN	Poliakrilonitril
PCB	Poliklorlu Bifenil
PE	Polietilen
PES	Polietil Sülfon
PMR	Photocatalytic Membrane Reactor
PP	Polipropilen
ppm	Milyonda Bir

PS	Polisülfon
PSA	Partikül Boyut Analizörü
PVDF	Poliviniliden Florür
rDNA	Ribozomal Deoksiribo Nükleik Asit
RO	Ters Ozmos
rpm	Revolutions Per Minute
SDBS	Sodyum Dodecylbensensülfonat
SDÜ	Süleyman Demirel Üniversitesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SOLAS	International Convention for the Safety of Life at Sea
SS	Suspended Solids
SW	Spiral Sargılı
TBMM	Türkiye Büyük Millet Meclisi
TBT	Tributil Kalay
TC	Toplam Karbon
T.C.	Türkiye Cumhuriyeti
TCDD	Türkiye Cumhuriyeti Devlet Demiryolları
TKN	Toplam Kjeldahl Azotu
TMP	Transmembran Basıncı
TN	Toplam Azot
TOK	Toplam Organik Karbon
TÜDAV	Türk Deniz Vakfı
UASB	Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör
UF	Ultrafiltrasyon
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
US EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
VOC	Uçucu Organik Bileşikler
VRF	Hacim Azalma Faktörü
YTÜ	Yıldız Teknik Üniversitesi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Deniz kirlilik kaynaklarının yüzdesel dağılımı..... 7
Şekil 2.2	Gemi kazalarının gerçekleştiği bölgeler 10
Şekil 2.3	Dünya’da (1), Türkiye’de (2) ve İstanbul’da (3) meydana gelen deniz kazalarının sebepleri 10
Şekil 2.4	İstanbul Boğazı uydu görüntüsü 11
Şekil 2.5	Sintine suyu kirletici kaynakları..... 22
Şekil 2.6	Çöktürme tankında bekletilen sintine suyunda ortaya çıkan fazlar 24
Şekil 2.7	Sintine suyu içerisindeki yağ damlacıklarının boyut dağılımı 27
Şekil 3.1	Üç aşamalı tipik bir yağ-su ayırma tankı 51
Şekil 3.2	Flotasyon tanklarının çalışma prensibi 51
Şekil 3.3	Konik santrifüj (a) ve disk yığın santrifüj (b) şematik gösterimleri 53
Şekil 3.4	Dekantör santrifüj şematik gösterimi 54
Şekil 3.5	Sıvı-sıvı statik hidrosiklon şematik gösterimi 55
Şekil 3.6	Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü..... 57
Şekil 3.7	Hidrokarbonların mikroorganizmalar tarafından aerobik parçalanmasının temel prensibi 64
Şekil 3.8	Aromatik bileşiklerin mikrobiyal kullanımı 65
Şekil 3.9	MBR konfigürasyonları: (a) harici MBR ve (b) batık MBR 68
Şekil 3.10	Tıkanma mekanizmaları 70
Şekil 3.11	Membran ayırma mekanizmasının şematik gösterimi 76
Şekil 3.12	Membran ayırma proseslerine genel bakış 78
Şekil 3.13	Klasik ve çapraz akış filtrasyonun şematik gösterimleri 79
Şekil 3.14	Morfolojilerine göre çeşitli membran kesitleri 89
Şekil 4.1	Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi 98
Şekil 4.2	Atık alma gemileri 98
Şekil 4.3	Temas açısı ölçümü; A- hidrofilik, B- hidrofobik membran 103
Şekil 4.4	Laboratuvar ölçekli membran sistemi 105
Şekil 4.5	Membran sisteminin şematik gösterimi 106
Şekil 4.6	Membran modülün şematik gösterimi 107
Şekil 5.1	7 farklı sintine suyunun ve bunların ortalamasının partikül boyut dağılımı 115
Şekil 5.2	S1 ve S2 sintine sularının partikül boyut dağılımı 117
Şekil 5.3	MP005P membranının farklı basınçlardaki saf su akıları 118
Şekil 5.4	UP150P membranının farklı basınçlardaki saf su akıları 118

Şekil 5.5	UP020P membranının farklı basınçlardaki saf su akıları.....	119
Şekil 5.6	NP010P membranının farklı basınçlardaki saf su akıları.....	119
Şekil 5.7	NP030P membranının farklı basınçlardaki saf su akıları.....	119
Şekil 5.8	UP150P (a); MP005P (b) ve NP010P (c) temiz membranlarının temas açısı ölçümleri	120
Şekil 5.9	MP005P temiz mikrofiltrasyon membranın 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi.....	122
Şekil 5.10	UP150P temiz ultrafiltrasyon membranın 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi.....	123
Şekil 5.11	NP010P temiz Nanofiltrasyon membranın 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi.....	124
Şekil 5.12	MP005P temiz mikrofiltrasyon membranın 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri	125
Şekil 5.13	UP150P temiz ultrafiltrasyon membranın 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri	125
Şekil 5.14	NP010P temiz nanofiltrasyon membranın 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri	126
Şekil 5.15	Temiz membranların EDS elementel haritaları; (a) MP005P, (b) UP150P, (c) NP010P.....	126
Şekil 5.16	Optimizasyon çalışmaları akım şeması	127
Şekil 5.17	Farklı basınçlarda MP005P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi	130
Şekil 5.18	Kirlenmiş MP005P membranların saf su akıları	131
Şekil 5.19	MP005P membrana ait kek filtrasyonu grafiği	132
Şekil 5.20	MP005P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği	132
Şekil 5.21	MP005P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği.....	133
Şekil 5.22	MP005P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği.....	133
Şekil 5.23	MP005P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri.....	134
Şekil 5.24	MP005P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirlenici madde artışı	135
Şekil 5.25	Farklı basınçlarda NP010P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi.....	137
Şekil 5.26	Kirlenmiş NP010P membranların saf su akıları.....	138
Şekil 5.27	NP010P membrana ait kek filtrasyonu grafiği	139
Şekil 5.28	NP010P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği.....	140
Şekil 5.29	NP010P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği	140
Şekil 5.30	NP010P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği.....	141
Şekil 5.31	NP010P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri.....	142
Şekil 5.32	NP010P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirlenici madde artışı	142
Şekil 5.33	Farklı basınçlarda NP030P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi.....	145
Şekil 5.34	Kirlenmiş NP030P membranların saf su akıları.....	146
Şekil 5.35	NP030P membrana ait kek filtrasyonu grafiği	147
Şekil 5.36	NP030P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği.....	147
Şekil 5.37	NP030P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği	148

Şekil 5.38	NP030P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği.....	148
Şekil 5.39	NP030P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri.....	149
Şekil 5.40	NP030P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı	150
Şekil 5.41	Optimum şartlarda NP010P ve NP030P membranla gerçekleştirilen arıtlarda VRF'ye bağlı akı değişimi	152
Şekil 5.42	Farklı basınçlarda UP150P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi.....	155
Şekil 5.43	Kirlenmiş UP150P membranların saf su akıları	156
Şekil 5.44	UP150P membrana ait kek filtrasyonu grafiği	157
Şekil 5.45	UP150P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği.....	158
Şekil 5.46	UP150P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği	158
Şekil 5.47	UP150P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği.....	159
Şekil 5.48	UP150P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri.....	160
Şekil 5.49	UP150P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı	160
Şekil 5.50	Farklı basınçlarda UP020P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi.....	163
Şekil 5.51	Kirlenmiş UP020P membranların saf su akıları	164
Şekil 5.52	UP020P membrana ait kek filtrasyonu grafiği	165
Şekil 5.53	UP020P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği.....	165
Şekil 5.54	UP020P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği	166
Şekil 5.55	UP020P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği.....	166
Şekil 5.56	UP020P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri.....	167
Şekil 5.57	UP020P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı	168
Şekil 5.58	Optimum şartlarda UP020P ve UP150P membranla gerçekleştirilen arıtlarda VRF'ye bağlı akı değişimi	170
Şekil 5.59	Farklı basınçlarda NP010P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi.....	172
Şekil 5.60	Kirlenmiş NP010P membranların saf su akıları	173
Şekil 5.61	NP010P membrana ait kek filtrasyonu grafiği	174
Şekil 5.62	NP010P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği.....	175
Şekil 5.63	NP010P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği	175
Şekil 5.64	NP010P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği.....	176
Şekil 5.65	NP010P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri.....	177
Şekil 5.66	NP010P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı	177
Şekil 5.67	Farklı basınçlarda NP030P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi.....	180
Şekil 5.68	Kirlenmiş NP030P membranların saf su akıları	181
Şekil 5.69	NP030P membrana ait kek filtrasyonu grafiği	182
Şekil 5.70	NP030P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği.....	182
Şekil 5.71	NP030P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği	183
Şekil 5.72	NP030P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği.....	183
Şekil 5.73	NP030P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri.....	184

Şekil 5.74	NP030P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı	185
Şekil 5.75	Optimum şartlarda NP010P ve NP030P membranla gerçekleştirilen arıtlarda VRF'ye bağlı akı değişimi	187
Şekil 5.76	S1 ve S2 sintine sularının ham ve kaba filtre sonrası partikül boyut dağılımları.....	189
Şekil 5.77	S1 ve S2 sintine sularının membran arıtımı sonrası partikül boyut dağılımları	190
Şekil 5.78	S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımındaki AKM ve bulanıklık giderim verimleri	194
Şekil 5.79	S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımında elde edilen konsantre fazlarındaki AKM ve bulanıklık artışı	195
Şekil 5.80	S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımındaki yağ ve gres ve yüzey aktif madde giderim verimleri.....	196
Şekil 5.81	S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımında elde edilen konsantre fazlarındaki yağ ve gres ve yüzey aktif madde artışı	197
Şekil 5.82	S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımındaki KOİ, TC, TOK ve IC giderim verimleri.....	198
Şekil 5.83	S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımında elde edilen konsantre fazlarındaki TC, TOK, KOİ ve IC artışı.....	199
Şekil 5.84	S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımındaki sülfat ve toplam fenol giderim verimleri	200
Şekil 5.85	S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımında elde edilen konsantre fazlarındaki sülfat ve toplam fenol artışı	201
Şekil 5.86	S1 ve S2 sintine sularının MF ve UF membranlarıyla arıtımına ait kek filtrasyonu grafiği	204
Şekil 5.87	S1 ve S2 sintine sularının MF ve UF membranlarıyla arıtımına ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği	205
Şekil 5.88	S1 ve S2 sintine sularının MF ve UF membranlarıyla arıtımına ait standart gözenek tıkanması grafiği	205
Şekil 5.89	S1 ve S2 sintine sularının MF ve UF membranlarıyla arıtımına ait tam gözenek tıkanması grafiği	206
Şekil 5.90	S1 ve S2 sintine sularının NF membranlarıyla arıtımına ait kek filtrasyonu grafiği	207
Şekil 5.91	S1 ve S2 sintine sularının NF membranlarıyla arıtımına ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği	207
Şekil 5.92	S1 ve S2 sintine sularının NF membranlarıyla arıtımına ait standart gözenek tıkanması grafiği.....	208
Şekil 5.93	S1 ve S2 sintine sularının NF membranlarıyla arıtımına ait tam gözenek tıkanması grafiği.....	208
Şekil 5.94	(a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında kullanılan MP005P mikrofiltrasyon membranların 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi	210

Şekil 5.95	(a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında kullanılan UP150P ultrafiltrasyon membranların 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi	212
Şekil 5.96	(a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında MP005P mikrofiltrasyon arıtımı sonrasında kullanılan NP010P nanofiltrasyon membranların 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi	214
Şekil 5.97	(a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında UP150P ultrafiltrasyon arıtımı sonrasında kullanılan NP010P nanofiltrasyon membranların 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi	215
Şekil 5.98	(a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında kullanılan MP005P mikrofiltrasyon membranların 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri	217
Şekil 5.99	(a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında kullanılan UP150P ultrafiltrasyon membranların 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri	219
Şekil 5.100	(a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun MF membran arıtımı sonrasında kullanılan NP010P nanofiltrasyon membranların 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri	221
Şekil 5.101	(a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun UF membran arıtımı sonrasında kullanılan NP010P nanofiltrasyon membranların 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri	223
Şekil 5.102	Temiz ve kirli membranların EDS elementel haritaları; (a) MP005P, (b) S1 MP005P, (c) S2 MP005P, (d) UP150P, (e) S1 UP150P, (f) S2 UP150P	224
Şekil 5.103	Temiz ve kirli membranların EDS elementel haritaları; (a) NP010P, (b) S1 MP005P+NP010P, (c) S2 MP005P+NP010P, (d) S1 UP150P+NP010P, (e) S2 UP150P+NP010P	225
Şekil 5.104	S1 ve S2 atıksularının MF+NF arıtımındaki akı değişimi.....	228
Şekil 5.105	S1 ve S2 atıksularının UF+NF arıtımındaki akı değişimi	229

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	İstanbul Boğazı'ndan geçen toplam gemi, tanker ve kılavuz alım sayıları.. 12
Çizelge 2.2	İstanbul'da 2008-2013 yılları arasında gemilerden alınan atık miktarları .. 14
Çizelge 2.3	Günlük maksimum sintine suyu üretimi 25
Çizelge 2.4	Marmara Bölgesi lisanslı gemi kaynaklı atık alım tesisleri 27
Çizelge 2.5	2015 yılında denizlerle ilgili uygulanacak ceza miktarları 33
Çizelge 3.1	Elektrokoagülasyon prosesinde gerçekleşen önemli kimyasal reaksiyonlar 56
Çizelge 3.2	Membran proseslerin genel karakteristikleri..... 77
Çizelge 3.3	Membran üretiminde kullanılan bazı organik polimerler ve inorganik maddeler 85
Çizelge 3.4	Petrol ve petrol türevi atıkların arıtımında kullanılan membran türleri ve özellikleri 91
Çizelge 4.1	Analiz yöntemleri ve kullanılan cihazlar 99
Çizelge 4.2	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 19 101
Çizelge 4.3	Membranların teknik özellikleri 103
Çizelge 5.1	Sintine suyu karakterizasyonu..... 114
Çizelge 5.2	Arıtımda kullanılan sintine sularının karakterizasyonu 115
Çizelge 5.3	Temiz membranların farklı basınçlardaki saf su akıları 120
Çizelge 5.4	Temiz membranların temas açıları..... 121
Çizelge 5.5	MP005P, UP150P ve NP010P temiz membranların yüzdesel ağırlık türünden EDS elementel analizleri..... 126
Çizelge 5.6	MP005P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları 130
Çizelge 5.7	MP005P membranla 2 bar basınçta gerçekleşen arıtımda VRF'ye bağlı KOİ ve yağ ve gres giderimleri 136
Çizelge 5.8	NP010P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları 138
Çizelge 5.9	NP010P membranla 16 bar basınçta gerçekleşen arıtımda VRF'ye bağlı TC, TOK ve yağ ve gres giderimleri 143
Çizelge 5.10	NP030P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları 145

Çizelge 5.11	NP030P membranla 24 bar basınçta gerçekleşen arıtmada VRF'ye bağlı TC, TOK ve yağ ve gres giderimleri	151
Çizelge 5.12	NP010P ve NP030P membran arıtımı sonundaki kirletici madde giderim verimleri	152
Çizelge 5.13	Kartuş filtre arıtım sonuçları	154
Çizelge 5.14	UP150P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları	156
Çizelge 5.15	UP150P membranla 2 bar basınçta gerçekleşen arıtmada VRF'ye bağlı KOİ ve yağ ve gres giderimleri	161
Çizelge 5.16	UP020P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları	163
Çizelge 5.17	UP020P membranla 6 bar basınçta gerçekleşen arıtmada VRF'ye bağlı KOİ ve yağ ve gres giderimleri	169
Çizelge 5.18	UP020P ve UP150P kirletici parametre giderim verimleri	170
Çizelge 5.19	NP010P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları	172
Çizelge 5.20	NP010P membranın 16 bar basınçta VRF'ye bağlı TC ve TOK giderimleri ..	178
Çizelge 5.21	NP030P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları....	180
Çizelge 5.22	NP030P membranın 24 bar basınçta VRF'ye bağlı TC ve TOK giderimleri ..	186
Çizelge 5.23	NP010P ve NP030P kirletici parametre giderim verimleri	187
Çizelge 5.24	Membran süzüntülerinin ortalama partikül boyutları	190
Çizelge 5.25	S1 ve S2 sintine sularının membranla arıtımında pH, iletkenlik ve klorür parametrelerindeki değişim	191
Çizelge 5.26	S1 ve S2 sintine sularının membranla arıtımında, TKN, TN ve TP parametrelerindeki değişim	192
Çizelge 5.27	S1 ve S2 sintine sularının membranla arıtımında CN ⁻ , F ⁻ , Cu ve Ni parametrelerindeki değişim	202
Çizelge 5.28	S1 ve S2 sintine sularının arıtımında kullanılan temiz ve kirlenmiş	203
Çizelge 5.29	MF, UF ve NF membranları için Hermia Tıkanma Modeli'ne ait R ² değerleri	209
Çizelge 5.30	Uygulanabilirlik çalışmalarında kullanılan temiz ve kirli membranların yüzdesel ağırlık türünden EDS elementel analizleri	226
Çizelge 5.31	Uygulanabilirlik çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları	230

**GEMİLERDEN KAYNAKLANAN PETROL VE PETROL TÜREVLİ ATIK KABUL
TESİSLERİNİN ATIKSULARININ ARITILMASI**

Elif SEKMAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ

Bu çalışmanın amacı, karakteristik özellikleri oldukça değişken olan gemilerden kaynaklanan petrol ve petrol türevli atık kabul tesislerinin atıksularının (sintine suyu) kapsamlı bir karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi ve bu atıksuların membran proseslerle arıtılabilirliğinin araştırılmasıdır.

Çalışmanın 1. kısmında, 2010-2015 yılları arasında İSTAÇ A.Ş. tarafından işletilmekte olan Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'ne gelen 29 farklı ham sintine suyu örneğinde 31 parametrenin analizi ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 7 farklı numunede partikül boyut dağılım analizleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre AKM konsantrasyonu ortalama 257 mg/L (13-936 mg/L); yağ-gres konsantrasyonu ortalama 147 mg/L (7-736 mg/L); KOİ konsantrasyonu ise ortalama 1.086 mg/L (240-2.783 mg/L) olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında analiz edilen diğer parametrelerde de benzer şekilde çok geniş bir aralıkta değişimler gözlenmiştir.

Optimizasyon ve uygulanabilirlik çalışmaları, MF, UF ve NF proseslerinin ayrı ayrı uygulanabildiği laboratuvar ölçekli, paslanmaz çelik bir membran sisteminde gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon ve uygulanabilirlik çalışmaları boyunca atıksu debisi 4,17 L/dk, sıcaklık 20°C, çapraz akış hızı 2,19 m/sn ve besleme hacmi 10 L olarak sabit tutulmuştur. Çalışmalarda PES malzemeden üretilmiş, farklı por çapına sahip 1 adet MF, 2 adet UF ve 2 adet NF plaka tipi membran kullanılmıştır.

Çalışmanın 2. kısmında, S1 sintine suyu numunesi kullanılarak iki farklı membran konfigürasyonu (kaba filtre+UF+NF ve MF+NF) optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Akı, tıkanma boyutları, geri kazanım, işletme süresi ve çıkış suyu kalitesi göz önünde bulundurularak her bir arıtım konfigürasyonu için membran türü, optimum basınç ve VRF değerleri belirlenmiştir. Buna göre kaba filtre+UF+NF kombinasyonunda UF membran için UP150P membran, 2 bar basınç ve VRF 5 değeri; NF membran için ise NP010P membran, 16 bar basınç ve VRF 5 değerleri optimum değerler olarak belirlenmiştir. MF+NF kombinasyonunda ise MP005P membran, 2 bar basınç ve VRF 5 değeri; NF membran için ise NP010P membran, 16 bar basınç ve VRF 5 değeri optimum değerler olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın 3. aşamasında S1 sintine suyunun arıtımı ile elde edilen optimum değerler S2 sintine suyunun membranla arıtımında kullanılmış ve akı, yüzeysel kirlenme, çıkış suyu kalitesi, tıkanmanın türü ve boyutları, AFM görüntüsü, SEM-EDS ve dane boyut analizleri ile sintine suyunun membranlarla arıtımının uygulanabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda bütün setler sonunda AKM giderim verimleri ortalama %93,0 olarak ölçülmüştür. Yağ ve gres konsantrasyonu bütün setler sonunda 10 mg/L'nin altında, KOİ konsantrasyonu ise 80 mg/L'nin altında ölçülmüştür. Arıtım çalışmaları sonunda kirli membranlarda yapılan elementel analizlerde membranların yüzeylerinde magnezyum, alüminyum, vanadyum, demir, bakır, çinko, potasyum, fosfor ve silisyum elementlerine rastlanmıştır. Çıkış suyu kalitesinde büyük farklar görülmemesine karşın, ham sintine suyunun kaba filtre sonrasında UF+NF membran kombinasyonu ile arıtılmasının işletme süresini kısalttığı, membranın akısını yükselttiği, akı kaybını düşürdüğü, membran yüzeyindeki kirlilik birikimini azalttığı belirlenmiştir.

Deneyisel çalışmalardan elde edilen tüm veriler göz önünde bulundurulduğunda, kaba filtreden sonra UF+NF membran kombinasyonunun gemi kaynaklı petrol ve petrol türevli atıksuların arıtımında etkili, verimli ve uygulanabilir bir arıtma metodu olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, kaba filtre+UF+NF membran arıtım kombinasyonunun gemi kaynaklı petrol ve petrol türevli atıksularının arıtımında etkili, verimli ve uygulanabilir bir arıtma metodu olduğuna karar verilmiştir. Bu ve benzer membranlarla, daha ufak gözenek boyutuna sahip kaba filtreler kullanılarak ve/veya emülsiyeye yağın giderilebileceği farklı ön arıtım metotlarıyla akı, akı kaybı, membran kirlenmesi ve çalışma süresi gibi parametrelerde iyileşmeler elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sintine suyu, membran arıtımı, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon

**TREATMENT OF WASTEWATER FROM SHIPBOARD PETROLEUM WASTE
AND DERIVATIVES RECEPTION PLANT**

Elif SEKMAN

Department of Environmental Engineering
PhD Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Mehmet Sinan BİLGİLİ

The purpose of this study is a detailed characterization of wastewater (bilge water) from shipboard petroleum waste and derivatives reception plant was performed and the treatability of wastewater by membrane processes and applicability of treatment method were investigated.

In the first part of the study, characterization studies with 31 parameters were performed on 29 raw bilge water samples, provided between 2010 and 2015 from ISTAC A.S. Haydarpasa Waste Reception Plant. Particle size distribution analyses were also performed in 7 different samples. According the results of characterization studies, average SS concentration was 257 mg/L (13-936 mg/L); average oil & grease concentration was 147 mg/L (7-736 mg/L); and average COD concentration was 1,086 mg/L (240-2,783 mg/L). Similar tendencies in other parameters was also observed and concentrations were varied in a wide range.

Wastewater flowrate, temperature, crossflow velocity, and feeding volume were constant as 4.17 L/min, 20°C, 2.19 m/s, and 10 L during optimization and applicability studies. In studies, 1 MF (MP005P), 2 UF (UP150P and UP020P), and 2 NF (NP010P and NP030P) PES flatsheet membranes with different pore sizes were used.

In the second part of the study, optimization studies were performed with two different membrane configurations (coarse filtration+UF+NF and MF+NF) using S1 bilge water. Membrane type, optimal pressure and VRF value were determined for

each configuration while considering flux, flux loss, membrane fouling, recovery, process time and effluent quality. According to the results, UP150P membrane, 2 bars pressure and VRF 5 value for UF membrane; NP010P membrane, 16 bars pressure and VRF 5 value for NF membrane were determined as optimal conditions for coarse filtration+UF+NF configuration. MP005P membrane, 2 bars pressure and VRF 5 value for MF membrane; NP010P membrane, 16 bars pressure and VRF 5 value for NF membrane were determined as optimal conditions for the MF+NF configuration.

In the third part of the study, optimum conditions determined during the treatment of S1 bilge water were used to treat S2 bilge water and treatability of bilge water by membrane processes were determined in the consideration of flux, surface fouling, effluent quality, fouling type and fouling magnitude, AFM images, SEM-EDS and particle size distribution analyses. The results of all treatment steps showed that average removal efficiency of SS was 93.0%. Oil & grease and COD were below 10 mg/L and 80 mg/L at the end of all treatment steps, respectively. Magnesium, aluminum, vanadium, iron, copper, zinc, potassium, phosphorus, and silicon elements were found on the surfaces of polluted membranes of each treatment step by elemental analyses. Even though no big differences were observed in effluent quality, coarse filtration afterwards UF+NF membrane treatment configuration shortened process time, increased flux, decreased flux loss and decreased pollution deposition on membrane surface.

As a conclusion, coarse membrane+UF+NF membrane treatment configuration is a viable, efficient and applicable membrane treatment method to treat wastewater from shipboard petroleum waste and derivatives. It is also concluded that it is possible to achieve better recovery in the parameters as flux, flux loss, membrane fouling and process time by using smaller pore sized coarse membranes and/or different pre-treatment methods to eliminate emulsified oil.

Keywords: Bilge water, membrane treatment, microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration

1.1 Literatür Özeti

Her geçen gün deniz trafiğinin ve buna bağlı olarak gerçekleşen kazaların ve yasa dışı sintine boşaltımının artması ile denizlerimizin kirlenme oranı da artmaktadır. Ülkemiz üç tarafı denizlerle çevrili olup deniz taşımacılığında dünyada çok önemli bir konuma sahiptir. Türkiye'yi çevreleyen Karadeniz, Marmara Denizi, Ege Denizi ve Akdeniz yarı kapalı denizler olduklarından, suların kendini yenileme süreci uzun yıllar almakta ve önemli kirlilik sorunlarıyla karşı karşıya kalınmaktadır [1].

Yoğun deniz trafiği sonucunda denizlerimizde iki tür potansiyel kirlilik ortaya çıkmaktadır. Bunlardan birincisi, gemilerin normal faaliyetleri sonucunda oluşan evsel atıksu, sintine suyu, balast ve katı atık gibi kirleticilerden oluşmaktadır. Gemi trafiğindeki artışa bağlı olarak meydana gelen gemi kaynaklı bu rutin kirlilik kontrol edilmesi gereken kirlilik kaynakları olarak önem kazanmaktadır. Denizlerde meydana gelebilecek ikinci kirlilik kaynağı ise gemi kazaları sonucu deniz ortamına yayılan kirleticilerin oluşturduğu kirliliktir. Deniz yatağında yapılan petrol arama ve çıkarma çalışmaları, gemilerin yasadışı atıksu deşarjları ve gemi kazaları sonucu su ortamlarına petrol saçılmasından dolayı yılda 2 ile 28 milyon ton petrol ürünü denizlere bulaşmaktadır. Petrol, deniz ortamına dökülüp saçıldığında bileşimindeki hafif ve çabuk buharlaşabilen kısımlar hızlı bir şekilde atmosfere yayılır. Sudan daha ağır olan katranımsı kısımlar deniz dibine çökerken sudan hafif olan petrol kalıntıları su yüzeyini kaplar ve atmosfer ile deniz arasındaki gaz alışverişini engelleyerek sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun düşmesine neden olur, ışık geçirgenliğini azaltır. Su

ortamına karışan petrollü atıklar, deniz kuşlarının kanatlarına yapışıp bu kuşların uçuşa yetenekleri ve soğuğa karşı dayanıklılıklarının yok olmasına sebep olur [2].

İstanbul Boğazı çok dar ve aniden genişleyen şekliyle tehlikeli ve kazalara açık bir su yoludur. Gemiler, çok sayıda keskin dönüşler bulunan, en dar yerinin genişliği 700 metre olan 31 kilometre uzunluğundaki İstanbul Boğazı'ndan geçerken en az 12 kere rota değiştirmek zorunda kalırlar. İstanbul Boğazı'ndan yılda ortalama 53.000 adet Türk ve yabancı uyruklu gemi geçiş yapmakta; bunlardan 10.000 adedi tehlikeli yük taşımaktadır. Bunun yanı sıra marina trafiği, yolcu vapurları, balıkçı tekneleri vb. deniz vasıtaları trafik yükünü daha da arttırmaktadır. İstanbul'da Tuzla Limanı, Ambarlı Limanı, Silivri Limanı ve İstanbul Limanı olmak üzere 4 adet Liman Başkanlığı ve bu başkanlıklara bağlı birçok liman ve iskele bulunmaktadır. Her yıl binlerce gemi ve tanker bu iskele ve limanlara uğramakta veya transit geçiş yapmaktadır [2].

Ülkemiz denizlerinin korunması ve deniz kirliliğinin önlenmesi için uluslararası birçok sözleşme imzalanmıştır. Uluslararası sözleşmelerin çoğunluğu Birleşmiş Milletler'in denizcilik konusunda karar organı olan ve merkezi Londra'da bulunan Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO) tarafından hazırlanmaktadır. IMO tarafından gemilerden kaynaklanan deniz kirlenmesinin önüne geçmek için hazırlanmış, sözleşmelerden biri "Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesi Hakkında Uluslararası Sözleşme"dir (MARPOL). Bu sözleşmenin iki temel amacı vardır ve bunlar; denizlerin petrol, zehirli sıvılar, ambalajlı zararlı maddeler, pis sular ve çöpler ile kasıtlı kirletilmesinin önlenmesi ve gemilerin neden olduğu kaza sonucu doğabilecek deniz kirlenmesinin en aza indirilmesidir. Ülkelerin gemi sevk ve idaresinde her türlü teknik ve yönetsel önlemleri alması, liman ve kıyı tesisleri ile ekiplerini hazırlamaları, gerekli kurumsal yapılanma ile mevzuat eksikliklerini tamamlamaları gerekmektedir [1]. Bu sözleşmenin ardından kabul edilmiş olan MARPOL 73/78 Sözleşmesi, ulusal ve uluslararası sularda sefer yapan 150 gros ton ve daha büyük tüm gemileri kapsamakta olup farklı türdeki kirletici maddeleri içeren 6 adet Ek'ten oluşmaktadır.

Ülkemiz, MARPOL 73/78 Sözleşmesi'nin "Denizlerin Gemilerden Kaynaklanan Petrol ve Petrol Türevi Maddelerle Kirletilmesinin Önlenmesine Dair Kurallar"ı içeren I. Ek'ine, "Denizlerin Gemilerden Kaynaklanan Zehirli Sıvı Madde Atıkları ile Kirletilmesinin

Önlenmesine Dair Kurallar"ı içeren II. Ek'ine, "Denizlerin Gemilerden Kaynaklanan Pis Sular ile Kirlenmesinin Önlenmesine Dair Kurallar"ı içeren IV. Ek'ine ve "Denizlerin Gemilerden Kaynaklanan Çöplerle Kirlenmesinin Önlenmesine Dair Kurallar"ı içeren V. Ek'ine taraf olmuştur.

MARPOL kapsamındaki atıkların alınması işlemleri "Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği" kapsamında yapılmaktadır. İstanbul'da gemiler tarafından yapılan illegal deşarjların tespit ve Çevre Kanunu hükümlerine uygun cezai işlem uygulama yetkisi İstanbul Büyükşehir Belediye Başkanlığı'na 2009-13 sayılı Çevre ve Şehircilik Bakanlığı genelgesi ile devredilmiştir. İstanbul'da 2010 yılında illegal deşarj yapan 161 gemiye 4.785.710 TL idari para cezası uygulanmıştır. İstanbul İli'nde, yönetmelik kapsamında bakanlıktan lisans alan bir adet atık kabul tesisi mevcuttur. Söz konusu tesis 2005 yılında Haydarpaşa Limanı'nda kurulmuş olup 2012 yılında lisansını yenilemiştir ve İstanbul Büyükşehir Belediyesi (İBB) İSTAÇ A.Ş. tarafından işletilmektedir. İstanbul'daki diğer tüm limanlar İBB ile protokol imzalayarak, Bakanlıktan muafiyet belgesi almaktadırlar. Lisanslı gemilerle toplanan evsel atıksular İSKİ kanalına, çöpler ise belediyenin katı atık depolama sahalarına verilmektedir. Petrollü atıklar ise tesise alınarak arıtılmaktadır [2].

İSTAÇ A.Ş.'ye bağlı TCDD Haydarpaşa Limanı'nda bulunan Haydarpaşa Atık Kabul Tesisinde, gemilerin makine ve yardımcı makine alt tankları, koferdamlar, ambarlar veya benzer bölümlerinde oluşan sızıntı suları, yağlı atık suları ve temizlik sonucu ortaya çıkan atıksulardan oluşan ve geminin su seviyesinin altında bulunan sintine tankında depolanan petrol ve petrol türevli maddelerin ağırlıkta olduğu ve sintine suyu diye adlandırılan sıvı karışımlar arıtılmaktadır. Sintine suları, yüksek yağ oranına, çeşitli miktarlarda metal konsantrasyonuna ve yüksek tuzluluğa sahiptirler. Sintine sularının değişken yapısı, yüksek yağ ve tuz içeriği bu atıksuların tek bir yöntemle arıtılmasını oldukça zorlaştırmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Ülkemizin de taraf olduğu MARPOL – 73/78 Sözleşmesi'ne göre sintine sularının denize deşarj edilmeden önce yağ ve gres değerlerinin 15 ppm değerinin altına çekilmesi gerekmektedir. Dünyada ve ülkemizde çeşitli arıtma yöntemleri denenmiş olsa da

özellikleri gemiden gemiye değişen bu atıksuların deşarj standartlarını sağlaması her zaman mümkün olamamaktadır.

Özellikleri gemiden gemiye değişen ve bertarafı konusunda yeterli bilgi birikimi olmayan sintine suları Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından lisanslandırılan limanlarda farklı ama bir o kadar da yetersiz arıtma teknolojileri ile arıtılmaya çalışılmaktadır. Yetersiz bertaraf ve arıtma teknolojilerinin kullanılması dolayısıyla istenilen alıcı ortam standartlarına ulaşmada genel olarak sıkıntılar yaşanmaktadır.

Literatürde gemi kaynaklı petrol ve türevi atıksularla ilgili yapılan kısıtlı sayıdaki çalışmada büyük çoğunlukla sentetik atıksu kullanılmış ve bu suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleriyle ve bu yöntemlerin kombinasyonları ile arıtılabilirlikleri incelenmiştir. Membran arıtımı ile gerçekleştirilen çalışmaların ise büyük bir çoğunluğunda sentetik atıksu kullanılmıştır. Bununla beraber çalışmaların birçoğunda yağlı suların arıtımında oldukça etkili olduğu kabul gören, maliyeti oldukça yüksek olan seramik membranlar tercih edilmiştir. Söz konusu çalışmalarda kullanılan sentetik suların sintine suyunun gerçek karakteristiğini yansıtamaması, ayrıca değişken yapısından ötürü arıtım veriminin uygulanabilirliğinin incelenmemesi ve seramik membranlara alternatif olabilecek maliyeti daha düşük membranların araştırılmaması literatürdeki eksiklikler olarak göze çarpmaktadır.

Gerçekleştirilen bu doktora çalışması ile kurulması ve işletilmesi yönetmeliklerle kanuni bir zorunluluk haline getirilen gemilerden kaynaklanan petrol ve petrol türevli atık kabul tesislerinin atıksularının ayrıntılı karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi ve bu suların kaba filtre + ultrafiltrasyon (UF) + nanofiltrasyon (NF) ve mikrofiltrasyon (MF) + nanofiltrasyon (NF) kombinasyonlarıyla arıtılabilirliğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Optimizasyon çalışmalarının sonucunda elde edilen optimum değerler, farklı zamanda alınan farklı karakteristiğe sahip sintine sularının arıtımında kullanılarak sonuçların uygulanabilirliği de araştırılmıştır. Çalışma sonunda elde edilecek verilerle, bu konuda sınırlı sayıda çalışma içeren literatüre katkı yapılması planlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Sintine sularının kompleks ve değişken yapısından dolayı tek bir arıtma yöntemiyle stabil sonuçlar elde etmek oldukça güçtür. Sintine sularının yoğun ve değişken petrol içeriği ve petrolün sintine suyunun içerisinde farklı boyutlarda emülsiyeye halde bulunması tek bir membran ile arıtımını da oldukça güç kılmaktadır. Bu doktora çalışması ile aynı malzemeden üretilmiş farklı gözenek boyutlarındaki membranlarla farklı basınçlarda ve VRF (hacim azalma faktörü) değerlerinde arıtım gerçekleştirilmesi planlanmaktadır. İki farklı membran konfigürasyonu (kaba filtre+UF+NF ve MF+NF) için optimum şartlar belirlendikten sonra farklı karakteristik özelliğe sahip bir sintine suyunun arıtılması ve nihayetinde en verimli ve uygulanabilir arıtımın belirlenmesi planlanmaktadır. Deneysel çalışmalar sonucunda mevcut değarj standartlarının karşılanacağı düşünölmektedir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Deniz Kirliliği

Yeryüzünde hayatın kaynağını oluşturan su ve deniz kirlenmesi ise çevre kirlenmesinin önemli bir kesimini oluşturmaktadır. Deniz kirliliği, deniz suyunda oksijen azalmasına, denizlerde yaşayan canlıların zehirlenmesine, denizdeki canlıların ve deniz kaynaklarının giderek yok olmasına sebep olmaktadır.

Denizlerin büyük bir bölümü insanlığın ortak malı olarak görülmekte ise de 1940'lı ve 1950'li yıllarda oluşturulan Milletlerarası Deniz Hukuku ile Milletlerarası ilan edilen sahaların dışında, her ülke kendi çıkarları doğrultusunda kara sularını sahiplenmiştir. 1973 ve 1978 yıllarında kirliliğin önlenmesi için uluslararası anlaşma ve protokoller daha sonra da 1982'de Birleşmiş Milletler Deniz Hukuku kabul edilmiştir. Kara kaynaklı kirliliğin önlenmesi için 1974'te Kuzeydoğu Atlantik ve Kuzey Denizi'ni içine alan Paris Antlaşması ve yine 1974'te Baltık Denizi'nin korunması ve kirlilik kontrolü için Helsinki Antlaşması yapılırken UNEP (Birleşmiş Milletler Çevre Programı) tarafından da 1980'de Atina protokolü, Barselona Antlaşması, 1981'de Quito Protokolü ve Lima Antlaşması imzalanmıştır. 1985'de ise Montreal Rehberi ile kirliliğin kontrolü, azaltılması ve önlenmesi için çeşitli programlar önerilmiştir [3].

Kirleticiler, deniz ortamına çok çeşitli yollarla giriş yapabilmekte ve deniz akıntıları ile birlikte uzak mesafelere taşınabilmektedir. Bu kirleticiler daha çok karasal faaliyetler, hava kirliliği, deniz taşımacılık faaliyetleri, gemi kazaları ve deniz yatağında yapılan petrol arama çıkartma faaliyetleri sonucu deniz ortamına ulaşmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Deniz kirlilik kaynaklarının yüzdesel dağılımı [4]

Deniz ortamında çok yaygın olan petrol kirlenmesi ve bunun sonucu olarak ortaya çıkan bileşikler, ekosistem içerisindeki tüm organizmaları az veya çok etkilemektedir. Deniz ortamında yaşayan değişik canlı türlerinin petrol ürünlerine karşı dayanıklılığı da farklıdır. Petrol ürünlerini deniz canlıları üzerine öldürücü toksik etkisi, doku ve hücrelerde birikim ve fizyolojik faaliyetlerin etkilenmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Yengeç, istakoz ve karidesler gibi yaşamını zemine gömülü olarak sürdüren türler petrol kirlenmesine karşı en duyarlı olanlardır. Bunlar 1-10 ppm aralığındaki petrol konsantrasyonundan etkilenirler. Midye gibi çift kabuklular ve balık türleri 5-50 ppm, deniz bitkileri ise 10-100 ppm aralığındaki konsantrasyonlara duyarlıdırlar. Petrol ürünleri ile kirlenmiş balık ve diğer su ürünlerinin insanlar tarafından tüketilmesi ham petrolü oluşturan bileşiklerin bir bölümünün memeli hayvanlar ve insanlarda kanser yapıcı olduğu bilinen maddelerden oluşması nedeniyle sağlık açısından sakıncalıdır. Denizlerde petrol kirlenmesinin takibi ile ilgili olan bazı çalışmalar İstanbul Boğazı'ndaki petrol kirliliğinin Karadeniz kaynaklı olduğunu göstermektedir. Karadeniz'i kirleten petrol ürünlerinin yıllık miktarı ise 410.000 tona ulaşmaktadır [2].

2.1.1 Karasal Faaliyetler

Deniz kirliliğinin büyük bir kısmına insan aktivitelerinden kaynaklanan karasal faaliyetler neden olmaktadır. Artan dünya nüfusu, kentleşme ve sanayileşme birçok

Çevresel problemi beraberinde getirmektedir. Bu evresel problemlerin en dikkat çekeni evsel ve endüstriyel atıksuların yarattığı nehir, göl ve deniz kirliliğidir. Endüstriyel ve evsel atıksuların doğrudan denize deşarjı canlı organizmalara zarar verir, deniz suyunun kalitesini düşürür, balıkçılık ve yüzme gibi faaliyetlerin kısıtlanmasına veya bitmesine sebep olur. Aşırı yağışlarda yüzeysel akışa geçen yağmur suyu, tarımsal faaliyetlerde kullanılan ilaçlar, milyonlarca aracın motorundan ve benzin deposundan yollara sızan/damlayan yağ ve petrol gibi karasal kirliliklerle birlikte kanalizasyon sistemlerinde taşmalara sebep olarak ham atıksuyu deniz ortamına taşıyabilmektedir. Denize taşınan veya deşarj edilen ham atıksu, nütrient yüklenmesine ve askıda katıların artmasına, doğal olarak bulanıklığa sebep olur. Yüksek nütrient konsantrasyonlarında alg patlaması görülür [4].

2.1.2 Hava Kirliliği

Tatlı ve tuzlu sularda meydana gelen kirliliğin bir diğerk büyük kaynağı ise sanayiler veya konutlar tarafından oluşturulan hava kirliliğinin çökelerek veya kirliliğin suya absorbe olmasıyla suyollarında ve okyanuslarda kirliliğe sebep olur. Atmosfere bırakılan zehirli gazlar ve moleküller-asit yağmuru şeklinde okyanus, deniz ve tatlı sulara karışmaktadır. Asit yağmuru, yağmurun atmosferden geçerken karşılaştığı fabrika bacalarından çıkan gazlarla (azot oksitler, sülfür dioksit ve mineral maddeler) tepkimeye girerek bu doğa açısından zararlı olan molekülleri yeryüzüne geri indirmesidir.

Hava kaynaklı bir başka kirlilik olan kurşun kirliliği okyanuslara fabrikalardan ve kurşunlu benzinin kullanılmasıyla ulaşır. 2×10^{-5} ppm deniz suyundaki kurşun konsantrasyonudur. Kurşun, fotosentezi 30 mg/L'de inhibe eder [5].

Bir başka hava kaynaklı deniz kirliliği radyoaktif kirleticilerdir. Denize kuru ve yağ çökelme şeklinde havadan girerler, ayrıca akarsular yoluyla da denizlere taşınırlar. Denizel ortama herhangi bir yolla giren radyoaktif bir kirletici su, sediment ve organizma arasında döngüye uğramaktadır. Denizel ortamlarda radyonükleid konsantrasyonları hızla artmaktadır. Bunun da nedeni, yapay gübrelerin, fosil yakıtların, deterjan ve pestisit kullanımının hızlı artışı ya da fosfat işleme tesislerinin oğalmasdır [5].

Zirai faaliyetlerde kullanılan parçalanma hızı oldukça yavaş ve uçucu olan pestisitler de denizler için önemli bir kirlilik kaynağıdır. Pestisit zararlı böcek ve hayvanları öldüren madde anlamına gelir. Pestisit deniz, kara ve atmosfere yayılarak çok geniş alanı etkileyebilirler. Pestisitlerden DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) ethane) dünya için büyük bir sorun olmuştur ve olmaya devam etmektedir ve denizlere atmosfer yoluyla ulaşır. 1972’de kullanımı yasaklanmış ise de kaçak olarak kullanılmaya devam edilmektedir. EPA (Çevre Koruma Ajansı) 1970-1980 arası DDT’nin parçalanma ürünü DDE (1,1-dichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) ethylene)’ye toprakta ve balıklarda rastlamıştır. Balıkta pestisit toksisitesi sonucu karaciğerde yağlanma, büyümeye etki, reproduksiyona etki, ozmotik regülasyonunu bozma, nekrosis, stres, ölüm görülür [5].

Hava kaynaklı deniz kirliliğinin bir diğer sebebi ise bazı hava taşıtlarının tuvalet atıklarını okyanuslara bırakmasının neden olduğu kirliliktir. Henüz çok önemli boyutlara ulaşmamış bir kirlilik kaynağıdır.

2.1.3 Gemi Kazaları ve Sızıntılar

Deniz kirliliğine sebep olan bir diğer kirlilik kaynağı ise gemi kazaları ve bu kazalar sonucu denize yayılan kirleticiler ve gemilerin normal faaliyetleri sonucu ortaya çıkan evsel atıksuların, sintine sularının, balast ve katı atıkların yasadışı olarak denize deşarjıdır.

2.1.3.1 Gemi Kazaları

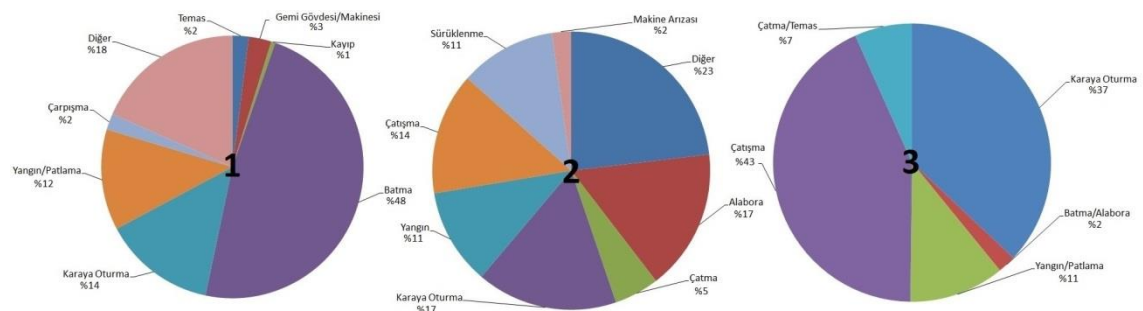
Deniz kazaları çarpışma, akıntı, aşırı yük, personel hatası, hava şartları ve teknik olmak üzere çok çeşitli sebeplerden meydana gelebilmektedir. Bu kazalar ölümlerle sonuçlanabilmekle birlikte denizlere petrollü ve zehirli birçok kirletici de bulaşabilmektedir. Özellikle büyük petrol tankerlerinin kazaları sonucunda binlerce ton ham petrol denize dökülmektedir.

Türkiye, biri ülkenin kuzey batısında iç deniz (Marmara) olmak üzere güneyde Akdeniz, batıda Ege ve kuzeyde Karadeniz ile üç tarafı denizlerle çevrili bir ülkedir. Deniz taşımacılığında oldukça büyük bir öneme ve yoğunluğa sahip olan Türkiye, deniz kazalarında da oldukça üst sıralardadır. Butt vd. [6] tarafından yayınlanan çalışmada

The pie chart displays the distribution of 30 different regions. The largest segment is G Çin, D Hin Adaları at 25.2%. Other significant segments include Japonya, Kore at 21.17%, D Akdeniz at 12.1%, and K Denizi, D Kanalı, Biskay Körfezi at 11.9%. The chart is divided into 30 segments, each labeled with a percentage. A legend on the right lists the regions corresponding to each color.

Region	Percentage
G Çin, D Hin Adaları	25,2
Japonya, Kore	21,17
D Akdeniz	12,1
K Denizi, D Kanalı, Biskay Körfezi	11,9
Gulf	7,6
B Afrika Kıyıları	6,5
D Afrika Kıyıları	3,2
Bengal Körfezi	3,2
B Hint Adaları	3,2
G Atlantik/G Amerika'nın D Kıyıları	3,2
Izlanda	2,2
Baltik	2,2
SSCB Arktik, Bering Denizi	2,2
ABD Doğu Kıyı Şeridi	2,2
Meksika Körfezi	2,2
K Atlantik	2,2
G Pasifik	2,2
Kanada Arktik, Alaska	2,2
Kızıl Deniz	2,2
K Pasifik	2,2
Newfoundland	1,1
Avustralasya	1,1
Hint Okyanusu, Antartika	1,1
G Amerika'nın B Kıyısı	1,1
Horn Burnu	1,1
K Amerika Pasifik Kıyıları	1,1
Kiel Kanalı	1,1
Panama Kanalı	1,1
Büyük Göller	1,1
Süveyş Kanalı	1,1

Dünya’da (1), Türkiye’de (2) ve İstanbul’da (3) meydana gelen deniz kazalarının nedenleri Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Dünya genelinde kazaların çoğu batma şeklinde gerçekleşmekle birlikte ülkemizde gemi kazalarının çoğu karaya oturma ve alabora şeklinde meydana gelmektedir. İstanbul'da meydana gelen kazalar ise İstanbul Boğazı'nın coğrafi özelliklerinden ötürü daha çok karaya oturma ve çatışma şeklindedir.

İstanbul Boğazı (Şekil 2.4) Çanakkale Boğazı ile birlikte Karadeniz'i Akdeniz'e bağlayan su yoludur. Hazar petrollerinin dünya pazarlarına taşınmasında enerji koridoru olması nedeniyle büyük bir jeostratejik öneme ve coğrafi özellikleri bakımından çok riskli bir yapıya sahiptir. İstanbul Boğazı yüzey ve dipte altlı üstlü iki tabakalı akıntı sisteminin, anafor ve orkoz akıntılarının olması, değişken hava koşullarının bulunması ve gemilerin geçişi boyunca 12 kez rota değişimi gerektirmesi itibariyle coğrafi açıdan dünyanın en dar ve riskli su yollarından biridir. Coğrafi özellikleri bakımından çok riskli bir yapıya sahip olan İstanbul Boğazı 31km uzunluğundadır. En geniş yeri kuzeyde Anadolu Feneri ile Türkeli Feneri arasında 3.600m, güneyde Ahırkapı Feneri ile İnciburnu Feneri arasında 3.220m olup ortalama genişlik 1.800m'dir. İstanbul Boğazı'nın en dar yeri Anadoluhisarı ile Rumelihisarı arasında olup 698m'dir. İstanbul Boğazı'nın derinliği ana kanal boyunca 30-110m olup ortalama derinlik 36,3m'dir. İstanbul Boğazı'nın kıvrılarak uzanan dar bir su yolu olması nedeniyle keskin dönüşler söz konusu olup Kandilli'de 45°, Yeniköy burunları açıklarında da yaklaşık 80°'lik ve Umur Bankı'nda 70°'lik büyük açılı rota değişikliği yapılmaktadır. Ayrıca, İstanbul Boğazı'nda deniz trafiğini etkileyen ve güvenli seyir riskini arttıran Kız Kulesi, Galatasaray Adası gibi adalar ve Dikilikaya, Umur, Kuruçesme vb. sığlıklar mevcuttur [8].



Şekil 2.4 İstanbul Boğazı uydu görüntüsü

İstanbul Boğazı, Malaka Boğazı'ndan sonra dünyada en işlek ve en tehlikeli deniz trafiğine sahip ikinci su yolu olup, Süveyş Kanalı'ndan üç kat, Panama Kanalı'ndan dört kat ve Kiel Kanalı'ndan iki kat yoğun deniz trafiğine sahiptir [8]. Denizcilik Müsteşarlığı'nın verilerine göre 2010-2013 yıllarında İstanbul Boğazı'ndan geçen toplam gemi, tanker ve gemilerin aldığı kılavuz sayısı Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 İstanbul Boğazı’ndan geçen toplam gemi, tanker ve kılavuz alım sayıları

Yıl	Gemi Sayısı	Tanker Sayısı	Kılavuz Sayısı
2010	50.871	9.274	26.035
2011	49.798	9.103	26.011
2012	48.329	9.027	24.792
2013	46.532	9.006	24.022
Ortalama	48.883	9.103	25.215

İstanbul Boğazı’ndaki bu yoğun deniz trafiği birçok kazayı beraberinde getirmektedir. Her yıl onlarca irili ufaklı, mal ve can kaybına sebep olan deniz kazası vuku bulunmaktadır.

2.1.3.2 Gemi Kaynaklı Sızıntılar

Deniz ulaşımı ve taşımacılığının normal bir ürünü olarak gemilerde evsel atıksular ve gemilerin normal faaliyetleri sonucu ortaya çıkan sintine suları ve balast olmak üzere iki tip atıksu oluşmaktadır. Gemilerden kaynaklı atıkların su ortamına bırakılmasını önlemek için birçok ulusal ve uluslararası mevzuat mevcuttur. Gemi kaynaklı bu kirlilikten, önleyici faaliyetlerden ve yasalardan ayrı bir başlık altında bahsedilecektir.

2.1.4 Katı Atık Dökülmesi

Dünyadaki göller, nehirler, denizler ve okyanuslar tarih boyunca çöp dökme alanları olmuşlardır. 1970’lere kadar birçok toplum, denizleri karada üretilen atıkların depolanabileceği bir alan olarak görmüştür. 1972 yılında ABD Kongresi’nden geçen “Denizleri Koruma, Araştırma ve Koruma Alanları Yasası” (MPRSA, aynı zamanda Okyanusa Çöp Dökme Yasası olarak da biliniyor) ile bozunabilir, insan sağlığına ve/veya deniz yaşamına zararlı atıkların okyanuslara boşaltılması yasaklanmıştır [9].

Günümüzde hala bazı ülkeler deniz içerisinde dubalarla çevirdikleri alanlara rutin bir şekilde katı atık depolamaktadır. Ayrıca bazı gemiler de çöplerini denize bırakmaktadır. Plastiklerin, zehirli ve toksik maddelerin su ortamına bırakılmasıyla kirlilik deniz canlılarının bünyesine geçerek bütün bir besin zincirini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Plastik torbalar ve plastik ambalaj ürünleri de sudaki canlıların

vücutlarına dolanarak yaralanmalarına ve boğulmalara sebep olabilmektedir. Ayrıca çöpler su yüzeyini kaplayarak ışık ve oksijen geçişini engelleyebilmekte, nihayetinde su dibine çökerek deniz dibinde yaşayan canlılara zarar verebilmektedir.

2.1.5 Petrol Arama Çıkartma Faaliyetleri

Denizler ve okyanuslar üzerinde gerçekleştirilen petrol arama çıkartma faaliyetleri esnasında deniz kirliliğine yol açan birçok kaza meydana gelmektedir. Bu kazaların sebepleri, boyutları ve şiddeti çok büyük ölçüde değişiklik göstermektedir. Deprem ve hortum gibi doğal, personel hatası gibi teknik ve donanımsal hatalar gibi teknolojik faktörler veya bunların kombinasyonları petrol arama kulelerindeki kazalara sebep olan başlıca etmenlerdir. Bu kazalar sonucu petrol, gaz ve sayısız diğer kimyasal madde ve bileşik dökülerek veya havaya uçarak çevreye zarar verir. Kazalar özellikle kıyılara yakın, sığ sularda veya su akışının az olduğu yerlerde meydana geldiğinde çok dramatik çevresel sonuçlar doğurabilmektedir.

Petrolün çıkartılması, işlenmesi, taşınması sırasında birçok çevresel kirlilik meydana gelmektedir. Denizlerde petrol çıkartılması sırasında çok sayıda kaza ve bu kazaların yol açtığı sayısız çevre kirliliği meydana gelmiştir.

2.2 Gemilerin Normal Faaliyetleri Sonucu Ortaya Çıkan Atıklar ve Deniz Kirliliği

Gemilerin normal faaliyetleri sonucunda oluşan deniz kirliliği kavramı içerisinde petrol ve petrol ürünlerinden oluşan kirlilik dışında gemilerle taşınan zehirli sıvılardan oluşan kirlilik, gemi çöplerinden oluşan kirlilik, paketlenmiş olarak taşınan zehirli maddelerden oluşan kirlilik ve gemi atık sularından oluşan kirlilikleri de katmak gerekmektedir.

Gemilerin normal faaliyetleri sonucu oluşan atıklar şu şekilde sıralanabilirler;

- Sintine suyu
- Slaç
- Slop
- Balast suyu
- Kirli balast suyu

- Katı atıklar
- Evsel atıksular
- Anti-fouling boyalar

Akdeniz ile Karadeniz arasındaki deniz ulaşımının tek alternatifi olan Çanakkale ve İstanbul Boğazları'nda, trafik oldukça yoğun ve tehlikeli bir biçimde gerçekleşmektedir. Özellikle İstanbul Boğazı, kıtalar arası geçişlerde ve ülkeler arası ticarette önemli bir konumda olması nedeni ile deniz ulaşımının yoğun olduğu bir bölgedir. Günümüze kadar Boğaz trafiğinde, birçok gemi kaynaklı atık denizlerimize bırakılmış, atıkların ekonomik olarak değerlendirilebilecek kısımları da yasadışı yöntemlerle değerlendirilmiştir. Gemilerden kontrolsüz bir şekilde denize bırakılan evsel, sintine, slop, slaç ve kirli balast suları denizler için ciddi tehditler oluşturmaktadır.

Taşımacılığın son yıllarda genelde gemilerle ve tankerlerle yapılması, deniz araçlarından kaynaklanan kirlilik problemini gündeme getirmektedir. Ticaret, sanayi ve dünya gemi taşımacılığında transit geçiş yeri olan İstanbul için de, deniz araçlarından kaynaklanan kirlilikler önemli bir boyut oluşturmaktadır. Gemilerden kaynaklanan deniz kirliliğine sebep olan evsel atıksu, balast suları ve sintine suyu gibi kirleticiler içerisinde kontrolüne en çok önem verileni sintinedir.

İSTAÇ A.Ş. verilerine göre 2008-2013 yılları arasında İstanbul'da gemilerden alınan atık miktarları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 İstanbul'da 2008-2013 yılları arasında gemilerden alınan atık miktarları

Atık Türü (m ³)	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Sintine	48.669	35.452	30.071	20.424	31.022	25.810
Slaç	13.675	13.769	16.490	12.534	15.869	13.701
Atık Yağ	1.140	942	1.171	1.209	1.223	1.413
Slop	26.513	37.978	46.460	37.773	60.707	47.207
Kirli Balast	16.887	6.791	2.353	1.790	4.194	1.696
Katı Slaç	175	99	154	61	174	312
Çöp	12.828	9.189	9.371	8.437	8.927	11.340
Pis Su	14.560	15.315	10.987	7.796	15.669	26.895

Gemilerin normal faaliyetleri neticesinde ortaya çıkan atıklar, bu atıkların oluşumu ve çevresel etkileri aşağıda açıklanmıştır.

2.2.1 Balast Suyu

Gemiler dengelerini ve stabilitelerini sağlamak için sadece bu amaçla ayrılmış tanklarına balast suyu olarak adlandırılan temiz deniz suyunu alırlar. Gemiler balast suyunu genelde yüksüz seyirleri sırasında alırlar. Taşınan balast suyu yaklaşık geminin taşıma kapasitesinin (detveyt tonaj) %30–35'i mertebesindedir. Bu yolla milyonlarca farklı sucul organizma ve mikro organizma bir ekosistemden bir başkasına taşınmaktadır. Bu türler taşındıkları yerde kontrolsüzce çoğalarak geri dönüşümsüz bir şekilde bölgeyi istila edebilmektedir [10].

Balast suyu, istilacı sucul organizmaların taşınmasını sağlayan en önemli vektörlerden biridir. Uluslararası ticaretin yaklaşık %90'ı gemiler ile yapılmaktadır. Yılda yaklaşık 7 milyon ton balast suyunun gemiler tarafından taşındığı tahmin edilmektedir. Bu da 7.000'den farklı türün gemilerin balast suyu tanklarında her gün farklı limanlar arasında taşındığı anlamına gelmektedir. İstilacı sucul organizmaların ekosisteme etkisi petrol kirliliği ile karşılaştırıldığında, petrol kirliliğinin etkisinin akut, yok edici ve göz ile gözlemlenebilir olduğu bilinmektedir. Ancak petrol kirliliğinin etkisi zamanla azalmakta ve uzun süreçlerde tamamen yok olmaktadır. Bir istilayı değerlendirdiğimizde ise ilk etki çok düşüktür. Ancak belli bir süre geçtiğinde habitata olan etki geri dönüşümsüz olarak artmakta ve sonuçlar yıkıcı olmaktadır. Türk kıyıları maruz kaldığı yoğun deniz trafiği nedeniyle dünyanın en hassas bölgelerinden birisidir. 66 farklı istilacı türün Türk kıyılarına yerleştiği bilimsel olarak raporlanmıştır. Bunlardan 19'u zararlı tür olarak sınıflandırılmaktadır [10].

Deniz istilacıları Türkiye için çok önemlidir. Türk kıyılarında kaydı bulunan tüm istilacılar hakkındaki bilgiler toplanmıştır, türler taksonomik özelliklerine göre gruplandırılmıştır. Orijinleri ve Türkiye'deki kayıtları hakkında bilgi verilmiştir [11].

Türkiye Biyolojik Çeşitlilik Sözleşmesi'ni 27 Aralık 1996'da imzalayarak taraf olmuştur. Türkiye ayrıca UNEP bölgesel sözleşmelerinden Barselona ve Bükreş Sözleşmeleri'ne de taraftır [14]. IMO tarafından hazırlanan "2004 Gemi Balast Suyu ve Sedimanlarının

Kontrolü ve Yönetimi Hakkında Uluslararası Sözleşme (BWM 2004)” 13 Şubat 2004 tarihinde imzaya sunulmuş ve Türkiye’nin de içinde bulunduğu birçok ülkede imzalama kararı alınmıştır. 21 Temmuz 2014 tarihinde ise Bakanlar Kurulu’nca Sözleşme’ye taraf olunmuş ve 28 Ağustos 2014 tarihli 29.102 Sayılı Resmî Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe girmiştir [12].

2.2.2 Evsel Atıksular

Gemilerden iki tip evsel atıksu gelmekte olup bunlar gri su (grey water) ve siyah su (black water) olarak adlandırılırlar. Bunlardan siyah su tuvaletlerden ve revirlerden, tıbbi ünitelerden gelen bakteri, patojen, virüs, bağırsak parazitleri ve zararlı nütrientleri içeren atıksulardır. Arıtılmamış veya uygun şekilde arıtılmamış bu atıksuların deşarjı balıkçılık alanlarında ve kabuklu deniz canlılarının yataklarında bakteriyel ve viral kirliliğe yol açarak halk sağlığını tehdit edebilmektedir. Toplamda 3.000 yolcu ve mürettebat kapasitesi olan bir yolcu gemisi günde tahmini olarak 60 ile 120 m³ arasında siyah su üretmekle birlikte bu değer geminin amaç ve özelliklerine göre değişiklik göstermektedir [13].

Gri su ise lavabolardan, duşlardan, gemilerin mutfaklarından, çamaşırhanelerinden ve gemi içerisindeki temizlik işlemlerinden gelen atıksudur. Fekal koliform bakterileri, deterjanlar, yağ ve gres, metaller, organikler, petrolü hidrokarbonlar, nütrientler, yemek artıkları ve tıbbi atıklar gibi çok çeşitli kirletici maddeleri içerebilmektedirler. EPA ve Alaska Eyaleti tarafından gerçekleştirilen örneklemede, yolcu gemilerinden alınan arıtılmamış gri suyun çeşitli yoğunlukta kirleticiler içerebildiği ve bu atıksuların arıtılmamış tipik evsel atıksuda bulunan fekal koliform bakteriden birkaç kat daha fazlasını içerdiği bulunmuştur. Gri suların bilhassa nütrient ve diğer oksijen tüketen madde konsantrasyonlarından dolayı çevreye zararlı etkiler doğurma potansiyelleri bulunmaktadır. Yolcu gemilerinde üretilen sıvı atıkların en büyük kaynağı %90-95 ile gri sulardır. 3.000 kişilik bir yolcu gemisinde üretilen gri suyun 340-950 m³ arasında olduğu veya kişi başına gri su üretiminin 110-325 L arasında olduğu tahmin edilmektedir [13].

Organik maddelerin alıcı ortama daima direkt etkisi bulunmaz. Çoğu organik maddeler biyolojik olarak parçalanabilirler ve bu süreçte çözünmüş oksijen kullanırlar. Bu durum oksijen eksikliğine yol açarken deniz ortamındaki doğal yaşam için bu istenmeyen bir

durum oluşturur. Organik maddeler alıcı su ortamına girdikleri zaman, mikroorganizmalar tarafından parçalanır ve karbondioksit ile suya dönüştürölürler. Biyolojik ayrışma sürecinde canlılar için hayati önem taşıyan oksijen tüketilir. Daha ileri durumlarda oksijen tamamen tükenebilir. Organik maddeler yarı kapalı ve daha sıcak alıcı su ortamlarına karışırıldığı zaman durum daha ciddi bir hal alır. Bu durum doğal yaşama verdiği zararlar yanında, neden olduğu anaerobik şartlar nedeniyle de ortamda toksik ve patlayıcı gazlar ile kötü kokular da oluşturur. Kötü koku, insanlara dinlenmeleri için hoş bir çevre sağlama amacı güden marinalarda, yarattığı olumsuz etki nedeniyle daha önemli bir unsur teşkil etmektedir [14].

Atıksudaki azot ve fosfor gibi nütrientler aşırı derecede alg büyümesine sebep olarak sudaki oksijen dengesini etkilemektedir ve bu da balık ölümlerine ve diğler sucul canlılar üzerinde yıkıma neden olabilmektedir [13].

Askıda katı maddeler deniz ortamında çeşitli problemlere neden olurlar. İlk olarak estetik açıdan istenmeyen durumlar oluştururlar. Çökebilen katı maddeler, zamanla dibe çökerek derinliği azaltabilirler. Çöken bu katılar bentik organizmaların üzerini kaplarken, askıda katı maddeler bulanıklığa ve renk değışimine sebep olurlar [14].

Koliform özellikle toplum sağlığı açısından önem arz etmektedir. Deniz ortamında koliform, patojenik mikroorganizmaların (hastalık yapıcı) bir göstergesi olarak kullanılır. Milyonlarca koliform dışkı yoluyla atılır. Bu organizmalar kendi başlarına patojenik olmamalarına rağmen, su ile bulaşan hastalıkların iyi bir göstergesidir. Koliformlar özellikle yüzölün suların kalitesi için önemlidir ve eğer bu tip alanlarda yüzme yasaklanmıyorsa çok dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir [14].

Ülkemizin de taraf olduğu MARPOL Sözleşmesi Ek-4 ile gemi evsel atıksularından oluşabilecek kirliliğın önlenmesi ve kontrolü için kurallar düzenlenmiştir.

2.2.3 Katı Atıklar

Gemilerden gelen katı atıklar deniz canlıları üzerinde yağlar ve kimyasallar kadar öldürücü olabilmektedir. En büyük tehlike ise yıllarca suda yüzer konumda kalabilen plastiklerden gelmektedir. Balıklar ve deniz memelileri ise bazı durumlarda plastikleri yiyecek sanıp bu plastik iplere, ağlara ve poşetlere dolanabilmektedirler. Denizlerdeki

öplerin çoğu karasal kaynaklı olmakla birlikte bazı bölgelerde, çöplerin çoğunluğu çöplerini limanlara bırakmak yerine denize döken ve bölgeden geçen gemilerden kaynaklanmaktadır [15].

Çöpler, geminin normal işleyişı sonucu oluşan ve MARPOL 73/78 Ek-5 kapsamına giren evsel ve operasyonel nitelikli katı atıklardır. Gemilerin biriktirdiği bu öpler Türkiye’de belediyelerin lisanslı gemileri tarafından toplanmaktadır. Gemiden alınan katı atıklar belediyelerin sıkıştırılmalı çöp kamyonlarına aktarılıp düzenli depo sahalarına nakledilmektedir. öp kategorileri ise [16];

Kategori-1: Plastik

Kategori-2: Yüzer; istif gereçleri, kaplama veya ambalaj malzemeleri

Kategori-3: Öğütölmüş; kâğıt ürünleri, paçavralar, cam, metal, şişeler, çanak-ömlek

Kategori-4: Kâğıt ürünleri, paçavralar, cam, metal, şişeler, çanak-ömlek

Kategori-5: Gıda atıkları

Kategori-6: Ağır metal atıkları veya zehirli plastik mamullerinden oluşanlar hariç olmak üzere fırın külü olarak tanımlanmaktadır.

2.2.4 Anti-Fouling Boyalar

Gemiler, gemi karinaları temiz ve pürüzsüz olduklarında, midye, alg ve yumuşakçalar gibi organizmalar karınaya tutunamadığında daha hızlı hareket edip daha az yakıt harcamaktadır. Gemi taşımacılığının ilk yıllarında, gemi karinasını kaplamak için anti-fouling sistem olarak kireç ve sonrasında arsenikli ve cıvalı bileşikler ve pestisitler kullanılmaktaydı. 1960’larda metalli bileşikler bilhassa organotin bileşiği tributil kalay (TBT) kullanarak etkili ve uygun maliyetli anti-fouling boyalar geliştirildi. 1970’lerde birçok deniz taşıtı karinalarını TBT ile boyattı. Ancak kısa bir süre sonra TBT içeren bu etkili anti-fouling boyaların bir bedeli olduğu anlaşıldı. Çevre ile ilgili yapılan çalışmalar organotin bileşiklerinin suda ve sedimentte direnç gösterdiğini, geminin karinasına yapışan canlıların dışında diğer deniz canlılarını da öldürdüğünü ve muhtemelen besin zincirine giriş yaptığını gösterdi [17].

Bu problem 1988’de Uluslararası Denizcilik Örgütü’nün (IMO) Deniz Çevresini Koruma Komisyonu’nun (MEPC) da dikkatini çekmiştir. 1990 yılında IMO, TBT içeren anti-fouling boyaları ortadan kaldırmak için hükümetlere bir çözüm önerisinde bulunmuştur. 1990’larda MEPC anti-fouling sistemlerden kaynaklı çevresel sorunları incelemeye devam etmiştir. Kasım 1999’da IMO bir kurul kurarak gemilerden kullanılan anti-fouling sistemlerinin zararlı etkilerini ele alan ve dünyayı yasal yollarla bağlayan bir belge geliştirmesi için Deniz Çevresini Koruma Komisyonu’nu göreve çağırmıştır [17].

5 Ekim 2001’de Gemilerdeki Zararlı Organik Tutunma Önleyici Sistemlerin Kontrolüne İlişkin Uluslararası Sözleşme Londra’da kabul edilmiştir. Bu Sözleşme ile gemilerin deniz suyuna maruz kalan kısımlarına istenmeyen yabancı organizmaların tutunmasını ve çoğalmasını engellemek için kullanılan sistemlerin deniz çevresine ve deniz mahsullerinin tüketilmesi vasıtasıyla insan sağlığına verebileceği zararların önlenmesi amaçlanmış ve bu amaçla söz konusu sistemlerde organotin bileşiklerinin biyosit olarak kullanılması yasaklanmıştır. 2001 Sözleşmesi ile Sözleşme tarafları, kendi bayraklarını taşıyan gemilerde ve kendi bayraklarını taşımadığı halde yetkisi altında işletilen limanlarına, tersanelerine veya kıyı ötesi terminallerine uğrayan bütün gemilerde zararlı paslanma önleyici sistemlerin kullanılmasını engelleme veya sınırlandırma taahhüdü altına girmektedir. Avrupa Birliği’nin 14 Nisan 2003 tarihinde yayımladığı 782/2003 sayılı direktif ile 1 Ocak 2008 tarihinden itibaren biyosit olarak organotin, özellikle tributil kalay (TBT) bileşikleri kullanılan organik tutunma önleyici sistem taşıyan gemilerin Avrupa Birliği (AB) limanlarına alınmama kararı alınmıştır [18]. 10 Nisan 2008 tarihinde “Gemilerdeki Zararlı Organik Tutunma Önleyici Sistemlerin Kontrolüne İlişkin Uluslararası Sözleşmeye Katılmamızın Uygun Bulunduğuna Dair Kanun Tasarısı” metni Türkiye Büyük Millet Meclisi’ne (TBMM) sunulmuştur. 26 Ekim 2011 tarihinde 24. Yasama Dönemi, 2. Yasama Yılı Çevre Komisyonu’nda görüşülen yasa tasarısı oy birliği ile kabul edilmiştir. 2015 yılı itibari ile ise Kanun Tasarısı hala TBMM’nin gündemindedir.

2.2.5 Sıa

MARPOL 73/78 Sözleşmesi’nin EK-I kapsamına göre gemilerin normal faaliyetleri sonucu ortaya çıkan petrol türevi atıklardır ve gemilerin makine dairelerinde, yakıt

tanklarında veya petrol tankerlerinin kargo tanklarında tortu ve/veya yağ çökeltilerinden oluşan çamur olarak tanımlanmaktadır.

Uluslararası Bağımsız Tanker Sahipleri Birliği (INTERTANKO) tarafından toplanan veriler baz alındığında, dünyadaki denizcilik faaliyetleri için kullanılan yıllık fuel-oilin 130 milyon tonunun ağır atık fuel-oil ve 40 milyon tonunun distile fuel-oil olduğu tahmin edilmektedir. Ağır atık fuel-oil ise %1 ile %5 arasında, yakıt olarak yakılamayan ve başka yollarla bertaraf edilmesi gereken slaç veya atık yağ içermektedir. Dizel yakıtlar ise kayda değer miktarda slaç üretmediğinden buradaki değerlendirmeye katılmamıştır. 130 milyon ton ağır atık fuel-oilin %1,5 slaç içerdiği kabul edildiğinde, gemilerde üretilen slaç miktarı 1.950.000 ton olarak tahmin edilmektedir [19].

MARPOL 73/78 Sözleşmesi ile denizlere slaç deşarjı yasaklanmıştır. Gemicilik sektöründeki gelişmeler ve bağlayıcı/zorlayıcı düzenlemeler göz önüne alındığında, tankerlerin %5'inin ve tanker olmayanların %15'inin denize slaç deşarj ettiği ve denizlere yılda 260.000 ton slaç deşarjının olduğu tahmini yapılmaktadır [19].

MARPOL 73/78 Sözleşmesi gemilerde üretilen bütün slacın ya kıyıdaki bir atık alım tesisine verilmek üzere gemide alıkonulması gerektiğini ya da gemide başka yasal işlemlerle arıtılması gerektiğini belirtmektedir. Slacı fuel-oil ile karıştırıp homojenize etmek, gemideki insineratörlerde ve ham petrol tankerlerinde kullanmak, slacı kargo veya slop tanklarına aktarmak gemide arıtım yöntemleridir. Bütün gemilerin insineratörlerle ya da slop tanklarıyla donatılmadıkları ve ürettikleri slaca gemide müdahale edemedikleri düşünüldüğünde atık kabul tesislerinin önemi artmaktadır. Dünya üzerinde birçok atık kabul tesisi bulunmakta ve sadece ABD'de de 1.000'den fazla bulunmaktadır [19].

2.2.6 Slop

Slop tankı tankerlerin ve gemilerin gövdesinde yer alan, kargo tanklarının yıkanması sonucu çıkan yağlı atıksuların toplandığı tanktır. Burada biriken yağ-su karışımı atıksulara ise slop denmektedir. MARPOL 73/78 Sözleşmesi EK-I'e göre ise slop, gemilerin normal faaliyetleri sonucu ortaya çıkan petrol türevi atıklardır ve gemilerde kargo tanklarının yıkanması sonucu oluşan tank yıkama suları dâhil, slop tanklarında

biriken yağlı su artıkları olarak tanımlanmaktadır. Gemilerdeki slop tankı sayısı geminin detveyt tonajına (DWT) göre değişmektedir.

Birçok durumda slop yağları 88°C'de 12-14 saatlik bir ısıtma işlemiyle kolaylıkla arıtılabilmektedir. Çökeltme işleminin sonunda 3 keskin katman oluşmaktadır: üst kısımda temiz bir yağ tabakası, orta kısımda yağın emülsiyeye olduğu bir tabaka ve alt kısımda çözünmüş bileşikler, askıda katıları ve yağı içeren bir su tabakası. Slop yağı emülsiyonunu dağıtmak için asit veya spesifik kimyasal emülsiyon kırıcıların kullanılması gerekmektedir. Düşük pH (asit arıtımından sonra) ve yüksek BOİ ve KOİ içeriğinden dolayı su tabakasının deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Slop yağı ayrıca santrifüj ile veya diatoma toprağı kullanarak filtre edilerek de başarılı bir şekilde arıtılabilmektedir [20].

2.2.7 Kirli Balast Suyu

MARPOL 73/78 Sözleşmesi'nin EK-I kapsamına göre gemilerin normal faaliyetleri sonucu ortaya çıkan petrol türevi atıklardır. Kirli balast suyu, gemiden suya bırakıldığında; su üstünde veya bitişik sahil hattında petrol, petrol türevi veya yağ izlerinin görülmesine neden olan veya su üstünde ya da su altında renk değişikliği oluşturan veya askıda katı madde/emülsiyon halinde maddelerin birikmesine yol açan balast suyu olarak tanımlanmaktadır [21].

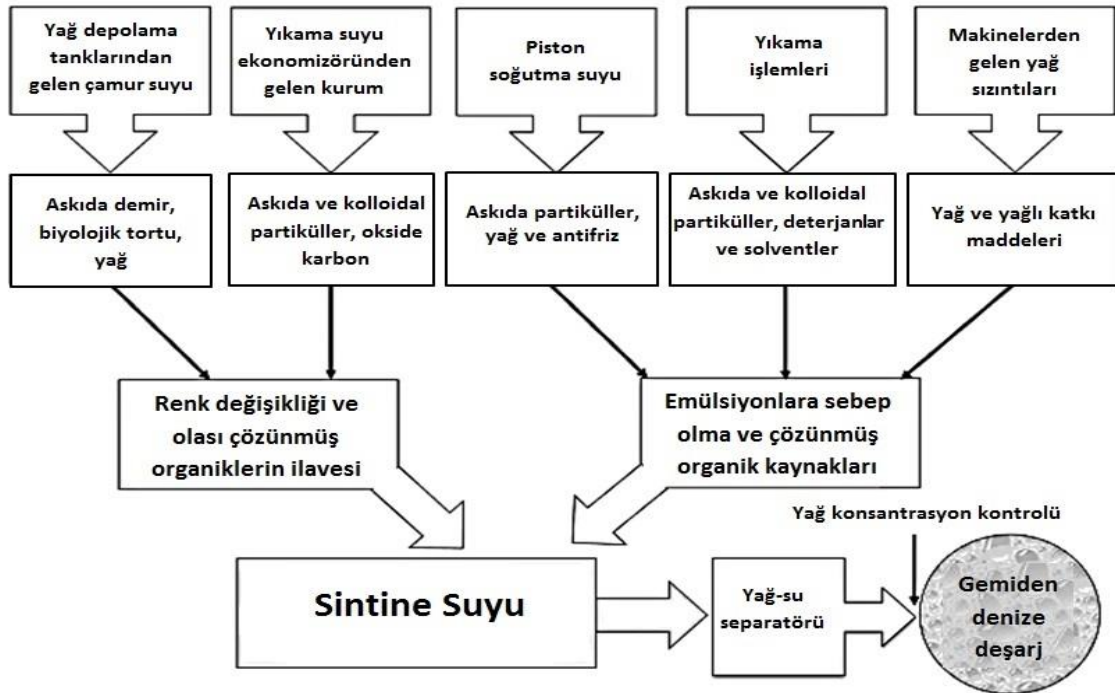
Muhtemel yüksek tuz, yağ ve organik içeriğinden ve yüksek hacimli deşarjından dolayı arıtma tesislerinde problemler doğuracağından kirli balast suları doğrudan kanalizasyon sistemlerine deşarj edilememektedir. Balast suları ısıtma, çöktürme ve filtrasyon işlemleri ayrı ayrı kullanılarak arıtılabilmektedir. Çöktürme tankı, tankı ısıtarak emülsiyonları kırmaya yardımcı olması için bir buhar bobini ile ve karıştırmayı sağlamak için bir hava bobini ile donatılabilir. Miktarı büyük olabilecek geri kazanılmış yağ ise genellikle slop tankına gönderilmektedir [20].

2.2.8 Sintine Suyu

MARPOL 73/78 Sözleşmesi'nin EK-I kapsamına göre gemilerin normal faaliyetleri sonucu ortaya çıkan petrol türevi atıklardır. Sintine suyu, geri kazanılabilir yüksek yağ

içeriği ve olumsuz çevresel etkilerinden dolayı gemi kaynaklı kirleticiler içinde de en tanınanıdır.

Yağlı sintine suları, motorlar, yardımcı motorlar, kazanlar, evaporatörler ve buna bağlı ekipmanlar, borular, mekanik ve işletimsel ekipmanlar gibi birçok değişik kaynaktan gelebilen, geminin en alt seviyesinde bulunan sintine tankında biriken su, yağlı sıvılar, gres yağları, temizlik sıvıları ve diğer benzer atıkların karışımıdır (Şekil 2.5). Dahası sintine suyu tatlı ve tuzlu su karışımıdır. Yüksek tuz içeriğinden dolayı oldukça koroziftir ve petrokimya ve otomotiv sanayinden veya evsel kanalizasyon işlemlerinden gelen yağlı atıksulardan ise oldukça farklı bir atıksudur. Sintine sularının uygun bir şekilde yönetilmesi ve belirli bir zaman içerisinde gemiden atılması gerekmektedir. Aksi halde gemi bünyesinde, motorlarında paslanmaya ve zararlara sebep olabileceği gibi yangın riskini arttırıp geminin stabilitesini de bozabilmektedir. Soğuk hava depolu gemilerde suyun sintine tankında aşırı birikmesi, ambar izolasyonunun bozulmasına, yük gemilerinde ise yükün ıslanmasına ve nemlenmesine neden olabilir [22], [23], [24].



Şekil 2.5 Sintine suyu kirletici kaynakları [26]

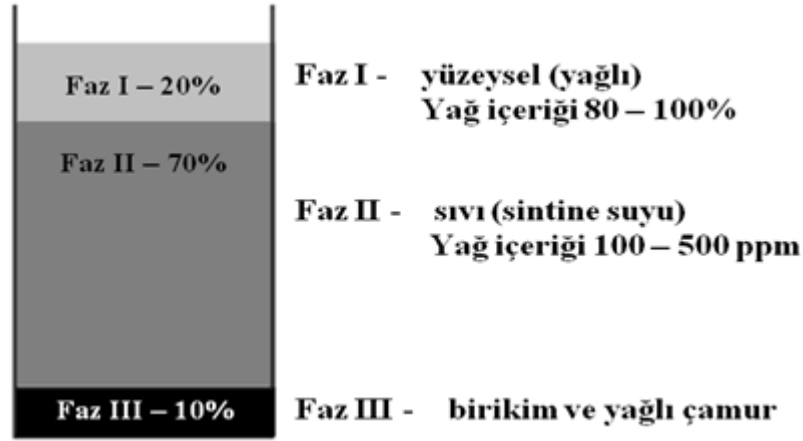
Sintine suları yağ oranı oldukça yüksek olmakla birlikte bez parçaları, metal tıraş bıçakları, boya, cam ve çok çeşitli kimyasal maddeler gibi katı atıkları da içerebilmektedir. Oksijen tüketen maddeler, uçucu organik bileşikler, yarı uçucu

organikler, inorganik tuzlar ve metalleri de sintine suyu karışımında bulunabilmektedir. Sintine suyu içinde bulunan en yaygın metaller; arsenik, bakır, kadmiyum, krom, kurşun, cıva, selenyum ve çinkodur. Tipik organikler ise şunlardır: benzen, heksaklorosikloheksan izomerleri, heptaklor, naftalin, fenoller, fitalat eserler, toluen, triklorobenzen ve trikloroeten. Yakıtın kullanıldığı tüm sistemler, yağlayıcılar, solventler, antifrizler ve temizlik kimyasalları bu kirleticilerin birincil kaynaklarıdır. Bunların dışında makine odasının temizliğinde kullanılan sabunlar, deterjanlar, dispersantlar ve yağ çözücüler gibi diğer kirleticileri de içerebilmekte ve bu temizlik malzemeleri emülsiyon yaratarak yağ ile suyun ayrılmasını önlemektedir [22], [25].

Sintine içindeki yağ oranı çok değişiklik göstermektedir. Örneğin bir geminin yakıt deposu hasar gördüğünde, yakıtın sintine suyuna sızması sonucu, sintine suyunun yağ içeriği çok yüksek olmaktadır ve bu miktar hasarın tespit edildiği süreye göre değişir. Eğer bakım işlemleri kısa sürerse sintine tankına sızan yağ içeriği daha düşük olacaktır [27]. Yıkama ve bakım işlemlerinde kullanılan suyun içine çok az miktarda dahi olsa yağ karıştığında oluşan bu su sintine suyu olarak kabul edilir ve uygun şekilde muhafaza edilip artırılması gerekmektedir.

Yoğunluğu deniz suyundan az olan yağ, denizdeki organizmalar için hayati önem taşıyan çözünmüş oksijenin difüzyonunu engelleyen bir tabaka oluşturmaktadır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonunun azalmasına neden olan bu durum sonucunda, bazı özel türler ortamı terk ederek, çözünmüş oksijen konsantrasyonu yüksek olan bölgelere gitmektedirler. Diğer taraftan yağ güneş ışığının deniz suyuna nüfuz etmesini engelleyerek, deniz ortamındaki ekolojik dengesizlik problemleri oluşturabilir. Bundan başka yağ balıkların solungaçlarına yapışarak solunum yapmalarına, deniz kuşlarının ise tüylerine yapışarak uçmalarına engel olmaktadır [14].

Sintine suyu içerisinde temel olarak yağ ve su fazı olmak üzere iki faz mevcuttur ancak bu fazlar birbirinden kesin çizgilerle ayrılamamaktadır. Bu durum hem sintine suyundan atık yağların geri kazanımını güçleştirmekte hem de geri kazanılan kısımdan sonra arta kalan sintine suyunun arıtılmasında karşılaşılan esas sorunu meydana getirmektedir. Sintine suyu çökelmeye bırakıldığında genel olarak Şekil 2.6'da görüldüğü gibi 3 faz meydana gelmektedir.



Şekil 2.6 Çöktürme tankında bekletilen sintine suyunda ortaya çıkan fazlar [28]

Birinci faz tankın üst tarafında yoğunluk farkından dolayı toplanan ve yağ içeriği %80-100 arasında değişen serbest yağ fazıdır. Bu faz geri kazanılarak çeşitli şekillerle ekonomiye kazandırılmaktadır. Bu kısım genellikle sintine suyunun %20'sini oluşturmaktadır. Ayırma işlemi sonucu ortaya çıkan ikinci faz yağın su içerisinde emülsiyon halinde bulunduğu fazdır ve arıtılması istenen fazı oluşturmaktadır. Ancak ortaya çıkan bu fazda yağ-su emülsiyonlarının kararlılığı ve buna yol açan sebepler arıtma verimini önemli ölçüde etkilediğinden genellikle uygulamalarda istenen verimler elde edilememektedir. Yağ-su ayırmanın gerçekleştirilmesi sırasında ortaya çıkan üçüncü faz ise çöktürme tankının tabanında biriken yağlı çamur olarak adlandırılabilir. Bu faz tehlikeli atık olarak değerlendirildiğinden bertarafında mevcut mevzuat hükümlerine riayet edilmelidir.

Sintine suyu oluşumu ile ilgili birçok kaynakta sintine suyunun miktarının ve özelliklerinin gemiden gemiye ve günden güne değiştiği belirtilmiştir. Gemide oluşan sintine suyunun miktarı ise geminin büyüklüğü, motor dairesinin dizaynı ve parçaların yaşı, bakım-onarım çeşidi ve sıklığı gibi çok sayıda faktöre bağlıdır. Çizelge 2.3, gemi tonajına göre sintine suyu üretimi ve arıtma kapasitelerini göstermektedir. Ancak, geminin tonajı ve üretilen sintine suyu arasında oransal bir ilişki olmasına rağmen, ufak bir geminin kolaylıkla büyük bir gemiden daha fazla sintine suyu üretmesine neden olabilecek birçok değişkenin olduğu da unutulmamalıdır [22].

Birçok yolcu gemisinde yağlı sintine suyuna şu iki yoldan biriyle muamele edilmektedir: (1) gemide bir tankın içerisinde tutulup daha sonra karadaki bir atık alım tesisine deşarj

etmek ya da (2) bir yağ-su ayırıcısı ile gemide arıtmak ve yürürlükteki standartlara ve yönetmeliklere göre alıcı ortama deşarj etmek [22].

Çizelge 2.3 Günlük maksimum sintine suyu üretimi [22]

Gemi Tonajı (Gros Ton)	Yolcu ve Mürettebat Kapasitesi	Sintine Suyu Üretimi (max. m ³ /gün)	Sintine Suyu Arıtma Kapasitesi (max. m ³ /gün)
22.000	1.100	1.000	5.000
46.000-48.000	1.500-2.160	3.000	4.000
50.700-55.400	1.850-2.380	5.000	5.000
76.000-78.000	2.700-3.200	2.640	6.400

Sintine suyu çok değişik maddelerle kirletilmiş olabilir ve yağ içeriği genellikle emülsiyonlar halindedir. Bu sebeple sintine suyu sadece yağlı bir atıksu değildir ve arıtımı ve işlenmesi oldukça zor ve karmaşık prosesler gerektirebilir. Ayrıca, sintine suyunun özellikleri standart olmayıp önceden tahmin edilmesi de oldukça zordur. Sintine suyu arıtılabilirliğinin araştırılmasında suyun kompozisyonu, yağ emülsiyonları, sıcaklık ve pH değerlerinin bilinmesi önemlidir.

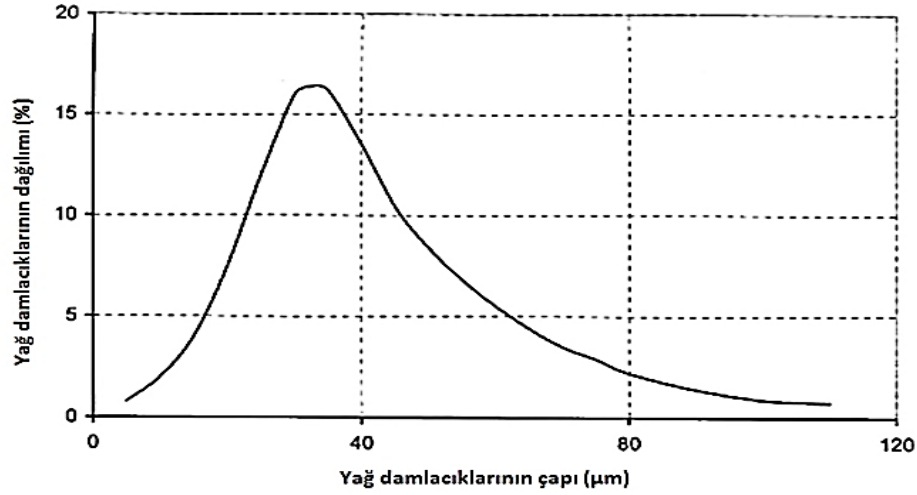
Literatürde sintine suları ile gerçekleştirilmiş kısıtlı sayıda çalışmada çoğunlukla sentetik sintine suları kullanılmıştır. Peng vd. tarafından [29] yapılan çalışmada kullanılan sentetik sintine suyunun bileşimi şu şekildedir: 2000 mg/L yağ (%50'si gemilerde kullanılan fuel-oil, %40'ı gemilerde kullanılan dizel motor yağlama yağları ve %10'u hidrolik yağ), 500 mg/L deterjan ve yüzey aktif madde (%90'ı yağ ve gres deterjanı ve %10'u korozyon giderici bileşikler), 50/50 tatlı su ve deniz suyu karışımı. Benito vd. tarafından [30] yapılan çalışmada kullanılan sentetik sintine suyunun bileşimi ise şu şekildedir: Fuel ve dizel olmak üzere iki farklı hidrokarbon, hazırlanacak olan sentetik suyun litresi başına 0,2 gr yüzey aktif madde ile (SDBS) ve musluk suyu ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi 15 dk boyunca 2.500-3.000 rpm'de yüksek hızlı rotor karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Sun vd. tarafından [31] yapılan çalışmada kullanılan sentetik sintine suyunun bileşimi ise şu şekildedir: Gemilerde kullanılan fuel-oil ve farklı konsantrasyonlardaki yüzey aktif madde (100, 250 ve 500 mg/L) 8 dk 15.000 rpm'de dispersiyon cihazı kullanılarak karıştırılmıştır. Yüzey aktif madde olarak SDBS

kullanılmıştır. Körbahti ve Artut tarafından [32] yapılan çalışmada kullanılan sentetik sintine suyunun bileşimi ise şu şekildedir: 1000 mg/L dizel, 800 mg/L dizel motor yağlama yağı, 200 mg/L hidrolik yağ, 500 mg/L deterjan ve yüzey aktif madde karışımıdır. Hazırlanan sentetik sintine suyunun karakteristiği ise şöyledir: 3.082 mg/L KOİ, 2.000 mg/L yağ ve gres, 500 mg/L yüzey aktif madde, 1.570 NTU bulanıklık, 9.654 mg/L klorür, 23,5 mS/cm iletkenlik, 7,5 pH, 1,012 gr/cm³ yoğunluk, 18.120 mg/L toplam katı madde, 760 mg/L AKM, 17.360 mg/L çözünmüş katı madde, 2.470 mg/L uçucu katı madde ve 14.890 mg/L uçucu olmayan katı madde. Rinçon ve La Motta tarafından [33] yapılan çalışmada kullanılan sentetik sintine suyunun bileşimi ise şu şekildedir: Emülsiye edici madde olarak polisorbit (2.500 mg/L), motor yağı (5.000 mg/L), akrilik boya (200 mg/L), sodyum klorür (600 mg/L), bakır klorür (5 mg/L), çinko klorür (2,5 mg/L), nikel klorür (1,5 mg/L) gibi metalik tuzlar (Zn⁺², Cu⁺² ve Ni⁺²) deiyonize su ile karıştırılmıştır.

2011 yılında Sekman vd. [34] tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise İstanbul Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'ne gelen 10 farklı sintine suyu numunesinde detaylı bir karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmaya göre sintine sularında pH 6,34-8,06 arasında, AKM 13,3-660 mg/L arasında, klorür 7.817-21.527 mg/L arasında, yağ ve gres 6,5-736 mg/L arasında, KOİ 240-2.783 mg/L arasında, TKN 0-32,2 mg/L arasında, toplam fosfor 0,192-0,814 mg/L arasında, siyanür 0-0,153 mg/L arasında, florür 0-1,63 mg/L arasında, potasyum 0-1.528 mg/L arasında, kalsiyum 0-790 mg/L arasında, demir 0-4,05 mg/L arasında, bakır 0-0,063 mg/L arasında, çinko 0-0,581 mg/L arasında ve kurşun 0-0,862 mg/L arasında değişmektedir.

Sintine sularında koloidal dispersiyonun yanı sıra yağ kümeleri ve su karışımı ve su içerisinde yağ emülsiyonları da oluşmaktadır. Yağ/su emülsiyonlarının boyutu ve miktarı, yağ konsantrasyonu, yağ/yüzey aktif madde oranı ve geminin hareketi gibi faktörlerden etkilenmektedir. Emülsiyonlar mekanik veya kimyasal etkiler sonucu oluşabilirler. Mekanik emülsiyonlar sintine suyunun pompalanması, borulardaki akış ve sintine sistemindeki diğer ekipmanlardan dolayı yağ damlalarının daha küçük damlacıklara dönüşmesi sonucu oluşurlar. Yağlı atıksulardaki yağlar üç kategoride toplanmaktadır: serbest yağ, kararsız yağ/su emülsiyonları ve oldukça kararlı yağ/su emülsiyonları. Su içerisindeki yağ damlacığının boyutu 150 µm'den büyük ise serbest

yağ, 20-150 μm arasında ise yayılmış yağ ve 20 μm 'den küçük ise emülsiyeye yağ adını almaktadır. Ayrıca 50 μm 'den büyük boyutlara sahip yağ damlacıkları iri-disperse emülsiyon ve 0,2-50 μm arasındaki yağ damlacıkları ise ince-disperse emülsiyon adını almaktadır. Sintine suyu içerisindeki yağ damlacıklarının tipik boyut dağılımı Şekil 2.7'de gösterilmiştir [31], [35], [36].



Şekil 2.7 Sintine suyu içerisindeki yağ damlacıklarının boyut dağılımı [28]

2.2.9 Türkiye’de Gemi Kaynaklı Petrol ve Petrol Türevli Atıkların Durumu

Gemi kaynaklı petrollü atıkların kabulü, işlenmesi, arıtılması ve deşarjı birçok ulusal ve uluslararası mevzuatla kontrol altında tutulmaktadır. 9 Eylül 2014 itibari ile Türkiye genelinde Çevre Bakanlığı’ndan izin almış 66 tesis bulunmaktadır ve bu izinler 5 yıllık sürelerde yenilenmelidir. Marmara Bölgesi’nde faaliyet gösteren tesisler, lisans konuları ve lisans geçerlilik tarihleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Marmara Bölgesi lisanslı gemi kaynaklı atık alım tesisleri

Firma Adı	İl	İzin Lisans Konuları	Düzenleme Tarihi
Gemport	Bursa	Atıksu Deşarjı, Atık Kabul Tesisi	10.11.2011
Borusan Lojistik	Bursa	Atık Kabul Tesisi	22.12.2011
Akçansa Çimento	Çanakkale	Hava Emisyon, Atıksu Deşarjı, Atık Kabul Tesisi	22.12.2011
Setur Yalova	Yalova	Atık Kabul Tesisi	07.03.2012

Çizelge 2.4 Marmara Bölgesi lisanslı gemi kaynaklı atık alım tesisleri (devamı)

İçdaş	Çanakkale	Hava Emisyon, Atıksu Deşarjı, Tehlikesiz Atık Geri Kazanım, Düzenli Depolama-2. Sınıf, Atık Kabul Tesisi	16.03.2012
Çanakkale Liman İşletmesi	Çanakkale	Hava Emisyon, Atıksu Deşarjı, Atık Kabul Tesisi	11.06.2012
Altıntel Liman İşletmeleri	Kocaeli	Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	21.06.2012
Aslan Çimento	Kocaeli	Gürültü Kontrolü, Atıksu Deşarjı, Hava Emisyon, Tehlikesiz Atık Geri Kazanım, Atık Yakma ve Beraber Yakma, Atık Kabul Tesisi	17.09.2012
İstaç	İstanbul	Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	20.11.2012
Limaş Liman İşletmeciliği	Kocaeli	Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	04.12.2012
Botaş	Tekirdağ	Atıksu Deşarjı, Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	15.01.2013
Aksa Akrilik	Yalova	Atıksu Deşarjı, Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	01.03.2013
Tüpraş Türkiye	Kocaeli	Atıksu Deşarjı, Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	10.04.2013
Opet Petrolcülük	Tekirdağ	Atıksu Deşarjı, Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	12.04.2013
Solventaş	Kocaeli	Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	30.04.2013
Ak-Taş	Kocaeli	Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	02.08.2013
Roda Liman İşletmeleri	Bursa	Atıksu Deşarjı, Atık Kabul Tesisi	03.09.2013
Omv Petrol Ofisi	Kocaeli	Atıksu Deşarjı, Hava Emisyon, Gürültü Kontrolü, Atık Kabul Tesisi	26.10.2013
Marmara Depoculuk	Tekirdağ	Hava Emisyon, Atıksu Deşarjı, Atık Kabul Tesisi	11.11.2013
İzaydaş	Kocaeli	Gürültü Kontrolü, Atık Kabul Tesisi	25.11.2013
Shell ve Turcas	Kocaeli	Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	25.11.2013
Sefine Denizcilik	Yalova	Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	25.11.2013
İçdaş	Çanakkale	Atık Kabul Tesisi	13.12.2013
Beşiktaş Gemi İnşa	Yalova	Hava Emisyon, Atık Kabul Tesisi	15.06.2014

Limanlardaki atık kabul tesisleri farklı nitelikte ve farklı kapasitededir. Liman atık kabul tesislerinin büyük bir bölümü sintine ve balast suyunun alınmasına yöneliktir. Arıtma yapılmayan atık kabul tesislerinde; sintine suları gemilerden alınıp karadaki tanklara taşınmakta, sintine suyu içindeki yağ ve su tanklarda dinlendirilerek ayrıştırılmaktadır. Ayrıştırılan sintine suyunun yağı özel sektör kuruluşlarına satılmakta, suyu ise denize dökülmektedir. Arıtma yapılan atık kabul tesislerinde ise tanklara alınan sintine suyu, arıtma tesisinde arıtılarak, ayrıştırılan yağ özel sektöre satılmakta, arıtılmış su ise denize deşarj edilmektedir.

İstanbul İli'nde, yönetmelik kapsamında Bakanlık'tan lisans alan bir adet atık kabul tesisi mevcuttur. Söz konusu tesis 2005 yılında Haydarpaşa Limanı'nda kurulmuş olup 2012 yılında lisansını yenilemiştir ve İstanbul Büyükşehir Belediyesi (İBB) İSTAÇ A.Ş. tarafından işletilmektedir. İstanbul'daki diğer tüm limanlar İBB ile protokol imzalayarak, Bakanlıktan muafiyet belgesi almaktadırlar. Lisanslı gemilerle toplanan evsel atıksular İSKİ kanalına, çöpler ise belediyenin katı atık depolama sahalarına verilmektedir. Petrollü atıklar ise tesise alınarak arıtılmaktadır.

2.3 Gemi Kaynaklı Deniz Kirliliği ile İlgili Ulusal ve Uluslararası Mevzuat

1950'ler ve 1960'ların ilk yılları arasında deniz kirliliği ciddi boyutlara ulaşmış ve denizleri koruyacak ulusal ve uluslararası mevzuat/yasalar/antlaşmalara ihtiyaç duyulmaya başlanmıştır. 12.05.1954 tarihli "Denizin Petrol ve Türevleri ile Kirlenmesinin Önlenmesine Dair Uluslararası Sözleşme" (OILPOL) İngiltere'de düzenlenen uluslararası kongrede kabul edilmiştir ve bu kapsamdaki ilk sözleşmedir. Birleşmiş Milletler bünyesinde deniz taşımacılığı, denizlerin korunması, yasal düzenlemeler gibi konularda "danışmanlık" birimi olarak faaliyet gösteren Uluslararası Denizcilik Örgütü'nün (IMO) kurulması ise ilk olarak 1948 yılında Birleşmiş Milletler (BM) Denizcilik Konferansı'nda görüşülmüştür. On yıl sonra, 1959 yılında Hükümetler Arası Deniz Danışma Örgütü (IMCO) adıyla kurulmuştur ve 1982 yılına kadar bu isimle anılmıştır. 2015 yılı itibari ile bünyesinde 171 üye ülke bulunduran IMO'nun 02.11.1973 tarihinde kabul edilen "Gemilerin Neden Olduğu Kirlenmenin Önlenmesine Dair Uluslararası Sözleşme" (MARPOL 73/78) ve 01.11.1974 tarihinde kabul edilen "Denizde Can Güvenliğine Dair Uluslararası Sözleşme" (SOLAS) en bilinen, temel ve bağlayıcı

uluslararası antlaşmalarıdır. Denizlerdeki Çevre Kirliliğine Bilimsel Bakış Açıları Uzman Grubu (The Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, GESAMP) ise 1967 yılında Birleşmiş Milletler'e bağlı 7 örgütün bilim insanlarının bir araya gelerek, giderek büyük bir sorun olmaya başlayan deniz kirliliği problemlerine bilimsel yaklaşımlar getirmek için kurdukları bir uzman grubudur. ABD'de okyanusların korunmasına yönelik ilk adım ise 23.10.1972 tarihinde ABD Kongresi'nden geçen "Denizleri Koruma, Araştırma ve Koruma Alanları Yasası" (MPRSA) ile atılmıştır. Türkiye'de ise 09.08.1983 tarihinde kabul edilen "Çevre Kanunu" ile denizlerin korunmasına yönelik ilk adım atılmış ve daha sonra kabul edilen yasalar, mevzuat ve yönetmelikler bu kanuna dayandırılmıştır.

Ülkemizde gemi kaynaklı deniz kirliliğinin önlenmesi, kontrolü ve mücadelesi ile ilgili kararları ve cezai işlemleri uygulayan kurumlar sırasıyla Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, T.C. Ulaştırma, Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı Denizcilik Müsteşarlığı, Sahil Güvenlik Komutanlığı, büyükşehir belediye başkanlıkları, mülki idare amirlikler ve liman işletmeleridir. Gemi kaynaklı deniz kirliliğinin önlenmesi ile ilgili Türkiye mevzuatları ile taraf olduğu uluslararası sözleşmelerin başlıcaları aşağıda özetlenmiştir.

2.3.1 Ulusal Mevzuat

2.3.1.1 Çevre Kanunu

Çevre Kanunu 09.08.1983'de TBMM tarafından kabul edilmiş ve 11.08.1983'de 18.132 Sayılı Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe girmiştir. 26.04.2006'da yapılan değişiklikler ile son halini almıştır. Çevre Kanunu'nun denizlerin korunması yönündeki maddeleri aşağıda özetlenmiştir.

Çevre Kanunu'nun 3. Bölüm'ü 8. Maddesi kirletme yasağı ile ilgili olup *"Her türlü atık ve artığı, çevreye zarar verecek şekilde, ilgili yönetmeliklerde belirlenen standartlara ve yöntemlere aykırı olarak doğrudan ve dolaylı biçimde alıcı ortama vermek, depolamak, taşımak, uzaklaştırmak ve benzeri faaliyetlerde bulunmak yasaktır. Kirlenme ihtimalinin bulunduğu durumlarda ilgililer kirlenmeyi önlemekle; kirlenmenin meydana geldiği hallerde kirleten, kirlenmeyi durdurmak, kirlenmenin etkilerini gidermek veya azaltmak için gerekli tedbirleri almakla yükümlüdürler."* ifadesi yer almaktadır.

3. Bölüm'ün 9. Maddesi ise çevrenin korunması ile ilgilidir. 9. Madde'nin (h) bendinde denizlerin korunması ile ilgili olarak *"Ülkenin deniz, yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının ve su ürünleri istihsal alanlarının korunarak kullanılmasının sağlanması ve kirlenmeye karşı korunması esastır. Atıksu yönetimi ile ilgili politikaların oluşturulması ve koordinasyonunun sağlanması Bakanlığın sorumluluğundadır. Su ürünleri istihsal alanları ile ilgili alıcı ortam standartları Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'na belirlenir. Denizlerde yapılacak balık çiftlikleri, hassas alan niteliğindeki kapalı koy ve körfezler ile doğal ve arkeolojik sit alanlarında kurulamaz. Alıcı su ortamlarına atıksu deşarjlarına ilişkin usul ve esaslar Bakanlıkça çıkarılacak yönetmelikle belirlenir."* denilmektedir.

3. Bölüm'ün 11. Maddesi ise izin alma, arıtma ve bertaraf etme yükümlülüğü ile ilgilidir. *"Üretim, tüketim ve hizmet faaliyetleri sonucunda oluşan atıklarını alıcı ortamlara doğrudan veya dolaylı vermeleri uygun görülmeyen tesis ve işletmeler ile yerleşim birimleri atıklarını yönetmeliklerde belirlenen standart ve yöntemlere uygun olarak arıtmak ve bertaraf etmekle veya ettirmekle ve öngörülen izinleri almakla yükümlüdürler."* ifadesi ile birlikte denizlerin korunması ile ilgili şu alt başlık bulunmaktadır: *"Liman, tersane, gemi bakım-onarım, gemi söküm, marina gibi kıyı tesisleri; kendi tesislerinde ve gemi ve diğer deniz araçlarında oluşan petrollü, yağlı katı atıklar ve sintine, kirli balast, slaç, slop gibi sıvı atıklar ile evsel atıksu ve katı atıkların alınması, depolanması, taşınması ve bertarafı ile ilgili işlemleri ve tesisleri yapmak veya yaptırmakla yükümlüdürler. Buna ilişkin usul ve esaslar Bakanlıkça çıkarılacak yönetmelikle belirlenir."*

3. Bölüm'ün 12. Maddesi denetim, bilgi verme ve bildirim yükümlülüğü ile ilgilidir. *"Bu Kanun hükümlerine uyulup uyulmadığını denetleme yetkisi Bakanlığa aittir. Gerektiğinde bu yetki, Bakanlıkça; il özel idarelerine, çevre denetim birimlerini kuran belediye başkanlıklarına, Denizcilik Müsteşarlığı'na, Sahil Güvenlik Komutanlığı'na devredilir. Denetimler, Bakanlığın belirlediği denetim usul ve esasları çerçevesinde yapılır."* ifadesi yer almaktadır.

3. Bölüm'ün 20. Maddesi ise idari nitelikteki cezalar ile ilgilidir. 20. Madde'nin (I) bendinde denizlerle ilgili uygulanacak idari cezalar şu şekildedir: *"Bu Kanunda öngörülen yasaklara ve sınırlamalara aykırı olarak ülkenin egemenlik alanlarındaki*

denizlerde ve yargılama yetkisine tâbi olan deniz yetki alanlarında ve bunlarla bağlantılı sularda, tabîi veya sunî göller ve baraj gölleri ile akarsularda; 1) Petrol ve petrol türevleri tahliyesi veya deşarjı yapan tankerlerden, bin gros tona kadar olanlar için gros ton başına 40 TL, bin ilâ beşbin gros ton arasında olanlara, bu miktar ve ilave her gros ton başına 10 TL, beşbin gros tondan fazla olanlara ise, yukarıdaki miktarlar ve ilave her gros ton başına 100 KR, 2) Kirli balast tahliyesi yapan tankerlerden bin gros tona kadar olanlar için gros ton başına 30 TL, bin ilâ beşbin gros ton arasında olanlara bu miktar ve ilave her gros ton başına 6 TL, beşbin gros tondan fazla olanlara ise, yukarıdaki miktarlar ve ilave her gros ton başına 100 KR, 3) Petrol türevleri veya kirli balast tahliyesi yapan gemi ve diğer deniz vasıtalarından bin gros tona kadar olanlar için gros ton başına 20 TL, bin ilâ beşbin gros ton arasında olanlara bu miktar ve ilave her gros ton başına 4 TL, beşbin gros tondan fazla olanlara ise, yukarıdaki miktarlar ve ilave her gros ton başına 100 KR, 4) Katı atık bırakan veya evsel atıksu deşarjı yapan tanker, gemi ve diğer deniz araçlarından bin gros tona kadar olanlar için gros ton başına 10 TL, bin ilâ beşbin gros ton arasında olanlara bu miktar ve ilave her gros ton başına 2 TL, beşbin gros tondan fazla olanlara ise, yukarıdaki miktarlar ve ilave her gros ton başına 40 KR, idarî para cezası verilir. Tehlikeli madde ve atıkların deşarjı durumunda uygulanacak idarî para cezaları, petrol ve türevleri kategorisi esas alınarak on katı verilir. Kirliliğin oluşmasını müteakip gemi veya deniz aracının kendi imkânları ile neden olduğu kirliliği giderdiğinin tespit edilmesi durumunda, idarî para cezası 1/3 oranında uygulanır. Cezanın derhal ve defaten ödenmemesi veya bu hususta yeterli teminat gösterilmemesi halinde, gemiler ve götürülebilen diğer deniz vasıtaları en yakın liman yetkilisine teslim edilerek seyrüseferden ve faaliyetten men edilir. Banka teminat mektubu veya geminin bağlı olduğu kulüp sigortacısı tarafından düzenlenecek teminat mektubu teminat olarak kabul edilir. Yabancı devlet egemenliği altındaki sularda bu devletlerin mevzuatının Türk bayraklı gemiler tarafından ihlali durumunda, ilgili devletin ceza uygulamaması ve Türkiye'nin cezalandırmasını talep etmesi durumunda bu Kanun hükümleri uygulanır. Bu bendin birinci paragrafı dışında, bu Kanun ve bu Kanun uyarınca çıkarılan yönetmeliklere aykırı olarak ülkenin egemenlik alanındaki denizlere ve yargılama yetkisine tâbi olan deniz yetki alanlarına, içme ve kullanma suyu sağlama amacına yönelik olmayan sulara atık boşaltanlara 24.000 TL idarî para cezası

verilir. Yukarıda öngörülen fiilin konutlarla ilgili olarak işlenmesi halinde her konut ve bağımsız bölüm için 600 TL idarî para cezası verilir. Bu cezai sorumluluk, müstakil konutlarda konutu kullanana, diğer konutlarda ise yöneticiye aittir.”

09.08.1983 tarihli ve 2.872 sayılı Çevre Kanunu’nun 20. Maddesi’nde, Kanuna aykırılık halinde uygulanacak idari para cezalarına ilişkin Tebliğ Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından, 24.12.2014 tarih ve 29.219 Sayılı Resmi Gazete’de yayımlanmıştır. Tebliğ’de “30.03.2005 tarihli ve 5.326 sayılı Kabahatler Kanunu’nun 17. Maddesi’nin yedinci fıkrasında idari para cezalarının her takvim yılı başından geçerli olmak üzere o yıl için 04.01.1961 tarihli ve 213 Sayılı Vergi Usul Kanunu’nun mükerrer 298. Maddesi hükümleri uyarınca tespit ve ilân edilen yeniden değerlendirme oranında artırılmak suretiyle uygulanacağı ve bu şekilde yapılacak hesaplamalarda bir Türk Lirası’nın küsurunun dikkate alınmayacağı hükmü yer almaktadır. Bu duruma binaen, 2.872 sayılı Çevre Kanunu’nun 20. Maddesi’nde yer alan para cezaları 01.01.2015 tarihinden itibaren aşağıda belirtilen miktarlarda uygulanacaktır.” ifadeleri yer almaktadır. 2015 yılı denizlerle ilgili uygulanacak para cezaları Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5 2015 yılında denizlerle ilgili uygulanacak ceza miktarları

872 Sayılı Çevre Kanunu’nun 20. Maddesinin	Kanundaki (Ton Başına)	01.01.2015-31.12.2015 Tarihleri Arasında Uygulanacak
(I) Bendi’nin; 1 No’lu Alt Bendi’ndeki Ceza Miktarları	40 TL 10 TL 100 KR	77,46 TL 19,32 TL 186 KR
(I) Bendi’nin; 2 No’lu Alt Bendi’ndeki Ceza Miktarları	30 TL 6 TL 100 KR	58,08 TL 11,58 TL 186 KR
(I) Bendi’nin; 3 No’lu Alt Bendi’ndeki Ceza Miktarları	20 TL 4 TL 100 KR	38,71 TL 7,71 TL 186 KR
(I) Bendi’nin; 4 No’lu Alt Bendi’ndeki Ceza Miktarları	10 TL 2 TL 40 KR	19,32 TL 3,82 TL 73 KR
(I) Bendi’nin Altıncı Paragrafındaki Ceza Miktarları	24.000 TL 600 TL	46.501 TL 1.157 TL

2.3.1.2 Limanlar Kanunu

14 Nisan 1925’de TBMM tarafından kabul edilmiş ve 20 Nisan 1925 tarihinde 95 Sayılı Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe girmiştir. 16 Temmuz 2008 tarihinde yapılan değişiklikler ile son halini almıştır.

Limanlar Kanunu’nun 1. Maddesi’nde *“Limanların idare ve temizlenme ve derinlenme, genişlenme, taranmasına, şamandıraların konma ve iyi halde tutulmasına ve bu hususlara müteferri bütün liman işlerinin yapılmasına hükümet mecburdur.”* ifadesi ile yetkili birim tanımlanmıştır.

Kanun’un 2. Maddesi’nde çevre kirliliğinin önlenmesi ile ilgili yönetmelikleri düzenleyecek kurum şu ifadelerle tanımlamıştır: *“Türkiye limanlarına girip çıkan bütün gemiler ve deniz araçları bu Kanun hükümlerine tabidirler. Limanların sınırları ile kamu limanlarının yetki alanlarını belirleyen deniz koordinatları, limanlara gelen gemilerin ve gemi dışında kalan her türlü deniz aracının liman içinde seyir, demirleme, rıhtım ve iskelelere yanaşma, şamandıralara bağlama ve buralardan ayrılmalarda uyulacak kurallar ile ticaret eşyası, patlayıcı, yanıcı ve benzeri tehlikeli maddelerin boşaltma ve yükleme yöntemini, yer ve zamanlarını, gemilerin limanda kalabilecekleri süreleri, çevre kirliliğinin önlenmesi ile limanda düzen ve disiplinin sağlanmasına ilişkin diğer hususlar Denizcilik Müsteşarlığı’nca çıkartılacak yönetmelikle düzenlenir.”*

Kanun’un 11. Maddesi’nde ise verilecek para cezası şu şekilde ifade edilmiştir: *“İşbu Kanun ile ikinci maddede mezkûr nizamnamelere muhalif hareket edenlere liman başkanı tarafından beşyüz Türk Lirası’ndan yirmibin Türk Lirası’na kadar idarî para cezası verilir.”*

2.3.1.3 Sahil Güvenlik Komutanlığı Kanunu

9 Temmuz 1982’de TBMM tarafından kabul edilmiş ve 13 Temmuz 1982 tarihinde 17.753 Sayılı Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe girmiştir. 18 Haziran 2003 tarihinde yapılan değişiklikler ile son halini almıştır.

Kanun’un 1. Maddesi’nde Sahil Güvenlik Komutanlığı Kanunu’nun amacı şu şekilde ifade edilmiştir: *“Bu Kanun’un amacı, Türkiye Cumhuriyeti’nin bütün sahillerinde, iç suları olan Marmara Denizi, İstanbul ve Çanakkale Boğazları’nda, liman ve*

körfezlerinde, karasularında, münhasır ekonomik bölgesi ile ulusal ve uluslararası hukuk kuralları uyarınca egemenlik ve denetimi altında bulunan deniz alanlarında, kanunlarla kendisine verilen görevlerin uygulanması ve yetkilerin kullanılması maksadıyla Sahil Güvenlik Komutanlığı teşkilâtını kurmak, görev ve yetkilerini düzenlemektir.”

Kanun’un 4. Maddesi’nde Sahil Güvenlik Komutanlığı’nın görevleri tanımlanmıştır. Deniz kirliliği ile ilgili ifadeler şu şekildedir: “A) Türkiye Cumhuriyeti’nin bütün sahillerinde, iç suları olan Marmara Denizi, İstanbul ve Çanakkale Boğazları’nda, liman ve körfezlerinde, karasularında, münhasır ekonomik bölgesi ile ulusal ve uluslararası hukuk kuralları uyarınca egemenlik ve denetimi altında bulunan deniz alanlarında, kanunlarla kendisine verilen görevleri uygulamak ve yetkileri kullanmak. C) Liman sınırları dışında: 13. Deniz ve hava araçları ile denizlerdeki tesislerden yapılacak her türlü kirletmelerle ilgili hükümlere, 14. Yukarıda belirtilen konulara ilişkin uluslararası antlaşmalara aykırı eylemleri önlemek, izlemek, suçluları yakalamak, gerekli işlemleri yapmak, yakalanan kişi ve suç vasıtalarını yetkili makamlara teslim etmek.”

2.3.1.4 Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

4 Eylül 1988’de Çevre Kanunu’na istinaden 19.919 Sayılı Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe girmiştir. 13 Şubat 2008 tarihinde yapılan değişiklikler ile son halini almıştır.

Yönetmeliğin amaç ve kapsamı şu şekilde ifade edilmiştir: “Bu Yönetmeliğin amacı, Ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemektir. Bu Yönetmelik su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atıksuların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atıksu altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsar.”

Yönetmeliğin 2. Bölüm, 6. Maddesi’nde suların korunacağı kirletici etkenler belirtilmiştir. 6. Madde’nin (h) bendinde gemilerden kaynaklı kirlilik “Gemilerden

kaynaklanan petrol türevli katı ve sıvı atıklar (sintine suyu, kirli balast, slaç, slop, yağ ve benzeri atıklar)” şeklinde tanımlanmıştır.

Yönetmeliğin 23. Maddesi ise tamamen denizlerle ilgili kirletme yasakları ile ilgilidir. 23. Madde’ye göre; *“Bu Yönetmeliğin 6. Maddesi’nde verilen kirletici etkileri doğuran her türlü deniz ve kıyı suyu kullanımı ile boşaltımlar tamamen yasaklanmış veya izne bağlanmıştır. Türkiye’nin karasularına doğrudan yapılacak deşarj ve atık boşaltımlarının izinsiz yapılmasına getirilen yasaklama hükümleri, ülkenin ekonomik kullanım hakkı olan sulara dışardan gelecek dolaylı etkileri de ihtiva eder. Bu tür durumlarda idare, bu etkileri yaratan veya yaratma tehdidini oluşturanlara karşı gerekli tedbirleri alır. Buna göre; a) Hiç kimse gerekli izni almadıkça yukarıda belirlenmiş sulara veya bu suları etkileyebilecek yakın sulara yasaklanmış veya izne tabi kılınmış maddeleri, Türkiye’den veya Türkiye dışından getirerek boşaltamaz ve atamaz. b) Türkiye’nin hükümrancılık bölgesine giren denizlerde; gemilerden çöp, petrol ve petrol türevleri ile bunlarla bulaşık sintine suları, kirli balast suları, slaç, slop, yağ ve benzeri katı ve sıvı atıkların, her türlü kargo artıklarının ve bu denizler üzerindeki hava sahasında seyreden uçakların atıklarının boşaltılması yasaktır. Gemilerden kaynaklanan atıklar lisanslı atık kabul tesislerine ve/veya lisanslı atık alma gemilerine verilir. Gemilerden evsel nitelikli atıksu boşaltımı tüm gemiler için 24 Haziran 1990 tarihli ve 20.558 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine Ait Uluslararası Sözleşme’nin Ek-IV hükümlerine tabidir. Hassas alan niteliğindeki koy ve körfezlerde, gemide arıtma cihazı olsa dahi gemilerden evsel nitelikli atıksu boşaltımı yasaktır. d) Petrol ve türevlerini işleyen, doldurup-boşaltan, depolayan işletmeler kaza sonucu ve istenmeyen özel durumlar nedeniyle su ortamlarına petrol boşalması ihtimali göz önünde bulundurularak, gerekli acil müdahale planlarını yapmakla, personel, ekipman ve malzemeyi her an hazır bulundurmakla yükümlüdürler. e) Kaza nedeniyle yangın tehlikesinin bulunduğu durumlar hariç olmak üzere, Bakanlığın uygun görüşü alınmadan su ortamına dağılmış petrolün dibe çöktürülmesi veya kimyasal dispersant kullanılarak seyreltilmesi yasaktır.”* hükümleri yer almaktadır.

2.3.1.5 Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği

26 Aralık 2004 tarih ve 25.682 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu Yönetmelik, 9 Ağustos 1983 tarihli ve 2.872 sayılı Çevre Kanunu, 1 Mayıs 2003 tarihli ve 4.856 sayılı Çevre ve Orman Bakanlığı’nın Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanun’un 9. Maddesi, 10 Ağustos 1993 tarihli ve 491 sayılı Denizcilik Müsteşarlığı’nın Kuruluş ve Görevleri Hakkında Kanun Hükmünde Kararname’nin 2. ve 7. Maddeleri ile 24 Haziran 1990 tarihli ve 20.558 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanarak taraf olunan Denizlerin Gemiler Tarafından Kirlenmesinin Önlenmesi Hakkında Uluslararası Sözleşmesi (MARPOL 73/78 Sözleşmesi) hükümlerine dayanılarak hazırlanmıştır.

Yönetmeliğin amaç ve kapsamı; *“Türkiye’nin deniz yetki alanlarında gemilerin normal faaliyetlerinden kaynaklanan atıkların deniz ortamına verilmesinin önlenmesi amacıyla gemilerden; atıkların alınması, depolanması ve bertaraf tesislerine taşınması ile ilgili işlemlerin yapılması ve bu amaçla limanlarda kurulması ve işletilmesi gerekli olan atık kabul tesisleri ve atık alma gemilerine ilişkin usul ve esasları düzenlemektir. Bu Yönetmelik hükümleri; Türkiye’nin deniz yetki alanlarında bulunan gemileri, bu alanlarda bulunan limanlarda yapılması gerekli atık kabul tesislerini, atık alma gemilerini ve atıkların bertaraf tesislerine taşınmasını kapsar.”* şeklinde ifade edilmektedir.

2.3.2 Uluslararası Mevzuat

1982 Anayasası’nın 90. maddesinin son fıkrasına göre, yürürlüğe konulmuş milletlerarası antlaşmalar kanun hükmündedir. Bunlar hakkında Anayasa’ya aykırılık iddiası ile Anayasa Mahkemesi’ne başvurulamaz. Söz konusu hüküm ile Türk Hukuku’nda antlaşmalarla, kanunlar eşdeğerli olarak kabul edilmiştir. Buna göre, Türkiye’nin taraf olduğu antlaşmalar aynen kanunlar gibi uygulanacaktır. Bu nedenle, Türkiye’nin deniz kirliliği konusunda taraf olduğu sözleşmeler de bir kanun hükmü gibi kabul edilip uygulanacaktır.

Deniz kirlenmesinin önlenmesi ya da ortadan kaldırılması için hazırlanan çok taraflı uluslararası sözleşmelerin başında, gemilerin neden olduğu kirlenmelerin önlenmesi veya kontrol altına alınması amacıyla akdedilen 12 Mayıs 1954 tarihli “Denizin Petrol ve

Türevleri ile Kirlenmesinin Önlenmesine Dair Uluslararası Sözleşme (International Convention for the Prevention of Pollution of the Sea by Oil, OILPOL)” ile 2 Kasım 1973 tarihli “Gemilerin Neden Olduğu Kirlenmenin Önlenmesine Dair Uluslararası Sözleşme (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, MARPOL)” gelir. Değiştirilmiş şekli ile 1954 sözleşmesi ve 1973 sözleşmesi, gemilerden kaynaklanan kirlenmeyi düzenleyen başlıca evrensel ve çok taraflı sözleşmelerdir.

Tankerlerle, dökme yük taşıyan gemilerle, konteynır ve genel yük gemileriyle taşınan petrol haricinde taşınan tehlikeli maddeler konusu IMO tarafından ele alınmış ve 1984 yılında “Tehlikeli ve Zararlı Maddelerin Deniz Yoluyla Taşınmasından Kaynaklanan Zararın Tazmini ve Sorumluluğu Hakkında Uluslararası Sözleşme (The Damage of Hazardous and Noxious Substances at Sea, HNS)” hazırlanmıştır. Ayrıca, deniz kirliliğinin önlenmesi hakkında hükümler içeren 1974 tarihli “Denizde Can Güvenliğine Dair Uluslararası Sözleşme (International Convention for the Safety of Life at Sea, SOLAS)” ile bölgesel nitelikli, 1976 tarihli “Akdeniz’in Kirlenmeye Karşı Korunmasına Dair Sözleşme (Convention for the Protection of the Mediterranean Sea Against Pollution)” ve 1974 tarihli “Baltık Deniz Alanı Çevresinin Korunmasına Dair Sözleşmeler” de yapılmıştır.

Aşağıda Türkiye’nin taraf olduğu sözleşmeler, taraf olunma tarihlerine göre sırasıyla verilmiştir.

2.3.2.1 Akdeniz'in Kirliliğe Karşı Korunması Sözleşmesi (Barselona Sözleşmesi)

Akdeniz'in Kirliliğe Karşı Korunmasına Sözleşmesi (AKKKS) 16 Şubat 1976 tarihinde Barselona'da kabul edilmiştir. Akdeniz'in Kirliliğe Karşı Korunması Sözleşmesi ile iki Protokol ve Ek'leri 07 Aralık 1980 tarih ve 8/2067 sayılı Bakanlar Kurulu Kararı'yla onaylanarak 12 Haziran 1981 tarihinde 17.368 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanmıştır. 1992 yılında Rio de Janeiro'da yapılan BM Çevre ve Kalkınma Zirvesi'nde alınan kararların ruhuna uygun olarak, Barselona Sözleşmesi, 1995 yılında, deniz çevresinin yanı sıra, kıyı alanlarını da kapsayacak biçimde genişletilmiş, ayrıca, sürdürülebilir kalkınma hedefi, halkın katılımı, çevresel etki değerlendirmesi gibi unsurlar getirilmiştir. Bu çerçevede, yenilenen Sözleşme'nin adı “Akdeniz'in Deniz Çevresinin ve Kıyı Alanlarının Korunması Sözleşmesi” olarak değiştirilmiş olup, 9

Haziran 2004 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Ülkemiz yeniden düzenlenen Barselona Sözleşmesi'ne 2002 yılı itibariyle taraf olmuştur. Barselona Sözleşmesi'nin taraf olduğumuz Protokolleri'nin başlıkları aşağıda sunulmuştur:

- Akdeniz'de Gemilerden ve Uçaklardan Boşaltma veya Denizde Yakmadan Kaynaklanan Kirliliğin Önlenmesi ve Ortadan Kaldırılması Protokolü,
- Akdeniz'in Kara Kökenli Kirletici Kaynaklara ve Faaliyetlere Karşı Korunması Protokolü,
- Akdeniz'de Özel Koruma Alanları ve Biyolojik Çeşitliliğe İlişkin Protokol,
- Olağanüstü Hallerde Akdeniz'in Petrol ve Diğer Zararlı Maddelerle Kirlenmesinde Yapılacak Mücadele ve İşbirliğine Ait Protokol,
- Akdeniz'in Tehlikeli Atıkların Sınır ötesi Taşınması ve Bertaraf Edilmesinden Kaynaklanan Kirliliğe Karşı Korunması Protokolü (Birleşmiş Milletler Deniz Hukuku Sözleşmesi'ne ilişkin Türkiye'nin görüşlerini yansıtan bir bildirim yapılarak taraf olunmuştur).

Bu Sözleşme'de, Akdeniz Bölgesi'nin kirlenmeye maruz kalması, kirlenme dolayısıyla deniz çevresini, denizin ekolojik dengesini, kaynaklarına ve meşru kullanma şekillerine yönelmiş tehditleri ortadan kaldırmak, bölge ölçeğinde birbiriyle ilişkilendirilmiş geniş bir tedbirler bütünü içinde Akdeniz Bölgesi'nin korunması ve geliştirilmesi için devletlerin ve ilgili uluslararası kuruluşların yakın işbirliği içinde bulunması amaçlanmaktadır.

Yine Sözleşme'nin 9. Maddesi gereğince taraflar, Akdeniz Sahası içinde kirlenme sonucu meydana gelebilecek olağanüstü hallerde, tehlikenin sebebi ne olursa olsun, gerekli tedbirlerin alınması ve bu durum sonucu ortaya çıkan zararın hafifletilmesi ve ortadan kaldırılması için işbirliği yapmakla mükelleftirler işbirliği kapsamında, taraflar mümkün olduğu takdirde, yerel yönetimlerin ve sivil toplum kuruluşlarının katılımını dikkate alacaklardır. Her bir taraf bu protokolü, diğer tarafların veya diğer devletlerin egemenliklerine veya yetkilerine hâle getirmemek kaydı ile uygulayacaklardır. Ayrıca alınan tedbirlerin uluslararası hukuka uygun olması da gerekecektir. Tarafların kirlenme karşısında karşılıklı yükümlülükleri ve iş birliğinin esasları protokolün 4-12.

Maddeleri'nde düzenlenmiştir. Karşılıklı yardımlaşmadan kaynaklanan masrafların karşılanması ise 13. Madde ile düzenlenmiştir.

2.3.2.2 Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine Ait Uluslararası Sözleşme, MARPOL - 73/78

Petrol ürünlerinin sanayide geniş ölçüde kullanılmaya başlamasından sonra, 1890-1900 yılları civarında, dünya denizlerinde ilk petrol tankerleri boy göstermeye başlamıştır. Önceleri 300-500 ton gibi çok sınırlı kapasitelere sahip olan tankerlerin boyutları 1915'lerde 15.000 tonlara, 1960'lı yıllarda 200.000 tonlara çıkmıştır. 1920'li yıllarda denizlerde gemi kaynaklı kirlilik izleri görülmeye başlanmış, artan kazalar ve kaygılarla 1954 yılında petrol kirliliğinin azaltılması hususlarını düzenleyen OILPOL Sözleşmesi yapılmıştır. Ancak kazalar ve kirlilik olayları artmaya devam etmiş, sonuç olarak da MARPOL Sözleşmesi geliştirilmiştir.

1978 Protokolü ile Değişik, 1973 Tarihli Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesine ait Uluslararası Sözleşme (MARPOL 73/78) işletme veya kaza sebepleri ile gemilerden kaynaklanan deniz kirliliğinin önlenmesi konularını düzenleyen temel uluslararası sözleşmedir. MARPOL 73/78 sözleşmesi sadece petrol kirliliğini değil, aynı zamanda dökme ve paketli kimyasal/zehirli maddeler, kirli su (föseptik suları) ve çöp ve hava kirliliği hususlarını da düzenlemektedir.

MARPOL 73/78 Sözleşmesi, 2 Kasım 1973 tarihinde Uluslararası Denizcilik Örgütü'nde (IMO) kabul edilmiştir. Sözleşme, yeterli imzacı devlet sayısına ulaşamadığı için yürürlüğe girememiştir. 1976-1977 yıllarında oluşan büyük tanker kazaları ve deniz kirlilikleri sonucunda 1978 Protokolü kabul edilmiş ve ana sözleşmeyi içine almıştır. Bileşik Sözleşme 2 Ekim 1983 tarihinde yürürlüğe girmiştir.

1978 Protokolü hükümleri ile getirilen bir değişiklik ile MARPOL 73/78 Sözleşmesinin I ve II Eklerine katılım zorunlu, III. IV. ve V. Eklerine katılım ise ihtiyari (isteğe bağlı) yapılmıştır. Bu düzenleme, MARPOL 73/78 Sözleşmesinin yürürlüğe girişini kolaylaştırmıştır. 1997 yılında, gemilerden kaynaklanan hava kirliliği konularını düzenleyen yeni bir protokol yapılmış, bu protokol Sözleşmeye Ek VI'yı eklemiştir. 1997 Protokolü dünyada 19 Mayıs 2005 tarihinde yürürlüğe girmiştir.

MARPOL73/78 Sözleşmesinin zorunlu eklerine 2013 yılı itibarı ile dünya denizcilik filosunun yaklaşık %98'ini temsil eden 138 Ülke taraftır. Türkiye, MARPOL 73/78 Sözleşmesinin I, II ve V. Eklerine 24 Haziran 1990 tarih ve 20.558 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan 3 Mayıs 1990 Tarih ve 90/442 sayılı Bakanlar Kurulu Kararı ile taraf olmuştur. Sözleşmenin I, II ve V. Ekleri ülkemizde 10 Ocak 1991 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Ek VI ise 15 Mart 2013 tarih ve 28.588 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Son olarak Türkiye'nin MARPOL 73/78 Sözleşmesi'nin III ve IV. Ekleri'ne katılmasının uygun bulunduğu kanun 14 Mayıs 2013'de Bakanlar Kurulu tarafından kabul edilmiştir.

MARPOL 73/78 Sözleşmesi'nin baş kısmında genel hükümler, sorumluklar, değişikliklerin yapılması yöntemleri gibi hususları içeren bir sözleşme kısmı bulunur. Sözleşme'nin bir parçası olan Protokol 1, zararlı maddeleri içeren olayların rapor edilmesi hususlarını, Protokol II ise ülkeler arasındaki anlaşmazlıklarda başvurulacak hakemlik müessesesini düzenler. Sözleşme'nin teknik hükümlerini içeren 5 eki olup, bunlara 1997 Protokolü ile 6. Ek eklenmiştir. Her bir Bayrak Devleti, kendi bayrağı altındaki gemilerin Sözleşme hükümlerine uymasını sağlamakla sorumludur. Bu sorumluluğun yerine getirildiğinin göstergesi olarak gemilere şekli ve şartları Sözleşme'de belirtilen sertifikalar verilir. Yani gemilerdeki sertifikalar, kurallara uyumun göstergesidir. Ayrıca Sözleşme içerisindeki "kontrol" hükümleri, gemilerin gittikleri limanlarda "Liman Devleti" otoritesi tarafından denetlenmesine izin vermektedir. Böylece, eğer gemi veya teçhizatı Sözleşme hükümlerine uyumlu değilse ve deniz çevresine bir risk oluşturuyorsa, liman devleti, eksiklerin ciddiyetine göre geminin denize açılmasına engel olabilmekte ve düzeltici tedbirler uygulayabilmektedir.

Sözleşme'nin 9. Kural'ı 1(b) Maddesi'nde *"Petrol tankeri olmayan 400 ve daha fazla gros tonluk bir gemiden taşıdığı petrol yük kalıntısı ile karışmamış olmak şartı ile yük pompa dairesi sintinesi dışında, bir tankerin makine dairesi sintinesinden; gemi özel bir alan içinde olmadığı, gemi en yakın karadan 12 deniz milinden daha açıkta olduğu, gemi yoluna devam ettiği ve petrol boşaltma miktarı bir milyonda 15 oranından az olduğu zamanlarda ve bu Ek'in 16 kuralında belirtilen petrollü su ayırma ya da petrol filtresi cihazı ile donatıldığı zaman denize petrol boşaltabileceklerdir. 400 gros tondan*

daha az tonajda petrol tankeri olmayan ve özel bir alan dışında bulunan bir geminin petrol kalıntılarının gemi içinde depolanmasını, bunları alıcı tesislere veya 9. Kural'ın 1(b) paragrafı içeriğine uyarak denize basılmasını sağlayacak, pratik ve makul olan tesislerle donatılmış olmasını idare teminat altına alacaktır. Bu maddelerin uygulanabilmesi için kargo pompası dairesi sintinesindeki yağlı su karışımının esas durumu bozulmayacak, petrollü karışım, petrol kargosu atığı ile karıştırılmayacak ve petrol boşaltma oranı sulandırılmaksızın milyonda 15 oranını aşmayacaktır. Bu şartları sağlamayan petrol kalıntıları gemide tutulacak ve liman kabul tesislerine boşaltılacaktır.” ifadeleri yer almaktadır.

Belirli oşinografik ve ekolojik koşullar ve deniz trafiğinin özel karakteri dikkate alınarak deniz kirlenmesinin önlenmesinde özel zorlayıcı yöntemlerin uygulanmasını gerektiren deniz alanları MARPOL-73/78'de “Özel Alan” olarak tanımlanmış ve belirlenmiştir. Buna göre İzmit ve Gemlik Körfezi ile Marmara Denizi “Akdeniz Özel Alanı”, Avcılar-Kartal Bölgesi Kuzey Hattı ile İstanbul Boğazı “Karadeniz Özel Alanı” içinde bulunmaktadır. Bu alanlarda temiz balast ve ayrılmış balast dışında gemilerin boşaltım yapmaları yasaklanmıştır.

MARPOL-73/78'in EK I Kural 16'ya göre ise “*Gemilerde bulunması öngörülen petrollü su ayırma cihazı veya bir petrol filtre sistemi idarece onaylanan bir dizaynda olacak veya filtre sistemlerinden geçip denize boşaltılan herhangi bir petrollü karışımda bulunan petrol miktarının bir milyon kısımda 100 kısımdan daha az olmasını sağlayacak şekilde olacaktır. Ayrıca petrol süzme cihazı idarenin denize boşaltımı yapılan herhangi bir petrollü karışımdaki petrol miktarının milyonda 15 kısmı geçmemesini sağlayacak şekilde olacaktır.*”

Taraf devletler, bu sözleşme gereklerine aykırı her türlü hareketi yasaklayacak, aykırılık halinde uygulanacak idari ceza hükümlerini belirleyeceklerdir. Bu hükümler nerede olursa olsun, aykırı davranışlara cesaret ettirmeyecek kadar sert olacaktır. Sözleşme hükümlerine aykırı olarak hareket eden gemiler hakkında taraf devletler ya kendi mevzuatına göre yasal takibatta bulunacaklar, ya da durum hakkında o geminin, taşıdığı bayrağın ait olduğu devlet idaresine bilgi verip ellerindeki delilleri de göndereceklerdir. Bu ihbarı ve delilleri alan devlet yapılan tahkikat neticesini hem

ihbarda bulunan devlet idaresine hem de Uluslararası Denizcilik Örgütü'ne bildirecektir.

MARPOL 73/78 Sözleşmesi'nin Ekleri ise şu şekildedir:

Ek I – Petrol Kirliliğinin Önlenmesi Kuralları; 2 Ekim 1983 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Hem kaza hem de işletme sebeplerinden kaynaklanan petrol kirliliğinin önlenmesi için kuralları içerir. Gemilerin kurallara uyumunun bir göstergesi olarak “Uluslararası Petrol Kirliliği Önleme Belgesi (IOPP)” verilme şartlarını düzenler. Petrol tankerleri için özel ve ağırlaştırılmış kurallar bulunur. Çift cidar zorunluluğu, ham petrol yıkama sistemi, ayrılmış balast tankları, atıl gaz sistemi bu gereklerden bazılarıdır. Petrol kirliliğinin önlenmesi için özel deniz alanları tanımlanır. Özel deniz alanlarında denize petrol içeren atık su veya sintine suyu basılması çok sıkı kurallara bağlanmıştır.

Ek II - Dökme Halde Taşınan Zehirli Sıvı Maddelerden Kaynaklanan Kirliliğinin Önlenmesi Kuralları; 2 Ekim 1983 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Dökme halde taşınan zehirli, kimyasal sıvı maddelerin kaza veya işletme nedenleri ile deniz ortamına karışmasının önlenmesi için geliştirilmiş kuralları içerir. Tehlikeli sıvı maddeler oluşturdukları tehlikenin derecesine göre 4 kategoride düzenlenmiştir. Tehlikeli sıvı dökme kimyasallarla ilgili temel düzenleme, bu maddelerin her türlü artıklarının limanlardaki atık alım tesislerine verilmesidir. Bazı istisnalar da verilebilir ancak her halükarda en yakın karadan 12 mil'den daha yakın mesafede hiç bir atık denize basılamaz. Sözleşme ekinde yüzlerce tehlikeli kimyasal madde değerlendirilmiş ve tehlikeleri belirlenmiştir. Yeni sıvı kimyasal maddeler yapıldıkça bunlarla ilgili taşıma kuralları da IMO tarafından oluşturulmaktadır.

Ek III - Denizde Paketli Halde Taşınan Zararlı Maddelerden Kaynaklanan Kirliliğin Önlenmesi Kuralları; Paketlenmiş zararlı maddelerin (deniz çevresine zararlı, deniz kirleticisi olarak belirlenmiş maddeler) sınıflandırılması, ambalajlanması, markalanması, etiketlenmesi, yaftalanması, dokümantasyon ve istifleri için genel prensipleri ve hükümleri içerir. Bu kısımda “Uluslararası Deniz Yolu ile Taşınan Tehlikeli Maddeler Kod'u (IMDG Kod)” zorunlu hale getirilmiştir. 2 yılda bir güncellenen IMDG Kod, devamlı eklenen yeni zararlı maddeler ve değiştirilen taşıma kuralları ile paketli zararlı-

tehlikeli maddelerin deniz yoluyla taşınması için en önemli uluslararası mevzuattır. Bu bölüm, ihtiyari bir ek olduğu için 1 Temmuz 1992 tarihinde yürürlüğe girmiştir.

Ek IV- Gemilerden Kaynaklanan Pis Su Kirliliğinin Önlenmesi Kuralları; Bölüm, pis su (foseptik suyu) kaynaklı kirliliğinin önlenmesi için kurallar içerir. Pis su, gemi tuvaletlerinden, hasta bölümlerinden ve hayvan taşınan bölümlerden gelen atıkları içerir. Gemiden denize pis su boşaltılması bu bölümde yasaklanmış veya kıydan en az 12 mil açıkta basılması gibi belli kurallara bağlanmıştır. Pis su kirliliğinin önlenmesi için özel deniz alanları tanımlanır. Gemilerin kurallara uyumunun bir göstergesi olarak verilecek belgenin şartlarını ve formunu düzenler. Bu bölüm, ihtiyari bir ek olduğu için 27 Eylül 2003 tarihinde yürürlüğe girmiştir.

Ek V – Gemilerden Kaynaklanan Çöp Kirliliğinin Önlenmesi Kuralları; Bu bölüm, gemilerden kaynaklanan çöp kirliliğinin önlenmesini amaçlar. Bu bölümde çöpler; plastik, yemek artıkları, cam, metal, ambalaj artıkları gibi kategorilere ayrılmıştır. Plastik ve plastik içeren tüm çöplerin denize atılması tamamen yasaktır. Birçok çöp kategorisinin denize boşaltılması ya yasaklanmıştır veya çok sıkı istisnai durumlara bağlanmıştır. Yemek artıkları belli bölgelerde ve kıydan açıkta denize boşaltılabilir. Ancak temel prensip, tüm çöplerin ve yük artıklarının limanlarda atık alım tesislerine boşaltılmasıdır. Bu bölüm, ihtiyari bir ek olduğu için 31 Aralık 1988 tarihinde yürürlüğe girmiştir.

Ek VI – Gemilerden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Önlenmesi Kuralları; MARPOL 73/78 Sözleşmesi'ni değiştiren 1997 Protokolü ile "Gemilerden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Önlenmesi için Kurallar" isimli Ek VI Sözleşme'ye eklenmiş ve 19 Mayıs 2005 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Hâlihazırda, dünya tonajının %88,90'ını oluşturan 63 ülke bu Protokole taraf olmuştur. MARPOL 1997 Protokolü uyarınca, ozon tabakasına zarar veren emisyonların salınımının önlenmesi ile gemilerin baca (egzoz) gazlarından çıkan azot oksit (NO_x) ve kükürt oksit (SO_x) içeren emisyonların sınırlandırılmasına ilişkin yeni düzenlemeler getirmektedir. 400 GRT ve daha büyük tonajda uluslararası sefer yapan tüm gemileri, sabit ve yüzer sondaj üniteleri ile diğer platformları kapsayan bu Ek ile gemi yakıtının kükürt ve sülfür oranı sınırlandırılmış, gemi bacalarının SO_x emisyonunu sınırlandırmaya imkân veren sistemler ile donatılması zorunlu hale getirilmiş, 1 Ocak

2000 ve daha sonra inşa edilen gemilere takılmış olan 130 kW ve üstü güce sahip olan tüm yeni gemi dizel motorlarının NO_x emisyonu bakımından gerekliliklere uygun olması şartı getirilmiş ve Ek kapsamındaki gemiler için “Uluslararası Hava Kirliliğini Önleme Sertifikası (IAPP)”nın düzenlenmesi zorunlu hale getirilmiştir. SO_x, NO_x ve partiküllerin salınımlarının daha sıkı bir şekilde sınırlandırıldığı özel emisyon kontrol sahaları belirlenmiştir. 2013 yılında yürürlüğe giren yeni kurallarla tüm sera gazı emisyonları salınım miktarlarında ciddi azaltımlara gidilmiştir.

2.3.2.3 Karadeniz’in Kirliliğe Karşı Korunması Sözleşmesi (Bükreş Sözleşmesi)

Yaklaşık 160 milyon kişiyi barındıran Karadeniz havzasında çevre sorunları ile deniz ve kıyı kirliliği önemli boyutlara ulaşmış ve uluslararası işbirliğini gerekli hale getirmiştir. Karadeniz’e kıyısı olan ülkelerin çabalarıyla Karadeniz’in Kirliliğe Karşı Korunması Sözleşmesi (Bükreş Sözleşmesi) 21 Nisan 1992 tarihinde Bükreş’te Bulgaristan, Gürcistan, Romanya, Rusya Federasyonu, Türkiye ve Ukrayna tarafından imzalanarak 15 Ocak 1994 tarihinde kabul edilmiş ve 6 Mart 1994’de 21.869 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Bükreş Sözleşmesi’nin taraf olduğumuz Protokolleri’nin başlıkları aşağıda sunulmuştur:

- Karadeniz Deniz Çevresinin Kara Kökenli Kaynaklardan Kirlenmeye Karşı Korunmasına Dair Protokol: Taraf ülkeler Karadeniz deniz çevresinin kara kökenli kaynaklardan kirlenmesi önleyecek, azaltacak ve kontrol edeceklerdir.
- Karadeniz Deniz Çevresinin Petrol ve Diğer Zararlı Maddelerle Kirlenmesine Karşı Acil Durumlarda Yapılacak İşbirliğine Dair Protokol: Bu protokol uyarınca, taraf ülkeler Karadeniz’in deniz çevresinin acil durumlardan kaynaklanan kirlenmesinin önlenmesi, azaltılması ve kirlilikle mücadele edilebilmesi için işbirliği yapılacaktır.
- Karadeniz Deniz Çevresinin Boşaltmalar Nedeniyle Kirletilmesinin Önlenmesine Dair Protokol: Bu protokol uyarınca taraf ülkeler boşaltmalardan kaynaklanan kirlenmenin önlenmesi, azaltılması ve kontrolü için gerekli tüm tedbirleri alacaklar ve işbirliği yapacaklardır.

Bükreş Sözleşmesi’nin amacı Karadeniz deniz çevresinin ve canlı kaynaklarının korunması, kirliliğinin önlenmesi ve kontrol edilmesidir. Karadeniz’in kaynaklarının

yoğun kullanımdan dolayı su kalitesinin bozulmasına, biyolojik çeşitliliğin azalmasına engel olmak, Karadeniz su kalitesini, deniz ve kıyı ekosistemini iyileştirmek, bölgede sürdürülebilir bir kalkınma sağlamak ve Karadeniz deniz çevresini ve canlı kaynaklarını Karadeniz ülkeleri tarafından ortak bir çaba ile korumak Sözleşme'nin diğer amaçlarıdır.

Bu sözleşmeye göre taraflar kendi iç suları dâhilindeki Karadeniz'in deniz çevresine olan olumsuz etkilerini göz önüne alarak, Karadeniz'in deniz çevresinin korunması amacıyla kirliliğin önlenmesi, mevcut kirliliğin azaltılması ve meydana gelen kirliliğin kontrolü için koşullara göre tek tek veya birlikte bu sözleşmenin hükümlerini ve uluslararası hukuka uygun tedbirleri almayı taahhüt etmektedirler.

2.3.2.4 Petrol Kirliliğinden Doğan Zararın Hukuki Sorumluluğu ile İlgili Uluslararası Sözleşme, CLC-1992

Amacı tankerlerden kaynaklanan petrol döküntülerinin neden olduğu çevresel kirlilik hasarları için tazminat fonu oluşturmaktır ve kısaltılmış adı Hukuki Sorumluluk Sözleşmesi (HSS 1992) olan Petrol Kirliliğinden Doğan Zararın Hukuki Sorumluluğu İle İlgili Uluslararası Sözleşme 27 Kasım 1992'de hazırlanmıştır. Sözleşme 24 Temmuz 2001 tarihinde 24.472 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir.

Hukuki Sorumluluk Sözleşmesi 19 Madde'den oluşmaktadır. Bu Sözleşme ile gemi sahiplerinin petrol kirlenmesinden kaynaklanan hasarlardan sorumlu tutulmaları sağlanmaktadır. Sözleşme kaza sonucu bir gemiden dökülen veya boşaltılan hidrokarbonun neden olduğu kirlilik zararının tazminini amaçlamaktadır. Sözleşme ile öngörülen kirlilik nedeniyle oluşan zarar, hidrokarbonun gemiden dökülmesi veya boşaltılması sonucu ortaya çıkan kirlenmenin sebep olduğu ve korunma tedbirlerinin masrafları ile bu tedbirler nedeniyle sebep olunan zararı kapsamaktadır.

1992 Petrol Kirliliği Zararının Tazmini İçin Bir Uluslararası Fonun Kurulması İle İlgili Uluslararası Sözleşme Metni ise 18 Temmuz 2001 tarihinde ve 24.466 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Üye ülkelerin petrol kirliliğinin tazminine yönelik olarak kurulan uluslararası fona katkıda bulunulması ve kirlilik durumunda zararların bu fondan tazminini öngörmektedir. Sözleşmeye göre; 150.000 tondan fazla petrol alan şahıs IMO bünyesinde kurulan Fon'a yıllık katkı payı ödemektedir.

2.3.2.5 Birleşmiş Milletler Deniz Hukuku Sözleşmesi

10 Aralık 1982’de imzalanan “Birleşmiş Milletler Deniz Hukuku Sözleşmesi (BMDHS)”nin muhtelif maddeleri denizlerin gemilerden kirletilmesinin önlenmesi ile ilgilidir. Türkiye bu sözleşmeyi imzalamamıştır ancak bu sözleşme ile Deniz Hukuku’na giren “Münhasır Ekonomik Bölge” kavramına uygun olarak “Karadeniz Münhasır Ekonomik Bölgesi”ni açıklayıp ilan etmiş ve bu bölgede deniz çevresine korumak, deniz kirlenmesini önlemek ve azaltmak haklarına sahip olduğunu da belirtmiştir.

Madde 39 2(b)’de transit geçiş yapan gemilerle ilgili: *“Gemilerin sebep olduğu kirliliğin önlenmesi, azaltılması ve kontrol altına alınması ile ilgili olarak genellikle kabul edilmiş uluslararası kurallara, usullere ve uygulamalara, uygun davranacaklardır.”* ifadesi yer almaktadır.

Madde 43 ise Güvenlik tesisleri, seyrüsefer yardımcıları ve diğer gereçler ve kirliliğin önlenmesi, azaltılması ve kontrol altına alınması ile ilgilidir. *“Bir boğazı kullanan devletler ile boğaza kıyısı olan devletler, anlaşarak, aşağıdaki hususlarda işbirliği yapmalıdırlar: a) Boğazda gerekli güvenlik tesisleri ve seyrüsefer yardımcıları ile uluslararası seyrüseferi kolaylaştıracak diğer tesislerin kurulması ve bakımı; b) Gemilerin sebep olduğu kirliliğin önlenmesi, azaltılması ve kontrol altına alınması.”* ifadeleri yer almaktadır.

SİNTİNE SUYU ARITMA YÖNTEMLERİ

Gerek içeriğindeki geri kazanabilir yağ/petrol miktarından dolayı, gerekse kontrolsüz ve arıtılmadan denizlere deşarj edildiğinde deniz ortamına verdiği zararlardan dolayı gemi kaynaklı kirlilikler içerisinde en çok dikkat çeken mekanik ve kimyasal emülsiyon ve kirleticilerin karışımından oluşan sintine suyudur.

Gemilerden kaynaklanan bu yağlı atıksuyu petrokimya ve otomobil endüstrisi gibi endüstrilerden kaynaklanan yağlı atıksulardan ayıran temel özelliği deniz suyu içeriğinden dolayı yüksek tuz konsantrasyonuna sahip olması ve oldukça koroziv olmasıdır. Bununla beraber sintine suyunun özelliklerinin ve miktarının gemiden gemiye değişiyor olması ve çıkan atıksuyun karakteristiğindeki farklılıklar da bu tip atıksuların arıtımını güçleştirmektedir. Genel olarak sintine suyu içerisinde yer alan kirleticiler yakıtlar, yağlar, deterjanlar, makine yağları, solventler, boyalar ve bunlara benzer maddelerden meydana gelmektedir.

Yukarıda açıklanan ulusal ve uluslararası mevzuatlarla sintine sularının denizlere doğrudan deşarjına çeşitli sınırlamalar ve kontroller getirilmiştir. MARPOL 73/78 Sözleşmesi'ne göre sintine sularının deşarj edilmeden önce yağ ve gres konsantrasyonunun 15 ppm altına çekilmesi gerekmektedir. Yağlı atıksuların arıtımında en önemli nokta yağın sudan ayrılmasıdır. Yağlı sular;

1. Serbest-yüzen yağlar,
2. Stabil olmayan yağ-su emülsiyonları,
3. Yüksek stabiliteye sahip yağ/su emülsiyonları

olmak üzere üç kategoride incelenebilir. Kararlı yağ/su emülsiyonlarının klasik metotlarla arıtılmaları oldukça zordur. Serbest yağlar mekanik gravite ayırıcılarla giderilebilirken, stabil olmayan yağ/su emülsiyonlarının ise mekanik veya kimyasal olarak kırılması gerekmektedir.

Sintine suyunun arıtımında kullanılan klasik metotlar gravite ile ayırma, emülsiyon kırıcılar, koagülasyon ve flokülasyon olarak sıralanabilir. Bu yöntemler serbest yağın sudan ayrılmasında etkili olmasına rağmen, daha küçük yağ damlacıkları ve emülsiyonların gideriminde etkili değildirler. Atık alım tesislerinde atıksu içerisinde emülsiyon halindeki yağların gideriminde önce kimyasal veya fiziksel ön arıtma uygulanarak emülsiyonlar kararsız hale getirilir ve daha sonra gravite ile yağ/su karışımının birbirinden ayrılması sağlanır. Ancak sintine suyunun kompleks ve değişken yapısından dolayı genellikle bu klasik yöntemler deşarj limitlerinin sağlanması için yeterli olmamaktadır.

Birçok değişik endüstriden gelen yağlı atıksuların arıtılması ile ilgili çok sayıda literatür çalışması bulunmasına rağmen sintine sularıyla ilgili çalışma sayısı oldukça sınırlıdır ve gerçekleştirilen çalışmaların birçoğu sentetik atıksularla gerçekleştirilmiştir. Bu başlık altında sintine suyu arıtımında uygulanan yöntemler ve yapılan çalışmalar özetlenmiştir. Tezin çalışma konusu olan membran ile arıtım ve sintine suyunun membran teknolojisi ile arıtım çalışmaları da gene bu başlık altında geniş bir şekilde açıklanmıştır.

3.1 Fiziksel Arıtma (Ön Arıtım)

Sintine suyu yüksek oranda yağ ihtiva ettiğinden, öncelikli amaç bu yağın su fazından ayrılarak geri kazanımının sağlanmasıdır. Ancak bu işlem normal yağ-su emülsiyonlarındaki kadar kolay değildir. Çünkü sintine suyu içerisinde emülsiyonların stabilitesini arttıran çeşitli kimyasal, yüzey aktif maddeler ve partiküller gibi yabancı maddeler de bulunmaktadır. Bunun dışında gemilerde gerçekleşen işlemlerden dolayı sintine suyu içerisindeki emülsiyonların boyutları fiziksel arıtma yöntemleri ile giderilemeyecek boyutlara kadar azalmaktadır. Yağın sudan ayrılmasında uygulanan yöntemler genellikle gravite ile ayırma esasına dayanmaktadır. Bu yöntemlerin yaygın olarak kullanılmasının sebebi dirençli, basit ve yatırım, işletme, bakım maliyetleri

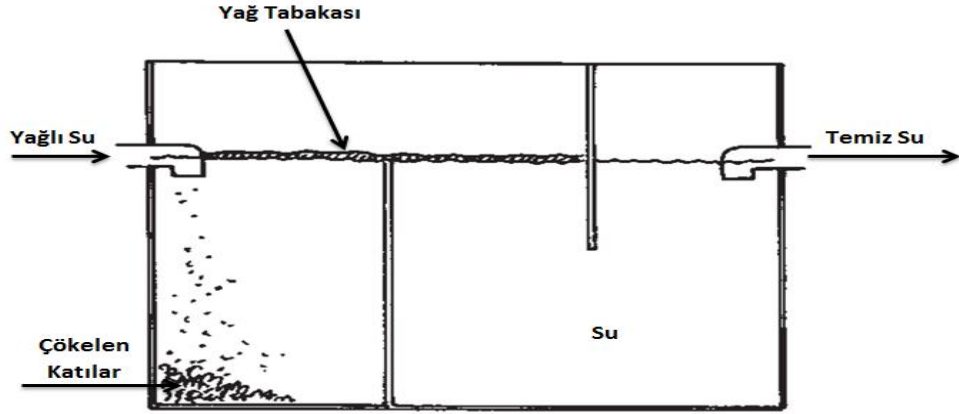
bakımından ekonomik olmalarıdır. Bu yöntemin bazı eksiklikleri de bulunmaktadır. Gravite ile ayırma metotları ham sudaki değişimlere oldukça duyarlıdır. Kimyasal kullanılıyorsa, bu kimyasalların her bir uygulama için miktar ve tipinin hesaplanması gerekmektedir. Başarılı bir işletme için, yetişmiş eleman ihtiyacı vardır ve sürekli kontrolü gerekmektedir. Büyük miktarlarda çamur oluşabilmektedir ve ekipmanların alan ihtiyacı büyüktür. Uygulamaya bağlı olarak işletme maliyetleri yüksek olabilir, girişteki asidifikasyon nedeniyle korozyon problemi oluşabilir, kimyasal besleme hattındaki tıkanmalardan dolayı mekanik problemler oluşabilir, çıkış suyundaki çözünmüş tuz içeriği fazla olabilir ve büyük hacimli ($1.135 \text{ m}^3/\text{gün}$) uygulamalar için uygundur, daha düşük hacimli tesislerin işletilmesi zordur.

Gravite ile yağı sudan ayırma maksadıyla kullanılan sistemler çöktürme tankları, flotasyon hücreleri, santrifüjler (seperatör) ve hidrosiklonlar olarak sıralanabilir. Aşağıda yağın sudan ayrılmasında kullanılan fiziksel ayırma yöntemlerinden kısaca söz edilmiştir.

3.1.1 Çöktürme Tankları

Gravite ile ayırmada kullanılan metotların en basiti çöktürme tanklarıdır. Çöktürme tankı, yağlı suyun ayrılmaya bırakıldığı bir konteynırdan ibarettir. Yağın yoğunluğu sudan az olduğundan, hidrokarbonlar su yüzeyine çıkarlar ve kolaylıkla sıyrılma işlemine tabi tutulurlar. Ağır partiküller tabanda çökelir ve bir çıkış vanası yardımıyla toplanırlar. Ancak bu yöntemle ayırma çok uzun zaman almakta ve hiçbir zaman fazlar arasında tam bir ayırma mümkün olmamaktadır (Şekil 2.6) [37].

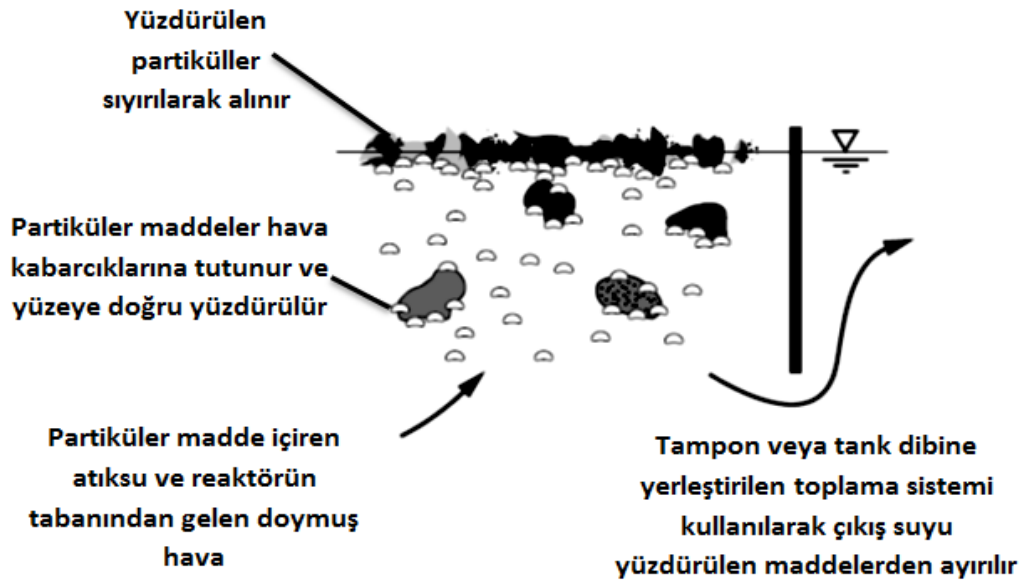
Yağın yüzeye çıkma hızı Stokes Kanunu ile belirlenmektedir. Yüzeye çıkma hızını etkileyen üç temel faktör vardır: yağ damlacığının boyutu, yağın spesifik ağırlığı ve sıcaklık. Diğer faktörler ise yağ/kum partikülleri ve debi ya da türbülansdır. Stokes Kanunu'na göre 100 mikron boyutundaki bir yağ damlacığı 5 dakikada 7,6 cm yükselmektedir. 20 mikronluk bir yağ damlacığı ise aynı mesafeyi 60 dakikada çıkabilmektedir. Büyük yağ damlacıkları yüzmeye daha meyillidir ve böylelikle yüzeye daha hızlı çıkarlar. Üç aşamadan oluşan tipik bir yağ-su ayırma tankının şematik gösterimi Şekil 3.1'de görülmektedir [38].



Şekil 3.1 Üç aşamalı tipik bir yağ-su ayırma tankı [38]

3.1.2 Flotasyon Hücreleri

Flotasyon hücresi diğer bir deyişle çözünmüş hava flotasyon tankı (dissolved air flotation, DAF) çalışma prensibi bakımından çöktürme tankına benzemektedir. Çöktürme tanklarında yağ damlacıklarının su yüzeyine çıkması çok uzun zaman alırken flotasyon hücrelerinde tabandan çıkan küçük hava baloncukları, yüzeylerine tutunan yağ damlacıklarının su yüzeyine çıkışını hızlandırmaktadır. Mikro baloncuklar, atmosferik basınçtaki flotasyon tanklarına verilen yüksek basınçlı hava ile oluşturulmaktadır. Bu mikro baloncuklara tutunan partiküller ve yağlar su yüzeyine doğru yükselmektedirler (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Flotasyon tanklarının çalışma prensibi [39]

DAF sistemlerinin üç farklı tipi mevcuttur. Bunlar [40]:

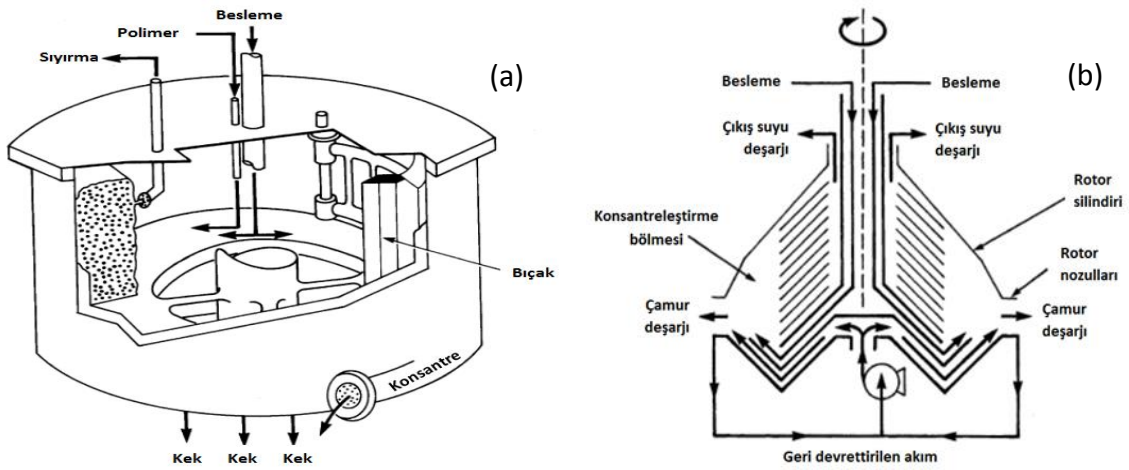
- (a) Tam akışlı basınç flotasyonu, giriş suyuna basıncın uygulandığı ve daha sonra suyun baloncukların olduğu tanka aktarıldığı flotasyon tipidir. Bu, flokülasyondan ziyade büyük çaplı hava baloncuklarına ihtiyaç duyulduğunda kullanılan bir flotasyon türüdür.
- (b) Dallanmış akışlı basınç flotasyonu, giriş suyuna basıncın uygulandığı ve doğrudan flotasyon tankına verildiği flotasyon tipidir. Bu uygulama, askıda partiküllerin basınç pompasına karşı hassas olduklarında ve aynı zamanda askıda partiküllerin düşük konsantrasyonda olduğu ve düşük hava ihtiyacı olduğu durumlarda kullanılmaktadır.
- (c) Geri devredilen akışlı basınç flotasyonu, arıtılmış suyun bir kısmının basınca tabi tutulduğu ve flotasyon tankına geri devrettirildiği flotasyon tipidir. Bu yöntem genellikle koagülasyon flokülasyonun gerekli olduğu ve flokleştirilecek partiküllerin mekanik olarak zayıf olduğu durumlarda uygulanmaktadır. Geri devredilen akışlı basınç flotasyonu en sık kullanılan yöntemdir ve yağ gideriminde de kullanılmaktadır.

3.1.3 Santrifüjler

Çöktürme tankları ve flotasyon hücrelerinde ayırma için gerekli enerji yerçekimi kuvvetinden sağlanmaktadır. Yerçekimi kuvveti zayıf olduğundan dolayı ayrılma işlemi çok yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Emülsiyonun kuvvetine bağlı olarak sabit bir tankta tamamen ayrılma haftalarca sürebilir veya yerçekimi kuvveti emülsiyeye haldeki küçük damlaları gidermeye yeterli olmayabilir. Bu durum karışımlarda yağ ve su fazlarının yoğunluklarının birbirine çok yakın olduğu durumlarda ortaya çıkmaktadır. Stoke's Kanunu'na göre yerçekimi kuvvetindeki artış oransal olarak çökelme hızında da eşit bir artışa sebep olur. Bir sıvı içerisindeki katıların çökelme hızı, yerçekimsel kuvvetin yerine güçlü bir santrifüj kuvveti kullanarak büyük ölçüde artmaktadır. Bu ayırma işlemi katılar ve sıvılar arasındaki veya iki sıvı arasındaki yoğunluk farkına dayanmaktadır ve santrifüjsel hız artışının yer çekimi hız artışına oranı olan G birimiyle ($1 G = 9,8 \text{ m/sn}^2$) işletilmektedirler. Yerçekimi kuvvetini arttırmak için kullanılan en eski ve en yaygın teknolojilerden biri santrifüjdür. Santrifüjler, ABD atıksu arıtma endüstrisinde 1920'den beri kullanılıyor olmasına rağmen ilk santrifüjler kompleks dizaynlarından ve zayıf mekanik güvenilirliğinden dolayı iyi bir performans

gösterememişlerdir. 1960lar'ın başlarında bir çok sayıda yenilikçi dizayn geliştirilip işletimsel sorunların çoğu çözülmüştür [37], [41].

Santrifüjler, konik, dekantör ve disk yığın santrifüjler olmak üzere üç çeşittir. Konik santrifüjler daha çok 7,5-15 milyon L/gün aralığındaki debiye sahip ufak tesislere uygundurlar. Konik santrifüjler temel olarak üst kısmında bir savak bulunan dikey bir döner hazneden oluşmaktadırlar. Kesikli bir ekipmandır ve besleme üst kısımdan yapılmaktadır (Şekil 3.3). Katılar hazne duvarına hareket ederler ve süzölmüş sıvı savaktan alınır. Laboratuvar ölçekli konik santrifüjlerin yerçekimi kuvveti 6.000-10.000 G arasında değişmektedir ve 1.500 G ise ticari ölçekli konik santrifüjlerin yerçekimi kuvvetidir [41].



Şekil 3.3 Konik santrifüj (a) ve disk yığın santrifüj (b) şematik gösterimleri [41]

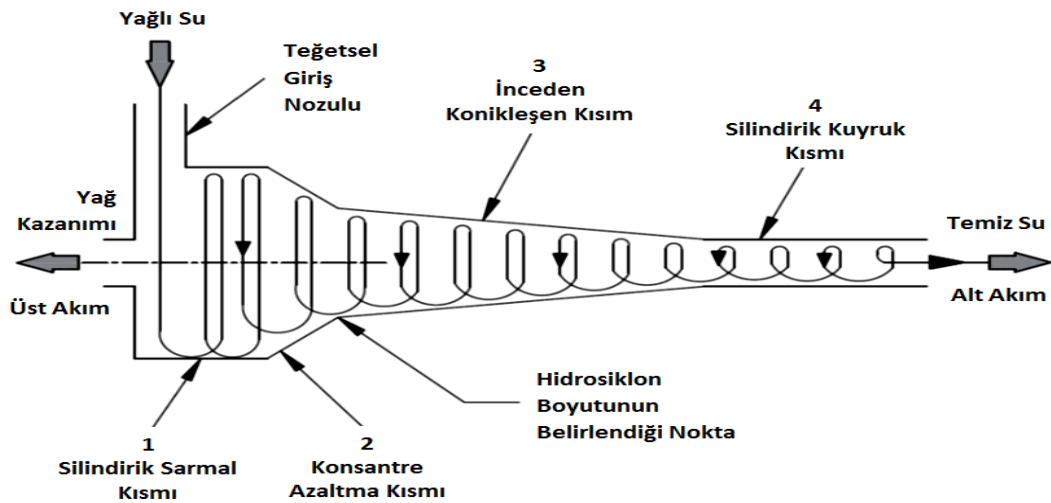
Konik santrifüjler (yatay santrifüjler) katı ve partikülleri sıvı fazdan 5.000 rpm hız ile döndürerek, 3.000G yerçekimi kuvveti üreterek ayırmaktadır. Karışım bu kuvvetlere maruz kaldığında daha yoğun, daha ağır maddeler santrifüjün içindeki döner silindirin dış yüzeyine doğru savrularak sıkışır, daha az yoğun sıvı faz ise merkezde toplanır. Tortular, santrifüjün duvarlarında toplandığında, döner silindirin içinde yer alan ve farklı bir hızla dönen bir konveyör tarafından konik bölüme aktarılırlar. Ayrılan sıvı, döner silindirin arkasında yer alan levhalarda toplanarak, katılar ise katı deşarj noktalarından santrifüjün dışına alınır [37].

Disk yığın santrifüjler ise sıvıları sıvılardan veya sıvı faz içinde emülsiyeye halde bulunan çok küçük katıları ayırmak için kullanılır. Bu santrifüjlerde yaklaşık 10.000 G yerçekimi

3.1.4 Hidrosiklonlar

54

Hidrosiklonlar bazı kaynaklarda “geliştirilmiş gravite ile ayırıcılar” olarak da tanımlanmaktadır ve yağ damlacıklarını yağlı sudan santrifüj kuvvetini kullanarak ayırırlar. Yağlı su, Şekil 3.5’de görülen sıvı-sıvı statik hidrosiklonlara teğetsel giriş nozulundan gelip silindirik sarmal bölüme doğru giriş yaparak merkez çekirdekte ters bir akış ile yüksek hızlı bir vorteks oluşturmaktadır. Sıvı konsantre azaltma kısmına ve inceden konikleşen kısma doğru akarken daha da hızlanmaktadır. Daha sonra sıvı sabit bir hızla silindirik kuyruk kısmına doğru devam etmektedir. Büyük yağ damlacıkları inceden konikleşen kısımda ayrılırken, daha ufak olan damlacıklar kuyruk kısmında giderilmektedir. Merkezci kuvvetler daha hafif yoğunluktaki damlacıkların, aksel ters akışın meydana geldiği düşük basınçlı merkez çekirdeğe doğru hareket etmelerine sebep olmaktadır. Yağ, hidrosiklonun tepesinde yer alan ufak çaplı bir çıkış portundan alınmaktadır. Temiz su ise alt akım çıkışından tahliye edilmektedir.



Şekil 3.5 Sıvı-sıvı statik hidrosiklon şematik gösterimi [42]

3.2 Elektrokoagülasyon

Son zamanlarda elektrokoagülasyon (EC) prosesi ile atıksu arıtımı yaygın bir şekilde araştırılmıştır. ABD’de patentinin alındığı tarih olan 1906’dan beri gelişmekte olan bir teknolojidir. İlk çıktığı yıllarda sanayinin bu prosesi adapte etmesi için finansal ve yasal teşvikler yetersiz olmuştur. Üzerinden bir yüzyıldan fazla zaman geçmesine karşın endüstriyel bir elektrokoagülasyon ünitesinin dizaynı hala daha deneysel bilgilere dayanmaktadır [43].

Elektrokoagülasyon prosesi, kimyasal koagülasyon konsepti ile birleştirilmiş bir elektroliz prosesi uzantısıdır. Arıtımda genellikle alüminyum veya demir elektrotlar kullanılmaktadır. Doğru akım (DC) voltajı uygulandığında anot elektrotlar kendilerini feda ederek Al^{+3} veya Fe^{+2} iyonları üretirler ve bunlar da iyi bir koagülant olan $Al(OH)_3$ veya $Fe(OH)_2$ metal hidroksitlerini oluştururlar. Demir ve alüminyum elektrotlar kullanıldığında anotta, katotta ve çözeltide meydana gelen kimyasal reaksiyonların en önemlileri Çizelge 3.1’de özetlenmiştir [43].

Çizelge 3.1 Elektrokoagülasyon prosesinde gerçekleşen önemli kimyasal reaksiyonlar [43]

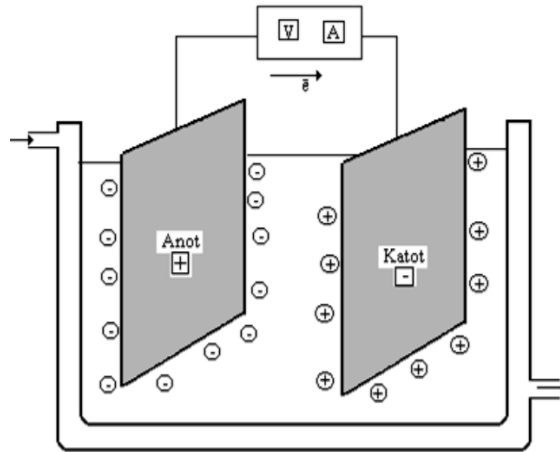
Bölge	Demir	Alüminyum
Anot	$4OH^- = 2H_2O + O_2 + 4e^-$	$4OH^- = 2H_2O + O_2 + 4e^-$
	$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$	$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$
	$Fe = Fe^{+2} + 2e^-$	$Al = Al^{+3} + 3e^-$
Katot	$2H^+ + 2e^- = H_2 (g)$	$2H^+ + 2e^- = H_2 (g)$
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$
Çözelti	$iFe^{+2} + jOH^- + kH_2O = Fe_i(H_2O)_k(OH)_j^{2i-j}$	$nAl^{+3} + mOH^- = Al_n(OH)_m^{3n-m}$
	$4Fe^{+2} + 10H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3 (g) + 8H^+$	
	$Fe^{+2} + 4H^+ + O_2 = Fe^{+3} + 2H_2O$	
	$iiFe^{+3} + jjOH^- + kkH_2O = Fe_{ii}(H_2O)_{kk}(OH)_{jj}^{3ii-jj}$	

Metalik iyonlar ve hidroksitler suda ve atıksuda ince bir şekilde disperse olmuş organik ve inorganik partikülleri destabilize ederek floklar oluşturmaktadır. Aynı zamanda katotta üretilen küçük hidrojen kabarcıkları partikülleri sudan etkili bir şekilde ayırarak oluşan flokları yüzdürebilmektedirler. Bu prosesle organik/inorganik askıda katı maddelerin yanı sıra çözünmüş organik bileşikler ve yağ damlacıkları da giderilebilmektedir. Elektrik voltajı ve reaksiyon süresi dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Aksi takdirde çok fazla flok üretilir ve bu da yüksek işletim maliyetlerinin yanı sıra çıkış suyunda yüksek askıda katı madde konsantrasyonuna sebep olabilmektedir [43]. EC prosesi suyun pH, atıksu akış hızı, voltaj, amper, elektrot materyali (demir, alüminyum, titanyum, grafit gibi) ve elektrotlar arası mesafe ile

optimize edilir. Sıcaklık ve basınç gibi değişkenler ise proses üzerinde daha az etkiye sahiptir.

Elektriksel voltaj EC proseslerindeki en önemli parametrelerden biridir ve büyük ölçüde akım yoğunluğu, elektrotlar arası mesafe, suyun iletkenliği ve elektrotların yüzeylerinin durumuna bağlıdır. Elektrokimyasal hücrenin dizaynı, elektrot kirlenmesi, güç kaynağı, işletme şartları ve prosesi desteklemek için en uygun işletmeyi sağlamak elektrokoagülasyon prosesindeki kilit noktalardır [43].

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır (Şekil 3.6). Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir [44].



Şekil 3.6 Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü [44]

Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak bağlanmaktadır. Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbirleri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır [44].

Klasik koagölasyonlar karşılaştırıldığında elektrokoagölasyonun birçok avantajı bulunmaktadır. Avantajlar şu şekilde sıralanabilir [43],[44]:

- Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir.
- Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır.
- Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında elektrokoagölasyon çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içerir.
- Ufak koloidal partiküllerin destabilizasyonunda daha etkilidir.
- Kimyasal oksidasyon, koagölasyon ve flotasyonun yaptığı işi daha az çamur üreterek yapabilmektedir.
- Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabil hale getirilir ve susuzlaştırılabilir.
- Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağlı su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler.
- Arıtma sistemi çok kompakttır ve böylelikle restoranlar ve oteller gibi kısıtlı alanları olan yerler için uygundur.
- Sadece akımın ayarlanmasıyla dozlamamanın kolayca kontrol edilebiliyor olması arıtımın otomasyonunu daha kolay yapmaktadır.

Bununla birlikte sistemin bazı dezavantajları da mevcuttur [44]:

- Çözünen 'harcanan elektrot'ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir.
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.

EC emülsiyer yağlarla, PAHlarla, zayıf çökelen katılarla, zayıf çözünen organiklerle, suya bulanıklık veren kirleticilerle, arsenik, molibden gibi eksi yüklenmiş metal türleriyle ve demir veya alüminyum ile birleşip çökelen sülfatlarla kirlenmiş atıksuların arıtılmasında

uygundur [43]. Sintine sularının yüksek klorür içeriği, dolayısıyla yüksek iletkenliği sintine sularının elektrokoagülasyonla arıtılmasında oldukça uygun bir seçenek gibi görülmektedir.

3.2.1 Yağlı Atıksuların Elektrokoagülasyonla Arıtımı ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Dimoglo vd. tarafından [45] yapılan çalışmada elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EC) ile petrokimyasal atıksulardan KOİ, bulanıklık, fenol, hidrokarbon ve gres giderimi araştırılmıştır. EF ünitesinde grafit anot ve paslanmaz çelik katot kullanılmıştır. EC prosesinde ise elektrot olarak demir ve alüminyum kullanılmıştır. Reaktör voltajı 12 V, akım yoğunluğu 5-15 mA/cm² ve kalma süresi EF için 2-20 dk ve EC için 1-10 dk aralığındadır. Deneysel çalışmalar sonucunda EC prosesinin EF sistemine göre petrolle kirlenmiş atıksulardaki belirtilen kirleticileri daha yüksek oranda giderdiği belirlenmiştir. EF prosesinde bulanıklık giderimi %83, EC prosesinde ise %88 olarak belirlenmiştir. EC prosesinde fenol, hidrokarbon ve gres giderim verimleri farklı kalma süreleri, akım yoğunluğu ve elektrot olarak demir ve alüminyum kullanılarak belirlenmiştir. KOİ gideriminin EC prosesinde kullanılan her iki anot tipi için %80 oranında gerçekleştiği, hidrokarbon gideriminin ise demir anotta daha yüksek oranda (%80) gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Asselin vd. [46] elektrokoagülasyonla sintine suyu arıtımını araştırmıştır. Çalışmada laboratuvar ölçekli 1,7 L hacimli bir elektrolitik hücre, demir ve alüminyum elektrotlar bipolar ve monopolar dizilişle kullanılmıştır. Çalışma sonucunda en yüksek verim yumuşak çelik elektrotlar monopolar dizildiğinde ve 1,5 A akım 60 veya 90 dk boyunca uygulandığında elde edilmiştir. BOİ ve yağ ve gres giderim verimleri sırasıyla %93 ve %95,6, KOİ_s ve KOİ_t giderim verimleri ise sırasıyla %61,3 ve %78,1 olarak tespit edilmiş ve C₁₀-C₅₀ hidrokarbonlarının sintine suyundan %99 oranında giderildiği ifade edilmiştir. Bunun dışında yöntemin sintine suyundan bulanıklığının giderilmesinde de etkili olduğu ve toplam askıda katı madde ve bulanıklık giderim verimlerinin sırasıyla %99,8 ve 98,4 olduğu belirtilmiştir. Optimum şartlarda işletilen elektrokoagülasyon prosesinin 1 m³ sintine suyu arıtımı için 0,46 \$ maliyetinin olduğu belirlenmiştir.

Andrade tarafından [47] gerçekleştirilen yüksek lisans çalışmasında elektrokoagülasyon prosesi ile sintine suyundan ağır metal giderimi araştırılmıştır. Sentetik sintine

suyundaki bakır, nikel ve çinko metallerinin sürekli akışlı bir EC prosesindeki giderim verimleri ve arıtımın işletme maliyeti değerlendirilmiştir. Çalışma sonunda elektrot olarak alüminyum-karbon çeliği seçilmiş ve optimum işletme şartları 1 L/dk debi ve 7,5 A voltaj olarak belirlenmiştir. Bu optimum şartlar altında çinko giderim verimi %99, bakır ve nikel giderim verimleri %70 olarak bulunmuş, işletme maliyeti düşük çıkmıştır ve akım yoğunluğunun giderim verimleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Giderilen kirleticinin gramı başına giderim maliyet nikel için ortalama 1,95 \$, çinko için 0,6 \$ ve bakır için 0,88 \$ olarak hesaplanmıştır.

Körbahti ve Artut [40] kesikli bir elektrokimyasal reaktörde Pt/Ir (platinyum/iridyum) elektrotlar kullanarak sintine suyunun arıtımı ve yağ/su emülsiyonlarının elektrokimyasal olarak giderilmesi üzerine çalışmışlardır. Optimize şartlar, %100 sintine suyu ($KOI_0 = 3.080$ mg/L), % 50/50 deniz suyu/tatlı su, $12,8$ mA/cm² akım yoğunluğunda ve 32°C reaksiyon sıcaklığında en istenir sonuçlar için elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 26,2 kJ/mol olan KOİ parametresini temel alarak bütün kirleticilerin elektrokimyasal dönüşümünün kinetik çalışmaları 1. derece olarak sonuçlanmıştır.

Sekman vd. tarafından [34] gerçekleştirilen çalışmada yağ/su emülsiyonlarının azaltılması ve kesikli bir reaktörde alüminyum elektrotlar kullanarak gemi atığı kabul tesisinden alınan yağlı atıksıların arıtımı araştırılmıştır. Farklı akım yoğunluklarında ve işletme sürelerinde alüminyum elektrotların AKM, KOİ ve yağ ve gresi gidermedeki etkinliği araştırılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında sintine atıksularının karakteristiğinin 13,3-660 mg/L AKM, 240-2.783 mg/L KOİ ve 6,5-736 mg/L yağ ve gres gibi çok geniş bir aralıkta değiştiği belirtilmiştir. Çalışmanın sonunda, AKM, KOİ ve yağ ve gresin alüminyum elektrotların kullanıldığı EC prosesiyle etkili bir şekilde giderilebildiğine değinilmiştir. %98,8 AKM giderimin elde edildiği 5 dk temas süresi ve 16 mA/cm² akım yoğunluğu optimum EC şartları olarak kabul edilmiştir. Bütün akım yoğunluklarında ilk 5 dakikalık süre içerisinde kayda değer KOİ giderimleri (%61-90) elde edilmiştir. En iyi KOİ giderimi ise 12 mA/cm² akım yoğunluğu ve 20 dakikalık EC süresinde elde edilmiştir. Yağ ve gres için ise bütün akım yoğunluklarında 10 dakikalık EC süresinde %80'den fazla giderim elde edilmiştir.

Körbahti ve Artut tarafından [48] gerçekleştirilen çalışmada, gemi üzerinde kompakt bir sintine suyu arıtma sistemi dizayn etmek için yukarı akışlı elektrokimyasal reaktörde anot elektrot olarak platin kullanılmıştır. %100 sintine suyu ($KOI_0 = 3.080$ mg/L), %50/50 deniz suyu/tatlı su, $12,8$ mA/cm² akım yoğunluğunda ve 32°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen maliyet analizlerinde en iyi işletme performansı 390 dk kalma süresi ve 480 dk reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Yanıt yüzeyle optimize edilmiş şartlar altında, KOİ giderimi %90, bulanıklık giderimi %97, çıkış pH değeri 8,1, kütle transfer sabiti $0,494 \times 10^{-5}$ m/sn ve giderilen kg KOİ başına enerji, tüketimi ortalama 44,8 kWh olarak bulunmuştur.

Rinçon ve La Motta tarafından [33] yapılan çalışma, sintine suyunun elektrokoagülasyonla arıtılmasını yağ emülsiyonları ve ağır metallerin (bakır, nikel, çinko) giderim verimlerine odaklanarak değerlendirmektedir. Deneyler sürekli akışlı bir reaktör ve sentetik sintine suyu ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda EC prosesinin yağ ve gresi gidermede oldukça etkili olduğu belirtilmiştir. Yağ ve gres giderimi için en iyi arıtım ve en düşük maliyet, karbonlu çelik-alüminyum elektrotlar kullanıldığında, kalma süresi 1 dakikadan az olduğunda, debi 1 L/dk ve akım yoğunluğu $0,6$ A/cm² olduğunda elde edilmiştir. Filtrasyondan önceki çıkış suyunun yağ ve gres konsantrasyonu her zaman 10 mg/L'den düşük bulunmuştur. Ağır metaller için ise en iyi verim %99 ile çinkoda, karbonlu çelik-alüminyum elektrotlar kullanıldığında, debi 1 L/dk olduğunda, çıkış suyu geri devrettirildiğinde ve akım 7,5 A olduğunda elde edilmiştir. Bakır ve nikelin gideriminin daha zor olduğu ve %70 giderim verimi elde edildiği belirtilmiştir.

Bilgili vd. [44] gemilerden kaynaklanan petrol ve petrol türevli atık kabul tesislerinin atıksularının EC prosesi ile arıtılabilirliğinin araştırılması amacıyla Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'nde pilot ölçekli bir çalışma gerçekleştirmiştir. Her bir KOİ değeri için 25, 50, 75, 100 ve 125 A/m² akım yoğunluklarında çalışmalar gerçekleştirilmiş, her bir akım yoğunluğunda deney başlangıcından itibaren 10, 20, 30, 45 ve 60 dakikalık periyotlarla numuneler alınarak çöktürme işlemine tabi tutulmuş ve duru fazda pH, KOİ, AKM ve yağ ve gres analizleri gerçekleştirilerek optimum işletme süresi ve akım yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. Tüm çalışmalarda AKM gideriminin (yaklaşık %60) reaksiyonun ilk 30 dakikası içerisinde maksimum değere ulaştığı ve bundan sonra verimin önemli

ölçüde değişmediği görülmektedir. Arıtma çalışmaları sonrasında yağ-gres konsantrasyonlarının tüm akım yoğunluklarında yaklaşık olarak 20 mg/L (%80 üzeri giderim verimi) seviyelerinde ölçülmüş olup, 20-30 dakikalık reaksiyon süresinden sonra konsantrasyonlarda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Düşük ve yüksek KOİ aralığında en yüksek giderim verimi 50 A/m² akım yoğunluğunda tespit edilmiştir.

Carlesi vd. tarafından [49] gerçekleştirilen yenilikçi elektrokimyasal reaktör çalışmasında, paralel plaka elektrotlar yağın ayrılmasını ve yüzdürülmesini, metallerin elektriksel indirgemesini ve çözünmüş organik maddenin elektro-oksidasyonunu gerçekleştirebilmek amacıyla çalıştırılmıştır. Renk, bulanıklık, KOİ ve Pb-Zn konsantrasyonları ortalama 2 saatlik bir işletme sonucunda sırasıyla %80, 70, 50 ve 40 oranlarında giderilmişlerdir.

Ulucan vd. tarafından [50] gerçekleştirilen çalışmada sintine suyunun yüksek klorür içeriği ve dolayısıyla yüksek iletkenliğinin EC prosesi için oldukça uygun ve avantaj sağlayan bir özellik olduğundan bahsedilmiştir ve sintine suyunun EC/EF prosesi ile arıtımı araştırılmıştır. Deneyler yanıt yüzey metoduna göre belirlenmiş istatistiksel setlere göre gerçekleştirilmiştir. Yanıt yüzey metoduna göre optimizasyona geçilmeden önce bir ön çalışma gerçekleştirilmiş ve en yüksek giderim verimlerinin orijinal pH olan 6,95’de elde edildiği belirtilmiştir. Ön çalışma göz önünde bulundurularak istatistiksel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve 9,87 mA/cm² akım yoğunluğunda, yaklaşık 13 dakika temas süresi ve yaklaşık 29°C reaktör içi sıcaklık ile KOİ ve yağ ve gres için optimum giderim verimleri sırasıyla %90,3 ve %81,7 olarak bulunmuştur.

3.3 Biyolojik Arıtma Sistemleri

Literatürde yağlı, petrollü suların arıtımında ve gemi kaynaklı yağlı sintine sularının arıtımında aerobik ve anaerobik arıtma yöntemleri ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Sintine suyu yağlar ve petrol ürünleri başta olmak üzere çok değişik hidrokarbon bileşiklerini ve çok sayıda başka kirleticileri de ihtiva etmektedir. Mikroorganizmaların bu bileşikleri biyolojik olarak ayrıştırabilmeleri için değişik enzimler üretmeleri gerekmektedir. Sintine suyunun biyolojik arıtımında kullanılan bakteriler genellikle aerobik olmakla birlikte anaerobik bakterilerin de bu tip atıksuların arıtımında kullanılması ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Aerobik biyolojik sistemlerde anaerobik

sistemlerde ortaya çıkan kötü koku oluşumu görülmemektedir. Ayrıca ayrışma için gerekli olan süre anaerobik sistemlere göre daha kısadır. Arıtma prosesinin başlangıcında toz halinde hazır kültürler kullanılabileceği gibi, doğal olarak bulunabilen ve sınırlı suya alıştırılmış mikroorganizmalar da kullanılabilir. Mikroorganizmaların faaliyetlerini sürdürebilmeleri için nütrient (azot, fosfor ve bazı durumlarda demir) ve oksijen ihtiyaçlarının karşılanması gerekmektedir.

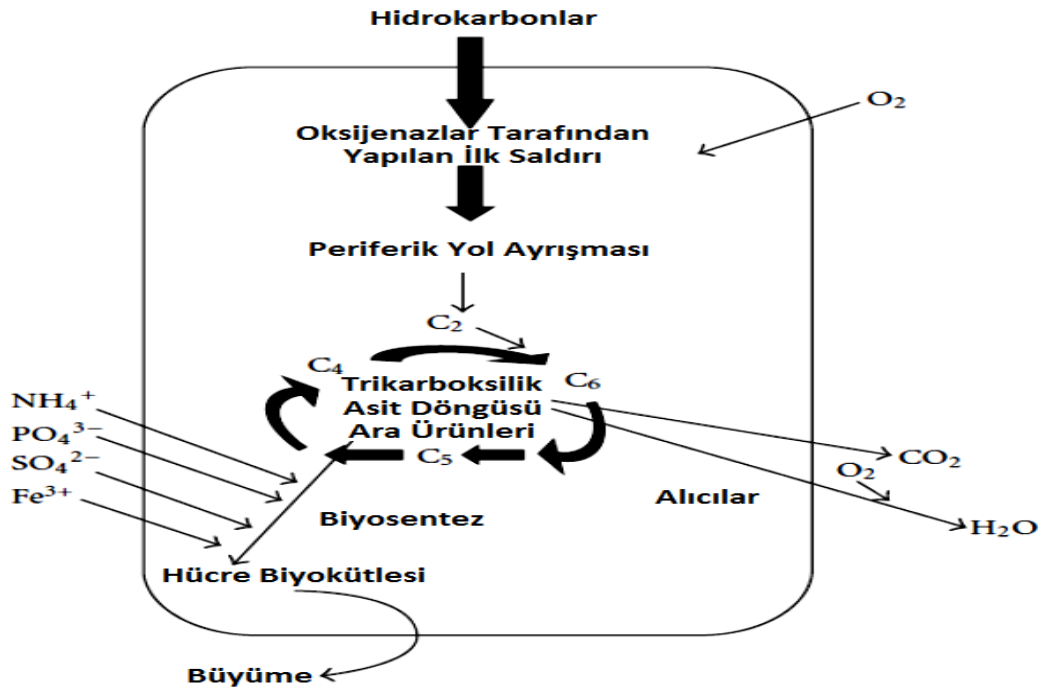
1946 yılında Claude E. ZoBell mikroorganizmaların hidrokarbonlar üzerindeki etkilerini araştırması üzerine birçok mikroorganizmanın hidrokarbonları enerji ve karbon kaynağı olarak kullanabildiğini ve bu organizmaların doğada yaygın bir şekilde mevcut olduğunu tespit etmiştir ve hidrokarbonların mikroorganizmalar tarafından kullanımının petrol karışımını oluşturan bileşiklerin kimyasal yapısına ve çevresel faktörlere bağlı olduğunu kaydetmiştir. Bundan sonra petrolün farklı yaşam çevrelerindeki etkilerini araştıran birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda petrolün biyolojik olarak ayrışmasının mikrobiyal popülasyonun yapısına, hidrokarbon kirliliğinin miktarına ve çevresel faktörlere bağlı karmaşık bir süreç olduğu belirlenmiştir [51], [52].

Petrol hidrokarbonları dört sınıfa ayrılabilir: doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, asfaltinler (fenoller, yağ asitleri, ketonlar, esterler ve porfirinler) ve reçineler (piridinler, kinolinler, karbazoller, sülfoksitler ve amidler). Birçok mikroorganizma petrol hidrokarbonlarını ayrıştırabilecek enzimatik yeteneğe sahiptir. Ancak hidrokarbonların ayrıştırılmasını kısıtlayan en önemli faktörlerden biri bu ayrışmayı gerçekleştirecek bu mikroorganizmaların doğada sınırlı sayıda bulunmasıdır. Hidrokarbonların mikrobiyal ayrışma hassasiyetleri farklılık göstermektedir ve bu hassasiyet genellikle şu şekilde sıralanmaktadır: lineer alkanlar > dallanmış alkanlar > küçük aromatikler > siklik alkanlar. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHlar) gibi yüksek moleküler ağırlığa sahip bazı bileşikler ise hiçbir şekilde biyolojik olarak giderilemeyebilirler [51], [52].

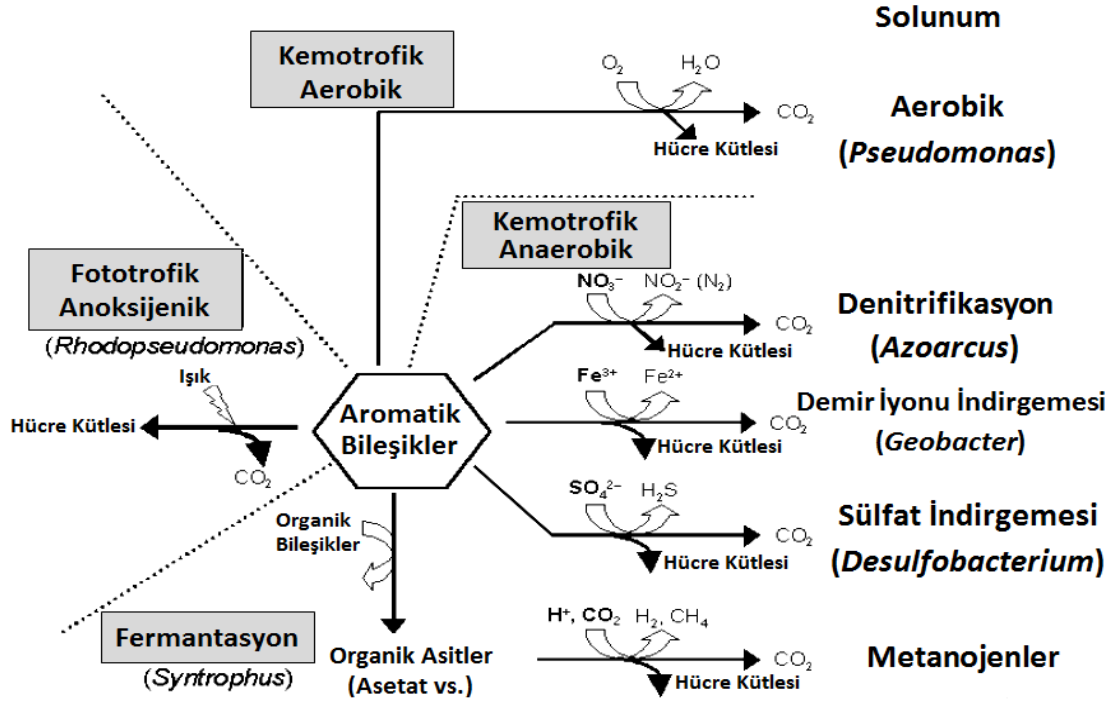
Deniz ortamındaki hidrokarbonların ayrışmasını sırasıyla bakteriler, mayalar ve mantarlar gerçekleştirmektedir. Floodgate tarafından yapılan çalışmada, deniz ortamından alınan örneklerle 25 cins hidrokarbon ayrıştıran bakteri ve 25 cins hidrokarbon ayrıştıran mantar izole edilmiştir. Bartha ve Bossert tarafından

gerçekleştirilen çalışmada ise 22 cins bakteri ve 31 cins mantar izole edilmiştir. Hidrokarbonların ayrışması çok geniş sıcaklık aralıklarında gerçekleşebilmektedir. Ancak düşük sıcaklıklarda enzimatik aktivasyonun düşmesi sebebiyle ayrışma hızı da düşmektedir. Tatlı sularda ideal sıcaklık 20-30°C arasında iken tuzlu sularda ideal sıcaklık 15-20°C'dir. Bu sıcaklıkların üstünde hidrokarbonların zehirlilik derecesi artmakta ve mikrobiyal faaliyet yavaşlamaktadır [51], [52].

Hidrokarbonla kirlenmiş denizlerde oksijenin az olması ve hatta çoğunlukla anoksik şartlar hakim olmasına rağmen hidrokarbonların arıtımı konusunda daha çok aerobik bakteriler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Biyolojik ayrışmanın birinci adımı için genellikle aerobik koşullar gerekmektedir. Ancak aromatik, düşük moleküler ağırlıklı hidrokarbonların anaerobik koşullarda biyolojik olarak ayrışabildikleri de tespit edilmiştir. Aerobik proseslerde mikroorganizmalar enzimler aracılığı ile moleküler oksijeni elektron alıcı olarak kullanarak enerji üretirler (Şekil 3.7). Anaerobik proseslerde, nitrat, sülfat ve karbondioksit gibi inorganikler elektron alıcı olarak kullanılır, bu şekilde organik ve bazı inorganik maddeler yeni hücre sentezi veya enerji kazanma amacıyla mikroorganizmalar tarafından kullanılarak nihai ürünlere dönüştürülürler (Şekil 3.8) [52], [53].



Şekil 3.7 Hidrokarbonların mikroorganizmalar tarafından aerobik parçalanmasının temel prensibi [52]



Şekil 3.8 Aromatik bileşiklerin mikrobiyal kullanımı [53]

3.3.1 Petrollü Atıksuların Biyolojik Arıtımı ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Guyot vd. tarafından [54] yapılan çalışmada 3 L hacimli yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerle (UASB), petrokimyasal tesisten çıkan atıksuların anaerobik arıtılması araştırılmıştır. Reaktörlerden birine (A) petrokimya endüstrisinde aerobik arıtma tesisi çamuru, diğerine (B) evsel atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamur verilerek anaerobik sisteme adaptasyon sağlanmıştır. İşletmenin sonuna doğru iki reaktörde de aynı verime ulaşılmış ve HRT 3 günde A reaktöründe organik yükleme 2,6 kg KOİ/m³.gün olup KOİ giderimi %44,4; B reaktöründe ise organik yükleme 2,2 kg KOİ/m³.gün olup KOİ giderimi %43,9 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak UASB yönteminin bu atıksular için uygun bir yöntem olmayacağı sonucuna varılmıştır.

Macarie vd. tarafından [55] gerçekleştirilen çalışmada bir petrokimya tesisinin çıkış suyu iki adet UASB reaktör ve bir adet aşağı akışlı tübüler sabit film reaktör kullanılarak araştırılmıştır. UASB reaktörlerinden biri (T) petrokimya endüstrisi arıtma tesisinden gelen aktif çamur anaerobik stabilizasyon havuzundan alınan çamurlarla aşılacaktır. Diğer UASB reaktörü (U) ve sabit film reaktör ise bir kentsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik sisteme adaptasyonu gerçekleşmiş aktif çamurla aşılacaktır. Ham

atıksu sisteme verilmeden önce çökeltilmiş ve nötralize edilmiştir. Çökeltme sonucunda AKM’de %70 ve KOİ’de %37 giderim elde edilmiştir. KOİ gideriminde en iyi sonuçlar T reaktörü için HRT 2,7 gün ve organik yük 2,6 kg KOİ/m³-gün iken %46,4; U reaktörü için HRT 3,2 gün ve organik yük 3,2 KOİ/m³-gün iken %43,9 olarak elde edilmiştir. Aşağı akışlı reaktörde KOİ giderimi diğer reaktörlere göre daha yüksek ve %74,5 olarak belirlenmiştir. Bu reaktörde organik yükleme 1,8 kg KOİ/m³-gün ve hidrolik bekletme süresi 3,4 gün olarak işletilmiştir.

Yang vd. tarafından [56] yapılan laboratuvar ölçekli çalışmada, yüksek tuzluluk olması durumunda disperse haldeki dizel yakıtın aerobik yukarı akışlı batık biyofiltre ile birleştirilmiş damlatmalı filtreye biyolojik ayrışma verimi araştırılmıştır. %2 tuzluluk şartı altında, besleme suyundaki TOK konsantrasyonu 1.000 mg/L ve hacimsel yükleme 1,5 kg TOK/m³.gün olduğu durumlarda bile %90’dan fazla TOK giderimi elde edildiği belirlenmiştir. Biyofiltreye beslenen dizel yakıtın %7’sinden daha azının buharlaştığı ve tutulan VOC’un damlatmalı filtrede %68 oranında giderildiği belirlenmiştir. Beslenen dizel yakıtın yaklaşık %8’inin VOC olduğu ve damlatmalı filtrenin 10 saatlik bir bekletme süresi ve boş bir filtre yatağıyla, yakaladığı VOC’lerin %68’ini giderebildiği belirtilmiştir.

Nievas vd. tarafından [57] gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli çalışmada, yağlı sintine sularının yerel mikrobiyal kültüre adaptasyonları sırasındaki biyoemülsifiyer üretimi ve pH’daki azalma gözlemlenmiştir. Ortamın pH’ı, NaOH veya Tris-HCl tamponu ilavesi ile değiştirildiği zaman (pH 7,8), en iyi hidrokarbon indirgemesi ve biyobozunma NaOH arıtımı ile bulunmuştur. 10 günlük kültür gelişiminden sonra bu arıtımla, sırasıyla toplam hidrokarbon giderimi ve biyobozunma verimleri n-alkanlar için %97 ve %86, toplam alifatik hidrokarbonlar için %40 ve %30, toplam aromatik hidrokarbonlar için %25 ve %17 olarak kaydedilmiştir.

Penny ve Yeh [58] yaptıkları çalışmada geliştirdikleri yağ-su ayırma sistemlerinden bahsetmişlerdir. Proses 3 aşamadan oluşup 3. aşaması hidrokarbon indirgeyen bakterilerin optimum büyüme fazında tutulduğu biyolojik arıttır. 2. aşamada sintine suyu milyonlarca hidrokarbon indirgeyen bakterinin yüzeyine tutulduğu ve temas süresini uzatan destekleyici matris medyanın arasından geçmektedir. Hidrokarbonların optimum biyolojik indirgenmesi, bol oksijen ve uygun miktarlarda azot, fosfor ve iz

mineral kaynakları olduğunda, pH 6-8 ve sıcaklık 10-35°C aralığındayken gerçekleşmiştir.

Nievas vd. tarafından [59] kontrollü şartlar altındaki bir biyoreaktörde sintine atığı yağlı fazından alınan yerli mikrobiyotaya ile biyobozunabilirlik denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sintine atığından petroli dizel yağı ve PAH indirgeyiciler izole edilmiştir. Bu bakterilerin *Pseudomonas* türüne ait olduğu ve 16S rDNA filogenetik analizle *Pseudomonas stutzeri* türüne oldukça yakın olduğu belirtilmiştir. 14 günlük bir işletme sonucunda, sintine atığının yerel mikrobiyal topluluğunun sintine atığı yağlı fazının (%1 v/v) hekzanla ekstrakte edilebilen maddelerini %70, toplam hidrokarbonlarını %68 ve toplam aromatik hidrokarbonlarını %90 oranında biyolojik olarak indirgeyebildiği bulunmuştur.

Li-jun vd.[60] düşük sıcaklıklar altında mühendislikle elde edilen bakteriler biyolojik çoğalma teknolojisi adapte edilerek iki kademeli anoksik/oksik (A/O) bir pilot tesis çalışması gerçekleştirmişlerdir. Deneysel çalışmalar sonucunda giriş atıksuyunda KOİ 370-910 mg/L, NH_4^+ -N 10-70 mg/L arasında değişirken çıkışta bu değerler 80 mg/L ve 8 mg/L olarak belirlenmiştir. GC-MS analizlerine göre klasik arıtma tesisi ve pilot tesis çıkış suyunda 68 adet dirençli organik kirletici bulunurken, çalışmada kullanılan bu sistem sayesinde bu maddelerin sayısı %50'den fazla azalarak 32 olarak belirlenmiştir.

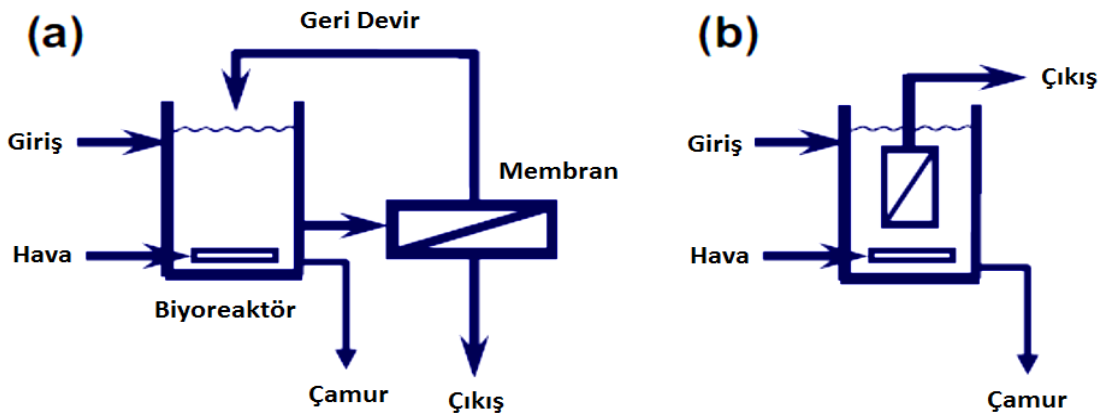
Shokrollahzadeh vd. [61] İran'daki bir petrokimya tesisinin atıksularının arıtılması için aktif çamur tesisinde çalışmalar yapmışlardır. Aktif çamur prosesinin verimini belirlemek için sıcaklık, pH, çözülmüş oksijen, KOİ, etilendiklorid, vinilklorid ve toplam hidrokarbon parametreleri 6 ay boyunca takip edilmiştir. Çalışmada baskın kirleticilerin normal alkanler (C_{10} - C_{21}), aromatikler ve polisiklik hidrokarbonlar olduğu belirlenmiştir. Aktif çamur sisteminde elde edilen maksimum giderim verimleri KOİ, etilendiklorid, vinilklorid ve toplam hidrokarbon için sırasıyla %89, 99, 92 ve 80 olmuştur. Arıtımda *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Comamonas*, *Cytophaga*, *Acidovorax*, *Sphingomonas*, *Bacillus* ve *Acinetobacter* türlerinin etkin olduğu belirlenmiştir.

Zhang vd. [62] gerçekleştirdikleri çalışmada, ham petrolün ve makine yağının geleneksel aerobik aktif çamur sisteminde biyolojik bozunabilirliğini geliştirmek için rhamnolipit içeren hücresiz kültür broth kullanmışlardır. 20°C'de 11,2 mg/L rhamnolipit ham petrolün giderilme verimini %17,7'den %63'e çıkarmıştır. 25°C'de ise giderim

verimi rhamnolipit olmadığında %22,3 iken rhamnolipit olması halinde %80'nin üzerine çıkmıştır. Benzer şekilde, 20°C'de 22,5 mg/L rhamnolipit 24 saatlik arıtım ile makine yağlarının giderim oranını %24'den %92'ye çıkartmıştır. Hidrokarbonların giderimindeki bu gelişme, çözünübilirlikteki gelişme ve arayüz geriliminin rhamnolipitlerle azaltılmasına bağlanmıştır. Sonuç olarak, hücre kültüründen alınan ham rhamnolipit çözeltisinin doğrudan uygulanmasının etkili olduğu ve atıksudan yağlı bileşiklerin giderilmesinde ekonomik bir yöntem olacağı belirtilmiştir.

3.4 Membran Biyoreaktör

Membran biyoreaktörler (MBR), aktif çamur sisteminin bir membran ayırma sistemiyle birleştirilmesi sonucu oluşan bir prosestir. Membran ayırımında MF veya UF membranlar kullanılmaktadırlar ve klasik aktif çamur sistemlerinde aktif çamur ünitesinin hemen arkasında bulunan çöktürme havuzlarının işlevini görmektedirler. Membranlar ve dolayısıyla MBR prosesleri oldukça yeni teknolojilerdir. İlk membran biyoreaktörler ticari olarak 1960lar'ın sonlarına doğru üretilmeye başlanmıştır. Bu ilk üretilen MBR klasik aktif çamur sistemi bir UF ünitesi ile birleştirilip gemi üzerinde atıksuların arıtımında kullanılmıştır. İlk membran biyoreaktörler Şekil 3.9 (a)'da şematik olarak gösterilen harici MBR (hMBR)olarak tasarlanmış olsalar da günümüzde batık MBR (bMBR) sistemleri (Şekil 3.9(b)) geri devire gerek olmayışı, yoğun MLVSS dolayısıyla tıkanan membranların hava kabarcıkları sayesinde tıkanmasının gecikmesi ve 10 kPa gibi oldukça düşük transmembran basınç ihtiyacı gibi avantajlarından dolayı su ve atıksu arıtımında daha yaygın kullanılmaktadır [39], [43], [63].



Şekil 3.9 MBR konfigürasyonları: (a) harici MBR ve (b) batık MBR [63]

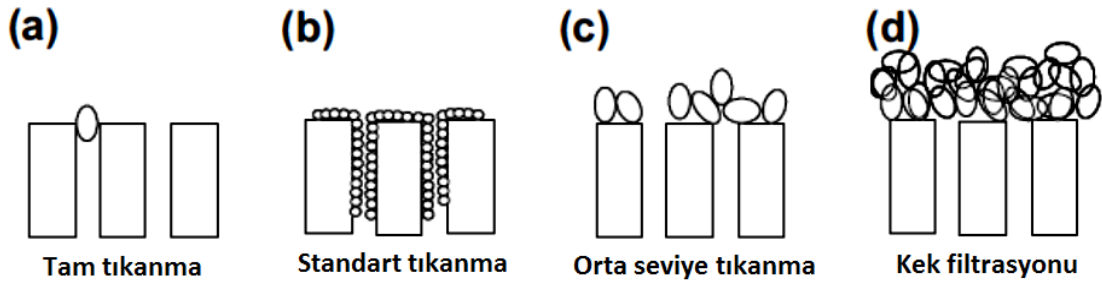
MBR sistemleri aktif çamur sistemleri ile aynı mantıkla çalışmakla birlikte klasik aktif çamur sistemlerine göre birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar [43], [63];

- Oldukça kompakt sistem olmaları ve az yer kaplamaları,
- Yüksek biyokütle konsantrasyonlarında çalıştırıldıklarından (20-30 gr/L) hidrolik bekletme sürelerinin oldukça düşük olması,
- Yüksek çamur yaşı ve düşük besin/mikroorganizma oranı gibi işletme şartlarından dolayı oldukça az miktarda çamur üretiliyor olması,
- Membran filtrasyonu ile yüksek oranda partikül ve patojen giderimin sağlanması,

olarak sıralanabilir. Bununla beraber, oluşan konsantre akımın uzaklaştırılmasının problem olması, yüksek enerji maliyeti, membranların tıkanması ve dolayısıyla temizlenmesi veya yenilenmesinden dolayı oluşan maliyetler, aktif çamur gibi klasik teknolojiler ile karşılaştırıldığında yüksek risk ve maliyeti ve yüksek maliyet/verim oranı MBR sistemlerinin dezavantajları olarak sıralanabilir.

Membran biyoreaktörlerin kullanımının yaygınlaşmasında en büyük engel membran kirlenmesidir. Membran kirlenme mekanizması, aktif çamurun reolojik ve fizyolojik karakterine bağlı çok kompleks bir mekanizmadır. Ekstraselüler polimerik maddeler (EPS), aktif çamurda bulunan mikroorganizmaların faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan mikrobiyal ürünlerdir. Sistemde hücre dışı salgıların artışı viskoziteyi arttırmakta ve buna bağlı olarak süzüntü akısı da azalmaktadır [64]. Hücre dışı salgılar, membran yüzeyinde adsorplanarak kek oluşumunu hızlandırmaktadır. Ayrıca hücre dışı salgılar membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının porozitesini azaltmakta ve tıkanmayı arttırmaktadır. Bununla beraber yapılan çalışmalara göre askıdaki katı maddelerden oluşan tıkanma, askıda katı madde içermeyen aktif çamurdan oluşan tıkanmadan daha azdır. Askıda katı maddelerin tıkanma özelliği kek tabakası direnci ile açıklanırken, çözünür ve koloidal materyallerin membran tıkanmasında, membran porlarının bloklanmasının etkili olduğu tahmin edilmektedir. Bütün bu kompleks mekanizmalardan ve filtrasyonu etkileyen işletme şartlarından dolayı tıkanma modellemesi oldukça güçtür. Bu yüzden basit ve kullanışlı modeller elde etmek için membran tıkanmasında baskın mekanizmalar dikkate alınarak dört farklı tıkanma

modeli oluşturulmuştur. Bu modeller, kek filtrasyonu, orta seviye tıkanma, standart tıkanma ve tam tıkanma olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 3.10) [63].



Şekil 3.10 Tıkanma mekanizmaları [63]

Yağlı atıksuların arıtımında hem polimerik hem de seramik membran türleri kullanılmaktadır. Polimerik membran seramik membranlardan daha ekonomiktir fakat membran değiştirilmesi ve bakımı daha zordur. Seramik membranlar pahalı bir tercih olmasına rağmen membran ömrü 10 seneye kadar uzayabilmektedir. Yapılan çalışmalar seramik membranların polimerik membranlara oranla yağ-su ayırımında daha etkin olduğunu ve kimyasal dayanıklılık, stabilite ve geniş pH aralığı değerleri gibi daha iyi özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

3.4.1 Yağlı Atıksuların MBR Arıtımı ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Literatürde petrolü ve yağlı atıksuların MBR sistemleri ile arıtımıyla ilgili birçok çalışma bulunmasına rağmen sintine suyu arıtımında membran sistemlerinin kullanılması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların çoğu ise gerçek sintine suyu kadar kompleks olmayan sentetik numunelerle yapılmıştır.

Scholz ve Fuchs[65] yüzey aktif maddeler içeren yağ-su emülsiyonlarının MBR ile arıtılabilirliğini araştırmış ve çalışmada harici bir ultrafiltrasyon membran ünitesi kullanılmıştır. Yüksek aktif çamur konsantrasyonuna sahip membran biyoreaktörlerde yapılan denemelerde yüzey aktif maddeler içeren yağlı atıksuların yüksek bir verimle arıtılabildiği tespit edilmiştir. MBR işletilmesi sırasında uygulanan organik yüklemelerde 13,3 saatlik HRT ile fuel-oil ve makine yağlarının %99,99 oranında giderildiği belirlenmiştir. Fuel-oil'in maksimum ayrışma hızı 0,82 gr hidrokarbon/gr MLVSS-gün olarak belirlenirken ortalama olarak 0,26-0,54 gr hidrokarbon/gr MLVSS-gün değerleri elde edilmiştir. KOİ ve TOK giderim oranları ise fuel-oil ve makine yağı için sırasıyla %94

ve %97 olarak belirlenmiştir. MBR işletimi sırasında ortaya çıkan nütrient ihtiyacı klasik sistemlerde ihtiyaç duyulan miktarların %10'u kadar olduğu belirlenmiştir.

Rahman ve Al-Malack [66]  apraz akışlı bir membran biyoreaktörün petrol rafinerisi atıksuyunun arıtılmasında kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Prosesin verimi 5.000 ve 3.000 mg/L MLSS konsantrasyonlarında KOİ giderim verimi ile incelenmiştir. Çalışma sonucunda her iki MLSS değerinde de KOİ giderim verimleri %93' n üzerinde belirlenmiştir. Ayrıca HRT'nin prosesin verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Viero vd. tarafından [67] gerçekleştirilen çalışmada rafineri atıksuyunun sabit akıda çalıştırılan bir batık MBR sistemi ile arıtılabilirliği araştırılmış ve işletme süresince bMBR sistemine, petrol rafinerilerinde ortaya çıkan yüksek oranda fenolik bileşiklerde içeren yağlı atıksularla besleme yapılmıştır. Yüksek organik yüklemenin etkisi organik madde ve fenol giderimine bağlı olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca yüksek organik yüklemenin membran performansına etkisi de araştırılmıştır. Çalışma sonunda, bMBR sisteminin sadece biokütlenin kullanıldığı reaktöre göre KOİ ve TOK gideriminin %17-20 arasında arttığı belirlenmiştir. Organik madde giderimine ilaveten çalışmanın her aşamasında fenollerin de önemli ölçüde giderildiği görülmüştür. Besleme suyunda değişiklik yapıldığında çıkışta polisakkarit konsantrasyonunun önemli ölçüde arttığı ve bunun membran tıkanması üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Sun vd. [39] sintine suyunun biyofilm-MBR sistemine etkisini araştırdıkları çalışmalarında besleme suyuna sintine suyu ilave edildiğinde biyofilm reaktöründe TOK gideriminin sadece biyolojik ayrışma prosesine değil, yağ emülsiyonlarının gravite ile ayrılması prosesine de bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Çözünmüş organik madde gideriminin, yüzey aktif bir madde olan ve bu çalışmada kullanılan sodyum dodekilbenzensulfonik konsantrasyonun artmasıyla azaldığı belirlenmiştir. Biyofilm-MBR reaktörüne sintine suyu beslemesi yapıldığında membran tıkanmasının araştırılması için biokütlenin partikül boyut dağılımı analizlerinin yeterli olmadığı görülmüş ve yüzey aktif madde konsantrasyonun membran performansı ve tıkanması üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Soltani vd. [68] yaptıkları çalışmada petrol türevli atıksuların MBR ile arıtımını araştırmışlardır. Kullandıkları atıksu yüksek miktarda tuz ve yağ içermektedir. Klasik aktif çamur ve membran biyoreaktörde bakterilerin normal bir gelişim gösterdiğini, ancak bir adaptasyon süresine ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. İran'ın güneyindeki deniz tortularından farklı numuneler alınarak analiz edilmiş farklı bakteri grupları izole edilerek, yüksek tuzluluk şartlarına adapte edilmiştir. Numunelerdeki yağın giderilmesinde bakteri performansı ve verimliliği incelenmiştir. Çalışmalar sonunda, çok yüksek tuzluluk bulunduğu durumda bakterilerin 2 tür hidrokarbonu biyolojik olarak indirgeyebildiği bulunmuştur. Bu bakteriler, batık içi boş fiber MBR tankına aşılarmıştır.

Sun vd. tarafından [69] gerçekleştirilen çalışmada biyofilm MBR prosesi kullanılarak gemi üzerinde gemi kaynaklı atıkların arıtılması için bir sistem geliştirilmiştir. Çalışmanın amacı, arıtımı geliştirmek için siyah/gri atıksuların sintine suları ile birlikte arıtılması ve gemide üretilen bütün atıksuların tekrardan kullanılmasıdır. Çalışma kapsamında tabaka seramik membranlar geliştirilmiş ve bu membranlar geri devirli, ayrı bir tanka yerleştirilerek biyofilm MBR prosesinde kullanılmıştır. HRT, giriş yağ konsantrasyonu, şok organik yükleme, giriş tuzluluğu gibi işletme parametreleri araştırılmıştır. Biyofilm MBR sisteminin arıtma kapasitesi 160 mg/L fuel oil'e kadar, hatta 8 saatlik HRT'de daha da yüksek (şok yükleme testinde 400 mg/L) giriş yağ konsantrasyonlarına kadar arttırılabilmektedir.

Pendashteh vd. [70] gerçekleştirdikleri çalışmada yüksek tuzluluk içeren yağlı bir sentetik atıksuyun MBR ile arıtımı sırasında tıkanmaya sebep olan kek tabakasının karakterizasyonuna odaklanmışlardır. Ayrıca ultrasonun ve dört farklı yumaklaştırıcının (alüminyum sülfat, çitosan, demir klorür, polialüminyum klorür) membran tıkanmasını azaltma üzerine etkisi çalışılmıştır. FTIR Spektroskopisi, SEM, AFM, EDX, ICP ve PSA ile incelenmiştir. FTIR sonuçları, membranın tıkanan katmanının EPS (proteinler, polisakkaritler vs.), hidrokarbon bileşikleri ve inorganik maddelerden oluşan organik ve inorganik kirleticilerin birikmesinden dolayı oluştuğunu göstermiştir. SEM analizleri çubuk şeklindeki bakteri kümelerinin membran kek tabakasının bileşenlerinden biri olduğunu göstermiştir. EDX ve ICP sonuçları Mg, Al, Ca, Na, K ve Fe elementlerinin kekteki temel metaller olduğunu göstermiştir. PSA sonuçları membran kirleticilerinin ardışık membran biyoreaktördeki MLSS'den çok daha ufak boyutta olduğunu

göstermiştir. Kirlenmeyi azaltma çalışmaları organik yumaklaştırıcıların inorganik kimyasallara göre daha etkili olduklarını ama genel anlamdaki etkilerinin kayda değer olmadığını göstermiştir.

3.5 Membran Prosesleri

Membranlar su ve atıksudaki fiziksel, kimyasal ya da biyolojik bileşenlerin bir kısmını geçiren, bir diğer deyişle iki faz arasında yarı geçirgen bir bariyer olarak tanımlanmaktadır. Membranlarla ilgili ilk bilimsel çalışmalar 18. yy ile başlanmıştır. Membranlarla gerçekleştirilen ilk araştırmaların temel amacı prosesin fiziko-kimyasal prensibini ve difüzyon mekanizmasını açıklamak olmuştur. İlk bilinen membran-difüzyon deneyi 1748 yılında Fransız A. Nollet tarafından gerçekleştirilmiş ve böylece ozmos olayı tanımlanmıştır. Fick'in difüzyon kanunu (1855), 1901'de kimya alanında Nobel Ödülü'ne layık görülen van't Hoff'un ozmotik basınç denklemi (1888) ve T. Graham'ın (1861 ve 1866) gaz ayırımında kullandığı gözenekli membranlar ve yoğun membranlar gibi ilk yıllarda elde edilen başarılar günümüzde hala akademik ve endüstriyel membran çalışmalarının temelini oluşturmaktadır [35], [63], [71].

Araştırmalar 19. yy ortalarında başlamış olsa da endüstriyel anlamda membran kullanımı 20. yy başlarına kadar gelişim göstermemiştir. 1855 yılında Fick tarafından nitroselülozdan ilk sentetik membran üretilmiştir. Daha sonraki 20 yıl içerisinde, değişik malzemelerden sentetik membranlar üretilmiştir. İlk sentetik UF membranlar ise Bechold tarafından 1907 yılında nitroselüloz malzemedan üretilmiştir. Elford, Zsigmondy, Bachmann ve Fery gibi araştırmacılar ise Bechold'un membran hazırlama yöntemini kullanarak önemli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Kolodyon gözenekli membranların ilk ticari uygulaması ise 1918 ve 1922 yıllarında Almanya Goettingen Üniversitesi Zsigmondy'ye ait laboratuvarda gerçekleştirilmiş ve endüstriyel ölçekli kolodyon gözenekli membran üretecek bir metot önermişlerdir. Ürünleri her ne kadar araştırma laboratuvarlarına satılmış olsa da, bu teknolojiyi baz alan dünyanın ilk ticari mikro gözenekli membran üreticisi Sartorius Werke GmbH 1925 yılında Almanya Goettingen'de açılmıştır. İkinci Dünya Savaşı sırasında Hamburg Üniversitesi'nden Müller ve arkadaşları içme sularındaki mikroorganizmaları gidermek için Sartorius membranlar ile ilk büyük ölçekli MF membran uygulamasını gerçekleştirmişlerdir. Aynı

şekilde İkinci Dünya Savaşı sırasında ilk hemodiyaliz diğer bir deyişle yapay böbrek cihazı yapılarak (Hollandalı W. Kolff) membranların tıp alanındaki ilk uygulaması geliştirilmiştir. Amerikan Ordusu ise Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nden Profesör A. Goetz'ü Sartorius membran teknolojisini kopyalamak ve yeni membranlar geliştirmekle görevlendirmiştir. Goetz günümüzde "buhar tesirli faz ayrımı" olarak bilinen geliştirilmiş bir membran üretim metodu geliştirmiştir. Bu teknoloji 1954 yılında ilk Amerikan membran firmasının kurulmasına ön ayak olarak Millipore Corporation firmasıyla ticari boyut kazanmıştır. 1950'li yılların başlarında başlayan çalışmalar çerçevesinde yeni geliştirilen metotlarla su ve atıksu arıtımının yanı sıra birçok ayırma prosesinde membranların etkin bir şekilde kullanımına yönelik araştırmalar başlamıştır. 1950'lerin sonlarına doğru, selüloz asetat membran ve ters ozmos membran teknolojisi Kaliforniya Üniversitesi'nden Sidney Loeb ve S. Sourirajan ile Florida Üniversitesi'nden C. Reid tarafından deniz suyunu demineralize etmek amacıyla geliştirilmiştir. Fakat membranların kalın oluşundan dolayı denemeler istendiği gibi başarılı geçmemiştir. Membran teknolojisiyle ilgili ilk başarı, Loeb ve Sourirajan'ın ilk "asimetrik membranı" üretmesiyle kazanılmıştır. Burada çok ince, dolayısıyla filtre direnci çok düşük bir membran, basınca dayanabilecek kalınlıkta fakat büyük porlara sahip bir desteğe tutturulmuştur. Bu membranın akı değerleri Reid tarafından yapılan membrana göre 10 kat daha fazla olmuş ve %95 civarında bir tuz tutma oranı elde edilmiştir. Bundan kısa bir süre sonra MIT'den Alan Michales UF membranları geliştirip Amican Corporation'ı kurmuştur ve bu firma şu anda laboratuvar UF membranları alanında dünyanın en büyük üreticisidir. 1960-1980 arasındaki periyot ise membran biliminin altın çağı olarak adlandırılmaktadır. 1963 yılında Loeb ve Sourirajan tarafından geliştirilen asimetrik selüloz asetat membran teknolojisi dönüm noktası olmuştur. Kullandıkları metot ise "ıslak faz inversiyonu" ya da "solventsiz faz ayrımı" olarak adlandırılmıştır ve ince ayırma tabakası sebebiyle akı değerlerinde büyük artış elde edilmiştir. Bu yönteminin RO, UF, MF ve gaz ayırma sistemlerinin gelişmesinde büyük bir etkisi olmuştur. Alan S. Michaels ise 1960'larda poliakrilonitril (PAN), polisülfon (PS), poliviniliden florür (PVDF) gibi polimerleri kullanarak yeni tür UF membranları geliştirmiştir ve bunları endüstriyel ölçekli yeni ürünlerde uygulamıştır. Membran kararlılığını artıran spiral sargılı, boşluklu elyaf, kapiler ve plaka modüller geliştirilerek

1980ler'e doğru MF, UF, RO ve elektrodializ prosesleri dünyada birçok büyük tesiste kurulmuştur. 1980li yılların son çeyreğinde NF membranları da üretilmeye başlanmıştır. Günümüzde membran prosesler ağırlıklı olarak içme ve kullanma suyu temini, metalürji, kağıt, tekstil, otomotiv, ilaç, kimya vb. endüstrilerde proses suyu üretimi ve sudaki değerli maddelerin geri kazanımı için tercih edilen bir proses konumundadır [63], [71].

Membran filtrasyonda, doğada yarı geçirgen bir membrandan basınç farkı nedeniyle molekül taşınımı şeklinde gerçekleşen fiziksel prensipten yararlanılmaktadır. Burada moleküller veya partiküller; büyüklükleri, ağırlıkları ya da yapıları nedeniyle membranda tutulurlar. Membran; por büyüklüğü, porların yüzeyde dağılımı, membran yüzeyinde m^2 başına porların sayısı, membran yükü ve kimyasal yapısı ile tanımlanır. Bu faktörler ve filtrasyonda oluşan örtü tabakası (kek), membran filtrasyon sırasındaki madde taşınımını ve verim, kapasite, geri kazanım oranını etkileyerek, aynı zamanda membran filtrasyonunun ekonomikliğini de belirler [71].

Membranlar, karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacı ile kullanılır. Membranlar genel olarak; sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partikül filtrasyonu, sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı, sadece iyonik türlerin ayırımı, sulardan veya diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı ve konsantre çözelti elde etmek gibi amaçlar için kullanılmaktadır.

Membran proseslerinin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

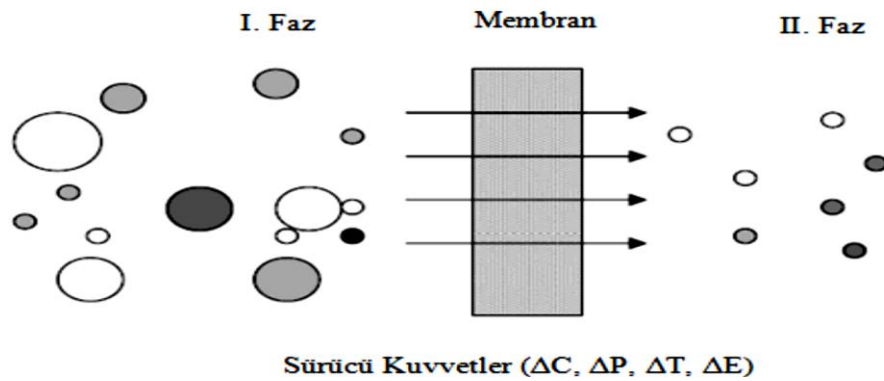
- Partiküllerin, dağılmış ve emülsiyonlaşmış partiküllerin gideriminde oldukça etkili olmaları,
- Küçük alan ihtiyacı,
- Bütün kirleticiler göz önüne alındığında çok yüksek giderim verimlerinin elde edilmesi,
- Kompleks ve arıtılması zor birçok atıksuya uygulanabilir olması,
- Enerji ihtiyacının klasik sitemlere göre nispeten düşük olması,
- Kompakt bir sistem olması.

Membran proseslerinin dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilir:

- Uçucular ve düşük moleküler ağırlıktaki bileşiklerin giderilememesi,
- Yağın, sülfidlerin veya bakterilerin membrana zarar vermesi,
- Çıkış yan ürünlerinin radyoaktif malzeme içermeye ihtimali,
- Membran ömrünü arttırmak için ön arıtımın gerekmesi,
- Bazı membran türlerinin maliyetlerinin oldukça yüksek olması,
- Membran yüzeyinde biriken kirlenmelerin tıkanma problemine sebep olması,
- Büyük hacimlerde oluşan konsantre atıksuyun giderilmesi,
- Membranların kimyasal olarak temizlenmesi sonucu atıksu oluşması.

Membran ayırımının gerçekleşebilmesi için belli bir kuvvet gereklidir. Sürücü kuvvetler olarak adlandırılan bu kuvvetler konsantrasyon farkı (ΔC), basınç farkı (ΔP), sıcaklık farkı (ΔT) ve elektriksel potansiyel farkı (ΔE) olarak ifade edilmektedir. Membranlarla ayırma işleminde, sürücü kuvvetlerin etkisiyle besleme akımı iki ayrı akıma ayrılmaktadır. Membrandan geçen akım “süzüntü”, geçemeyen akım ise “konsantre” olarak adlandırılmaktadır.

Şekil 3.11’de membran ayırma mekanizması şematik olarak görülmektedir. Burada I. Faz besleme fazı, II. Faz ise süzöntü fazı olarak isimlendirilmektedir. Membranlar yapılarına göre doğal veya sentetik, organik veya anorganik, boşluklu veya boşluksuz, simetrik veya asimetrik olarak gruplandırılabilirler. Kullanılan membran tipine göre, membran proseslerin performansları önemli ölçüde değişmektedir.



Şekil 3.11 Membran ayırma mekanizmasının şematik gösterimi [71]

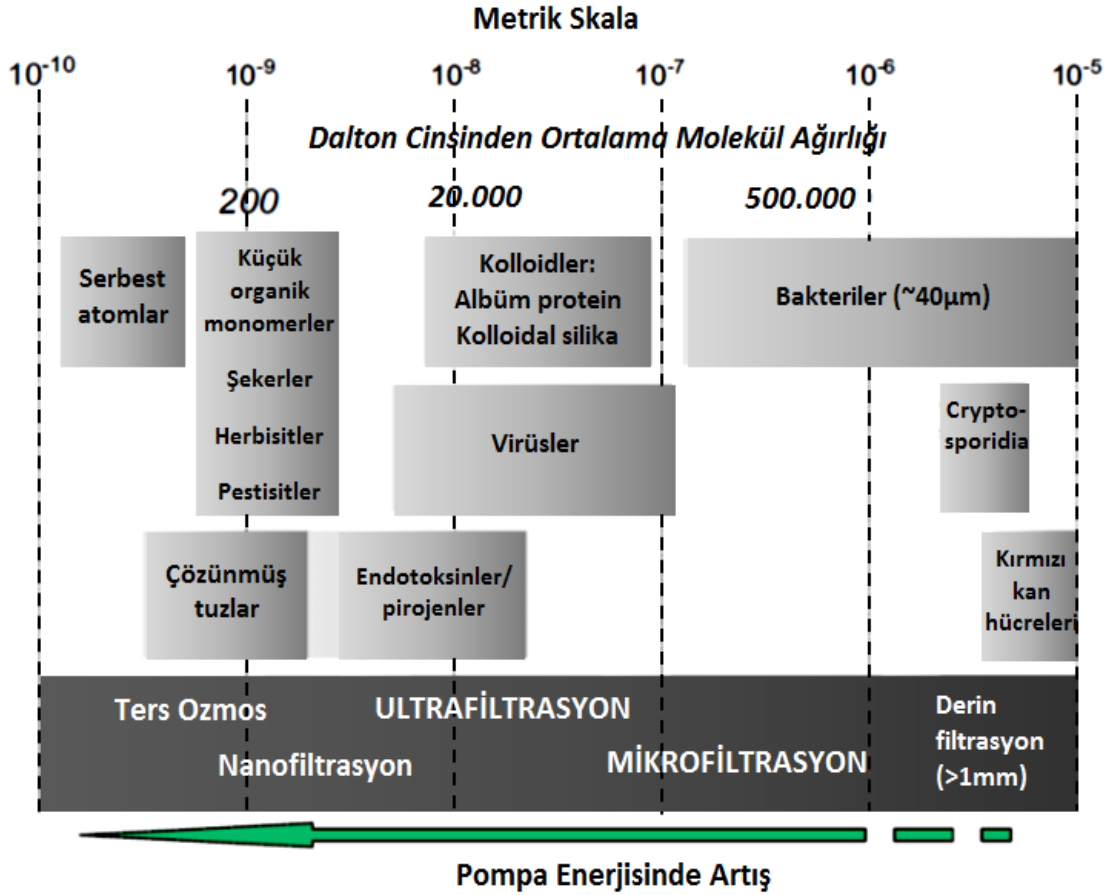
3.5.1 Membran Sınıfları

Süzüntü üretiminde basınç sürücülü olarak kullanılan 4 ana membran ayırma prosesi vardır. Bunlar; RO, NF, UF ve MF membran prosesleridir. Membranlar ayırma tipine göre tanımlanırlar ve bu ayırma tipleri membranın por çapını belirler ve membranın seçiciliği membranın por çapına bağlıdır. Bazı membranlar ise ilk olarak por çapı ile tanımlanırlar. Por çapı mikrometre (μm) veya nanometre (nm) ile ifade edilmektedir. Bir diğer yöntem ise membran tarafından tutulan en küçük molekülün eşdeğer kütlesi Dalton (Da) ile ifade edilmesidir. 1 Dalton 1 hidrojen atomunun kütlesini ifade etmektedir. Benzer şekilde, ters ozmos, nanofiltrasyon ve hatta ultrafiltrasyon membranlar için MWCO (moleküler ağırlık engelleme sınırı) olarak ifade edilir ve birimi Dalton' dur. En geniş por çaplı olan mikrofiltrasyon, partiküler maddeleri ayırmak için kullanılır ve por çapı 0,05 ile 10 μm arasında değişmektedir. UF membranlarda ise por çapı 1 ile 100 nm arasında, NF membranlarda ise 1 ile 10 nm arasında değişmektedir. En seçici membran ise ters ozmosdur (RO). Por çapı 0,1 ile 1 nm arasında değişen RO membranlar Na^+ ve Cl^- gibi tek yüklü iyonları tutmak için kullanılır[35], [63].

Por çapı küçüldükçe membranın hidrodinamik direnci ve sıvı geçişini sağlayabilmek için membrana uygulanan basınç artış gösterir (Şekil 3.12). Basınç sürücülü membran proseslerinin genel karakteristikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

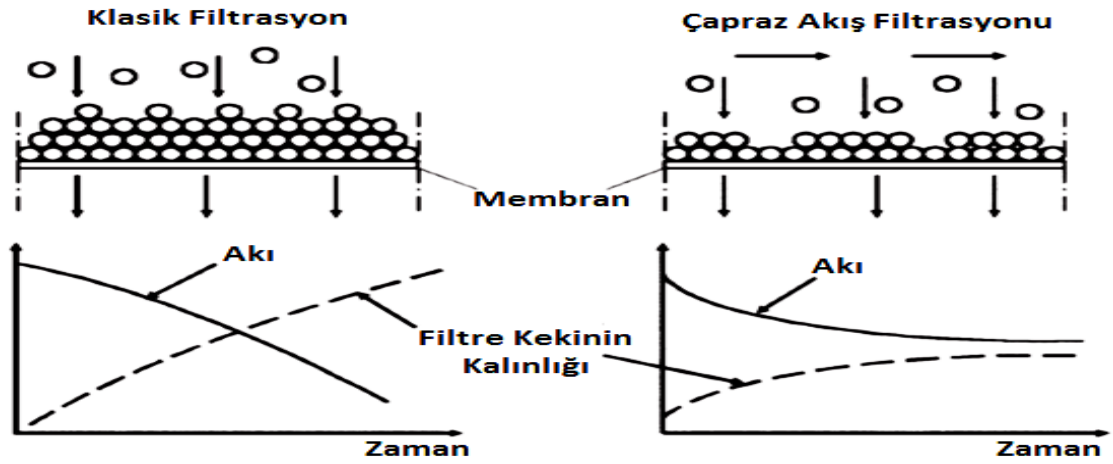
Çizelge 3.2 Membran proseslerin genel karakteristikleri [39]

Membran Prosesi	Ayırma Mekanizması	Por Çapı (μm)	İşletme Aralığı (μm)	Malzemeler
MF	Eleme	Makro Porlar (>50 nm)	0,008-2	Akrilonitril, Seramik, PP, PS, PVDF, Naylon, Teflon
UF	Eleme	Mezo Porlar (2-50 nm)	0,005-2	Aromatik Poliamidler, Seramik Selüloz Asetat, PP, PS, PVDF, Teflon
NF	Eleme + Çözünme/ Difüzyon	Mikro Porlar (<2 nm)	0,001-0,01	Selülozik, Aromatik Poliamid, PS, PVDF, İnce Film Kompozit Selülozik ve Aromatik Poliamid
RO	Eleme + Çözünme/ Difüzyon	Yoğun (<2 nm)	0,0001-0,001	Selülozik, İnce Film Kompozit Aromatik Poliamid



Şekil 3.12 Membran ayırma proseslerine genel bakış [63]

Basınç sürücülü membran teknolojileri, klasik filtrasyon (dead-end) ve çapraz akış (cross-flow) olmak üzere iki farklı şekilde işletilirler (Şekil 3.13). Klasik filtrasyonda sıvı akışı membran yüzeyine dik olarak gelmektedir. Böylece zamanla membran yüzeyi üzerinde biriken kek tabakası kalınlığı artmakta ve bir süre sonra pratik olarak membrandan sıvı geçişi mümkün olmamaktadır. Çapraz akış filtrasyonunda ise sıvı akışı membran yüzeyine paraleldir. Bu nedenle membran yüzeyinde tutulan kirlilikler sürekli olarak sıvı akışı ile sürüklenerek yüzeyden uzaklaştırılırlar. Böylece membran yüzeyinde oluşan kek tabakası kalınlığı bir süre sonra rölatif olarak sabit bir değere ulaşır ve sabit bir akı değeri elde edilir. Çapraz akış hızı, membran performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının direnci ve konsantrasyon polarizasyonu tabakasının kalınlığı hızın artırılmasıyla azalabilmektedir. Özellikle büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda basınç sürücülü membran tesisleri çapraz akış ile işletilirler [43], [71].



Şekil 3.13 Klasik ve çapraz akış filtrasyonun şematik gösterimleri [43]

Basınç sürücülü membran teknolojilerinde sürücü kuvvet olan transmembran basıncı(TMP) aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$TMP = \frac{P_{giriş} + P_{çıkış}}{2} - P_{süzüntü} \quad (3.1)$$

$P_{giriş}$: Giriş basıncı, $P_{çıkış}$: Çıkış basıncı, $P_{süzüntü}$: Süzüntü basıncı

Belli bir membranın verimi ve performansı iki parametre ile belirlenir. Bunlardan birincisi membranın seçiciliği, ikincisi ise kullanılan membranın birim alanından birim zamanda geçen sıvı miktarı olarak tanımlanan akıdır (m^3/m^2 -günveya L/m^2 -sa).

Membrandan geçen akı miktarı, basınçlı membran prosesler için, basınç farkı, membran gözenek boyutu ve dağılımı, membranın ve sıvının fizikokimyasal yapısı, prosesin işletme koşulları vb. birçok değişkene bağlıdır. Akı miktarı, Darcy Kanunu'na göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır[71];

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (3.2)$$

J: Akı

A: Etkili membran alanı

dV/dt : Süzüntü akış hızı

ΔP : Membrandaki basınç farkı

μ : Akışkanın dinamik viskozitesi

R_m : Membranın hidrolik direnci

Bir karışımdaki maddelere karşı membranın seçiciliği, membranın karışımdaki bir veya daha fazla maddeyi geçirmeyi reddetmesi veya rejeksiyonu (R) olarak tanımlanır. İçerisinde çok sayıda çözünen bulunan bir sıvının membrandan geçen miktarı yerine, çözünen maddelerin tutulması olayını açıklamak daha kolaydır. Bir membran prosete rejeksiyon aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (3.3)$$

C_P ve C_F sırasıyla membrandan geçen ve besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonları olarak tanımlanır. R değeri 1 ise, çözünen membran tarafından tamamen tutulmuş, R değeri 0 olduğunda ise membran çözüneni hiç tutamamış demektir.

Membranda geri kazanım (y), süzüntü akımının, besleme akımına oranıdır. Geri kazanım değeri aşağıdaki ifade ile gösterilir[71];

$$y = \frac{Q_b - Q_k}{Q_b} = \frac{Q_s}{Q_b} \quad (3.4)$$

Q_b : Besleme suyu debisi, Q_k : Konsantre kısmın debisi, Q_s : Süzüntü kısmın debisi

Mikrofiltrasyon (MF) bilinen en eski membran teknolojisidir. MF membranların gözenek boyutları 0,08-2 μm aralığındadır. MF uygulamalarında, membran direnci düşük olduğu için 0-4 bar arası basınç farkı ile işletilmektedir. MF’de sadece porlu membranlar kullanılır. Mikrofiltrasyon membranları “Nominal Por Çapı” ile karakterize edilirler. Nominal por çapı, por büyüklüğü dağılımında en çok sayıda bulunan por büyüklüğüdür. AKM giderimi, membran gözenek boyutundan büyük boyutlardaki bakteri ve protozoaların tutulması amacıyla kullanılır. MF prosesi ayrıca aktif çamur sistemlerinde çöktürme havuzlarının yerine kullanıldığı gibi NF ve RO gibi membran sistemlerindeki tıkanmayı azaltmak maksadıyla ön arıtım olarak da kullanılabilir. Ayrıca MF membranları endüstride meyve suları, şarap ve bira hammaddelerinin ayrımında, fermentasyon, yağ-su karışımlarının arıtımında kullanılmaktadır [71], [72].

MF membranları inorganik ya da organik yapıda olabilmelerinin yanı sıra genellikle %80 gözenek yoğunluğu ve uniform gözenek büyüklüğüne sahip ince film polimerlerden

üretilmektedirler. MF teknolojisi genel olarak klasik filtrasyon işletim şekli ile işletilmektedir. Öte yandan büyük ölçekli uygulamalarda ise çapraz akış filtrasyon işletim şekli tercih edilmektedir. Por büyüklüğünün uygunluğundan dolayı MF’de asimetric membranlara esas olarak ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden mikrofiltrasyon membranlarının büyük çoğunluğu simetric yapıdadır. Mikrofiltrasyon membranlarının üretimi için daha çok poliviniliden florür (PVDF), polietil sülfon (PES), polietilen (PE), polipropilen (PP) malzeme kullanılır. Ayrıca birkaç yıldan beri anorganik (seramik, alüminyum, çelik, elyafla güçlendirilmiş karbon) membranlar da kullanılmaya başlanmıştır. Anorganik malzeme öncelikle yüksek mekanik özellikler, yüksek termik ve kimyasal dayanıklılık istendiğinde tercih nedeni olmaktadır. Selüloz asetat membranlar 2-7,5 pH değerleri arasında ve 15°C’ye kadar, poliamid membranlar ise 4-11 pH değerleri arasında kullanılmaktadırlar [71], [72].

MF teknolojisinde ayırma, eleme mekanizması ile gerçekleşir. Membran por büyüklüğünden daha büyük boyuta sahip olan partiküllerin daha çok membran yüzeyinde birikmesiyle meydana gelen eleme mekanizmasına yüzey filtrasyonu adı verilir ve mikrofiltrasyon proseslerinde en çok karşılaşılan durumlardan birisidir. Partikül boyutunun membran por büyüklüğünden daha küçük olduğu durumlarda, partiküller membran içine geçebilmekte ve membranın porlarında tutulabilmektedirler. Bu tip filtrasyona ise derin filtrasyon adı verilmektedir. Her iki tip filtrasyonda, süzüntü akısında azalma görülmektedir. MF uygulamalarında karşılaşılan en büyük problem zamanla akıda meydana gelen azalmadır. Bunun sebebi por içlerinde ve membran yüzeyinde çözelti içinde bulunan maddelerin birikmesi sonucunda oluşan konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmadır [72].

Ultrafiltrasyon (UF) ayırma işleminin esas olarak moleküler büyüklük farkına dayandığı bir basınç sürücülü membran teknolojisidir. 0,05-0,02 µm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla 1-10 bar işletme basınçlarında kullanılabilirler. UF membranları ile eleme mekanizması gereğince tutulan maddelerin başlıcaları şeker, biyomoleküller, polimerler ve koloidal partiküllerdir. UF membranlarının ayırma mekanizması MF membranlarına benzemekle birlikte UF membranlarının yapısal farklılıkları nedeniyle hidrodinamik dayanımları daha yüksektir. UF membranları ile ayırma mekanizmasında temel etken moleküler büyüklük olmakla birlikte pH, iyonik kuvvet gibi çözeltiye ait

özellikler ve çözelti-çözücü membran yüzeyi arasındaki fizikokimyasal etkileşimler de rol oynamaktadır [71], [72].

Ultrafiltrasyon membranlarında por büyüklüğü dağılımını belirlemek pahalı olduğu ve ayrıca ultrafiltrasyonda ayrılacak maddelerin partikül boyutları genellikle bilinemediği için burada karakteristik ayırma büyüklüğü olarak “molekül ağırlığı” kullanılır. Bir membran filtrasyonunda moleküllerin %90-95’inin tutulduğu molekül ağırlığı alanı MWCO (Molecular Weight Cut Off) = Ayırma Sınırı olarak verilmektedir. Ultrafiltrasyon proteinler, polimerler, metal kompleksleri, askıda katılar gibi makro molekülleri içeren yüksek moleküler ağırlıklı (5.000-100.000 Da) makro molekülleri gidermede kullanılır. Düşük molekül ağırlıklı parçalar filtreden kaçabilir. Ayrıca bakteri ve virüslerin gideriminde de etkilidir. UF membranları süt, yiyecek, ilaç, tekstil, kimya, metalürji ve deri endüstrileri gibi çeşitli endüstrilerde, boyar maddelerinin geri kazanımı, kâğıt endüstrisinde ağartma atık sularının konsantre edilmesi, metal endüstrisinde yağ emülsiyonlarının konsantre edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca içme suyunun ileri arıtımında ve ters ozmos membranları öncesinde ön arıtım amaçlı olarak da kullanılmaktadır [71], [72].

Nanofiltrasyon (NF) teknolojisi 1980’li yılların başlarında organik madde giderimi ve yumuşatma uygulamalarında kullanılmak üzere ortaya çıkarılmıştır. NF teknolojisi, düşük moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin ve iki değerlikli iyonların ayırımında kullanılır. Nanofiltrasyon kavramı, 200 kg/kmol molekül ağırlığı ve buna ait 1 nanometre büyüklük ile ilgilidir. NF membranları ile moleküler ağırlığı 200-500 Da arasında değişen çözünmüş maddeler tutulmaktadır. İşletme basıncı 5-30 bar aralığında değişmektedir. Yüksek tuz konsantrasyonlarında ve daha düşük basınçlarda bile yüksek akı sağlanabilmektedir [71], [72].

NF membranının seçici tabakası üç boyutlu bir polimer zinciri olarak düşünülmektedir. Bu nedenle NF membranları aslında porsuz membranlardır. Fakat polimer zincirinin içerisinde boşluklar bulunmaktadır. Bu boşluk alanındaki küçük bir değişiklik membranın geçirgenliğinde ve membrandan yüksüz moleküllerin geçişinde önemli bir etkiye neden olmaktadır [71].

NF membranının en önemli avantajlarından biri, yüzey yükü sayesinde por çapından daha küçük yüklü parçacıkların büyük nötral parçacık ve tuzlarla beraber tutulabilmesidir. Membran yüzeyinde negatif gruplar da bulunduğundan ağır metal gideriminde de etkilidir. Nanofiltrasyon membranlarının önemli ve farklı bir özelliği iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan büyük oranda geçerler. Fakat sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar önemli oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilirliği önemli oranda anyonun değerliğine bağlılık gösterir. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır [71], [72]:

Kasyonlar: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cu^{+2}

Anyonlar: NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{-2} , CO_3^{-2}

NF membranları çoğunlukla polimerik ya da inorganik yapıda üretilirler. Polimerik NFmembranları, porsuz ve iyonik grup içeren çapraz bağlı bir yapıya sahiptirler ve “incefilm kompozit” membran olarak ifade edilirler. İnorganik NF membranları ise 0,5-2 nm boyutunda mezo-porlar içerirler. Bu membranlar su içerisinde şişmedikleri için kuru yada ıslak durumdaki morfolojileri aynıdır [71].

NF teknolojisi, proses ve içme sularının yumuşatılması, içme suyu arıtımı, tekstil ve kağıt endüstrisi atıksularından renk giderimi, peynir altı suyundan laktoz ve proteinlerin ayrılması, yüzey aktif madde içeren atıksulardan tuz ve yüzey aktif madde giderimi ve geri kazanımı amaçlarına yönelik olarak atıksuların arıtılması ve geri kazanılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca iyon değiştirici, RO tesisleri için ön arıtma birimi olarak ve biyolojik arıtma sonrasında ileri arıtma birimi olarak da kullanılmaktadır [71].

Ters ozmos (RO) teknolojisi ozmotik basınç prensibinden yola çıkılarak geliştirilmiştir. Ozmotik basınç, bir zar (membran) ile ayrılmış olan konsantrasyonu düşük olan suyun konsantrasyonu yüksek olan su tarafına doğru geçişini engellemek için konsantre su tarafına uygulanacak basınçtır. Ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulanmasıyla su, konsantre çözelti tarafından saf su tarafına doğru geçer. Bu olay, yani suyun daha fazla konsantre olan çözeltiden yüksek basınç ile seyreltilmiş olan çözelti tarafına doğru akması “Ters Ozmos” olarak isimlendirilir. Ters Ozmos olayında su içindeki çözünmüş mineraller membranın diğer tarafına geçemezler [71].

Yüksek akı şartlarında, geniş sıcaklık ve pH aralığında çalışabilmesi ile ters ozmos, diğer fizikokimyasal arıtım metotlarına bir alternatiftir. Bu yöntemde yüksek oranda giderme verimlerinden dolayı, elde edilen süzüntü suyunun kalitesi oldukça iyidir. RO membranları düşük molekül ağırlıklı maddelerin (inorganik tuzlar) ve organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. 0,1-1 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır ve 10-100 bar basınç altında işletilirler. Deniz suyu için 50-100 bar, acı ve hafif tuzlu sulardan tuz giderimi ve diğer uygulamalar için bu değer 15-50 bar uygulanan basınç aralığındadır. Son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı RO membranları da kullanılmaya başlamıştır. RO olayının teorisi, solvent ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözündüğü ve difüze olduğu “Çözünme-Difüzyon Modeli”ne dayandırılmaktadır [71], [72].

RO membranları en küçük gözenek çapına sahip membranlar oldukları için bu tür membranlarda tıkanma riski oldukça yüksektir. Bu nedenle ters ozmos işlemi öncesinde MF, UF membran teknolojisi, klorlama, ozonlama, asitlendirme, yumuşatma, biyolojik arıtım, aktif karbon veya iyon değiştirme prosesleri gibi ön arıtım işlemleri uygulanmalıdır [71], [72].

RO teknolojinin başlıca uygulama alanları; gıda endüstrisi atıksularının konsantre edilmesi, deniz suyundan tatlı su üretimi, endüstriler için proses suyu üretimi, metal, süt, kağıt ve tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı ve geri kazanımıdır [71].

3.5.2 Membran Türleri ve Malzemeleri

Membranların dizaynı ve üretimi oldukça kompleks bir prosestir. Kullanılan membran türleri organik ve inorganik olarak ikiye ayrılmakla birlikte yaygın olarak kullanılan iki tip membran materyali vardır: (i) polimer ve (ii) seramik membran (Çizelge 3.3). Çok özel uygulamalarda kullanılan metalik membranlar da bulunmaktadır.

Membranlar mekanik olarak güçlü olmalıdır. Polimerik membranlar genellikle yüksek porozitede ve mümkün olan en iyi rejeksiyon derecesini sağlayabilecek por çapında imal edilmektedir. Membran materyallerinin termal ve kimyasal dirençleri de yeterli derecede olmalıdır. Yüksek sıcaklıklara ve pH değişimlerine ya da oksidant konsantrasyonlarına karşı rejeksiyon özelliğini koruyabilmelidir. Prensip olarak bütün

polimerler membran yapımı için kullanılabilir. Fakat sınırlı sayıda materyal membranın ayırma amacı için uygundur:

1. Polivinildin Florür (PVDF)
2. Polietilsülfon (PES)
3. Polietilen (PE)
4. Polipropilen (PP)

Çizelge 3.3 Membran üretiminde kullanılan bazı organik polimerler ve inorganik maddeler

Organik Maddeler	İnorganik Maddeler
Selülozik Polimerler - Selüloz Asetat - Selüloz Triasetat - Selüloz Nitrat - Selüloz Esterler	Seramikler - Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) - Zirconia ($\text{ZrO}_2$) - Titania ($\text{TiO}_2$) - Silisyum Dioksit (SiO_2)
Polisülfon (PS)	Metaller - Sinterlenmiş Çelik Fiberler veya Tozlar - Farklı Destek Tabakaları Üzerinde İnce veya Kalın Filmler
Polivinildin Florürler (PVDF)	
Polietilsülfon (PES)	
Polyesterler	
Polietilen (PE)	
Poliamidler	
Polipropilen (PP)	
Politetrafloroetilen (PTFE)	
Polyvinil Kloridler (PVC)	
Poliakrilonitriller (PAN)	
Poliüre	

Adı geçen polimerlerin hepsi belirli tekniklerle arzu edilen fiziksel ve kimyasal dirençlere sahip membran üretiminde kullanılabilmektedir. Ancak bu materyaller hidrofobik olduğundan, tıkanmaya karşı çok hassas olabilmektedir. Bu bakımdan hidrofobik yüzeyin, kimyasal oksidasyon, organik kimyasal reaksiyon gibi çeşitli

tekniklerle hidrofilik yapılması gerekmektedir. Bu tür modifikasyonlar PVDF membranlar için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Endüstriyel uygulamalarda yoğunlukla kullanılan membran materyallerine ait bilgiler aşağıda verilmektedir [71].

Selüloz Asetat: En çok satılan ve kullanılan membran türüdür. Bu tür membranların çalışma şartlarında pH ve sıcaklık açısından bazı sınırlamalar vardır. pH 6-8 aralığında ve 40°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilirler. Hidrofilik olma özelliği nedeniyle kirlenmeye karşı daha dayanıklıdır. Fakat klora karşı dayanıksızdır ve depolanma ömürleri oldukça kısadır. Ayrıca kullanıldıkları su içerisinde mikroorganizma bulunuyorsa membran yüzeyinde mikroorganizma büyümesi meydana gelebilir.

Selüloz triasetat: pH 4-8 aralığında ve 95°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilirler. Klora karşı dayanıklıdır.

Polisülfon ve polietilsülfon: Bu tür membranlar yüksek sıcaklıklarda (75-125°C) ve geniş pH aralığında (1-13) kullanılabilirler. Alifatik hidrokarbonlar, halojenli hidrokarbonlar, alkoller ve asitlere karşı iyi kimyasal dayanıklılık gösterirler. Bu membranların en önemli dezavantajı hidrofobik olmaları ve nemden fazla etkilenmeleridir. Gıda ve süt endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Poliviniliden florür: İyi bir ayırma özelliğine sahip olmalarına rağmen bu tür membranların üretimi zor olduğu için çok fazla kullanılmazlar. Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler. En önemli avantajları hidrokarbonlara ve oksitleyici maddelere karşı iyi kimyasal dayanıklılık göstermeleridir.

Poliamid: En önemli avantajları akıların ve tuz giderme verimlerinin yüksek olmasıdır. pH 3-11 aralığında ve 95°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilirler. Bakterilere karşı dirençlidir. Fakat klora ve oksitleyici maddelere karşı hassastır.

Anorganik membranlar, kimyasal ve termal olarak organik membranlara göre daha iyi dayanıklılık gösterirler. Ana yapım maddelerine göre anorganik membranlar, seramik, cam ve metalik membranlar olarak sıralanabilir. Bu membranların avantajları; sıcaklık aralığı (800°C'ye kadar) ve pH aralığının (1-13) geniş olması, yüksek basınca karşı dayanıklı olmaları ve işletme basıncın daha yüksek basınçlarda geri yıkama

yapılabilmeleridir. Dezavantajları ise maliyetlerinin organik membranlara göre yüksek olması ve ters ozmos prosesi için uygun olmamalarıdır [71].

3.5.3 Membran Konfigürasyonu

Membran proseslerde yaygın olarak kullanılan 6 konfigürasyon aşağıda verilmektedir. Her bir türün farklı avantaj ve dezavantajları vardır. Bu konfigürasyonlar düzlemsel veya silindirik geometriye sahiptirler.

1. Levha/Tabaka (FS)
2. Hollow fiber (HF)
3. (Multi) Tübüler (MT)
4. Kapiler tüp (CT)
5. Filtre kartuş (FC)
6. Spiral-sargılı (SW)

Modül konfigürasyonunun seçimi ve bir sistemdeki modül düzenlemesi, mühendislik parametrelerinin doğru seçilmesinin yanı sıra ekonomik koşullara bağlıdır. Su ve atıksu arıtımında genellikle boşluklu elyaf ve spiral sargılı modüller kullanılmakla birlikte en yaygın kullanılan membran konfigürasyonlarının özellikleri şu şekildedir [71]:

Levha/tabakamodüller: Bu membranlar ilk kez 1996'da ABD'de büyük dairesel plakalar arasına yerleştirilerek üretilmeye başlanmıştır. Asimetrik ve kompozit olmak üzere 2 tip olarak üretilmektedirler.

Spiral sargılı modüller: 1966-1967'li yıllarda üretilmeye başlanmıştır. Plaka ve çerçeve modüllerin daha geliştirilmiş modelidir. Spiral sargılı modüller, gözenekli süzüntü toplama tüpü etrafında yer alan tabaka membranlar, ara plakalar ve gözenekli tabakalardan oluşmaktadır. Besleme suyu ve süzüntü birbiriyle aynı ya da zıt yönde akamaz. Aksine, spiralin herhangi bir noktasında akış aynı düzlemedir ve birbirine diktir. Membranlar, membran kabı içerisine tek bir modül oluşturabilmek için sayıları 2-7 arasında değişen miktarda yerleştirilebilmektedir. Bir membran kullanıldığında geri kazanım yaklaşık %30 iken, modül tasarımı ile %75'lere kadar artabilmektedir. Spiral sargılı modüller en çok ters ozmos uygulamalarında kullanılmaktadır.

Tübüler modüller: 1965’li yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. 4-40 mm çaplarında ve 0.6-6.4 m uzunluklarında küçük tüplerin büyük sağlam tüpler veya borular içerisine yerleştirilmesiyle üretilmektedirler. Akışkana basınç uygulanarak süzüntü akımı tüp dışına çıkarılmakta konsantre akımı ise ortadaki tüpten alınmaktadır. Tüpün delikli yapısı membrandan geçen suyun toplanmasını sağlar. Genellikle ultrafiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Boru tipi membranlar, üretimlerinin pahalı olması ve büyük alana ihtiyaç göstermeleri nedeniyle büyük hacimli içme suyu tesislerinde kullanımları sınırlıdır, daha çok atıksu arıtımında kullanılmaktadırlar. Bu tür modüllerde membranlar hem mekanik yolla temizlenebilmekte hem de türbülanslı akım oluşturularak kirlenme azaltılmaktadır.

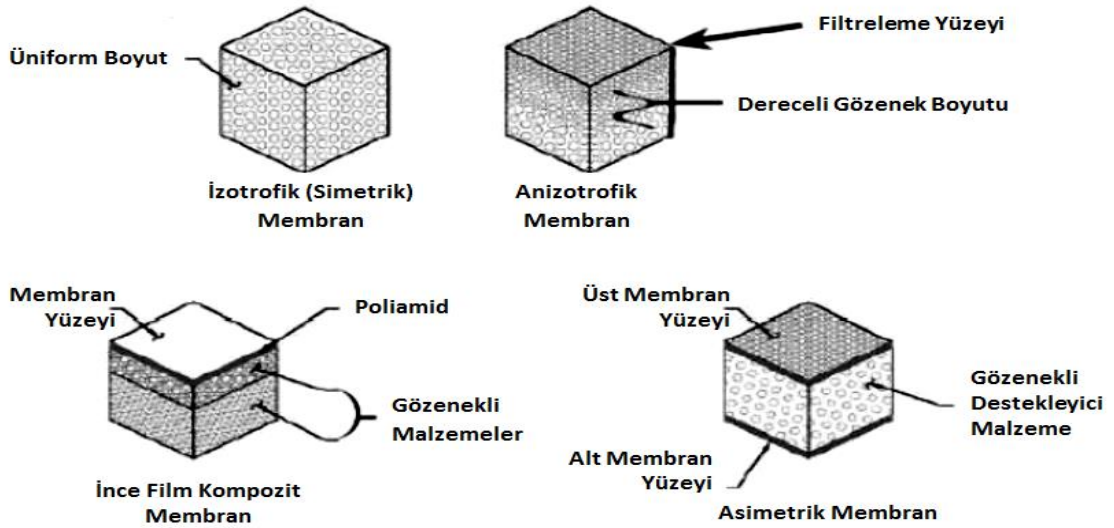
Hollow fiber modüller: 1960’lı yılların sonlarına doğru kullanılmaya başlanmışlardır. Bu modüllerde membranlar, uzun tüpler halinde üretilmektedirler. Besleme suyu dağıtım borusu etrafını saran binlerce elyaf bir yığın oluşturmakta ve bu tabaka basınçlı bir fiberglas ve paslanmaz çelikten yapılmış bir kaba yerleştirilmektedir. Temiz su içerideki bölmede toplanmaktadır Bu modülde kullanılan membranların akısı spiral sargılı modüldeki membranlara göre daha azdır. Fakat bu modüller daha yüksek basınç altında çalıştırılabilirler.

3.5.4 Membran Morfolojisi

Membran prosesinin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın yapısı ve morfolojisi ile ilgilidir. Membranlar morfolojilerine göre simetrik, asimetrik, anizotropik ve ince filmli kompozit membranlar olarak dörde ayrılmaktadır (Şekil 3.14).

Membranların fiziksel yapısı, mikro gözenekli veya asimetrik olarak tanımlanmaktadır. Mikro gözenekli membranlar, tek bir malzemeden homojen olarak üretilip, ya üniform gözenek çapına (izotropik) ya da çeşitli gözenek çaplarına (anizotropik) sahip olabilirler. İzotropik membranlar ayrıca simetrik membranlar olarak da bilinmektedir. Simetrik membranların (boşluklu ve boşluksuz) kalınlıkları 10-200 µm arasında değişmektedir. İnce film kompozit membranlar son dönemlerde gelişmiş bir teknolojidir. Bu membranlarda, ince bir selüloz asetat, poliamid veya diğer asetat tabakası (tipik olarak 0,15-0,25 µm kalınlığında) stabilizeyi sağlamak amacıyla daha kalın gözenekli bir yüzeye bağlanmaktadır. Yüksek süzüntü akımları elde edebilmek için membranın esas seçici

tabakasının mümkün olduğunca ince olması gerekir. Bugün aşırı ince membranların en iyileri asimetrik yapı sayesinde elde edilmektedir. Bu tip membranlar aktif tabaka adı verilen bir üst tabaka ve bunun altında yer alan poröz bir destek tabakasından meydana gelmektedir. Asimetrik membranda filtrasyon aktif tabakada gerçekleşmektedir. Destek tabakası, membranın ayırma etkisi üzerinde rol oynamamakta, sadece aktif tabakayı dayanıklı hale getirmektedir. Asimetrik membranlar hem homojen hem de heterojen yapıda olabilirler. Asimetrik membranların aktif yüzey tabakası genellikle 0,1-1 μm kalınlığında selülozasetat veya poliamidden, destek tabakası ise yaklaşık 100 μm kalınlığında PS veya PP'dir. Bir asimetrik membranda bölgesel alanda membran malzemesinin yoğunluğunda değişiklik gözlenir. Bazıları, membranın süzüntü kısmından besleme kısmına doğru gözenek yapısının giderek azalmasından dolayı dereceli bir yapıya sahiptirler. Daha fazla akı özelliğine sahip olan asimetrik membranlar, endüstriyel uygulamalarda simetrik membranların yerini almıştır [71], [73].



Şekil 3.14 Morfolojilerine göre çeşitli membran kesitleri [73]

Nanofiltrasyon ve ters ozmos membranları asimetrik veya kompozit yapıda olabilirler. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları ise simetrik ya da asimetrik olarak tasarlanırlar [71].

3.5.5 Membran Kirlenmesi ve Konsantrasyon Polarizasyonu

Mikro ve ultrafiltrasyon gibi basınç sürücülü membran proseslerde ağ gibi bir yapıya sahip olan porlar arasından sıvının geçişi sırasında besleme çözeltisindeki çözünmüş veya katı haldeki maddeler membrana doğru sürüklenir ve bir süre sonra membran ve bu maddeler arasındaki karşılıklı etkileşimler nedeniyle membranın iç kesimlerinde ve yüzeyinde bu kirleticilerin yoğun bir şekilde birikmesinden dolayı konsantrasyon polarizasyonu gerçekleşir. Konsantrasyon polarizasyonu, filtrasyonun ilerleyen aşamalarında daha da yoğunlaşarak adeta bir kek tabakası gibi davranmaya başlar ve membranın bir parçası gibi ayırma prosesine önemli oranda katkıda bulunur. Kirletici maddelerin membran yüzeyine tutulmaları çeşitli mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkar. Porlar arasında fiziksel tıkanma, fizikokimyasal adsorpsiyon ve konsantrasyon polarizasyonu gibi etkenlerden dolayı biriken kirletici maddeler akı azalmasına yol açar. Konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesini birbirinden ayırmak zordur. Sonuç olarak membran yüzeyindeki bu olay, kimyasal veya fiziksel yollarla temizlenebilir. Ancak bu kirlenmenin belli bir kısmı temizlenemez denilen kalıcı kirlenmeler olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.10). Membranların ekonomik olarak etkinlikleri membran üzerinde akıları azaltıcı yönde tesirleri olan bu dirençlerin en az düzeyde tutulmaları ile yakından ilgilidir. Son dönemlerde gerçekleştirilen çalışmaların birçoğu tıkanma mekanizmalarını anlamak ve bunları minimuma indirmek üzerine olmuştur.

3.5.6 Petrollü ve Yağlı Atıksuların Membranlarla Arıtımı ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gibi membran teknolojileri stabil emülsiyeye yağları atıksulardan ayırmada etkili olduklarından dolayı yağlı atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yağlı atıksuların arıtımında hem polimerik hem de seramik membran türleri kullanılmaktadır. Polimerik membran seramik membranlardan daha ekonomiktir fakat membran değiştirilmesi ve bakımı daha zordur. Seramik membranlar pahalı bir tercih olmasına rağmen membran ömrü 10 seneye kadar uzayabilmektedir. Yapılan çalışmalar seramik membranların polimerik membranlara oranla yağ-su ayırımında daha etkin olduğunu ve kimyasal dayanıklılık, stabilite ve geniş pH aralığı değerleri gibi daha iyi özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

Literatürde sintine suyu arıtımında membran sistemlerinin kullanılması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların çoğu ise gerçek sintine suyu kadar kompleks olmayan sentetik numunelerle yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan membran türleri ve işletme şartları Çizelge 3.4’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.4 Petrol ve petrol türevi atıkların arıtımında kullanılan membran türleri ve özellikleri

Çalışma	Membran			Üretici Firma
	Tür	Malzeme	Geometri	
Karakulski (1998) [28]	UF	PVC, PAN, PVDF	Tübüler	NİTROGEN PLANT
Nottegar ve Tremblay (1999) [74]	MF, UF, NF	PAN, Karbon, Seramik	Plaka	KOCH, CARBOCOR, CERAMEM
Gryta vd. (2001) [75]	UF	PVDF	Tübüler	PCI MEMBRANE
Benito vd. (2002) [76]	UF	Seramik	Tübüler	MEMBRALOX
Hui (2002) [77]	MF, UF	PVDF, PVC/PAN	Plaka, Hollow Fiber	OSMONICS, KOCH
Peng vd. (2005) [29]	MF, UF	Karbon, Seramik, PVC/PAN	Tübüler (Tek Kanallı), Tübüler (Çok Kanallı), Hollow Fiber	KOCH, TAMI
Tomaszewska vd. (2005) [78]	UF, RO	PVDF, Poliamid İnce Film Kompozit	Tübüler, Sipiral Sargılı	PCI, FILMTECH
Lobo vd. (2006) [79]	UF	Seramik	Tübüler	CARBOSEP
Benito vd. (2007) [30]	UF	Seramik	Tübüler	-
Peng ve Tremblay (2008) [80]	MF, UF	Karbon, PVC/PAN	Tübüler (Tek Kanallı), Hollow Fiber	KOCH
Chen vd. (2009) [81]	UF	PES	-	BASF
Ghidossi (2009) [82]	UF	Seramik	-	NOVASEP
Abadi vd. (2011) [83]	MF	Seramik	Tübüler	FILTEC

Karakulski vd. tarafından [28] gerçekleştirilen çalışmada sintine suyunun UF ve fotolotik proses kombinasyonu ile arıtılması çalışılmıştır. Szczecin–Swinoujście Limanı’ndan alınan sintine suyundan yağın ayrımı PVC, PAN ve PVDF malzemeden yapılmış laboratuvar ölçekli tübüler membranlarla gerçekleştirilmiştir. MWCO değeri PVC ve PAN membranlar için 70 kD ve PVDF membran için 100 kD olduğunda süzüntünün yağ içeriği 15 ppm altına çekilmiştir. UF arıtımının sonunda KOİ giderim verimleri de %92-96 arasında elde edilmiştir. Süzüntüde elde edilen değerlerin Baltık Denizi’ne doğrudan deşarj için yeterli olduğu belirtilmiştir. Eser miktarda kalan yağın giderimi için ise titanyum oksit bazlı katalitörlerin kullanıldığı fotokatalitik oksidasyon prosesi kullanılmıştır. Sonuç olarak fotokatalitik prosesin süzüntünün iyileştirilmesinde oldukça etkili olduğu belirtilmiştir.

Nottegar ve Tremblay 1998 [84] ve 1999 [74] yıllarında gemilerde sintine suyu ve yağlı suların arıtımında membran proseslerinin kullanılması sırasında karşılaşılan problemler ve membran performansının belirlenmesi açısından izlenecek parametreler hakkında literatür taraması yapmış ve temiz ve kullanılmış yağlardan üretilen sentetik sintine suyu numunelerinin değişik membranlarla arıtılabilirliğini laboratuvar ortamında araştırılmışlardır. Literatür çalışmasında, sistem performansının belirlenmesi için membran por çapı, işletme basıncı, çapraz akış hızı, çapraz akış ve geri yıkamanın membrana etkilerinin araştırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Sıcaklık ve sintine suyu içerisindeki ince partiküllerin etkisinin de incelenmesi gerektiği belirtilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda sintine suyu arıtımında membran sistemlerinin kullanılması sırasında karşılaşılabilecek en büyük problemlerin başında yağ ve gresten kaynaklanacak tıkanma problemleri olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple etkili bir kimyasal veya mekanik temizleme mekanizmasının belirlenmesinin gerektiği vurgulanmıştır. Laboratuvar çalışmasında, partikül yüklemesine bağlı olarak ayırma verimi ve akı parametreleri incelenmiştir. Membran malzemesinin partiküler kirleticiler ve membran sisteminin işletme parametreleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak membran sistemlerinin sintine suyu arıtımında etkili olduğu ancak işletme parametrelerinin doğru belirlenmesi gerektiği tespit edilmiştir. Ayrıca, arıtılacak sintine suyu bileşiminin de verim üzerinde etkili olduğu ve kullanılmış yağların membran prosesleri üzerinde olumsuz etkilere sebep olduğu belirlenmiştir.

Gryta vd. tarafından [75] gerçekleştirilen çalışmada UF ve membran distilasyon yöntemi kombine edilerek yağlı atıksuların arıtımı araştırılmıştır. PVDF membranlardan oluşan tübüler UF membran modülü ve PP membranlardan oluşan membran distilasyon modülü bir limandan temin edilen ön işleme tabi tutulmamış tipik sintine sularının arıtımında test edilmiştir. UF prosesinin süzöntüsünün genelde 5 ppm değerinden az yağ içerdiği belirtilmiştir. Membran distilasyon ünitesi ile de atıksudan yağ tamamen giderilmiş ve TOK ve TDS değerlerinde %99,5 ve %99,9 gibi yüksek giderim verimleri elde edilmiştir.

Benito vd. tarafından [76] gerçekleştirilen çalışmada koagülasyon/flokülasyon, santrifüj, UF ve sorpsiyon proseslerini içeren modüler bir pilot tesis dizayn edilip kurulmuştur. Bu tesiste metal işleme ve soğuk çelik eğme işlemlerinden gelen yağlı atıksuyun arıtılması hedeflenmiştir. Koagülasyon/flokülasyon ve santrifüj işlemlerinden sonra %95'ten fazla oranlarda giderilen atıksuyun arıtılması için yüksek kimyasal dayanımı olan seramik UF sistemi kullanılmıştır. MF yerine UF tercih edilmesinin sebebi ise düşük boyuttaki yağ damlacıklarının membran gözeneklerinde birikip tıkanma olasılığının azaltılması olarak açıklanmıştır. Kullanılan UF membranlar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerine mikro gözenekli ZrO_2 kaplanmış 50 nm por çaplı Kompozit membranlardır. Belli aralıklarla süzöntü ile geri yıkama yapılarak yüzeyde biriken yağ ve partiküllerin giderimi sağlanmıştır.

Hui [77] ise çalışmasında sintine suyunda bulunan bazı bileşenlerin membran performansı üzerindeki etkilerini ve mikrofiltasyon/ultrafiltasyon (MF/UF) hibrid sisteminin kullanıldığı pilot ölçekli sistemin arıtma verimlerini araştırmıştır. Bu amaçla hazırlanan sentetik sintine suyu 5 farklı tabaka membran ve tübüler membran ile arıtılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre sintine suyunda bulunan kalsiyum ve magnezyum tuzları ile deterjanların membran performansını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci basamağında gerçekleştirilen pilot ölçekli deneylerde MF ünitesi kendinden sonra gelen UF prosesi için bir ön arıtma sistemi olarak kullanılmıştır. Çalışmada farklı membran tipleri kullanılmış ve çıkış suyunda yağ ve gres analizleri gerçekleştirilerek verim hesaplanmıştır. Sonuç olarak, sintine suyunun MF/UF hibrid sistemi ile doğru membranın uygun işletme şartlarında kullanılması yoluyla etkili bir şekilde arıtılabileceği belirlenmiştir.

Peng vd. [29] yağlı atıksuların MF+UF membranlarla arıtılmasını araştırmışlardır. Yağ ve partiküller UF membranların hızlı bir şekilde tıkanmasına yol açacağı için ön arıtım olarak MF membranlar kullanılmıştır. MF membran olarak tek kanallı karbon membran ve çok kanallı seramik membran olmak üzere iki farklı membran türü çalışılmıştır. En iyi değerlere ise tek kanallı karbon membran ile ulaşılmıştır. Sintine suyunun partikül boyut dağılımının ve UF membran por genişliğinin membran performansını doğrudan etkilediği belirtilmiştir. Deneysel sonuçlar 0,2 mikronun altındaki membranlarla sintine suyunun doğrudan arıtılabileceğini göstermiştir. Sonuç olarak MF/UF membran sisteminin oldukça etkili olduğu ve deşarj limitlerinin altında yağ ve gres değerleri elde edilebildiği belirtilmiştir.

Tomaszewska vd. [78] gerçekleştirdikleri çalışmada sintine suyunun entegre UF/RO sistemiyle arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışmalar temsili bir yağlı atıksu ile ve bir gemiden alınan sintine suyu ile gerçekleştirilmiştir. TMP'nin süzüntü akısı üzerindeki etkisi, organik ve inorganik bileşiklerin tutulma oranları araştırılmıştır. Ayrıca UF prosesi sırasında besleme konsantrasyonunun süzüntü akısı ve yağ tutma derecesi de araştırılmıştır. UF ve RO membranlarının birleşimi olan iki aşamalı sintine suyu arıtım çalışmaları ile yüksek oranda giderimler elde edilmiştir. İlk aşamadan gelen süzüntüde yağ içeriği 10 ppm seviyesinin altına düşmüş ve AKM ve neredeyse bütün bulanıklık giderilmiştir. İkinci aşamada TOK değerlerinde %70'den fazla ve bütün katyonlarda (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Li^+), P_2O_5 ve sülfat anyonunda ise %90 giderim verimi elde edilmiştir. RO süzüntüsünde yağ tamamen giderilmiştir. UF ve RO proseslerinden elde edilen süzüntülerin deşarj standartlarını sağladığı belirtilmiştir.

Lobo vd. [79] çalışmalarında yağ/su emülsiyonunun ultrafiltrasyonla arıtımında pH ve çapraz akış hızının etkisini araştırmışlardır. Kullanılan emülsiyonda yağ kaynağı olarak bitkisel yağ ve emülsifiyer olarak da yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Çalışmada moleküler ağırlık engelleme sınır (MWCO) 50 ve 300 kDa olan iki membran 0,05-0,4 MPa basınç aralığında işletilmiş, düşük çapraz akış hızlarında konsantrasyon polarizasyonu belirlenmiştir. Zeta potansiyeli ve damlacık boyut dağılımı ölçümleri yağ/su emülsiyonunun özelliklerinin pH ile değişmediği belirlenmiştir. Ancak düşük pH değerlerinde membran pozitif yüklendiğinden dolayı ve anyonik yüzey aktif maddelerin membran yüzeyine adsorbsiyonunun gerçekleşmesi sebebiyle membranın daha

hidrofobik bir yapıya büründüğü görülmüştür. Çalışmada kullanılan her iki membran türünde de %92 civarında KOİ giderimi sağlanmıştır.

Benito vd. tarafından [30] yapılan çalışmada, 4 µm ve 90 µm arasında çaplardaki yağ emülsiyon damlacıkları içeren sentetik sintine suyunun arıtımı için biri 100 nm diğeri 6 nm gözenek çapına sahip iki farklı yüksek poroziteye sahip UF seramik membran sistemi kullanılmıştır. Bu yüksek poroziteye (yaklaşık %70 daha yüksek porozite) sahip membranlarla akıda artışla birlikte yüksek giderim verimleri hedeflenmiştir. Birinci membran sisteminde 0,2-0,7 MPa arasında basınçla yasal düzenlemelerde 15 ppm olarak verilen yağ içeriği sağlanabilmiştir. İkinci sistemde 0,2-0,5 MPa arasında basınçla bu limitin aşağısındaki yağ konsantrasyonları sağlanabilmiştir. Ayrıca membran yüzeyinde tutulan yağın buharlaştırılması işlemi 500°C'de 2 saatte gerçekleştirilerek membranın özelliklerinde hiçbir değişim olmadan rejenerasyonu sağlanmıştır.

Peng ve Tremblay tarafından [80] yapılan çalışmada, sentetik olarak hazırlanmış yağlı atıksuların (sintine) arıtımında ultrafiltrasyondan önce fiziksel bir ön arıtma olarak mikrofiltrasyon kullanılmıştır. Çalışmanın amacı sıcak su veya basınçlı hava ile birlikte buhar ile geri yıkama gibi çevre dostu fiziksel membran temizleme yöntemlerinin araştırılmasıdır. Ayrıca %50 oranında deniz suyu içeren yağlı bir atıksuyun MF/UF hibrid sistemi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Sonuçlarda buharla temizleme işleminin daha verimli olduğu belirlenmiştir, tıkanmayı ifade eden modellere göre değerlendirme yapılmış ve mikrofiltrasyon membranlarının tıkanmasının yağ ve gres ve deniz suyundaki kolloidlerden kaynaklandığı belirlenmiştir. Fiziksel temizleme için optimum döngü zamanları 1,6-2,2 saat aralığında bulunmuştur.

Chen vd. [81] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, amfifilik kopolimer Pluronic F127 ile modifiye edilmiş PES membranlar yağ/su emülsiyonlarının ayrılmasında kullanılmıştır. Hidrofilik yapının iyileşmesinden dolayı modifiye edilmiş membranlar kontrol membranlarına göre daha yüksek akı ve tıkanmaya karşı daha dirençli bir yapı kazanmışlardır. Pluronic F127'nin PES'e oranı %20'ye çıkartıldığında yağlı atıksuyun akısı 42,77'den 82,98 L/m²-sa değerine ulaşmış ve yağın tutulması %100 oranında gerçekleşmiştir. Ayrıca, ortamda yüzey aktif maddelerin bulunmasının yağ

damlacıklarının birleşmesini engellediği ve bunların membran yüzeyinde toplanmasına sebep olduğu belirlenmiştir.

Ghidossi vd. [82] yaptıkları çalışmada UF membran sistemi kullanarak yağlı sulardan hidrokarbonların ayrılmasını araştırmışlardır. Ön arıtımın ve işletme şartlarının (transmembran basınç, sıcaklık, yağlı atıksuyun konsantrasyonu vs.) etkisi de incelenmiştir. Laboratuvar ölçeğinde farklı seramik membranlar denendikten sonra, 2 farklı gemide pilot ölçekli sistemler kurup arıtım verimleri incelenmiştir. 0,1 µm-300 kDa arasında membranlar kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda giriş atıksuyu konsantrasyonu ne olursa olsun çıkış yağ ve gres konsantrasyonu 1 ppm değerinin altında ölçülmüştür.

Abadi vd. [83] Tahran Rafinerisi'nden gelen tipik yağlı suların tübüler seramik membranla arıtılmasını araştırmışlardır. Bu amaçla kurulan pilot tesiste en iyi işletme şartları 1,25 bar, 32,5°C sıcaklık 2,25 m/sn çapraz akış hızı olarak belirlenmiştir. Yağ ve gres, TSS ve bulanıklık gideriminde sırasıyla %85, %100 ve %98,6 verim elde edilmiştir. TOK giderim verimi %95'den fazla bulunmuştur. Geri dönüşü olan tıkanma için periyodik geri yıkama yapılarak orijinal akının %95'i elde edilmiştir. Ancak akı başlangıçtakine göre %40-50 arasında düşüş gösterdiğinde kimyasal geri yıkamanın gerektiğinden bahsedilmiştir.

Moslehyani vd. tarafından [85] gerçekleştirilen çalışmada, fotokatalitik membran reaktörde fotokatalitik ayırıcı olarak yeni geliştirilmiş bir tabaka nanokompozit titanyum dioksit (TiO₂)-halloysite nanotüpler (HNTler)/PVDF membranının potansiyeline odaklanılmıştır. Fotokatalitik nanokompozit membran, sintine suyu için hem indirgeme hem de ayırma görevini üstlenmiştir. Fotokatalitik membran reaktörün (PMR) hidrokarbon indirgemesi ve giderim verimleri gaz kromatografı kütle spektroskopisi (GC-MS) ile değerlendirilmiştir. PMR ile 8 saat içerisinde hidrokarbonların %99,9 oranında giderildiği bulunmuş ve bunun üniform dağılımdan ve PVDF polimer matrisindeki TiO₂-HNTlerin yüksek etkinliğinden dolayı olduğu belirtilmiştir. Membran süzüntüsü sırasında nanokompozit membrandan sızan TiO₂ alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile analiz edilmiş ve süzüntü tankına sızan TiO₂konsantrasyonu 1 ppb olarak bulunmuştur.

MATERYAL VE METOT

Gemilerden kaynaklanan petrol ve petrol türevli atık kabul tesislerinin atıksularının membran proseslerle arıtılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmanın 1. aşaması, 2010-2015 yılları arasında İSTAÇ A.Ş. tarafından işletilmekte olan Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'ne gelen 29 farklı ham sintine suyu örneğinde gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarını kapsamaktadır. Çalışmanın 2. aşamasında ham sintine suyunun “kaba filtre (kartuş filtre)+UF+NF” ve “MF+NF” olmak üzere iki farklı membran kombinasyonu ile arıtılabilirliği araştırılmış ve farklı basınç ve VRF değerlerinde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çıkış suyu kalitesi/giderim verimleri, membranların tıkanma boyutları ve akı değerleri/kayıpları göz önünde bulundurularak optimum işletme şartları her iki kombinasyon içinde belirlenmiştir. Çalışmanın 3. ve son aşamasında, optimum şartlar, karakteristik özellikleri farklı olan bir sintine suyunun arıtılmasında denenmiş ve sonuçların uygulanabilirliği membranların tıkanma boyutları, çıkış suyu kalitesi/giderim verimleri ve akı değerleri/kayıpları açısından değerlendirilmiştir.

4.1 Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi

Tesis, 25.682 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan “Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği” uyarınca, gemi atıklarının kontrolü sağlanarak, bu atıklardan dolayı oluşan deniz kirliliğinin kontrol altına alınması, bu atıkların arıtılması ve arıtma neticesinde elde edilen petrol ve petrol türevli ürünlerin endüstride ikincil yakıt olarak kullanılması ile ekonomik kazanç sağlamak amacıyla İstanbul il sınırları içerisindeki tüm limanlarda, iskelelerde vs. oluşan MARPOL EK-1: Petrol ve Petrol türevi bulaşmış

atıkları (sintine, slop, slaç, kirli balast, atık yağ vb.) arıtılması amacı ile Haydarpaşa Liman Sahası içinde 1.040 m² alan üzerine kurulmuştur. Haydarpaşa Atık Kabul Tesis'i'ne yılda ortalama 100.000 m³ petrol ve petrol türevli atık kabul edilmektedir. Ekonomiye kazandırılan atık miktarı 20.000 m³, arıtılarak alıcı ortama deşarj edilen su miktarı ise 80.000 m³ civarındadır (Şekil 4.1) [44].



Şekil 4.1 Haydarpaşa Atık Kabul Tesis [21]

Petrol ve petrol türevli atıksular Boğaz hattından geçiş yapan gemilerden atık alma gemileri ile alınır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Atık alma gemileri [44]

Bu atık alma gemileri, gemi kaynaklı petrol ve petrol türevli atıksuları ve gemi atıklarını en uygun ve güvenli biçimde almak üzere özel olarak tasarlanmıştır. Atık alma gemileri seyir esnasında atık alacağı gemi ile temas kurarak gerekli koordinat ve varış bilgilerini verir ve atık alınacak olan geminin gerekli hazırlıkları yapmasını sağlar. Atık alım gemileri alınacak atığın çeşidine göre değişik bölmeler içermektedir. Sintine, kirli balast,

slaç ve slop gemilerde türüne göre ayrı bölmelere alınır. Atık transferi yapılırken alınan atıktan numune alınarak gelen atığın bildirilen normlara uygun olup olmadığı kontrol edilir. Yükleme tamamlandıktan sonra yüklenen atık iskandille ölçülerek miktarı kontrol edilir. Gemilerin dışında, gemilerden tankerlerle de atık alımı yapılmaktadır. Gemilerden ayrıca evsel nitelikli atıksular da alınmakta ve toplanan bu pis sular İSKİ şehir kanalizasyon hattına deşarj edilmektedir [44].

Atık alım gemileri ile Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi'ne getirilen sintine suları, hiçbir işleme tabi tutulmadan karakterizasyon ve arıtma çalışmalarında kullanılacaktır.

4.2 Analitik Yöntemler ve Cihazlar

Karakterizasyon çalışmalarında 31, optimizasyon çalışmalarında 14 ve uygulanabilirlik çalışmalarında 23 farklı analiz ve bu parametrelere ilave olarak partikül boyut analizleri gerçekleştirilmiştir. Membran tıkanma boyutlarının anlaşılabilmesi için ise temas açısı ölçümü ve SEM-EDS analizi gerçekleştirilmiş ve AFM görüntüleri çekilmiştir. Bütün bu ölçümlerde kullanılan yöntemler ve cihazlar Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 Analiz yöntemleri ve kullanılan cihazlar

Parametre	Analitik Yöntem	Cihaz
pH	-	Eutech Instruments pH 510
İletkenlik	-	Thermo Scientific Orion 5 Star
Askıda Katı Madde (AKM)	APHA (2005) 2540-D	Elektro. Mag M 6040P
Bulanıklık	-	WTW Turbo 550 IR
Renk	-	Merck Spectroquant Nova 60
Klorür (Cl ⁻)	APHA (2005) 4500-Cl ⁻ -B	-
Yağ ve Gres	APHA (2005) 5520-D	Velp Scientifica SER 148 Solvent Extractor
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	APHA (2005) 5220-B	Termal Hot Plate
Toplam Karbon (TC)	-	Hach IL 550 TOC-TN
Toplam Organik Karbon (TOK)	-	Hach IL 550 TOC-TN
İnorganik Karbon (IC)	-	Hach IL 550 TOC-TN

Çizelge 4.1 Analiz yöntemleri ve kullanılan cihazlar (devamı)

Toplam Fosfor (TP)	APHA (2005) 4500-P-B/D	- Parçalama Cihazı - Varian 50 CONC UV-Visible Spectrophotometer
Orto Fosfat (PO ₄ -P)	APHA (2005) 4500-P-D	Varian 50 CONC UV-Visible Spectrophotometer
Sülfat (SO ₄ ⁻²)	APHA (2005) 4500-SO ₄ ⁻² -E	Varian 50 CONC UV-Visible Spectrophotometer
Toplam Azot (TN)	-	Hach IL 550 TOC-TN
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)	APHA (2005) 4500 -N _{org} -B-C	Parçalama Cihazı
Amonyak Azotu (NH ₃ -N)	APHA (2005) 4500 -N _{org} -C	Velp Scientifica UDK 132 Semi Automatic Distillation Unit
Toplam Fenol	APHA (2005) 5530-D	Varian 50 CONC UV-Visible Spectrophotometer
Toplam Siyanür (CN ⁻)	Test Kiti Chembio CB5420	Merck Spectroquant Nova 60
Yüzey Aktif Madde	APHA (2005) 5540-C	Varian 50 CONC UV-Visible Spectrophotometer
Potasyum (K)	-	Dionex ICS-3000 DC
Kalsiyum (Ca)	-	Dionex ICS-3000 DC
Florür (F ⁻)	Test Kiti Merck Spectroquant 1.14598.0001	Merck Spectroquant Nova 60
Ağır Metaller (Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Hg, Toplam Cr)	APHA (2005) 3500-B	- Velp Scientifica Dk6 Heating Digester - Perkin Elmer Analyst 400 Atomic Absorption Spectrometer
Partikül Boyut Analizi	-	- Malvern Mastersizer Hydro 2000MU - Malvern Zen 3600, Zetasizer Nano ZS
Temas Açısı Ölçümü	-	Attension Theta Lite Optik Tensiyometre
SEM-EDS Analizi	-	Jeol JSM-7001F-Inca EDS Analiz Sistemi
AFM Görüntüsü	-	Park Systems XE-100E

4.3 Sintine Suyu Karakterizasyonu

Sintine suları gemilerin rutin faaliyetleri sonucunda oluşan ve MARPOL Ek-1 kapsamında yer alan petrol ve petrol türevli atıklardır. Serbest yağ ve suyun ayrılmasından sonra arta kalan atıksu, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) Tablo 19’da verilen “karışık endüstriyel atık suların alıcı ortama deşarj standartları küçük ve büyük organize sanayi bölgeleri ve sektör belirlemesi yapılamayan diğer sanayiler” için deşarj limit değerlerini sağlayacak şekilde arıtıldıktan sonra deşarj edilmektedir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 19

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	400	300
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/L	200	100
Yağ ve Gres	mg/L	20	10
Toplam Fosfor	mg/L	2	1
Toplam Krom	mg/L	2	1
Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	0,5
Kurşun (Pb)	mg/L	2	1
Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	1	0,5
Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,1	-
Demir (Fe)	mg/L	10	-
Florür (F)	mg/L	15	-
Bakır (Cu)	mg/L	3	-
Çinko (Zn)	mg/L	5	-
Cıva (Hg)	mg/L	-	0,05
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	10	10
pH	-	6-9	6-9

Sintine sularının içeriğinin değişken oluşu, birçok farklı kirleticiyi içeriyor olması ve bu sularla ilgili oluşturulması muhtemel düzenlemelere de ışık tutabilmek maksadıyla Tablo 19’da istenen parametrelere ek olarak 2010-2015 yılları arasında alınmış 29

numunede bulanıklık, renk, klorür, iletkenlik, toplam karbon (TC), toplam organik karbon (TOK), inorganik karbon (IC), ortofosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$), sülfat (SO_4^{-2}), toplam azot (TN), toplam Kjeldahl azotu (TKN), amonyak azotu ($\text{NH}_3\text{-N}$), toplam fenol, yüzey aktif madde, nikel (Ni), potasyum (K) ve kalsiyum (Ca) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Sintine sularının karakteristik özelliğini tamamlayacak bir diğer önemli parametre ise su içerisinde emülsiyeye halde bulunan yağ damlacıklarının ve diğer askıda katıların boyutlarının bilinmesidir. Rastgele seçilen 7 ham sintine suyu numunesinde, 0,1-1.000 μm aralığında partikül boyut analizi gerçekleştirilmiştir.

4.3.1 Çalışmada Kullanılan Ham Sintine Sularının Karakterizasyonu

Arıtım çalışmaları boyunca iki farklı sintine suyu kullanılmıştır. Bundan sonraki kısımlarda, optimizasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği 1. sintine suyu numunesinden “S1” ve optimum şartların denendiği, dolayısıyla uygulanabilirlik çalışmalarında kullanılan 2. sintine suyu numunesinden “S2” olarak bahsedilecektir. Bu iki atıksu numunesinde Tablo 19’da istenen parametrelere ek olarak bulanıklık, renk, klorür, iletkenlik, toplam karbon (TC), toplam organik karbon (TOK), inorganik karbon (IC), ortofosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$), sülfat (SO_4^{-2}), toplam azot (TN), toplam Kjeldahl azotu (TKN), amonyak azotu ($\text{NH}_3\text{-N}$), toplam fenol, yüzey aktif madde, nikel (Ni), potasyum (K) ve kalsiyum (Ca) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Sintine sularının karakteristik özelliğini tamamlayacak bir diğer önemli parametre ise sintine suları içerisinde emülsiyeye halde bulunan yağ damlacıklarının ve diğer askıda katıların boyutlarının ölçülmesidir. S1 ve S2 sintine sularında 0,1-1.000 μm aralığında partikül boyut analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.4 Membranların Teknik Özellikleri

Çalışmada nominal por çapı 10 μm olan PP malzemeden üretilmiş sediment kartuş filtre (kaba filtre) ve PES malzemeden üretilmiş, hidrofilik, yüksek kimyasal dayanımına sahip, 0-14 pH ve 5-95°C sıcaklık aralığında çalışabilen, plaka tipi (flat sheet) MF (MP005P), 2 farklı por çapına sahip UF (UP020P ve UP150P) ve 2 farklı por çapına sahip NF (NP010P ve NP030P) ticari membranlar kullanılmıştır. Kullanılan plaka tip membranlar Microdyn-Nadir GmbH’den temin edilmiş olup, membranlara ait teknik özellikler Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Membranların teknik özellikleri

Membranın Türü	MF, MP005P ¹	UF, UP150P ¹	UF, UP020P ²	NF, NP010P ³	NF, NP030P ³
Saf Su Akısı (L/m ² -sa)	> 200	> 200	> 200	> 200	> 40
Nominal Por Çapı	0,05 µm	150 kDa	20 kDa	1.000 Da	400 Da

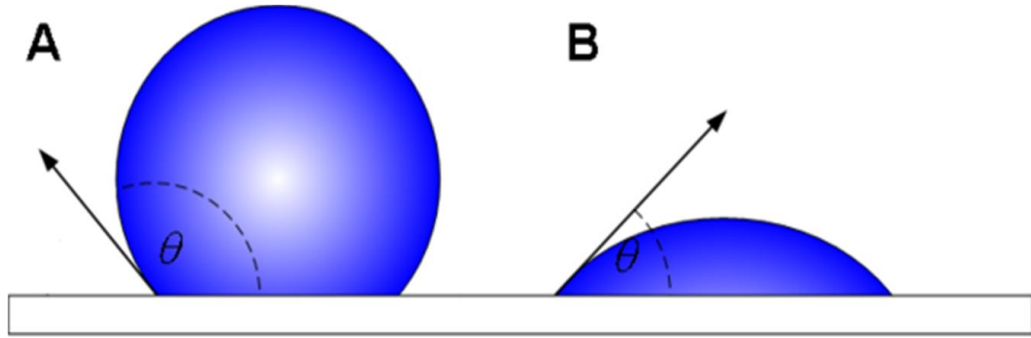
¹Test şartları 0,7 bar, 20°C

²Test şartları 3 bar, 20°C

³Test şartları 40 bar, 20°C

4.4.1 Temas Açısı Ölçümleri

Membranların temas açıları eğer 90°'nin altında ise hidrofobik (suyu sevmeyen) membran, 90°'nin üstünde ise hidrofilik (suyu seven) membran olarak adlandırılmaktadırlar (Şekil 4.3) [35]. Yüksek hidrofilite membranların kirlenmeye karşı hassasiyetini düşürmektedir. Bir başka deyişle düşük temas açısı, düşük kirlilik hassasiyeti anlamına gelmektedir. Temas açısı ölçümleri Attension Theta Lite Optik Tensiyometre ile membranın üzerine bir su damlasının düşürülmesi sonucu damlanın membran yüzeyiyle yaptığı iç açı her iki taraftan ölçülüp ortalama alınarak bulunmuştur.



Şekil 4.3 Temas açısı ölçümü; A- hidrofilik, B- hidrofobik membran [35]

4.4.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

AFM görüntüleri membranın yüzey morfolojisi ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. AFM ile mikro boyutlu grafikler oluşturulup MF/UF membranların por boyut dağılımı, NF/RO

membranların yüzey pürüzlülüğü, yüzey kuvvetleri, elektriksel özellikler ve kirletici ile membran arasındaki etkileşimi anlayacak faydalı bilgiler elde edilmektedir [86].

AFM görüntüleri Park Systems XE-100E cihazı ile ölçülmüştür. Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntüleri elde edilmiştir. Topografik görüntüleme, iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleştirilir ve bu çalışmalarda iğnenin yüzeye temas etmediği temassız yöntem kullanılmıştır. Kullanılan iğne ucunun yay sabiti 40 N m^{-1} , iğnenin uzunluğu $30 \text{ }\mu\text{m}$, rezonans frekansı ise 325 kHz 'dir. Taramalar $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$ alanda, $0,50\text{-}1,26 \text{ Hz}$ aralığındaki hızlarda, iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) görüntüler elde edilecek şekilde gerçekleştirilmiştir. Görüntüler genişlik ve yükseklikte 256 piksel olacak şekilde kaydedilmiştir. İki boyutlu görüntülerde dikey ve yatay olmak üzere iki kesit seçilmiş ve bu kesitlere göre yüzey pürüzlülüğü bulunmuştur. Numune yüzeyinin topografik taraması ile elde edilen yüzey profil parametreleri ortalama pürüzlülük (R_a), karekök ortalama pürüzlülüğü (R_q), maksimum pikle maksimum derinlik arası pürüzlülük (R_{pv}), on noktanın ortalama pürüzlülüğü (R_z), yüzey profilinin çarpıklığı (R_{sk}) ve çizginin dikey çarpıklığıdır (R_{ku}).

Yüzey profil parametrelerinin ortalama pürüzlülüğü (R_a) ölçülen bütün uzunluk/alanın ortalama yüksekliğinin hesaplanmasıdır. R_a değeri genellikle işlenmiş yüzeylerin pürüzlülüğünün tanımlanması için kullanılmaktadır. Karekök ortalama pürüzlülüğü (R_q) yüzey yüksekliğinin karekök dağılımıdır ve ortalama pürüzlülüğün büyük sapmalar gösterdiği durumlarda ortalama pürüzlülüğten daha hassas sonuçlar vermektedir. On noktanın ortalama pürüzlülüğü (R_z) beş pik yüksekliğin ortalaması ile beş maksimum derinliğin ortalamasıdır. Maksimum pikle maksimum derinlik arası pürüzlülük (R_{pv}) en yüksek nokta ile en düşük nokta arasındaki farkı göstermektedir ve yüzeyin bütün pürüzlülüğünün bir göstergesidir. Yüzey profilinin çarpıklığı (R_{sk}) yüzeyin iyi yük taşıyıp taşımayacağını bir göstergesidir. Negatif değerler yüzeyin iyi yük taşıyabileceğini göstermektedir ve genellikle farklı şekillerde olup R_a veya R_q değerleri aynı olan iki profilin ayırt edilmesinde kullanılmaktadır. Çizginin dikey çarpıklığı (R_{ku}) ortalama çizgisinin altında ve üstünde kalan piklerin dağılımının bir ölçüsüdür. R_{ku} değeri 3'den büyük olduğunda piklerin çok olduğu yüzey, 3'den küçük olduğundan engebeli yüzey ve 3'e eşit olduğunda mükemmel pürüzlülükte yüzey olarak kabul edilmektedir. R_q/R_a

değeri yüzey pürüzlülüğünün kabul edilebilir olup olmadığının bir göstergesidir ve 1,25 değerine yakın olması istenmektedir [87].

4.4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım Spektrofotometresi (SEM-EDS)

SEM görüntüleri ile membranların simetrisi, çapı, kalınlığı ve por gözenekleri gibi detaylı membran karakteristikleri incelenebilmektedir. 1 nm'den küçük boyutlara inilip, görüntü 40.000 kat büyütülebilmektedir [86].

SEM görüntüleri ve EDS elementel haritalama çıktıları Jeol JSM-7001F cihazı ile elde edilmiştir.

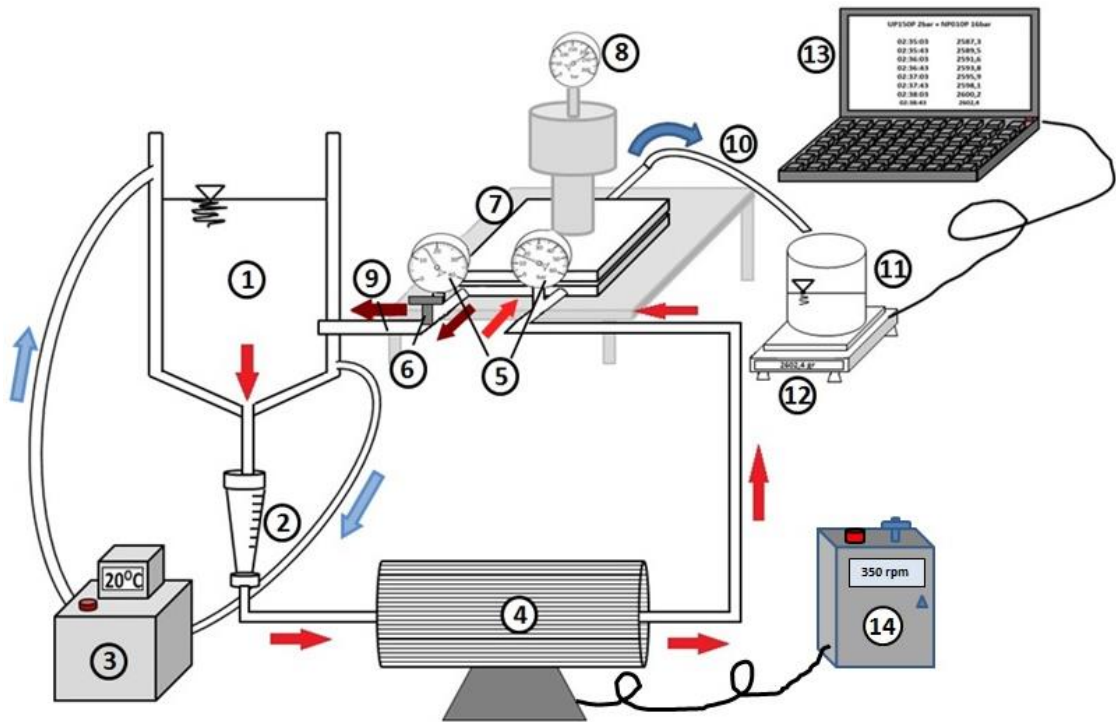
4.5 Deney Düzeneği

Çalışmada kullanılan deney düzeneği bu çalışma için özel olarak dizayn edilip tamamen paslanmaz çelikten üretilmiştir ve MF, UF ve NF proseslerinin ayrı ayrı uygulanabildiği laboratuvar ölçekli bir membran sistemidir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 Laboratuvar ölçekli membran sistemi

Sistem, paslanmaz çelikten dairesel olarak üretilmiş, soğutma ceketli ve 20 litre hacimli bir besleme tankından (1), besleme debisini ölçmek için besleme tankı çıkışına yerleştirilmiş bir debimetreden (2), besleme tankının sıcaklığını sabit tutabilmek için Wisd marka WiseCircu modeli soğutma/ısıtma cihazından (3), 1 adet yüksek basınç pompasından (4), membran modüle girişte ve çıkışta olmak üzere iki adet manometreden (5), yüksek basınç ayarının yapıldığı manuel kontrol edilen bir adet vanadan (6), paslanmaz çelikten imal edilmiş bir adet membran modülünden (7), bir adet manometre ile basıncın kontrol edildiği piston sisteminden (8), paslanmaz çelikten imal edilen konsantre geri devir hattından (9), süzüntü çıkış hattından (10), süzüntü toplama haznesinden (11), AND EJ-6100 model teraziden (12), süzüntü miktarının RsMulti Ver.1.10W programıyla kaydedildiği bir adet laptoptan (13) ve 1 adet pompaya bağlı kontrol panelinden (14) oluşmaktadır (Şekil 4.5). Membran hücresi üstten basınç uygulanarak sıkıştırılmaktadır ve bu şekilde, uygulanan besleme akımındaki basınca dayanıklı olması sağlanmaktadır. Membran hücre muhafazasına piston sistemi ile uygulanan basınç, hidrolik el pompası ile ayarlanmaktadır.



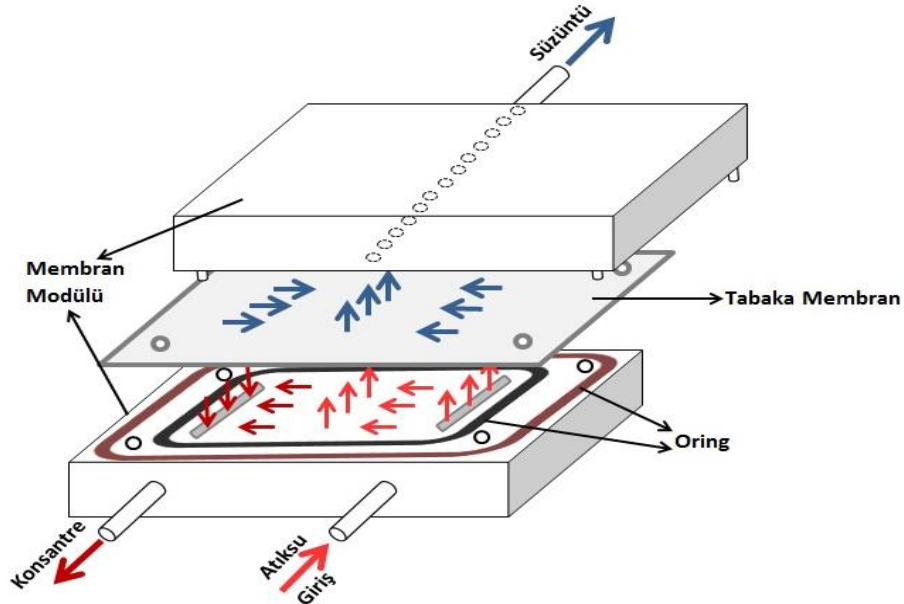
Şekil 4.5 Membran sisteminin şematik gösterimi

Tanktaki besleme suyu, yüksek basınç pompasında basınçlandırıldıktan sonra membran hücresine girmektedir. Membran hücresinde akım, konsantre akımı ve süzüntü akımı

olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Konsantre akım, besleme tankına geri devrettirilirken, süzöntü akımı, akıyı belirlemek amacıyla ayrı bir kapta toplanmaktadır (Şekil 4.5). Her bir membran çalışma setinin sonunda süzöntü ve konsantre fazlarında deneyler gerçekleştirilmektedir.

Membran ünitesi manuel kontrol edilecek şekilde tasarlanmıştır. Basınç ayar vanası, sistem ilk olarak çalıştırıldığında tamamen açık durumda bırakılarak, basıncın sıfır olması sağlanmıştır. Kullanılan membranların kullanma talimatlarına uyularak süzöntü gelene kadar basınç artışı gerçekleştirilmemiştir. Süzöntü gelmeye başladıktan sonra vana kısılarak membrana uygulanan basınç arttırılmıştır. Basınç istenen değere geldiğinde vana sabit tutulmuş ve tıkanmadan kaynaklı basınç artışlarının önüne geçebilmek için sistem sürekli izlenmiştir.

Sistem 30 bara kadar basınç altında çalışabilmektedir. Membran modül sistemi basınç, sıcaklık ve kimyasal aşınmaya dayanıklı 2 adet oring ile desteklenmiştir. Membran modülünün üst ve alt tablasının ölçüleri birebir aynıdır ve tablaların uzunluk, genişlik ve yüksekliği sırasıyla, 211x163x30 mm'dir. Modüle yerleştirilen membranların uzunluğu 190 mm ve genişliği 137 mm, membranın etkin alanının uzunluğu 146 mm ve genişliği 96mm, etkili membran alanı ise 140cm^2 'dir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Membran modülün şematik gösterimi

4.5.1 Deney Düzenekinin Temizlenmesi

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon çalışmalarının hepsinde aynı deney düzeneği ve membran modül kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan sintine suyu yüksek derecede petrol kirliliği içerdiğinden sistemin özellikle yağı çözecek ve temizleyecek şekilde temizlenmesi gerekmektedir. Temizleme işlemleri basınç kontrol vanası açık, pompa yüksek devirde çalıştırılarak ve membran modülü boş şekilde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar boyunca iki farklı temizleme yöntemine başvurulmuştur. Bunlardan ilki aynı membran ve aynı atıksu ile farklı çalışmalar gerçekleştirildiğinde uygulanan temizleme adımlarıdır. Bu adımlar şu şekildedir:

1. Süzüntü hattı çıkışı berraklaşınca kadar sistem musluk suyu ile yıkanmıştır.
2. Sistem birer litre saf su, toplamda 5 litre saf su ile yıkanmıştır.
3. İçerisine yağ çözücü ilave edilen 10 litre saf su yüksek sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra sistemden geçirilmiştir.
4. Son olarak sistem birer litre saf su, toplamda 5 litre saf su ile yıkanmıştır.

Uygulanan ikinci temizleme adımları ise membran türü ve/veya atıksu değiştirildiği zaman uygulanmıştır. Bu adımlar ise şu şekildedir:

1. Süzüntü hattı çıkışı berraklaşınca kadar sistem musluk suyu ile yıkanmıştır.
2. İçerisine yağ çözücü ilave edilen 10 litre musluk suyu yüksek sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra sistemden geçirilmiştir.
3. İçerisine yağ çözücü ilave edilen 10 litre saf su yüksek sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra sistemden geçirilmiştir.
4. İçerisine yağ çözücü ve hipoklorit ilave edilen 10 litre saf su yüksek sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra sistemden geçirilmiştir.
5. Sistem birer litre saf su, toplamda 5 litre saf su ile yıkanmıştır.
6. Sistem 3 litre 50/50 oranında saf su ve saf etanol ile yıkanmıştır.
7. Sistem 5 litre %10'luk etanol çözeltisi ile yıkanmıştır.
8. Son olarak sistem ikişer litre saf su, toplamda 6 litre saf su ile yıkanmıştır.

4.6 Çalışmada Kullanılan Hesaplar

Deneysel çalışmalar boyunca üç farklı hesaplama yöntemi kullanılmıştır. Bunlardan ilki membran prosesleri için oldukça önemli ve seçici bir parametre olan akı ve akı kaybıdır. İkinci hesaplama ise hacimsel azalma faktörüdür (VRF). Son olarak Hermia Tıkanma Modeli ile tıkanmanın boyutları ve türünü belirlemek için hesaplamalar yapılmış ve grafikler çizilmiştir.

4.6.1 Akı ve Akı Kaybı

Süzüntü akısının belirlenmesi için bilgisayara bağlı AND EJ-6100 model terazi ve RsMulti Ver.1.10W programı kullanılmıştır. Süzüntü miktarı, gelen süzüntü akımının hızına göre 10, 30 veya 60 saniye aralıklarla gram cinsinden tartılarak programa aktarılmış ve deney sonunda elde edilen değerler Excel programında düzenlenmiştir. Bu düzenleme ile akı, L/m²-sa birimine dönüştürülmüştür. Akı, suyun yoğunluğu 1.000 kg/m³ (1.000 gr/L) ve membran alanı 0,0140 m² alınarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$J \text{ (L/m}^2\text{-sa)} = \frac{w \text{ (gr)} / d \text{ (gr/L)}}{A \text{ (m}^2\text{)} \times t \text{ (sa)}} \quad (4.1)$$

Burada “J” akıyı, “w” süzüntünün ağırlığını, “d” süzüntünün yoğunluğunu, “A” etkin membran alanını ve “t” zamanı ifade etmektedir.

Membranlarda meydana gelen akı kayıpları; toplam akı kaybı, konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kaybı ve kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı olmak üzere ayrı ayrı hesaplanmıştır. Akı kayıplarının belirlenmesi için akı ölçümleri, temiz membranda saf su akısının sabitlendiği noktadan itibaren 60 dk süre sonunda ölçülen temiz membranın saf su akısı (J_0), sintine sularının arıtımı sonunda elde edilen sabit akı (J), kirli membranda saf su akısının sabitlendiği andan itibaren 60 dk süre sonunda ölçülen kirli membranın saf su akısı (J_f) olmak üzere 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. Akı kayıplarının hesaplanmasında kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir [71], [88]:

$$\text{Toplam Akı Kaybı (\%)} = \frac{J_0 - J}{J_0} \quad (4.2)$$

$$\text{Kirlenmeden Kaynaklanan Akı Kaybı (\%)} = \frac{J_0 - J_f}{J_0} \quad (4.3)$$

$$\text{Konsantrasyon Polarizasyonundan Kaynaklanan Akı Kaybı (\%)} = \frac{J_f - J}{J_0} \quad (4.4)$$

4.6.2 Hacim Azalma Faktörü (VRF)

Arıtma çalışmaları boyunca süzüntü akımı sürekli olarak ayrı bir kapta toplanmış ve konsantre akım besleme tankına geri devrettirilmiştir. Bu durum besleme tankındaki hacmin sürekli azalmasına ve dolayısıyla membranın ayırma performansında değişmelere sebep olmaktadır. Hacim azalma faktörü (VRF), konsantrasyon proseslerinde arıtımın maliyet açısından en verimli ve en yüksek süzüntü hacmi eldesiyle sonlandırılmasına karar verebilmek açısından oldukça önemli bir parametredir. Bu sebeple deneyler VRF değerine bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. VRF değeri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır [71], [89]:

$$\text{VRF} = \frac{V_0}{V_k} \quad (4.5)$$

Burada V_0 başlangıçtaki besleme hacmini (L), V_k filtrasyonun herhangi bir anında besleme tankındaki hacmi (L) ifade etmektedir.

4.6.3 Giderim Verimleri

Sintine suyunda yer alan kirletici maddelerin giderim verimleri, deney sonunda elde edilen kompozit süzüntü numunesindeki kirletici madde konsantrasyonu (C_s) ve besleme çözeltisinde başlangıç kirletici madde konsantrasyonu (C_0) esas alınarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) \times 100 \quad (4.6)$$

4.6.4 Hermia Tıkanma Modeli

Filtrasyon sırasında atıksu ile birlikte taşınan partiküller membran yüzeyinde birikerek filtre keki oluştururlar ve/veya membranın porlarını tıkarlar. İki durumda da filtrasyona karşı direnç artmaktadır (Şekil 3.10). Dead-end membran filtrasyonunda por tıkanmasından kaynaklı akı azalmasına uygulanabilecek en kullanışlı ve uygun matematiksel model Hermia tarafından [90] 1982 yılında geliştirilen gözenek tıkanma

modelidir. Bu model klasik sabit basınçlı dead-end filtrasyon denklemlerini baz almaktadır. Modele ait genel denklem aşağıdaki gibidir [71]:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dV}{dt} \right)^n \quad (4.7)$$

Birçok araştırmacı tarafından, Hermia Modeli'nin çapraz akışlı membran filtrasyonuna adaptasyonu konusunda çalışmalar yapılmış ve neticede aşağıda verilen denklem elde edilmiştir [91]:

$$-\frac{dJ}{dt} = k(J-J_k)(J^{n-2}) \quad (4.8)$$

Buradaki J_k kararlı şartlardaki kritik akıyı; k basınca bağlı sabit bir değeri vermektedir. n değeri ise 4 farklı kirlenme mekanizmasının (tam gözenek tıkanması, ara seviye gözenek tıkanması, standart gözenek tıkanması ve kek filtrasyonu) belirlenmesi için 4 farklı değer alır. Bu modellerle akıdaki azalma tahmin edilebilmektedir. Modellerin lineerleştirilmesi sonunda en büyük R^2 değeri seçilir ve eğimden k sabiti ve J_0 değerleri bulunur[71], [91], [92].

4.6.4.1 Tam Gözenek Tıkanması (n=2)

Partiküllerin boyutlarının membran por çapına eşit veya küçük olduğu durumlarda meydana gelmektedir. Böylece membran porları tıkanır ve akı azalması meydana gelir. Son denklemini aşağıdaki gibidir ve zamana karşı $\ln(1/J)$ grafiği çizilerek hesaplanır:

$$\ln(J^{-1}) = \ln(J_0)^{-1} + k_t \cdot t \quad (4.9)$$

4.6.4.2 Standart Gözenek Tıkanması (n=1,5)

Bu tıkanma modelinde mikro boyutlu çözünmüş maddeler por duvarlarına birikerek veya adsorplanarak porların iç hacimlerini orantısız olarak azaltmaktadır. Son denklemini ise şu şekildedir ve zamana karşı $J^{1/2}$ grafiği çizilir:

$$J^{1/2} = J_0^{-1/2} + k_s \cdot t \quad (4.10)$$

4.6.4.3 Ara Seviye Gözenek Tıkanması (n=1)

Bu tıkanma modelinde membrana ulaşan her partikül daha önceden gelen ve bazı porları tıkayan veya doğrudan membran yüzeyini tıkayan partikülün üstüne çöker. Zamana karşı $1/J$ grafiği çizilerek denklem 4.11'de verilen eşitliğe göre hesaplanır.

$$J^1 = J_0^{-1} + k_{as} \cdot t \quad (4.11)$$

4.6.4.4 Kek Filtrasyonu (n=0)

Her partikül daha önceden gelmiş olan partikülün üzerinde çöker. Bu durumda partiküller membran yüzeyinde birikirler ve membran gözeneklerine girişi engellerler. Membran porlarındaki azalma filtrasyona karşı direnci arttırmaktadır. Kek filtrasyonu için kullanılan denklem aşağıda verilmiş olup zamana karşı $1/J^2$ grafiği çizilerek hesaplanır:

$$J^2 = J_0^{-2} + k_k \cdot t \quad (4.12)$$

DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde gemilerden kaynaklanan petrol türevli atık kabul tesislerinin atıksularının karakterizasyon çalışmalarının sonuçları ve bu suların membran proseslerle arıtılabilirliğinin araştırıldığı optimizasyon ve uygulanabilirlik çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir. Tezin deneysel kısmının birinci aşamasında 2010-2015 yılları arasında alınan 29 farklı ham sintine suyu ile kapsamlı bir karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları, tezin deneysel kısmının ikinci aşaması, arıtım çalışmalarının birinci aşamasıdır. Bu aşamada S1 sintine suyu ile “kaba filtre+UF+NF” ve “MF+NF” kombinasyonları farklı basınç ve farklı VRF değerlerinde çalıştırılarak optimum VRF ve basınç değerleri belirlenmiştir. Uygulanabilirlik çalışmaları, tezin deneysel kısmının üçüncü aşaması, arıtım çalışmalarının ikinci aşamasıdır. Bu aşamada optimizasyon çalışmalarından elde edilen optimum işletme değerleri farklı bir sintine suyunun (S2) arıtımında kullanılarak “kaba filtre+UF+NF” ve “MF+NF” kombinasyonlarıyla gerçekleştirilen membran arıtımlarının uygulanabilirliği araştırılmıştır.

5.1 Sintine Suyu Karakterizasyonu

İSTAÇ A.Ş. tarafından işletilmekte olan Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi’nden 2010-2015 yılları arasında alınan 29 farklı ham sintine suyu örneğinde karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 31 parametre ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarının sonuçları minimum, ortalama ve maksimum değerler verilerek Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

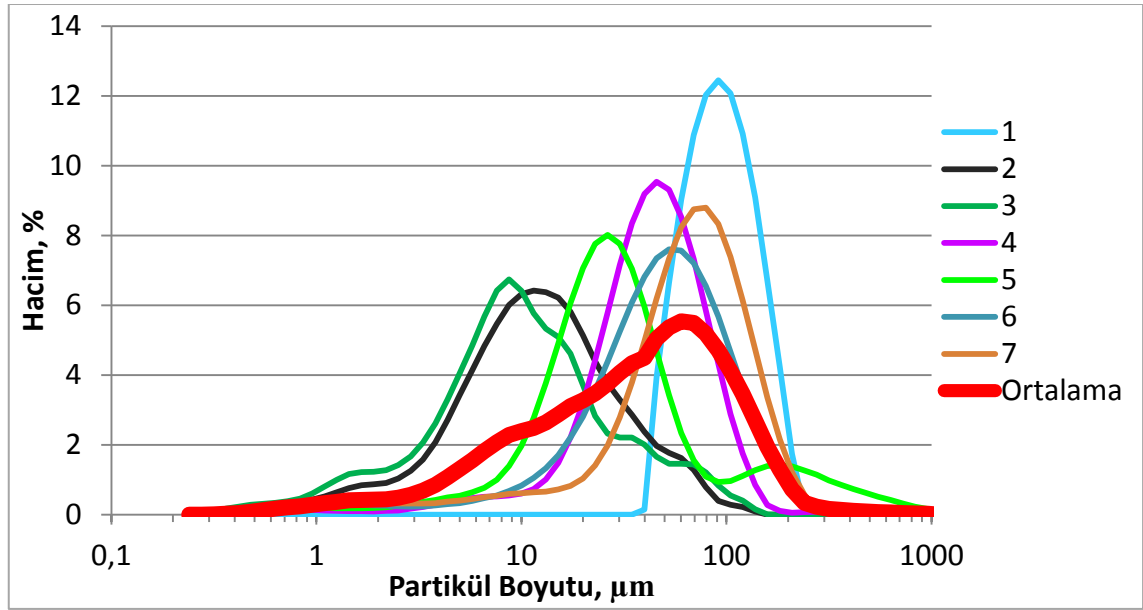
Çizelge 5.1 Sintine suyu karakterizasyonu

Parametre	Minimum	Ortalama	Maksimum
pH	4,20	7,10	8,10
İletkenlik, mS/cm	4,30	20,94	56,50
Askıda Katı Madde (AKM), mg/L	13	257	936
Bulanıklık, NTU	39	130	455
Renk, Pt-Co	105	324	573
Klorür (Cl ⁻), mg/L	2.000	9.840	25.400
Yağ ve Gres, mg/L	7	147	736
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), mg/L	240	1.086	2.783
Toplam Karbon (TC), mg/L	194	320	611
Toplam Organik Karbon (TOK), mg/L	98	266	550
İnorganik Karbon (IC), mg/L	0,7	54	96
Toplam Fosfor (TP), mg/L	0,068	0,558	1,030
Ortofosfat (PO ₄ -P), mg/L	--	0,355	0,768
Sülfat (SO ₄ ⁻²), mg/L	700	1.739	3.220
Toplam Azot (TN), mg/L	0	30,23	49,95
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN), mg/L	< 2,5	18,9	40,5
Amonyak Azotu (NH ₃ -N), mg/L	< 2,5	2,96	4,30
Toplam Fenol, mg/L	0,290	0,564	1,120
Toplam Siyanür (CN ⁻), mg/L	< 0,010	0,094	0,272
Yüzey Aktif Madde, mg MBAS/L	0,220	2,138	5,132
Potasyum (K), mg/L	331	688	1.528
Kalsiyum (Ca), mg/L	274	570	790
Florür (F ⁻), mg/L	< 0,10	1,18	12,30
Demir (Fe), mg/L	0,305	1,267	4,050
Bakır (Cu), mg/L	--	0,532	9,140
Çinko (Zn), mg/L	0,09	0,482	1,86
Kurşun (Pb), mg/L	< 0,006	0,223	0,862

Çizelge 5.1 Sintine suyu karakterizasyonu (devamı)

Nikel (Ni), mg/L	--	0,351	2,150
Toplam Krom, mg/L	< 0,003	0,04	0,28
Kadmiyum (Cd), mg/L	< 0,0025	0,0035	0,0100
Cıva (Hg), mg/L	< 0,006	0,008	0,014

Bu parametrelere ilave olarak rastgele seçilen 7 ham sintine suyu numunesinde, 0,1-1.000 μm aralığında partikül boyut analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 7 farklı sintine suyunun ve bunların ortalamasının partikül boyut dağılımı

7 farklı sintine suyunda gerçekleştirilen partikül boyut dağılım analizinden sonra sintine suyundaki partiküllerin ortalama boyutunun 44 μm , %10'nun 17 μm 'den ufak ve %10'nun 109 μm 'den büyük olduğu bulunmuştur.

Arıtım çalışmaları sırasında kullanılan S1 ve S2 sintine sularının 31 parametre ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışması sonuçları ise Çizelge 5.2'de verilmiştir.

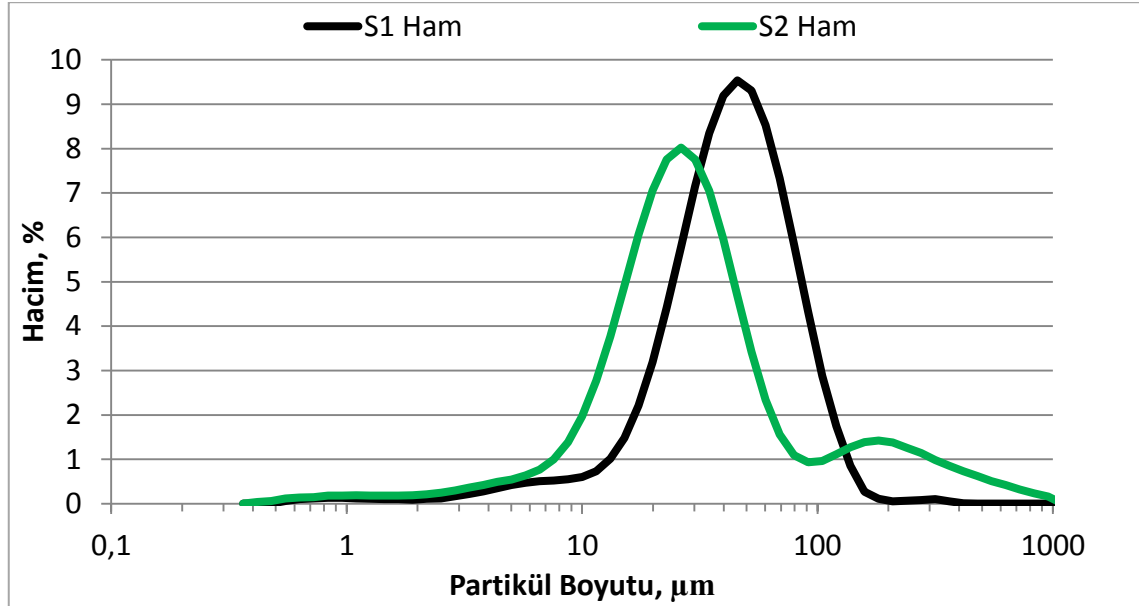
Çizelge 5.2 Arıtımda kullanılan sintine sularının karakterizasyonu

Parametre	S1	S2
pH	7,29	7,38
İletkenlik, mS/cm	55,50	4,30

Çizelge 5.2 Arıtımda kullanılan sintine sularının karakterizasyonu (devamı)

Askıda Katı Madde (AKM), mg/L	624	245
Bulanıklık, NTU	130	105
Renk, Pt-Co	126	265
Klorür (Cl ⁻), mg/L	25.400	2.400
Yağ ve Gres, mg/L	246	142
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), mg/L	708	462
Toplam Karbon (TC), mg/L	276,03	238,90
Toplam Organik Karbon (TOK), mg/L	236,40	194,60
İnorganik Karbon (IC), mg/L	39,63	44,37
Toplam Fosfor (TP), mg/L	0,725	0,449
Orto Fosfat (PO ₄ -P), mg/L	0,616	0,100
Sülfat (SO ₄ ⁻²), mg/L	760	3.220
Toplam Azot (TN), mg/L	19,30	30,43
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN), mg/L	12,04	24,59
Amonyak Azotu (NH ₃ -N), mg/L	2,97	2,55
Toplam Fenol, mg/L	0,484	0,483
Toplam Siyanür (CN ⁻), mg/L	0,115	0,112
Yüzey Aktif Madde, mg MBAS/L	1,338	2,628
Potasyum (K), mg/L	216	452
Kalsiyum (Ca), mg/L	388	600
Florür (F ⁻), mg/L	2,10	0,67
Demir (Fe), mg/L	0,602	0,411
Bakır (Cu), mg/L	1,134	0,413
Çinko (Zn), mg/L	0,621	0,512
Kurşun (Pb), mg/L	0,156	0,187
Nikel (Ni), mg/L	0,433	0,262
Toplam Krom, mg/L	0,005	0,012
Kadmiyum (Cd), mg/L	< 0,0025	< 0,0025
Cıva (Hg), mg/L	< 0,006	0,009

Yukarıdaki parametrelere ilave olarak S1 ve S2 sintine suyu numunelerinde, 0,1-1.000 μm aralığında partikül boyut analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.2). S1 ve S2 sintine sularında gerçekleştirilen partikül boyut dağılım analizinden sonra bu sintine sularındaki partiküllerin ortalama boyutunun sırasıyla 46 ve 30 μm , %10'nun 19 ve 11 μm 'den ufak ve %10'nun 93 ve 182 μm 'den büyük olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.2 S1 ve S2 sintine sularının partikül boyut dağılımı

5.2 Temiz Membran Karakteristiklerinin Belirlenmesi

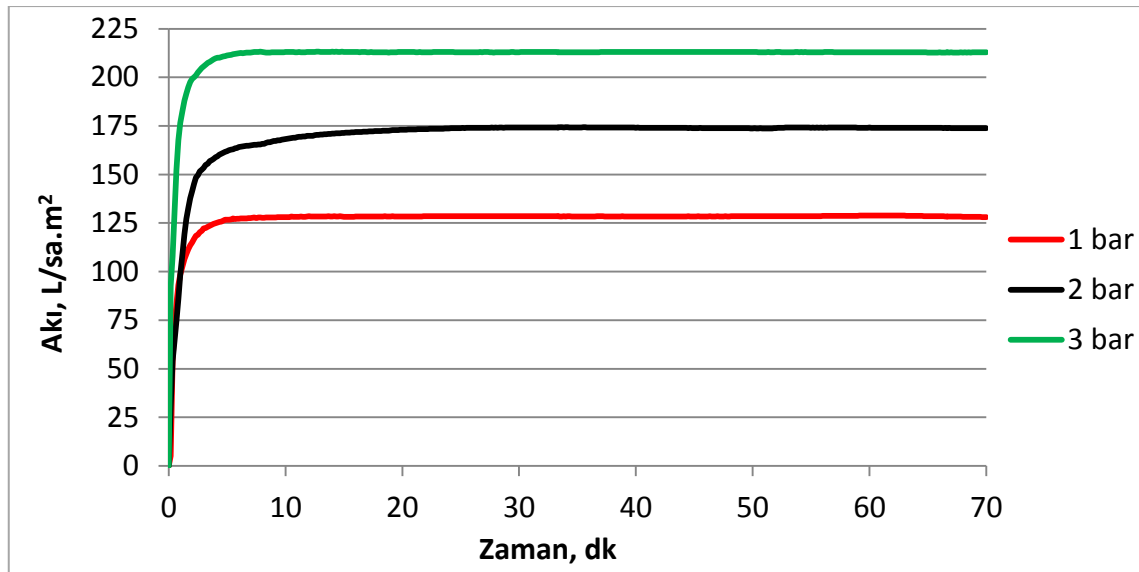
5.2.1 Temiz Membranların Saf Su Akılarının Belirlenmesi

Çalışmanın bu kısmında, atıksuyun membranlardan geçirilmesi sonucu meydana gelen akı kayıplarının belirlenebilmesi için temiz membranların saf su akıları (J_0) belirlenmiştir. Membran saf su akı deneyleri, membranları üreten firmanın talimatlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan basınçlara kademeli olarak çıkılmış ve istenilen basınca ulaştıktan sonraki süzüntü akısı değerlendirmeye alınmıştır.

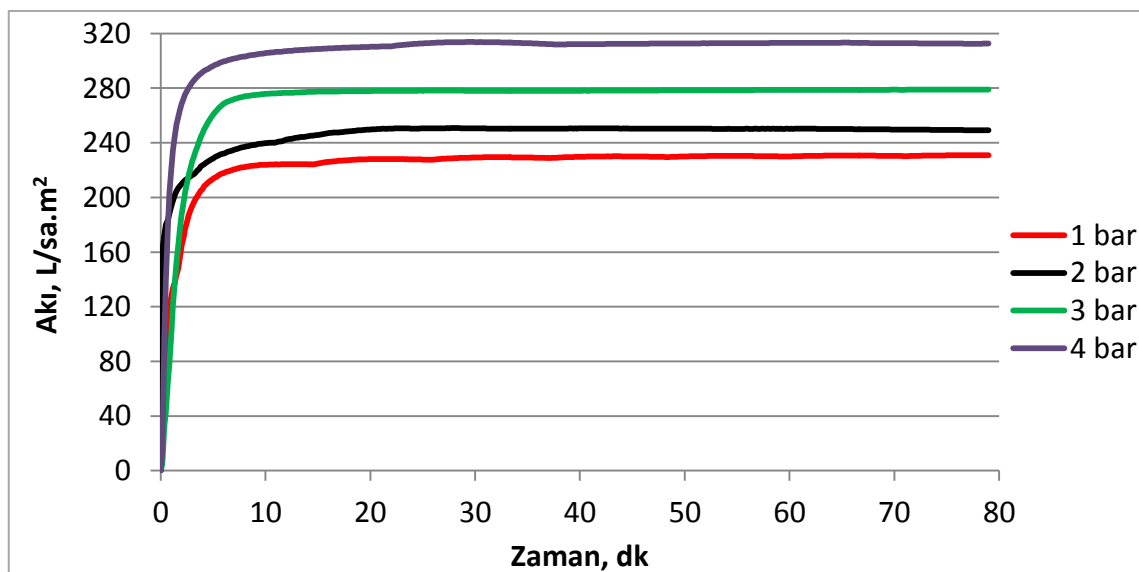
Temiz membranlarda saf su akısının sabitlendiği noktadan itibaren 60 dakikalık süre sonunda ölçülen temiz membranın saf su akısı J_0 değeri olarak kabul edilmiştir. Bütün saf su akısını belirleme çalışmaları boyunca membranla arıtım çalışmalarındaki sabit değerler kullanılmıştır. Sıcaklık 20°C'de, debi 4,17 L/dk'da, çapraz akış hızı (u) 2,19 m/sn'de ve besleme hacmi (V) 10 L'de tutulmuştur. Membranların basınca bağlı saf su

akı grafikleri MP005P, UP150P, UP020P, NP010P ve NP030P için sırasıyla Şekil 5.3, Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de verilmiştir. UP150P membranlarda saf su akısı yaklaşık 19 dakika sonra kararlı hale gelirken, MP005P, UP020P, NP010P ve NP030P membranlarında yaklaşık 10 dakika sonra saf su akıları kararlı hale gelmiştir.

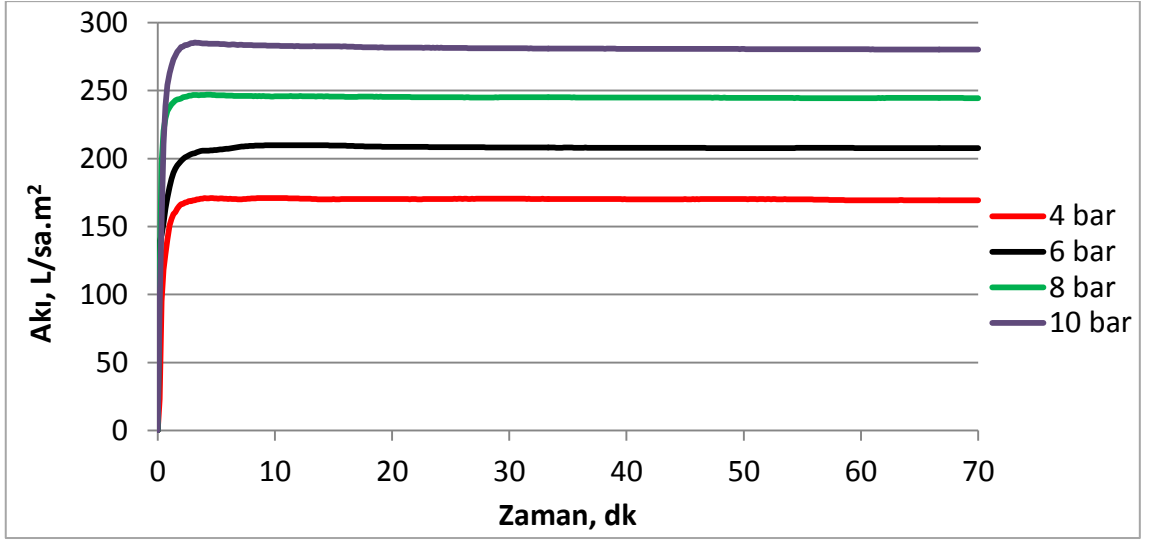
En yüksek saf su akısı por çapı en büyük (150 kDa) olan UP150P ultrafiltrasyon membranda 4 bar basınçta 313 L/m²-sa olarak elde edilmiştir. En düşük saf su akısı ise por çapı en küçük olan (400 Da) NP030P nanofiltrasyon membranda 8 bar basınçta 27 L/m²-sa olarak elde edilmiştir (Çizelge 5.3).



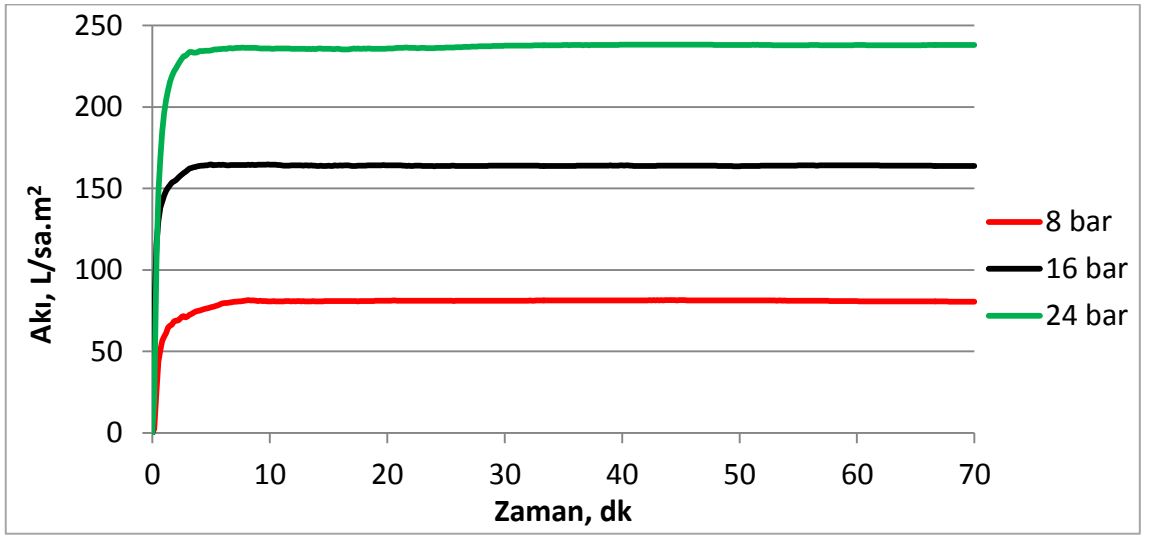
Şekil 5.3 MP005P membranının farklı basınçlardaki saf su akıları



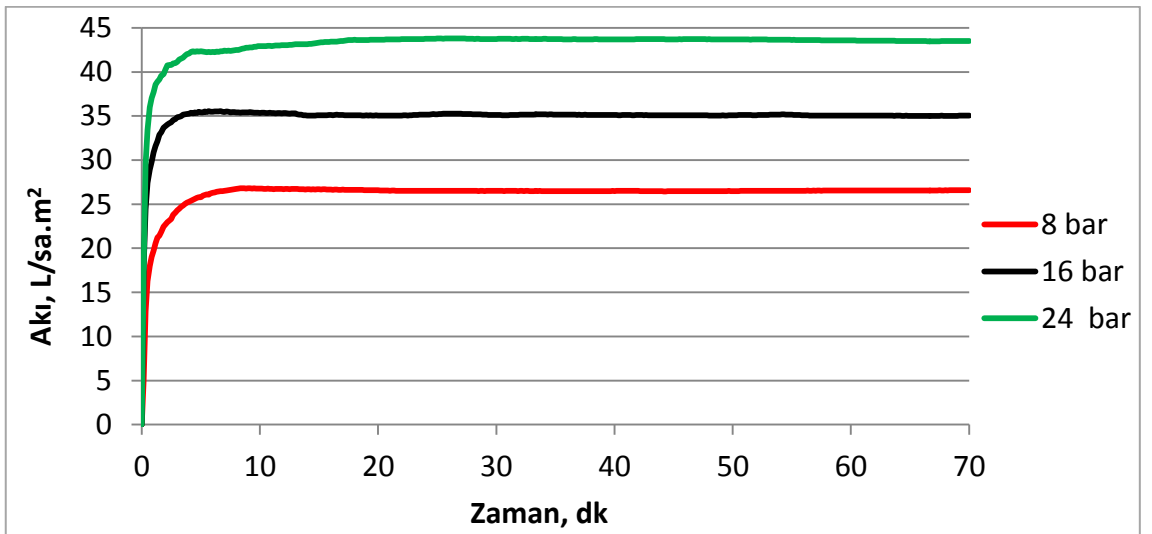
Şekil 5.4 UP150P membranının farklı basınçlardaki saf su akıları



Şekil 5.5 UP020P membranının farklı basınçlardaki saf su akıları



Şekil 5.6 NP010P membranının farklı basınçlardaki saf su akıları



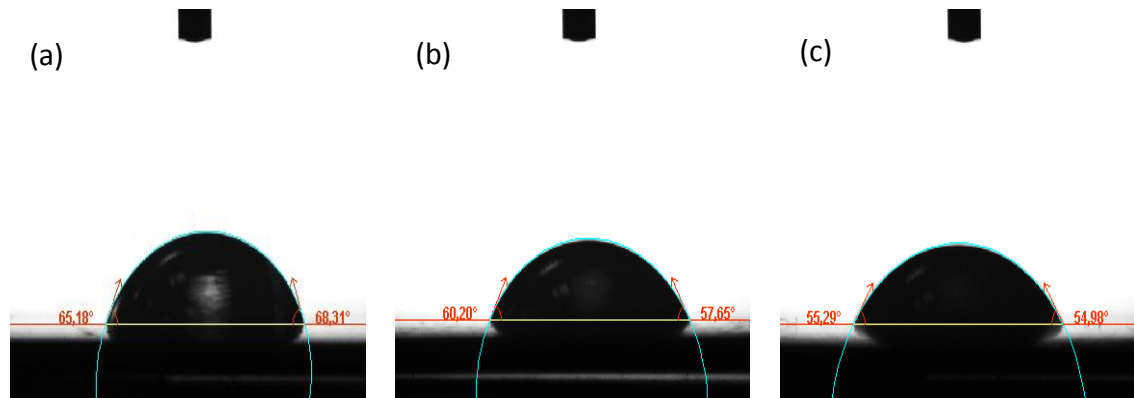
Şekil 5.7 NP030P membranının farklı basınçlardaki saf su akıları

Çizelge 5.3 Temiz membranların farklı basınçlardaki saf su akıları

Basınç (bar)	J_o (L/m ² -sa)				
	MP005P	UP150P	UP020P	NP010P	NP030P
1	128	231	--	--	--
2	174	249	--	--	--
3	213	279	--	--	--
4	--	313	169	--	--
6	--	--	208	--	--
8	--	--	245	81	27
10	--	--	280	--	--
16	--	--	--	164	35
24	--	--	--	238	44

5.2.2 Temiz Membranların Temas Açılarının Belirlenmesi

Temiz membranların saf su akıları belirlendikten sonra temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 UP150P (a); MP005P (b) ve NP010P (c) temiz membranlarının temas açısı ölçümleri

Temiz membranların temas açısı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan membranların temas açıları birbirine oldukça yakın gözükmemektedir. Bununla birlikte temas açısı en büyük olan membran ultrafiltrasyon membranı (UP150P), en düşük olan membran ise nanofiltrasyon (NP030P) membranıdır. Temas açısı arttıkça membranın hidrofobik olma özelliği artış göstermektedir. Bu durumda membranların hidrofobisitesi UP150P>MP005P>

UP020P>NP010P>NP030P sırasına göre azalma göstermektedir. Bu sonuçlara göre kirlenmeye karşı hassasiyeti en düşük olan membranın NP030P nanofiltrasyon membranı olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.4 Temiz membranların temas açıları

Membran Türü	Temas Açısı (θ°)
MP005P	58,9
UP150P	66,7
UP020P	57,2
NP010P	55,1
NP030P	50,4

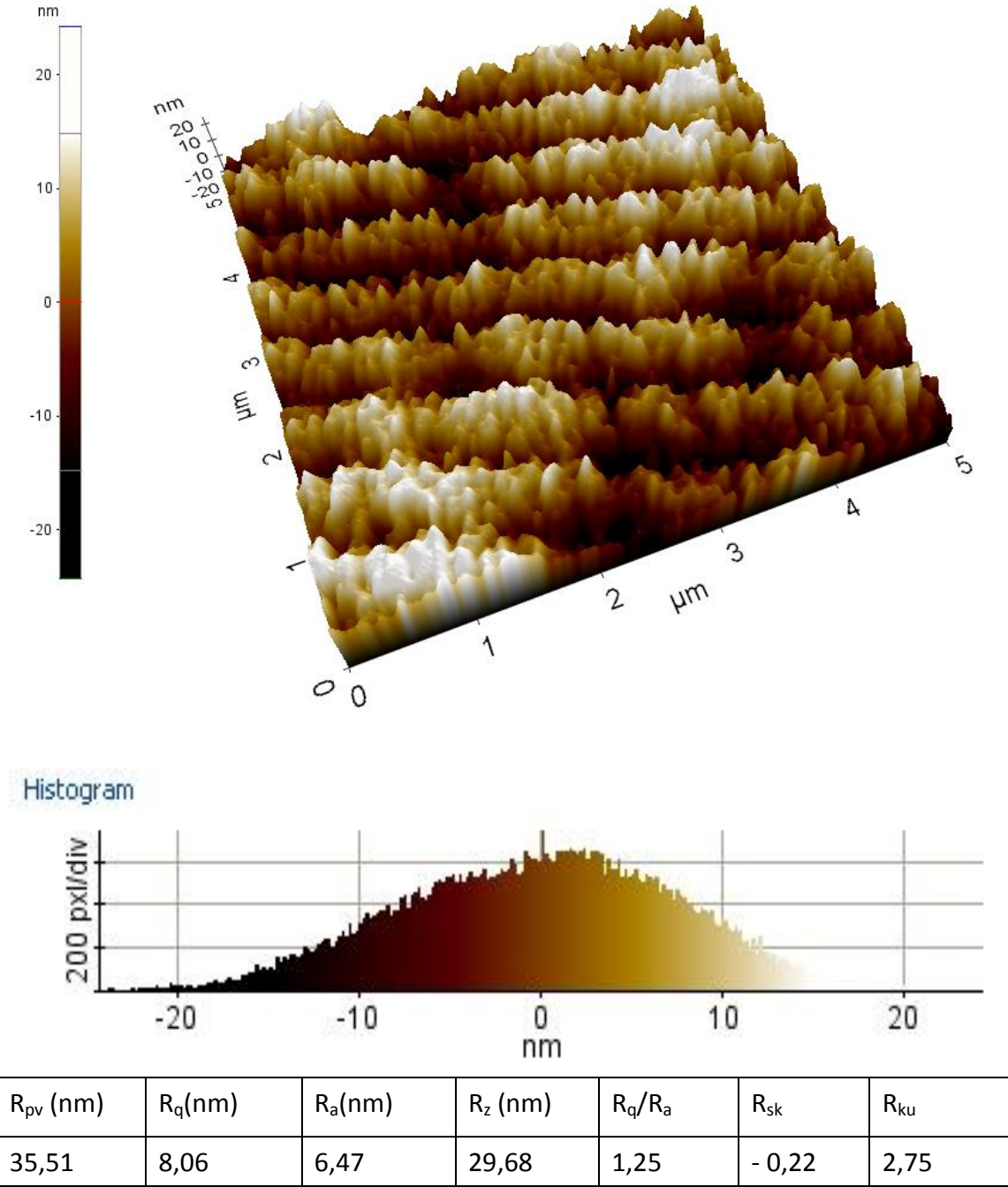
5.2.3 Temiz Membranların AFM Görüntüleri

Çalışmalarda kullanılan MP005P mikrofiltrasyon, UP150P ultrafiltrasyon ve NP010P nanofiltrasyon temiz membranların AFM görüntüleri ve yüzey profil analizleri sırasıyla Şekil 5.9, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de verilmiştir.

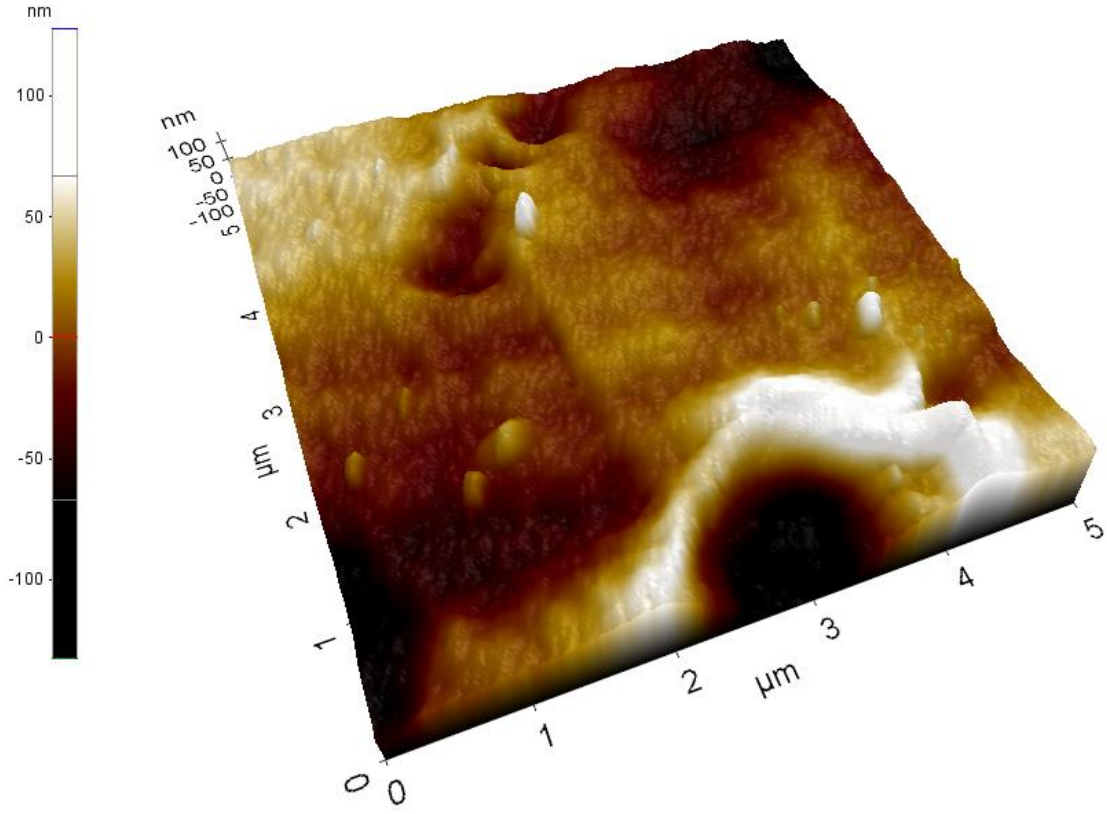
R_q/R_a parametresinin 1,25 değerine yakın olması yüzey pürüzlülüğünün mükemmelliğinin bir göstergesidir. Şekil 5.9’da yüzey profil analizlerinde görüldüğü gibi MP005P mikrofiltrasyon temiz membranının R_q/R_a değeri 1,25’dir. R_{ku} değeri MP005P mikrofiltrasyon temiz membranı için 2,75 olarak bulunmuştur. R_{ku} değerinin 3’ten küçük olması yüzeyin engebeli bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir. R_{sk} yüzeyin iyi yük taşıyıp taşımayacağını bir göstergesidir. Negatif değerler yüzeyin iyi yük taşıyabileceğini göstermektedir. MP005P mikrofiltrasyon temiz membranı için R_{sk} değeri -0,22 olarak ölçülmüştür ve bu membran yüzeyinin iyi yük taşıyabileceğinin bir göstergesidir.

Şekil 5.10’da yüzey profil analizlerinde görüldüğü gibi UP150P ultrafiltrasyon temiz membranının R_q/R_a değeri 1,26’dır ve mükemmel bir yüzey pürüzlülüğüne sahiptir. R_{ku} değeri UP150P ultrafiltrasyon temiz membranı için 3,22 olarak bulunmuştur. R_{ku} değerinin 3’ten büyük olması membran yüzeyinde piklerin çok olduğunun göstergesidir. R_{sk} yüzeyin iyi yük taşıyıp taşımayacağını bir göstergesidir. Negatif değerler yüzeyin iyi yük taşıyabileceğini göstermektedir. UP150P ultrafiltrasyon temiz

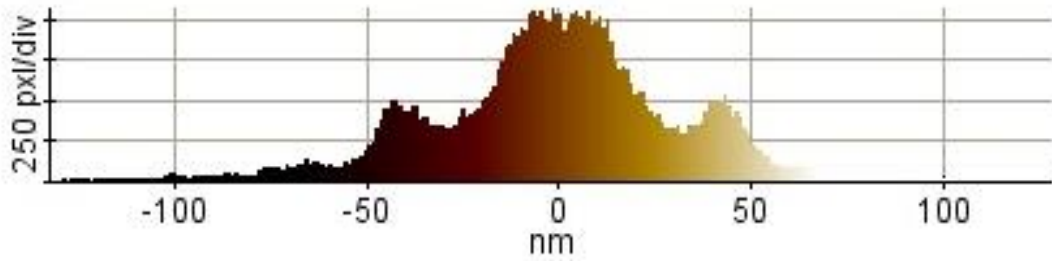
membranı için R_{sk} değeri 1,26 olarak ölçülmüştür ve bu membran yüzeyinin iyi bir şekilde yük taşıyamayacağını göstermektedir.



Şekil 5.9 MP005P temiz mikrofiltrasyon membranının 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi



Histogram

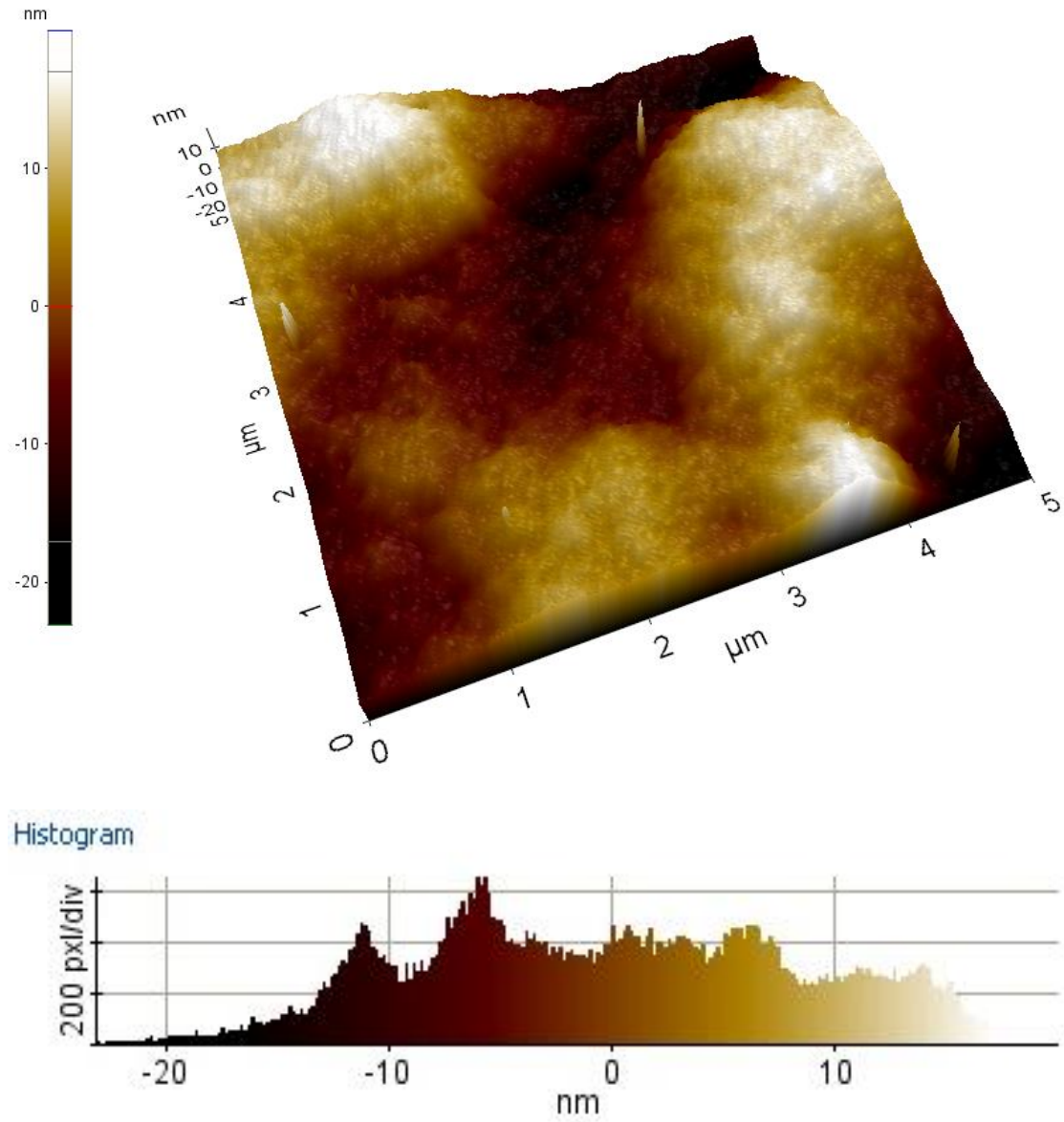


R_{pv} (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)	R_z (nm)	R_q/R_a	R_{sk}	R_{ku}
130,67	32,07	25,42	81,93	1,26	1,26	3,22

Şekil 5.10 UP150P temiz ultrafiltrasyon membranının 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi

Şekil 5.11’de yüzey profil analizlerinde görüldüğü gibi NP010P nanofiltrasyon temiz membranının R_q/R_a değeri 1,11’dir ve mükemmel bir yüzey pürüzlülüğü için gerekli olan 1,25 değerinden düşüktür. R_{ku} değeri NP010P nanofiltrasyon temiz membranı için 0,45 olarak bulunmuştur. R_{ku} değerinin 3’ten küçük olması yüzeyin engebeli bir yapıya sahip olduğunun ve piklerin daha az olduğunun göstergesidir. NP010P nanofiltrasyon

temiz membranı için R_{sk} değeri 1,73 olarak ölçülmüştür ve bu membran yüzeyinin iyi bir şekilde yük taşıyamayacağını göstermektedir.



R_{pv} (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)	R_z (nm)	R_q/R_a	R_{sk}	R_{ku}
24,16	7,84	7,08	22,34	1,11	0,45	1,73

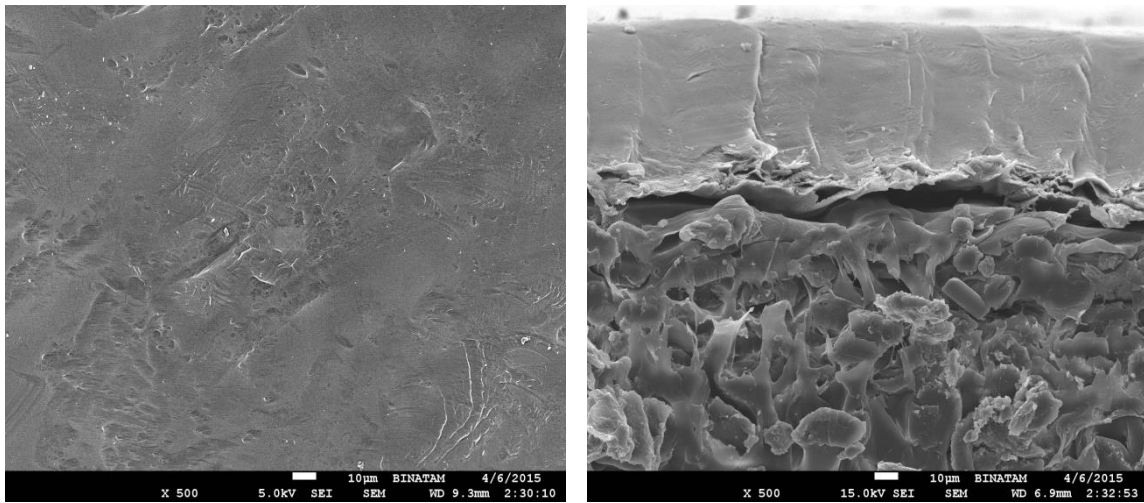
Şekil 5.11 NP010P temiz Nanofiltrasyon membranının 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi

R_q , R_a , R_z ve R_{pv} değerlerinin düşük olması membranın yüzey pürüzlülüğün daha az olduğu, başka bir deyişle daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir [87], [93]. R_q , R_q ve R_z değerlerine bakıldığında sıralama UP150P>MP005P>NP010P şeklindedir. R_a değerleri MP005P ve NP010P membranlarda birbirine çok yakın olmakla

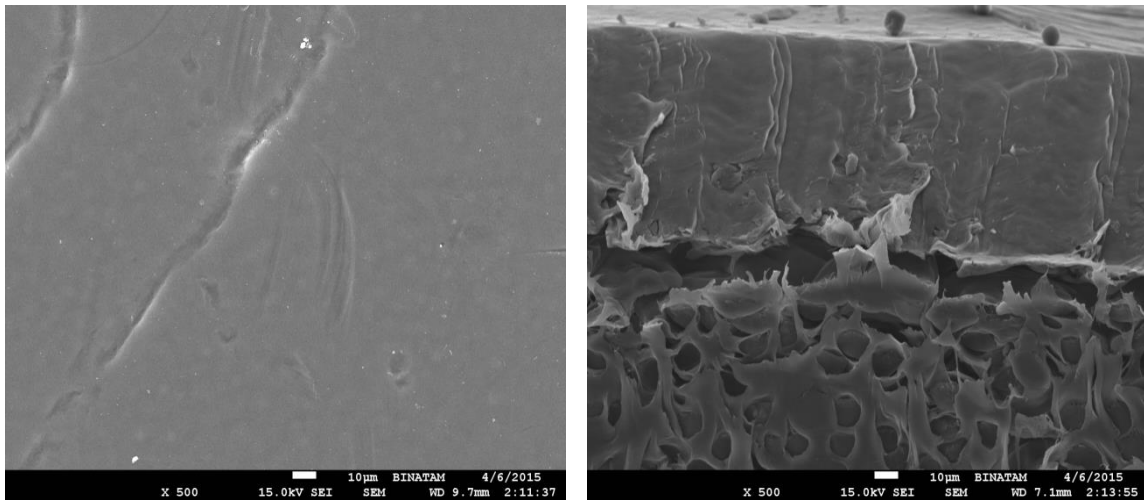
birlikte sıralama UP150P>NP010P>MP005P olarak bulunmuştur. Bu durumda yüzeyi en pürüzsüz membran NP010P nanofiltrasyon membranıdır. En pürüzlü yüzeyin ise UP150P ultrafiltrasyon membrana ait olduğu bulunmuştur.

5.2.4 Temiz Membranların SEM-EDS Analizleri

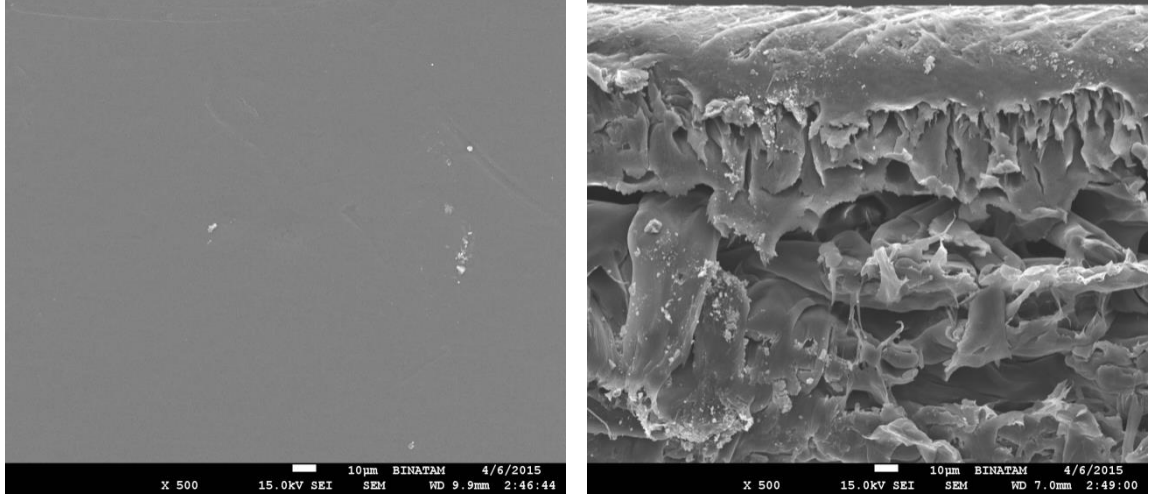
Çalışmalarda kullanılan MP005P mikrofiltasyon, UP150P ultrafiltrasyon ve NP010P nanofiltrasyon temiz membranların 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de verilmiştir.



Şekil 5.12 MP005P temiz mikrofiltasyon membranının 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri

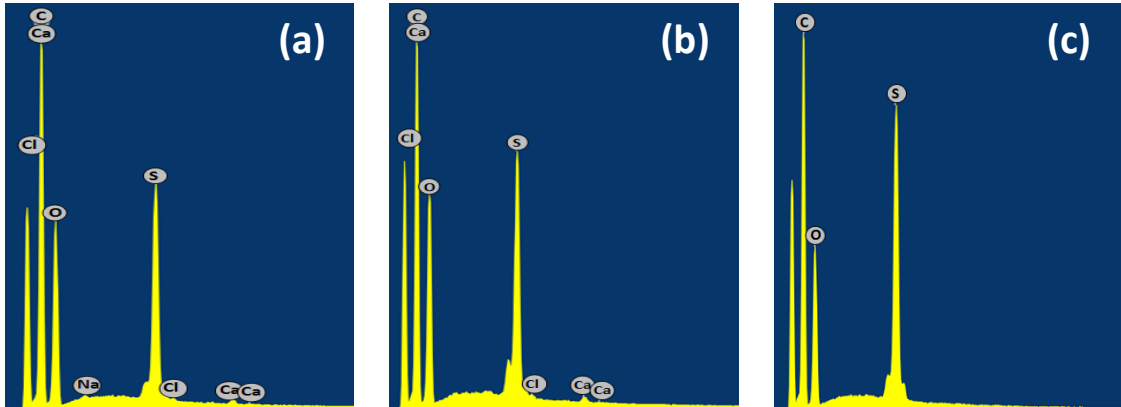


Şekil 5.13 UP150P temiz ultrafiltrasyon membranının 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri



Şekil 5.14 NP010P temiz nanofiltrasyon membranının 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri

MP005P mikrofiltrasyon, UP150P ultrafiltrasyon ve NP010P nanofiltrasyon temiz membranların EDS elementel haritaları Şekil 5.15’de ve EDS elementel analizlerinin yüzdesel ağırlık olarak sonuçları ise Çizelge 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.15 Temiz membranların EDS elementel haritaları; (a) MP005P, (b) UP150P, (c) NP010P

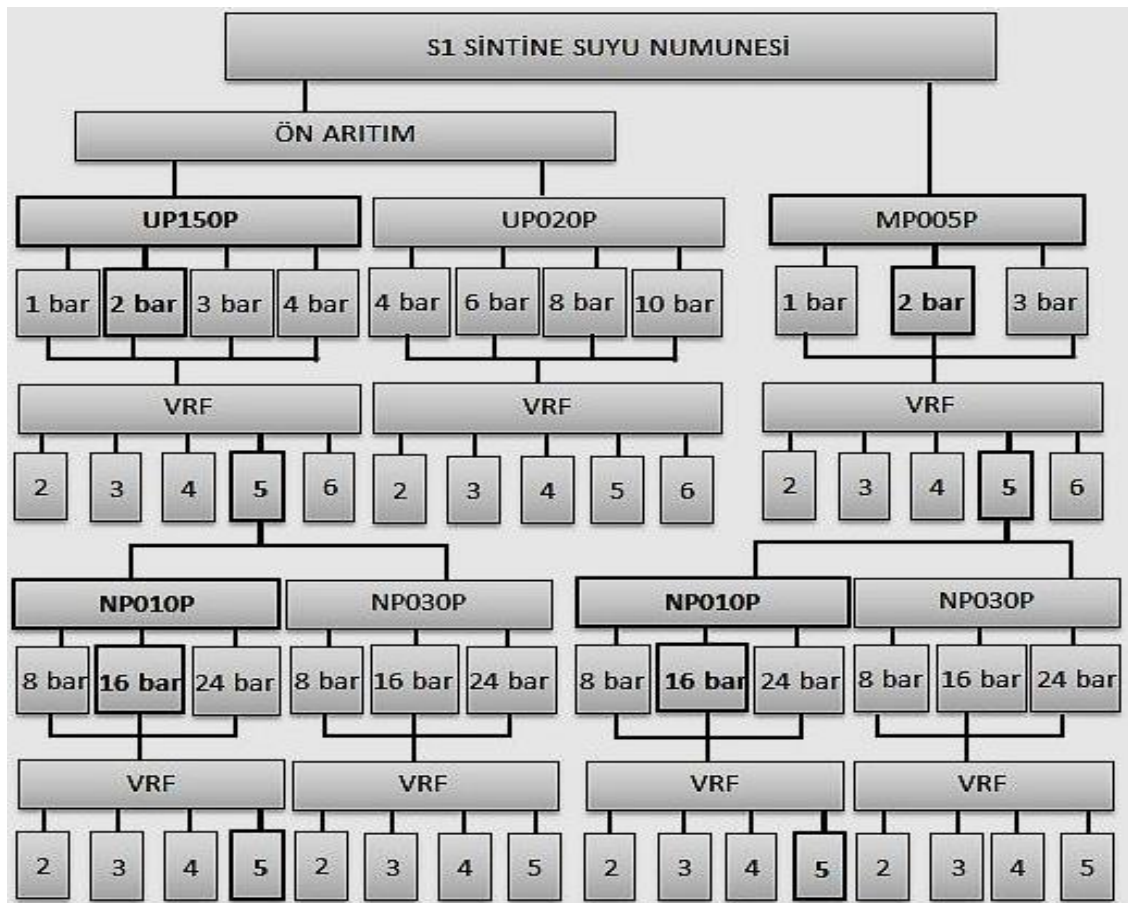
Çizelge 5.5 MP005P, UP150P ve NP010P temiz membranların yüzdesel ağırlık türünden EDS elementel analizleri

Element	Karbon (C)	Oksijen (O)	Sodyum (Na)	Kükürt (S)	Klorür (Cl)	Kalsiyum (Ca)
MP005P	%60,74	%34,30	%0,07	%4,68	%0,09	%0,13
UP150P	%58,99	%35,70	---	%5,04	%0,11	%0,16
NP010P	%64,13	%29,85	---	%6,02	---	---

Çizelge 5.5’de temiz membranların yüzdesel ağırlık türünden EDS elementel analizleri verilmiştir. Çalışmalarda kullanılan MP005P, UP150P ve NP010P membranların hepsi PES malzemeden üretilmiştir ve elementel analiz sonuçları da bununla bağlantılı olarak birbirine oldukça yakındır. Temiz membranların yüzeylerinde ağırlıklı olarak karbon, oksijen ve kükürt elementleri bulunmuştur.

5.3 Optimizasyon Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmının amacı kirletici yoğunluğu ve türü oldukça değişken olan sintine sularının membran prosesler ile arıtımında iki farklı membran kombinasyonunun optimum çalışma koşullarının (basınç ve VRF) belirlenmesidir. Bu maksatla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda izlenen yol Şekil 5.16’de özetlenmiştir. Bu aşamada kullanılan S1 sintine suyunun karakteristik özellikleri ise Çizelge 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.16 Optimizasyon çalışmaları akım şeması

Deneyler sırasında sıcaklık, debi, çapraz akış hızı ve besleme hacmi sabit tutulmuş, VRF ve basınç değerleri değiştirilerek optimum şartlara ulaşılmaya çalışılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında atıksu debisi (Q) 4,17 L/dk, sıcaklık (T) 20°C, çapraz akış hızı (u) 2,19 m/sn ve besleme hacmi (V) 10 L olarak alınmıştır. Atıksuyun karakteristik özellikleri ile ilgili herhangi bir değişiklik yapılmamıştır. Deney süresi olarak belli bir zaman dilimi esas alınmamıştır. Bunun yerine her bir basınç değerinde hacimsel geri kazanmayı ifade eden VRF çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Uygun VRF seçimi için MF ve UF membranlarda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve yağ ve gres giderim verimleri ve besleme tankındaki sıcaklık artışı, NF membranlarda toplam karbon (TC), toplam organik karbon (TOK) ve yağ ve gres giderim verimleri ve besleme tankındaki sıcaklık artışı göz önünde bulundurulmuştur.

Membran seçimi için, membran performansı ve membran kirlenmesi bir arada değerlendirilmiştir. Membran performansının değerlendirilmesinde seçilen VRF değerindeki, akı, çalışma süresi ve kirletici madde giderim verimleri esas alınmıştır. Bunun için arıtım setleri sonunda elde edilen süzüntüler ayrı bir kapta toparlanarak oluşturulan kompozit süzüntü fazlarında ve deney sonunda besleme tankı içerisinde kalan konsantre fazlarında bazı deneyler gerçekleştirilmiştir. MF ve UF membranlarının kullanıldığı setler sonunda süzüntü ve konsantre fazlarında pH, iletkenlik, klorür, AKM, bulanıklık, renk, ortofosfat, amonyak azotu, KOİ ve yağ ve gres olmak üzere 10 analiz gerçekleştirilmiştir. NF membranlarının kullanıldığı setler sonunda süzüntü ve konsantre fazlarında pH, iletkenlik, klorür, AKM, bulanıklık, renk, ortofosfat, amonyak azotu, KOİ, yağ ve gres, TOK, TC, IC ve TN olmak üzere 14 analiz gerçekleştirilmiştir.

Membran kirlenmesinin değerlendirilmesinde ise temas açısı ölçümleri, akı kayıpları ve membran gözenek tıkanma modelleri (Hermia Tıkanma Modeli) göz önünde bulundurulmuştur. Atıksu geçirilmesi nedeniyle membranların gözeneklerinde meydana gelen tıkanmalar Hermia tarafından geliştirilen tıkanma modelleri ile analiz edilmiştir. Kirlenmenin değerlendirilmesinde kullanılan membran gözenek modelleri için zamana karşı $1/J$, $1/J^2$, $1/J^{1/2}$, $\ln(1/J)$ grafikleri çizilmiştir. Grafiklerin R^2 (korelasyon katsayısı) değerleri kıyaslanarak hangi model ile uyumlu olduğu ve dolayısıyla kirlenmenin hangi mekanizma ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Temiz membranlarda gerçekleştirilmiş olan temas açısı ölçümleri membranlardan atıksu geçirildikten sonra

tekrar yapılmış ve kirlenen membranların temiz membranlara göre temas açılarının değişimi kontrol edilmiştir. Akı kayıplarının değerlendirilmesi için kirlenen membranlardan tekrar saf su geçirilerek kirli membranın saf su akı değeri (J_f) belirlenmiştir. Temiz membranın saf su akısı (J_0), deney sonunda elde edilen atıksu akısı (J) ve kirli membranın saf su akısı (J_f) kullanılarak toplam akı kaybı, kirlenmeden kaynaklanan akı kaybı ve konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akı kayıpları ayrı ayrı hesaplanmıştır.

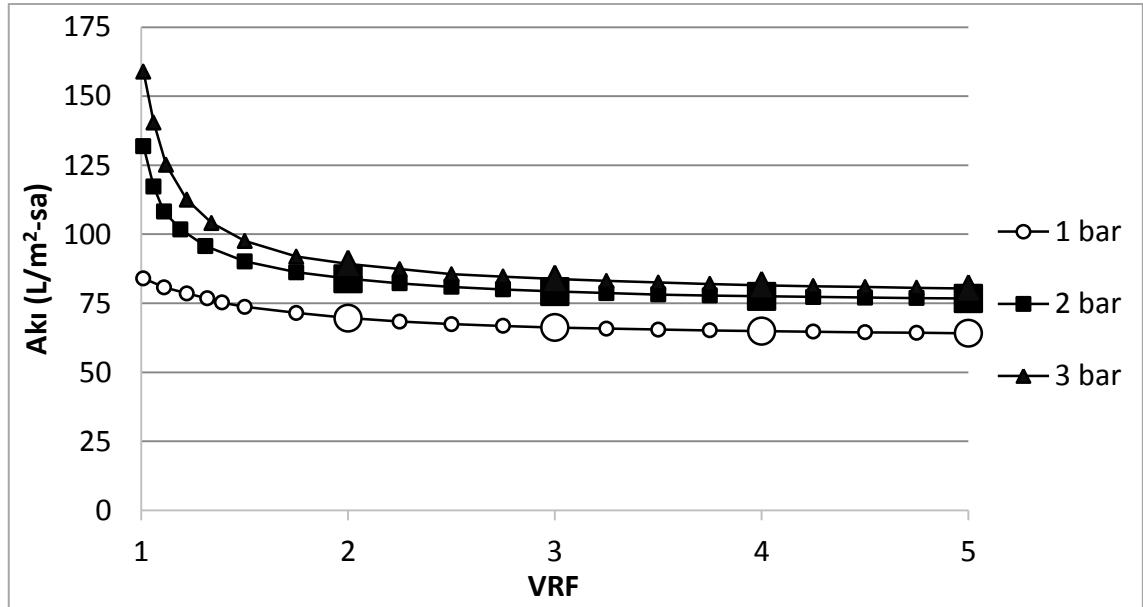
5.3.1 Mikrofiltrasyon – Nanofiltrasyon Çalışması

5.3.1.1 MP005P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Uygun basıncın ve VRF'nin seçimi için MP005P membranlarla toplamda 6 çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk 3 çalışmada sistem 1, 2 ve 3 bar basınçlarda çalıştırılmış ve VRF 6 değerine ulaşıncaya kadar arıtım çalışmalarına devam edilmiştir. Besleme hacmi 10 litre olan çalışmanın süzüntü hacmi 5.000 mL'ye ulaştığında VRF 2 için, 6.667 mL'ye ulaştığında VRF 3 için, 7.500 mL'ye ulaştığında VRF 4 için, 8.000 mL'ye ulaştığında VRF 5 için ve 8.333 mL'ye ulaştığında VRF 6 için kompozit süzüntüden numune alınıp KOİ ve yağ ve gres analizleri gerçekleştirilmiştir. Tahri vd. tarafından [94] elde edilen sonuçlara benzer bir şekilde basınç ve VRF'ye bağlı olarak gerçekleştirilen çalışmalarda KOİ ve yağ ve gres giderim verimlerinde büyük değişiklikler görülmemiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre KOİ için ortalama %70 giderim verimi ve yağ ve gres için ortalama %90 giderim verimi elde edilmiştir. Çalışmaların sonunda elde edilen süzüntü miktarının yüksek olması, membranların efektifliği açısından önemli olmakla birlikte bazı problemleri de beraberinde getirdiği gözlemlenmiştir. Besleme tankındaki azalma, bununla bağlantılı olarak sıcaklıktaki artış, akının gidişatında gerçekleşen sapma ve literatürde MF membranlarla yapılan çalışmalar göz önüne alındığında en uygun VRF değerinin 5 olacağına karar verilmiştir.

VRF değeri belirlendikten sonra akı çalışmalarına geçilmiştir. 1, 2 ve 3 bar basınçta gerçekleştirilen arıtım çalışmaları sonunda elde edilen akılar Şekil 5.17'de gösterilmiştir. VRF 5 değerine 1 bar basınçta 535 dakikada, 2 bar basınçta 447 dakikada ve 3 bar basınçta 427 dakikada ulaşılmıştır. Uzun çalışma süreleri yüksek enerji

tüketimi dolayısıyla işletme maliyetlerinde artış anlamına geldiğinden uzun çalışma süresi olumsuz bir parametre olarak değerlendirilecektir. Bu durumda süre ve maliyet bazlı olumludan olumsuza doğru sıralama 3 bar > 2 bar > 1 bar şeklinde olacaktır.



Şekil 5.17 Farklı basınçlarda MP005P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi

Deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) Çizelge 5.6'da verilmiştir. VRF 2,5 değerine kadar akılarda azalma gözlenmiş, daha sonra akı değerleri sabitlenmiştir (Şekil 5.17). Son akılara (J) göre olumludan olumsuza doğru sıralama ise 3 bar > 2 bar > 1 bar olarak gerçekleşmiştir.

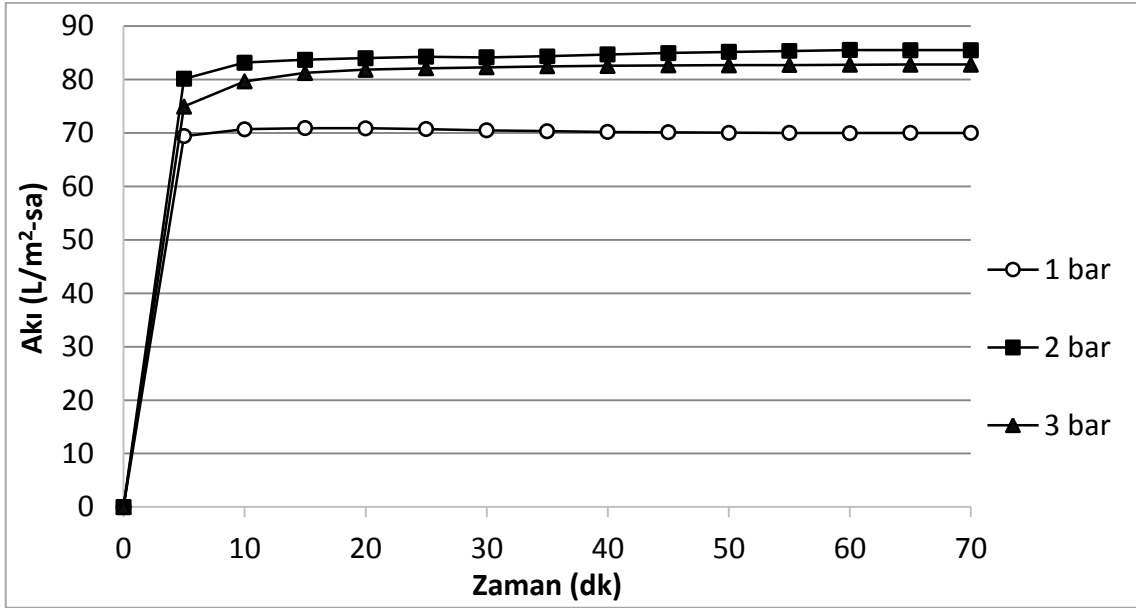
Çizelge 5.6 MP005P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları

Basınç	Akı (L/m ² -sa)				Akı Kaybı (%)		
	J _o	J _{max} ¹	J	J _f	Toplam	Kirlenmeden Kaynaklı	Konsantrasyon Polarizasyonu Kaynaklı
1 bar	128	84	64	70	50,0	45,3	4,7
2 bar	174	133	77	86	55,7	50,5	5,2
3 bar	212	159	80	83	62,3	60,9	1,4

¹ Arıtım çalışmaları sırasında elde edilen maksimum akı

Arıtma setlerinin sonunda kirlenmiş membranlardan saf su geçirilmiştir. Bu işlem saf su akısının sabitlendiği andan itibaren 60 dakika boyunca devam ettirilmiştir. MP005P

membranlarla gerçekleştirilen çalışmada bütün basınçlarda 10 dk sonunda sabit akıya ulaşılmıştır (Şekil 5.18). Toplamda 70 dk sonunda elde edilen kirli membran saf su akı (J_f) değerleri ve akı kayıpları Çizelge 5.6'da verilmiştir. Buna göre akı kayıpları büyük oranda membran kirlenmesinden kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. Akı kaybının yüksek olmasının olumsuz bir parametre olduğu düşünülürse olumludan olumsuzu doğru sıralama 1 bar > 2 bar > 3 bar şeklinde belirlenmiştir.

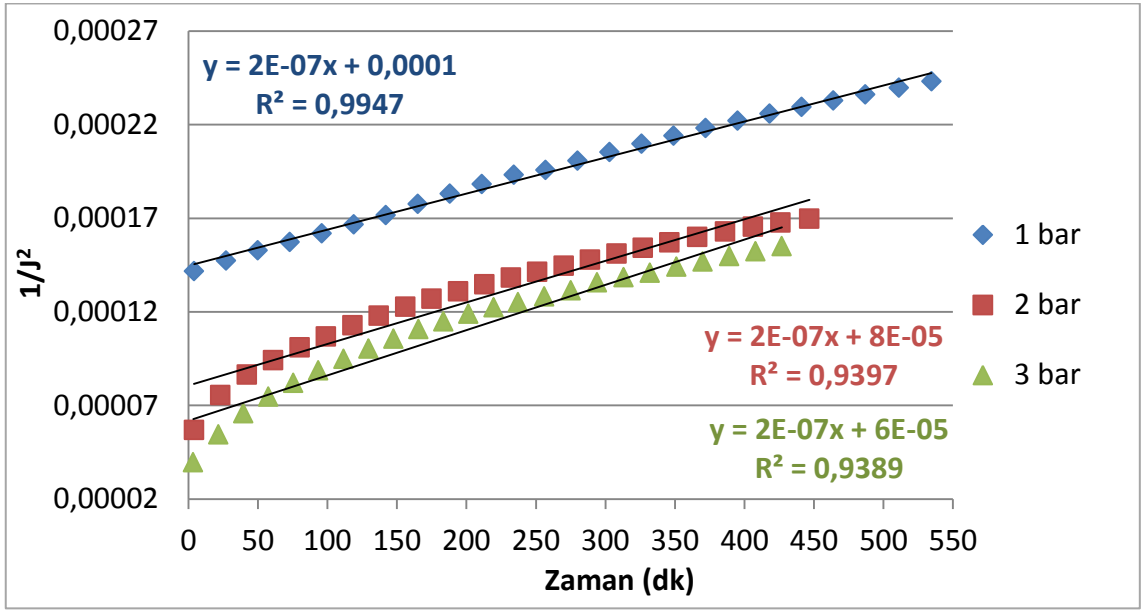


Şekil 5.18 Kirli MP005P membranların saf su akıları

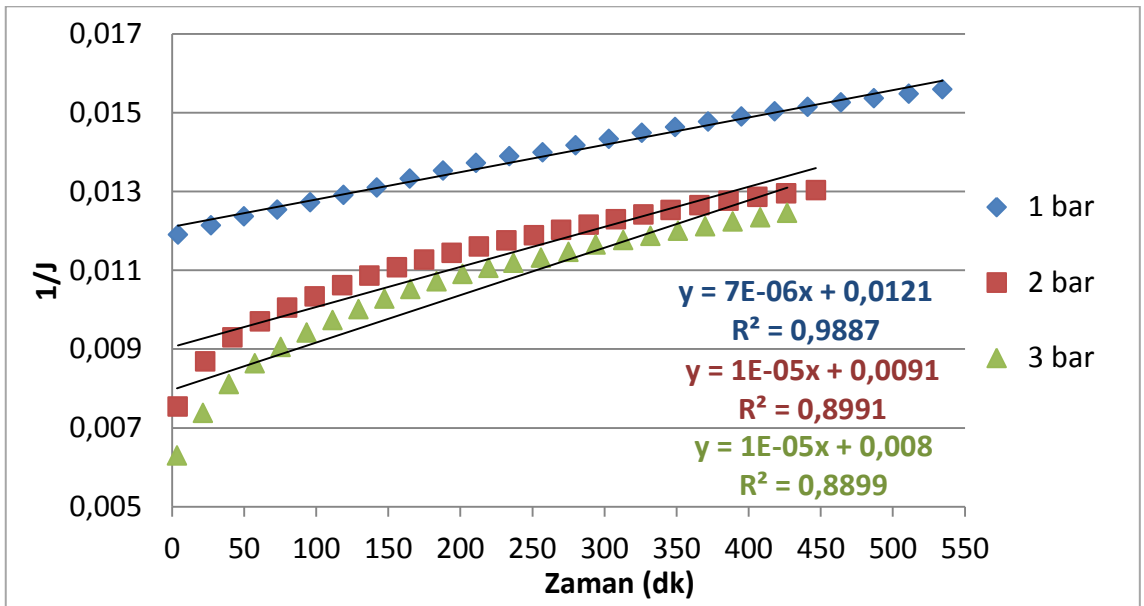
MP005P temiz membranın temas açısı $58,9^\circ$ olarak ölçülmüştür. 1, 2 ve 3 bar basınçlarda gerçekleştirilen çalışmalar sonunda sintine suyu içerisindeki kirleticilerle kirlenmiş membranlarda yapılan temas açısı ölçümlerinin sonuçları ise sırasıyla $133,1^\circ$, $101,5^\circ$ ve $129,5^\circ$ olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi temas açılarında büyük bir artış söz konusudur. Bu da membranın yüzeyinde ciddi bir birikimin olduğunu göstergesidir. Artan temas açısı yüksek hidrofilitiklik dolayısıyla yüzeysel birikimin ve düşük akının göstergesidir ve istenmeyen bir durumdur. En düşük temas açısının en az yüzeysel kirlenmenin göstergesi olacağı düşünülürse olumludan olumsuzu doğru sıralama 2 bar > 3 bar > 1 bar şeklinde olacaktır.

Kirlenme mekanizmalarının anlaşılması için elde edilen akı değerleri Hermia Tıkanma Modeli'ne uygulanmış ve zamana karşı $1/J^2$ (Şekil 5.19), $1/J$ (Şekil 5.20), $1/J^{1/2}$ (Şekil 5.21) ve $\ln(1/J)$ (Şekil 5.22) grafikleri çizilmiştir.

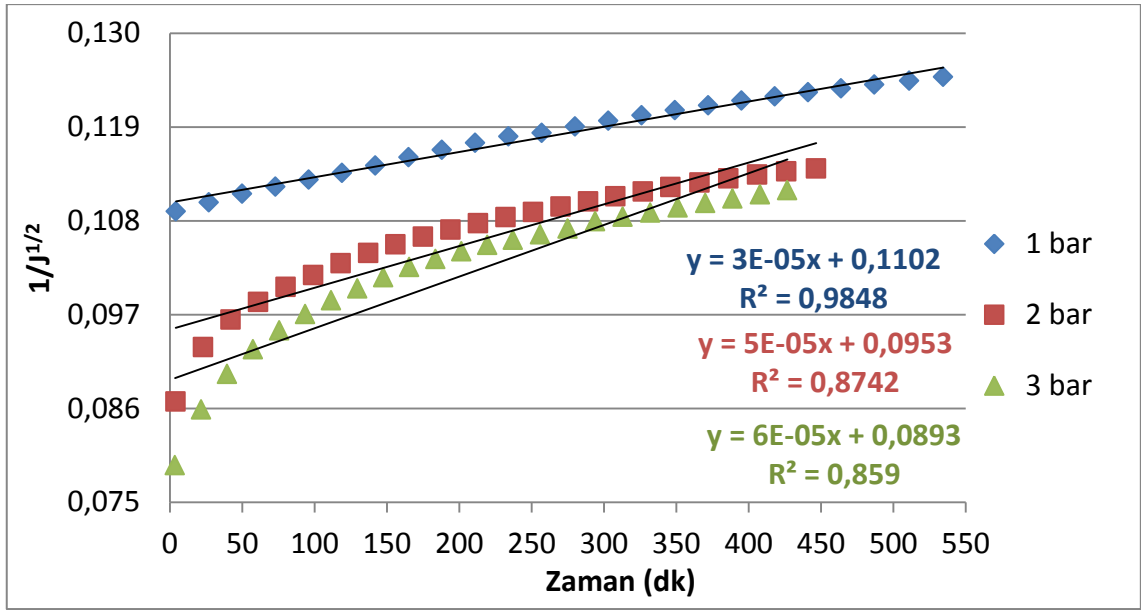
Tıkanma modelleri incelendiğinde en büyük R^2 değerlerinin bütün basınçlarda kek filtrasyonu grafiğinde elde edildiği görülmekle birlikte ara seviye gözenek tıkanması, standart gözenek tıkanması ve tam gözenek tıkanması tıkanma mekanizmalarında da yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir. Bu da Waniek vd. tarafından[95] gerçekleştirilen çalışmaya paralel olarak membran gözeneklerinde karışık bir tıkanma mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla beraber en büyük R^2 değerleri 1 bar basınçta elde edilmiştir.



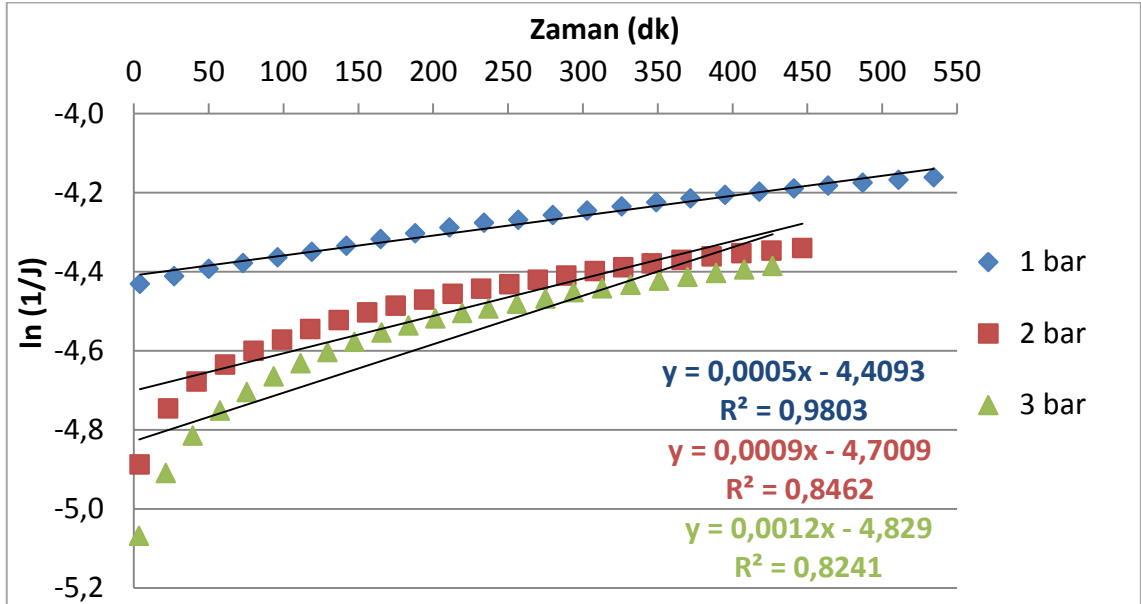
Şekil 5.19 MP005P membrana ait kek filtrasyonu grafiği



Şekil 5.20 MP005P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği



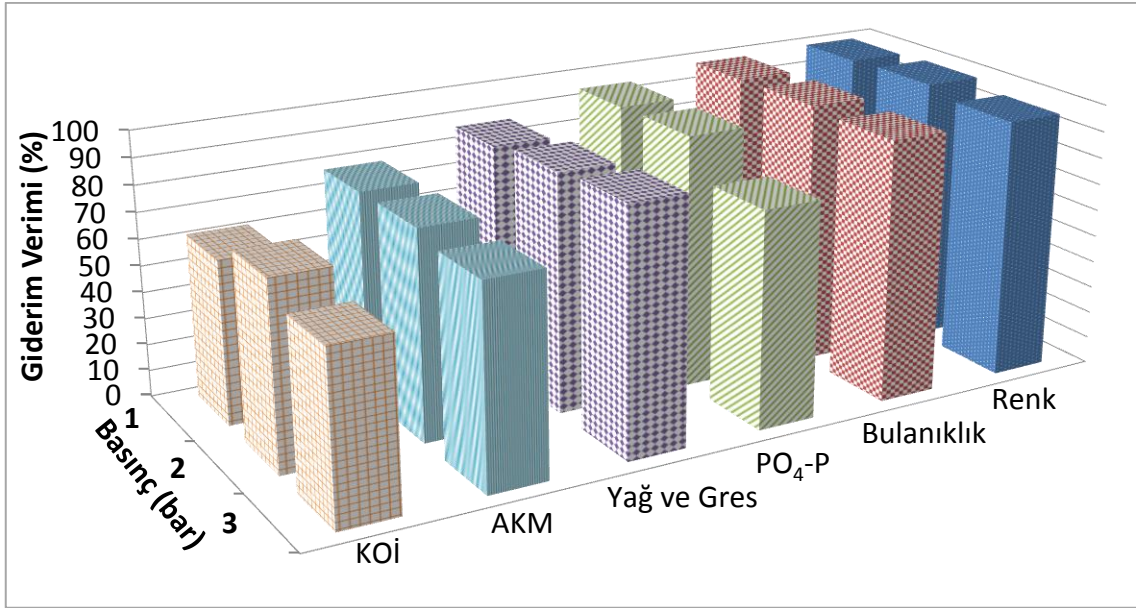
Şekil 5.21 MP005P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği



Şekil 5.22 MP005P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği

3 farklı basınçta gerçekleştirilen çalışma setleri sonunda toplanan kompozit süzüntü numunelerinde ve besleme tankından alınan konsantre numunelerinde 10 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Hem süzüntü fazında hem de konsantre fazında ölçülen pH, iletkenlik ve klorür değerlerinde kayda değer değişimler gözlenmemiş olup pH değerleri 7,07-7,55, klorür değerleri 24.500-25.900 mg/L ve iletkenlik değerleri 55,5-56,0 mS/cm aralığında değişmektedir. Süzüntü fazındaki amonyak değerleri bütün basınçlarda 2,5 mg/L değerinin altında ölçülmüştür.

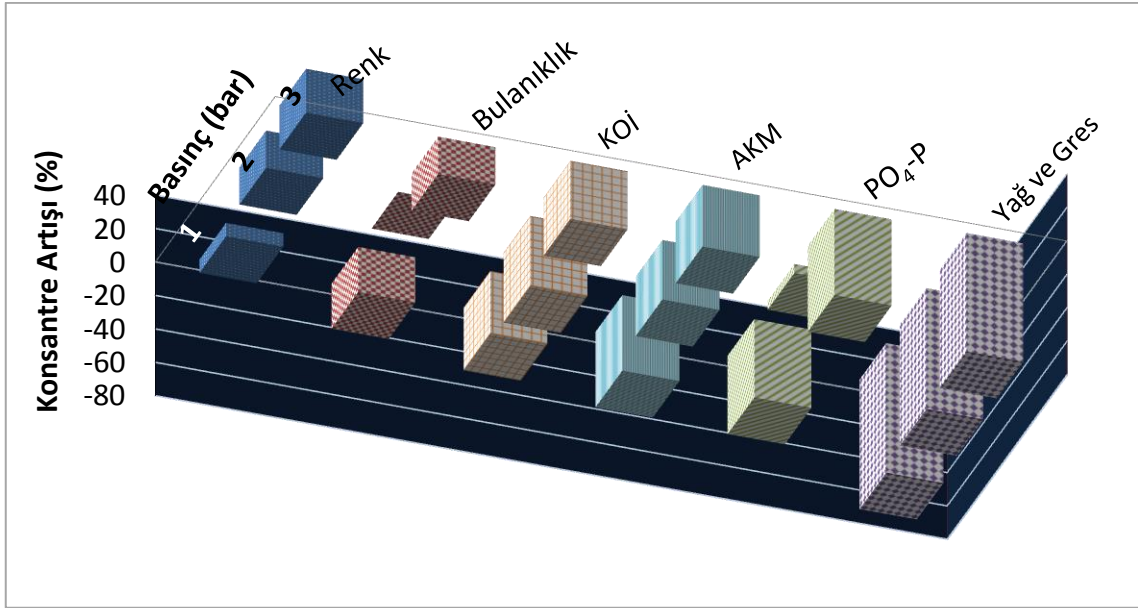
Kompozit numunelerde yapılan analizlerin sonucunda giderim verimlerinin 5 parametrede birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. En büyük giderim verimi farkı ise KOİ parametresinde görülmüştür. 1 bar basınçta %61,7, 2 bar basınçta %70,2 ve 3 bar basınçta %63,1 KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 5.23). Farklı basınçlarda gerçekleştirilen çalışmaların kirlletici giderim verimleri değerlendirildiğinde olumludan olumsuz doğru sıralama 2 bar > 1 bar > 3 bar şeklinde olacaktır.



Şekil 5.23 MP005P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri

Membran prosesleri ile arıtımda atıksudaki kirlleticilerin izleyebileceği üç yol bulunmaktadır. Dane boyutu membran por çapından küçük olan kirlleticiler süzüntü fazına ve eşit veya büyük olan kirlleticilerin bir kısmı konsantre fazına geçiş yapacaktır. Bu kirlleticilerin izleyebileceği üçüncü ve son yol ise membran yüzeyinde ve/veya porlarında birikim şeklinde olacaktır. Membranla arıtımda, membran yüzeyinde herhangi bir birikim söz konusu olmasaydı maddenin korunumu kanunundan dolayı konsantre fazında büyük bir kirlletici artışının gözlemlenmesi beklenenecekti. Şekil 5.24’de başlangıç kirlletici konsantrasyonuna göre setler sonunda konsantre fazlarındaki kirlletici madde artışı yüzdesel olarak verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi renk hariç bütün parametrelerde kirlletici konsantrasyonu artışında negatif değerler söz konusudur. Bu da konsantre içerisindeki kirlletici konsantrasyonunun başlangıca göre azaldığının göstergesidir. Bu azalmalar mekanik aksam ve besleme tankına bulaşmalar göz ardı edildiğinde membran üzerindeki birikimin göstergesi olarak kabul edilebilir. Şekil 5.24’e

bakıldığında özellikle konsantredeki yağ ve gres oranının başlangıca göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Sistemdeki yüksek yağ ve gres giderimleri de göz önüne alındığında yağ ve grese sebep olan partiküllerin büyük ölçüde membran yüzey ve porlarında tutulduğu/biriktiği söylenebilir. Giriş konsantrasyonuna göre konsantre fazındaki yağ ve gres konsantrasyonundaki en fazla azalma üç basınçta da birbirine yakın olmakla birlikte 1 bar basınçta gerçekleştirilen çalışmada ölçülmüştür.



Şekil 5.24 MP005P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı

Elde edilen sonuçlar olumludan olumsuzu doğru özetlenecek olursa;

- Çalışma süresi: 3 bar > 2 bar > 1 bar
- Akı (J): 3 bar > 2 bar > 1 bar
- Akı Kaybı: 1 bar > 2 bar > 3 bar
- Yüzeysel Kirlenme: 2 bar > 3 bar > 1 bar
- Çıkış Suyu Kalitesi: 2 bar > 1 bar > 3 bar

Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında S1 sintine suyunun MP005P mikrofiltrasyon membran ile arıtımında 2 bar basıncın en uygun basınç olduğuna karar verilmiştir. Bu basınçta toplanan 120 litre kompozit süzüntü suyu nanofiltrasyon çalışmalarında besleme suyu olarak kullanılmıştır. 2 bar basınçta gerçekleştirilen VRF çalışmasının sonuçları ise Çizelge 5.7’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.7 MP005P membranla 2 bar basınçta gerçekleşen arıtmada VRF'ye bağlı KOİ ve yağ ve gres giderimleri

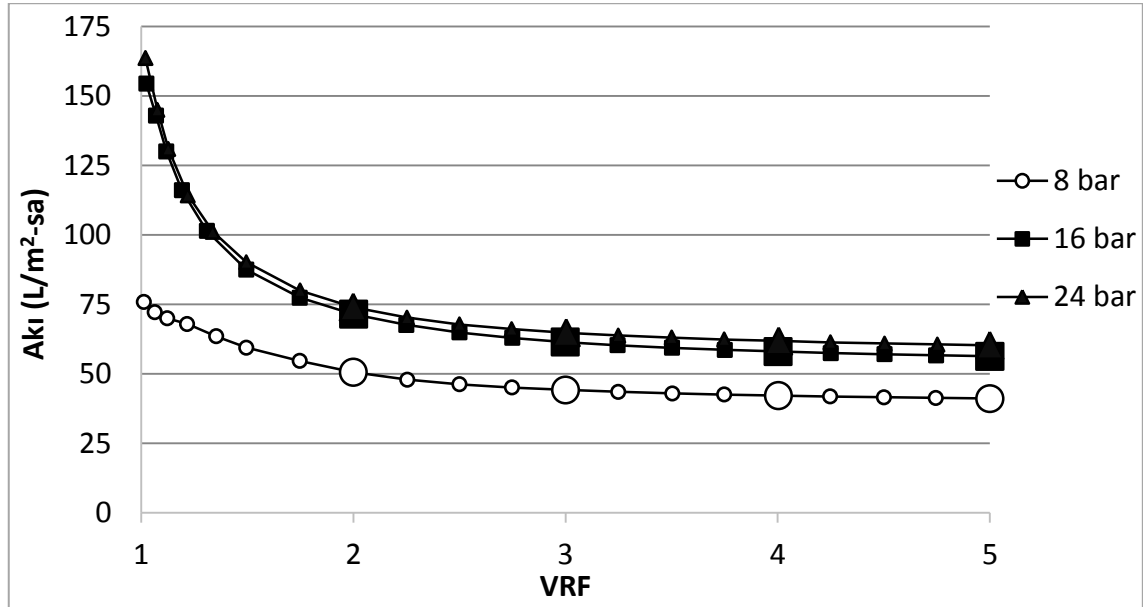
VRF	KOİ			Yağ ve Gres		
	Giriş, mg/L	Çıkış, mg/L	Giderim Verimi, %	Giriş, mg/L	Çıkış, mg/L	Giderim Verimi, %
2	708	222	68,6	246	18	92,7
3		224	68,4		22	91,1
4		212	70,1		25	89,8
5		211	70,2		26	89,4
6		199	71,9		28	88,6

5.3.1.2 NP010P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Uygun basıncın ve VRF'nin seçimi için NP010P membranlarla toplamda 6 çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk 3 çalışmada sistem 8, 16 ve 24 bar basınçlarda çalıştırılmış ve uygun VRF değeri belirlenmiştir. Literatürde nanofiltrasyon ile atıksu arıtımıyla ilgili yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışmaların çoğunda VRF 2-4 aralığında çalışılmıştır [96], [97], [98]. Literatürdeki çalışmalara dayanarak VRF 5 değerine ulaşıncaya kadar arıtım çalışmalarına devam edilmiştir. Besleme hacmi 10 litre olan çalışmanın süzüntü hacmi 5.000 mL'ye ulaştığında VRF 2 için, 6.667 mL'ye ulaştığında VRF 3 için, 7.500 mL'ye ulaştığında VRF 4 için ve 8.000 mL'ye ulaştığında VRF 5 için kompozit süzüntüden numune alınıp TC, TOK ve yağ ve gres analizleri gerçekleştirilmiştir. Zirehpour vd. tarafından [96] yağlı atıksularda gerçekleştirilen çalışmada farklı NF membranlarla farklı VRF değerlerinde çeşitli kirlilik parametrelerinin değişimleri incelenmiştir ve VRF 3 ve 4'de çıkış suyu kalitesinde kayda değer bir değişiklik olmadığı belirtilmiştir. Benzer bir şekilde, bu çalışmada da VRF ile orantılı TC ve TOK giderim verimlerinde büyük farklılıklar görülmemiştir. Yağ ve gres konsantrasyonunda ise VRF 2'den sonra azalma başlamıştır ve bütün basınçlarda VRF 4 ve 5'te 10 mg/L'nin altında ölçülmüştür. Çıkış kalitesinin yanı sıra çalışma süresi de işletme şartlarının optimizasyonunda oldukça önemli bir parametredir. 8 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 647, 764 ve 835 dakikadır. 16 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 465, 555 ve 610 dakikadır. 24 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 442, 521 ve 570

dakikadır. Görüldüğü üzere, VRF 3 ve 5 arasında süre bakımından da büyük farklılıklar bulunmamaktadır. Bu durumda en yüksek değer olan VRF 5'in en uygun değer olacağına karar verilmiştir.

VRF değeri belirlendikten sonra akı çalışmalarına geçilmiştir. 8, 16 ve 24 bar basınçta gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında elde edilen akılar Şekil 5.25'de gösterilmiştir.



Şekil 5.25 Farklı basınçlarda NP010P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi

VRF 5 değerine 8 bar basınçta 835 dakikada, 16 bar basınçta 610 dakikada ve 24 bar basınçta 570 dakikada ulaşılmıştır. Uzun çalışma süreleri maliyette artış anlamına geleceğinden ve düşük çalışma süresi avantaj olacağından 16 bar ve 24 bar basınçtaki çalışma süreleri birbirlerine oldukça yakın olmakla birlikte süre ve dolayısıyla maliyet bazı sıralama yapıldığında olumludan olumsuz a sıralama 24 bar > 16 bar > 8 bar şeklinde olacaktır.

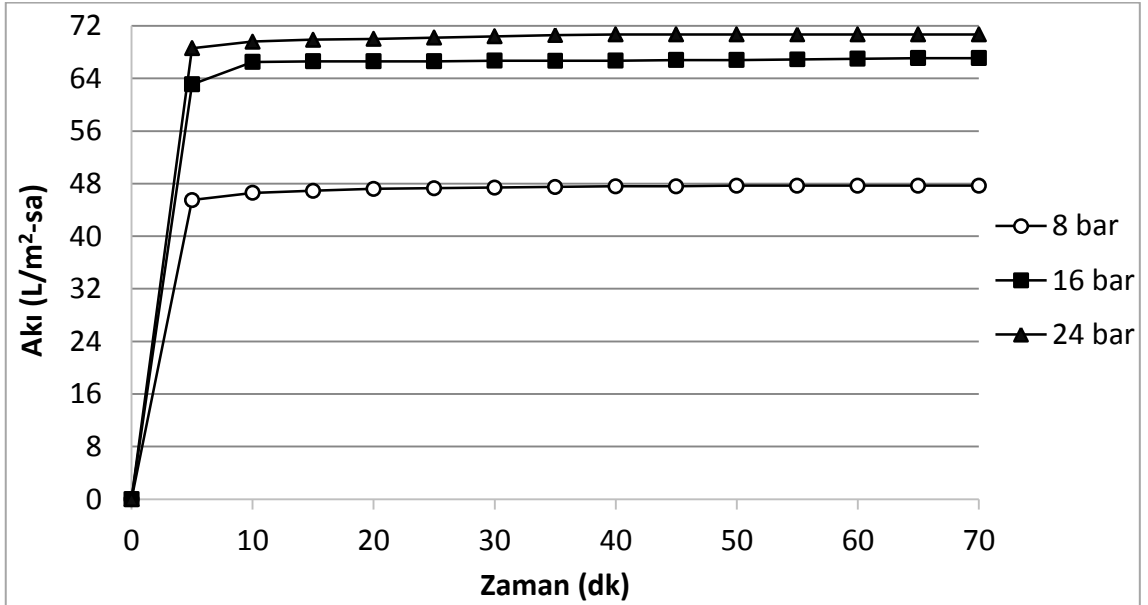
Deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) Çizelge 5.8'de verilmiştir. VRF 2,5 değerine kadar akılarda azalma gözlenmiş, daha sonra akı değerleri sabitlenmiştir (Şekil 5.25). 16 bar ve 24 bar basınçtaki akı değerleri birbirlerine oldukça yakın olmakla birlikte son akılara (J) göre olumludan olumsuz a doğru sıralama 24 bar > 16 bar > 8 bar şeklinde gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.8 NP010P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları

Basınç	Akı ($L/m^2\cdot sa$)				Akı Kaybı (%)		
	J_o	J_{max}^1	J	J_f	Toplam	Kirlenmeden Kaynaklı	Konsantrasyon Polarizasyonu Kaynaklı
8 bar	81	76	41	70	49,3	41,1	8,1
16 bar	164	154	67	86	65,7	49,1	6,6
24 bar	238	164	71	83	74,7	70,3	4,4

¹ Arıtım çalışmaları sırasında elde edilen maksimum akı

Arıtma setlerinin sonunda kirlenmiş membranlardan saf su geçirilmiştir. Bu işleme saf suyun akısının sabitlendiği andan itibaren 60 dakika boyunca devam edilmiştir. NP010P membranlarla gerçekleştirilen çalışmada bütün basınçlarda 10 dk sonunda sabit akıya ulaşılmıştır (Şekil 5.26). Toplamda 70 dk sonunda elde edilen kirlı membran saf su akı (J_f) değerleri ve akı kayıpları Çizelge 5.8’de verilmiştir. Buna göre, akı kayıplarının büyük oranda membran kirlenmesinden kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. Akı kaybının yüksek olmasının olumsuz bir parametre olduğu düşünülürse olumludan olumsuza doğru sıralama 8 bar > 16 bar > 24 bar şeklinde olacaktır.

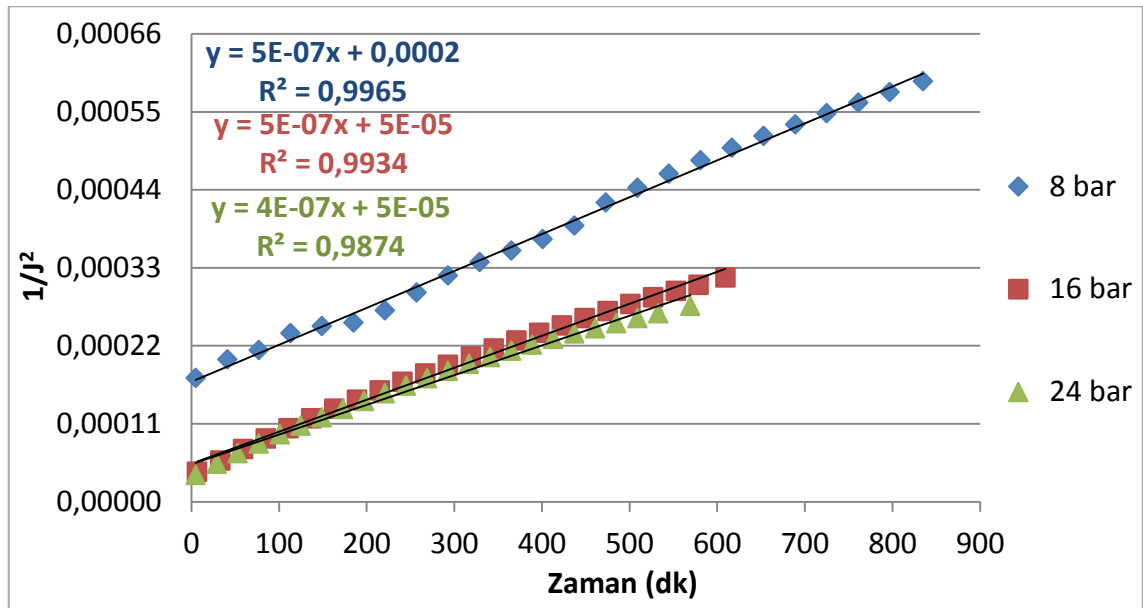


Şekil 5.26 Kirlenmiş NP010P membranların saf su akıları

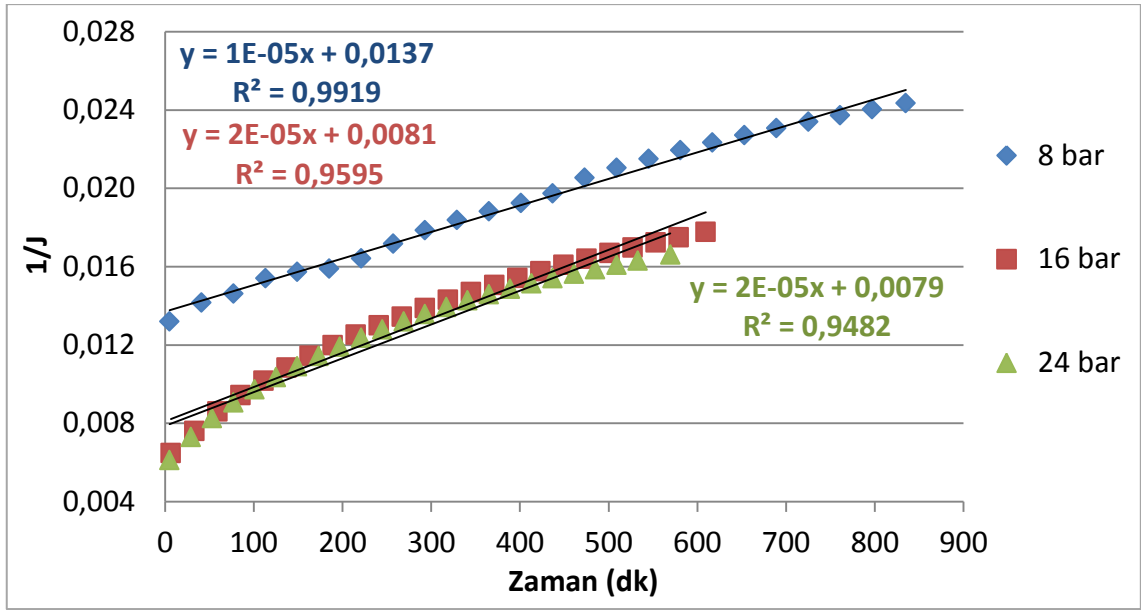
NP010P temiz membranin temas açısı $55,1^\circ$ olarak ölçülmüştür. 8, 16 ve 24 bar basınçlarda gerçekleştirilen çalışmalar sonunda sintine suyundaki kirletici maddeler ile kirlenmiş membranlarda yapılan temas açısı ölçümlerinin sonuçları sırasıyla $80,6^\circ$, $75,1^\circ$ ve $79,5^\circ$ 'dir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi temas açılarında MF membranına kıyasla ufak artışlar söz konusudur. Temas açılarındaki bu artışlar ufak olmakla birlikte membranların yüzeylerinde birikimlerin olduğunun göstergesidir. Artan açı yüksek hidrofiliklik dolayısıyla yüzeysel birikimin ve düşük akının göstergesidir ve istenmeyen bir durumdur. En düşük temas açısı en az yüzeysel kirlenmenin göstergesidir dolayısıyla olumludan olumsuz doğru sıralama 16 bar > 24 bar > 8 bar olarak belirlenmiştir.

Kirlenme mekanizmalarının anlaşılması için elde edilen akı değerleri Hermia Tıkanma Modeli'ne uygulanmıştır ve zamana karşı $1/J^2$ (Şekil 5.27), $1/J$ (Şekil 5.28), $1/J^{1/2}$ (Şekil 5.29) ve $\ln(1/J)$ (Şekil 5.30) grafikleri çizilmiştir.

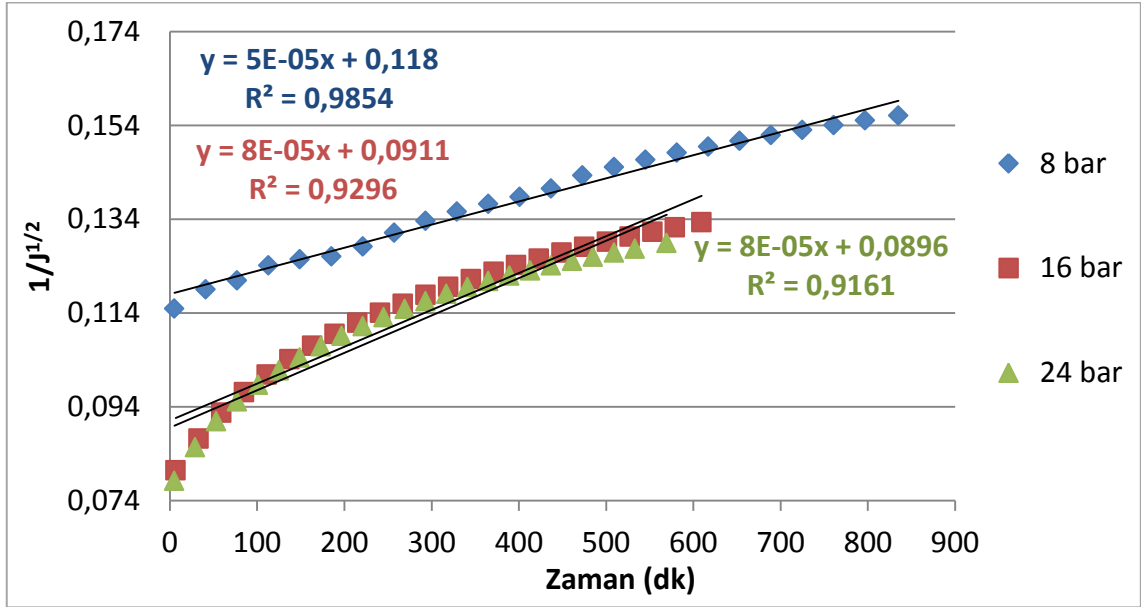
Tıkanma modelleri incelendiğinde en büyük R^2 değerlerinin bütün basınçlarda kek filtrasyonu grafiğinde elde edildiği görülmekle birlikte ara seviye gözenek tıkanması, standart gözenek tıkanması ve tam gözenek tıkanması tıkanma mekanizmalarında da yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir. Bu da karışık bir tıkanma mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. Bütün basınçlardaki R^2 değerleri birbirine oldukça yakın olmakla birlikte en büyük R^2 değerleri bütün grafiklerde 8 bar basınçta elde edilmiştir.



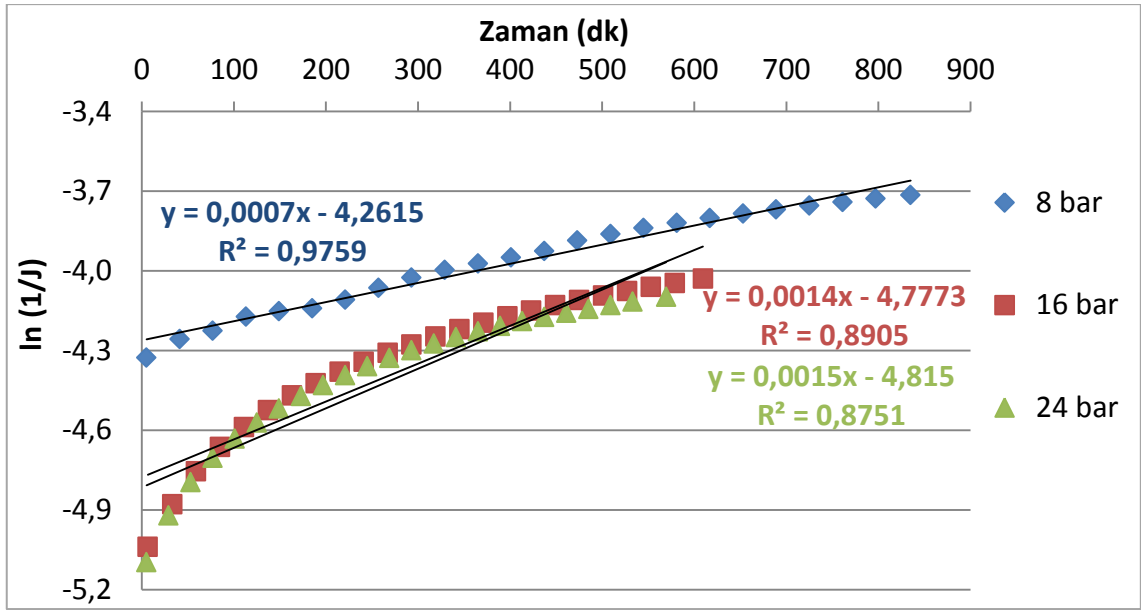
Şekil 5.27 NP010P membrana ait kek filtrasyonu grafiği



Şekil 5.28 NP010P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği



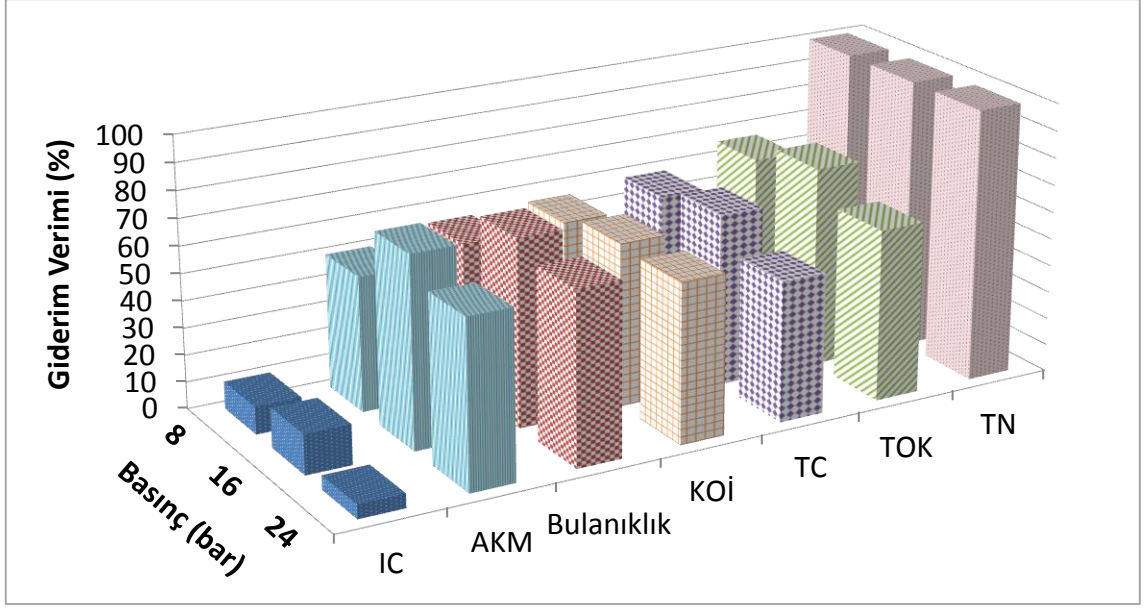
Şekil 5.29 NP010P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği



Şekil 5.30 NP010P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği

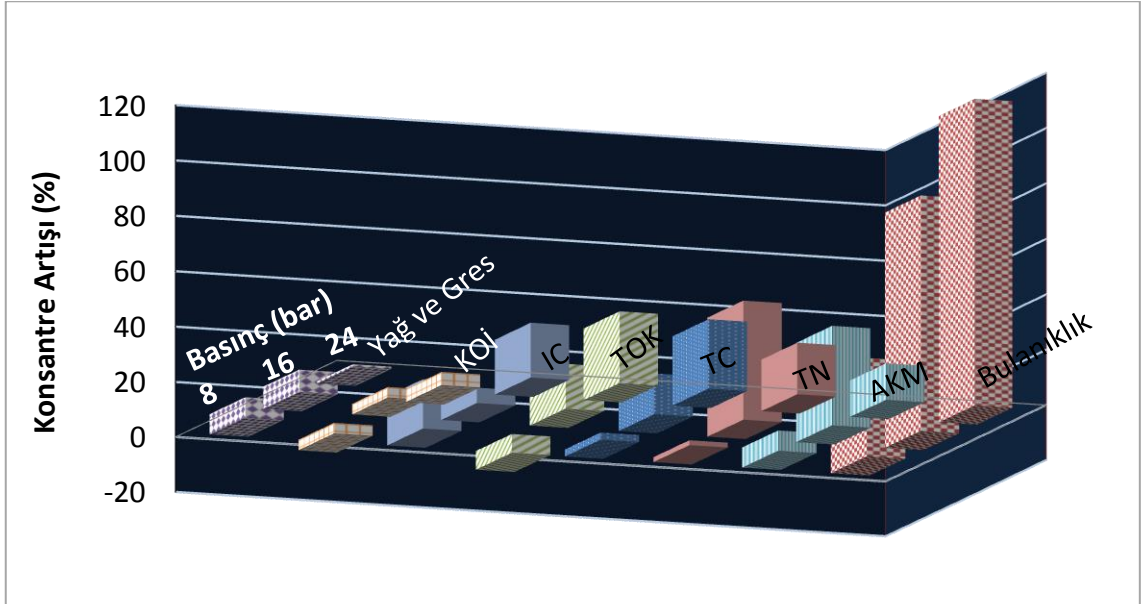
3 farklı basınçta gerçekleştirilen çalışma setler sonunda toplanan kompozit süzüntü numunelerinde ve besleme tankından alınan konsantre numunelerinde 14 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Hem süzüntü fazında hem de konsantre fazında ölçülen pH, iletkenlik ve klorür değerlerinde kayda değer değişimler gözlenmemiş ve pH değerleri 7,12-7,87, klorür değerleri 24.900-25.500 mg/L ve iletkenlik değerleri 55,7-56,3 mS/cm aralığında belirlenmiştir. Bütün basınçlarda süzüntü fazlarındaki amonyak değerleri 2,5 mg/L değerinin altına, ortofosfat değerleri 0,007 mg/L'nin altına, renk değerleri 1 Pt-Co değerinin altına ve yağ ve gres değerleri 10 mg/L değerinin altına düşmüştür. Toplam azotta ise %100 giderim verimi elde edilmiştir.

Kompozit numunelerde yapılan analizlerin sonucunda giderim verimlerinin 6 parametrede birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bütün parametrelerde en yüksek giderim verimleri 16 bar basınçta elde edilmiştir. 8, 16 ve 24 bar için KOİ giderim verimleri sırasıyla %55,9, %60,2 ve %58,8, TC giderim verimleri sırasıyla %58,6, %63,5 ve %51,6, TOK giderim verimleri sırasıyla %66,1, %73,9 ve %63,0, IC giderim verimleri sırasıyla %10,2, %14,8 ve %5,3 ve AKM giderim verimleri sırasıyla %50,0, %70,6 ve %61,8 ölçülmüştür (Şekil 5.31). Farklı basınçlarda gerçekleştirilen çalışmaların kirlenici giderim verimleri değerlendirildiğinde olumludan olumsuz doğru sıralama 16 bar > 8 bar > 24 bar şeklinde olacaktır.



Şekil 5.31 NP010P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri

Şekil 5.32’de başlangıç kirletici konsantrasyonuna göre setler sonunda konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı yüzdesel olarak verilmiştir.



Şekil 5.32 NP010P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı

NP010P nanofiltrasyon membranları ile arıtım MP005P mikrofiltrasyon süzöntüsünün besleme çözeltisi olarak kullanılmasıyla gerçekleşmiştir ve giriş kirlilik konsantrasyonları oldukça düşüktür. Bu arıtımda MF arıtımının aksine konsantre fazlarında daha çok artış söz konusudur. Bütün parametrelerde %50’nin üzerinde giderim verimleri elde edildiği

düşünülürse konsantre fazlarındaki artışların daha yüksek olması beklenmektedir. Artışların az olması kirleticilerin membranların porlarına ve/veya yüzeyine biriktiğinin bir göstergesi olmakla birlikte MF sonuçlarıyla kıyaslandığında daha düşük membran kirlenmesinden söz edilebilir. Bu bulgular MP005P ve NP010P temas açısı ölçümleri ile de paralellik göstermektedir ve MP005P membranlarda daha yüksek yüzeysel kirliliğe işaret etmektedir.

Elde edilen sonuçlar olumludan olumsuz doğru özetlenecek olursa;

- Çalışma süresi: 24 bar > 16 bar > 8 bar
- Akı (J): 24 bar > 16 bar > 8 bar
- Akı Kaybı: 8 bar > 16 bar > 24 bar
- Yüzeysel Kirlenme: 16 bar > 24 bar > 8 bar
- Çıkış Suyu Kalitesi: 16 bar > 8 bar > 24 bar

Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında S1 sintine suyunun MF süzöntüsünün NP010P NF membran ile arıtımında 16 bar basıncın en uygun basınç olacağına karar verilmiştir. 16 bar basınçta gerçekleştirilen VRF çalışmasının sonuçları ise Çizelge 5.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.9 NP010P membranla 16 bar basınçta gerçekleşen arıtımda VRF'ye bağlı TC, TOK ve yağ ve gres giderimleri

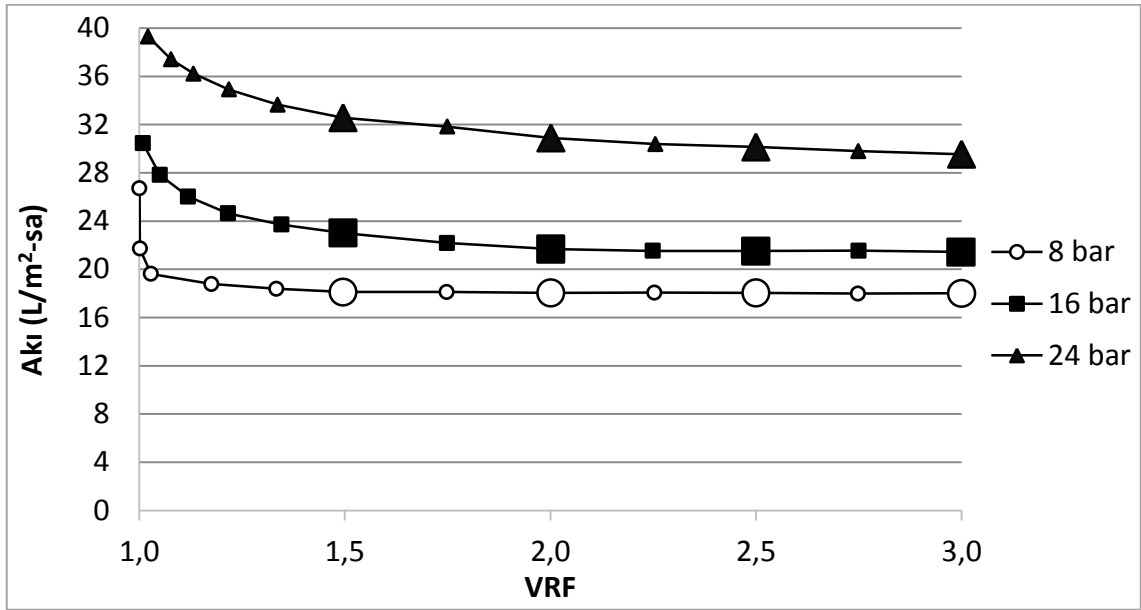
Parametre		VRF			
		2	3	4	5
Toplam Karbon (TC)	Giriş, mg/L	166,6			
	Çıkış, mg/L	66,2	61,9	60,4	60,8
	Giderim Verimi, %	60,3	62,9	63,7	63,5
Toplam Organik Karbon (TOK)	Giriş, mg/L	144,2			
	Çıkış, mg/L	40,2	38,9	38,0	37,7
	Giderim Verimi, %	72,1	73,0	73,6	73,9
Yağ ve Gres	Giriş, mg/L	26			
	Çıkış, mg/L	15,2	11,4	< 10	< 10
	Giderim Verimi, %	41,5	56,2	> 61,5	> 61,5

5.3.1.3 NP030P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Uygun basıncın ve VRF'nin seçimi için MWCO değeri 400 Da olan NP030P membranlarla toplamda 6 çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk 3 çalışmada sistem 8, 16 ve 24 bar basınçlarda çalıştırılmıştır ve uygun VRF değeri belirlenmiştir. Literatürde nanofiltrasyon membranlarla gerçekleştirilmiş çalışmalara dayanarak [96], [97], [98] VRF 5 değerine ulaşıncaya kadar arıtım çalışmalarına devam edilmiştir. Besleme hacmi 10 litre olan çalışmanın süzöntü hacmi 5.000 mL'ye ulaştığında VRF 2 için, 6.667 mL'ye ulaştığında VRF 3 için, 7.500 mL'ye ulaştığında VRF 4 için ve 8.000 mL'ye ulaştığında VRF 5 için kompozit süzöntüden numune alınıp TC, TOK ve yağ ve gres analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada da VRF ile orantılı olarak TC ve TOK giderim verimlerine bakıldığında büyük farklılıklar görülmemesine rağmen artan VRF ile birlikte çıkış suyu kalitesinde ufak artışlar gözlenmiştir. Yağ ve gres konsantrasyonunda ise VRF 2'den sonra azalma başlamıştır ve bütün basınçlarda VRF 4 ve 5'te 10 mg/L'nin altında ölçülmüştür.

Çıkış suyu kalitesinin yanı sıra çalışma süresi de oldukça önemli bir parametredir. 8 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 1.587, 1.792 ve 1.916 dakikadır. 16 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 1.333, 1.509 ve 1.617 dakikadır. 24 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 967, 1.104 ve 1.186 dakikadır. Bütün basınçlarda VRF 3 değerine 1000 dk gibi uzun bir çalışma süresinde ulaşılmıştır. VRF 3, 4 ve 5 değerleri arasında ise uzun zaman dilimleri olmadığı görülmektedir. En büyük fark 8 bar basınçta oluşmuştur. Bu zaman farkının kirli bir sintine suyunda çok daha fazla olacağı öngörülerek NP030P membranlar için optimum VRF değerinin 3 olarak alınmasına karar verilmiştir.

VRF değeri belirlendikten sonra akı çalışmalarına geçilmiştir. 8, 16 ve 24 bar basınçta gerçekleştirilen arıtım çalışmaları sonunda elde edilen akılar Şekil 5.33'de gösterilmiştir. VRF 3 değerine 8 bar basınçta 1.587 dakikada, 16 bar basınçta 1.333 dakikada ve 24 bar basınçta 967 dakikada ulaşılmıştır. Uzun çalışma süreleri maliyette artış anlamına geleceğinden ve düşük çalışma süresi avantaj olacağından süre ve maliyet bazlı sıralama olumludan olumsuz doğru 24 bar > 16 bar > 8 bar şeklinde olacaktır.



Şekil 5.33 Farklı basınçlarda NP030P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi

Deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) Çizelge 5.10'da verilmiştir. VRF 1,5 değerine kadar akılarda azalma gözlenmiş, daha sonra akı değerleri sabitlenmiştir (Şekil 5.33). Son akılara (J) göre sıralama olumludan olumsuzu doğru 24 bar > 16 bar > 8 bar olarak belirlenmiştir.

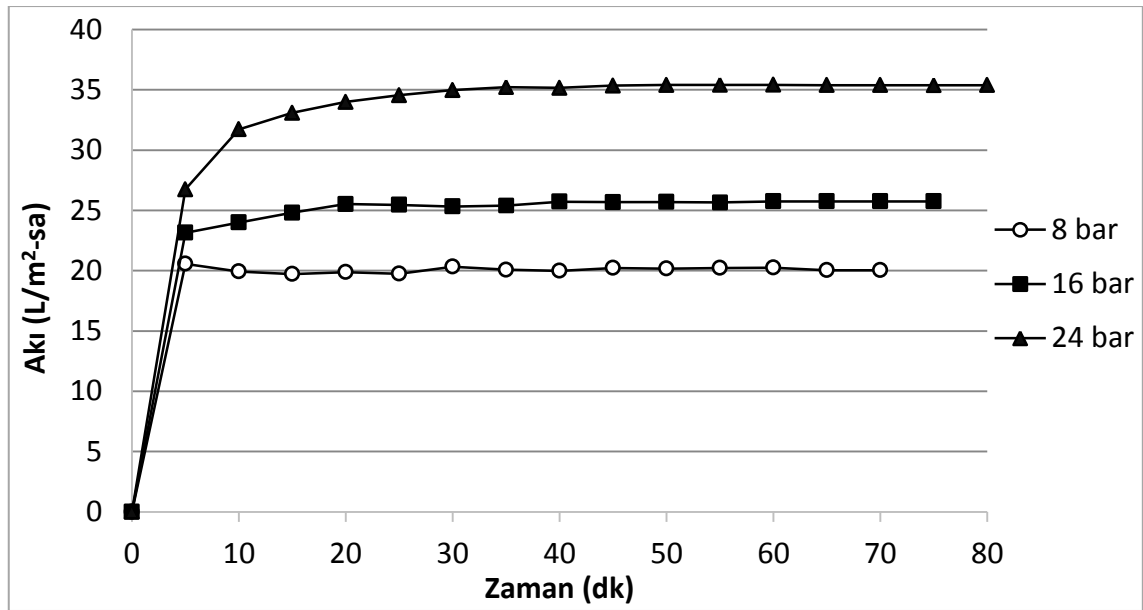
Çizelge 5.10 NP030P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları

Basınç	Akı (L/m ² -sa)				Akı Kaybı (%)		
	J _o	J _{max} ¹	J	J _f	Toplam	Kirlenmeden Kaynaklı	Konsantrasyon Polarizasyonu Kaynaklı
8 bar	27	26,7	18	20	33,3	25,9	7,4
16 bar	35	30,5	21,4	25,7	38,9	26,6	12,3
24 bar	44	39,3	29,5	35,4	33,0	19,5	13,4

¹ Arıtım çalışmaları sırasında elde edilen maksimum akı

Arıtma setlerinin sonunda kirlenmiş membranlardan saf su geçirilmiştir. Bu işleme saf su akısının sabitlendiği andan itibaren 60 dakika boyunca devam edilmiştir. NP030P membranlarla gerçekleştirilen çalışmalarda kirli membranların saf su akıları 8 bar

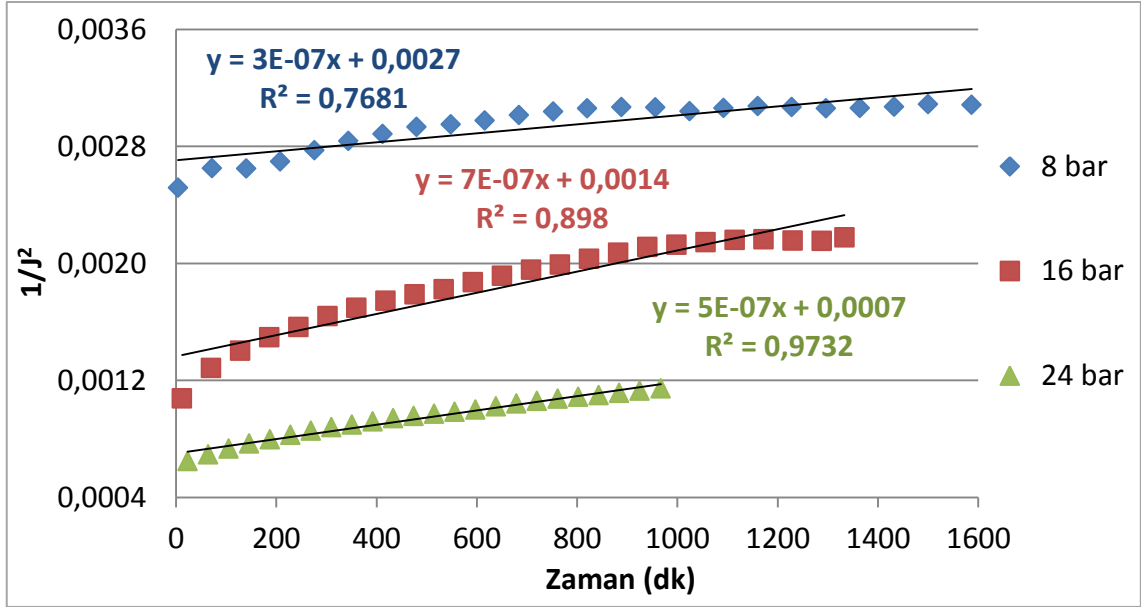
basınçta 5 dk, 16 bar basınçta 15 dk ve 24 bar basınçta 20 dk sonra sabitlenmiştir (Şekil 5.34). Kirli membranların saf su akı (J_f) değerleri ve akı kayıpları Çizelge 5.10'da verilmiştir. Buna göre akı kayıpları büyük oranda membran kirlenmesinden kaynaklanmakla birlikte konsantrasyon polarizasyonunun da oldukça etkili olduğu anlaşılmaktadır. 8 ve 24 bar basınçta akı kayıp değerleri birbirine oldukça yakınken en büyük akı kaybı 16 bar basınçta yaşanmıştır. Akı kaybının yüksek olmasının olumsuz bir parametre olduğu düşünülürse olumludan olumsuz doğru sıralama 24 bar > 8 bar > 16 bar olarak belirlenmiştir.



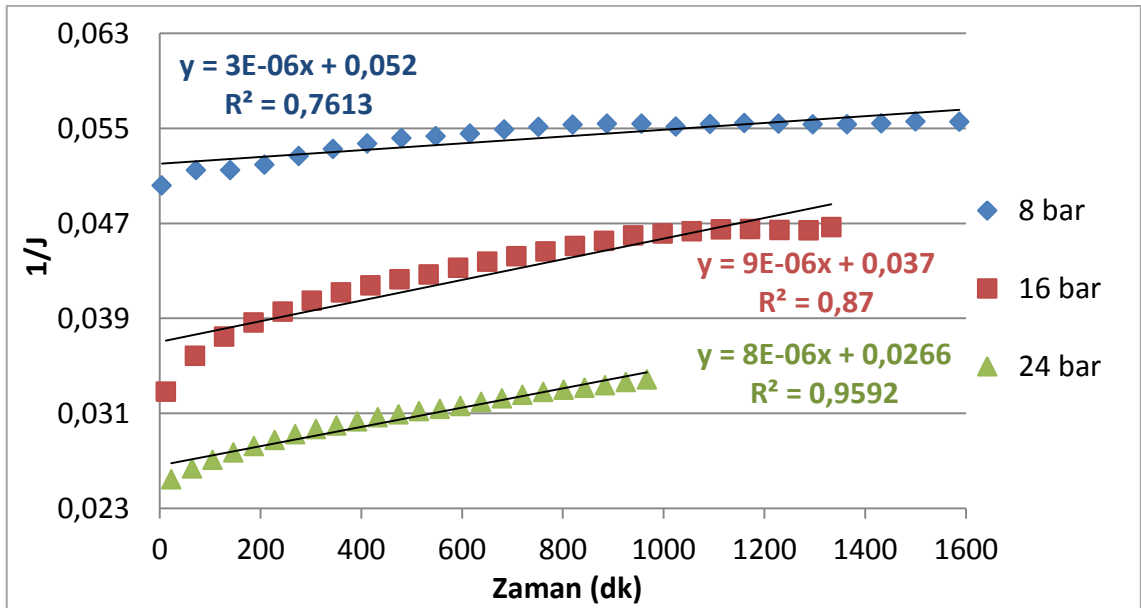
Şekil 5.34 Kirli NP030P membranların saf su akıları

NP030P temiz membranın temas açısı $50,4^\circ$ olarak ölçülmüştür. 8, 16 ve 24 bar basınçlarda gerçekleştirilen çalışmalar sonunda sintine suyu içerisindeki kirleticilerle kirlenmiş membranlarda yapılan temas açısı ölçümlerinin sonuçları ise sırasıyla $81,6^\circ$, $77,0^\circ$ ve $76,4^\circ$ 'dir. Bütün basınçlarda NP010P membranlarıyla gerçekleştirilen çalışmalara paralel şekilde temas açılarındaki ufak artışlar söz konusu olmuştur. Bu da membranın yüzeyinde bir birikimin olduğunu ancak bu yüzeysel birikimin MP005P membranlarda gözlemlenen yüzeysel birikimden çok daha düşük olduğunu göstermektedir. Artan açı yüksek hidrofiliklik dolayısıyla yüzeysel birikimi ve düşük akının göstergesidir ve istenmeyen bir durumdur. En düşük temas açısının en az yüzeysel kirlenmenin göstergesi olacağı düşünülürse olumludan olumsuz doğru sıralama 24 bar > 16 bar > 8 bar şeklinde olacaktır.

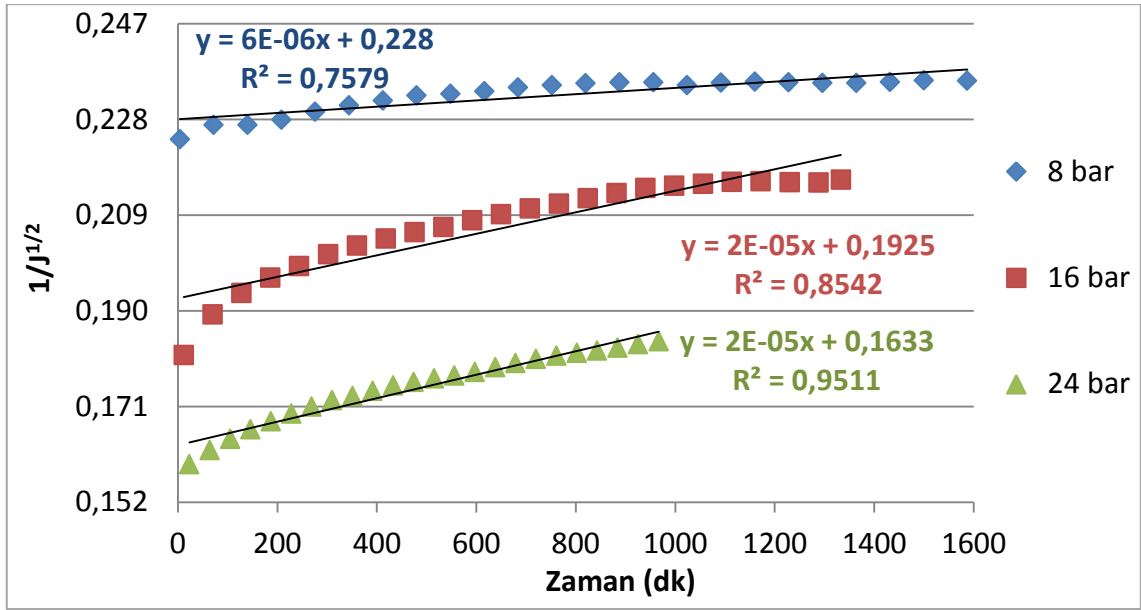
Kirlenme mekanizmalarının anlaşılması için elde edilen akı değerleri Hermia'nın tıkanma modeline uygulanmıştır ve zamana karşı $1/J^2$ (Şekil 5.35), $1/J$ (Şekil 5.36), $1/J^{1/2}$ (Şekil 5.37) ve $\ln(1/J)$ (Şekil 5.38) grafikleri çizilmiştir.



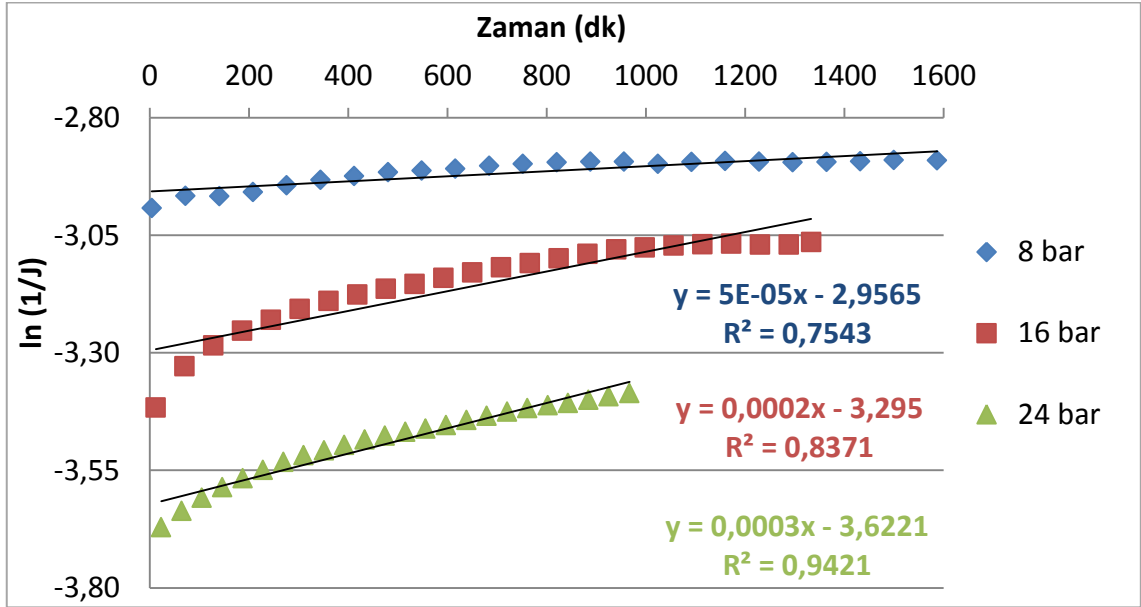
Şekil 5.35 NP030P membrana ait kek filtrasyonu grafiği



Şekil 5.36 NP030P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği



Şekil 5.37 NP030P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği

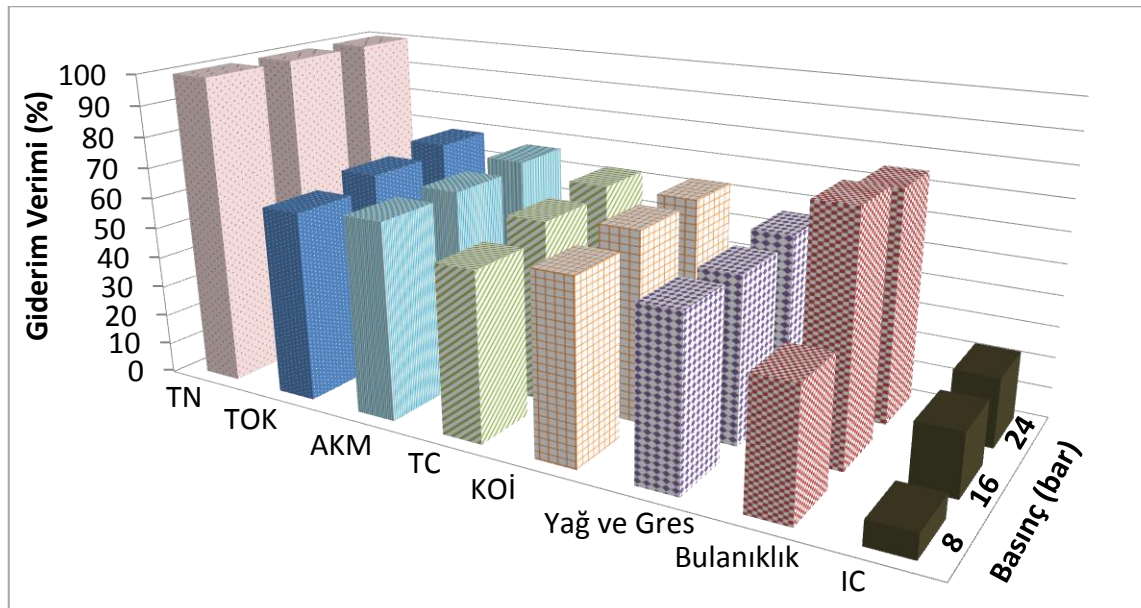


Şekil 5.38 NP030P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği

Tıkanma modelleri incelendiğinde en büyük R^2 değerlerinin bütün basınçlarda kek filtrasyonu grafiğinde elde edildiği görülmekle birlikte ara seviye gözenek tıkanması, standart gözenek tıkanması ve tam gözenek tıkanması tıkanma mekanizmalarında da yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir. Bu da Waniek vd. tarafından [95] gerçekleştirilen çalışmaya paralel olarak membran gözeneklerinde karışık bir tıkanma mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. En büyük R^2 değerleri ise bütün grafiklerde 24 bar basınçta elde edilmiştir.

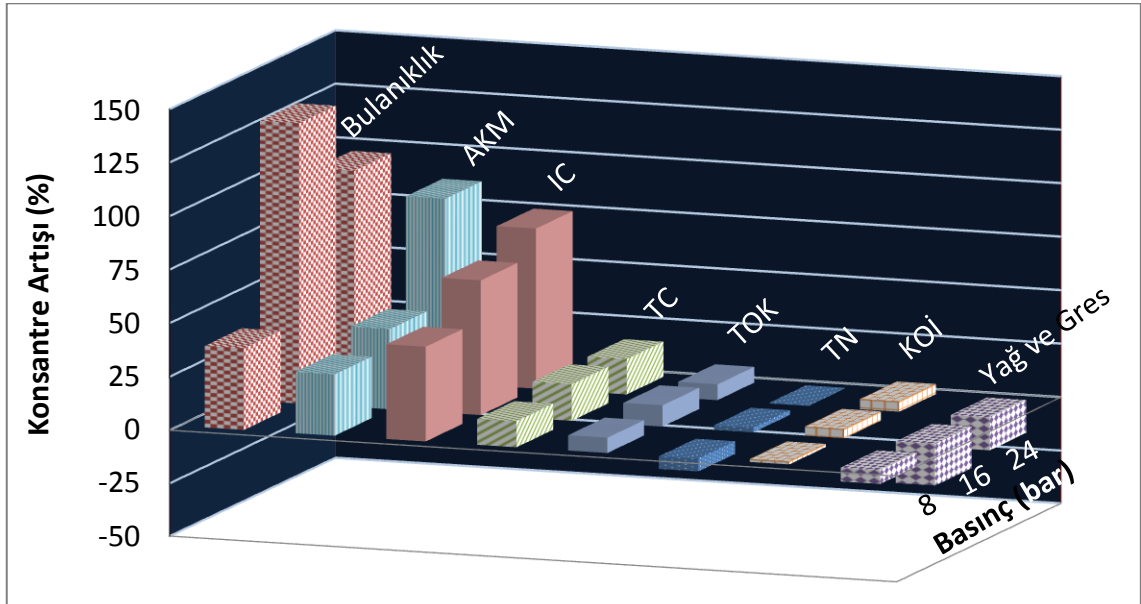
3 farklı basınçta gerçekleştirilen setler sonunda toplanan kompozit süzöntü numunesinde ve besleme tankından alınan konsantre fazında 14 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Hem süzöntü fazındaki hem de konsantredeki pH, iletkenlik ve klorür değerlerinde kayda değer değişimler görülmemiş olup pH değerleri 7,13-7,44; klorür değerleri 25.000-25.800 mg/L ve iletkenlik değerleri 55,9-56,8 mS/cm aralığındadır. Bütün basınçlarda amonyak değerleri 2,5 mg/L değerinin altına, ortofosfat değerleri 0,007 mg/L'nin altına ve renk değerleri 1 Pt-Co değerinin altına inmiştir. Toplam azotta ise %100 giderim elde edilmiştir.

Kompozit numunelerde yapılan analizlerin sonucunda giderim verimlerinin 7 parametrede birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüne rağmen bütün parametrelerde en yüksek giderim verimleri 24 bar basınçta elde edilmiştir. 8, 16 ve 24 bar basınçlardaki çalışmaların KOİ giderim verimleri sırasıyla %58,3, %61,6 ve %62,6, TC giderim verimleri sırasıyla %54,3, %59,4 ve %62,1, TOK giderim verimleri sırasıyla %61,6, %65,4 ve %68,3, IC giderim verimleri sırasıyla %7,8, %20,4 ve %22,2, yağ ve gres giderim verimleri sırasıyla %54,2, %53,5 ve %55,4 ve AKM giderim verimleri sırasıyla %63,8, %64,2 ve %66,2 olarak ölçülmüştür (Şekil 5.39). Çıkış suyu kalitesi bakımından değerlendirildiğinde olumludan olumsuz doğru sıralama 24 bar > 16 bar > 8 bar olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.39 NP030P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri

Şekil 5.40'da başlangıç kirletici konsantrasyonuna göre setler sonunda konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı yüzdesel olarak verilmiştir. Nanofiltrasyonla arıtım mikrofiltasyonun süzöntüsünün besleme çözeltisi olarak kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. Dolayısıyla giriş kirlilik konsantrasyonları oldukça düşüktür. Bu arıtımda MF arıtımının aksine ve NP010P NF membranla gerçekleşen çalışmaya paralel olarak konsantrede daha ziyade artışlar söz konusudur. Konsantredeki artışlar arıtımın veriminin fazla olduğu ve/veya membran yüzeyine ve/veya porlarına tutulmanın diğer çalışma basınçlarına göre az olduğu şeklinde yorumlanabilir. Konsantredeki bütün parametreler değerlendirildiğinde en yüksek konsantrasyon artışlarının 16 ve 24 bar basınçlardaki çalışmalarda olduğu görülmektedir.



Şekil 5.40 NP030P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı

Elde edilen sonuçlar olumludan olumsuzla doğru özetlenecek olursa;

- Çalışma süresi: 24 bar > 16 bar > 8 bar
- Akı (J): 24 bar > 16 bar > 8 bar
- Akı Kaybı: 24 bar > 8 bar > 16 bar
- Yüzeysel Kirlenme: 24 bar > 16 bar > 8 bar
- Çıkış Suyu Kalitesi: 24 bar > 16 bar > 8 bar

Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında S1 sintine suyunun MF süzüntüsünün NP030P NF membran ile arıtımında 24 bar basıncın en uygun basınç olacağına karar verilmiştir. 24 bar basınçta gerçekleştirilen VRF çalışmasının sonuçları ise Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11 NP030P membranla 24 bar basınçta gerçekleşen arıtımda VRF’ye bağlı TC, TOK ve yağ ve gres giderimleri

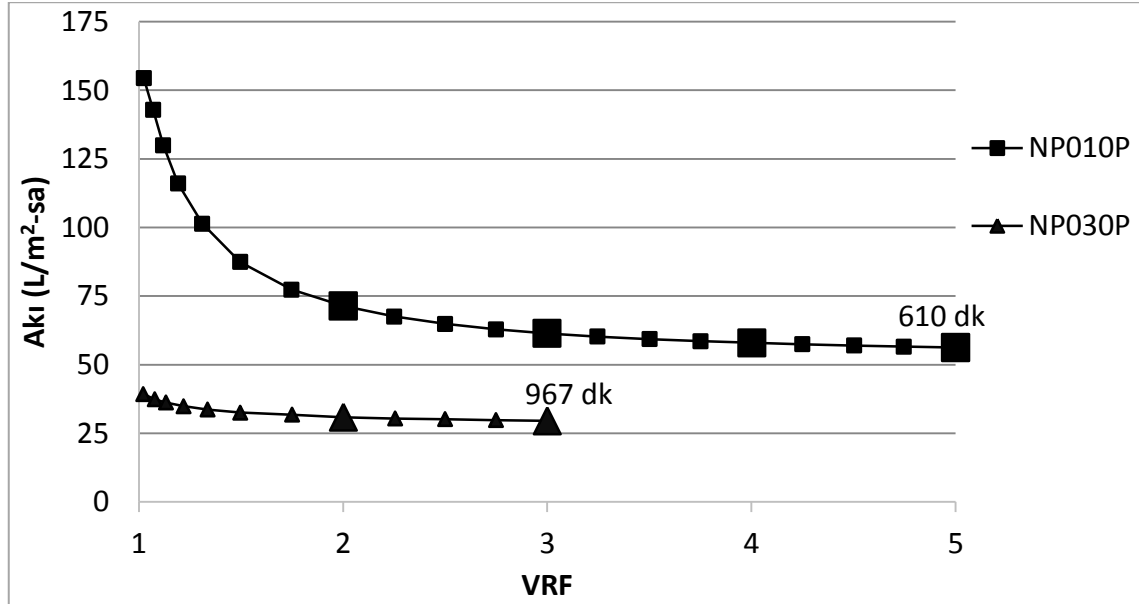
Parametre		VRF			
		2	3	4	5
Toplam Karbon (TC)	Giriş, mg/L	166,6			
	Çıkış, mg/L	64,0	63,2	63,3	63,4
	Giderim Verimi, %	61,6	62,1	62,0	61,9
Toplam Organik Karbon (TOK)	Giriş, mg/L	144,2			
	Çıkış, mg/L	45,6	45,7	45,6	45,8
	Giderim Verimi, %	68,4	68,3	68,4	68,2
Yağ ve Gres	Giriş, mg/L	26			
	Çıkış, mg/L	12,0	11,6	< 10	< 10
	Giderim Verimi, %	53,8	55,4	> 61,5	> 61,5

5.3.1.4 Nanofiltrasyon Membran Türünün Seçimi

MF membran için optimum basınç ve VRF belirlendikten sonra 2 bar basınç ve VRF 5 çalışma şartları altında MP005P MF membran ile 120 litre süzüntü toplanıp NF membran optimizasyon çalışmasına geçilmiştir. İki farklı gözenek boyutuna sahip olan NP010P (MWCO= 1000 Da) ve NP030P (MWCO= 400 Da) NF membranlar ile VRF ve basınç optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. NP010P ile gerçekleştirilen VRF ve basınç çalışmalarının sonunda bu membran için en uygun VRF değerinin 5 ve en uygun basıncın 16 bar olduğuna karar verilmiştir. NP030P ile gerçekleştirilen VRF ve basınç çalışmalarının sonunda ise bu membran için en uygun VRF değerinin 3 ve en uygun basıncın 24 bar olduğu belirlenmiştir.

Bu kısımda bu iki sonuç birbiriyle kıyaslanacak ve en uygun membran türü belirlenecektir. Akı, çalışma süresi ve geri kazanım membran proseslerinin veriminin değerlendirilebilmesinde oldukça önemli parametrelerdir. Şekil 5.41’de NP010P ve

NP030P membran arıtmalarının VRF'ye göre akılarındaki değişim verilmiştir. Grafikten görüleceği gibi por çapı çok daha büyük olan NP010P ile arıtmada çok daha kısa sürede çok daha yüksek akı elde edilmiştir. Çalışma süresi ve akının yanı sıra NP010P için optimum VRF değerinin 5 olması, dolayısıyla geri kazanımın daha yüksek olması bu membranı NP030 membranına göre avantajlı kılmaktadır.



Şekil 5.41 Optimum şartlarda NP010P ve NP030P membranla gerçekleştirilen arıtmalarda VRF'ye bağlı akı değişimi

Membran ile arıtım proseslerinde oldukça önemli olan bir diğer parametre ise çıkış suyu kalitesidir. Setler sonunda toplanan kompozit süzüntü numunelerinde 14 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Her iki membranda da pH, iletkenlik ve klorür değerlerinde kayda değer değişimler olmamıştır. Amonyak değerleri 2,5 mg/L değerinin altına, ortofosfat değerleri 0,007 mg/L'nin altına ve renk değerleri 1 Pt-Co değerinin altına düşmüştür. Toplam azotta ise %100 giderim verimi elde edilmiştir. Kompozit süzüntü numunelerinde yapılan diğer analizlerin sonuçları da Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12 NP010P ve NP030P membran arıtımı sonundaki kirletici madde giderim verimleri

Membran Türü	Giderim Verimi, %						
	KOİ	TC	TOK	IC	Yağ ve Gres	AKM	Bulanıklık
NP010P	60,2	63,5	73,9	14,8	> 61,5	70,6	69,0
NP030P	62,6	62,1	68,3	22,2	55,4	66,2	74,4

Çizelge 5.12’de görüldüğü gibi her iki membranda da birbirine yakın giderim verimleri elde edilmiştir. Bununla beraber her iki membranla arıtımda da MARPOL Sözleşmesi’nde belirtilen maksimum 15 ppm yağ ve gres değerleri ve SKKY Tablo 19 alıcı ortam deşarj standartları yakalanmıştır.

Akı kayıpları ve temas açısı ölçümleri de tıkanmanın boyutlarının değerlendirilmesi açısından önemlidir. Toplam akı kaybı NP010P membranda %65,7 iken NP030P membranda %33 olarak ölçülmüştür. Temas açısı ise NP010P membranda başlangıçta 55,1° iken arıtım sonunda 20°’lik bir artışla 75,1° ve NP030P membranda başlangıçta 50,4° iken arıtım sonunda 26°’lik bir artışla 76,4° olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar da birbirine oldukça yakın olmakla birlikte NP030P membranın yüzeyinde daha fazla bir birikim olduğu görülmektedir.

Akı, akı kaybı, temas açısı, çıkış suyu kalitesi, işletme süresi ve geri kazanım sonuçları değerlendirildiğinde NP010P NF membranı ile arıtımın daha verimli olduğuna karar verilmiştir.

5.3.2 Kaba Filtre – Ultrafiltrasyon – Nanofiltrasyon Çalışması

Sintine sularının kirletici özelliklerinin çok geniş bir aralıkta değiştiği ve partikül boyutlarının %90’dan fazlasının 17 µm’den büyük olduğu (Şekil 5.1) göz önünde bulundurulduğunda, membranların performansını arttırmak ve membranların tıkanmasının nispeten önüne geçebilmek için S1 sintine suyu membranlarla arıtılmadan önce 10µm gözenek çapına sahip kaba filtreden geçirilmiştir. Filtre çıkışında 10 farklı kirletici parametrede analiz yapılmıştır ve kartuş filtre çıkış suyu ultrafiltrasyon membranlarla arıtımda besleme suyu olarak kullanılmıştır. Kaba filtre sonrası elde edilen sintine suyunun özellikleri ve kaba filtre giderim verimleri Çizelge 5.13’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.13 Kartuş filtre arıtım sonuçları

Parametre	pH	iletkenlik (mS/cm)	Klorür (mg/L)	Renk (Pt-Co)	Bulanıklık (NTU)	KOI (mg/L)	Yağ ve Gres (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	AKM (mg/L)
Ham (S1)	7,29	55,5	25.400	126	130	708	246	2,97	0,616	624
Kaba Filtre (10 µm)	7,02	55,9	25.500	88	60	282	85	2,58	0,322	208
Giderim Verimi (%)	----	----	----	30,2	53,8	60,2	65,4	13,1	47,7	66,7

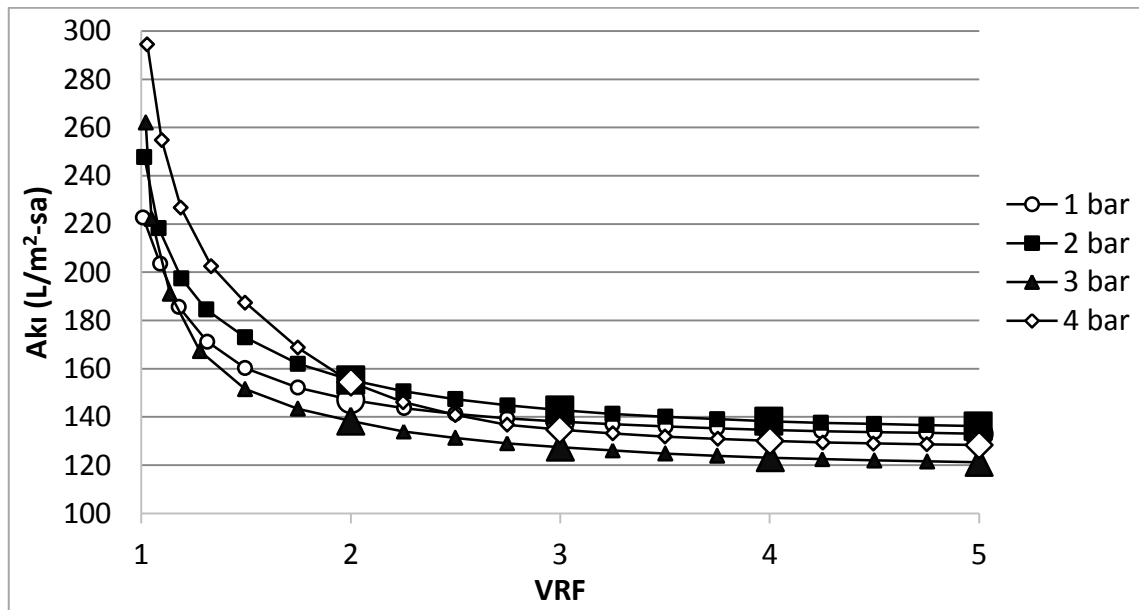
5.3.2.1 UP150P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Uygun basıncın ve VRF'nin seçimi için UP150P membranlarla toplamda 8 çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk 4 çalışmada sistem 1, 2, 3 ve 4 bar basınçlarda çalıştırılmış ve VRF 6 değerine ulaşıncaya kadar çalışma devam ettirilmiştir. Besleme hacmi 10 litre olan çalışmanın süzöntü hacmi 5.000 mL'ye ulaştığında VRF 2 için, 6.667 mL'ye ulaştığında VRF 3 için, 7.500 mL'ye ulaştığında VRF 4 için, 8.000 mL'ye ulaştığında VRF 5 için ve 8.333 mL'ye ulaştığında VRF 6 için kompozit süzöntüden numune alınıp KOİ ve yağ ve gres analizleri gerçekleştirilmiştir. Tomaszewska vd. [78] tarafından sentetik sintine suyu ile gerçekleştirilen çalışmada UF arıtımı için optimum VRF değeri yağ ve gres parametresi giderim verimi üzerinden belirlenmiştir. VRF 2, 3 ve 4'de gerçekleştirilen çalışmalarda yağ ve gres giderim verimleri sırasıyla %95, %97 ve %97,2 olarak bulunmuştur. Bu çalışmaya benzer bir şekilde gerçekleştirilen VRF çalışmalarında bütün basınçlarda hem KOİ hem yağ ve gres gideriminde VRF 2 değerinde nispeten düşük giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ için giderim verimleri %53 ile %57,1 arasında değişmiştir. VRF 3 ve 6 arasında yağ ve gres için giderim verimleri ise %82 ile %86,2 arasında değişmektedir. Çalışmaların sonunda elde edilen süzöntü miktarının yüksek olması, membranların efektifliği açısından önemli olmakla birlikte bazı problemleri de beraberinde getirdiği gözlemlenmiştir. Besleme tankındaki

azalma, bununla bağlantılı olarak sıcaklıktaki artış, akının gidişatında gerçekleşen sapma ve literatürde UF membranlarla yapılan çalışmalar göz önüne alındığında en uygun VRF değerinin 5 olacağına karar verilmiştir.

VRF değeri belirlendikten sonra akı çalışmalarına geçilmiştir. 1, 2, 3 ve 4 bar basınçlarda gerçekleştirilen arıtım çalışmaları sonunda elde edilen akılar Şekil 5.42’de gösterilmektedir.

Şekil 5.42’de görüldüğü gibi UP150P ultrafiltrasyon membranlarla gerçekleştirilen bütün basınçlardaki akılarda VRF 2’ye kadar hızlı bir azalma görülmektedir ve VRF 3’ten sonra ise akılar sabitlenmeye başlamıştır. VRF 5 değerine 1 bar basınçta 258 dakikada, 2 bar basınçta 252 dakikada, 3 bar basınçta 283 dakikada ve 4 bar basınçta 267 dakikada ulaşılmıştır. Uzun çalışma süreleri maliyet artışı anlamına geleceğinden ve düşük çalışma süresi avantaj olacağından süre ve maliyet bazlı olumludan olumsuz doğru sıralama bütün basınçlardaki çalışma süreleri birbirine oldukça yakın olmakla birlikte 2 bar > 1 bar > 4 bar > 3 bar şeklinde belirlenmiştir.



Şekil 5.42 Farklı basınçlarda UP150P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi

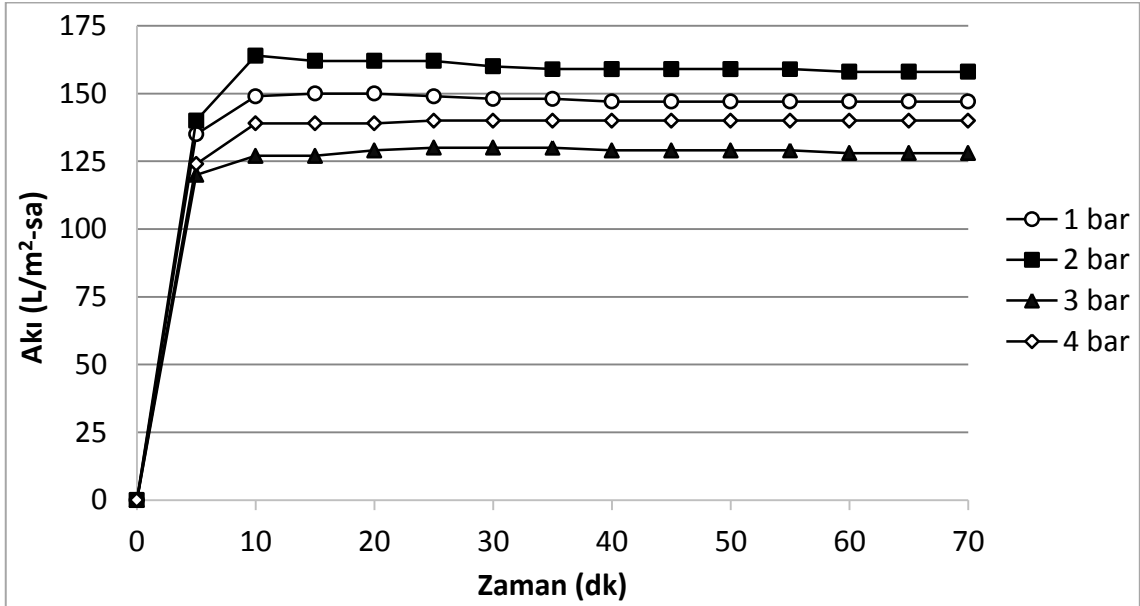
Çalışmalar sonunda elde edilen akı değerleri (J) Çizelge 5.14’de verilmiştir. Arıtım setleri sonunda elde edilen akı değerleri (J) birbirine oldukça yakın olmakla birlikte (Şekil 5.42) olumludan olumsuz doğru sıralama 2 bar > 1 bar > 4 bar > 3 bar olacaktır.

Çizelge 5.14 UP150P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları

Basınç	Akı (L/m^2 -sa)				Akı Kaybı (%)		
	J_o	J_{max}^1	J	J_f	Toplam	Kirlenmeden Kaynaklı	Konsantrasyon Polarizasyonu Kaynaklı
1 bar	231	223	133	147	42,4	36,4	6,1
2 bar	249	248	136	158	45,4	36,5	8,8
3 bar	279	262	121	128	56,6	54,1	2,5
4 bar	313	294	128	140	59,1	55,3	3,8

¹ Arıtım çalışmaları sırasında elde edilen maksimum akı

Arıtma setlerinin sonunda sintine suyu içerisindeki kirlenici maddeler ile kirlenmiş membranlardan saf su geçirilmiştir. Bu işlem saf su akısının sabitlendiği andan itibaren 60 dakika boyunca devam ettirilmiştir. UP150P membranlarla gerçekleştirilen çalışmada bütün basınçlarda 10 dk sonunda sabit akıya ulaşılmıştır (Şekil 5.43).



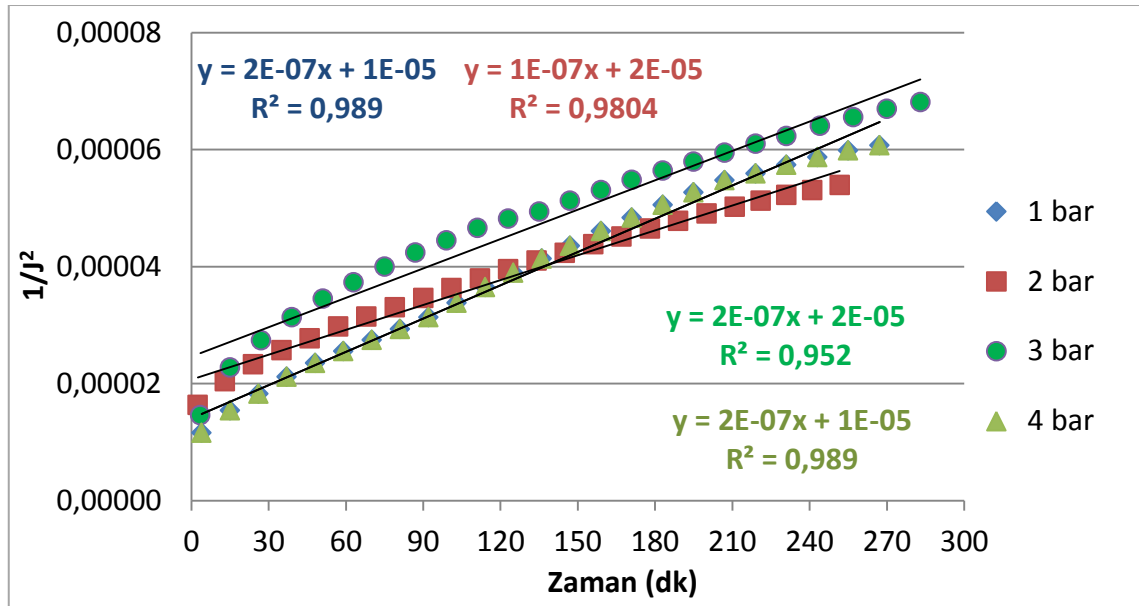
Şekil 5.43 Kirlenmiş UP150P membranların saf su akıları

Toplamda 70 dk sonunda elde edilen kirli membranların saf su akı (J_f) değerleri ve akı kayıpları Çizelge 5.14'de verilmiştir. Buna göre akı kayıplarının büyük oranda membran kirlenmesinden kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. Akı kaybı nispeten daha fazla olan 3 ve 4 bar basınçlardaki çalışmalarda akı kaybının daha yüksek oranda membran

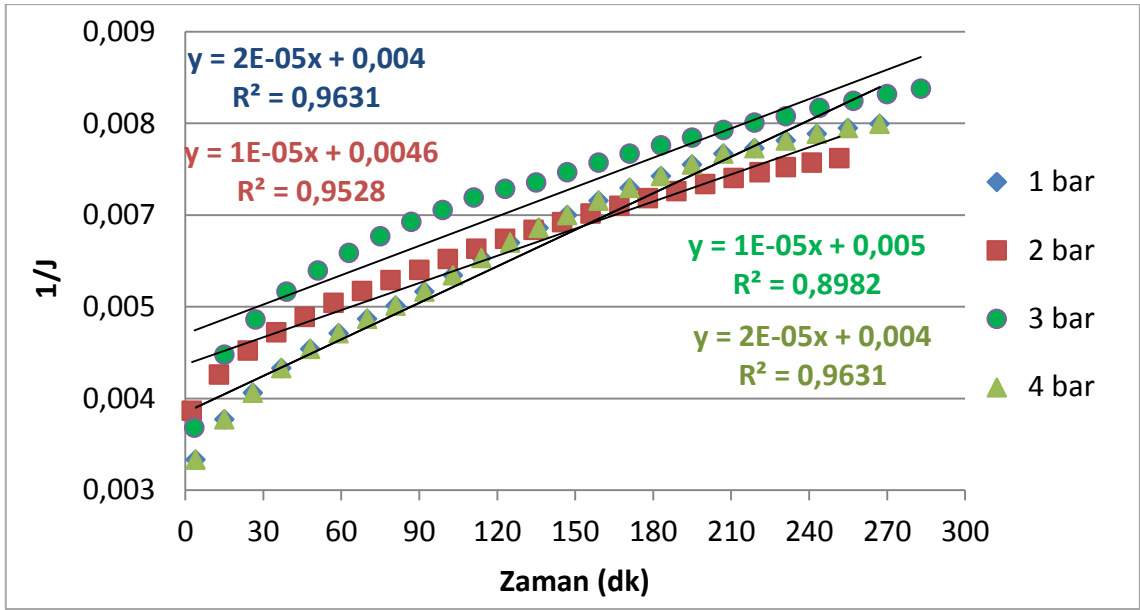
kirlenmesinden kaynaklandığı görülmektedir. Akı kaybının ve kirlenmeden kaynaklı akı kaybının yüksek olmasının olumsuz bir parametre olduğu düşünülürse olumludan olumsuzu doğru sıralama 1 bar > 2 bar > 3 bar > 4 bar şeklinde olacaktır.

UP150P temiz membranın temas açısı $66,7^\circ$ olarak ölçülmüştür. 1, 2, 3 ve 4 bar basınçlarda gerçekleştirilen çalışmalar sonunda sintine suyu içerisindeki kirleticilerle kirlenmiş membranlarda gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinin sonuçları sırasıyla $111,3^\circ$, $107,6^\circ$, 120° ve $121,4^\circ$ 'dir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi temas açılarında MP005P membranlarla gerçekleştirilen ölçümlere paralel bir şekilde büyük bir artış söz konusudur. Bu da membranın yüzeyinde ciddi bir birikimin olduğunun göstergesidir. Artan açı yüksek hidrofilitiklik dolayısıyla yüzeysel birikimin ve düşük akının göstergesidir ve istenmeyen bir durumdur. En düşük temas açısının en az yüzeysel kirlenmenin göstergesi olacağı düşünülürse olumludan olumsuzu doğru sıralama 2 bar > 1 bar > 3 bar > 4 bar şeklinde belirlenmiştir.

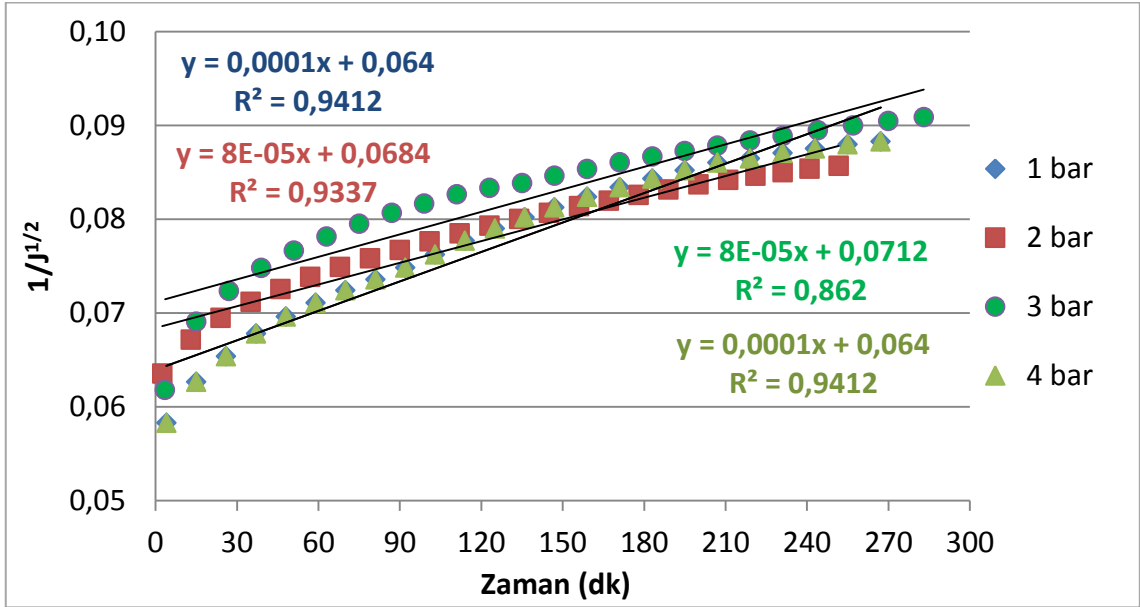
Kirlenme mekanizmalarının anlaşılması için elde edilen akı değerleri Hermia Tıkanma Modeli'ne uygulanmış ve zamana karşı $1/J^2$ (Şekil 5.44), $1/J$ (Şekil 5.45), $1/J^{1/2}$ (Şekil 5.46) ve $\ln(1/J)$ (Şekil 5.47) grafikleri çizilmiştir.



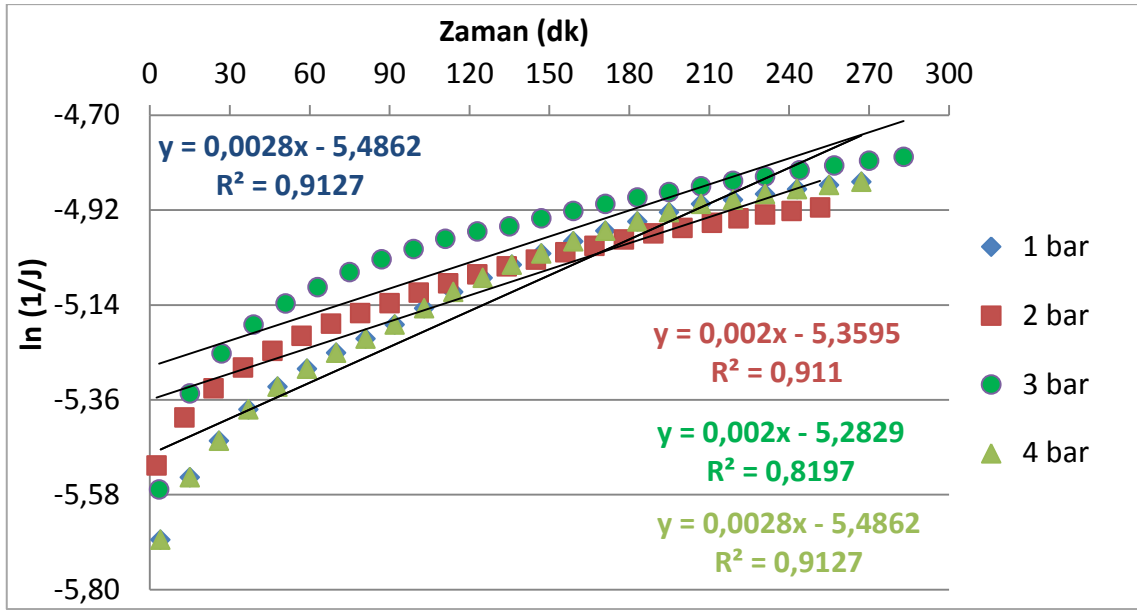
Şekil 5.44 UP150P membrana ait kek filtrasyonu grafiği



Şekil 5.45 UP150P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği



Şekil 5.46 UP150P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği



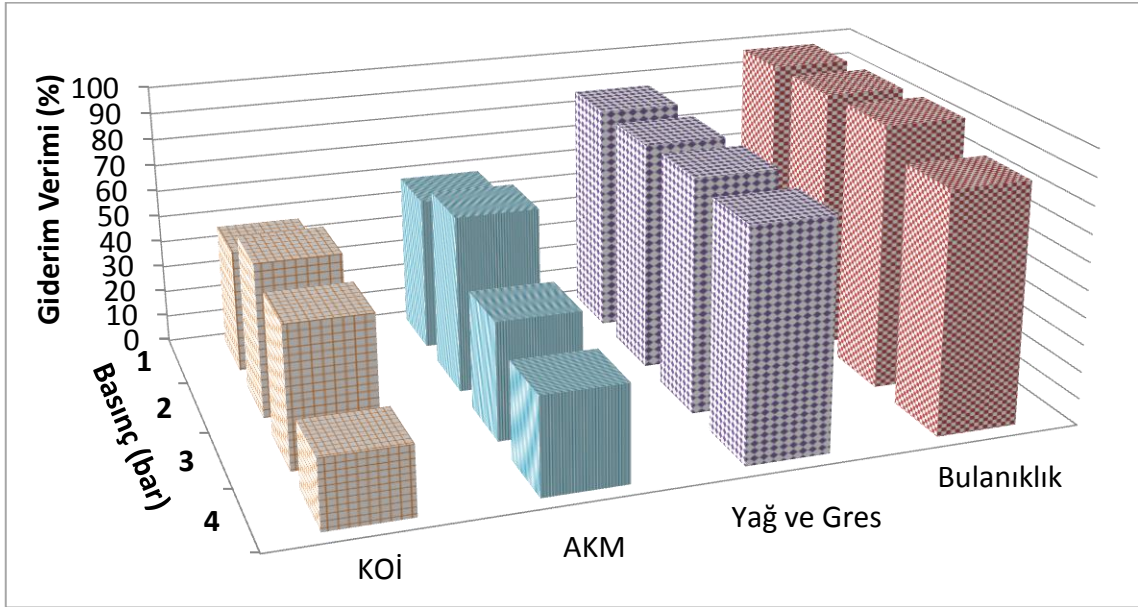
Şekil 5.47 UP150P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği

Tıkanma modelleri incelendiğinde en büyük R^2 değerlerinin kek filtrasyonu grafiğinde elde edildiği görülmektedir. 1, 2 ve 4 bar basınçlarda bütün tıkanma mekanizmalarında birbirine yakın R^2 değerleri elde edilmiştir. Bu da karışık bir tıkanma mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. R^2 değerlerine bakıldığında 3 bar basınçtaki çalışmada daha çok kek filtrasyonundan kaynaklanan bir tıkanmanın gerçekleştiği görülmektedir. En büyük R^2 değerleri ise 1 bar ve 4 bar basınçlardaki arıtmalarda elde edilmiştir.

4 farklı basınçta gerçekleştirilen setler sonunda toplanan kompozit süzüntü numunesinde ve besleme tankından alınan konsantre fazında 10 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Hem süzüntü fazında hem de konsantre fazında pH, iletkenlik ve klorür değerlerinde kayda değer değişimler olmamıştır ve pH değerleri 7,52-8,15, klorür değerleri 25.400-25.900 mg/L ve iletkenlik değerleri 55,9-56,8 mS/cm aralığındadır. Bütün basınçlarda renk değerlerinde %100 giderim verimi elde edilmiştir. Amonyak 2,5 mg/L'nin ve ortofosfat 0,007 mg/L'nin altına düşmüştür.

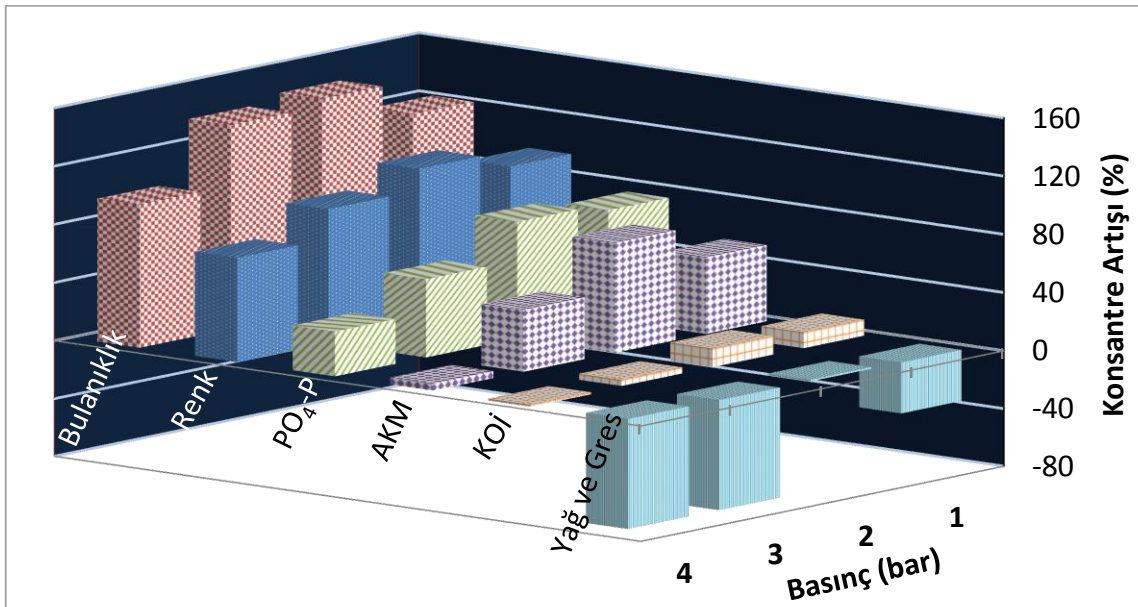
Kompozit numunelerde yapılan analizlerin sonucunda giderim verimlerinin 4 parametrede birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. En büyük giderim verimi farkı ise KOİ ve AKM kirlilik parametrelerinde görülmektedir. 1 bar basınçta %46,1, 2 bar basınçta %57,4, 3 bar basınçta %52,5 ve 4 bar basınçta %25,5 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 1 bar basınçta %57,7, 2 bar basınçta %65,9, 3 bar basınçta %43,8 ve 4 bar basınçta %36,1 AKM giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 5.48). Yağ ve gres ve

bulanıklık giderimleri birbirine yakın olmakla birlikte KOİ ve AKM giderim verimleri arasında özellikle 1-2 bar ve 3-4 bar basınçta yapılan çalışmalarda büyük farklar oluşmuştur. Çıkış suyu kalitesi bakımından değerlendirildiğinde olumludan olumsuza doğru sıralama 2 bar > 1 bar > 3 bar > 4 bar şeklinde olacaktır.



Şekil 5.48 UP150P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri

Şekil 5.49'da başlangıç kirletici konsantrasyonuna göre setler sonunda konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı yüzdesel olarak verilmiştir.



Şekil 5.49 UP150P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı

Bulanıklık, renk ve ortofosfat parametrelerinde giderim verimlerine paralel şekilde konsantre fazındaki konsantrasyonlarda yüksek artışlar gözükmemektedir. Konsantre fazındaki en büyük düşüşler ise yağ ve gres parametrelerindedir. Özellikle akı kaybının ve membran kirlenmesinin oldukça fazla olduğu 3 ve 4 bar basınçlardaki konsantre fazındaki yağ ve gres konsantrasyonlarında ciddi düşüşler olmuştur. Süzüntü kalitesi bakımından bütün basınçlarda benzer sonuçlar elde edildiği düşünülürse bu düşüşün sebebinin yağ ve grese sebep olan partiküllerinin membranın yüzeyine ve/veya porlarına tutunmasından kaynaklandığı yorumu yapılabilir.

Elde edilen sonuçlar olumludan olumsuz doğru özetlenecek olursa;

- Çalışma süresi: 2 bar > 1 bar > 4 bar > 3 bar
- Akı (J): 2 bar > 1 bar > 4 bar > 3 bar
- Akı Kaybı: 1 bar > 2 bar > 3 bar > 4 bar
- Yüzeysel Kirlenme: 2 bar > 1 bar > 3 bar > 4 bar
- Çıkış Suyu Kalitesi: 2 bar > 1 bar > 3 bar > 4 bar

Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında 1 bar ve 2 bar basınçların sonuçları birbirine oldukça yakın olmakla birlikte S1 atıksuyunun UP150P UF membranla arıtımında 2 bar basıncın en uygun basınç olacağına karar verilmiştir. 2 bar basınçta gerçekleştirilen VRF çalışmasının sonuçları ise Çizelge 5.15’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.15 UP150P membranla 2 bar basınçta gerçekleşen arıtımda VRF’ye bağlı KOİ ve yağ ve gres giderimleri

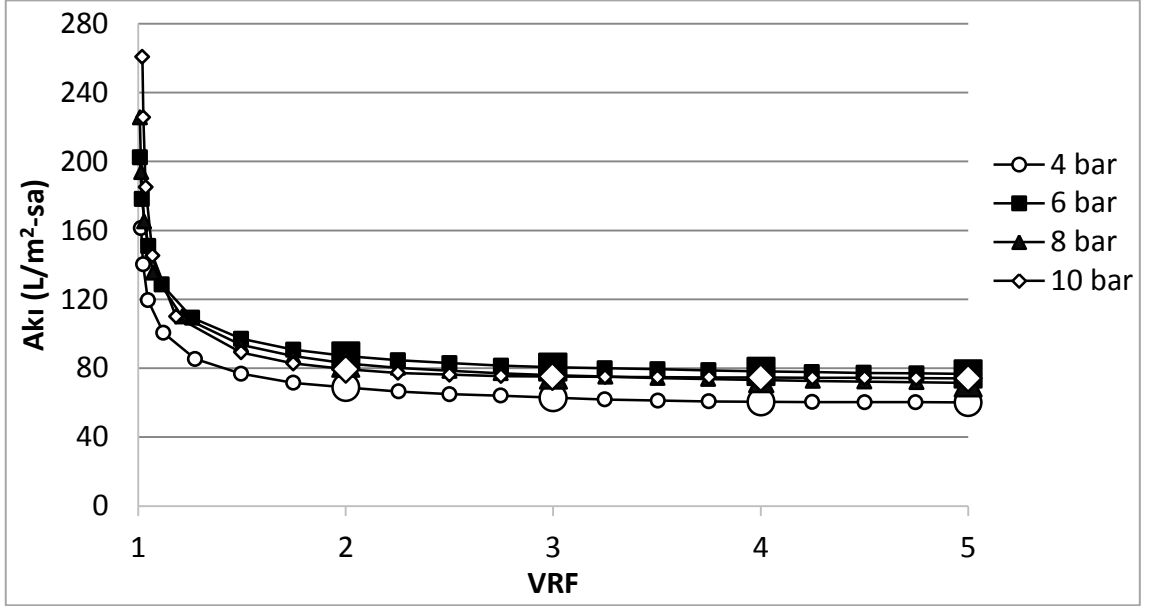
VRF	KOİ			Yağ ve Gres		
	Giriş, mg/L	Çıkış, mg/L	Giderim Verimi, %	Giriş, mg/L	Çıkış, mg/L	Giderim Verimi, %
2	282	146	48,2	85	14,4	83,1
3		129	54,3		13,1	84,6
4		125	55,7		13	84,7
5		120	57,4		12,5	85,3
6		121	57,1		12,2	85,6

5.3.2.2 UP020P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Uygun basıncın ve VRF'nin seçimi için UP020P membranlarla toplamda 8 çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk 4 çalışmada sistem 4, 6, 8 ve 10 bar basınçlarda çalıştırılmış ve VRF 6 değerine ulaşıncaya kadar arıtım çalışması devam ettirilmiştir. Besleme hacmi 10 litre olan çalışmanın süzüntü hacmi 5.000 mL'ye ulaştığında VRF 2 için, 6.667 mL'ye ulaştığında VRF 3 için, 7.500 mL'ye ulaştığında VRF 4 için, 8.000 mL'ye ulaştığında VRF 5 için ve 8.333 mL'ye ulaştığında VRF 6 için kompozit süzüntüden numune alınıp KOİ ve yağ ve gres analizleri gerçekleştirilmiştir. Tomaszewska vd. [78] tarafından sentetik sintine suyu ile gerçekleştirilen çalışmada UF arıtımı için optimum VRF değeri yağ ve gres parametresi giderim verimi üzerinden belirlenmiştir. VRF 2, 3 ve 4'de gerçekleştirilen çalışmalarda yağ ve gres giderim verimleri sırasıyla %95, 97 ve 97,2 olarak bulunmuştur. Bu çalışmaya benzer bir şekilde gerçekleştirilen VRF çalışmalarının sonunda bütün basınçlarda VRF 2 ve 3 değerlerinde %54-58 arasında nispeten daha düşük giderim verimleri elde edilmiştir. VRF 4-6 arasında ise bütün basınçlarda KOİ giderim verimleri %61-63 arasında değişmektedir. Yağ ve gres gideriminde ise bütün basınçlarda VRF 2-4 arasında giderim verimleri %82-85 arasında nispeten daha düşük kalmıştır. VRF 5 ve 6 değerlerinde ise bütün basınçlarda 10 mg/L değerinin altında ölçülerek %88,2'den fazla giderim verimi elde edilmiştir. Çalışmaların sonunda elde edilen süzüntü miktarının yüksek olması, membranların efektifliği açısından önemli olmakla birlikte bazı problemleri de beraberinde getirdiği gözlemlenmiştir. Besleme tankındaki azalma, bununla bağlantılı olarak sıcaklıktaki artış, akının gidişatında gerçekleşen sapma ve literatürde UF membranlarla yapılan çalışmalar göz önüne alındığında en uygun VRF değerinin 5 olacağına karar verilmiştir.

VRF değeri belirlendikten sonra akı çalışmalarına geçilmiştir. 4, 6, 8 ve 10 bar basınçta gerçekleştirilen arıtım çalışmaları sonunda elde edilen akılar Şekil 5.50'de gösterilmektedir. Şekil 5.50'de görüldüğü gibi bütün basınçlarda elde edilen akılarda VRF 1,5 değerine kadar hızlı bir azalma görülmektedir ve VRF 2 değerinden sonra ise akılar sabitlenmeye başlamıştır. VRF 5 değerine 4 bar basınçta 570 dakikada, 6 bar basınçta 447 dakikada, 8 bar basınçta 480 dakikada ve 10 bar basınçta 462 dakikada ulaşılmıştır. Uzun çalışma süreleri maliyette artış anlamına geleceğinden ve düşük çalışma süresi avantaj olacağından süre ve maliyet bazlı olumludan olumsuzluğa doğru

sıralama 6, 8 ve 10 bar basınçlardaki çalışmalarda süreler birbirine oldukça yakın olmakla birlikte 6 bar > 10 bar > 8 bar > 4 bar şeklinde bulunmuştur.



Şekil 5.50 Farklı basınçlarda UP020P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi

Deney sonunda elde edilen akı değerleri ise (J) Çizelge 5.16'da verilmiştir. 6, 8 ve 10 bar basınçlarda son akılar (Şekil 5.50) (J) birbirine oldukça yakın olmakla birlikte son akılara göre olumludan olumsuz doğru sıralama 6 bar > 10 bar > 8 bar > 4 bar şeklinde bulunmuştur.

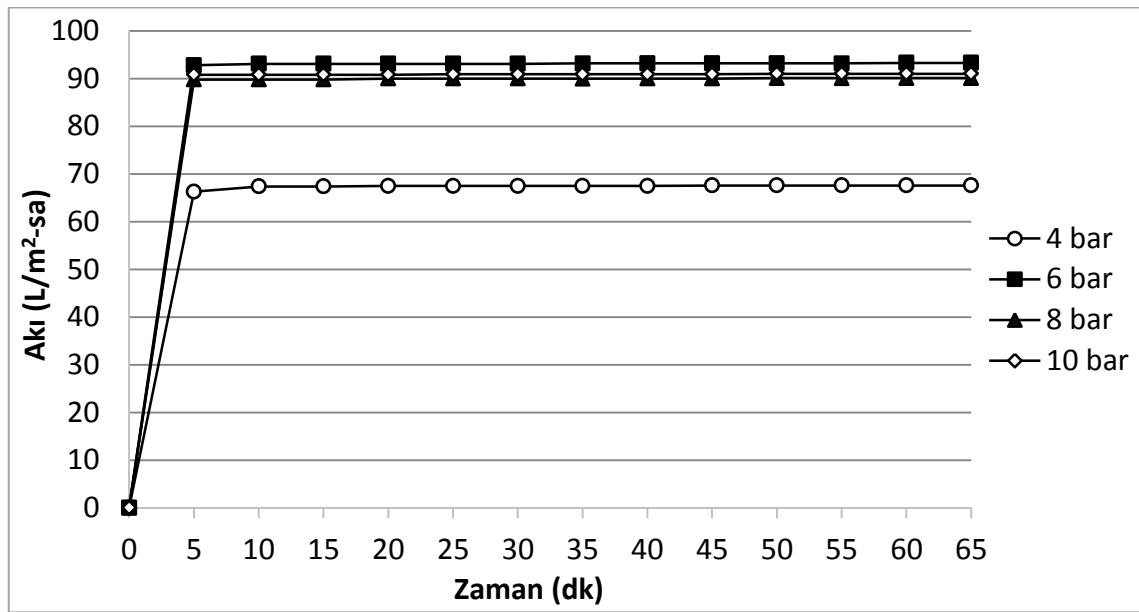
Çizelge 5.16 UP020P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları

Basınç	Akı (L/m ² -sa)				Akı Kaybı (%)		
	J ₀	J _{max} ¹	J	J _f	Toplam	Kirlenmeden Kaynaklı	Konsantrasyon Polarizasyonu Kaynaklı
4 bar	169	161	60	67,6	64,5	60,0	4,5
6 bar	208	202	77	93,3	63,0	55,1	7,8
8 bar	245	226	72	90,1	70,6	63,2	7,4
10 bar	280	261	74	91	73,6	67,5	6,1

¹ Arıtım çalışmaları sırasında elde edilen maksimum akı

Arıtma setlerinin sonunda kirlenmiş membranlardan saf su geçirilmiştir. Bu işleme saf su akılarının sabitlendiği andan itibaren 60 dakika boyunca devam edilmiştir. UP020P

membranlarla gerçekleştirilen çalışmalarda bütün basınçlarda 5 dk sonunda sabit akıya ulaşılmıştır (Şekil 5.51). Toplamda 65 dk sonunda elde edilen kirli membranların saf su akı (J_f) değerleri ve akı kayıpları Çizelge 5.16’da verilmiştir. Buna göre akı kayıplarının büyük oranda membran kirlenmesinden kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. Akı kaybının ve kirlenmeden kaynaklı akı kaybının yüksek olmasının olumsuz bir parametre olduğu düşünülürse olumludan olumsuzu doğru sıralama 6 bar > 4 bar > 8 bar > 10 bar şeklinde olacaktır.

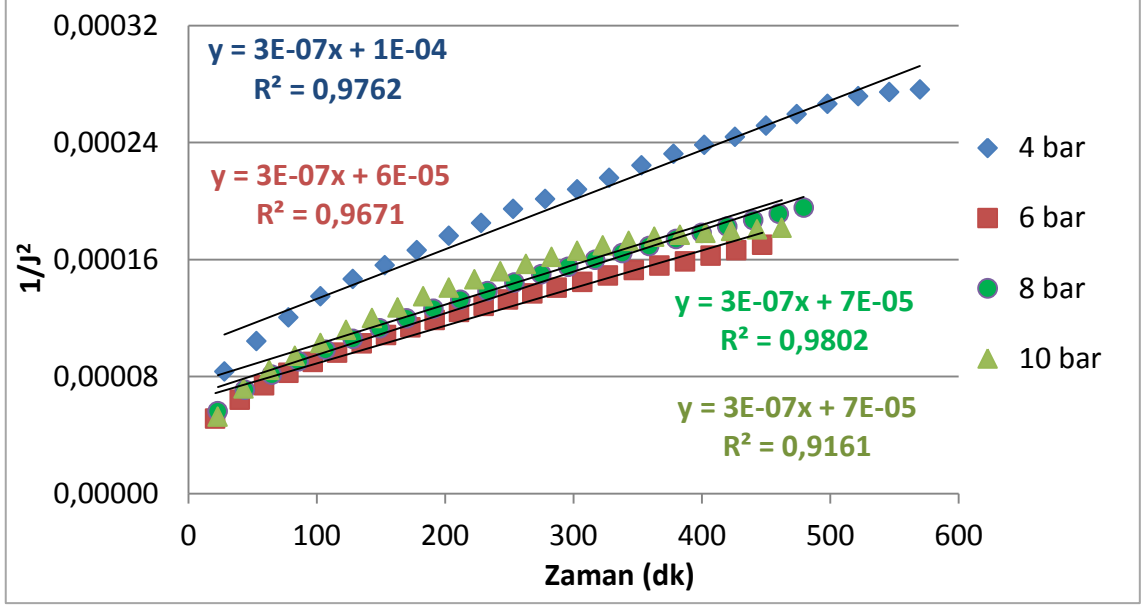


Şekil 5.51 Kirlenmiş UP020P membranların saf su akıları

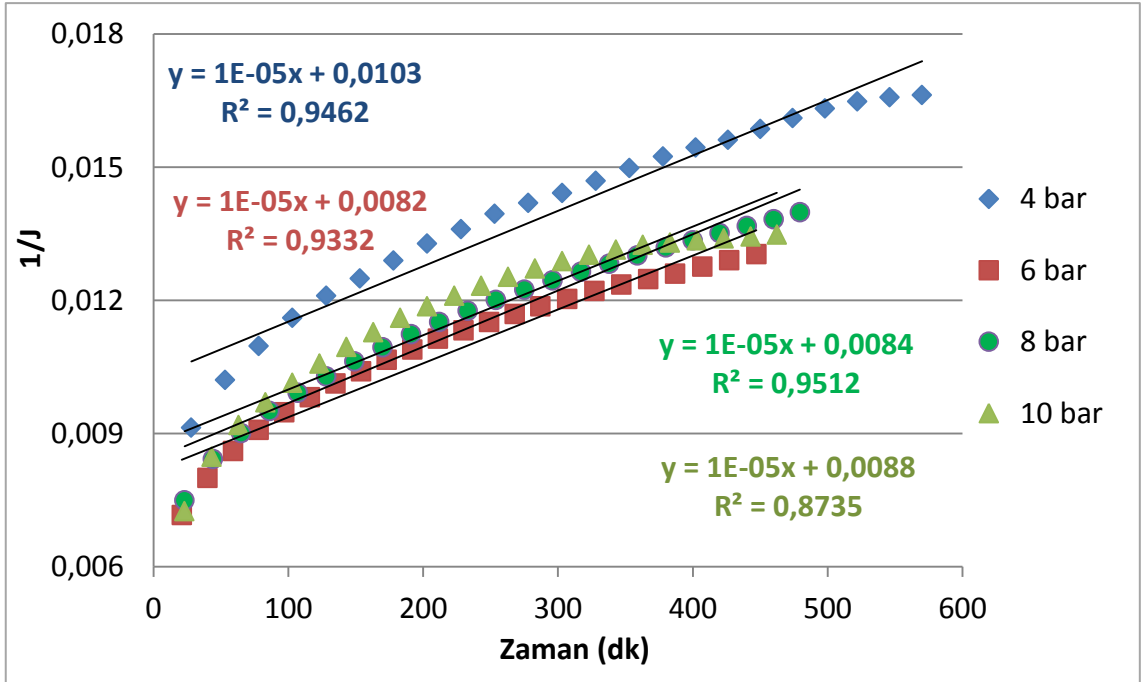
UP020P temiz membranın temas açısı $57,2^\circ$ olarak ölçülmüştür. 4, 6, 8 ve 10 bar basınçlarda gerçekleştirilen çalışmalar sonunda sintine suyu içerisindeki kirleticilerle kirlenmiş membranlarda yapılan temas açısı ölçümlerinin sonuçları sırasıyla 106° , 119° , $128,9^\circ$ ve $126,7^\circ$ ’dir. MP005P ve UP150P ile gerçekleştirilen ölçümlerle paralel şekilde temas açılarında büyük bir artış söz konusudur. Bu da membranın yüzeyinde ciddi bir birikimin olduğunun göstergesidir. Artan açı yüksek hidrofilitiklik dolayısıyla yüzeysel birikimi ve düşük akının göstergesidir ve istenmeyen bir durumdur. En düşük temas açısının en az yüzeysel kirlenmenin göstergesi olacağı düşünülürse olumludan olumsuzu doğru sıralama 4 bar > 6 bar > 10 bar > 8 bar şeklinde olacaktır.

Elde edilen akı değerleri Hermia’nın tıkanma modeline uygulanmıştır ve zamana karşı $1/J^2$ (Şekil 5.52), $1/J$ (Şekil 5.53), $1/J^{1/2}$ (Şekil 5.54) ve $\ln(1/J)$ (Şekil 5.55) grafikleri

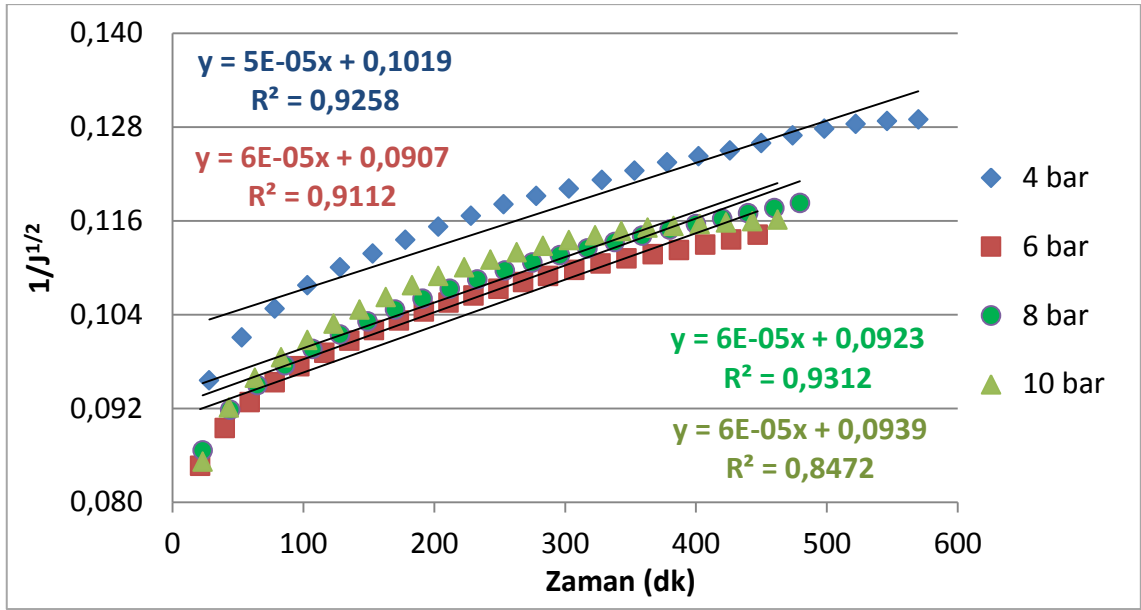
çizilmiştir. Modeller incelendiğinde en büyük R^2 değerlerinin kek filtrasyonu grafiğinde elde edildiği görülmektedir. 4, 6 ve 8 bar basınçlarda bütün tıkanma mekanizmalarında birbirine yakın R^2 değerleri elde edilmiştir. Bu da karışık bir tıkanma mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. 4 ve 8 bar basınçlarda birbirine oldukça yakın olmakla birlikte bütün grafiklerde en büyük R^2 değerleri ise 8 bar basınçta elde edilmiştir.



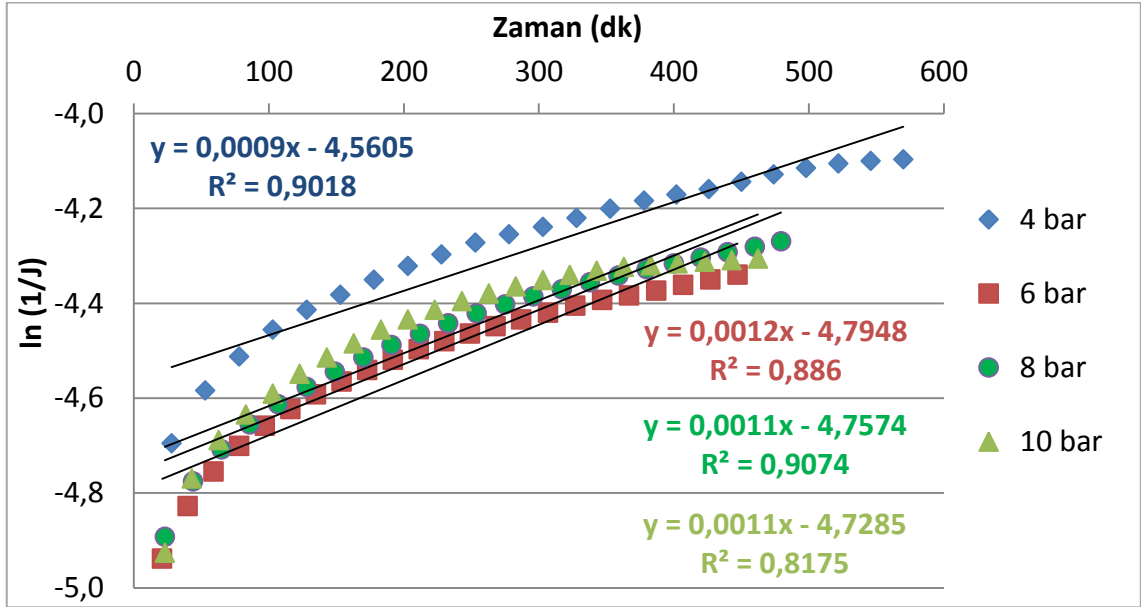
Şekil 5.52 UP020P membrana ait kek filtrasyonu grafiği



Şekil 5.53 UP020P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği



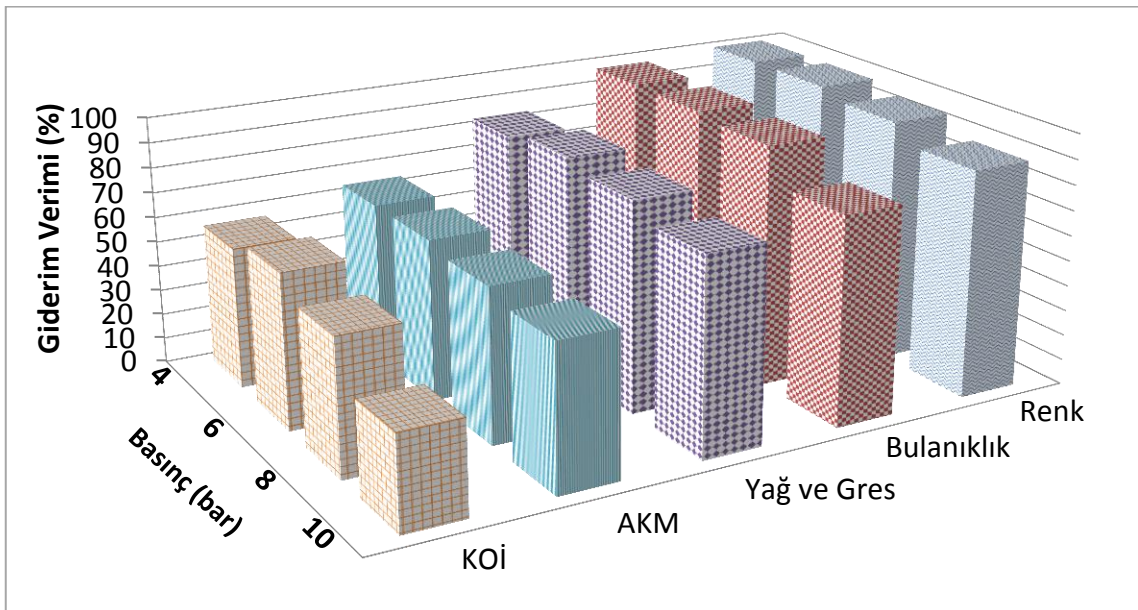
Şekil 5.54 UP020P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği



Şekil 5.55 UP020P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği

4 farklı basınçta gerçekleştirilen arıtma setleri sonunda toplanan kompozit süzüntü numunesinde ve besleme tankından alınan konsantre fazında 10 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Hem süzüntü fazında hem de konsantre fazında pH, iletkenlik ve klorür değerlerin de kayda değer değişimler olmamıştır ve pH 6,90-8,06, klorür 24.800-25.500 mg/L ve iletkenlik 56,4-56,6 mS/cm aralığındadır. Bütün basınçlarda amonyak değerleri 2,5 mg/L değerinin altına ve ortofosfat değerleri 0,007 mg/L'nin altına düşmüştür.

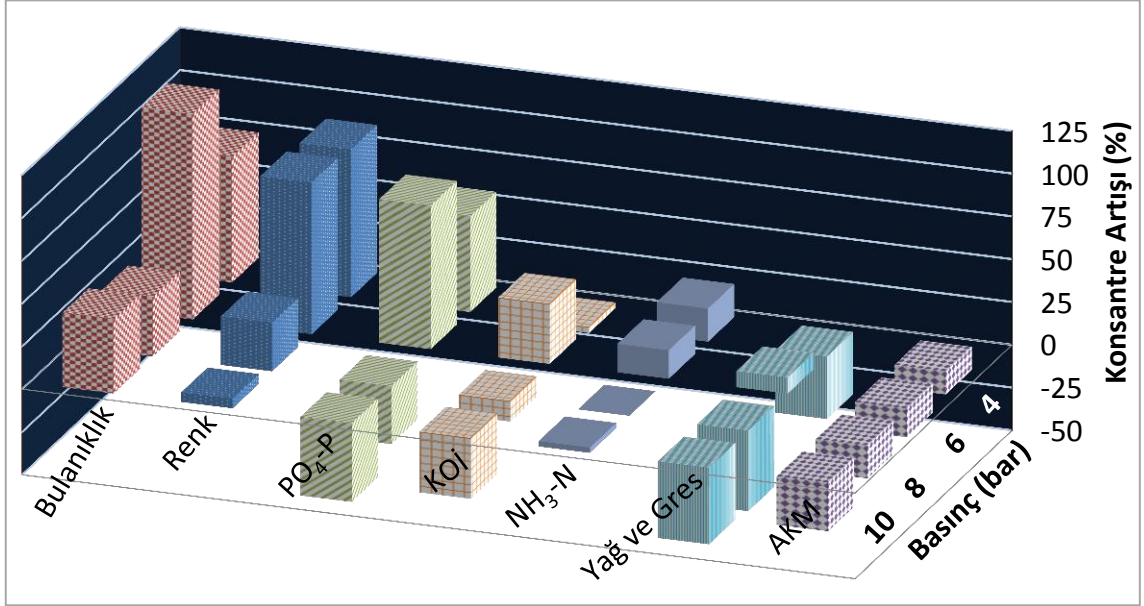
Kompozit süzüntü numunelerinde yapılan analizler sonucunda 4, 6 ve 8 bar basınçta gerçekleştirilen çalışmalarda giderim verimlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu, 10 bar basınçtaki çalışmada ise giderim verimlerinin nispeten düşük olduğu görülmektedir (Şekil 5.56). En büyük giderim verimi farkı ise KOİ parametresinde oluşmuştur. Sırasıyla 4, 6, 8 ve 10 bar basınçlardaki çalışmalarda arıtım sonunda elde edilen KOİ değerleri 123, 108, 130 ve 178 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu durumda giderim verimleri sırasıyla %56,4, %61,7, %53,9 ve %36,9 olarak hesaplanmıştır. Renk değerlerinde ise 4 ve 6 bar basınçlardaki çalışmalarda %100 giderim verimi elde edilirken, 8 bar basınçtaki çalışmada %96,6 ve 10 bar basınçtaki çalışmada %89,8 giderim verimleri elde edilmiştir. Çıkış suyu kalitesi bakımından değerlendirildiğinde olumludan olumsuz doğru sıralama 4 ve 6 bar basınçlardaki giderim verimleri birbirine oldukça yakın olmakla birlikte 6 bar > 4 bar > 8 bar > 10 bar şeklinde olacaktır.



Şekil 5.56 UP020P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri

Şekil 5.57’de başlangıç kirletici konsantrasyonuna göre setler sonunda konsantre fazında kirletici madde artışı yüzdesel olarak verilmiştir ve birçok artan ve azalan eğilim görülmektedir. Özellikle 8 ve 10 bar basınçlarda giderim verimlerine paralel olarak konsantre fazlarında beklendiği gibi artışların olmaması bu kirletici maddelerin membran yüzeyine ve/veya porlarına biriktiği şeklinde yorumlanabilir. Bütün parametreler değerlendirildiğinde konsantre fazlarında en büyük kirletici madde

artışının 6 bar basınçtaki çalışmada olduğu ve tıkanmanın da bu basınçta daha az olacağı ön görüşü yapılabilir.



Şekil 5.57 UP020P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirlenici madde artışı

Elde edilen sonuçlar olumludan olumsuzu doğru özetlenecek olursa;

- Çalışma süresi: 6 bar > 10 bar > 8 bar > 4 bar
- Akı (J): 6 bar > 10 bar > 8 bar > 4 bar
- Akı Kaybı: 6 bar > 4 bar > 8 bar > 10 bar
- Yüzeysel Kirlenme: 4 bar > 6 bar > 10 bar > 8 bar
- Çıkış Suyu Kalitesi: 6 bar > 4 bar > 8 bar > 10 bar

Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında S1 sintine suyunun UP020P UF membranla arıtımında 6 bar basıncın en uygun basınç olacağına karar verilmiştir. 6 bar basınçta gerçekleştirilen VRF çalışmasının sonuçları ise Çizelge 5.17’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.17 UP020P membranla 6 bar basınçta gerçekleşen arıtımda VRF'ye bağlı KOİ ve yağ ve gres giderimleri

VRF	KOİ			Yağ ve Gres		
	Giriş, mg/L	Çıkış, mg/L	Giderim Verimi, %	Giriş, mg/L	Çıkış, mg/L	Giderim Verimi, %
2	282	121	57,1	85	13,3	84,4
3		114	59,6		13	84,7
4		105	62,8		12,4	85,4
5		108	61,7		11	87,1
6		104	63,1		< 10	>88,2

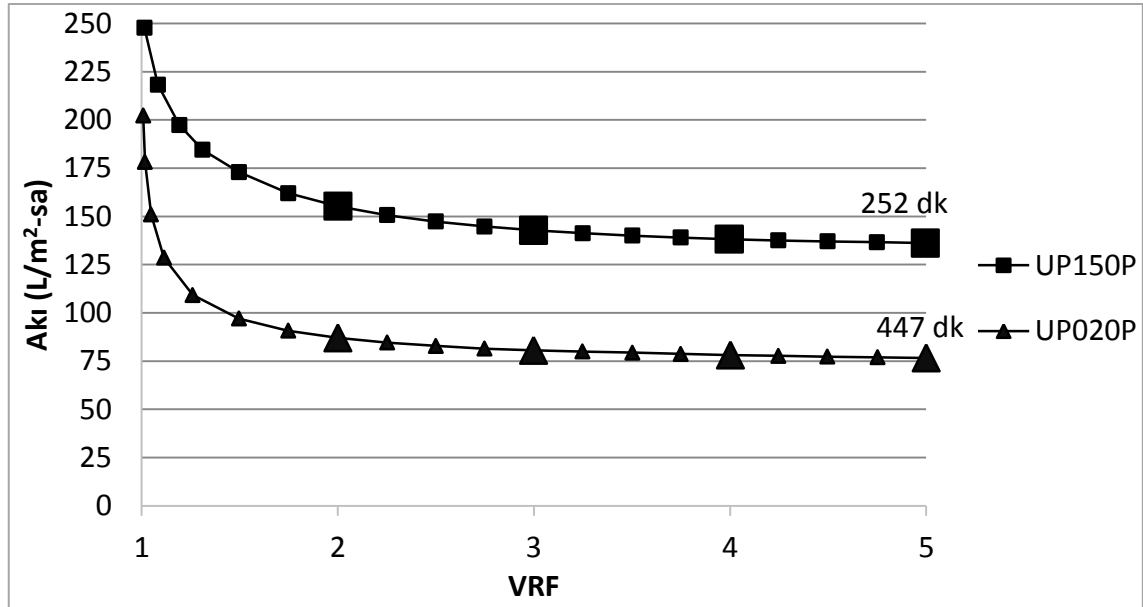
5.3.2.3 Ultrafiltrasyon Membran Türünün Seçimi

İki farklı gözenek boyutuna sahip olan UP020P (MWCO= 20 kDa) ve UP150P (MWCO= 150 kDa) UF membranlar ile VRF ve basınç optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. UP150P ile gerçekleştirilen VRF ve basınç çalışmalarının sonunda bu membran için en uygun VRF değerinin 5 ve en uygun basıncın 2 bar olacağına karar verilmiştir. UP020P ile gerçekleştirilen VRF ve basınç çalışmalarının sonunda ise bu membran için en uygun VRF değerinin 5 ve en uygun basıncın 6 bar olacağına karar verilmiştir. Bu kısımda bu iki sonuç birbiriyle kıyaslanacak ve en uygun membran türü belirlenecektir.

Akı, çalışma süresi ve geri kazanım membran proseslerinin veriminin değerlendirilebilmesinde oldukça önemli parametrelerdir. Şekil 5.58'de UP150P ve UP020P membran arıtımlarının VRF'ye göre akılarındaki değişim verilmiştir. Grafikte görüleceği gibi por çapı çok daha büyük olan UP150P ile arıtımda çok daha kısa sürede çok daha yüksek akı elde edilmiştir. Çalışma süresinin kısa ve akının yüksek olması ve dolayısıyla geri kazanımın da yüksek oluşu UP150P membranını bu açıdan avantajlı kılmaktadır.

Membran ile arıtım proseslerinde oldukça önemli olan bir başka parametre çıkış suyu kalitesidir. Toplanan kompozit süzüntü numunelerinde 10 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Her iki membranda da pH, iletkenlik ve klorür değerlerinde kayda değer değişimler olmamıştır. Amonyak değerleri 2,5 mg/L değerinin, ortofosfat değerleri 0,007 mg/L'nin ve renk değerleri 1 Pt-Co değerinin altına düşmüştür.

Kompozit numunelerde yapılan diğer analizlerin sonuçları Çizelge 5.18’de verilmiştir. Çizelge 5.18’de görüldüğü gibi her iki membranda da birbirine yakın giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 5.58 Optimum şartlarda UP020P ve UP150P membranla gerçekleştirilen arıtmalarda VRF’ye bağlı akı değişimi

Çizelge 5.18 UP020P ve UP150P kirlenici parametre giderim verimleri

Membran Türü	Giderim Verimi, %			
	KOİ	Yağ ve Gres	AKM	Bulanıklık
UP150P	57,4	85,3	65,9	97,3
UP020P	61,7	> 88,2	63,9	> 97,4

Akı kayıpları ve temas açısı ölçümleri ise tıkanmanın boyutlarının değerlendirilmesi açısından önemlidir. Toplam akı kaybı UP020P membranda %63 iken UP150P membranda %45,4 olarak ölçülmüştür. Temas açıları ise UP020P membranda başlangıçta 57,2° iken arıtım 61,8°'lik bir artışla sonunda 119° ve UP150P membranda başlangıçta 66,7° iken arıtım sonunda 40,9°'lik bir artışla 107,6° olarak ölçülmüştür. Bu da UP020P membranın yüzeyinde daha fazla birikim olduğunun bir göstergesidir ve yüksek akı kaybı da bu yüksek yüzeysel kirlilikten dolayı gene bu membranda gerçekleşmiştir.

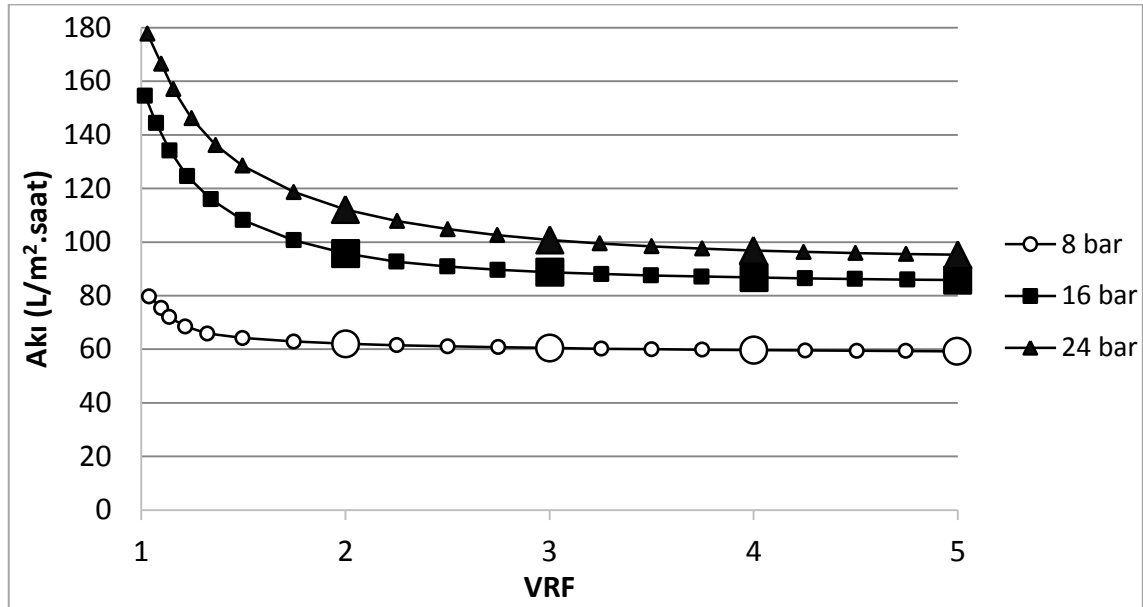
Akı, akı kaybı, temas açısı, çıkış suyu kalitesi, işletme süresi ve geri kazanım sonuçları değerlendirildiğinde UP150P ultrafiltrasyon membranı ile arıtımın daha verimli olduğuna karar verilmiştir. 2 bar basınçta, VRF 5 değerinde UP150P UF membranla toplanan 120 litre kompozit süzüntü suyu nanofiltrasyon çalışmalarında besleme suyu olarak kullanılmıştır.

5.3.2.4 NP010P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Uygun basınç ve VRF seçimi için NP010P membranlarla 6 çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk 3 çalışmada sistem 8, 16 ve 24 bar basınçlarda çalıştırılmıştır ve uygun VRF değeri belirlenmiştir. Literatürde nanofiltrasyon ile gerçekleştirilen çalışmaların çoğu VRF 2-4 aralığında gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki çalışmalara dayanarak VRF 5 değerine ulaşıncaya kadar arıtım çalışması devam ettirilmiştir. Besleme hacmi 10 litre olan çalışmanın süzüntü hacmi 5.000 mL'ye ulaştığında VRF 2 için, 6.667 mL'ye ulaştığında VRF 3 için, 7.500 mL'ye ulaştığında VRF 4 için ve 8.000 mL'ye ulaştığında VRF 5 için kompozit süzüntüden numune alınıp TC, TOK ve yağ ve gres analizleri gerçekleştirilmiştir. Zirehpour vd. tarafından [96] yağlı atıksularda gerçekleştirilen çalışmada VRF 3 ve 4'de çıkış suyu kalitesinde kayda değer bir değişiklik olmadığı belirtilmiştir. Bu çalışmaya benzer bir şekilde, bütün basınçlarda TC ve TOK giderim verimlerine VRF ile orantılı olarak bakıldığında büyük farklılıklar görülmemiştir. Yağ ve gres konsantrasyonu ise bütün basınçlarda bütün VRF değerlerinde 10 mg/L değerinin altında ölçülmüştür. Çıkış kalitesinin yanı sıra çalışma süresi de oldukça önemli bir parametredir. 8 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 473, 539 ve 579 dakikadır. 16 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 322, 371 ve 400 dakikadır. 24 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 284, 332 ve 360 dakikadır. Görüldüğü üzere, VRF 3 ve 5 arasında süre bakımından da büyük farklılıklar bulunmamaktadır. Bu durumda en yüksek değer olan VRF 5'in bütün basınçlar için en uygun değer olacağına karar verilmiştir.

8, 16 ve 24 bar basınçlarda gerçekleştirilen arıtım çalışmaları sonunda elde edilen akılar Şekil 5.59'da gösterilmektedir. VRF 5 değerine 8 bar basınçta 579, 16 bar basınçta 400 ve 24 bar basınçta 360 dakikada ulaşılmıştır. Uzun çalışma süreleri maliyet artışı anlamına geleceğinden ve düşük çalışma süresi avantaj olacağından 16 bar ve 24 bar

basıncılardaki çalışma süreleri birbirlerine oldukça yakın olmakla birlikte süre ve maliyet bazı olumludan olumsuzu doğrusıralama 24 bar > 16 bar > 8 bar şeklinde olacaktır.



Şekil 5.59 Farklı basınçlarda NP010P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi

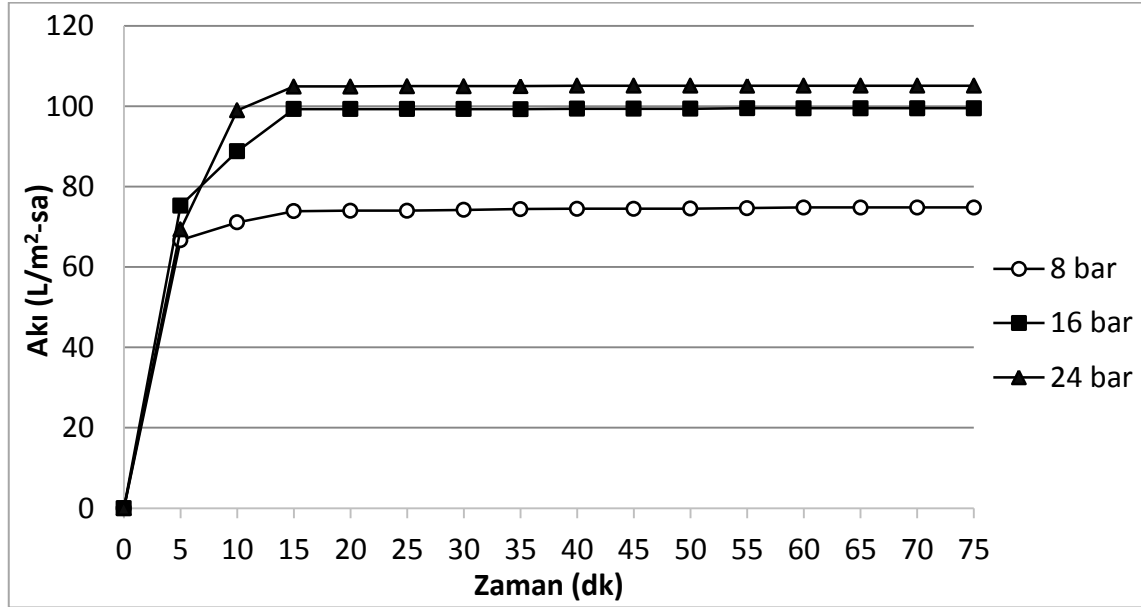
Deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) Çizelge 5.19'da verilmiştir. 8 bar basınçta VRF 1,5 değerine kadar akılarda azalma olmuş, daha sonra deney sonuna kadar sabit kalmıştır. 16 ve 24 bar basınçlarda VRF 2 değerine kadar akılarda azalma gözlenmiş, daha sonra akı değerleri sabitlenmiştir (Şekil 5.59). 16 bar ve 24 bar basınçtaki akı değerleri birbirlerine oldukça yakın olmakla birlikte son akılara (J) göre olumludan olumsuzu doğru sıralama 24 bar > 16 bar > 8 bar şeklinde olacaktır.

Çizelge 5.19 NP010P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları

Basınç	Akı (L/m ² -sa)				Akı Kaybı (%)		
	J _o	J _{max} ¹	J	J _f	Toplam	Kirlenmeden Kaynaklı	Konsantrasyon Polarizasyonu Kaynaklı
8 bar	81	80	59	75	26,8	7,7	19,1
16 bar	164	155	86	100	47,7	39,3	8,4
24 bar	238	178	95	105	60,0	55,8	4,2

¹ Arıtım çalışmaları sırasında elde edilen maksimum akı

Arıtma setlerinin sonunda kirlenmiş membranlardan saf su geçirilmiştir. Bu işleme saf su akılarının sabitlendiği andan itibaren 60 dk boyunca devam edilmiştir. NP010P membranlarla gerçekleştirilen çalışmada bütün basınçlarda 15 dk sonunda sabit akıya ulaşılmıştır (Şekil 5.60).



Şekil 5.60 Kirlenmiş NP010P membranların saf su akıları

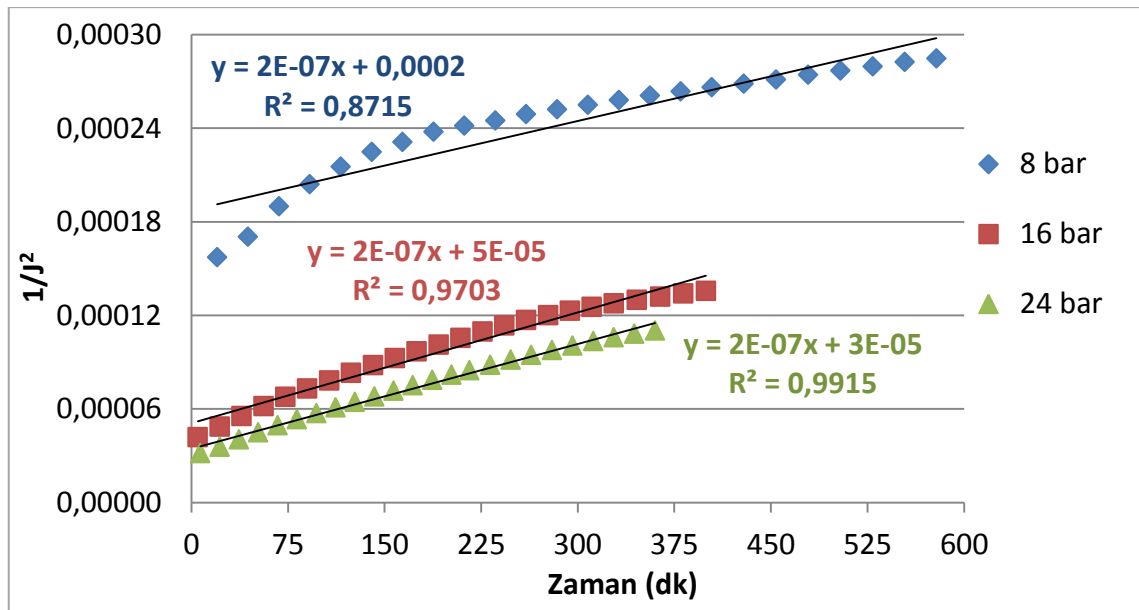
Toplamda 70 dk sonunda elde edilen kirlı membranların saf su akı (J_f) değeri ve akı kayıpları Çizelge 5.19'da verilmiştir. 8 bar basınçta gerçekleşen akı kaybının daha çok konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklı olduğu görölmektedir. 16 ve 24 bar basınçlardaki akı kayıplarının ise büyük oranda membran kirlenmesinden kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. Akı kaybının yüksek olmasının olumsuz bir parametre olduğu düşünölürse olumludan olumsuz doğru sıralama 8 bar > 16 bar > 24 bar şeklinde olacaktır.

NP010P temiz membranın temas açısı $55,1^\circ$ olarak ölçölmüştür. 8, 16 ve 24 bar basınçlarda gerçekleştirilen çalışmalar sonunda sintine suları içerisindeki kirleticilerle kirlenmiş membranlarda gerçekleştirilen temas açısı ölçömlerinin sonuçları sırasıyla $67,4^\circ$, $66,9^\circ$ ve $69,5^\circ$ 'dir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi daha önceki kısımlarda NF membranlarla gerçekleştirilen temas açısı sonuçlarına paralel bir şekilde temas açılarındaki artışlar söz konusudur. Artan açı yüksek hidrofiliklik dolayısıyla yüzeysel birikimin ve düşük akının göstergesidir ve istenmeyen bir durumdur. En düşük temas

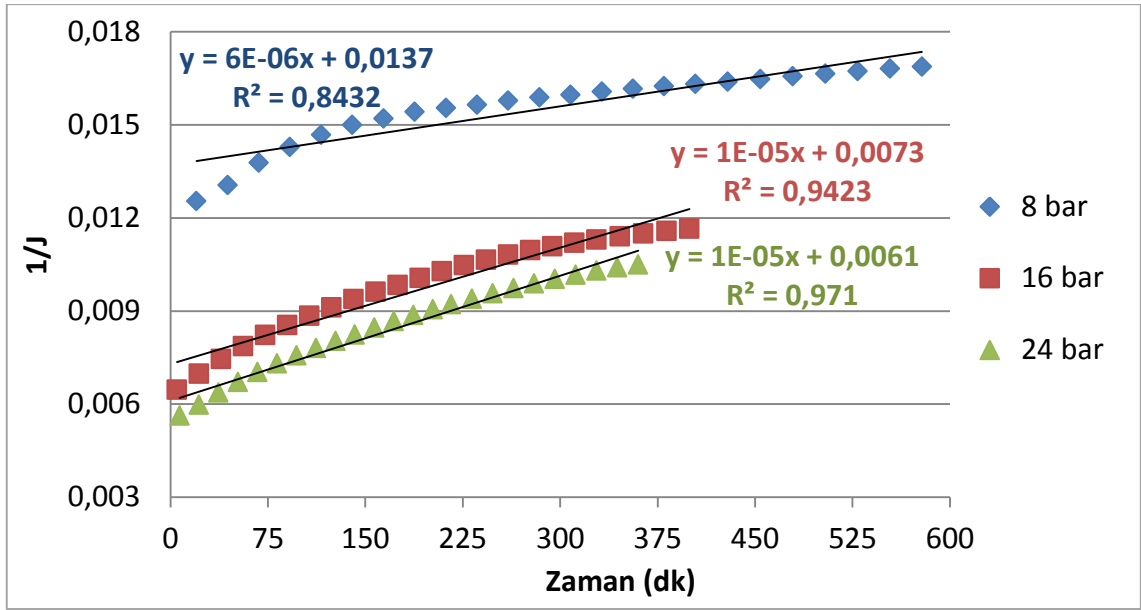
açısının en az yüzeysel kirlenmenin göstergesi olacağı düşünülürse sonuçlar birbirine oldukça yakın olmakla beraber olumludan olumsuz doğru sıralama 16 bar > 8 bar > 24 bar şeklinde olacaktır.

Kirlenme mekanizmalarının anlaşılması için elde edilen akı değerleri Hermia Tıkanma Modeli'ne uygulanmıştır ve zamana karşı $1/J^2$ (Şekil 5.61), $1/J$ (Şekil 5.62), $1/J^{1/2}$ (Şekil 5.63) ve $\ln(1/J)$ (Şekil 5.64) grafikleri çizilmiştir.

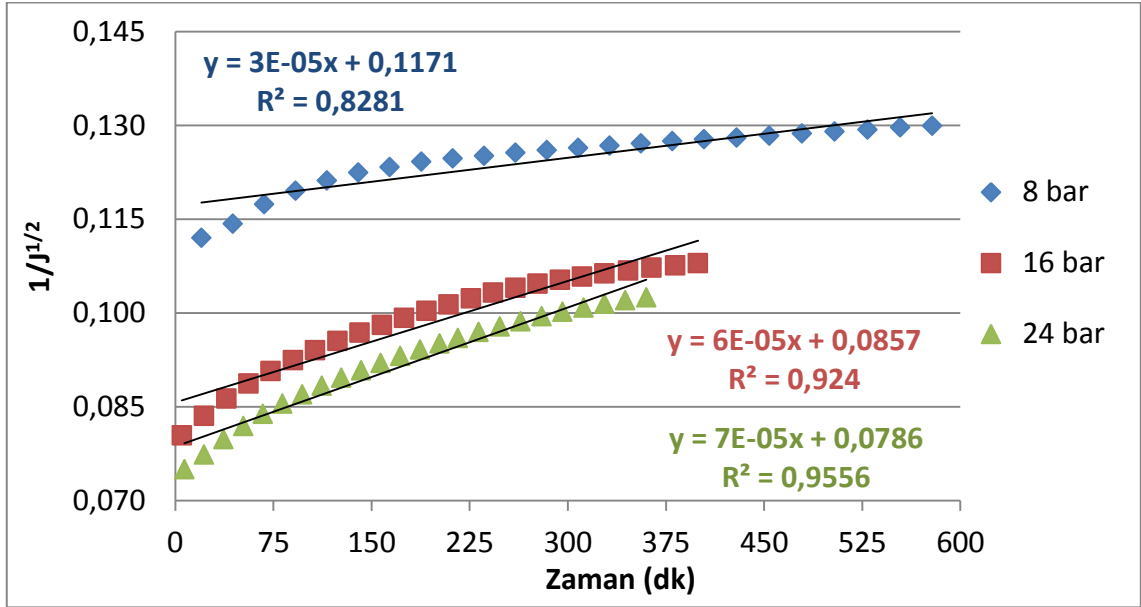
Tıkanma modelleri incelendiğinde en büyük R^2 değerlerinin bütün basınçlarda kek filtrasyonu grafiğinde elde edildiği görülmekle birlikte ara seviye gözenek tıkanması, standart gözenek tıkanması ve tam gözenek tıkanması tıkanma mekanizmalarında da yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir. Bu da Waniek vd. tarafından [95] gerçekleştirilen çalışmaya paralel olarak karışık bir tıkanma mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. En büyük R^2 değerleri ise bütün grafiklerde 24 bar basıncındaki artım çalışmasında elde edilmiştir.



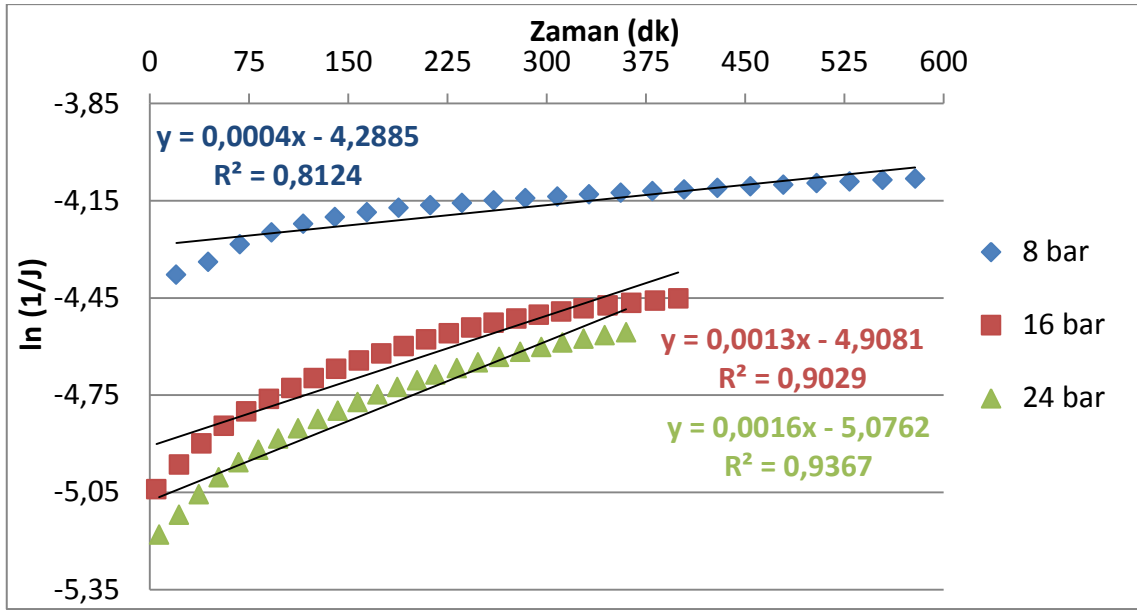
Şekil 5.61 NP010P membrana ait kek filtrasyonu grafiği



Şekil 5.62 NP010P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği



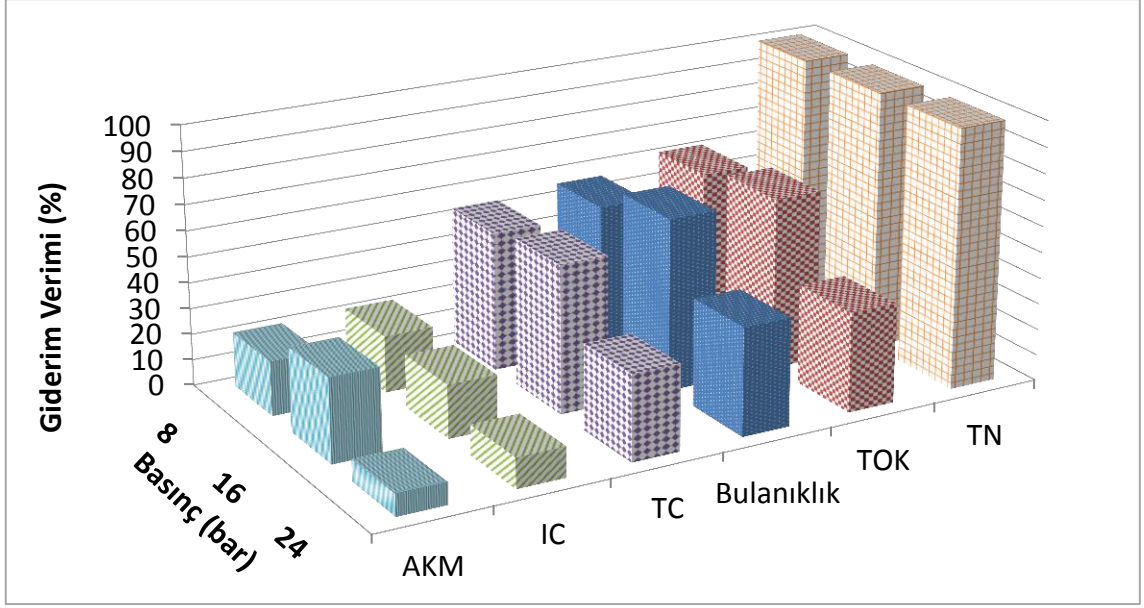
Şekil 5.63 NP010P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği



Şekil 5.64 NP010P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği

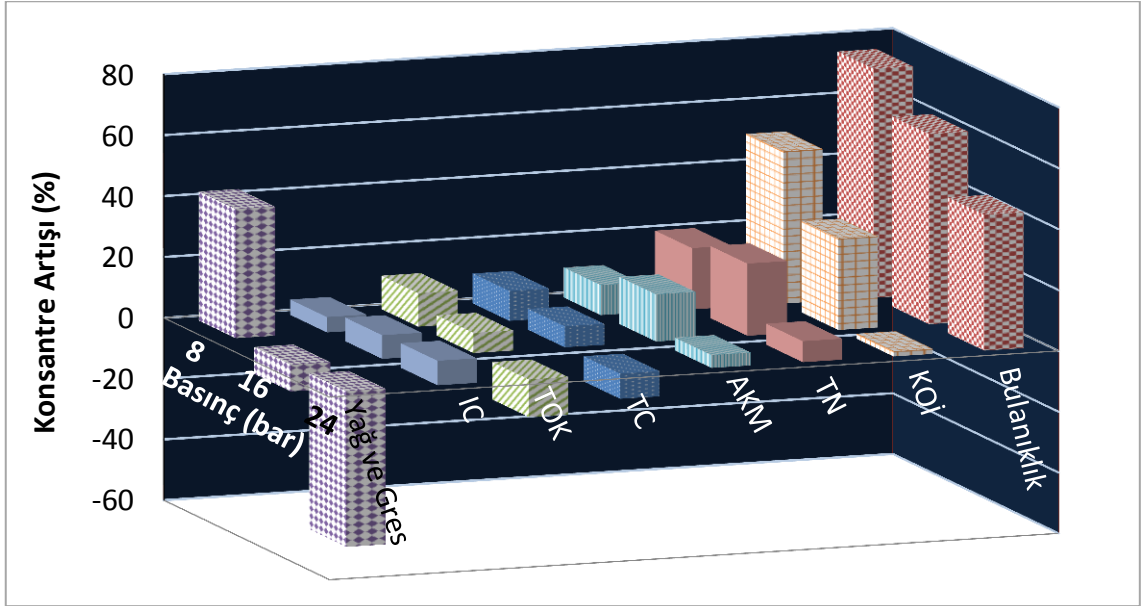
3 farklı basınçta gerçekleştirilen arıtım setleri sonunda toplanan kompozit süzüntü numunesinde ve besleme tankından alınan konsantrede 14 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Hem süzüntü hem de konsantrenin pH, iletkenlik ve klorür değerlerinde kayda değer değişimler olmamıştır ve pH değerleri 7,34-8,07, klorür değerleri 25.000-25.600 mg/L ve iletkenlik değerleri 56,1-56,7 mS/cm aralığındadır. Bütün basınçlarda amonyak değerleri 2,5 mg/L değerinin, ortofosfat değerleri 0,007 mg/L değerinin, renk değerleri 1 Pt-Co değerinin, KOİ değerleri 80 mg/L değerinin ve yağ ve gres değerleri 10 mg/L değerinin altına düşmüştür. Toplam azotta ise %100 giderim elde edilmiştir.

Kompozit numunelerde yapılan analizlerin sonucunda özellikle 8 ve 16 basınçlardaki giderim verimlerinin 5 parametrede birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmeye rağmen, bütün parametrelerde en yüksek giderim verimleri 16 bar basınçtaki arıtım çalışmasında elde edilmiştir. 8, 16 ve 24 bar için TC giderim verimleri sırasıyla %53,7, %57 ve %33, TOK giderim verimleri sırasıyla %61,15, %66,1 ve %38,3, IC giderim verimleri sırasıyla %21,9, %20,5 ve %11,7, bulanıklık giderim verimleri sırasıyla %56,1, %66,2 ve %41,4 ve AKM giderim verimleri sırasıyla %21,1, %32,4 ve %8,5 ölçülmüştür (Şekil 5.65). Çıkış suyu kalitesi bakımından değerlendirildiğinde olumludan olumsuz doğru sıralama 16 bar > 8 bar > 24 bar şeklinde olacaktır.



Şekil 5.65 NP010P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri

Şekil 5.66'da başlangıç kirletici konsantrasyonuna göre setler sonunda konsantre fazında kirletici madde artışı yüzdesel olarak verilmiştir.



Şekil 5.66 NP010P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı

NF membranıyla arıtım, UP150P UF membranıyla gerçekleştirilen çalışmanın süzöntüsünün besleme çözeltisi olarak kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. Dolayısıyla giriş kirlilik konsantrasyonları oldukça düşüktür. Bu arıtımda UF ile arıtıma ve MF+NF arıtım kombinasyonunda NF membranıyla arıtıma benzer bir şekilde konsantre fazlarında

artışlar söz konusu olmuştur. Konsantre fazlarındaki kirlilik konsantrasyonlarındaki en yüksek artışlar 8 bar basınçtaki çalışmada gerçekleşmiştir. 24 bar basınçtaki çalışmada ise yağ gres konsantrasyonunda başlangıç konsantrasyona göre oldukça yüksek bir düşüş söz konusudur. Konsantre fazlarındaki özellikle yağ ve gres parametresindeki bu düşüş ve yükselme akı kaybı ile ilişkilendirilebilir. Arıtmalar sonunda elde edilen süzöntüdeki yağ ve gres konsantrasyonunun bütün basınçlardaki çalışmalarda 10 mg/L altında ölçüldüğü düşünülürse bu konsantrasyon farklarının yağ partiküllerinin membran yüzeyine birikmesinden ve/veya porlarına tutunmasından dolayı olduğu ve bunun da akı kayıplarıyla doğru orantılı olduğu söylenebilir.

Elde edilen sonuçlar olumludan olumsuzu doğru özetlenecek olursa;

- Çalışma süresi: 24 bar > 16 bar > 8 bar
- Akı (J): 24 bar > 16 bar > 8 bar
- Akı Kaybı: 8 bar > 16 bar > 24 bar
- Yüzeysel Kirlenme: 16 bar > 8 bar > 24 bar
- Çıkış Suyu Kalitesi: 16 bar > 8 bar > 24 bar

Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında S1 sintine suyunun UF süzöntüsünün NP010P NF membran ile arıtımında 16 bar basıncın en uygun basınç olacağına karar verilmiştir. 16 bar basınçta gerçekleştirilen VRF çalışmasının sonuçları ise Çizelge 5.20’de gösterilmektedir. Yağ ve gres bütün VRF’lerde 10 mg/L’nin altında ölçülmüştür.

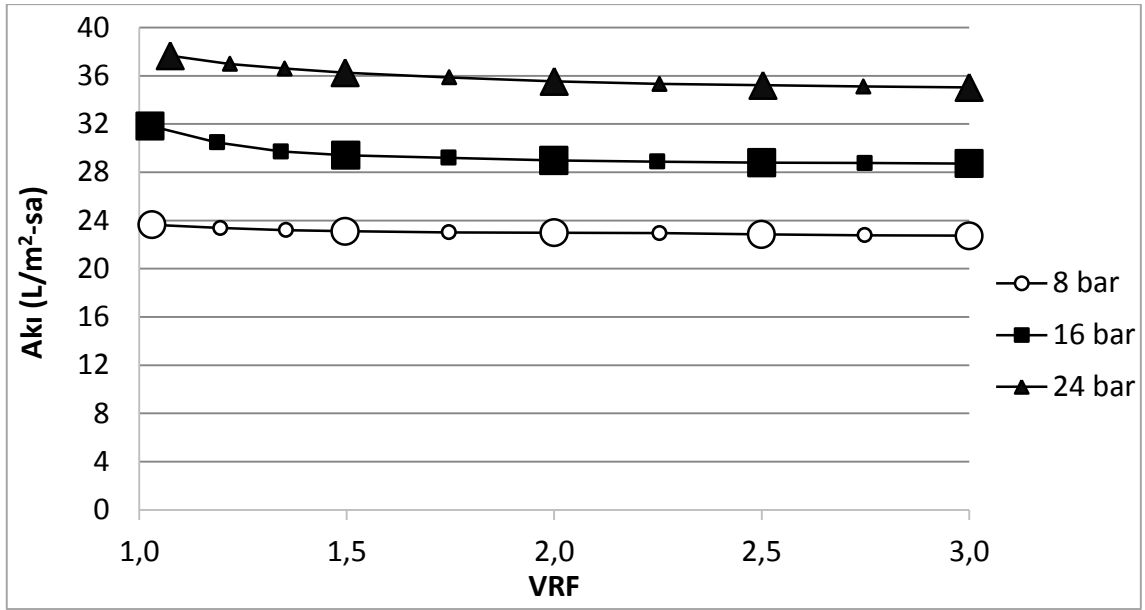
Çizelge 5.20 NP010P membranın 16 bar basınçta VRF’ye bağlı TC ve TOK giderimleri

Parametre		VRF			
		2	3	4	5
Toplam Karbon (TC)	Giriş, mg/L	104,98			
	Çıkış, mg/L	46,8	46,2	46,0	45,2
	Giderim Verimi, %	55,4	56,0	56,2	56,7
Toplam Organik Karbon (TOK)	Giriş, mg/L	84,03			
	Çıkış, mg/L	30,1	30,0	29,00	28,5
	Giderim Verimi, %	64,1	64,3	65,5	66,1

5.3.2.5 NP030P ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Uygun basıncın ve VRF'nin seçimi için MWCO değeri 400 Da olan NP030P membranlarla toplamda 6 çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk 3 çalışmada sistem 8, 16 ve 24 barlarda çalıştırılmıştır ve en uygun VRF değeri belirlenmiştir. Literatürde nanofiltrasyon membranlarla gerçekleştirilmiş çalışmalara dayanarak VRF 5 değerine ulaşıncaya kadar arıtım çalışması devam ettirilmiştir. Besleme hacmi 10 litre olan çalışmanın süzüntü hacmi 5.000 mL'ye ulaştığında VRF 2 için, 6.667 mL'ye ulaştığında VRF 3 için, 7.500 mL'ye ulaştığında VRF 4 için ve 8.000 mL'ye ulaştığında VRF 5 için kompozit süzüntüden numune alınıp TC, TOK ve yağ ve gres analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada da TC ve TOK giderim verimlerine VRF ile orantılı olarak bakıldığında büyük farklılıklar görülmemiştir. Yağ ve gres konsantrasyonu ise bütün VRF değerlerinde 10 mg/L değerinin altında ölçülmüştür. Çıkış kalitesinin yanı sıra çalışma süresi de oldukça önemli bir parametredir. 8 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 1.257, 1.420 ve 1.517 dakikadır. 16 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 995, 1.123 ve 1.199 dakikadır. 24 bar basınçta VRF 3, 4 ve 5 değerlerine ulaşma süreleri sırasıyla 816, 921 ve 982 dakikadır. Bütün basınçlarda VRF 3 değerine yaklaşık 1000 dk gibi uzun bir zaman sonunda ulaşılmıştır. Özellikle 16 ve 24 barda gerçekleştirilen çalışmalarda VRF 3, 4 ve 5 değerleri arasında ise uzun zaman dilimleri olmadığı görülmektedir. En büyük zaman farkı 8 bar basınçta gerçekleştirilen arıtım çalışmasında oluşmuştur. Bu zaman farkının çok daha kirli bir atıksuda çok daha fazla olacağı öngörülebilir. Bütün bunlar göz önüne alındığında UF arıtımı sonrasında kullanılan NP030P nanofiltrasyon membranı için optimum VRF değerinin 3 olacağına karar verilmiştir.

VRF değeri belirlendikten sonra akı çalışmalarına geçilmiştir. 8, 16 ve 24 bar basınçta gerçekleştirilen arıtım çalışmaları sonunda elde edilen akılar Şekil 5.67'da gösterilmektedir. VRF 3 değerine 8 bar basınçta 1.257 dakikada, 16 bar basınçta 995 dakikada ve 24 bar basınçta 816 dakikada ulaşılmıştır. Uzun çalışma süreleri maliyet artışı anlamına geleceğinden ve düşük çalışma süresi avantaj olacağından süre ve maliyet bazlı olumludan olumsuz doğru sıralama 24 bar > 16 bar > 8 bar şeklinde olmuştur.



Şekil 5.67 Farklı basınçlarda NP030P membranla gerçekleştirilen arıtımda VRF'ye bağlı akı değişimi

Deney sonunda elde edilen akı değerleri (J) Çizelge 5.21'de verilmiştir. Bütün basınçlarda akı kayıpları çok az miktarda ve çalışmanın hemen başlangıcında gerçekleşmiş ve daha sonra akılar sabitlenmiştir (Şekil 5.67). Son akılara (J) göre sıralama olumludan olumsuza doğru şu şekildedir: 24 bar > 16 bar > 8 bar.

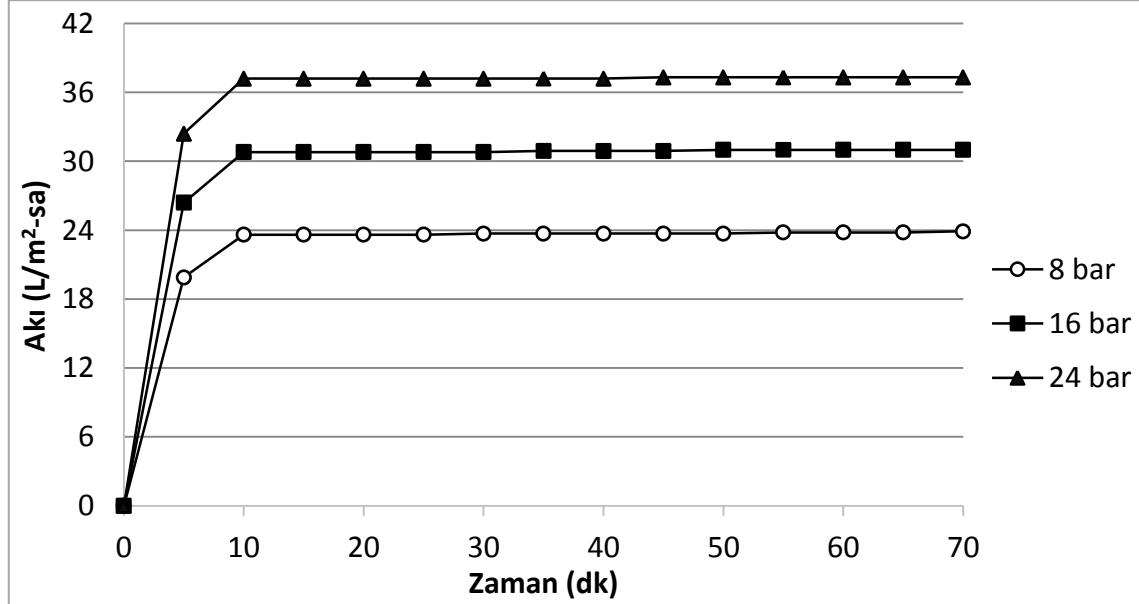
Çizelge 5.21 NP030P membranla arıtım çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları

Basınç	Akı (L/m ² -sa)				Akı Kaybı (%)		
	J _o	J _{max} ¹	J	J _f	Toplam	Kirlenmeden Kaynaklı	Konsantrasyon Polarizasyonu Kaynaklı
8 bar	27	23,7	22,6	23,9	16,3	11,5	4,8
16 bar	35	31,8	28,6	31,0	18,3	11,4	6,9
24 bar	44	37,7	34,9	37,3	20,7	15,2	5,5

¹ Arıtım çalışmaları sırasında elde edilen maksimum akı

Arıtma setlerinin sonunda kirlenmiş membranlardan saf su geçirilmiştir. Bu işleme saf su akılarının sabitlendiği andan itibaren 60 dakika boyunca devam edilmiştir. NP030P membranlarla gerçekleştirilen çalışmada kirli membranların saf su akıları bütün basınçlarda 10 dk sonra sabitlenmiştir (Şekil 5.68). Kirli membran saf su akı (J_f) değerleri ve akı kayıpları Çizelge 5.21'de verilmiştir. Buna göre akı kayıpları büyük

oranda membran kirlenmesinden kaynaklanmakla birlikte konsantrasyon polarizasyonun da oldukça etkili olduğu anlaşılmaktadır. Bütün basınçlarda akı kayıpları birbirlerine çok yakinken en büyük akı kaybı 24 bar basınçta yaşanmıştır. Akı kaybının yüksek olmasının olumsuz bir parametre olduğu düşünülürse olumludan olumsuza doğru sıralama 8 bar > 16 bar > 24 bar şeklinde olmuştur.

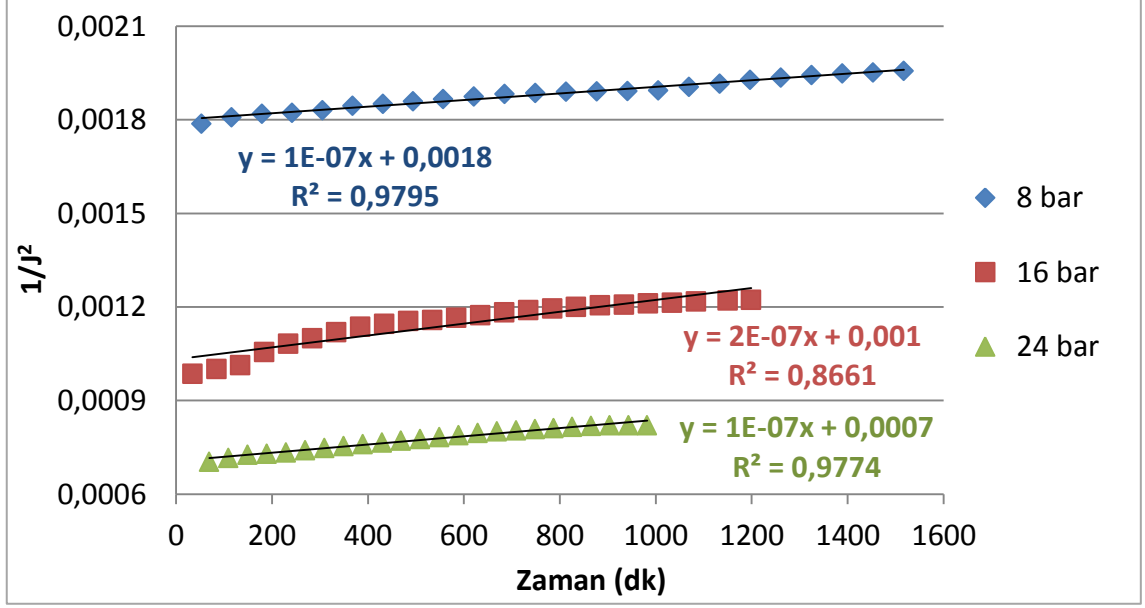


Şekil 5.68 Kirlenmiş NP030P membranların saf su akıları

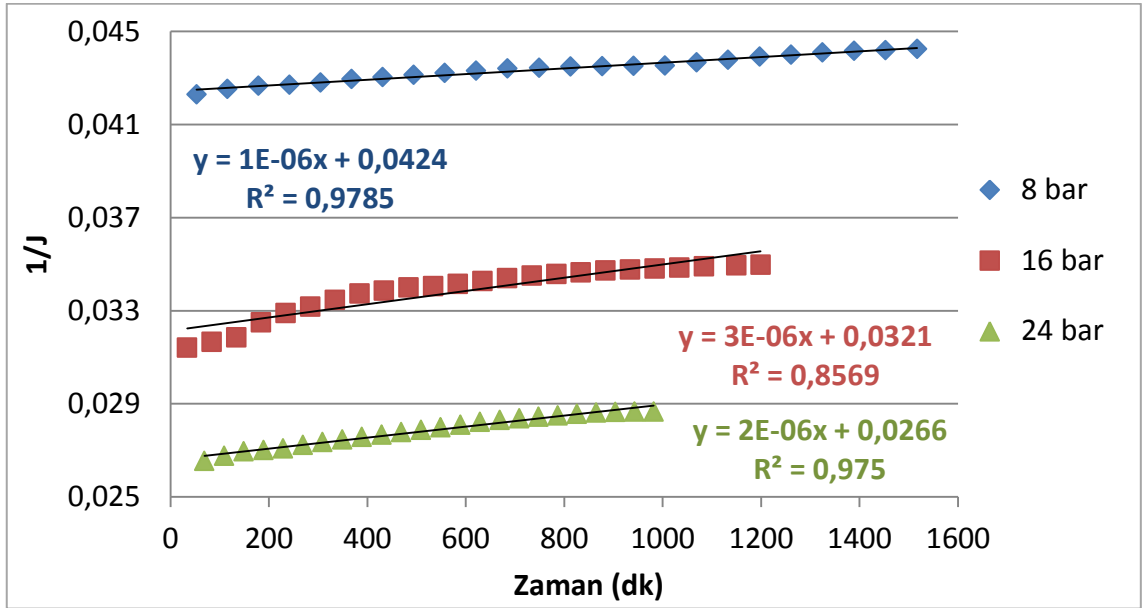
NP030P temiz membranın temas açısı $50,4^\circ$ olarak ölçülmüştür. 8, 16 ve 24 bar basınçlarda gerçekleştirilen çalışmalar sonunda atıksu ile kirlenmiş membranlarda gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinin sonuçları ise sırasıyla 56° , $62,8^\circ$ ve $65,3^\circ$ 'dir. Bütün basınçlarda temas açılarında oldukça ufak artışlar olmakla birlikte en düşük artış 8 bar basınçtaki çalışmada gerçekleşmiştir ve bu da membranin yüzeyinde diğer çalışmalara kıyasla oldukça düşük bir birikimin olduğunun göstergesidir. Artan açı yüksek hidrofiliklik, yüzeysel birikim ve düşük akının göstergesidir ve istenmeyen bir durumdur. En düşük temas açısı en az yüzeysel kirlenmenin göstergesidir dolayısıyla olumludan olumsuza doğru sıralama 8 bar > 16 bar > 24 bar şeklinde olacaktır.

Kirlenme mekanizmalarının anlaşılması için elde edilen akı değerleri Hermia Tıkanma Modeli'ne uygulanmıştır ve zamana karşı $1/J^2$ (Şekil 5.69), $1/J$ (Şekil 5.70), $1/J^{1/2}$ (Şekil 5.71) ve $\ln(1/J)$ (Şekil 5.72) grafikleri çizilmiştir. Tıkanma modelleri incelendiğinde en büyük R^2 değerlerinin bütün basınçlarda kek filtrasyonu grafiğinde elde edildiği

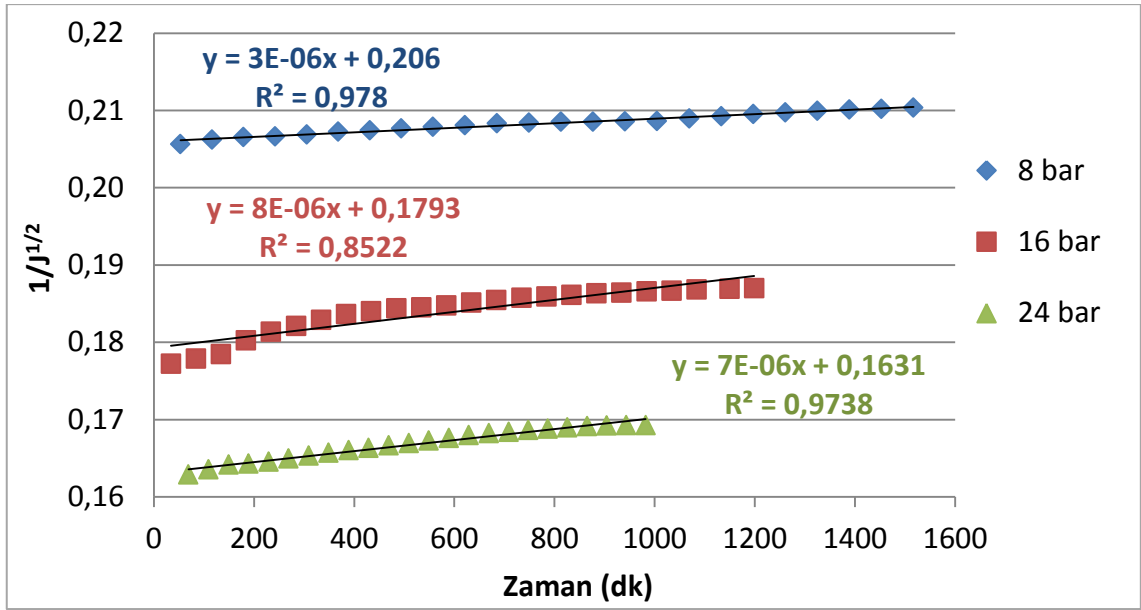
görülmekle birlikte diğer tıkanma mekanizmalarındaki R^2 değerlerinin kek filtrasyonu grafiğinde elde edilen R^2 değerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu da Waniek vd. tarafından [95] gerçekleştirilen çalışmaya paralel olarak karışık bir tıkanma mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. 8 bar ve 24 bar basınçlardaki R^2 değerleri birbirlerine oldukça yakın olmakla birlikte en büyük R^2 değerleri bütün grafiklerde 8 bar basınçta elde edilmiştir.



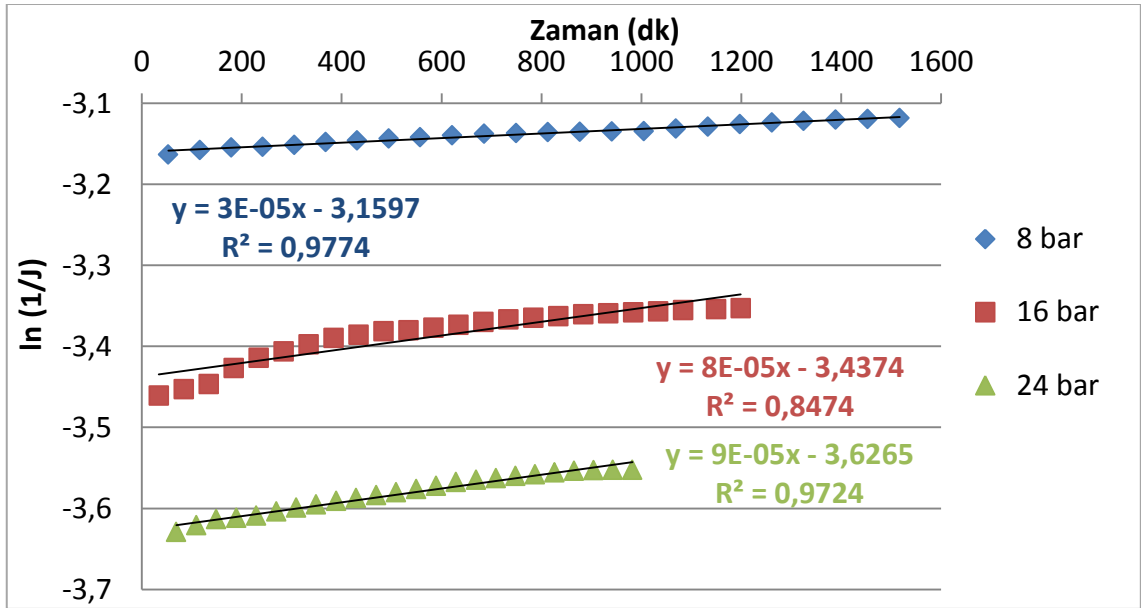
Şekil 5.69 NP030P membrana ait kek filtrasyonu grafiği



Şekil 5.70 NP030P membrana ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği



Şekil 5.71 NP030P membrana ait standart gözenek tıkanması grafiği

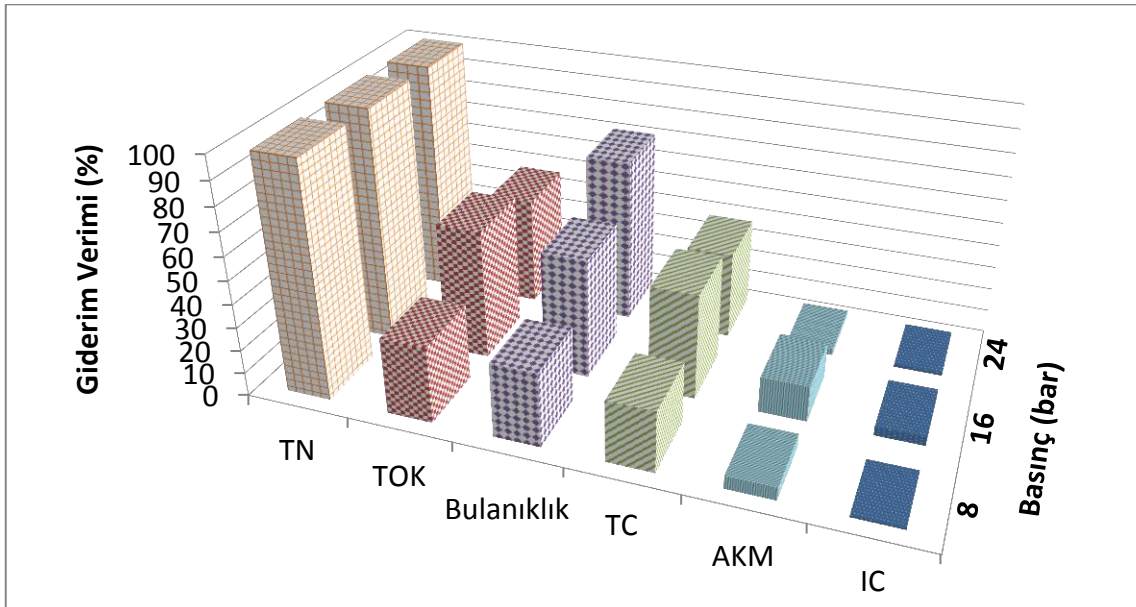


Şekil 5.72 NP030P membrana ait tam gözenek tıkanması grafiği

3 farklı basınçta gerçekleştirilen setler sonunda toplanan kompozit süzüntü numunesinde ve besleme tankından alınan konsantrede 14 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Hem süzüntü hem de konsantrenin pH, iletkenlik ve klorür değerlerin de kayda değer değişimler olmamıştır ve pH değerleri 7,33-8,16, klorür değerleri 25.500-25.700 mg/L ve iletkenlik değerleri 56,5-56,6 mS/cm aralığındadır. Bütün basınçlarda amonyak değerleri 2,5 mg/L değerinin altına, ortofosfat değerleri 0,007 mg/L'nin altına, renk değerleri 1 Pt-Co değerinin altına, yağ ve gres değerleri 10

mg/L'nin altına ve KOİ değerleri 80 mg/L değerinin altına inmiştir. Toplam azotta ise %100 giderim elde edilmiştir.

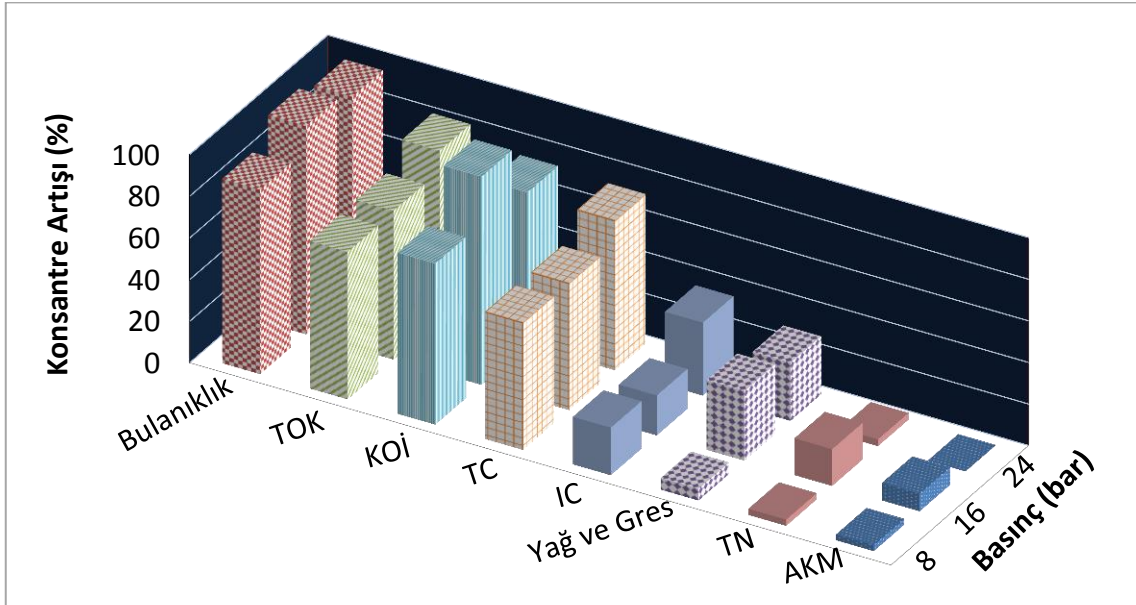
Kompozit numunelerde yapılan analizlerin sonucunda giderim verimleri beş parametrenin üçünde birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur. 8, 16 ve 24 bar için TC giderim verimleri sırasıyla %26,3, %45,3 ve %37,6, TOK giderim verimleri sırasıyla %32,7, %55,7 ve %46,6, IC giderim verimleri sırasıyla %0,9, %3,9 ve %1,3, bulanıklık giderim verimleri sırasıyla %31,8, %51,6 ve %70,7 ve AKM giderim verimleri sırasıyla %5,6, %15,5 ve %2,8 ölçülmüştür (Şekil 5.73). Çıkış suyu kalitesi bakımından değerlendirildiğinde olumludan olumsuz doğru sıralama 16 bar > 24 bar > 8 bar şeklinde olacaktır.



Şekil 5.73 NP030P membranla arıtım çalışmaları giderim verimleri

Şekil 5.74'de başlangıç kirletici konsantrasyonuna göre setler sonunda konsantre fazlarında kirletici madde artışları yüzdesel olarak verilmiştir. Nanofiltrasyonla arıtım ultrafiltrasyonla gerçekleştirilen arıtımın süzüntüsünün besleme çözeltisi olarak kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. Dolayısıyla giriş kirlilik konsantrasyonları oldukça düşüktür. Bu arıtımda UP150P UF ve NP010P NF membranla gerçekleşen çalışmaya paralel olarak konsantre fazlarında daha ziyade artışlar söz konusudur ve en yüksek artışlar 16 ve 24 bar basınçlardaki çalışmalarda elde edilmiştir. Konsantredeki artışlar

arıtımın veriminin fazla olduğu ve/veya membran yüzeyine ve/veya porlarına tutulmanın diğer çalışma basınçlarına göre az olduğu şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 5.74 NP030P membranla arıtım çalışmalarında konsantre fazlarındaki kirletici madde artışı

Elde edilen sonuçlar olumludan olumsuzu doğru özetlenecek olursa;

- Çalışma süresi: 24 bar > 16 bar > 8 bar
- Akı (J): 24 bar > 16 bar > 8 bar
- Akı Kaybı: 8 bar > 16 bar > 24 bar
- Yüzeysel Kirlenme: 8 bar > 16 bar > 24 bar
- Çıkış Suyu Kalitesi: 16 bar > 24 bar > 8 bar

Bütün sonuçlarda birbirine oldukça yakın değerler elde edilmiştir. Kirlilik çalışmalarında çok büyük farklılıkların görülmediği durumlarda yüksek akı ve düşük çalışma süresi göz önünde bulundurularak optimum bir değer belirlenebilir. Çalışma süresi ve akı değerlerine bakıldığında da S1 sintine suyunun UP150P UF süzöntüsünün NP030P NF membran ile arıtımında 24 bar basıncın en uygun basınç olacağına karar verilmiştir. 24 bar basınçta gerçekleştirilen VRF çalışmasının sonuçları ise Çizelge 5.22’de verilmiştir. Yağ ve gres değerleri bütün VRF’lerde 10 mg/L’nin altında ölçüldüğünden aşağıdaki çizelgeye dahil edilmemiştir.

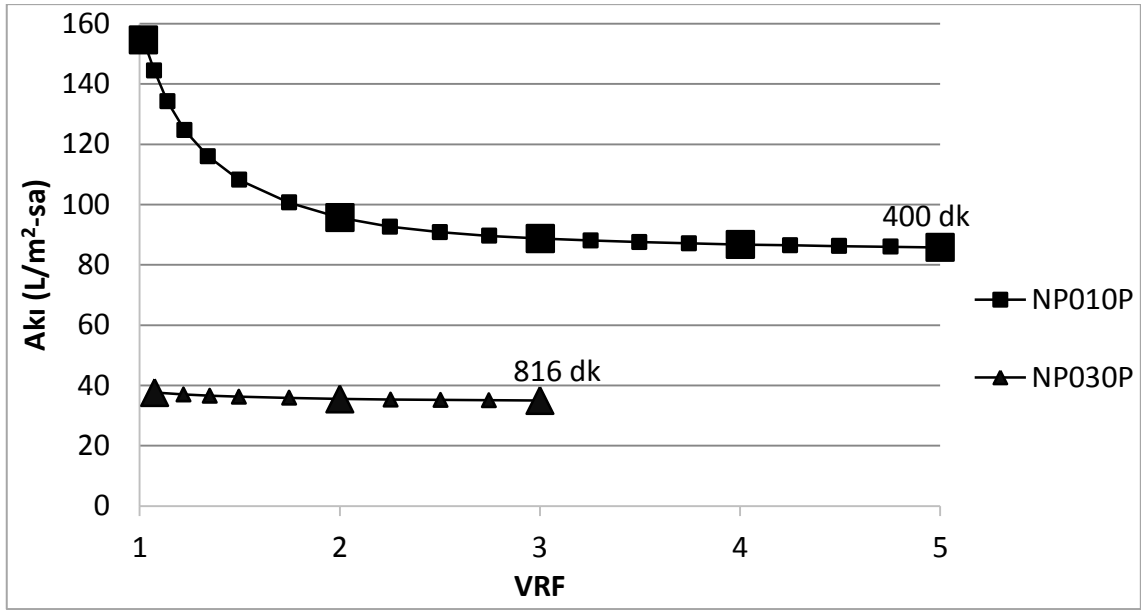
Çizelge 5.22 NP030P membranın 24 bar basınçta VRF'ye bağlı TC ve TOK giderimleri

Parametre		VRF			
		2	3	4	5
Toplam Karbon (TC)	Giriş, mg/L	104,98			
	Çıkış, mg/L	66,0	65,6	65,4	65,2
	Giderim Verimi, %	37,1	37,6	37,7	37,9
Toplam Organik Karbon (TOK)	Giriş, mg/L	84,03			
	Çıkış, mg/L	45,9	44,9	45,0	43,9
	Giderim Verimi, %	45,4	46,6	46,4	47,7

5.3.2.6 Nanofiltrasyon Membran Türünün Seçimi

UF membranı için optimum basınç ve VRF değeri belirlendikten sonra 2 bar basınç ve VRF 5 çalışma şartları altında UP150P UF membran ile 120 litre süzüntü toplanıp NF membran optimizasyonuna geçilmiştir. İki farklı gözenek boyutuna sahip olan NP010P (MWCO= 1000 Da) ve NP030P (MWCO= 400 Da) NF membranlar ile VRF ve basınç optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. NP010P ile gerçekleştirilen VRF ve basınç çalışmalarının sonunda bu membran için en uygun VRF değerinin 5 ve en uygun basıncın 16 bar olacağına karar verilmiştir. NP030P ile gerçekleştirilen VRF ve basınç çalışmalarının sonunda ise bu membran için en uygun VRF değerinin 3 ve en uygun basıncın 24 bar olacağına karar verilmiştir. Bu kısımda bu iki sonuç birbiriyle kıyaslanacak ve en uygun membran türü belirlenecektir.

Akı, çalışma süresi ve geri kazanım membran proseslerinin veriminin değerlendirilebilmesinde oldukça önemli parametrelerdir. Şekil 5.75'de NP010P ve NP030P membran arıtımlarının VRF'ye göre akılarındaki değişim verilmiştir. Por çapı çok daha büyük olan NP010P ile arıtmada çok daha kısa sürede çok daha yüksek akı elde edilmiştir. Çalışma süresi ve akının yanı sıra NP010P için optimum VRF değerinin 5 olması, dolayısıyla geri kazanımın daha yüksek olması NP010 nanofiltrasyon membranını NP030 nanofiltrasyon membranına göre avantajlı kılmaktadır.



Şekil 5.75 Optimum şartlarda NP010P ve NP030P membranla gerçekleştirilen arıtlarda VRF'ye bağlı akı değişimi

Membran ile arıtım proseslerinde oldukça çıkış suyu kalitesi de oldukça önemlidir. Setler sonunda toplanan kompozit süzüntü numunesinde 14 farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Her iki membranda da pH, iletkenlik ve klorür değerlerinde kayda değer değişimler olmamıştır. Amonyak 2,5 mg/L'nin, ortofosfat 0,007 mg/L'nin, yağ gres 10 mg/L'nin, KOİ 80 mg/L'nin ve renk 1 Pt-Co değerinin altına düşmüştür. Toplam azotta ise %100 giderim elde edilmiştir. Kompozit numunelerde yapılan diğer analizlerin sonuçları da Çizelge 5.23'de verilmiştir. Çizelge 5.23'de görüldüğü gibi her iki membranda da birbirine yakın giderim verimleri elde edilmiştir ve her iki membranla arıtımda da alıcı ortam deşarj standartları yakalanmıştır. NP010P NF membranlar gerçekleştirilen çalışmada bulanıklık hariç diğer parametrelerde çok daha iyi giderim verimleri elde edilmiştir. Bununla beraber her iki membranla arıtımda da MARPOL Sözleşmesi'nde belirtilen maksimum 15 ppm yağ ve gres değerleri ve SKKY Tablo 19 alıcı ortam deşarj standartları yakalanmıştır.

Çizelge 5.23 NP010P ve NP030P kirletici parametre giderim verimleri

Membran Türü	Giderim Verimi, %				
	TC	TOK	IC	AKM	Bulanıklık
NP010P	57,0	66,1	20,5	32,4	66,2
NP030P	37,6	46,6	1,3	2,8	70,7

Akı kayıpları ve temas açısı ölçümleri de tıkanmanın boyutlarının değerlendirilmesi açısından önemlidir. Toplam akı kaybı NP010P membranda %47,7 iken NP030P membranda %20,7 olarak ölçülmüştür. Temas açısı ise NP010P membranda başlangıçta $55,1^{\circ}$ iken arıtım sonunda $11,8^{\circ}$ 'lik bir artışla $66,9^{\circ}$ ve NP030P membranda başlangıçta $50,4^{\circ}$ iken arıtım sonunda $14,9^{\circ}$ 'lik bir artışla $65,3^{\circ}$ olarak ölçülmüştür. Temas açıları sonuçları, NP030P membranın temas açısında daha fazla bir artış söz konusu olmuştur ve bu da bu membranın yüzeyinde daha fazla birikim olduğunun bir göstergesidir.

Akı, akı kaybı, temas açısı, çıkış suyu kalitesi, işletme süresi ve geri kazanım sonuçları değerlendirildiğinde NP010P nanofiltrasyon membranı ile arıtımın daha verimli olduğuna karar verilmiştir.

5.4 Uygulanabilirlik Çalışmaları

Sintine suyunun değişken yapısı ve içeriği bu suların tek bir metotla arıtılmasını zorlaştırmaktadır. Bu suların arıtımı birçok farklı arıtım metodu ve bunların kombinasyonları ile gerçekleştirilse dahi istenilen ve beklenen sonuçlar her zaman elde edilemeyebilmektedir. Tezin bu kısmında optimizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar farklı karakterizasyona sahip bir sintine suyunun arıtımında kullanılacaktır. S2 olarak adlandırılan sintine suyunun karakteristik özellikleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Bu aşamada S1 ve S2 sintine sularının her bir kombinasyonda arıtım verimliliği akı, akı kaybı, yüzeysel kirlenme, çıkış suyu kalitesi, tıkanmanın türü ve boyutları, AFM görüntüleri, SEM-EDS ve partikül boyut analizleri tek tek incelenerek en verimli arıtım metodu ve arıtımın uygulanabilirliği değerlendirilecektir.

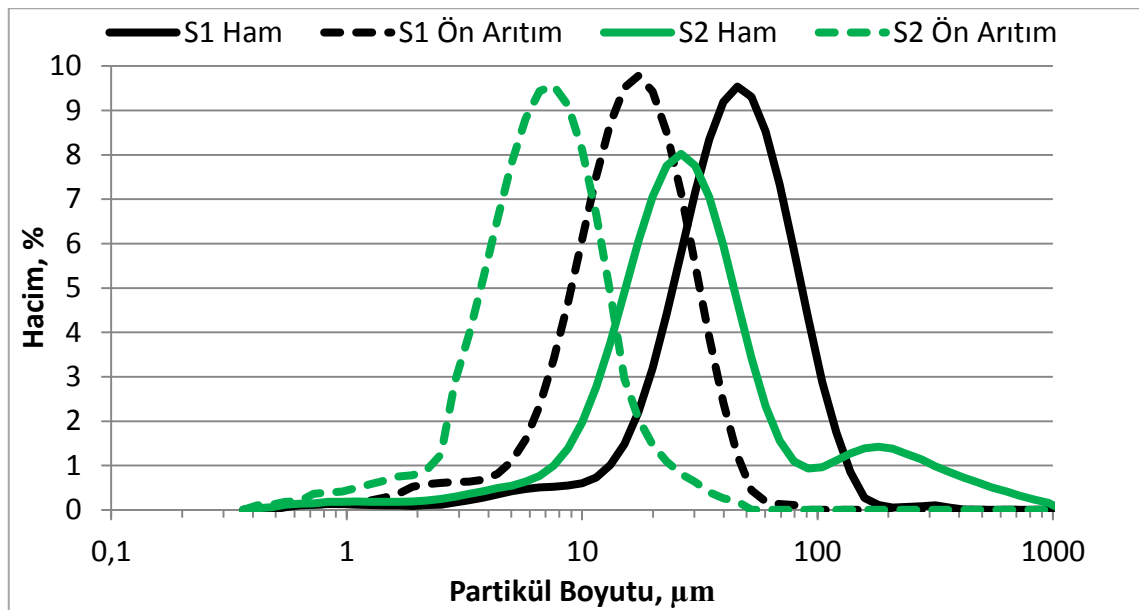
5.4.1 Partikül Boyut Dağılımı

Atıksu içerisindeki partiküllerin boyut dağılımı membran sistemlerinde akıyı ve membran tıkanmasını doğrudan etkileyen bir parametre olarak göze çarpmaktadır. Membran por çapına eşit partiküllerin membran tıkanmasını hızlandırdığı ve arttırdığı literatürde daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda belirtilmiştir [99], [100]. Çalışmalar boyunca iki farklı sintine suyu iki farklı membran kombinasyonu ile arıtılmıştır. Hem

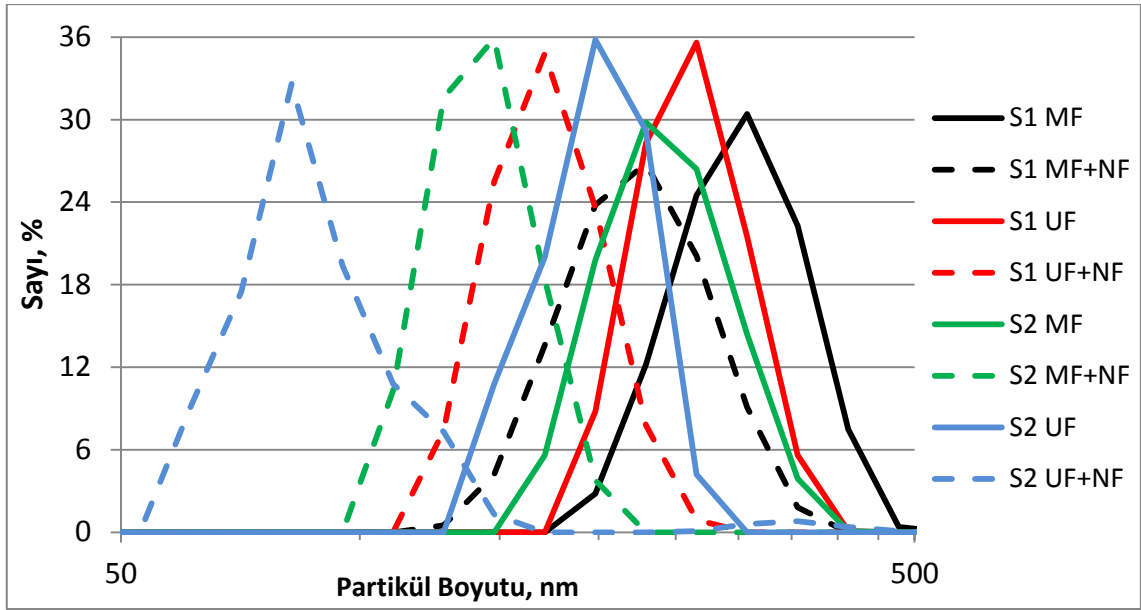
ham sintine sularında hem kaba filtre (kartuş filtre) sonrasında hem de membran süzöntülerinde partikül boyut analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.76’da görüldüğü gibi S1 sintine suyunda gerçekleştirilen partikül boyut analizi sonuçlarına göre hem ham sintine suyundaki hem de kaba filtre sonrasındaki partikül boyutları çok daha yüksektir. S1 ham sintine suyu numunesinde partiküllerin %50’sinin 46 μm ’den küçükken S2 ham sintine suyu numunesinde partiküllerin %50’sinin boyutu 30 μm ’den küçük ölçülmüştür. Kaba filtre ile arıtım neticesinde sintine suyu içerisindeki büyük partiküller büyük oranda giderilmiştir ve S1 numunesindeki partiküllerin %50’si 14 μm ’den ve S2 numunesindeki partiküllerin %50’si 6 μm ’den küçük olarak ölçülmüştür. Arıtım çalışmaları sonunda elde edilen süzöntülerde transformatör ve hidrolik yağ refraktif indeksi olan 1,48 [104] kullanılarak yağ partiküllerinin boyut dağılım analizleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 5.77’de görülmektedir.

Çizelge 5.24’den, Şekil 5.76’dan, Şekil 5.77’den görüleceği gibi kaba filtre kullanılması her iki sintine suyunun arıtımında da partiküllerin giderilme verimini arttırmış ve süzöntüdeki partiküllerin boyutunu düşürmüştür. S2 ham sintine suyunun ve kaba filtreden geçirilmiş S2 sintine suyunun partikül boyutları S1 sintine suyunun partikül boyutlarına göre daha düşüktür. Benzer şekilde membran arıtmaları sonrasında da bu sintine suyunun süzöntülerinde daha düşük partikül boyutları elde edilmiştir.



Şekil 5.76 S1 ve S2 sintine sularının ham ve kaba filtre sonrası partikül boyut dağılımları



Şekil 5.77 S1 ve S2 sintine sularının membran arıtımı sonrası partikül boyut dağılımları

Çizelge 5.24 Membran süzöntülerinin ortalama partikül boyutları

Atıksu Numunesi	S1				S2			
Membran Arıtımı	MF	UF	MF+NF	UF+NF	MF	UF	MF+NF	UF+NF
Partikül Boyutu, nm	304	263	227	174	246	199	147	93

5.4.2 Süzöntü ve Konsantre Özellikleri

İki farklı ham sintine suyunun (S1 ve S2) iki farklı membran kombinasyonu (kaba filtre+UF+NF ve MF+NF) arıtım veriminin, etkinliğinin ve uygulanabilirliğinin incelenmesi için arıtım setleri sonunda toplanan kompozit süzöntü numunelerinde ve besleme tankından alınan konsantre fazlarında 23 farklı analiz gerçekleştirilmiştir.

Bütün arıtma setlerinde süzöntü ve konsantre fazlarında iletkenlik ve klorür değerlerinde herhangi bir değişim olmamıştır. pH değerlerinde ise her bir membran arıtmadan sonra hem konsantrede hem de süzöntüde ufak artışlar gözlemlenmiştir. pH, iletkenlik ve klorür sonuçları Çizelge 5.25’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.26’da S1 ve S2 sintine sularının membranla arıtımı sonunda TKN, TN ve TP değerlerindeki değişimler özetlenmiştir. Bu analizlerin yanı sıra amonyak azotu ($\text{NH}_3\text{-N}$) ve ortofosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Amonyak azotu S1 ve S2 ham sintine suyu numunelerinde sırasıyla 2,97 mg/L ve 2,55 mg/L olarak ölçülmüştür. Kaba

filtre ve MF membran arıtımından sonra her iki sintine suyu içinde amonyak azotu değerleri 2,5 mg/L'nin altında ölçülmüştür. Ortofosfat konsantrasyonları S1 ve S2 ham sintine suyu numunelerinde sırasıyla 0,616 mg/L ve 0,100 mg/L olarak ölçülmüştür. S1 sintine suyunun arıtımında NF arıtımı sonrası, S2 sintine suyunun arıtımında ise kaba filtre ve MF arıtımı sonrası ortofosfat değerleri 0,007 mg/L'nin altında ölçülmüştür.

Çizelge 5.25 S1 ve S2 sintine sularının membranla arıtımında pH, iletkenlik ve klorür parametrelerindeki değişim

Parametre		pH		İletkenlik (mS/cm)		Klorür (mg/L)	
Atıksu Numunesi		S1	S2	S1	S2	S1	S2
Ham		7,29	7,38	55,5	4,30	25.400	2.400
Kaba Filtre		7,02	7,30	55,9	4,33	25.500	2.500
MF	Süzüntü	7,31	7,42	55,7	4,27	24.500	2.400
	Konsantre	7,38	7,50	55,8	4,41	25.900	2.500
UF	Süzüntü	7,52	7,59	55,7	4,20	25.200	2.400
	Konsantre	7,81	7,79	56,8	4,51	25.500	2.400
MF+NF	Süzüntü	7,53	7,42	55,0	4,09	25.000	2.400
	Konsantre	7,48	7,62	56,3	4,93	25.100	2.500
UF+NF	Süzüntü	7,61	7,62	55,5	4,09	25.000	2.400
	Konsantre	7,79	7,94	56,7	5,02	25.200	2.500

Kaba filtre+UF+NF kombinasyonu ile arıtımda, sırasıyla S1 ve S2 sintine sularının kaba filtre arıtımı ile %25,1 ve %19,8 ve UF arıtımı ile %68,4 ve %50,7 TKN giderim verimleri elde edilmiştir. NF arıtımı sonrası ise S1 sintine suyunda TKN konsantrasyonunda 2,5 mg/L'nin altına inilirken S2 sintine suyunun arıtımı sonunda TKN konsantrasyonu 5,42 mg/L olarak ölçülmüştür. Kaba filtre+UF+NF kombinasyonunun toplam TKN giderim verimi ise S1 ve S2 sintine suları için sırasıyla %79,2'den fazla ve %78 olarak bulunmuştur. MF+NF kombinasyonu ile arıtımda, sırasıyla S1 ve S2 sintine sularının MF arıtımı ile %60,0 ve %39,6 TKN giderim verimleri elde edilmiştir. NF arıtımı sonrası ise S1 sintine suyunda 2,5 mg/L'nin altına inilirken S2 sintine suyunun arıtımı sonunda TKN konsantrasyonu 6,85 mg/L olarak ölçülmüştür. MF+NF kombinasyonunun toplam TKN giderim verimi ise S1 ve S2 sintine suları için sırasıyla %79,2'den fazla ve %72,1 olarak

bulunmuştur. Giriş TKN konsantrasyonu daha düşük olan S1 sintine suyu numunesinin her iki kombinasyonla arıtımında 2,5 mg/L değerinin altına inilmiştir. S2 sintine suyunda ise kaba filtre+UF+NF kombinasyonu ile %78, MF+NF kombinasyonu ile %72,1 TKN giderim verimleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.26 S1 ve S2 sintine sularının membranla arıtımında, TKN, TN ve TP parametrelerindeki değişim

Parametre		TKN (mg/L)		TN (mg/L)		TP (mg/L)	
Atıksu Numunesi		S1	S2	S1	S2	S1	S2
Ham		12,04	24,59	19,30	30,43	0,725	0,449
Kaba Filtre		9,02	19,73	15,24	28,32	0,421	0,328
MF	Süzüntü	4,82	14,85	9,00	17,80	0,053	0,041
	Konsantre	8,41	23,31	14,12	35,30	0,678	0,373
UF	Süzüntü	2,85	9,73	7,00	19,01	0,024	0,023
	Konsantre	10,85	11,48	17,18	25,67	0,703	0,222
MF+NF	Süzüntü	< 2,5	6,85	0	15,19	0,011	0,017
	Konsantre	4,88	15,56	12,88	24,80	0,470	0,268
UF+NF	Süzüntü	< 2,5	5,42	0	12,56	< 0,007	< 0,007
	Konsantre	3,46	8,52	8,24	23,92	0,328	0,154

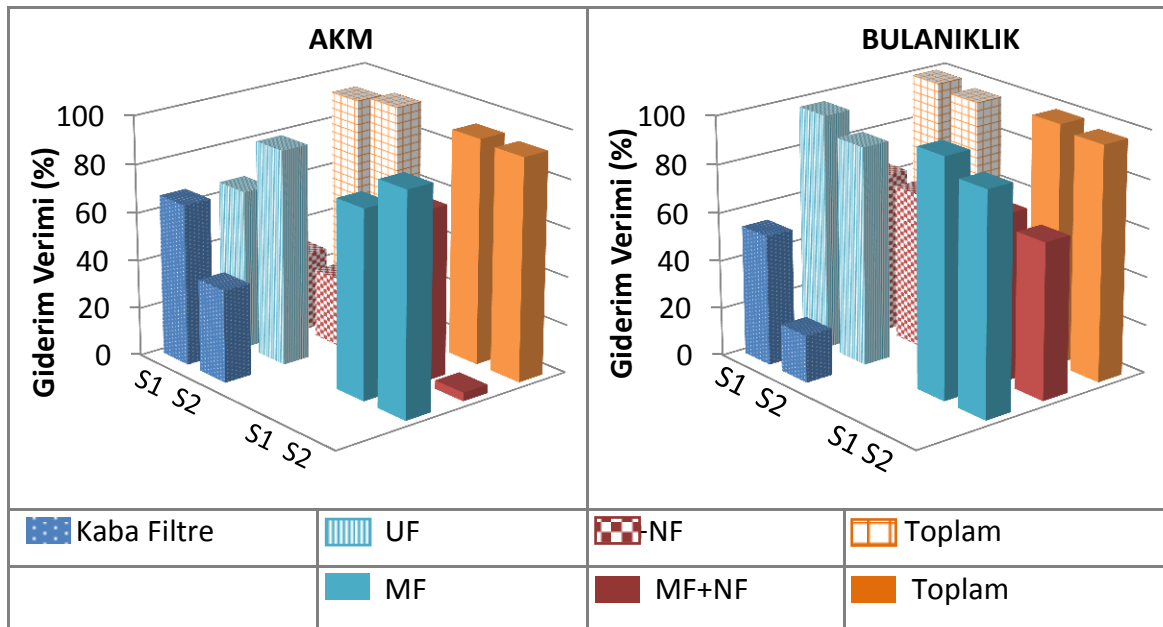
Kaba filtre+UF+NF kombinasyonu ile arıtımda, sırasıyla S1 ve S2 sintine sularının kaba filtre arıtımı ile %21,0 ve %6,9, UF arıtımı ile %54,1 ve %32,9 ve NF arıtımı ile %100 ve %33,9 TN giderim verimleri elde edilmiştir. Kaba filtre+UF+NF kombinasyonunun toplam TN giderim verimi ise S1 ve S2 sintine suları için sırasıyla %100 ve %58,7 olarak bulunmuştur. MF+NF kombinasyonu ile arıtımda, sırasıyla S1 ve S2 sintine sularının MF arıtımı ile %53,4 ve %41,5 ve NF arıtımı ile %100 ve %14,7 TN giderim verimleri elde edilmiştir. MF+NF kombinasyonunun toplam TN giderim verimi ise S1 ve S2 sintine suları için sırasıyla %100 ve %50,1 olarak bulunmuştur. Giriş TN konsantrasyonu daha düşük olan S1 sintine suyu numunesinin her iki kombinasyonla arıtımında %100 giderim verimleri elde edilirken giriş konsantrasyonu yüksek olan S2 sintine suyunda kaba filtre+UF+NF kombinasyonu ile %58,7, MF+NF kombinasyonu ile %50,1 TN giderim verimleri elde edilmiştir.

Kaba filtre+UF+NF kombinasyonu ile arıtımda, sırasıyla S1 ve S2 santine sularının kaba filtre ile arıtımı ile %41,9 ve %26,9 ve UF arıtımı ile %94,3 ve %93,0 TP giderim verimleri elde edilmiştir. NF arıtımı ile %70,8 ve %69,6. NF arıtımı sonrası ise S1 ve S2 santine sularında TP konsantrasyonları 0,007mg/L değerinin altında ölçülmüştür. Kaba filtre+UF+NF kombinasyonunun toplam TP giderim verimi ise S1 ve S2 santine suları için sırasıyla %99,0 ve %98,4'den fazla olarak bulunmuştur. MF+NF kombinasyonu ile arıtımda, sırasıyla S1 ve S2 santine sularının MF arıtımı ile %92,7 ve %90,9 ve NF arıtımı ile %79,2 ve %58,5 TP giderim verimleri elde edilmiştir. MF+NF kombinasyonunun toplam TP giderim verimi ise S1 ve S2 santine suları için sırasıyla %98,5 ve %96,2 olarak bulunmuştur. Her iki kombinasyonda da ve her iki santine suyu numunesinde de TP parametresinde birbirine çok yakın ve %98 civarı bir giderim verimi elde edilmiştir. SKKY Tablo 19'da toplam fosfor için deşarj limitleri 1 mg/L olarak belirlenmiştir. Her iki ham santine suyu numunesinde TP konsantrasyonları 1 mg/L altında ölçülmüştür.

S1 ham santine suyunun 126 Pt-Co olarak ölçülen renk konsantrasyonu kaba filtre arıtım sonrası 88 Pt-Co olarak ölçülmüştür. UF ve MF membranlarıyla arıtımın hemen sonrasında ise 1 Pt-Co konsantrasyonunun altında ölçülmüştür. S2 ham santine suyunun 265 Pt-Co olan başlangıç renk konsantrasyonu kaba filtre ile arıtım sonunda 163 Pt-Co olarak ölçülmüştür. S2 santine suyu için, UF arıtımı ile elde edilen renk giderim verimi %68,1, akabinde gerçekleştirilen NF membran arıtımında elde edilen renk giderim verimi ise %55,8 olarak ölçülmüştür. Kaba filtre+UF+NF kombinasyonunun toplam renk giderim verimi %91,3 ve çıkış suyu renk değeri 23 Pt-Co olarak bulunmuştur. MF arıtımı ile elde edilen renk giderim verimi %74,7 ve akabinde gerçekleştirilen NF membran arıtımı ile elde edilen renk giderim verimi ise %44,8 olarak ölçülmüştür. MF+NF kombinasyonunun toplam renk giderim verimi %86 ve çıkış suyu renk değeri 37 Pt-Co olarak bulunmuştur. Konsantre fazlarında ise renk giderim verimlerine paralel bir şekilde artışlar söz konusudur.

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi arıtma setlerinde bir önceki membranın süzöntüsü bir sonraki membran arıtımında besleme çözeltisi olarak kullanılmıştır. Şekil 5.78'de AKM ve bulanıklık parametrelerinin her bir membranla arıtım aşamasındaki giderim verimleri ve en nihayetinde toplam giderim verimleri verilmiştir. Grafiklerden görüleceği gibi partikül boyutunun daha büyük olduğu S1 santine suyunun kaba filtre ile

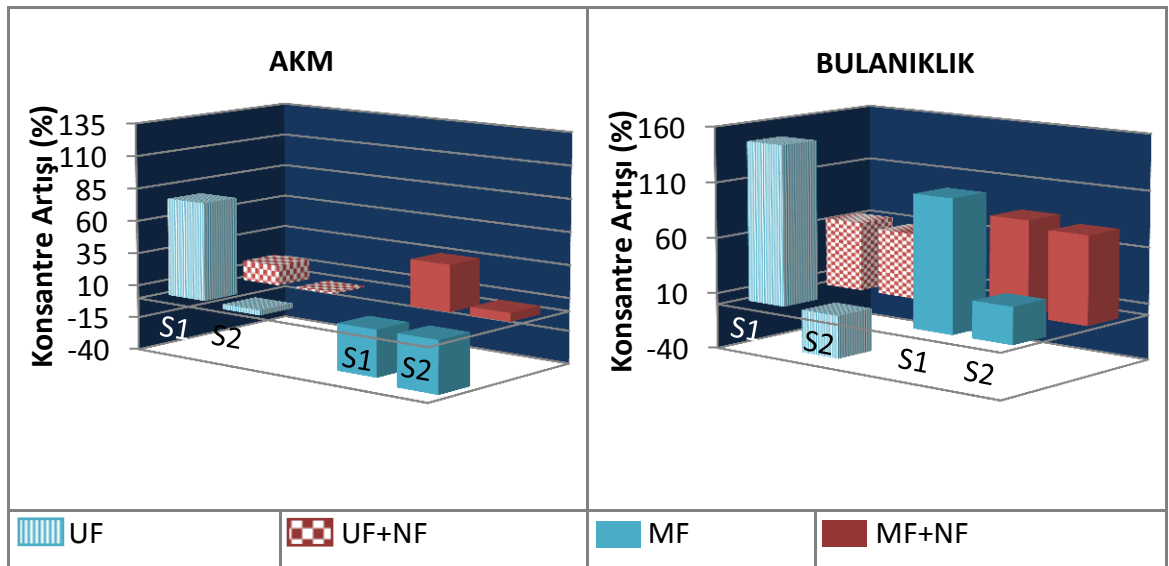
arıtımıyla daha yüksek AKM ve bulanıklık giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca toplam giderimlerin her iki kombinasyonda da büyük ölçüde UF ve MF membran filtrasyonunda gerçekleştiği gene grafiklerden görülebilmektedir. S1 ve S2 sintine sularının kaba filtre+UF+NF ile arıtımı sonunda elde edilen giderim verimleri ise sırasıyla %92,3 ve %95,1 olarak bulunmuştur. S1 ve S2 sintine sularının MF+NF ile arıtımı sonunda elde edilen giderim verimleri ise sırasıyla %93,6 ve %92,2 olarak bulunmuştur. Sonuçlardan görüleceği üzere AKM ve bulanıklık giderimlerinde benzer ve uygulanabilir sonuçlar elde edilmiştir. S1 sintine suyunun UF ile arıtımından sonra ve MF arıtımından sonra gerçekleşen NF arıtımından sonra ve S2 sintine suyunun MF ve UF ile arıtımlarından hemen sonra SKKY Tablo 19’da 100 mg/L AKM deşarj limitleri sağlanmıştır.



Şekil 5.78 S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımındaki AKM ve bulanıklık giderim verimleri

Tezin önceki kısımlarında da bahsedildiği gibi kirleticilerin izleyeceği üç yol bulunmaktadır ve bunlar süzüntü fazına geçiş, konsantre fazına geçiş ve membran yüzeyine ve/veya porlarına tutunma şeklinde açıklanabilir. Membran yüzeyinde ve/veya porlarında herhangi bir birikim söz konusu olmasaydı maddenin korunumu kanunundan yola çıkarak kirletici maddelerin giderim verimleriyle orantılı olarak konsantre fazında artması beklenmekteydi. Şekil 5.79’da S1 ve S2 sintine sularının arıtımında elde edilen konsantre fazlarındaki AKM ve bulanıklık parametrelerindeki

konsantrasyon artışları yüzdesel ve karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikten görüleceği gibi S1 sintine suyunun UF membranla arıtımı neticesinde elde edilen konsantre fazındaki AKM ve bulanıklık konsantrasyonlarında artış varken S2 sintine suyunun arıtımı neticesinde elde edilen konsantredeki AKM ve bulanıklık konsantrasyonlarında beslemedeki konsantrasyona göre azalma mevcuttur. Bu durumda S2 sintine suyunun UF ile arıtımında AKM ve bulanıklıktan ötürü membran yüzeyinde ve/veya porlarında daha fazla birikim olacağı ve bu suyun UF membranla arıtımındaki akının daha fazla düşmesinin bekleneceği söylenebilir. Grafiğe genel anlamda bakıldığında bütün arıtım basamaklarında elde edilen konsantre fazlarındaki konsantrasyon artışları S2 atıksuyu için daha düşük gözükmetedir. Bu da bu atıksuyun arıtılması sırasında membranlarda daha fazla birikimin olacağının ve dolayısıyla elde edilecek akının daha düşük olacağının bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

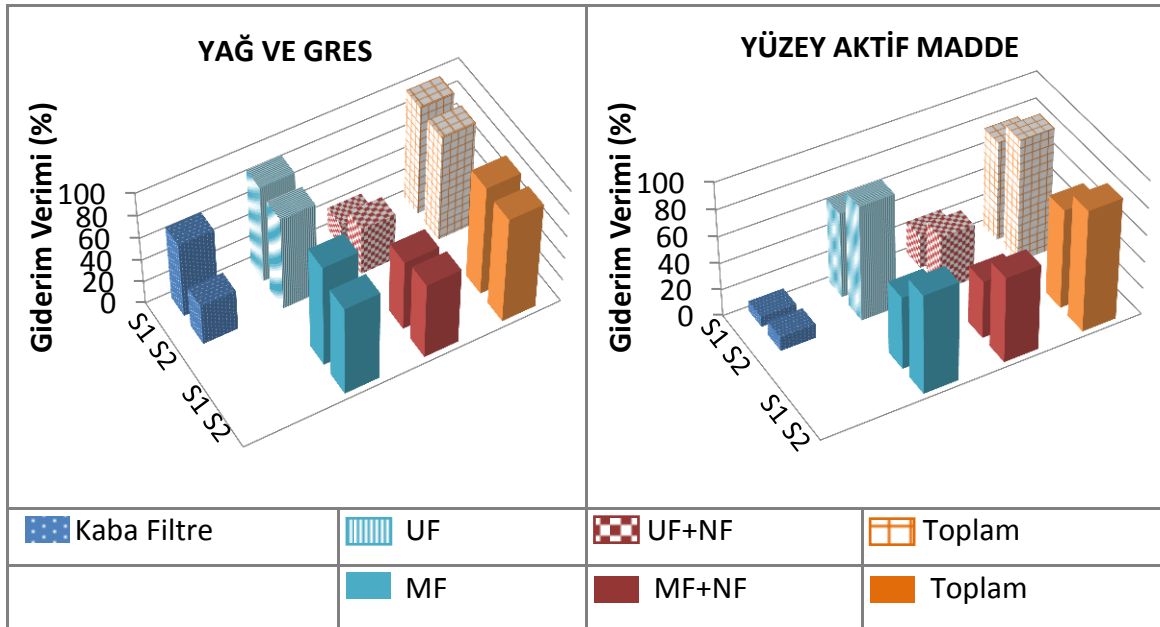


Şekil 5.79 S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımında elde edilen konsantre fazlarındaki AKM ve bulanıklık artışı

Sintine suyunda göz önünde bulundurulan en temel kirletici maddeler yağlı bileşikler ve yüzey aktif maddelerdir. Yüzey aktif maddeler gemi üzerindeki yağlı atıkların yıkanmasında kullanılırlar ve yağlı atıksularla birlikte sintine tankında toplanan sintine suyunun bileşiminde bulunurlar. Bu yüzey aktif maddeler sintine suları içerisinde yağ emülsiyonlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca yüzey aktif maddelerin, elektrostatik kuvvetler veya hidrofobik etkilerden dolayı membranla etkileşime girip adsorplanmalarının süzüntü akısını düşürdüğü bilinmektedir. Yüzey aktif maddelerin

fazla oluşu yağ damlacıklarının boyutunu düşürerek arıtımını zorlaştırmakta ve membran porlarındaki birikmeyi de arttırmaktadır [69], [78], [79].

Şekil 5.80’de yağ ve gres ve yüzey aktif madde parametrelerinin her bir membranla arıtım aşamasındaki giderim verimleri ve en nihayetinde toplam giderim verimleri verilmiştir. Yağ ve gres grafiğinden görüldüğü gibi kaba filtre arıtımı sonunda S1 sintine suyunda %65,4 civarı bir giderim verimi elde edilirken dane boyutu nispeten daha küçük olan S2 sintine suyunda sadece %35,2’lik bir arıtım gerçekleşmiştir. UF ve MF membranlarla arıtımda her iki atıksu içinde arıtım verimleri yaklaşık aynı olmakla birlikte yönetmelikte istenen değerler bir tek S1 sintine suyunun arıtıldığı UF membran çıkışında elde edilmiştir. NF arıtımı sonrası ise her iki sintine suyunun süzüntü fazındaki yağ ve gres konsantrasyonu 10 mg/L değerinin altına düşmüştür.

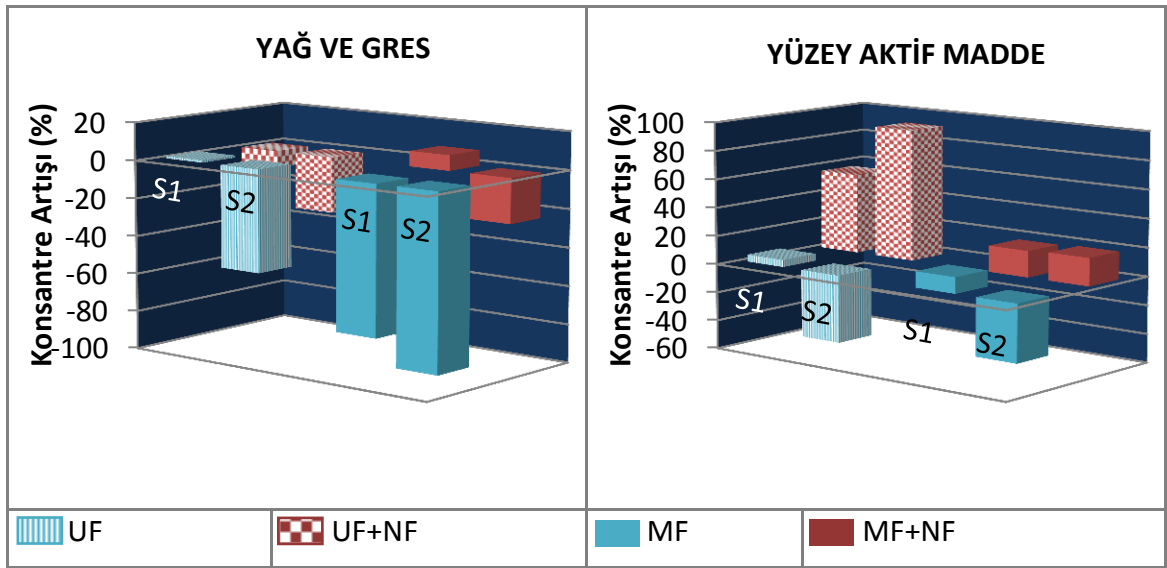


Şekil 5.80 S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımındaki yağ ve gres ve yüzey aktif madde giderim verimleri

Kaba filtre arıtımıyla yüzey aktif madde giderimi oldukça düşük bulunmuştur. Yüzey aktif maddelerin daha ufak boyutlu yağ partiküllerine tutunduğu düşünüldüğünde giderim veriminin düşük kalması beklenebilir. Grafik sonuçlarından anlaşılabileceği gibi yağ ve gres giderimlerinde benzer ve uygulanabilir sonuçlar elde edilmiştir.

Sintine sularının membranla arıtımını zorlaştıran ve akı kaybına yol açan en etkili kirlilik parametresi yağ ve gresdir. Yağ partiküllerinin arıtım sırasında membran yüzeyine ve porlarına tutunarak akının düşmesine sebep olduğu literatürde yağlı sularla

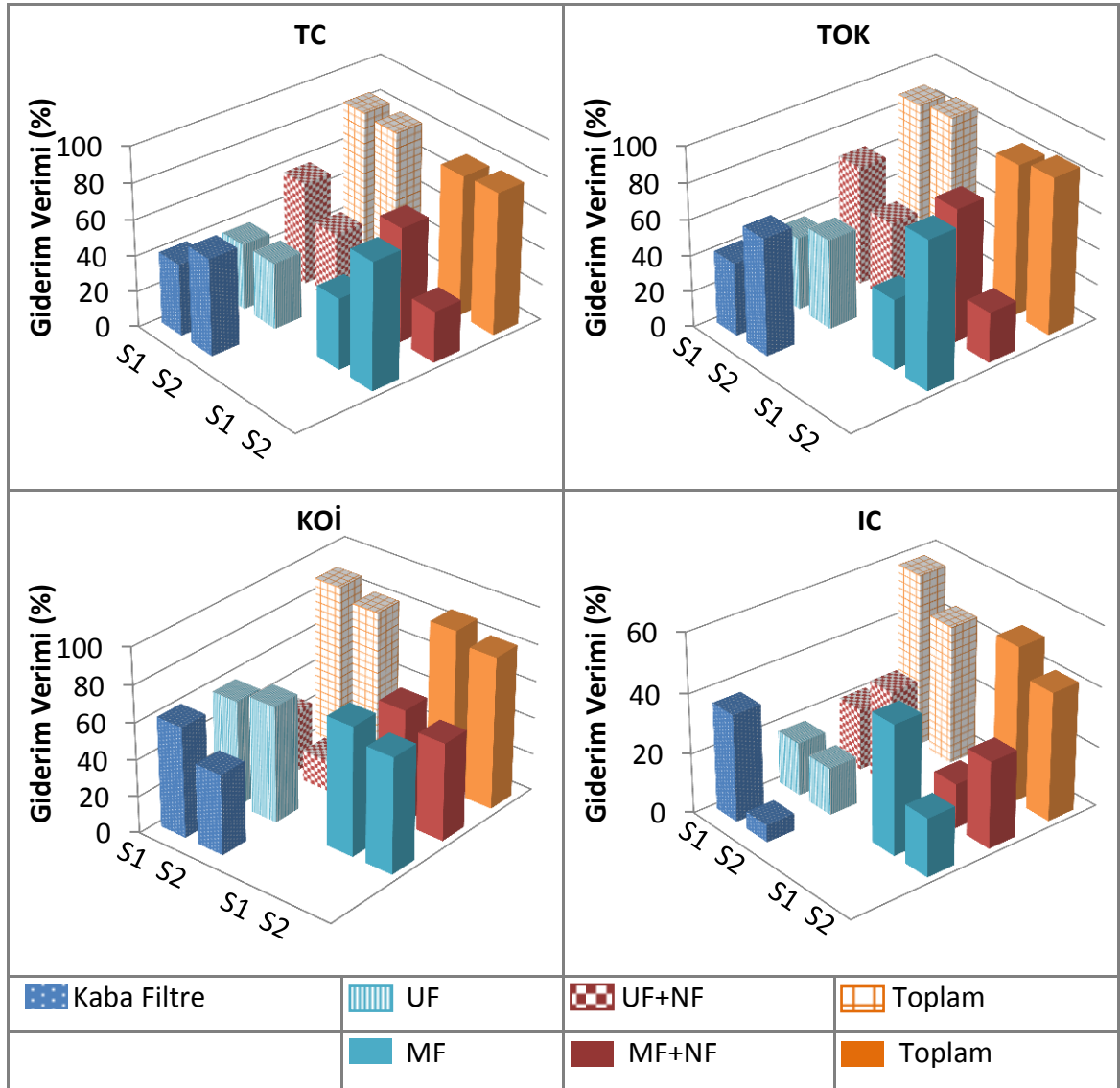
gerçekleştirilen çalışmalarda belirtilmiştir [83], [85], [91]. Şekil 5.81’de S1 ve S2 sintine sularının arıtımında elde edilen konsantre fazlarındaki yağ ve gres ve yüzey aktif madde konsantrasyon artışları yüzdesel ve karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Özellikle ham sintine suyunun doğrudan arıtıldığı MF arıtımındaki konsantre fazlarında yağ ve gres konsantrasyon artışında ciddi düşüş söz konusudur. S1 ve S2 sintine sularının MF membran arıtımı sonrası elde edilen konsantre fazlarındaki yağ ve gres konsantrasyon azalması sırasıyla %77,6 ve %90,8 olarak ölçülmüştür. Bu da MF membranlarda ciddi tıkanma sorunlarının görülebileceğinin bir işareti olarak yorumlanabilir. Genel olarak bakıldığında ise, S1 sintine suyunun arıtılması sonunda elde edilen konsantre fazındaki yağ ve gres konsantrasyonunun S2 sintine suyunun arıtılması sonunda elde edilen konsantre fazındaki yağ ve gres konsantrasyona göre daha az düşüş eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu da S2 sintine suyunun arıtılmasında kullanılan membranlarda daha yüksek akı kaybı olabileceğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir.



Şekil 5.81 S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımında elde edilen konsantre fazlarındaki yağ ve gres ve yüzey aktif madde artışı

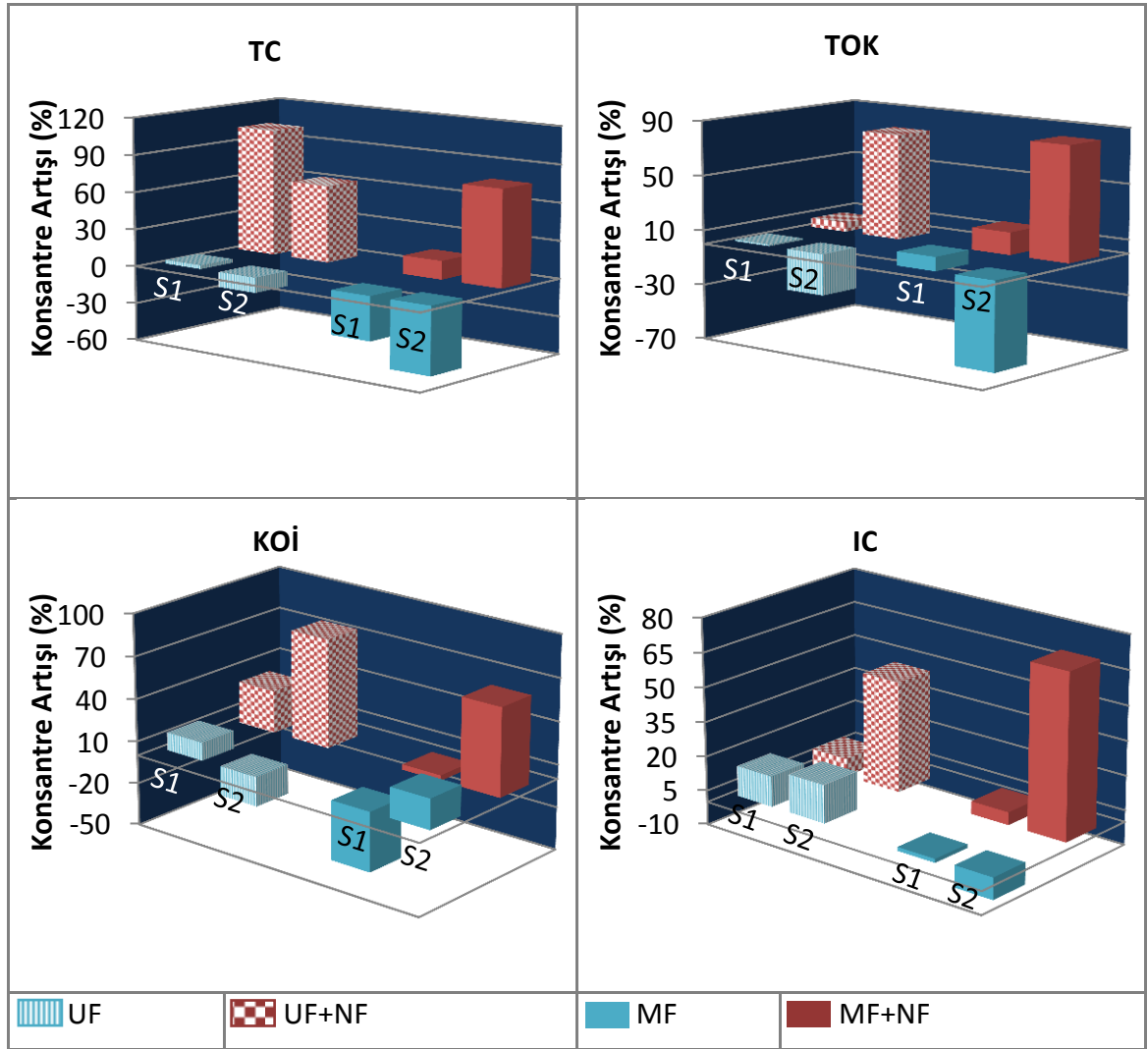
Şekil 5.82’de KOİ, TC, TOK ve IC parametrelerinin her bir konfigürasyonda ve her bir atıksu için giderim verimleri yüzdesel olarak verilmiştir. S1 ve S2 sintine sularının başlangıç KOİ konsantrasyonları oldukça farklı olmakla birlikte her bir membran çalışması sonunda birbirine çok yakın giderim verimleri elde edilmiştir. UF ve MF arıtımlarında her iki sintine suyunda da ortalama %63 giderim verimleri elde edilmiştir. NF membran arıtımından sonra KOİ değerleri 80 mg/L değerinin altına düşmüştür.

Toplam karbon ve toplam organik karbon giderim verimleri ise her iki sintine suyunda ve her bir arıtım basamağında benzer eğilim göstermiştir ve bütün setlerin sonunda TC ve TOK parametrelerinde sırasıyla yaklaşık %80 ve %85 giderim verimleri elde edilmiştir. En yüksek IC giderim verimi %58 ile kaba filtre+UF+NF konfigürasyonunda elde edilirken, S2 sintine suyu için aynı konfigürasyonda %46,5 giderim verimi sağlanmıştır. MF+NF arıtımı ile S1 ve S2 sintine sularında sırasıyla %51,8 ve %42,9 giderim verimleri elde edilmiştir. TC, TOK, KOİ ve IC parametreleri için bütün sonuçlar değerlendirildiğinde giderim verimlerinde benzer ve uygulanabilir sonuçlar elde edildiği görülmektedir. S1 ve S2 sintine sularının her ikisinde de kaba filtre ve MF arıtımı sonrası SKKY Tablo 19’da verilen deşarj limitleri sağlanmıştır.



Şekil 5.82 S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımındaki KOİ, TC, TOK ve IC giderim verimleri

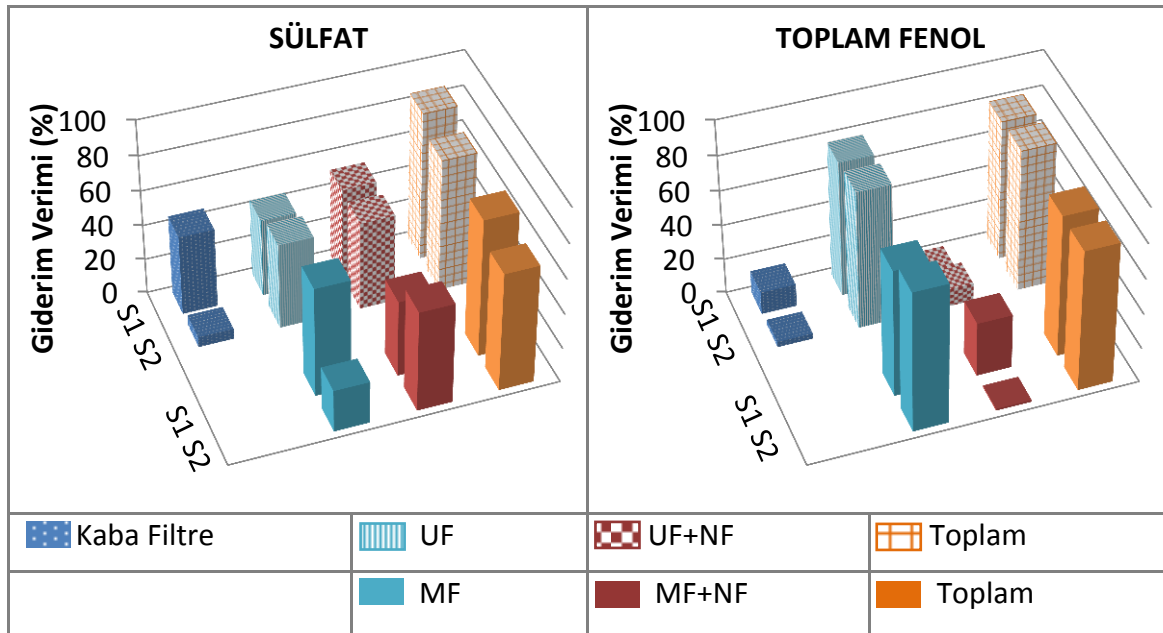
TC, TOK, KOİ ve IC parametrelerinin konsantre fazlarındaki artışları yüzdesel olarak Şekil 5.83’de verilmiştir. Bu 4 parametre için konsantre fazlarındaki genel eğilim MF, UF ve UF sonrasında gerçekleştirilen NF membran arıtımında azalma yönünde olmuştur. Bu da bu iki membranla gerçekleştirilen çalışmalarda akı azalmasının membranın yüzeyinde ve/veya porlarında karbon kaynaklı birikimden kaynaklı olabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.83 S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımında elde edilen konsantre fazlarındaki TC, TOK, KOİ ve IC artışı

Şekil 5.84’de sülfat ve toplam fenol parametrelerinin her bir konfigürasyonda ve her bir atıksu için giderim verimleri yüzdesel olarak verilmiştir. S1 ve S2 sintine sularının başlangıç sülfat konsantrasyonu sırasıyla 760 mg/L ve 3.220 mg/L olarak ölçülmüştür. Sülfat parametresinde kaba filtre ve mikrofiltrasyon membranıyla arıtım sonuçları birbirine paralel çıkmıştır ve S1 sintine suyunun arıtımında çok daha yüksek giderim

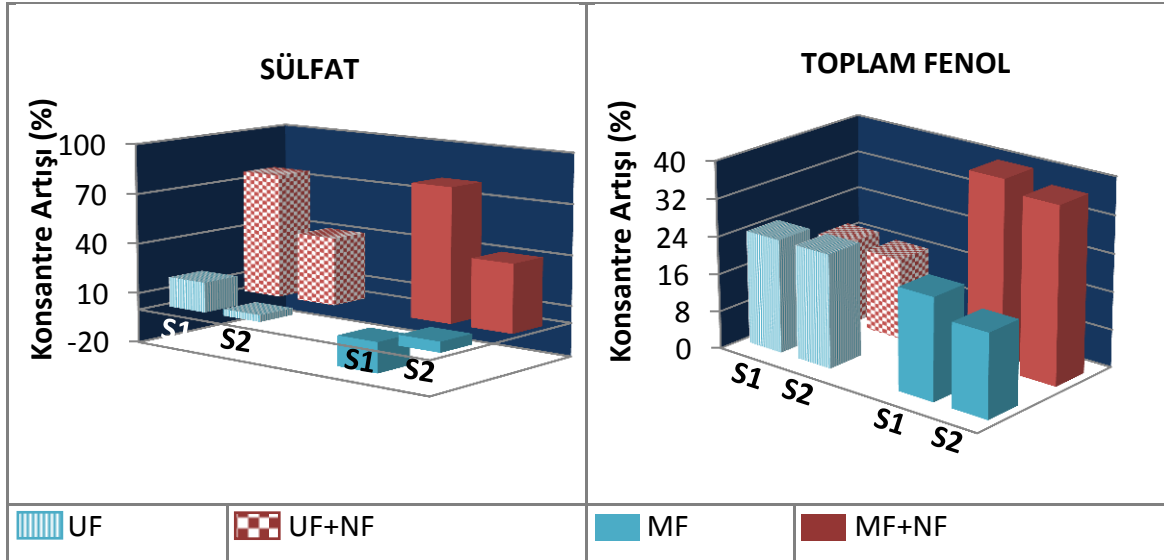
verimleri elde edilmiştir. Kaba filtreden sonra UF membranıyla S1 ve S2 sintine sularının arıtımında %44,1 ve %48,7 gibi benzer giderim verimleri elde edilmiştir. Nanofiltrasyonla arıtımda da her iki kombinasyonda ve her iki sintine suyu içinde %50 civarında giderim verimleri elde edilmiş ve giderim verimleri S2 sintine suyunda biraz daha düşük olmakla beraber benzer arıtma metotlarında benzer giderim verimleri elde edilmiştir. Toplam fenol konsantrasyonu her iki sintine suyunda da aynı değerde ölçülmüştür. Buna paralel olarak giderim verimleri de her bir arıtma yönteminde ve basamağında benzer çıkmıştır. Kaba filtre ile arıtımın toplam fenol gideriminde bir etkisi olmamakla birlikte arıtımın büyük bir kısmı UF ve MF membranla arıtım basamaklarında gerçekleşmiştir ve ortalama giderim verimi %75 olarak ölçülmüştür. Toplam fenol giderim verimleri ise %81 olarak ölçülmüştür. Sülfat ve toplam fenol parametreleri için bütün sonuçlar değerlendirildiğinde giderim verimlerinde benzer ve uygulanabilir sonuçlar elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.84 S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımındaki sülfat ve toplam fenol giderim verimleri

Sülfat ve toplam fenol parametrelerinin konsantrasyonlarındaki artışları yüzdesel olarak Şekil 5.85’de verilmiştir. Toplam fenol parametresinde bütün arıtma basamaklarında artışlar görülmektedir. Bu da bu maddenin membran yüzeyinde ve/veya porlarında tutunmadığı veya az miktarda tutunduğu şeklinde yorumlanabilir. Konsantrasyonundaki sülfat parametresinde ise büyük oranda azalmalar gözlenmiştir. %40 civarında

arıtımların elde edildiği UF ve MF membran arıtımlarında konsantre fazındaki ufak artışlar veya azalma bu membranlarda tutunmanın veya birikmenin göstergesi olarak kabul edilebilir.



Şekil 5.85 S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtımında elde edilen konsantre fazlarındaki sülfat ve toplam fenol artışı

Çizelge 5.27’de S1 ve S2 sintine sularının membranla arıtımı sonunda CN^- , F^- , Cu ve Ni değerlerindeki değişimler özetlenmiştir. CN^- , F^- ve Cu parametrelerinin ham sintine suyu konsantrasyonları Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 19’de verilen değerlerin altındadır. Ham sintine suyu siyanür konsantrasyonları her iki atıksuda da aynı ölçülmüştür ve UF ve MF membranla arıtmadan sonra siyanür değerleri 0,01 mg/L konsantrasyonunun altına düşmüştür. F^- , Cu ve Ni parametrelerinin hepsi S1 sintine suyunda daha yüksek ölçülmüştür. Florür giriş konsantrasyonu 0,67 mg/L olan S2 sintine suyu numunesinde her iki konfigürasyonda da NF membran arıtımından sonra 0,1 mg/L değerinin altına inilmiştir. S1 sintine suyunda ise kaba filtre+UF+NF konfigürasyonu ile arıtım sonunda %80 MF+NF arıtımı sonunda %60 giderim verimleri elde edilmiştir. Bakır parametresinde S1 ve S2 sintine sularında kaba filtre+UF+NF konfigürasyonu ile arıtım sonunda sırasıyla %91 ve %90, MF+NF arıtımı sonunda sırasıyla %83 ve %88 giderim verimleri elde edilmiştir. Nikel parametresinde ise S1 ve S2 sintine sularında kaba filtre+UF+NF konfigürasyonu ile arıtım sonunda sırasıyla %66 ve %62, MF+NF arıtımı sonunda sırasıyla %31 ve %38 giderim verimleri elde edilmiştir. Yukarıda ve Çizelge 5.27’de verilen sonuçlar değerlendirildiğinde giriş

konsantrasyonları oldukça farklı olmasına karşın Cu ve Ni giderim verimlerinde benzer ve uygulanabilir sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 5.27 S1 ve S2 sintine sularının membranla arıtımında CN⁻, F⁻, Cu ve Ni parametrelerindeki değişim

Parametre		CN ⁻ (mg/L)		F ⁻ (mg/L)		Cu (mg/L)		Ni (mg/L)	
Atıksu Numunesi		S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
Ham		0,115	0,112	2,10	0,67	1,134	0,413	0,433	0,262
Kaba Filtre		0,028	0,020	1,41	0,44	0,500	0,227	0,331	0,194
MF	Süzüntü	<0,01	<0,01	0,96	0,19	0,359	0,108	0,395	0,184
	Konsantre	0,077	0,058	1,17	0,43	1,150	1,036	0,543	0,253
UF	Süzüntü	<0,01	<0,01	0,68	0,13	0,145	0,103	0,318	0,164
	Konsantre	0,012	0,018	1,33	0,36	0,832	1,069	0,376	0,306
MF+NF	Süzüntü	<0,01	<0,01	0,84	< 0,1	0,195	0,050	0,299	0,162
	Konsantre	<0,01	<0,01	1,07	0,24	0,412	0,624	0,402	0,207
UF+NF	Süzüntü	<0,01	<0,01	0,42	< 0,1	0,107	0,040	0,147	0,099
	Konsantre	<0,01	<0,01	0,92	0,19	0,245	0,526	0,358	0,213

5.4.3 Membran Tıkanma Boyutları

Membranların tıkanma boyutları, AFM görüntüleri, SEM-EDS analizleri, temas açıları ve Hermia Tıkanma Modeli kullanılarak değerlendirilmiştir. EDS elementel haritaları ile de membran yüzeyinde biriken elementler yüzdesel ağırlık türünden ölçülmüştür.

5.4.3.1 Temas Açısı Ölçümleri

Temiz membranlarda ve arıtım setleri sonunda kirlenmiş membranlarda temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 5.28’de verilmiştir. S1 ve S2 sintine sularının MF membranı ile arıtımı sonrası membranda gerçekleşen temas açısı artışı sırasıyla %72,3 (42,6°) ve %51,6 (30,4°) oranında olmuştur. S1 ve S2 sintine sularının UF membranı ile arıtımı sonrası membranda gerçekleşen temas açısı artışı sırasıyla %46,3 (30,9°) ve %25,6 (17,1°) oranında olmuştur. Kaba filtre ile arıtımın kullanıldığı UF membranla arıtımda çok daha düşük yüzeyel kirlilik ve düşük temas açısı artışları ölçülmüştür. Sintine suları karşılaştırıldığında ise S1 sintine suyunun arıtıldığı

membranlarda gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde daha yüksek artışlar ölçülmüştür. Ham ve kaba filtre ile arıtım sonrası sintine sularında gerçekleştirilen partikül boyut analiz sonuçlarının (Şekil 5.76) S2 sintine suyunda daha düşük çıkmış olması, bu su içerisindeki partiküllerin membranın yüzeyinde daha az tutulduğu, partiküllerin daha ağırlıklı olarak süzüntü fazına geçiş yaptığı ve/veya membran porlarında tutulduğu şeklinde yorumlanabilir. Her iki sintine suyunun UF ve MF membranlarıyla arıtımı sonrası gerçekleştirilen süzüntü fazındaki analizlerde büyük farklar olmadığı göz önünde bulundurulunca S2 sintine suyundaki bu partiküllerin ağırlıklı olarak membran porlarına tutulduğu şeklinde yorum yapılabilir.

Çizelge 5.28 S1 ve S2 sintine sularının arıtımında kullanılan temiz ve kirlenmiş membranların temas açıları

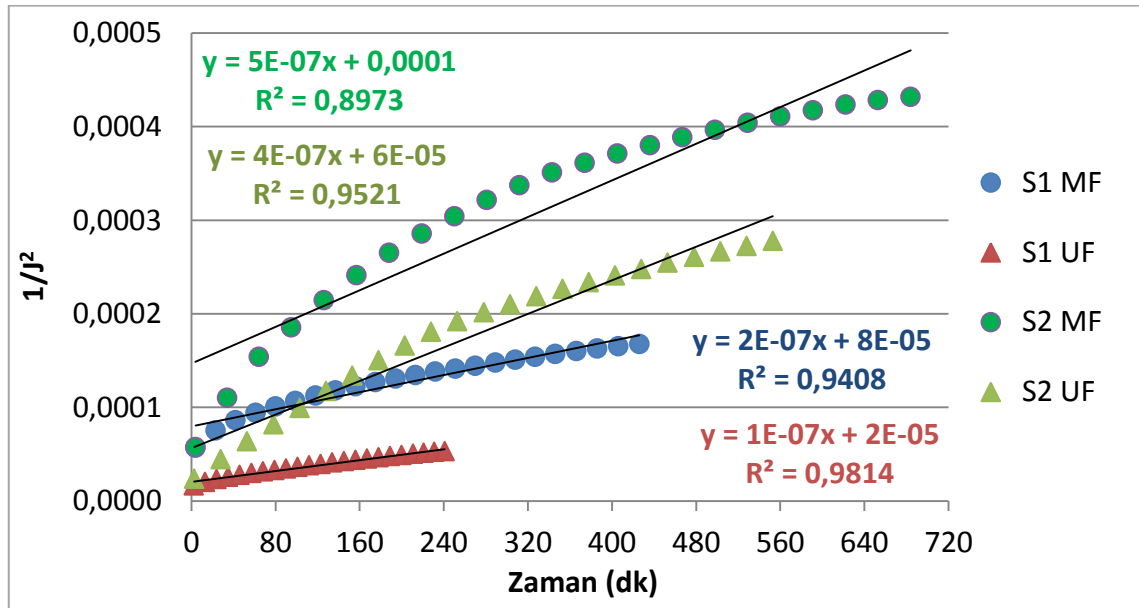
Sintine Suyu	S1		S2	
Membran	Temiz	Kirli	Temiz	Kirli
MP005P	58,9°	101,5°	58,9°	89,3°
MP005P+NP010P	55,1°	81,0°	55,1°	75,1°
UP150P	66,7°	97,6°	66,7°	83,8°
UP150P+NP010P	55,1°	73,3°	55,1°	66,9°

MF ve UF arıtımı sonrasında aynı basınç, gözenek boyutu ve membran malzemesinden yapılmış nanofiltrasyon membranla arıtıma geçilmiştir. Kaba filtre ile arıtımın olduğu UF ve akabinde kullanılan NF arıtımındaki temas açısı artışları MF+NF arıtımında gerçekleşen temas açısı artışlarından daha düşük gerçekleşmiştir. S1 ve S2 sintine sularının MF arıtımını takiben gerçekleştirilen NF membranı ile arıtımı sonrası membranda gerçekleşen temas açısı artışı sırasıyla %47,0 (25,9°) ve %36,3 (20,0°) oranında olmuştur. S1 ve S2 sintine sularının UF arıtımını takiben gerçekleştirilen NF membranı ile arıtımı sonrası membranda gerçekleşen temas açısı artışı sırasıyla %33,0 (18,2°) ve %21,4 (11,8°) oranında olmuştur. UF ve MF membranlarıyla arıtım sonrası gerçekleşen temas açısı artışlarına benzer bir şekilde S1 sintine suyunun arıtıldığı NF membranlarındaki temas açılarındaki artış S2 sintine suyunun arıtıldığı NF membranlarındaki temas açılarındaki artıştan daha yüksek ölçülmüştür. UF ve MF arıtmaları sonrasında süzüntü fazlarında gerçekleştirilen partikül boyut analiz

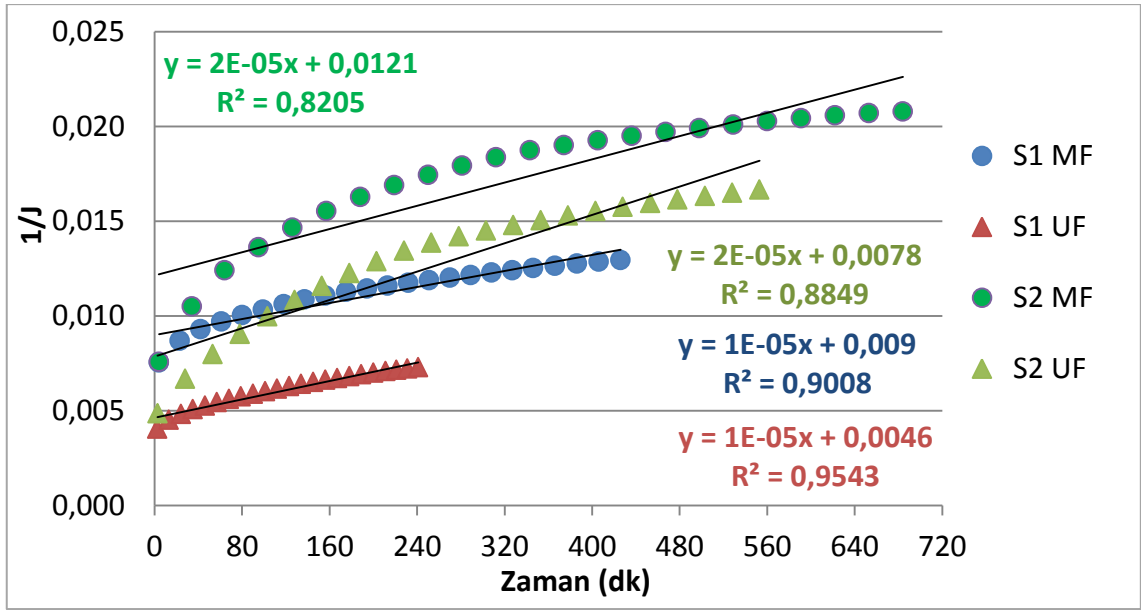
sonuçlarının (Şekil 5.77) S2 sintine suyunda daha düşük çıkmış olması, bu su içerisindeki partiküllerin membranın yüzeyinde daha az tutulduğu, partiküllerin daha ağırlıklı olarak süzüntü fazına geçiş yaptığı ve/veya membran porlarında tutunduğu şeklinde yorumlanabilir. Her iki sintine suyunun NF membranlarıyla arıtımı sonrası gerçekleştirilen süzüntü fazındaki analizlerde büyük farklar olmadığı göz önünde bulundurulunca S2 sintine suyundaki bu partiküllerin ağırlıklı olarak membran porlarına tutunduğu şeklinde yorum yapılabilir.

5.4.3.2 Hermia Tıkanma Modeli

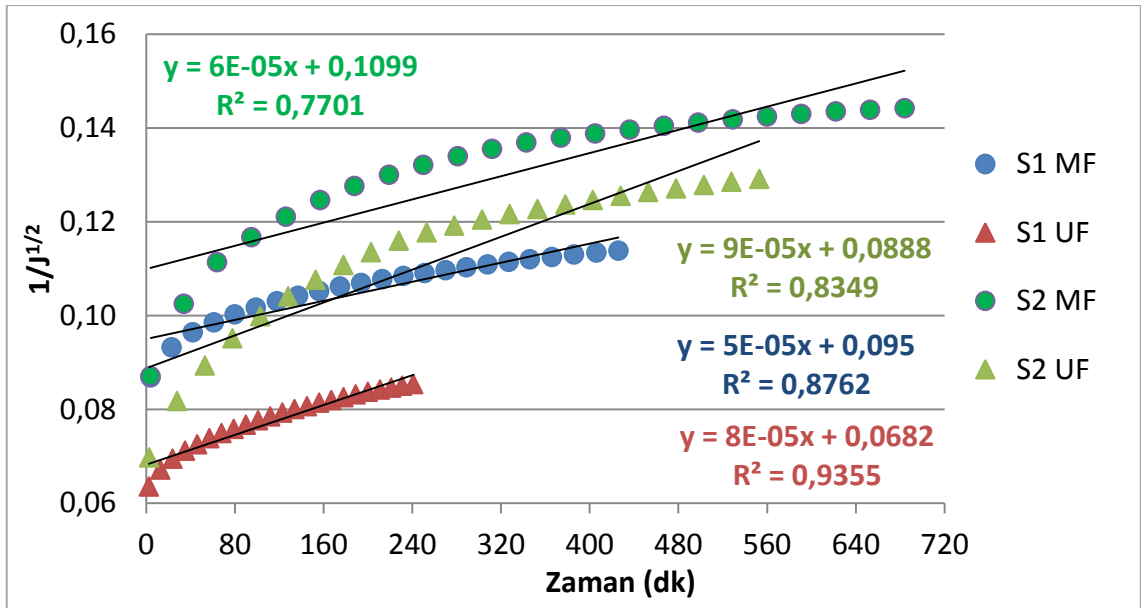
Kirlenme mekanizmalarının anlaşılması için S1 ve S2 sintine sularının MF ve UF membranlarla arıtımında elde edilen akı değerleri Hermia Tıkanma Modeli'ne uygulanmış ve zamana karşı $1/J^2$ (Şekil 5.86), $1/J$ (Şekil 5.87), $1/J^{1/2}$ (Şekil 5.88) ve $\ln(1/J)$ (Şekil 5.89) grafikleri çizilmiştir.



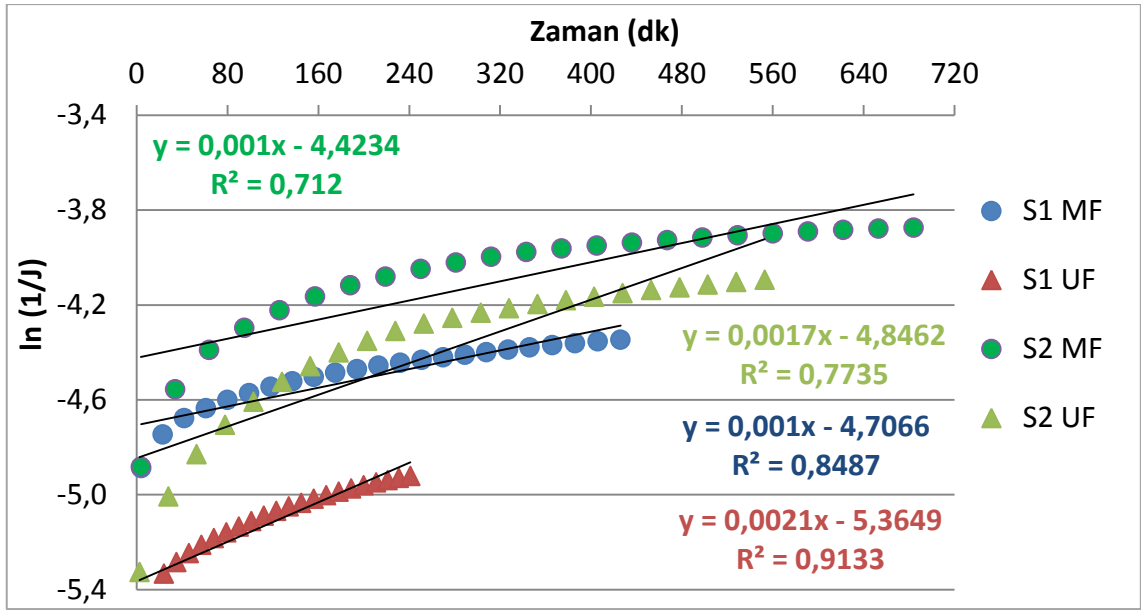
Şekil 5.86 S1 ve S2 sintine sularının MF ve UF membranlarıyla arıtımına ait kek filtrasyonu grafiği



Şekil 5.87 S1 ve S2 sintine sularının MF ve UF membranlarıyla arıtımına ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği



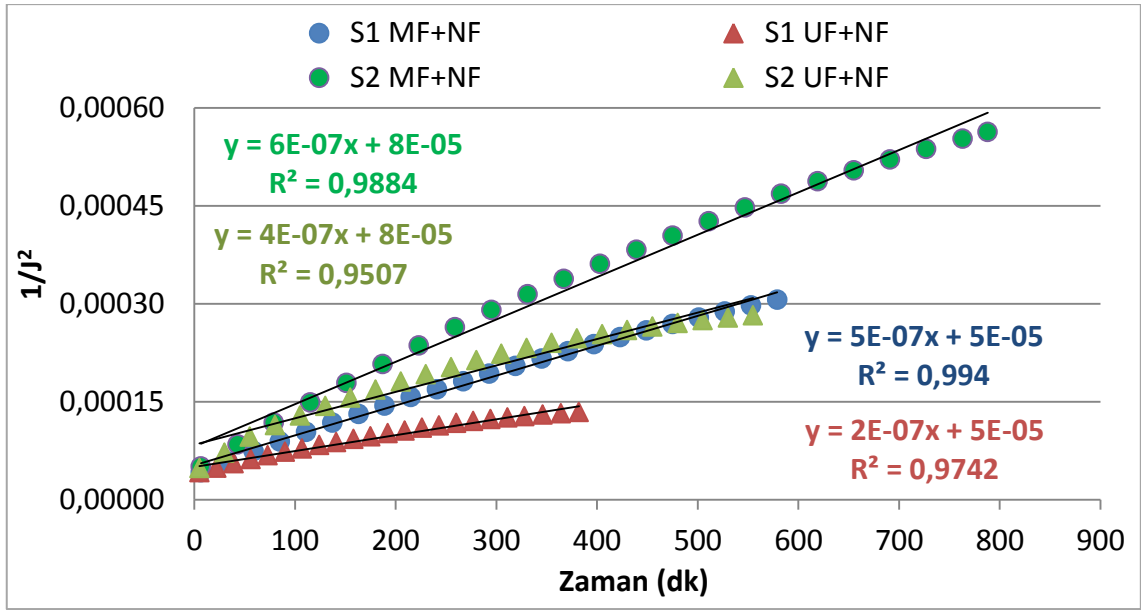
Şekil 5.88 S1 ve S2 sintine sularının MF ve UF membranlarıyla arıtımına ait standart gözenek tıkanması grafiği



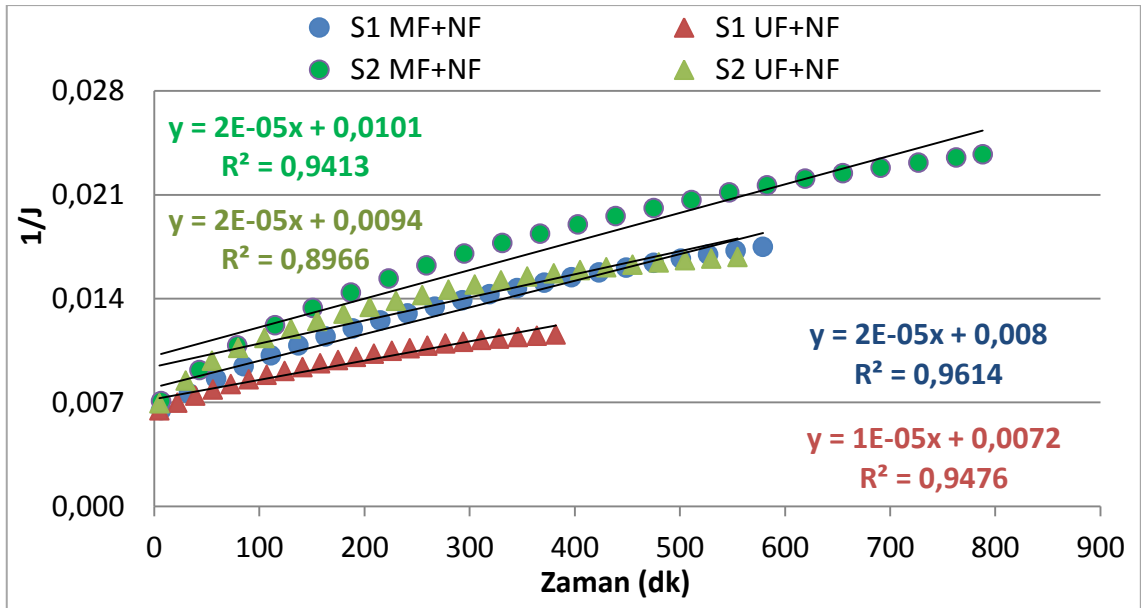
Şekil 5.89 S1 ve S2 sintine sularının MF ve UF membranlarıyla arıtımına ait tam gözenek tıkanması grafiği

Tıkanma modelleri incelendiğinde en büyük R^2 değerlerinin her iki sintine suyunda ve her iki membran arıtımında kek filtrasyonu grafiğinde elde edildiği görülmüştür. Waniek vd. tarafından [95] gerçekleştirilen çalışmada atıksuların membranlarla arıtımında meydana gelen membran kirliliğinin tek bir kirlilik mekanizmasıyla açıklanamayacağı belirtilmiştir. Bu çalışmada en yüksek R^2 değerleri kek filtrasyonu grafiğinde elde edilmekle birlikte özellikle ara seviye gözenek tıkanmasının da etkili olduğu görülmektedir. Bütün R^2 değerleri incelendiğinde ise her iki sintine suyunun UF ve MF ile arıtımında membranlarda kek filtrasyonu ağırlıklı olmak üzere karışık bir tıkanma mekanizmasının gerçekleştiği görülmektedir. Hermia Tıkanma Modeli'nden elde edilen sonuçlar temas açısı sonuçlarıyla (Çizelge 5.28) örtüşmektedir. S1 ve S2 sintine sularının UF ve MF membranlarıyla arıtımında elde edilen akıların Hermia Tıkanma Modeli'ne uygulanması sonucu elde edilen en büyük R^2 değerleri bütün grafiklerde S1 sintine suyunun UF membran ile arıtımında elde edilmiştir.

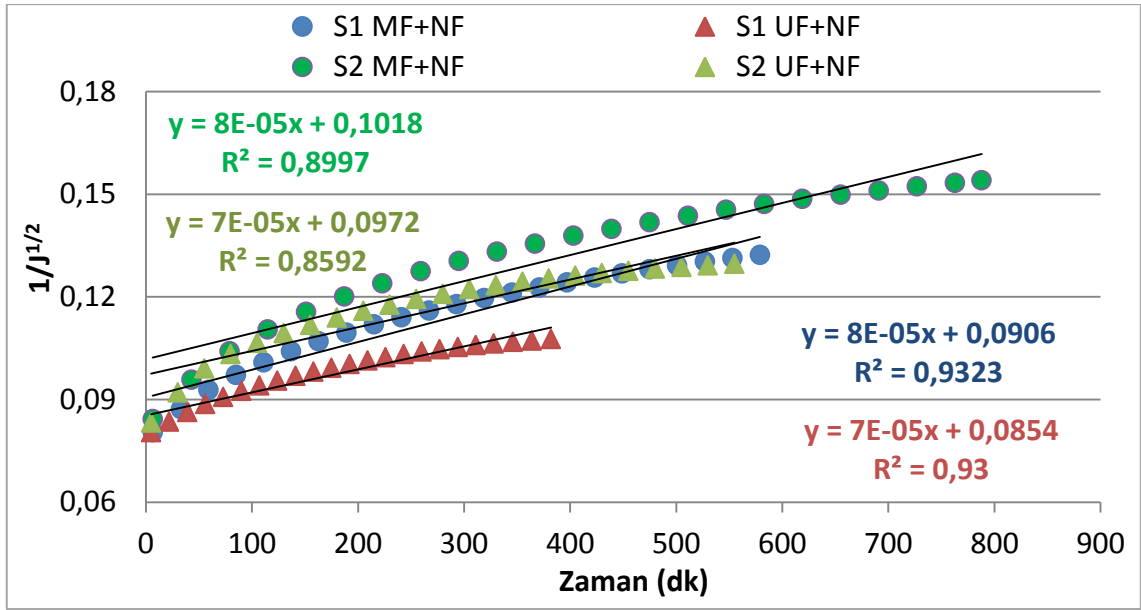
Kirlenme mekanizmalarının anlaşılması için S1 ve S2 sintine sularının MF ve UF membranlarıyla arıtımları sonrasında NF membranlarla arıtımlarında elde edilen akı değerleri Hermia Tıkanma Modeli'ne uygulanmış ve zamana karşı $1/J^2$ (Şekil 5.90), $1/J$ (Şekil 5.91), $1/J^{1/2}$ (Şekil 5.92) ve $\ln(1/J)$ (Şekil 5.93) grafikleri çizilmiştir.



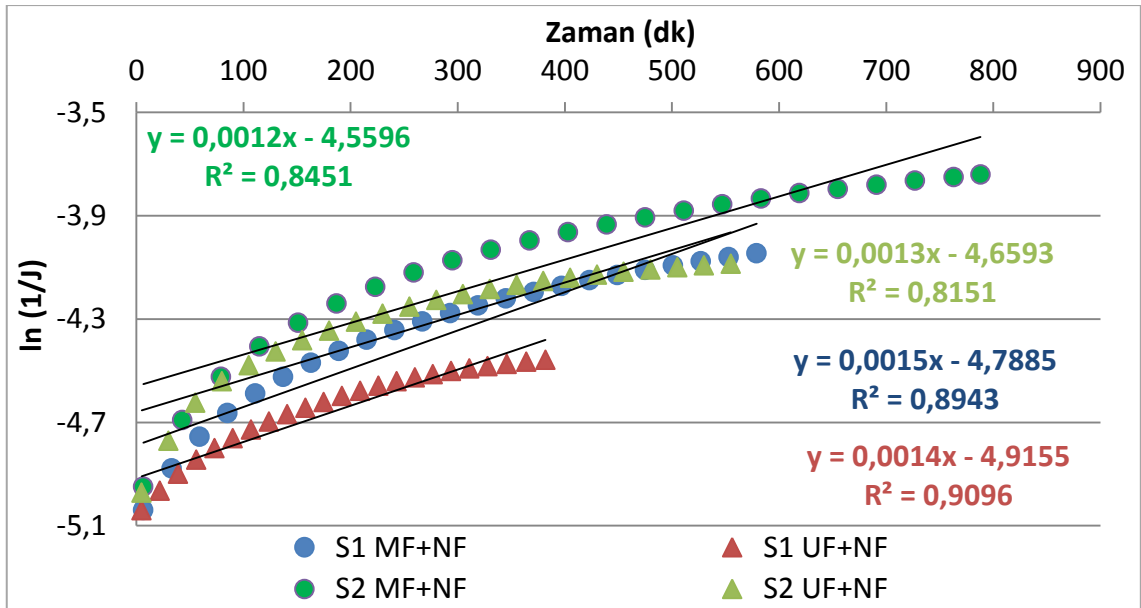
Şekil 5.90 S1 ve S2 sintine sularının NF membranlarıyla arıtımına ait kek filtrasyonu grafiği



Şekil 5.91 S1 ve S2 sintine sularının NF membranlarıyla arıtımına ait ara seviye gözenek tıkanması grafiği



Şekil 5.92 S1 ve S2 sintine sularının NF membranlarıyla arıtımına ait standart gözenek tıkanması grafiği



Şekil 5.93 S1 ve S2 sintine sularının NF membranlarıyla arıtımına ait tam gözenek tıkanması grafiği

Tıkanma modelleri incelendiğinde en büyük R^2 değerlerinin her iki sintine suyunda ve her iki kombinasyonla arıtımda da kek filtrasyonu grafiğinde elde edildiği görülmüştür. Waniek vd. tarafından [95] gerçekleştirilen çalışmada atıksuların membranlarla arıtımında meydana gelen membran kirliliğinin tek bir kirlilik mekanizmasıyla açıklanamayacağı belirtilmiştir. En yüksek R^2 değerleri bütün grafiklerde S1 sintine

suyunun her iki kombinasyonla arıtımındaki çalışmalarda elde edilmiştir. R^2 değerlerine bakıldığında S1 sintine suyunun arıtımı neticesinde membranlarda karışık bir tıkanma mekanizmasının etkili olduğu görülmektedir. S1 sintine suyunun her iki kombinasyonla arıtımındaki çalışmalarda ise tıkanma mekanizmasının daha çok kek filtrasyonu ve ara seviye gözenek tıkanmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Membranlarda meydana gelen akı kayıplarında, etkili olan mekanizmanın belirlenmesi maksadıyla Hermia Tıkanma Modelleri kullanılmıştır. Modellere ait R^2 korelasyon katsayıları S1 ve S2 sintine sularının optimum şartlarda arıtıldığı UF+NF ve MF+NF kombinasyonları için verilmiştir.

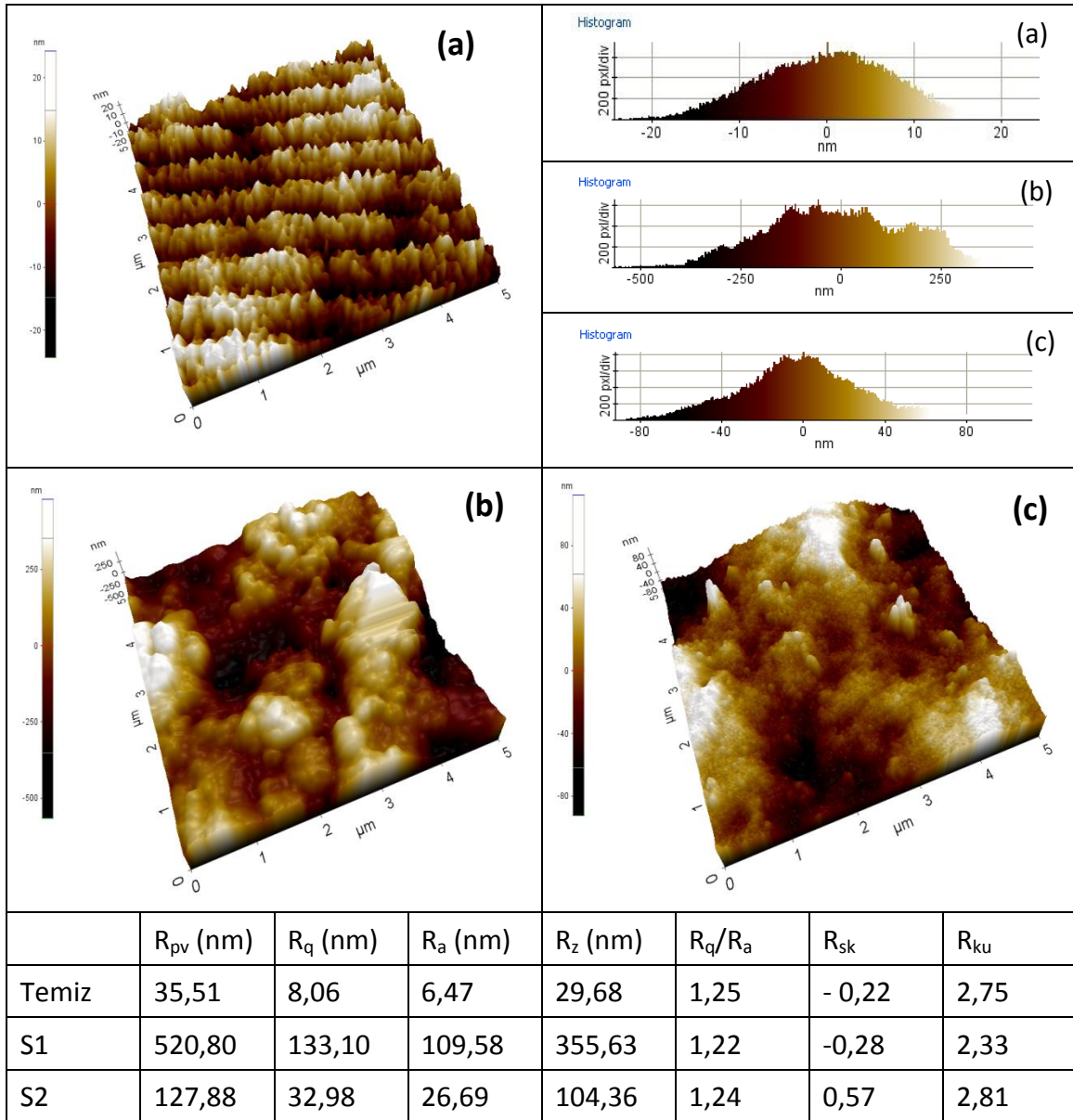
Çizelge 5.29 MF, UF ve NF membranları için Hermia Tıkanma Modeli'ne ait R^2 değerleri

Sintine Suyu	Arıtım Türü	R^2 Değerleri			
		Tam Gözenek Tıkanması	Standart Gözenek Tıkanması	Ara Seviye Gözenek Tıkanması	Kek Tabakası
S1	MF	0,8487	0,8762	0,9008	0,9408
S2	MF	0,7120	0,7701	0,8205	0,8973
S1	UF	0,9133	0,9355	0,9543	0,9814
S2	UF	0,7735	0,8349	0,8849	0,9521
S1	MF+NF	0,8943	0,9323	0,9614	0,9940
S2	MF+NF	0,8451	0,8997	0,9413	0,9884
S1	UF+NF	0,9096	0,9300	0,9476	0,9742
S2	UF+NF	0,8151	0,8592	0,8966	0,9507

5.4.3.3 AFM Görüntüleri

Uygulanabilirlik çalışmalarında MP005P mikrofiltrasyon, UP150P ultrafiltrasyon ve NP010P nanofiltrasyon membranları kullanılmıştır. S1 ve S2 sintine suları UF+NF ve MF+NF olmak üzere iki farklı membran konfigürasyonu ile arıtılmıştır. Temiz membranların ve arıtım çalışmaları sonunda sintine suyu içerisindeki kirleticilerle kirlenmiş membranların AFM görüntüleri çekilmiştir. Şekil 5.94'de temiz ve kirli MP005P membranların, Şekil 5.95'de temiz ve kirli UP150P membranların, Şekil 5.96'da MF arıtımı sonrasında kullanılan temiz ve kirli NP010P membranların ve Şekil

5.97’de UF arıtımı sonrasında kullanılan temiz ve kirli NP010P membranların 3 boyutlu AFM görüntüleri ve yüzey profil analizleri verilmiştir.



Şekil 5.94 (a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında kullanılan MP005P mikrofiltasyon membranların 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi

Şekil 5.94’de membranların 3 boyutlu görüntüleri incelendiğinde S1 sintine suyunun arıtıldığı MF membranda çok daha fazla yüzeysel birikim gözükmemektedir ve bu birikim 250 nm yüksekliğe kadar ulaşmıştır ve R_{pv} , R_q , R_a ve R_z değerlerindeki yüksek artışlarda bu membranın yüzeyindeki kirliliğin yüksek olduğuna işaret etmektedir. S2 sintine suyunun arıtıldığı MF membranda ise daha az yüzeysel birikimden söz etmek mümkündür ve yüzeysel birikim 80 nm yüksekliğe ulaşmıştır. R_{pv} , R_q , R_a ve R_z değerleri

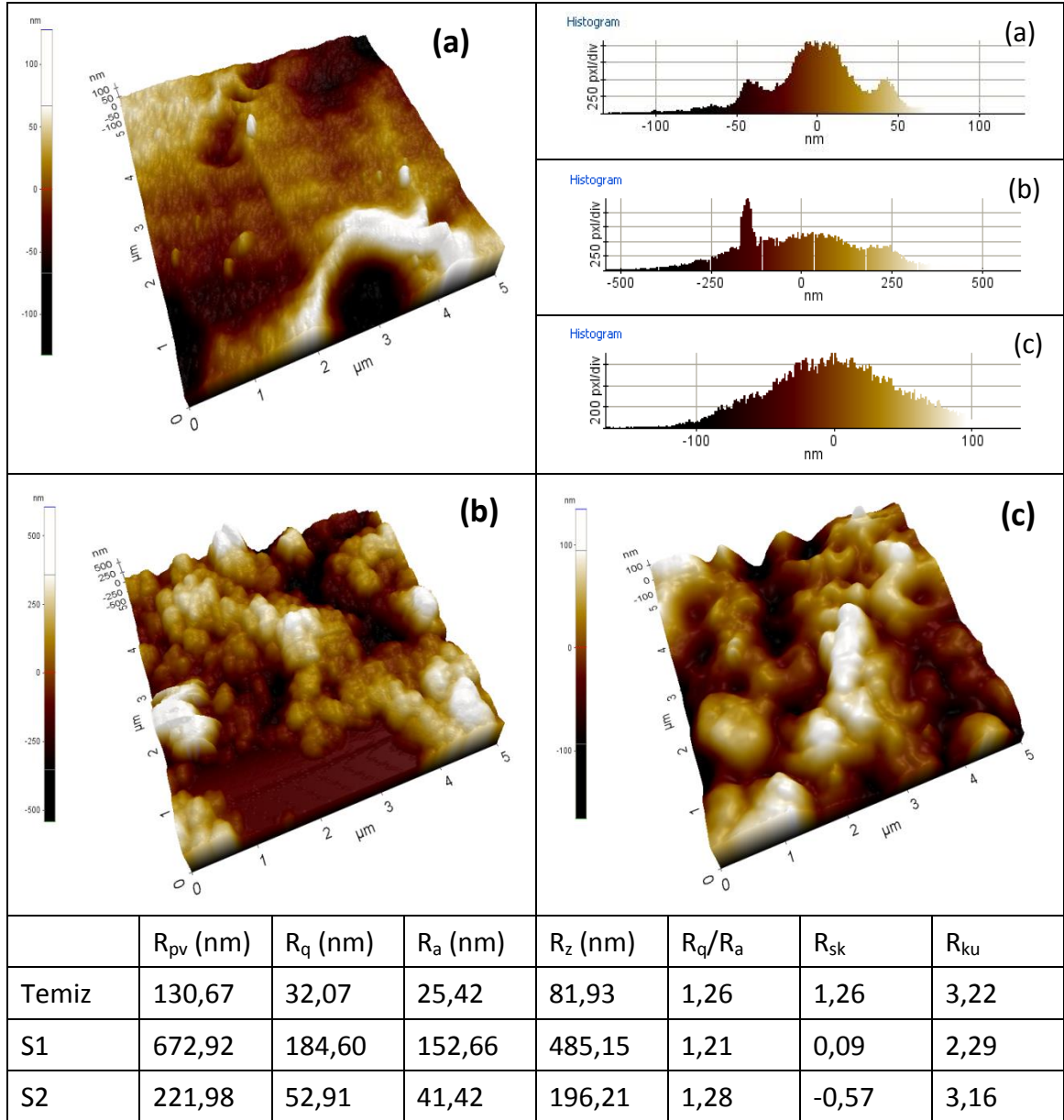
de bu membranin yüzeyindeki kirliliğin daha az olduğunu göstermektedir. AFM sonuçları bu bağlamda Çizelge 5.28’de verilen temas açısı ölçümleri ile de paralellik göstermektedir.

R_q/R_a parametresinin 1,25 değerine yakın olması yüzey pürüzlülüğünün mükemmelliğinin bir göstergesidir. MP005P membranlarla S1 ve S2 sintine sularının arıtımı sonunda R_q/R_a değeri sırasıyla 1,22 ve 1,24 olarak ölçülmüştür (Şekil 5.94). Bu da kirleticilerin membran yüzeylerinde eşit olarak dağıldığının bir göstergesidir. R_{ku} değeri MP005P MF temiz membran için 2,75, S1 sintine suyunun arıtımı sonrasında 2,33 ve S2 sintine suyunun arıtımı sonrasında 2,81 olarak bulunmuştur. R_{ku} değerinin 3’ten küçük olması yüzeyin engebeli bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir. R_{sk} yüzeyin iyi yük taşıyıp taşımayacağını bir göstergesidir ve negatif değerler yüzeyin iyi yük taşıyabileceğini göstermektedir. S1 sintine suyunun arıtıldığı MF membranında bu değer - 0,28 olarak bulunmuştur ve bu da bu membranın yüzeyinin daha fazla yük taşıyabileceğinin göstergesidir. S2 sintine suyunun arıtıldığı MF membranında ise bu değer pozitif bulunmuştur. Bu sonuçtan membranın yüzeyinin kaplandığını ve daha fazla yük taşıyamayacağı anlaşılmaktadır.

Şekil 5.95’de membranların 3 boyutlu görüntüleri incelendiğinde S1 sintine suyunun arıtıldığı UF membranda çok daha fazla yüzeysel birikim gözükmemektedir ve bu birikim 250 nm yüksekliğe kadar ulaşmıştır ve R_{pv} , R_q , R_a ve R_z değerlerindeki yüksek artışlarda bu membranın yüzeyindeki kirliliğin yüksek olduğuna işaret etmektedir. S2 sintine suyunun arıtıldığı UF membranda ise daha az yüzeysel birikimden söz etmek mümkündür ve yüzeysel birikim 100 nm yüksekliğe ulaşmıştır. R_{pv} , R_q , R_a ve R_z değerleri de bu membranın yüzeyindeki kirliliğin daha az olduğunu göstermektedir. AFM sonuçları bu bağlamda Çizelge 5.28’de verilen temas açısı ölçümleri ile de paralellik göstermektedir.

R_q/R_a parametresinin 1,25 değerine yakın olması yüzey pürüzlülüğünün mükemmelliğinin bir göstergesidir. UP150P membranlarla S1 ve S2 sintine sularının arıtımı sonunda R_q/R_a değeri sırasıyla 1,21 ve 1,28 olarak ölçülmüştür (Şekil 5.95). Bu da kirleticilerin membran yüzeylerinde nispeten eşit olarak dağıldığının bir göstergesidir. R_{ku} değeri UP150PUF temiz membran için 3,22, S1 sintine suyunun arıtımı sonrasında

2,29 ve S2 sintine suyunun arıtımı sonrasında 3,16 olarak bulunmuştur. R_{ku} değerinin 3'ten küçük olması yüzeyin engebeli bir yapıya sahip olduğunun, 3'ten büyük olması piklerin olduğunun göstergesidir. S1 sintine suyunun arıtımı sonrası UF membranının yüzeyinde engebeler, S2 sintine suyunun arıtımı sonrasında ise daha ziyade piklerin olduğu anlaşılmakla beraber R_{ku} değerinin 3'e yakın olması yüzeyin mükemmelliğine de işaret etmektedir.



Şekil 5.95 (a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında kullanılan UP150P ultrafiltrasyon membranların 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi

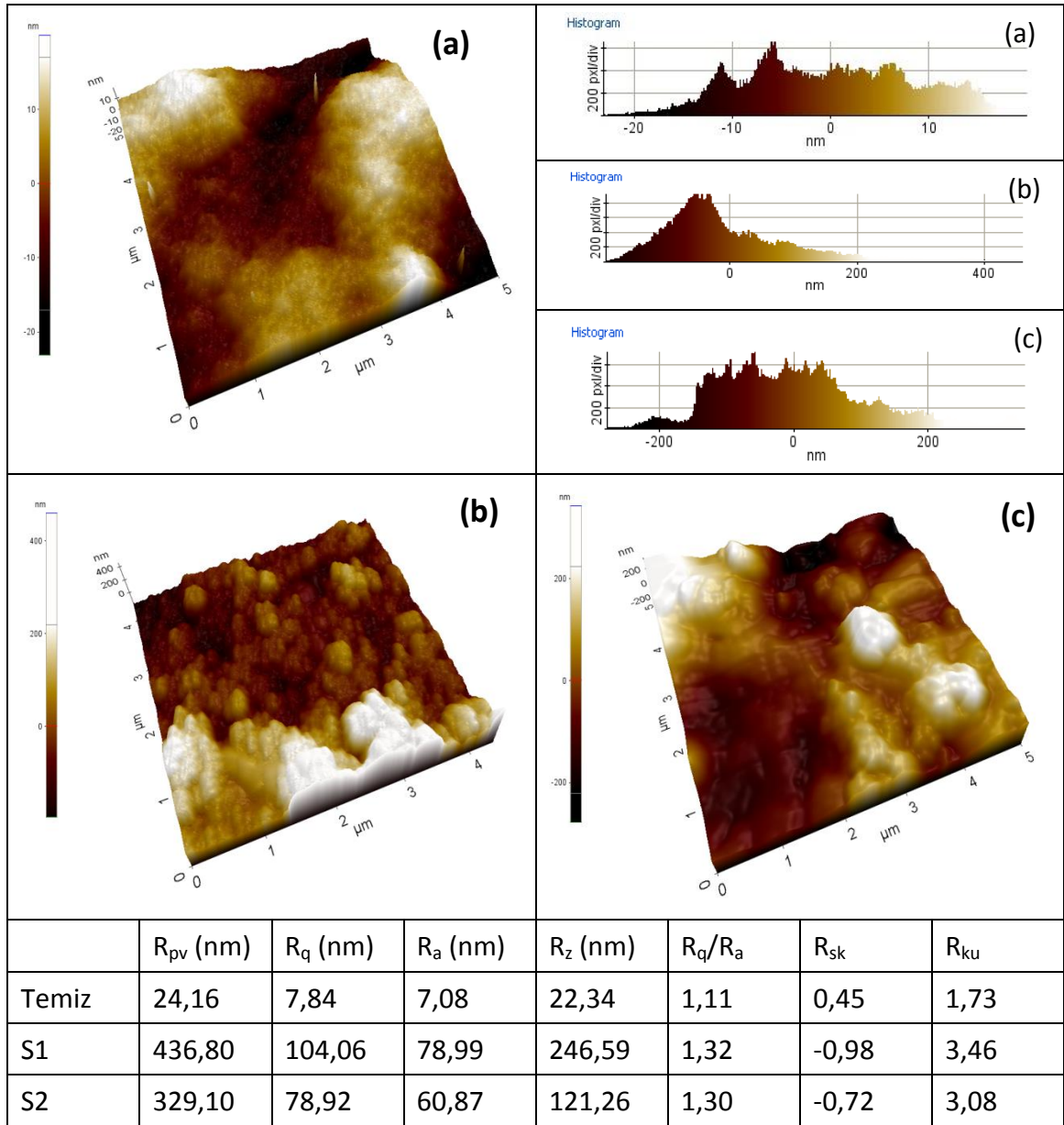
R_{sk} yüzeyin iyi yük taşıyıp taşımayacağını bir göstergesidir ve negatif değerler yüzeyin iyi yük taşıyabileceğini göstermektedir. S1 sintine suyunun arıtıldığı UF membranında bu değer 0,09 olarak ve S2 sintine suyunun arıtıldığı UF membranında ise bu değer - 0,57 olarak bulunmuştur (Şekil 5.95). Buradan özellikle S2 sintine suyunun arıtıldığı UF membranının daha fazla yük taşıyabileceği anlaşılmaktadır.

MF ve kaba filtre ile arıtım sonrası kullanılan UF membranlar karşılaştırılmalı olarak incelendiğinde ise yüzeysel birikim bakımından birbirine yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Şekil 5.96'da membranların 3 boyutlu görüntüleri incelendiğinde S1 ve S2 sintine sularının MF arıtımı sonrasında arıtıldığı NF membranlarda benzer yüzeysel birikimler gözükmemektedir. Bu birikimler 200 nm yüksekliğe kadar ulaşmakla beraber R_{pv} , R_q , R_a ve R_z değerleri S1 sintine suyunda daha yüksek bulunmuştur ve bu da azda olsa bu membranın yüzeyinde daha fazla birikimin olduğunu işaretidir. AFM sonuçları bu bağlamda Çizelge 5.28'de verilen temas açısı ölçümleri ile de paralellik göstermektedir.

R_q/R_a parametresinin 1,25 değerine yakın olması yüzey pürüzlülüğünün mükemmelliğinin bir göstergesidir. MF arıtımı sonrasında kullanılan NP010P membranlarla S1 ve S2 sintine sularının arıtımı sonunda R_q/R_a değeri sırasıyla 1,32 ve 1,30 olarak ölçülmüştür (Şekil 5.96). Bu da kirleticilerin membran yüzeylerinde nispeten eşit olarak dağıldığının bir göstergesidir. R_{ku} değeri S1 sintine suyunun arıtımı sonrasında 3,46 ve S2 sintine suyunun arıtımı sonrasında 3,08 olarak bulunmuştur. R_{ku} değerinin 3'ten büyük olması piklerin olduğunu göstergesidir. Her iki membranda da yüzeyde pikler olduğu anlaşılmakla beraber S2 sintine suyunun arıtımı sonrasında R_{ku} değerinin 3'e yakın olması yüzeyin mükemmelliğine de işaret etmektedir.

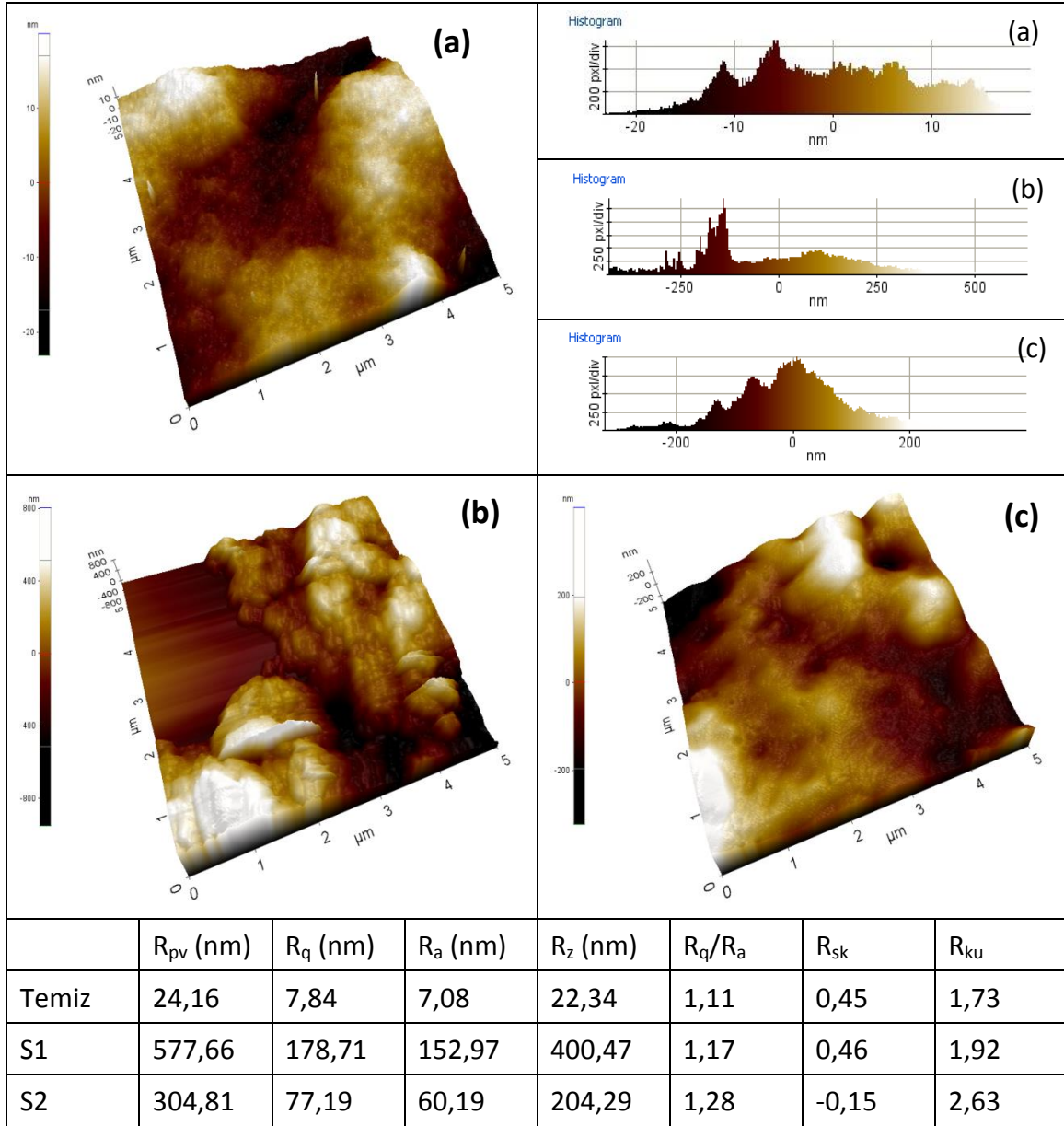
R_{sk} yüzeyin iyi yük taşıyıp taşımayacağını bir göstergesidir ve negatif değerler yüzeyin iyi yük taşıyabileceğini göstermektedir. S1 sintine suyunun MF arıtımı sonrasında kullanılan NF membranında bu değer -0,98 olarak ve S2 sintine suyunun MF arıtımı sonrasında kullanılan NF membranında ise bu değer - 0,72 olarak bulunmuştur (Şekil 5.96). Bu sonuçlardan, hem S1 hem S2 sintine suyunun arıtıldığı NF membranının daha fazla yük taşıyabileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.96 (a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında MP005P mikrofiltrasyon arıtımı sonrasında kullanılan NP010P nanofiltrasyon membranların 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi

Şekil 5.97’de membranların 3 boyutlu görüntüleri incelendiğinde S1 ve S2 sintine sularının UF arıtımı sonrasında arıtıldığı NF membranlarda benzer yüzeysel birikimler gözükmemektedir. Bu birikimler S1 sintine suyunun arıtıldığı NF membranında 250 nm ve S1 sintine suyunun arıtıldığı NF membranında 200 nm yüksekliğe kadar ulaşmakla beraber R_{pv} , R_q , R_a ve R_z değerleri S1 sintine suyunda daha yüksek bulunmuştur ve bu da azda olsa bu membranın yüzeyinde daha fazla birikimin olduğunun işaretidir. AFM

sonuçları bu bağlamda Çizelge 5.28’de verilen temas açısı ölçümleri ile de paralellik göstermektedir.



Şekil 5.97 (a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında UP150P ultrafiltrasyon arıtımı sonrasında kullanılan NP010P nanofiltrasyon membranların 3 boyutlu AFM görüntüsü ve yüzey profil analizi

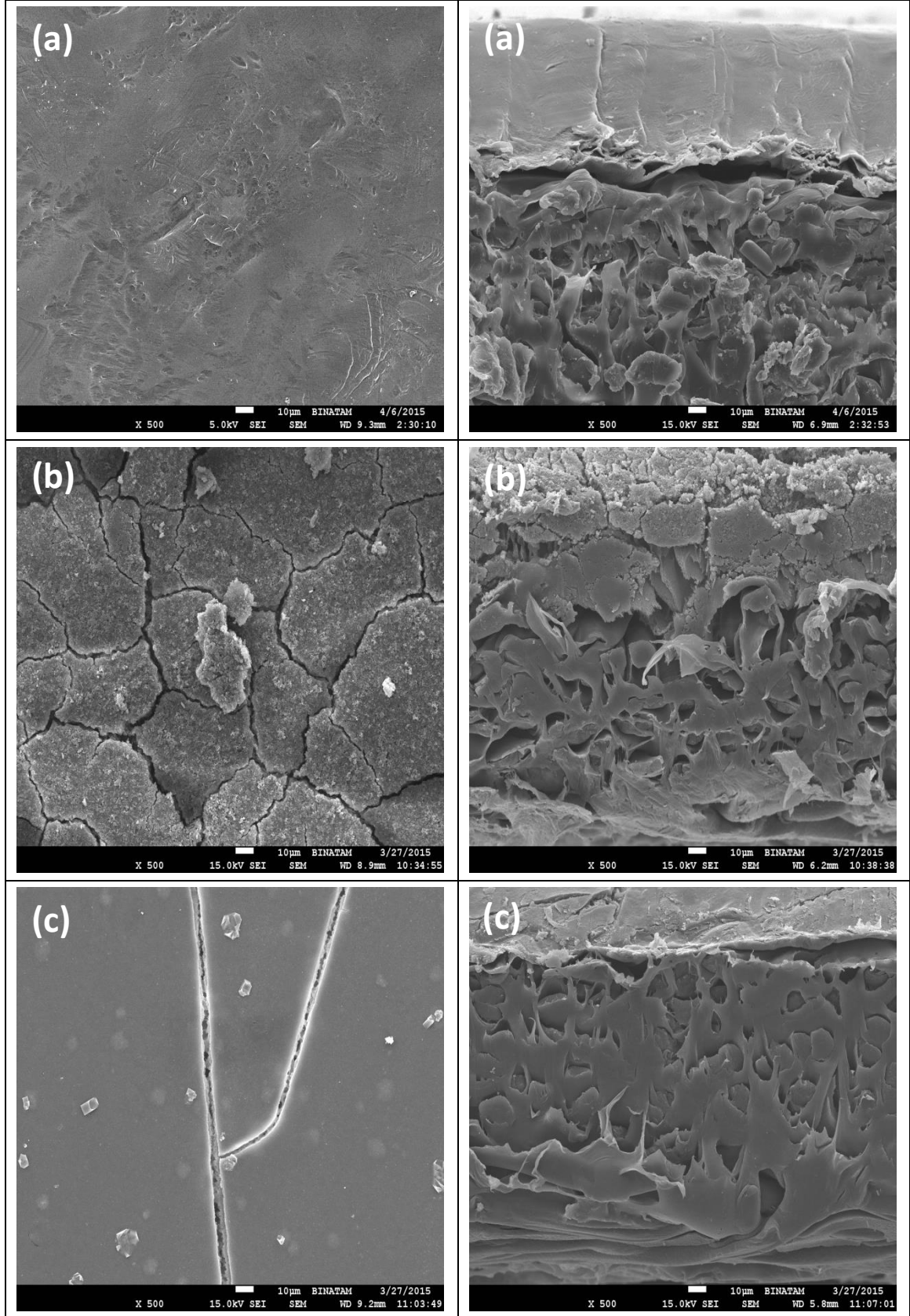
R_q/R_a parametresinin 1,25 değerine yakın olması yüzey pürüzlülüğünün mükemmelliğinin bir göstergesidir. UF arıtımı sonrasında kullanılan NP010P membranlarla S1 ve S2 sintine sularının arıtımı sonunda R_q/R_a değeri sırasıyla 1,17 ve 1,28 olarak ölçülmüştür (Şekil 5.97). Bu da kirleticilerin S2 sintine suyunun UF membran arıtımı sonrasında arıtıldığı NF membranda nispeten daha eşit olarak

dağıldığının bir göstergesidir. R_{ku} değeri S1 sintine suyunun arıtımı sonrasında 1,92 ve S2 sintine suyunun arıtımı sonrasında 2,63 olarak bulunmuştur. R_{ku} değerinin 3'ten küçük olması yüzeyin engebeli bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir. R_{sk} yüzeyin iyi yük taşıyıp taşımayacağını bir göstergesidir ve negatif değerler yüzeyin iyi yük taşıyabileceğini göstermektedir. S1 sintine suyunun UF arıtımı sonrasında kullanılan NF membranında bu değer 0,46 olarak ve S2 sintine suyunun UF arıtımı sonrasında kullanılan NF membranında ise bu değer - 0,15 olarak bulunmuştur (Şekil 5.97). Bu sonuçlardan, S2 sintine suyunun arıtıldığı NF membranın daha fazla yük taşıyabileceği anlaşılmaktadır.

5.4.3.4 SEM-EDS Analizleri

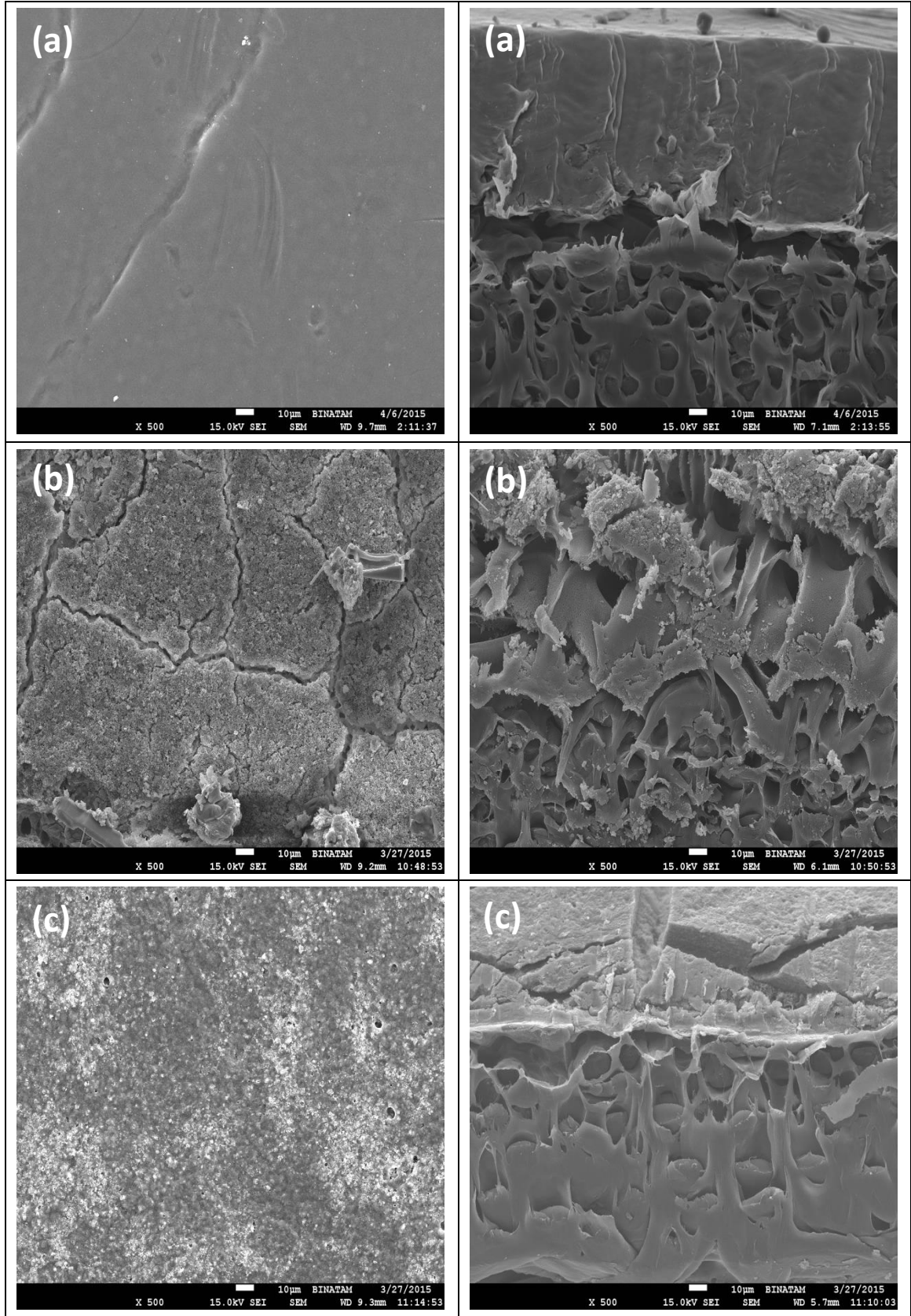
Çalışmalarda kullanılan MP005P mikrofiltrasyon, UP150P ultrafiltrasyon ve NP010P nanofiltrasyon temiz membranlarında ve S1 ve S2 sintine sularının arıtımından sonra bu membranların 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri çekilmiştir.

Şekil 5.98'de temiz MP005P mikrofiltrasyon membranının ve S1 ve S2 sintine sularının arıtımlarında kullanılmış kirlenmiş MP005P mikrofiltrasyon membranlarının yatay ve dikey kesitte 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Yatay kesitlere bakıldığında her iki sintine suyuyla arıtımda da membran yüzeylerinin tamamen kirletici maddelerle kaplandığı görülmektedir. S1 sintine suyunun arıtıldığı MF membranının yüzeyinde topaklar halinde birikimlerin olduğu ve dolayısıyla boşlukların olduğu anlaşılmaktadır. S2 sintine suyunun arıtıldığı MF membranının yüzeyinin ise pürüzsüz bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Dikey kesitlere yakından bakıldığında hem membranların yüzeylerindeki birikim hem de membran porlarındaki kirletici madde birikimleri net bir şekilde görülmektedir. S1 sintine suyunun arıtıldığı MF membranının yüzeyindeki birikimin ve S2 sintine suyunun arıtıldığı MF membranının yüzeyindeki birikimden daha fazla olduğu gene dikey kesit SEM görüntülerinden görülebilmektedir. S2 sintine suyunun emülsiyeye yağ ve gres içeriği ve partiküllerinin boyutlarının ufak olmasına, membran yüzeyindeki birikimin daha az olmasına karşın membran gözeneklerinin büyük oranda tıklandığı gene dikey kesit SEM görüntülerinden görülebilmektedir. Şekil 5.98'de verilmiş olan SEM görüntüleri temas açısı ölçümleri ve AFM görüntüleri ile paralel sonuçlar içermektedir.



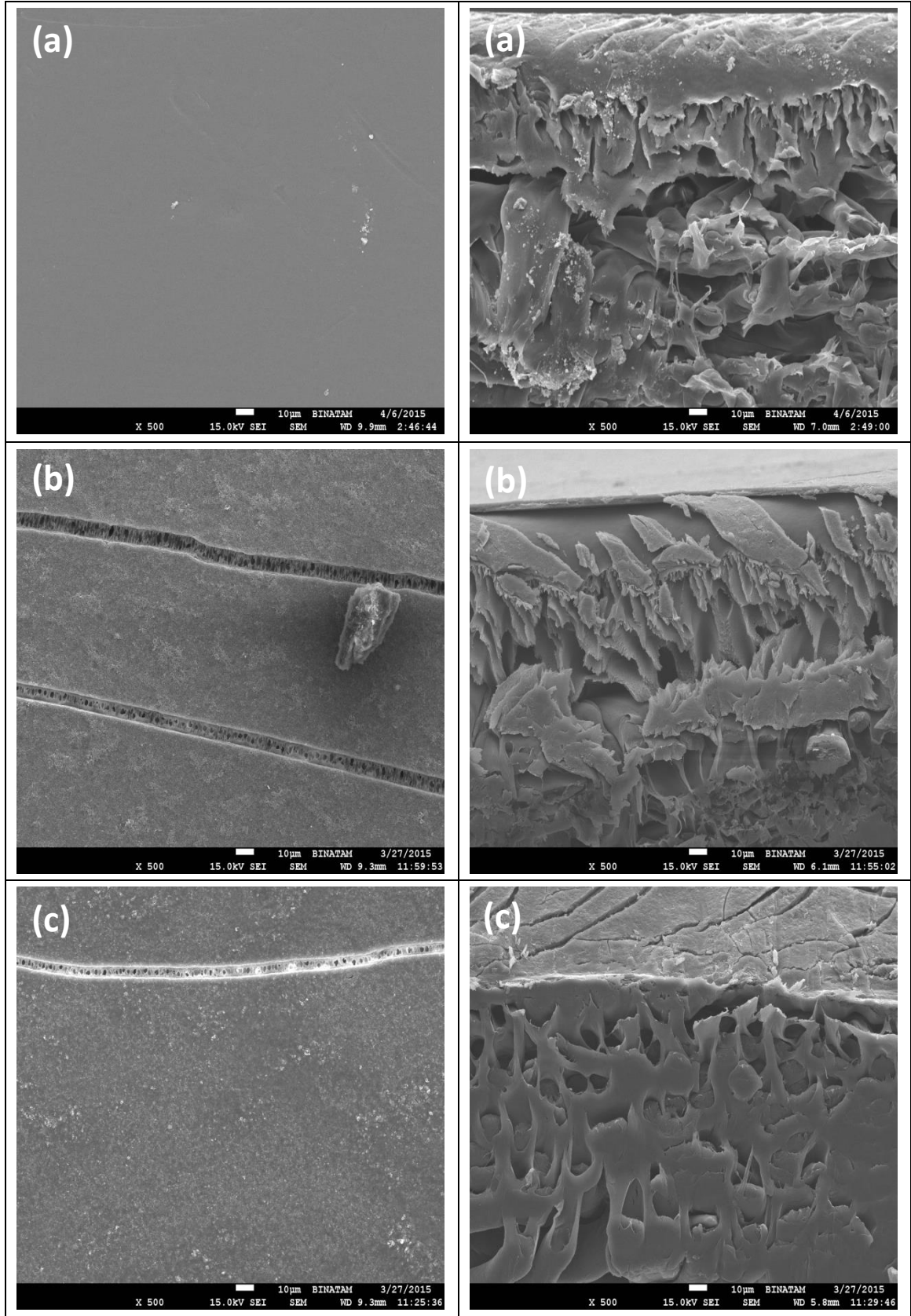
Şekil 5.98 (a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında kullanılan MP005P mikrofiltrasyon membranların 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri

Şekil 5.99’da temiz UP150P ultrafiltrasyon membranının ve S1 ve S2 sintine sularının kaba filtre ile arıtım sonrasında arıtımlarında kullanılmış kirlenmiş UP150P ultrafiltrasyon membranların yatay ve dikey kesitte 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Yatay kesitlere bakıldığında her iki sintine suyuyla arıtımda da membran yüzeylerinin tamamen kirletici maddelerle kaplandığı görülmektedir. S1 sintine suyunun arıtıldığı UF membranın yüzeyinde topaklar halinde birikimlerin olduğu ve dolayısıyla boşlukların olduğu anlaşılmaktadır. S2 sintine suyunun arıtıldığı UF membranın yüzeyinin ise pürüzsüz bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Dikey kesitlere yakından bakıldığında hem membranların yüzeylerindeki birikim hem de membran porlarındaki kirletici madde birikimleri net bir şekilde görülmektedir. S1 sintine suyunun arıtıldığı UF membranının yüzeyindeki birikimin ve S2 sintine suyunun arıtıldığı UF membranın yüzeyindeki birikimden daha fazla olduğu gene dikey kesit SEM görüntülerinden görülebilmektedir. S2 sintine suyunun emülsiyeye yağ ve gres içeriği ve partiküllerinin boyutlarının ufak olmasına, membran yüzeyindeki birikimin daha az olmasına karşın membran gözeneklerinin büyük oranda tıklandığı gene dikey kesit SEM görüntülerinden görülebilmektedir. Şekil 5.99’da verilmiş olan SEM görüntüleri temas açısı ölçümleri ve AFM görüntüleri ile paralel sonuçlar içermektedir.



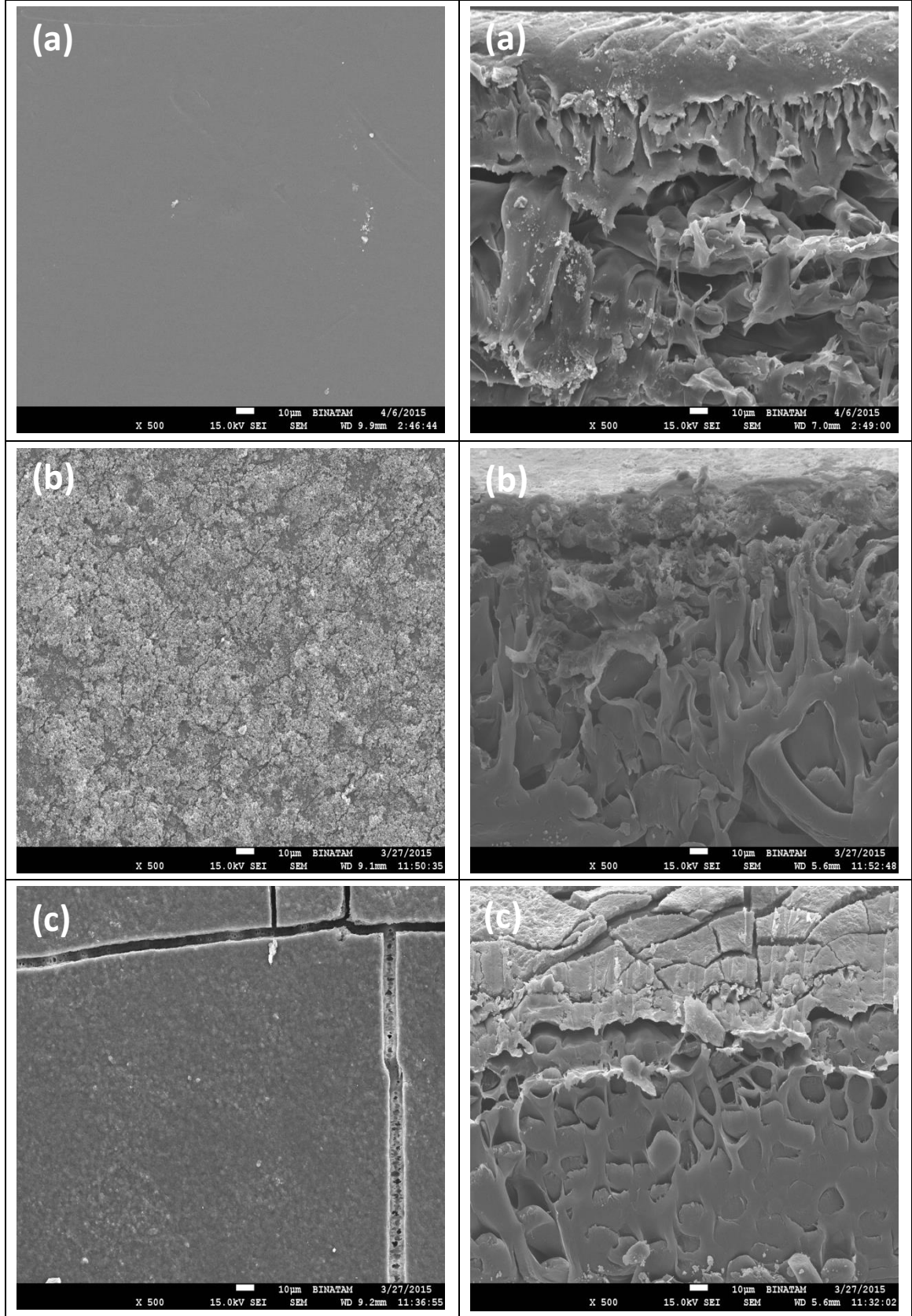
Şekil 5.99 (a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun arıtımında kullanılan UP150P ultrafiltrasyon membranların 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri

Şekil 5.100’de temiz NP010P nanofiltrasyon membranının ve S1 ve S2 sintine sularının MP005P mikrofiltasyon membranlarla arıtımından sonra kullanılmış olan kirlenmiş NP010P nanofiltrasyon membranların yatay ve dikey kesitte 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Yatay kesitlere bakıldığında her iki sintine suyuyla arıtımda da membran yüzeylerinin tamamen kirletici maddelerle kaplandığı görülmektedir. S1 sintine suyunun arıtıldığı NF membranın yüzeyinde hafif topaklar halinde birikimlerin olduğu ve ufak boşlukların olduğu anlaşılmaktadır. S2 sintine suyunun arıtıldığı UF membranın yüzeyinin ise daha pürüzsüz bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Dikey kesitlere yakından bakıldığında hem membranların yüzeylerindeki birikim hem de membran porlarındaki kirletici madde birikimleri net bir şekilde görülmektedir. S1 ve S2 sintine sularının arıtıldığı NF membranlarının yüzeylerindeki birikimlerin birbirine yakın olduğu dikey kesit SEM görüntülerinden görülebilmektedir. S2 sintine suyunun emülsiyeye yağ ve gres içeriği ve yağ partiküllerinin boyutlarının daha ufak olduğu MF süzöntü numunesinde gerçekleştirilen partikül boyut analizi sonuçları ile görülmüştür (Şekil 5.77). Dikey kesit SEM görüntülerine bakıldığında S2 sintine suyunun arıtıldığı NP010Pmembran gözeneklerinin büyük oranda tıklandığı görülebilmektedir. Şekil 5.100’de verilmiş olan SEM görüntüleri temas açısı ölçümleri ve AFM görüntüleri ile paralel sonuçlar içermektedir.



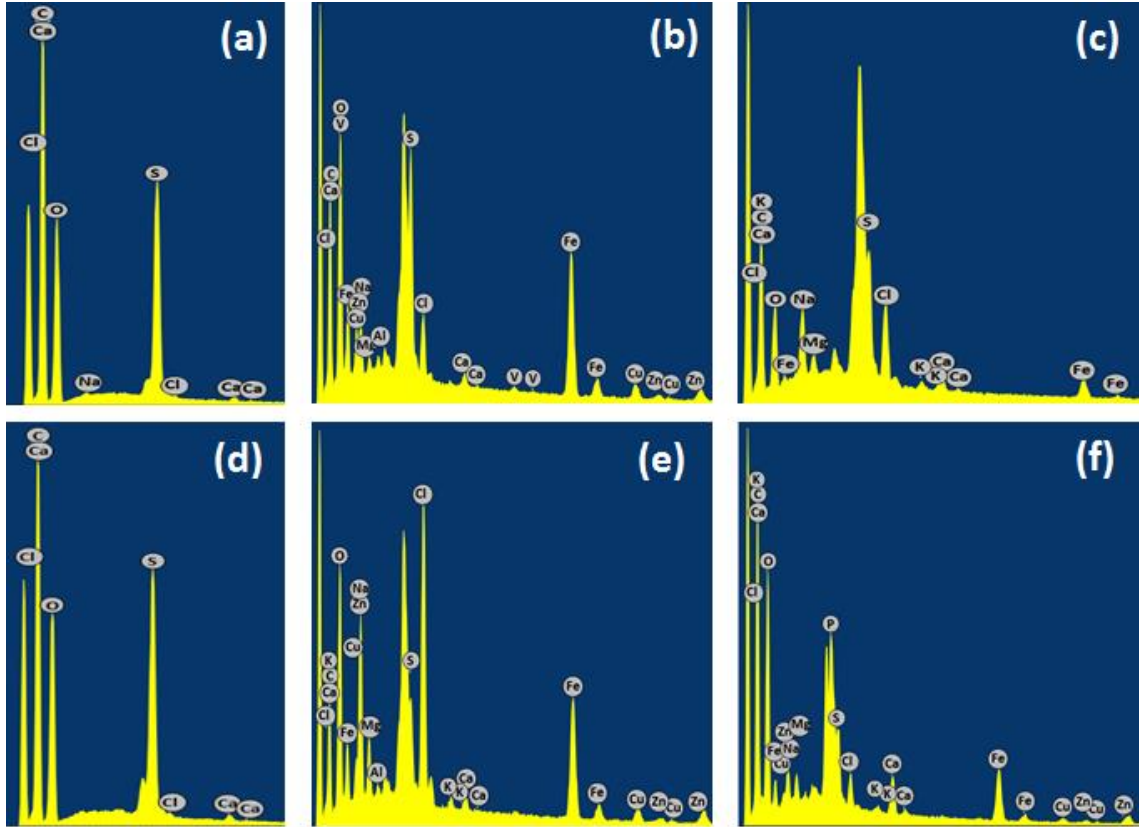
Şekil 5.100 (a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun MF membran arıtımı sonrasında kullanılan NP010P nanofiltrasyon membranların 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri

Şekil 5.101’de temiz NP010P nanofiltrasyon membranının ve S1 ve S2 sintine sularının UP150P ultrafiltrasyon membranlarla arıtımından sonra kullanılmış olan kirlenmiş NP010P nanofiltrasyon membranların yatay ve dikey kesitte 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Yatay kesitlere bakıldığında her iki sintine suyuyla arıtımda da membran yüzeylerinin tamamen kirletici maddelerle kaplandığı görülmektedir. S1 sintine suyunun arıtıldığı NF membranın yüzeyinde topaklar halinde birikimlerin olduğu ve boşlukların olduğu anlaşılmaktadır. S2 sintine suyunun arıtıldığı UF membranın yüzeyinin ise daha pürüzsüz bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Dikey kesitlere yakından bakıldığında hem membranların yüzeylerindeki birikim hem de membran porlarındaki kirletici madde birikimleri net bir şekilde görülmektedir. S1 ve S2 sintine sularının arıtıldığı NF membranlarının yüzeylerindeki birikimlerin birbirine yakın olduğu dikey kesit SEM görüntülerinden görülebilmektedir. S2 sintine suyunun emülsiyeye yağ ve gres içeriği ve yağ partiküllerinin boyutlarının daha ufak olduğu MF süzöntü numunesinde gerçekleştirilen partikül boyut analizi sonuçları ile görülmüştür (Şekil 5.77). Dikey kesit SEM görüntülerine bakıldığında S2 sintine suyunun arıtıldığı NP010P membran gözeneklerinin büyük oranda tıklandığı görülebilmektedir. Şekil 5.101’de verilmiş olan SEM görüntüleri temas açısı ölçümleri ve AFM görüntüleri ile paralel sonuçlar içermektedir.



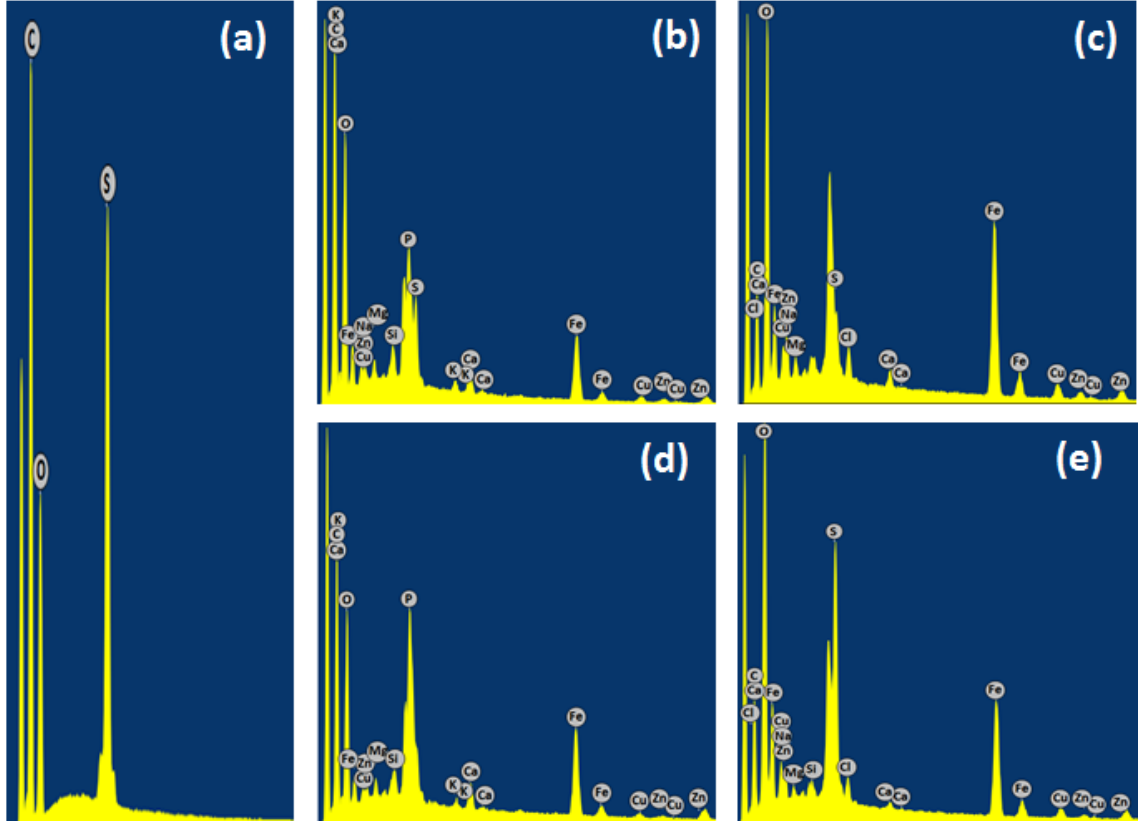
Şekil 5.101 (a) Temiz, (b) S1 sintine suyunun ve (c) S2 sintine suyunun UF membran arıtımı sonrasında kullanılan NP010P nanofiltrasyon membranların 500 kat büyütülmüş yatay ve dikey kesit SEM görüntüleri

Şekil 5.102’de temiz MP005P mikrofiltrasyon membranının (a), S1 sintine suyu arıtımında kullanılmış kirli MP005P mikrofiltrasyon membranının (b), S2 sintine suyu arıtımında kullanılmış kirli MP005P mikrofiltrasyon membranının (c), temiz UP150P ultrafiltrasyon membranının (d), S1 sintine suyu arıtımında kullanılmış kirli UP150P ultrafiltrasyon membranının (e) ve S2 sintine suyu arıtımında kullanılmış kirli UP150P ultrafiltrasyon membranının (f) EDS elementel haritaları görülmektedir.



Şekil 5.102 Temiz ve kirli membranların EDS elementel haritaları; (a) MP005P, (b) S1 MP005P, (c) S2 MP005P, (d) UP150P, (e) S1 UP150P, (f) S2 UP150P

Şekil 5.103’de ise temiz NP010P nanofiltrasyon membranının (a), MP005P mikrofiltrasyon membran ile arıtılmış S1 sintine suyunun arıtımında kullanılmış kirli NP010P nanofiltrasyon membranının (b), MP005P mikrofiltrasyon membran ile arıtılmış S2 sintine suyunun arıtımında kullanılmış kirli NP010P nanofiltrasyon membranının (c), UP150P ultrafiltrasyon membran ile arıtılmış S1 sintine suyunun arıtımında kullanılmış kirli NP010P nanofiltrasyon membranının (d) ve UP150P ultrafiltrasyon membran ile arıtılmış S2 sintine suyunun arıtımında kullanılmış kirli NP010P nanofiltrasyon membranının (e) EDS elementel haritaları görülmektedir.



Şekil 5.103 Temiz ve kirli membranların EDS elementel haritaları; (a) NP010P, (b) S1 MP005P+NP010P, (c) S2 MP005P+NP010P, (d) S1 UP150P+NP010P, (e) S2 UP150P+NP010P

EDS elementel analizlerinin yüzdesel ağırlık olarak sonuçları ise Çizelge 5.30'da verilmiştir. Çalışmalarda kullanılan MP005P, UP150P ve NP010P membranların hepsi PES malzemeden üretilmiştir ve elementel analiz sonuçları da bununla bağlantılı olarak birbirine oldukça yakındır. Temiz membranların yüzeylerinde ağırlıklı olarak karbon, oksijen ve kükürt elementleri bulunmuştur. Arıtım çalışmaları sonunda kirli membranlarda yapılan ölçümlerde membranların yüzeylerinde magnezyum, alüminyum, vanadyum, demir, bakır, çinko, potasyum, fosfor ve silisyum elementlerine rastlanmıştır. Aynı santine sularla gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında benzer birikimlerin olduğu elde edilen bulgulardan anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.30 Uygulanabilirlik çalışmalarında kullanılan temiz ve kirli membranların yüzdesel ağırlık türünden EDS elementel analizleri

Magnezyum (Mg)	Kalsiyum (Ca)	Klorür (Cl)	Kükürt (S)	Sodyum (Na)	Oksijen (O)	Karbon (C)	Element	Membran Türü
---	%0,13	%0,09	%4,68	%0,07	%34,30	%60,74	Temiz	MP005P
%0,29	%0,36	%1,45	%3,92	%1,05	%33,14	%41,31	S1	
%0,64	%1,10	%3,72	%4,41	%2,99	%28,69	%54,42	S2	
---	%0,16	%0,11	%5,04	---	%35,70	%58,99	Temiz	UP150P
%1,30	%0,44	%7,08	%1,77	%5,09	%32,83	%34,08	S1	
%0,46	%1,22	%0,79	%1,63	%0,67	%36,41	%49,34	S2	
---	---	---	%6,02	---	%29,85	%64,13	Temiz	MP005P + NP010P
%0,32	%0,63	---	%1,74	%0,17	%36,97	%49,57	S1	
%0,53	%0,56	%0,99	%1,53	%0,93	%42,32	%26,45	S2	
---	---	---	%6,02	---	%29,85	%64,13	Temiz	UP150P + NP010P
%0,41	%1,02	---	---	---	%35,87	%46,96	S1	
%0,21	%0,19	%0,72	%5,68	%0,70	%45,04	%30,11	S2	

Çizelge 5.30 Uygulanabilirlik çalışmalarında kullanılan temiz ve kirli membranların yüzdesel ağırlık türünden EDS elementel analizleri (devamı)

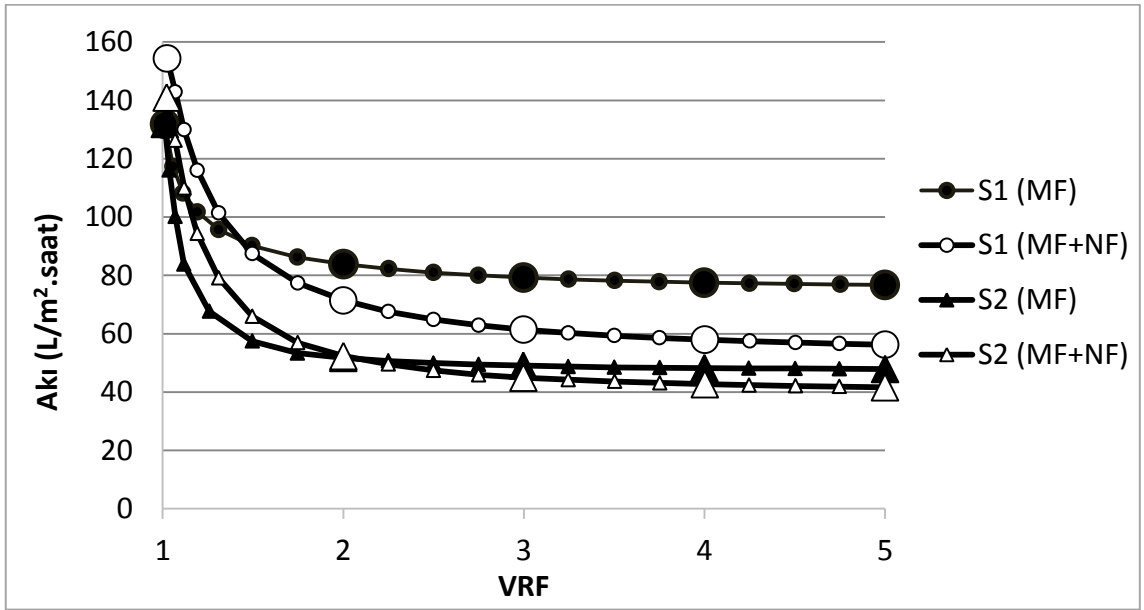
Silisyum (Si)	Fosfor (P)	Potasyum (K)	Çinko (Zn)	Bakır (Cu)	Demir (Fe)	Vanadyum (V)	Alüminyum (Al)
---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	%0,76	%3,57	%13,72	%0,21	%0,21
---	---	%0,38	---	---	%3,65	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	%0,33	%0,83	%3,39	%12,66	---	%0,20
---	%2,54	%0,15	%0,47	%0,94	%5,39	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---
%0,41	%1,71	%0,29	%0,41	%1,33	%6,45	---	---
---	---	---	%2,19	%3,81	%20,70	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---
%0,46	%1,50	%0,19	%0,76	%1,13	%11,71	---	---
%0,17	---	---	%0,88	%3,55	%12,76	---	---

5.4.4 Akı ve Akı Kayıpları

S1 sintine suyu ile gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonunda mikrofiltrasyon membran için MP005P membran, VRF 5 ve 2 bar basınç, ultrafiltrasyon membran için UP150P membran, VRF 5 ve 2 bar basınç ve nanofiltrasyon membran için ise her iki kombinasyonda da NP010P membran, VRF 5 ve 16 bar basınç değerleri seçilmiştir. Elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre S2 sintine suyunun arıtım çalışmaları

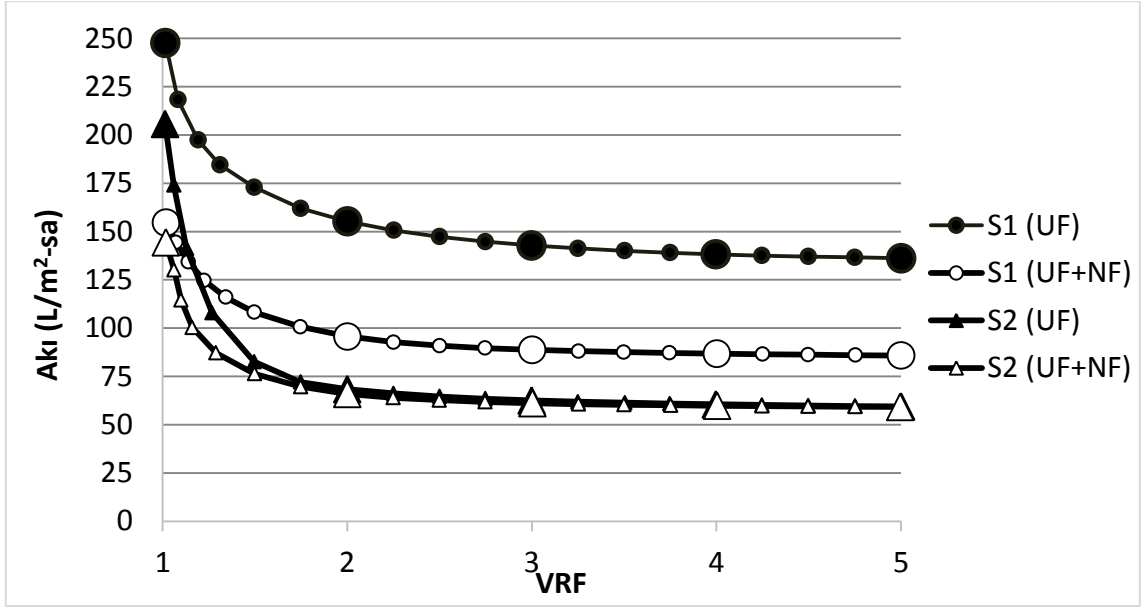
gerçekleştirilmiş ve her bir arıtım kombinasyonuna ait akı grafikleri S1 ve S2 atıksuları karşılaştırmalı olacak şekilde Şekil 5.104 ve Şekil 5.105’de verilmiştir.

Şekil 5.104’de S1 ve S2 atıksuyunun MF ve NF membranlarla arıtımında akıdaki değişim görülmektedir. S1 atıksuyunun MF membranla arıtımında elde edilen son akı ile S2 atıksuyunun MF membranla arıtımında elde edilen son akı arasında büyük fark görülmektedir. Keza S1 atıksuyunun MF membranla arıtımından sonra gerçekleştirilen NF membran arıtımında elde edilen son akı ile S2 atıksuyunun MF membranla arıtımından sonra gerçekleştirilen NF membran arıtımında elde edilen son akı arasında da ciddi bir fark oluşmuştur.



Şekil 5.104 S1 ve S2 atıksularının MF+NF arıtımındaki akı değişimi

Şekil 5.105’de S1 ve S2 atıksuyunun UF ve NF membranlarla arıtımında akıdaki değişim görülmektedir. S1 atıksuyunun UF membranla arıtımında elde edilen son akı ile S2 atıksuyunun UF membranla arıtımında elde edilen son akı arasında çok büyük bir fark görülmektedir. Keza S1 atıksuyunun UF membranla arıtımından sonra gerçekleştirilen NF membran arıtımında elde edilen son akı ile S2 atıksuyunun UF membranla arıtımından sonra gerçekleştirilen NF membran arıtımında elde edilen son akı arasında da ciddi bir fark oluşmuştur.



Şekil 5.105 S1 ve S2 atıksularının UF+NF arıtımındaki akı değişimi

Her iki sintine suyunun her iki membran kombinasyonu ile arıtımında elde edilen akı değerleri (J) ve akı kayıpları Çizelge 5.31’de verilmiştir. Her iki atıksuyun karakteristik özelliklerine Çizelge 5.2’den bakıldığında, kirlilik oranı özellikle yağ ve gres konsantrasyonu daha fazla olan S1 sintine suyu olmasına rağmen partikül boyut dağılımı analizinde partikül boyutları daha yüksek olan gene bu sintine suyu çıkmıştır (Şekil 5.2). Kirlilik mekanizmalarının ve boyutlarının incelendiği temas açısı ölçümleri, SEM ve AFM görüntüleri de akı ve akı kayıpları sonuçlarını destekler nitelikte bulunmuştur. AFM görüntülerinde ve SEM yatay ve dikey kesit görüntüleri S1 sintine suyunun arıtımında daha fazla yüzeysel kirliliğe işaret etmekle birlikte SEM yatay ve dikey kesit görüntülerinden S2 sintine suyunun arıtıldığı membranların yüzeylerinin ve gözeneklerinin tamamen kirlileti maddelerle kaplandığı net bir şekilde görülmektedir. Bu sonuçlar akı ve akı kaybı sonuçlarıyla paralellik göstermektedir.

Membran kombinasyonları akı ve akı kayıpları açısından kıyaslandığında ise kaba filtre ile arıtımın membranın akısının artmasında ve dolayısıyla akı kayıplarının azalmasında oldukça etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.31 Uygulanabilirlik çalışmalarında elde edilen akı ve akı kayıpları

Membran Arıtımı	Sintine Suyu	Akı (L/m^2 -sa)				Akı Kaybı (%)		
		J_o	J_{max}^1	J	J_f	Toplam	Kirlenmeden Kaynaklı	Konsantrasyon Polarizasyonu Kaynaklı
MF	S1	174	133	77	86	55,7	50,5	5,2
	S2	174	132	48	54	72,4	69,0	3,4
UF	S1	249	248	136	158	45,4	36,5	8,8
	S2	249	206	60	67	75,9	73,1	2,8
MF+NF	S1	164	154	67	86	65,7	49,1	6,6
	S2	164	141	42	57	74,4	65,2	9,1
UF+NF	S1	164	155	86	100	47,7	39,3	8,4
	S2	164	144	59	71	64,0	56,7	7,3

¹ Arıtım çalışmaları sırasında elde edilen maksimum akı

Akı ve akı kayıpları sonuçları özetlenecek olursa;

- S1 ve S2 sintine sularının MF membran arıtımı sonunda çalışma süreleri ve akılar sırasıyla 447 dk, 715 dk, 76,8 L/m^2 -sa ve 47,9 L/m^2 -sa olarak bulunmuştur.
- S1 ve S2 sintine sularının UF membran arıtımı sonunda çalışma süreleri ve akılar sırasıyla 257 dk, 577 dk, 136,2 L/m^2 -sa ve 59,5 L/m^2 -sa olarak bulunmuştur.
- S1 ve S2 sintine sularının MF membran arıtımından sonra NF membranıyla arıtılması sonunda çalışma süreleri ve akılar sırasıyla 610 dk, 823 dk, 56,3 L/m^2 -sa ve 41,7 L/m^2 -sa olarak bulunmuştur.
- S1 ve S2 sintine sularının UF membran arıtımından sonra NF membranıyla arıtılması sonunda çalışma süreleri ve akılar sırasıyla 400 dk, 579 dk, 85,8 L/m^2 -sa ve 59,2 L/m^2 -sa olarak bulunmuştur.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada, gemilerden kaynaklanan petrol ve petrol türevli atık kabul tesislerinin atıksularının (sintine suyu) membran proseslerle arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmaların 1. kısmında 2010-2015 yılları arasında İSTAÇ A.Ş. tarafından işletilmekte olan Haydarpaşa Atık Kabul Tesis'i'ne gelen 29 farklı ham sintine suyu örneğinde karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın 2. aşamasında S1 olarak adlandırılan sintine suyunda iki farklı membran konfigürasyonu (kaba filtre (kartuş filtre)+UF+NF ve MF+NF) optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın 3. ve son kısmında ise optimizasyon çalışmasında elde edilen sonuçlar farklı karakteristik özelliğe sahip S2 olarak adlandırılan sintine suyunun arıtımında kullanılmış ve sonuçların uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir.

- 2010-2015 yılları arasında alınan 29 farklı ham sintine suyu örneğinde 31 parametre ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarının sonuçları minimum, ortalama ve maksimum değerler verilerek tezde sunulmuştur.
- Sintine sularının karakterizasyon çalışmaları sonucunda bu suların ortalama pH değerinin 7,10, AKM değerlerinin ortalama 257 mg/L olmakla beraber 13-936 mg/L arasında değiştiği, klorür değerlerinin ortalama 10.000 mg/L civarında olmakla beraber 2.000-25.400 mg/L arasında değiştiği, yağ ve gres değerlerinin ortalama 147 mg/L olmakla beraber 7-736 mg/L arasında değiştiği, yüzey aktif madde değerlerinin ortalama 2,138 mg MBAS/L olmakla beraber 0,220-5,132 mg MBAS/L arasında değiştiği, KOİ değerlerinin ortalama 1.086 mg/L olmakla beraber 240-

2.783 mg/L arasında değiştiği ve TOK değerlerinin ortalama 266 mg/L olmakla beraber 98-550 mg/L arasında değiştiği bulunmuştur. Karakterizasyon alışmaları sonunda ağır metal konsantrasyonlarının yönetmeliklerde verilen deşarj limitlerinden düşük olduğu bulunmuştur.

- Karakterizasyon alışmaları kapsamında sintine sularının partikül boyut dağılım analizleri gerçekleştirilmiştir. 7 farklı sintine suyuyla gerçekleştirilen çalışmalar sonunda sintine suyundaki partiküllerin ortalama boyutunun 44  m, %10'nun 17  m'den ufak ve %10'nun 109  m'den büyük olduğu bulunmuştur.
- Çalışmalarda kullanılan S1 ve S2 sintine sularının karakteristik özelliklerinden bazıları ise sırasıyla pH değerleri 7,29 ve 7,38, klorür değerleri 25.400 ve 2.400 mg/L, AKM değerleri 624 ve 245 mg/L, yağ ve gres değerleri 246 ve 142 mg/L, yüzey aktif madde 1,338 ve 2,628 mg MBAS/L, KOİ değerleri 708 ve 462 mg/L ve TOK değerleri 236 ve 195 mg/L olarak ölçülmüştür. S1 ve S2 sintine sularında gerçekleştirilen partikül boyut dağılım analizinden sonra bu sintine sularındaki partiküllerin ortalama boyutunun sırasıyla 46 ve 30 m, %10'nun 19 ve 11 m'den ufak ve %10'nun 93 ve 182 m'den büyük olduğu bulunmuştur.
- Optimizasyon ve uygulanabilirlik çalışmaları boyunca sıcaklık, debi, çapraz akış hızı ve besleme hacmi sabit tutulmuştur. Arıtım alışmaları boyunca atıksu debisi (Q) 4,17 L/dk, sıcaklık (T) 20 C, çapraz akış hızı (u) 2,19 m/sn ve besleme hacmi (V) 10 L olarak sabit tutulmuştur. Ham sintine suyu karakteristiklerinde herhangi bir değişiklik yapılmamıştır.
- Optimizasyon alışmaları kapsamında kaba filtre+UF+NF ve MF+NF olmak üzere iki farklı membran konfigürasyonu denenmiştir. Akı, akı kayıpları, tıkanma boyutları, geri kazanım, işletme süresi ve çıkış suyu kalitesi göz önünde bulundurularak her bir arıtım konfigürasyonu için membran türü, optimum basınç ve VRF değerleri belirlenmiştir.
- MF ve UF membranlarının kullanıldığı setler sonunda sznt ve konsantre fazlarında 10, NF membranlarının kullanıldığı setler sonunda sznt ve konsantre fazlarında 14 analiz gerçekleştirilmiştir.

- MF+NF membran arıtım kombinasyonu optimizasyon çalışmalarında bir adet PES malzemeden üretilmiş mikrofiltrasyon membranı (MP005P, 0,05 μ m) ve aynı malzemeden üretilmiş (PES) farklı gözenek çapına sahip iki farklı nanofiltrasyon membranı kullanılmıştır (NP010P, 1.000 Da ve NP030P, 400 Da).
- MF membranıyla farklı basınçlarda ve VRF değerlerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonunda 447 dk işletme süresine sahip, son akısı 77 L/m²-sa ve toplam akı kaybı %55,7 olan MP005P membran, 2 bar basınç ve VRF 5 değeri optimum değer olarak belirlenmiştir. Bu basınçta ve VRF değerinde %70,2 KOİ ve %89,4 yağ ve gres giderim verimi elde edilmiştir. NF membranlarıyla farklı basınçlarda ve VRF değerlerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonunda 610 dk işletme süresine sahip, son akısı 67 L/m²-sa ve toplam akı kaybı %65,7 olan NP010P membran, 16 bar basınç ve VRF 5 değeri optimum değer olarak belirlenmiştir. Bu basınçta ve VRF değerinde %60,2 KOİ ve %73,9 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Yağ ve gres konsantrasyonu 10 mg/L'nin altında ölçülmüştür.
- Kaba filtre+UF+NF kombinasyonu optimizasyon çalışmalarında aynı malzemeden üretilmiş (PES) farklı gözenek çapına sahip iki farklı ultrafiltrasyon membranı (UP020P, 20 kDa ve UP150P, 150 kDa) ve aynı malzemeden üretilmiş (PES) farklı gözenek çapına sahip iki farklı nanofiltrasyon membranı kullanılmıştır (NP010P, 1.000 Da ve NP030P, 400 Da). Kaba filtre olarak nominal por çapı 10 μ m olan PP malzemeden üretilmiş sediment kartuş filtre kullanılmıştır.
- Kaba filtre ile arıtım sonrasında %60,2 KOİ, %65,4 yağ ve gres ve %66,7 AKM giderim verimi elde edilmiştir. UF membranlarıyla farklı basınçlarda ve VRF değerlerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonunda 252 dk işletme süresine sahip, son akısı 136 L/m²-sa ve toplam akı kaybı %45,4 olan UP150P membran, 2 bar basınç ve VRF 5 değeri optimum değer olarak belirlenmiştir. NF membranlarıyla farklı basınçlarda ve VRF değerlerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonunda 400 dk işletme süresine sahip, son akısı 86 L/m²-sa ve toplam akı kaybı %47,7 olan NP010P membran, 16 bar basınç ve VRF 5 değeri optimum değer olarak belirlenmiştir.

- Optimum arıtım değerleri belirlendikten sonra uygulanabilirlik çalışmalarına geçilmiştir. S1 sintine suyunun arıtımı ile elde edilen optimum değerler S2 sintine suyunun membranlarla arıtımında kullanılmış ve akı, akı kaybı, yüzeysel kirlenme, çıkış suyu kalitesi, tıkanmanın türü ve boyutları, AFM ve SEM görüntüleri ve dane boyut analizleri ile sintine suyunun membranlarla arıtımının uygulanabilirliği araştırılmıştır.
- Partikül boyut analizleri sonuçlarına göre, S1 ham sintine suyu numunesinde partiküllerin %50'sinin boyutu 46 μm 'den küçükken S2 ham sintine suyu numunesinde partiküllerin %50'sinin boyutu 30 μm 'den küçük ölçülmüştür. Kaba filtre ile arıtım neticesinde sintine suyu içerisindeki büyük partiküller büyük oranda giderilmiştir ve S1 numunesindeki partiküllerin %50'si 14 μm 'den ve S2 numunesindeki partiküllerin %50'si 6 μm 'den küçük olarak ölçülmüştür. Süzüntü numunelerinde, ham atıksuyun ve kaba filtre ile arıtımın partikül boyut dağılımına paralel sonuçlar elde edilmiştir ve partikül boyutları mikron boyutundan nano boyutlara düşmüştür. Ham sintine suyu partikül boyutları daha düşük olan S2 sintine suyunun membran süzüntülerinin partikül boyutları S1 sintine suyunun membran süzüntülerinin partikül boyutlarından daha ufak ölçülmüştür.
- S1 ve S2 sintine sularının iki farklı membran kombinasyonu (kaba filtre+UF+NF ve MF+NF) arıtım veriminin, etkinliğinin ve uygulanabilirliğinin incelenmesi için arıtım setleri sonunda toplanan kompozit süzüntü numunelerinde ve besleme tankından alınan konsantre fazlarında 23 farklı analiz gerçekleştirilmiştir.
- Süzüntü ve konsantre fazlarında pH, iletkenlik ve klorür değerlerinde kayda değer değişimler olmamıştır. Ortofosfat, TP, TKN, amonyak azotu, AKM, bulanıklık, yağ ve gres, TC, TOK, KOİ, IC, toplam fenol, sülfat, toplam siyanür, bakır ve nikel parametrelerinde dolayısıyla 23 çıkış suyu parametresinin 19'unda uygulanabilir sonuçlar elde edilmiştir. AKM giderim verimleri bütün setler sonunda ortalama %93,0 olarak ölçülmüştür. Yağ ve gres giderim verimleri bütün setler sonunda 10 mg/L'nin altında ölçülmüştür. KOİ giderim verimleri bütün setler sonunda 80 mg/L'nin altında ölçülmüştür. Bütün setlerin sonunda TC ve TOK parametrelerinde sırasıyla yaklaşık %80 ve %85 giderim verimleri elde edilmiştir.

- TN ve renk parametrelerinin giderim verimleri ise S2 sintine suyunun arıtıldığı çalışmalarda düşük çıkmıştır. TN giderim verimi S1 ve S2 sintine suları için kaba filtre+UF+NF kombinasyonu ile arıtımda sırasıyla %100 ve %58,7 olarak, MF+NF kombinasyonu ile arıtımda sırasıyla %100 ve %50,1 olarak ölçülmüştür. Renk giderim verimi ise S1 ve S2 sintine suları için kaba filtre+UF+NF kombinasyonu ile arıtımda sırasıyla %100 ve %91,3 olarak, MF+NF kombinasyonu ile arıtımda sırasıyla %100 ve %86,0 olarak ölçülmüştür. Yüzey aktif madde giderim veriminde setler sonunda S2 sintine suyunun arıtımında ortalama %20 daha fazla giderim verimi elde edilmiştir.
- Konsantre fazlarında gerçekleştirilen analizler sonucunda AKM, yağ ve gres, yüzey aktif madde, TOK, TC, KOİ ve sülfat gibi parametrelerin konsantrasyonlarının başlangıç konsantrasyonlarına göre azaldığı görülmüştür. Özellikle MF membranlarla arıtımda konsantre fazında azalmalar daha fazla ölçülmüştür.
- Sintine sularının arıtımında en dikkat çeken parametre olan yağ ve gres gideriminde NF arıtmaları sonrası yönetmeliklerdeki deşarj limiti olan 15 ppm değerine ulaşılmıştır.
- Tıkanmanın boyutları temiz ve kirli membranlarda gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri, AFM görüntüleri ve SEM-EDS analizleri ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar partikül boyutu daha büyük ve yağ ve gres konsantrasyonu çok daha yüksek olan S1 sintine suyunda daha yüksek bir yüzeysel kirliliğe işaret etmiştir.
- S1 ve S2 sintine sularının MF membranı ile arıtımı sonrası membranda gerçekleşen temas açısı artışı sırasıyla %72,3 (42,6°) ve %51,6 (30,4°) oranında olmuştur. S1 ve S2 sintine sularının UF membranı ile arıtımı sonrası membranda gerçekleşen temas açısı artışı sırasıyla %46,3 (30,9°) ve %25,6 (17,1°) oranında olmuştur. Kaba filtre ile arıtımın kullanıldığı UF membranla arıtımda çok daha düşük yüzeysel kirlilik ve düşük temas açısı artışları ölçülmüştür. Sintine suları karşılaştırıldığında ise S1 sintine suyunun arıtıldığı membranlarda gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde daha yüksek artışlar ölçülmüştür. S1 ve S2 sintine sularının MF arıtımını takiben gerçekleştirilen NF membranı ile arıtımı sonrası membranda gerçekleşen temas açısı artışı sırasıyla %47,0 (25,9°) ve %36,3 (20,0°) oranında olmuştur. S1 ve S2

sintine sularının UF arıtımını takiben gerçekleştirilen NF membranı ile arıtımı sonrası membranda gerçekleşen temas açısı artışı sırasıyla %33,0 (18,2°) ve %21,4 (11,8°) oranında olmuştur. UF ve MF membranlarıyla arıtım sonrası gerçekleşen temas açısı artışlarına benzer bir şekilde S1 sintine suyunun arıtıldığı NF membranlarındaki temas açılarındaki artış S2 sintine suyunun arıtıldığı NF membranlarındaki temas açılarındaki artıştan daha yüksek ölçülmüştür.

- AFM görüntülerinden S1 sintine suyunun arıtımında kullanılan membranlarda daha fazla yüzeysel birikimin olduğu görülmüştür. Membran konfigürasyonları kıyaslandığında kaba filtre ile arıtımın yüzeysel birikimi azalttığı gene AFM görüntülerinden görülmüştür.
- SEM yatay kesit görüntülerinde bakıldığında her iki sintine suyuyla arıtımda da membranların yüzeylerinin tamamen kirlenici maddelerle kaplandığı görülmüştür. S1 sintine suyunun arıtıldığı MF+NF ve kaba filtre+UF+NF membran arıtım konfigürasyonlarında membranların yüzeylerinde topaklar halinde birikimlerin olduğu ve dolayısıyla boşlukların olduğu anlaşılmıştır. S2 sintine suyunun arıtıldığı MF+NF ve kaba filtre+UF+NF membran arıtım konfigürasyonlarında membranların yüzeylerinin ise pürüzsüz bir şekilde kaplandığı görülmüştür. S1 sintine suyunun arıtıldığı MF ve UF membranlarının yüzeylerindeki birikimin ve S2 sintine suyunun arıtıldığı MF ve UF membranının yüzeylerindeki birikimlerden daha fazla olduğu görüntülerinden görülmüştür. S2 sintine suyunun emülsiyeye yağ ve gres içeriği ve partiküllerinin boyutlarının ufak olmasına, membran yüzeyindeki birikimin daha az olmasına karşın membran gözeneklerinin büyük oranda tıklandığı gene dikey kesit SEM görüntülerinden görülmüştür.
- Arıtım çalışmaları sonunda kirli membranlarda yapılan elementel analizlerde membranların yüzeylerinde magnezyum, alüminyum, vanadyum, demir, bakır, çinko, potasyum, fosfor ve silisyum elementlerine rastlanmıştır. Elde edilen bulgulardan aynı sintine sularıyla gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında benzer birikimlerin olduğu anlaşılmıştır.
- Her iki membran konfigürasyon arıtımında da S1 sintine suyunun arıtımında daha kısa sürede daha yüksek akılar elde edilmiştir.

- S1 ve S2 sintine sularının MF membran arıtımı sonunda çalışma süreleri ve akılar sırasıyla 447 dk, 715 dk, 76,8 L/m²-sa ve 47,9 L/m²-sa olarak bulunmuştur. S1 ve S2 sintine sularının UF membran arıtımı sonunda çalışma süreleri ve akılar sırasıyla 257 dk, 577 dk, 136,2 L/m²-sa ve 59,5 L/m²-sa olarak bulunmuştur. S1 ve S2 sintine sularının MF membran arıtımından sonra NF membraniyle arıtılması sonunda çalışma süreleri ve akılar sırasıyla 610 dk, 823 dk, 56,3 L/m²-sa ve 41,7 L/m²-sa olarak bulunmuştur. S1 ve S2 sintine sularının UF membran arıtımından sonra NF membraniyle arıtılması sonunda çalışma süreleri ve akılar sırasıyla 400 dk, 579 dk, 85,8 L/m²-sa ve 59,2 L/m²-sa olarak bulunmuştur.
- Akı kayıpları sonuçlarına göre akı kayıplarının büyük çoğunlukla membran kirlenmesinden kaynaklı olduğu ve S2 sintine suyunun arıtımında daha yüksek akı kayıpları görülmüştür.
- S1 ve S2 sintine sularının MF membran arıtımı sonunda toplam akı kayıpları sırasıyla %55,7 ve %72,4 olarak ölçülmüştür. S1 ve S2 sintine sularının UF membran arıtımı sonunda toplam akı kayıpları sırasıyla %45,4 ve %75,9 olarak ölçülmüştür. S1 ve S2 sintine sularının MF membran arıtımından sonra NF membraniyle arıtılması sonunda toplam akı kayıpları sırasıyla %65,7 ve %74,4 olarak ölçülmüştür. S1 ve S2 sintine sularının UF membran arıtımından sonra NF membraniyle arıtılması sonunda toplam akı kayıpları sırasıyla %47,7 ve %64,0 olarak ölçülmüştür.

Yukarıda özetlenen bütün bu sonuçlar değerlendirildiğinde;

- Çıkış suyu kalitesinde büyük farklar görülmemesine karşın, ham sintine suyunun kaba filtre ile arıtım sonrasında membranla arıtılmasının işletme süresini kısalttığı, membranın akısını yükselttiği, akı kaybını düşürdüğü, membran yüzeyindeki kirlilik birikimini azalttığı görülmektedir.
- Uygulanabilirlik çalışmalarında 23 çıkış suyu parametresinin 19'unun uygulanabilir olduğu bulunmuştur. Bununla beraber yüzey aktif madde konsantrasyonunun yağ partiküllerinin boyutları üzerinde etkili olduğu, partikül boyutlarının ise membran tıkanmasının, dolayısıyla akının ve işletme süresinin üzerinde doğrudan bir etkisinin olduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak, kaba filtre+UF+NF membran arıtım kombinasyonunun gemi kaynaklı petrol ve petrol türevli atıksularının arıtımında etkili ve verimli bir yöntem olacağına, bu yöntemin arıtma tesisi için gerekli alanın olmadığı veya gemi üzerinde arıtımın gerektiği durumlarda, ham sintine suyunun petrol geri kazanımının yapılamayacağı durumlarda kullanılabilir, sintine suyunun değişken karakteristik özelliklerini tolere edebilecek etkin ve uygulanabilir bir arıtma metodu olduğuna karar verilmiştir.

Bununla birlikte membranlarla arıtım öncesinde kullanılan kaba filtrenin gözenek boyutunun daha ufak olması ve/veya buna alternatif emülsiyer yağlar giderebilecek bir ön arıtımın uygulanmasının membranın akısını iyileştireceği, çalışma süresini kısaltacağı ve membranların gözenek ve/veya yüzeylerindeki kirlenmeyi azaltacağı sonuçlardan anlaşılmaktadır. Ayrıca membranın belirlenen optimum şartlardaki kullanımından sonra tekrar kullanımı ile ilgili çalışmalar ve bunların maliyet bazlı incelenmesi de çalışmanın uygulanabilirliği açısından önemlidir. Mevcut çalışmanın diğer sintine suyu arıtma yöntemleriyle maliyet analizi kıyaslamaları da bu metodun uygulanabilirliği açısından yol gösterici olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] T.C. Sayıştay Başkanlığı, (2002). “Gemilerin Denizleri Ve Limanları Kirletmesini Önleme ve Kirlilikle Mücadele”, Rapor No:2002/1.
- [2] T.C. İstanbul Valiliği Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü, 2010-2011 İstanbul Çevre Durum Raporu.
- [3] Körbahtı, B.Ş. ve Artut, K., (2008). “Sintine Suyunun Sürekli Beslemeli Elektrokimyasal Reaktörde Arıtılması”, TÜBİTAK Proje No: 106Y087, Mersin.
- [4] Nichols, C.R. ve Williams, R.G., (2009). Encyclopedia of Marine Science, First Edition, Facts on File, Inc., New York.
- [5] Güven, K.C. ve Öztürk, B. (2005). Deniz Kirliliği Analiz Yöntemleri İlgili Uluslar Arası Sözleşmeler, TÜDAV Yayınları, İstanbul.
- [6] Butt, N., Johnson, D., Pike, K., Pryce-Roberts, N. and Vigar, N., (2012). “15 Years of Shipping Accidents: A Review for WWF”, Southampton Solent University, Southampton, Birleşik Krallık.
- [7] T.C. Ulaştırma, Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı, (2013). Ulaştırma Kaza İstatistikleri 2013, Ankara.
- [8] Ece, N.J., (2011). “İstanbul Boğazı’nda Meydana Gelen Deniz Kazalarının İncelenmesi ve Analizi”, Dokuz Eylül Üniversitesi Denizcilik Fakültesi Dergisi, 3(2):37-59.
- [9] The 92nd United States Congress, (1972). Marine Protection, Research, and Sanctuaries Act of 1972, Washington DC.
- [10] T.C. Ulaştırma, Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı, Deniz Çevresi ve Turizmi Dairesi, <http://cbs.denizcilik.gov.tr/pdf/BalastSuyuYonetimiProjesiDetayli.pdf>, 2008.
- [11] T.C. Başbakanlık Denizcilik Müsteşarlığı, (2010). Türkiye İçin Balast Suyu Durum Değerlendirme Raporu, Ankara.
- [12] T.C. Resmi Gazete, 2004 Gemi Balast Suyu ve Sedimanlarının Kontrolü ve Yönetimi Hakkında Uluslararası Sözleşme. (29102), 28.8.2014.
- [13] Copeland, C. (2008). “Cruise Ship Pollution: Background, Laws and Regulations, and Key Issues”, Congressional Research Service, Order Code: RL3245.

- [14] Baykal, B.B., Baykal, M.A., Demir, A., (1992). "The Impact of Ship Based Pollutants and Their Implication in the Marina Environment", Marina Technology: Proceedings of the Second International Conference, 31 Mart – 2 Nisan 1992, Southampton.
- [15] IMO, http://www.imo.org/blast/mainframe.asp?topic_id=297#review.
- [16] İSTAÇ A.Ş., <http://www.istac.com.tr/hizmetler/deniz-hizmetleri/gemi-atiklari/gemilerden-alinan-atik-turleri-ve-aciklamalari.aspx>.
- [17] IMO, (2002). Anti-Fouling Systems, Focus on IMO, London, UK.
- [18] TBMM, (2011). Çevre Komisyonu Tutanak Dergisi, Yasama Dönemi: 24, Yasama Yılı: 2, Ankara.
- [19] National Research Council, (2003). Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects, ISBN: 0-309-50551-8, Washington DC, the USA.
- [20] Wang, L.K., Hung, Y.T., Lo, H.H. ve Yapiyakis, C., (2006). Waste Treatment in the Process Industries, Second Edition, Taylor & Francis Group, Orlando.
- [21] Yıldız, Ş., (2008). "Gemi ve Sintine Atıkları Yönetimi İSTAÇ Deneyimi", Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları'08 Sempozyumu, 2-6 Kasım 2008, İstanbul.
- [22] US EPA, (2008). Cruise Ship Discharge Assessment Report, Yayın No: EPA 842-R-07-005, Washington, D.C.
- [23] Küçüksahin, F., (1997). Gemi Makineleri, İkinci Baskı, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [24] Bottino, A., Comite, Ferrari, F., Jezowska, A., Veona, A. ve Cappanalli, G., (2012). "Comparison between Reverse Osmosis and Membrane Distillation for Bilge Water Treatment", Procedia Engineering, 44:1700-1702.
- [25] Alper, H., (2003). "Removal of Oils and Organic Compounds from Water and Air with MYCELX Hydrocarbon Removal Matrix Technology", Federal Facilities Environmental Journal.
- [26] Resiner, D.E. ve Pradeep, T., (2015). Aqua Nanotechnology Global Prospects, First Edition, CRC Press, Florida.
- [27] Demiray, N., (2006). Sintine Sularından Kaynaklanabilecek Deniz Kirliliğinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [28] Karakulski, K., Morowski, M.A. ve Grzechulska, J., (1998). "Purification of Bilge Water by Hybrid Ultrafiltration and Photocatalytic Processes", Separation and Purification Technology 14:163-173.
- [29] Peng, H., Tremblay, A.Y. ve Veinot, D.E., (2005). "The Use of Backflushed Coalescing Microfiltration as a Pretreatment for the Ultrafiltration of Bilge Water", Desalination, 181:109-120.
- [30] Benito, J.M., Sánchez, M.J., Pena, P. ve Rodríguez, M.A., (2007). "Development of a New High Porosity Ceramic Membrane for the Treatment of Bilge Water", Desalination, 214:91-101.

- [31] Sun, C., Leiknes, T.O., Weitzenböck, J. ve Thorstensen, B., (2009). "The Effect of Bilge Water on a Biofilm–MBR Process in an Integrated Shipboard Wastewater Treatment System", *Desalination*, 236:56-64.
- [32] Körbahti, B.K. ve Artut, K., (2010). "Electrochemical Oil/Water Demulsification and Purification of Bilge Water Using Pt/Ir Electrodes", *Desalination*, 258:219-228.
- [33] Rinçon, G.J. ve La Motta, E.J., (2014). "Simultaneous Removal of Oil and Grease, and Heavy Metals from Artificial Bilge Water Using Electro-Coagulation/Flotation", *Journal of Environmental Management*, 144:42-50.
- [34] Sekman, E., Top, S., Uslu, E., Varank, G. ve Bilgili, M. S., (2011). "Treatment of Oily Wastewater from Port Waste Reception Facilities by Electrocoagulation", *International Journal of Environmental Research*, 5(4):1079-1086.
- [35] Tiitinen, J., (2014). Membrane Development for Oil Contaminated Water Treatments, Yüksek Lisans Tezi, VTT Technical Research Centre of Finland, Kuopio.
- [36] Sekman, E. Top, S., Yıldırım, Ö., Varank, G. ve Bilgili, M.S., (2012). "Aerobic Biological Treatment of Shipboard Oily Wastewater (Bilge Water) from Reception Facilities of a Full Scale Treatment Plant", IWA World Water Congress Exhibition 2012, 16-21 Eylül 2012, Busan.
- [37] Glimmerman, E.D., (2006). Assessment of the Available Technologies for Slop and Bilge Water Treatment and Monitoring Offshore, Yüksek Lisans Tezi, Chalmers University of Technology Applied Environmental Measurement Techniques, Göteborg.
- [38] RGF Environmental Group, Oil Water Separators, http://www.rgf.com/documents/catalog/Oil_water_separators.pdf, 2015.
- [39] Metcalf & Eddy, (2007). Water Reuse: Issues, Technologies and Applications, McGraw-Hill Publisher, New York.
- [40] Al-Shamrani, A.A., James, A. ve Xiao, H., (2002). "Separation of Oil from Water by Dissolved Air Flotation", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 209:15-26.
- [41] Wang, L.K., Shammas, N.K. ve Hung, Y.S., (2007). Handbook of Environmental Engineering Volume 6 - Biosolids Treatment Processes, Humana Press, New Jersey.
- [42] Stewart, M. ve Arnold, K., (2009). Emulsions and Oil Treating Equipment - Selection, Sizing and Troubleshooting, Elsevier Inc., Massachusetts.
- [43] Wang, L.K., Hung, Y.T. ve Shammas, N.K., (2005). Physicochemical Treatment Processes, Humana Press Inc., New Jersey.
- [44] Bilgili, M.S., İnce, M. ve Taşar, G., (2014). Gemilerden Kaynaklanan Petrol ve Petrol Türevli Atık Kabul Tesislerinin Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması, İSTAÇ Proje Etüt Müdürlüğü Ar-Ge Şefliği, İstanbul.

- [45] Dimoglo, A., Akbulut, H.Y., Cihan, F. ve Karpuzcu, M., (2004). "Petrochemical Wastewater Treatment by Means of Clean Electrochemical Technologies", *Clean Techn Environ Policy* 6, 288–295.
- [46] Asselin, M., Drogui, P., Brar, S.K., Benmoussa, H. ve Blais, J.F., (2008). "Organics Removal in Oily Bilgewater by Electrocoagulation Process", *Journal of Hazardous Materials*, 151:446–455.
- [47] Andrade, M.G., (2009). Heavy Metal Removal from Bilge Water by Electrocoagulation Treatment, Yüksek Lisans Tezi, University of New Orleans Master of Science in Environmental Engineering, New Orleans.
- [48] Körbahti, B.K. ve Artut, K., (2013). "Bilge Water Treatment in an Upflow Electrochemical Reactor using Pt Anode", *Separation Science and Technology*, 48:2204-2216.
- [49] Carlesi, C., Ramírez, N.G., Carvajal, D., Hernández, M.C. ve Fino, D., (2014). "Electrochemical Treatment of Bilge Wastewater", *Desalination and Water Treatment*, 2014:1-7.
- [50] Ulucan, K., Kabuk, H.A., İlhan, F. ve Kurt, U., (2014). "Electrocoagulation Process Application in Bilge Water", *International Journal of Electrochemical Science*, 9:2316-2326.
- [51] Bilgin, C., (2003). Gemi Kökenli Petrol Kirliliğinin Biyolojik Yöntemlerle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [52] Das, N. ve Chandran, P., (2011). "Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview", *Biotechnology Research International*, Article ID 941810.
- [53] Díaz, E., (2004). "Bacterial Degradation of Aromatic Pollutants: A Paradigm of Metabolic Versatility", *International Microbiology*, 7:173-180.
- [54] Guyot, J.P., Macarie, H. ve Noyola, A., (1990). "Anaerobic Digestion of a Petrochemical Wastewater using the UASB Process", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 24-25(1):579-589.
- [55] Macarie, H., Noyola, A. ve Guyot, J.P., (1992). "Anaerobic Treatment of a Petrochemical Wastewater from a Terephthalic Acid Plant", *Water Science and Technology*, 25(7):223-235.
- [56] Yang, L., La, C.T. ve Shieh, W.K., (2000). "Biodegradation of Dispersed Diesel Fuel under High Salinity Conditions", *Water Research*, 24(13), 3303-3314.
- [57] Nievas, M.L., Commendatorea, M.G., Estevesa, J.L. ve Bucala, V., (2005). "Effect of pH Modification on Bilge Waste Biodegradation by a Native Microbial Community", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56: 151-157.
- [58] Penny, R.L. ve Yeh, M.S., (2006). "Biological Bilge Water Treatment System", *Naval Engineers Journal*, 3:45-50.

- [59] Nievas, M.L., Commendatore, M.G., Olivera, N.L., Esteves, J.L. ve Bucalá, V., (2006). "Biodegradation of Bilge Waste from Patagonia with an Indigenous Microbial Community", *Bioresource Technology* 97:2280-2290.
- [60] Li-jun, Z., Fang, M., Jing-bo, G. ve Qing-liang, Z., (2007). "Petrochemical Wastewater Treatment with a Pilot-Scale Bioaugmented Biological Treatment System", *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 8(11):1831-1838.
- [61] Shokrollahzadeh, S., Azizmohseni, F., Golmohammad, F., Shokouhi, H. ve Khademhaghighat, F., (2008). "Biodegradation Potential and Bacterial Diversity of a Petrochemical Wastewater Treatment Plant in Iran", *Bioresource Technology*, 99:6127-6133.
- [62] Zhang, H.Z., Long, X.W., Sha, R.Y., Zhang, G.L. ve Meng, Q., (2009). "Biotreatment of Oily Wastewater by Rhamnolipids in Aerated Active Sludge System", *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 10(11):852-859.
- [63] Judd, S., (2011). *The MBR Book Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment, Second Edition* Butterworth-Heinemann, Oxford.
- [64] Chang, I.S. ve Kim, S.N., (2005). "Wastewater Treatment using Membrane Filtration-Effect of Biosolids Concentration on Cake Resistance", *Process Biochemistry*, 40:1307-1314.
- [65] Scholz, W. ve Fuchs, W., (2000). "Treatment of Oil Contaminated Wastewater in a Membrane Bioreactor", *Water Resources*, 34(14):3621-3629.
- [66] Rahman, M.M. ve Al-Malack M.H., (2006). "Performance of a Cross Flow Membrane Bioreactor (CF-MBR) when Treating Refinery Wastewater", *Desalination*, 191:16-26.
- [67] Viero, A.F., De Melo, T.M., Torres, A.P.R., Ferreira, N.R., Sant'Anna Jr, G.L., Borges, C.P. ve Santiago, V.M.J., (2008). "The Effects of Long-Term Feeding of High Organic Loading in a Submerged Membrane Bioreactor Treating Oil Refinery Wastewater", *Journal of Membrane Science*, 319:223-230.
- [68] Soltani, S., Mowla, D., Vossoughi, M. ve Hesampour, M., (2010). "Experimental Investigation of Oily Water Treatment by Membrane Bioreactor", *Desalination*, 250:598-600.
- [69] Sun, C., Leiknes, T., Weitzenböck, J. ve Thorstensen, B., (2010). "Development of an Integrated Shipboard Wastewater Treatment System using Biofilm-MBR", *Separation and Purification Technology*, 75:22-31.
- [70] Pendashteh, A.R., Fakhru'l-Razi A., Madaeni, S.S., Abdullah, L.C., Abidin, Z.Z. ve Biak, D.R.A., (2011). "Membrane Foulants Characterization in a Membrane Bioreactor (MBR) Treating Hypersaline Oily Wastewater", *Chemical Engineering Journal*, 168:140-150.
- [71] Özçelep, Z.B., (2009). *Kâğıt Endüstrisi Atıksularının Membran Prosesleriyle İleri Arıtımı*, Doktora Tezi, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [72] Kaleli, B., (2006). "Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [73] Atasi, K., (2006). Membrane Systems for Wastewater Treatment, WEF Press, Virginia.
- [74] Nottegar, M. ve Tremblay, A.Y., (1999). "Effect of Particulate Size on Membrane Performance in Bilge Water Treatment System", Defense Research and Development Canada.
- [75] Gryta, M., Karakulski, K. ve Morawski, A.W., (2001). "Purification of Oily Wastewater by Hybridd UF/MD", Pergamon, 35(15):3665-3669.
- [76] Benito, J.M., Ríos, G., Ortea, E., Fernández, E., Cambiella, A., Pazos, C. ve Coca, J., (2002). "Design and Construction of a Modular Pilot Plan for the Treatment of Oil-Containing Wastewaters, Desalination, 147:5-10.
- [77] Hui, P., (2002). "The Treatment of Bilge Water Using a MF/UF Hybrid Membrane System: Membrane Fouling, Cleaning and the Effect of Constituents on Flux Decline", Yüksek Lisans Tezi, University of Ottawa Department of Chemical Engineering, Ottawa.
- [78] Tomaszewska, M., Orecki, A. ve Karakulski, K., (2005). "Treatment of Bilge Water using a Combination of Ultrafiltration and Reverse Osmosis", Desalination, 185:203-212.
- [79] Lobo, A., Cambiella, Á., Benito, J.M., Pazos, C. ve Coca, J., (2006). "Ultrafiltration of Oil-in-Water Emulsions with Ceramic Membranes: Influence of pH and Cross Flow Velocity", Journal of Membrane Science, 278:328-334.
- [80] Peng, H. ve Tremblay, A.Y., (2008). "Membrane Regeneration and Filtration Modeling in Treating Oily Wastewaters", Journal of Membrane Science, 324:59-66.
- [81] Chen, W., Peng, J., Su, Y., Zheng, L., Wang, L. ve Jiang, Z., (2009). "Separation of Oil/Water Emulsion using Pluronic F127 Modified Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes", Separation and Purification Technology, 66:591-597.
- [82] Ghidossi, R., Veyret, D., Scotto, J.L., Jalabert, T. ve Moulin, P., (2009). "Ferry Oily Wastewater Treatment", Seperation and Purification Technology, 64:296-303.
- [83] Abadi, S.R.H., Sebzari, M.R., Hemati, M., Rekabdar, F. ve Mohammadi, T., (2011). "Ceramic Membrane Performance in Microfiltration of Oily Wastewater", Desalination, 265:222-228.
- [84] Nottegar, M. ve Tremblay, A.Y., (1998). "A Review and Proposal of Oily and Bilge Water Treatment using Membrane Filtration Technology", Defense Research and Development Canada.

- [85] Moslehyani, A., Ismail, A.F., Othman, M.H.D. ve Matsuura, T. (2014). "Hydrocarbon Degradation and Separation of Bilge Water via a Novel TiO₂-HNTs/PVDF-Based Photocatalytic Membrane Reactor (PMR)", *Royal Society of Chemistry*, 5:14147-14155.
- [86] LeClech, P., (2014). *Development of Predictive Tools for Membrane Ageing*, IWA Publishing, Adelaide.
- [87] Kumar, B.R. ve Rao, T.S., (2012). "AFM Studies on Surface Morphology, Topography and Texture of Nanostructured Zinc Aluminum Oxide Thin Films", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7(4):1881-1889.
- [88] Doulia, D. ve Xiarchos, I., (2007). "Ultrafiltration of Micellar Solutions of Nonionic Surfactants with or without Alachlor Pesticide", *Journal of Membrane Science*, 296:58-64.
- [89] Zhang, Y., Cao, C.Y., Hou, Q.X., Feng, W.Y., Xu, M., Su, Z.H., Lin, Q.Y., Zhuang, J.F. ve Lv, W.J., (2010). "Using a Membrane Filtration Process to Concentrate the Effluent from Alkaline Peroxide Mechanical Pulping Plants", *BioResources*, 5(2):780-795.
- [90] Hermia, J., (1982). "Constant Pressure Blocking Filtration Laws-Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids", *Chemical Engineering Research and Design*, 60a:183-187.
- [91] Abbasi, M. ve Taheri, A., (2014). "Modeling of Permeation Flux Decline During Oily Wastewaters Treatment by MF-PAC Hybrid Process using Mullite Ceramic Membranes", *Indian Journal of Chemical Technology*, 21:49-55.
- [92] Brião, V.B. ve Tavares, C.R.G., (2012). "Pore Blocking Mechanism for the Recovery of Milk Solids from Dairy Wastewater by Ultrafiltration", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(2):393-407.
- [93] Güden, F., (2013). *Ferrosıvı Nanoparçacıkların Magnetik Yakalama Metodu ile Depolanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.*
- [94] Tahri, N., Masmoudi, G., Ellouze, E., Jrad, A., Drogui, P. ve Amar, R.J., (2012). "Coupling Microfiltration and Nanofiltration Processes for the Treatment at Source of Dyeing-Containing Effluent", *Journal of Cleaner Production*, 33:226-235.
- [95] Waniek, A., Bodzek, M. ve Konieczny, K., (2002). "Trihalomethane Removal from Water using Membrane Processes", *Polish Journal of Environmental Studies*, 11(2):171-178.
- [96] Zirehpour, A., Jahanshahi, M. ve Rahimpour, A., (2012). "Unique Membrane Process Integration for Olive Oil Mill Wastewater Purification", *Separation and Purification Technology*, 96:124-131.
- [97] Vergili, I., (2013). "Application of Nanofiltration for the Removal of Carbamazepine, Diclofenac and Ibuprofen from Drinking Water Sources", *Journal of Environmental Management*, 127:177-187.

- [98] Gönder, Z.B., Arayici, S. ve Barlas, H., (2011). "Advanced Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater by Nanofiltration Process: Effects of Operating Conditions on Membrane Fouling", *Separation and Purification Technology*, 76:292-302.
- [99] Li, H., Fane, A.G., Coster, H.G.L. ve Vigneswaran, S., (1998). "Direct Observation of Particle Deposition on the Membrane Surface during Crossflow Microfiltration", *Journal of Membrane Science*, 149:83-97.
- [100] Stoller, M., (2009). "On the Effect of Flocculation as Pretreatment Process and Particle Size Distribution for Membrane Fouling Reduction", *Desalination*, 240:209-217.
- [101] Rudz, K., (2012). "Model of Seawater Polluted by Oil-in-Water Emulsion as a Response to the Increasing Shipping Activities", *Journal of Polish CIMAC*, 7(1):209-217. Response to the Increasing Shipping Activities", *Journal of Polish CIMAC*, 7(1):209-217.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Elif SEKMAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 10.10.1983 İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : elifsekman@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik	2009
Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik	2006
Lise	Fen Bilimleri	İstek Vakfı Özel Belde Lisesi	2001

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2009-2015	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Varank, G., Demir, A., Bilgili, M.S., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, S. and Erkan, H., (2014). Investigation of sorption characteristics of anaerobically digested dewatered municipal sewage sludge. *Environment Protection Engineering*, 40(4), 119-133.

2. Varank, G., Demir, A., Bilgili, M.S., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, S. and Erkan, H.S., (2014). Equilibrium and kinetic studies on the removal of heavy metal ions by natural low-cost adsorbents. *Environmental Protection Engineering*, 40(3), 43-61.
3. Yazıcı, R., Sekman, E., Top, S., Varank, G. and Bilgili, M.S., (2012). Degradation of phenolic compounds in aerobic and anaerobic landfills: a pilot scale study. *Waste Management & Research*, 30(5), 542-550.
4. Bilgili, M.S., Varank, G., Sekman, E., Top, S., Özçimen, D. and Yazıcı, R., (2012). Modeling 4-chlorophenol removal from aqueous solutions by granular activated carbon. *Environmental Modeling & Assessment*, 17(1), 289-300.
5. Varank, G., Demir, A., Yetilmezsoy, K., Top, S., Sekman, E. and Bilgili, M.S., (2012). Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by natural low-cost adsorbents. *Indian Journal of Chemical Technology*, 19(1), 7-25.
6. Sekman, E., Top, S., Varank, G. and Bilgili, M.S., (2011). Pilot-scale investigation of aeration rate effect on leachate characteristics in landfills. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20(7), 1841-1852.
7. Top, S., Sekman, E., Hoşver, S. and Bilgili, M.S., (2011). Characterization and electrocoagulative treatment of nanofiltration concentrate of a full-scale landfill leachate treatment plant. *Desalination*, 268(1), 158-162.

8. Varank, G., Demir, A., Yetilmezsoy, K., Bilgili, M.S., Top, S. and Sekman, E. (2011). Estimation of transport parameters of phenolic compounds and inorganic contaminants through composite landfill liners using one-dimensional mass transport model. *Waste Management*, 31(11), 2263-2274.
9. Varank, G., Demir, A., Top, S., Sekman, E., Akkaya, E., Yetilmezsoy, K. and Bilgili, M.S., (2011). Migration behavior of landfill leachate contaminants through alternative composite liners. *Science of the Total Environment*, 409(17), 3183-3196.
10. Sekman, E., Top, S., Uslu, E., Varank, G. and Bilgili, M.S., (2011). Treatment of oily wastewater from port waste reception facilities by electrocoagulation. *International Journal of Environmental Research*, 5(4), 1079-1086.
11. Eker, H.H., Bilgili, M.S., Sekman, E. and Top, S., (2010). Evaluation of the regulation changes in medical waste management in Turkey. *Waste Management & Research*, 28(11), 1034-1038.
12. Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Demir, A. ve Bilgili, M.S., (2010). Düzenli Depo Sahalarında Aerobik ve Anaerobik Ayrışma Proseslerinin İncelenmesi. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 3(1), 99-108.

Bildiri

1. Top, S., Sekman, E., Demir, A., Varank, G., Yildiz, S., Balahorli, V. and Bilgili, M.S., (2014, May). Field-Scale Investigation of Alternative Landfilling Methods in Test Cells: A Long-Term Study. *Euroasia 2014 Waste Management Symposium*. Istanbul, Turkey.

2. Sekman, E., (2013, August). Recent statistics of Turkey's maritime transportation and recent trends in shipboard petroleum wastewater treatment in Turkey. *International Conference on Oceanography*. Florida, the U.S.A.
3. Sekman, E., Top, S., Varank, G., Bilgili, M.S. ve Engin, G., (2012, Kasım). Gemi kaynaklı petrol türevi atıksuların (sintine) MBR ile arıtımı. *Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu VII*. İstanbul, Türkiye.
4. Top, S., Sekman, E., Varank, G., Bilgili, M.S. ve Engin, G., (2012, Kasım). Hastane atıksularının genetoksik özellikleri. *Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu VII*. İstanbul, Türkiye.
5. Sekman, E., Top, S., Yıldırım, Ö., Varank, G. and Bilgili, M.S., (2012, September). Aerobic biological treatment of shipboard oily wastewater (bilge water) from reception facilities of a full scale treatment plant. *IWA World Water Congress and Exhibition*. Busan, South Korea.
6. Varank, G., Top, S., Sekman, E., Bilgili, M.S. and Demir, A., (2011, November). Kinetic modelling of degradation of contaminants in landfill leachate. *Euroasia Waste Managment Symposium*. Istanbul, Turkey.
7. Sekman, E., Top, S., Varank, G., Bilgili, M.S. and Demir, A., (2011, November). Determination and modelling COD fractions of leachate from aerobic and anaerobic field-scale landfill reactors. *EurAsia Waste Management Symposium*. Istanbul, Turkey.

8. Bilgili, M.S., Demir, A., Varank, G., Top, S. and Sekman, E., (2011, June). Anaerobically degraded municipal solid waste in pilot-scale reactors. *ISWA Conference - Solid Waste Treatment and Disposal: Leading Edge Technologies*. Moscow, Russia.
9. Top, S., Varank, G., Demir, A., Sekman, E. and Bilgili, M.S., (2011, May). Modelling of groundwater contamination by landfill leachate. *Sixth International Conference on Sustainable Water Resources Management*. California, the U.S.A.
10. Sekman, E., Varank, G., Demir, A., Top, S. and Bilgili, M.S., (2011, May). Kinetic modelling of degradation of phenolic compounds in leachate. *Sixth International Conference on Sustainable Water Resources Management*. California, the U.S.A.
11. Bilgili, M.S., Sekman, E., Top, S. and Varank, G., (2010, September). Assessment of landfill gas potential in Turkey: A case study. *Sixth Asian-Pacific Landfill Symposium*. Seoul, South Korea.
12. Top, S., Sekman, E., Hoşver, S., Uslu, E. and Bilgili, M.S., (2010, September). Characterization and electrocaogulative treatment of nanofiltration concentrate of a full-scale landfill leachate treatment plant. *Second International Symposium on Green Chemistry and Health*. Mykonos, Greece.
13. Sekman, E., Varank, G., Demir, A., Akkaya, E. and Bilgili, M.S., (2009, September). Contaminant transport through alternative landfill liners. *Second International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 09) & SECOTOX Conference*. Mykonos, Greece.

14. Top, S., Yazıcı, R., Sekman, E., Varank, G., Akkaya, E., Demir, A. and Bilgili, M.S., (2009, September). Aerobic and anaerobic degradation processes of solid waste in landfill test cells. *Second International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 09) & SECOTOX Conference*. Mykonos, Greece.
15. Sekman, E., Top, S., Yazıcı, R., Demir, A. ve Bilgili, M.S., (2009, Haziran). Aerobik ve anaerobik biyoreaktör depo sahalarının maliyet bileşenleri. *Türkiye'de Katı Atık Yönetim Sempozyumu*. İstanbul, Türkiye.
16. Sekman, E., Beceren, G., Varank, G. ve Bilgili, M.S., (2009, Haziran). Bursa ilinde oluşan arıtma çamurları için optimum bertaraf yönteminin araştırılması. *Türkiye'de Katı Atık Yönetim Sempozyumu*. İstanbul, Türkiye.
17. Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Demir, A. ve Bilgili, M.S., (2009, Haziran). Düzenli depo sahalarında aerobik ve anaerobik ayrışma proseslerinin incelenmesi. *Türkiye'de Katı Atık Yönetim Sempozyumu*. İstanbul, Türkiye.
18. Sekman, E., Top, S., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A. ve Varank, G., (2008, Kasım). Aerobik düzenli depo sahalarında gerekli olan optimum hava miktarının belirlenmesi. *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu'08*. İstanbul, Türkiye.
19. Yazıcı, R., Top, S., Sekman, E., Bilgili, M.S., Demir, A. ve Varank, G., (2008, Kasım). Aerobik ve anaerobik depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin tayini. *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu'08*. İstanbul, Türkiye.

20. Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A., Varank, G. ve Akkaya, E., (2008, Mayıs). Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi. *Üniversite Öğrencileri III. Çevre Sorunları Kongresi*. İstanbul, Türkiye.
21. Yılmaz, E., Yazıcı, R., Top, S., Sekman, E., Bilgili, M.S., Varank, G. ve Demir, A., (2008, Mayıs). 4-nitrofenolün bentonitle adsorpsiyonu. *Üniversite Öğrencileri III. Çevre Sorunları Kongresi*. İstanbul, Türkiye.
22. Oymak, İ., Sekman, E., Top, S., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A. ve Varank, G., (2008, Mayıs). Kurşunun zeolitle adsorpsiyonunun izoterm ve kinetik analizi. *Üniversite Öğrencileri III. Çevre Sorunları Kongresi*. İstanbul, Türkiye.

Proje

1.	Gemi Kaynaklı Petrol ve Petrol Türevli Atıksuların (Sintine) Laboratuvar Ölçekli Batık Membran Elektro-Bioreaktörle (bEMBR) Arıtımı, TÜBİTAK 113Y391, <u>Yürütücü</u> , 2013-2014.
2.	Gemilerden Kaynaklanan Petrol ve Petrol Türevli Atık Kabul Tesislerinin Atıksularının Arıtılması, BAP 2013-05-02-DOP02, <u>Araştırmacı</u> , 2013-2014.
3.	Arıtma Çamuru Nihai Ürününün Düzenli Depolama Sahaları Nihai Örtü Tabakasında Kil veya Toprakla Birlikte Kullanılabilirliğinin Araştırılması, BAP 2012-05-02-KAP08, <u>Araştırmacı</u> , 2012-2014.
4.	Titanyum Dioksit Nanopartiküllerinin Organik Katı Atıkların Aerobik Stabilizasyonuna Etkilerinin Araştırılması, BAP 2013-05-02-KAP04, <u>Araştırmacı</u> , 2013-2014.

5.	Sağlık Sektörü Atıksularının Karakterizasyonu ve Mikrobiyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, BAP 2012-05-02-KAP03, <u>Araştırmacı</u> , 2012-2014.
6.	Alternatif Taban Sistemlerinden Sızıntı Suyu Kirleticilerinin Geçişinin Ve Taban Sistemlerinde Kullanılan Malzemeler Üzerine Sızıntı Suyu Etkisinin İncelenmesi, BAP 2011-05-02-KAP01, <u>Araştırmacı</u> , 2011-2014.
7.	Hastane Atıksularının Ekotoksikolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, BAP 2011-05-02-GEP01, <u>Araştırmacı</u> , 2011 – 2012.
8.	Evsel Atıksu Arıtma Tesisi Çamurlarının Katı Atıklarla Birlikte Kompostlaştırılması, BAP 2011-05-02-GEP02, <u>Araştırmacı</u> , 2011-2013.
9.	Sentine Suyunun Biyolojik Arıtımı, BAP 29-05-02-KAP02, <u>Araştırmacı</u> , 2010-2012.
10.	Katı Atık Düzenli Depo Sahalarında Aerobik ve Anaerobik Ayrışma Proseslerinin Arazi Ölçekli Test Hücrelerinde İncelenmesi, TÜBİTAK 106Y228, <u>Araştırmacı</u> , 2007-2009.

ÖDÜLLERİ

1.	Yıldız Teknik Üniversitesi araştırma görevlileri arasında en fazla yayın, üçüncülük derecesi, 2011-2012.
2.	Yıldız Teknik Üniversitesi araştırma görevlileri arasında en fazla yayın, ikincilik derecesi, 2010-2011.