

Aerobik ve anaerobik ön arıtmalı membran sistemler ile tekstil atıksularının geri kazanımı

Gül KAYKIOĞLU¹, Aslı ÇOBAN², Eyüp DEBİK³, B. Beril KAYACAN⁴, İsmail KOYUNCU⁵

¹Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 59860 Çorlu-Tekirdağ

²Bahçeşehir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34353 Beşiktaş-İstanbul

³Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34220 Esenler-İstanbul

⁴Tugal Çevre Teknolojileri Ltd. Şti., 34662, Koşuyolu, Üsküdar, İstanbul

⁵İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469 Maslak-İstanbul

Özet

Günümüzde, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde endüstriyel atıksulardan rengin azaltılması ve hatta atıksuların endüstriyel tesisin herhangi bir prosesinde tekrar kullanılabilmesi konusunda teşvikler yapılmakta ve bu konudaki çalışmalara ağırlık verilmektedir. Bu sebeple, fiziko-kimyasal, biyolojik metodlar ve bunların kombinasyonları gibi yeni atıksu arıtım metodları ile ilgili çalışmalara gereksinim duyulmaktadır. Bu çalışmada da, dokunmuş kumaş terbiyesi yapan bir tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların, aerobik ve anaerobik ön arıtılmasının ardından membran uygulamaları ile elde edilecek süzüntü suyunun proseste tekrar kullanım olanakları değerlendirilmiştir. 2000 yılında geliştirilen ve henüz birkaç atıksuyun arıtımında laboratuvar ve pilot ölçekte denenilen bir anaerobik reaktör olan Sabit Granül Yataklı Anaerobik Reaktör (SGYAR)'de arıtıma tabi tutulmuş olan atıksu, daha sonraki adımda Ultrafiltrasyon+Nanofiltrasyon (UF+NF) ünitelerinden oluşan bir membran sisteme verilmiştir. Bunun yanında, çalışmada kullanılan atıksuyun temin edildiği tekstil fabrikasında mevcut aerobik arıtma tesisi çıkış suyuna membran uygulaması (NF30 ve NF10) sonucunda, geri kazanım olanakları uzun süreli (96 saat) çalışma sonucuna göre değerlendirilmiştir. Yapılan denemelerde, her iki atıksu için de NF 30 membranların süzüntü suyu kalitesi bakımından uygulamada en uygun membran olacağı kanaatine varılmıştır. Sonuç olarak, anaerobik arıtma sonrası membran uygulamaları sonucunda tekrar kullanıma uygun su eldesi, yüksek iletkenlik parametresi sebebiyle mümkün olmaz iken, aerobik arıtma tesisi sonrası membran uygulaması sonucunda NF30 membran kullanımı ile proseste tekrar kullanıma (koyu renkli boyama, ilk yıkama vb.) uygun süzüntü suyu elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tekstil atıksuyu, tekrar kullanım, membran sistemler, anaerobik arıtma, aerobik arıtma.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Gül KAYKIOĞLU, gkaykioglu@nku.edu.tr; Tel: (282) 652 94 75.

Bu makale, 17-20 Kasım 2012 tarihinde Namık Kemal Üniversitesi'nde gerçekleştirilen I. Ulusal Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu'nda sunulmuştur.

Makale metni 21.02.2012 tarihinde dergiye ulaşmış, 21.05.2012 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Kaykioğlu, G., Çoban, A., Debik, E., Kayacan, B.B., Koyuncu, İ., (2012) 'Aerobik ve anaerobik ön arıtmalı membran sistemler ile tekstil atıksularının geri kazanımı', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 22: 1, 23-35" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Reuse of textile wastewater by membrane systems with aerobic and anaerobic pre-treatment

Extended abstract

Nowadays, reuse of industrial wastewaters, which are especially originated from textile industry is attractive in the developed and developing countries due to decrease of fresh water sources. As textile industries consume plenty of water, the quantity of effluents derived from such industries is more. Advanced treatment methods such as membrane processes are very promising. The use of a combined process employing membranes has been suggested recently to overcome the disadvantages of conventional treatment plants and promote the reuse of wastewater. In this study, reuse of textile wastewater originated from cotton textile industry is evaluated in terms of COD, color and conductivity removal with long-term experiments (96 h). Long-term experiments of aerobically and anaerobically pre-treated wastewater by NF10 and NF30 membranes have been made after UF10 membrane application. Wastewater was produced from the process in a factory that was used to create dyes for 95% cotton and 5% synthetic fibres. The domestic wastewater content of the textile wastewater flow was 1%. Sodium chloride and urea were used as fixing materials during the dyeing process. The raw textile wastewater was treated by using the aerobic treatment in factory (nitrifying aerobic sequencing batch reactor (SBR)) and laboratory-scale anaerobic reactor, namely the static granular bed reactor (SGBR), which was developed in 2000 and has been used in several laboratory and pilot plant studies. The laboratory-scale SGBR was 15 cm in diameter and 50 cm in length and had an effective volume of 3 L. Granulated anaerobic sludge was used as the seed and filling material in the anaerobic reactor. The acclimation period was set at five weeks with a synthetic solution (2000 mgO₂/L) containing milk powder in the SGBR. SGBR works like an anaerobic biofilter since it involves no mixing systems and has stable granule media. The membrane system was supplied by Osmonics® Inc. and consisted of a GE Sepa™ CF2 membrane cell. NF and UF membranes were supplied from Macrodyn® Nadir as flat sheets. The concentrated stream was flowed back to feed the vessel, while the permeate stream was collected separately. A cartridge filter (10-µm pore size) was used as a pre-filter to remove coarse particulates from the wastewater prior to entering the membrane cell.

Membrane experiments were performed at constant flow (300 L/h), pressure (10 bar) and temperature (25 °C). Permeate samples were collected in each 24 h period during the long-term experiments.

According to the results of analyses, between NF10 and NF30 membranes significant difference in COD and color removal rates were not detected. However, NF30 membrane was more successful in conductivity removal rate (60-64 %) than NF10 membrane (51-53 %) for aerobically and anaerobically pre-treated textile wastewaters, respectively. Every fibre (wool, silk, cotton, polyester, etc.) has different requirements for process water quality, and, therefore, it is difficult to define a general standard for water reuse in the textile industry. Reuse facilities in the textile industry were evaluated by literatures according to the results of the analysis after membrane filtration applications of aerobically and anaerobically pre-treated textile effluents. The permeate effluents were obtained with UF10+NF30 applications for aerobically pre-treated wastewater that were acceptable for reuse facilities (COD: 218 mgO₂/L, color: 30 Pt-Co and conductivity: 2350 µS/cm). However, as a result of long-term experiments, permeate effluents obtained with UF10+NF10 and UF10+NF30 applications for anaerobically pre-treated wastewater were not acceptable for reuse due to high conductivity. This situation can be explained by the presence of dissolved organic matter in anaerobically pre-treated wastewater. SGBR effluents consisting of dissolved organic matter, humic matters, polysaccharides, amino acids, proteins, fatty acids, phenols, carboxylic acids, quinine, lignin, carbohydrates, alcohol and resins must be considered. The reason for higher conductivity values for anaerobically pre-treated wastewater could be the presence of highly soluble content and too many low molecular weight of organic molecules that might be present after the anaerobic treatment.

To further validate this statement, dissolved organic matter analysis should be made on effluent samples and on the organic matter at membrane surface. The water produced after UF+NF treatment using aerobically pre-treated effluents had reasonable COD, colour and conductivity, which met the water reuse requirements for delicate processes such as dyeing with black colors.

Keywords: Textile wastewater, reuse, membrane systems, anaerobic treatment, aerobic treatment.

Giriş

Sınırlı olan temiz su kaynaklarının aşırı tüketimi ve üretimde kullanılan bu suyun atıksu şeklinde kontrolsüz olarak alıcı ortamlara deşarjı önemli çevresel etkilere sebep olmaktadır. Bu sebeple, atıksuların deşarj edilmeden önce uygun arıtma yöntemleriyle arıtılması gerekmektedir (De Floria vd., 2005). Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri, tekstil endüstrisinden kirlilik konsantrasyonunun azaltılması ya da elimine edilmesi için kullanılmakta ve kanunların sınırladığı deşarj limitlerine uygun kalitede su deşarj edebilmektedir. Ancak, bu tip arıtmalar prosesin hiçbir basamağında suyun tekrar kullanımına izin vermemektedir. Biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuyunda hala önemli miktarda kirleticiler bulunmaktadır. Bunlar, askıda katılar, KOİ, BOİ, yüksek pH ve oldukça yüksek renktir (Lopes vd., 2005; Marcucci vd., 2002; Fersi vd., 2005).

Tekstil endüstrisinde, özellikle de tekstil son işlemlerinde yıkama, ağartma, baskı, boyama gibi tekstil üretim proseslerinde yüksek kalitede su gereksinimi önemli bir faktördür. Tekstil firmaları genellikle yeterli su kaynağı bulamama sıkıntısı yaşamaktadırlar. Gelecekte, tekstil fabrikalarının birçoğu temiz su elde edebilmek için tekrar kullanımın gerekliliği ile karşılaşacaktır. Ancak geleneksel olarak kullanılan arıtma metotları ile istenilen su kalitesi elde edilememekte (Fersi vd., 2005) olup, daha ileri teknolojilerin düşük maliyetle kullanımı araştırılmaktadır.

Ülkemizde Su Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'ne renk parametresinin eklenmiş olması, su kıtlığı ve su maliyetinin artması, atıksuların tekrar kullanımına karşı olan ilgiyi her geçen gün daha da arttırmaktadır.

Günümüzde, yoğun renk ve kirlilik yüküne sahip tekstil atıksularının arıtılması için daha çok aktif çamur sistemleri kullanılmaktadır. Ancak aktif çamur sistemleri, çamur kabarması, aşırı çamur üretimi, havalandırma için yüksek enerji ihtiyacı gibi olumsuzlukların dışında, atıksudaki rengin gideriminde de çok başarılı olamamaktadır. Ayrıca anaerobik arıtma sistemleri ile yapılan çalışmalara göre, tekstil atıksularından kon-

vansiyonel yöntemlerle giderilemeyen yoğun rengin, yüksek verimle giderilebildiği görülmektedir. Bu sebeple, sabit granül yataklı anaerobik reaktör (SGYAR) ile tekstil atıksularının özellikle renk ve KOİ giderimi üzerinde çalışılmıştır. SGYAR ile daha önce birkaç atıksu ile çalışılmış olmakla birlikte, gerçek ölçekte uygulaması bulunmamaktadır. Çalışmada, suların geri kazanımında kullanılan membran sistemlerin, SGYAR sisteminin ardından uygulanması ile tekstil atıksularının işletmede tekrar kullanılabilir duruma getirilmesi araştırılmıştır. Bu çalışmada tekstil atıksularının arıtılması amacıyla anaerobik reaktör olarak SGYAR'ün kullanılmasının en önemli nedenleri aşağıdaki gibi sayılabilir.

- Anaerobik arıtma sistemleriyle tekstil atıksularından renk ve KOİ gideriminin başarı ile yapılabilmesi,
- Daha önce yapılan çalışmalarda, SGYAR ile yüksek organik yüke sahip atıksulardan yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmiş olması,
- Karıştırma gereksinimi olmaması nedeniyle, diğer anaerobik sistemlerden daha ekonomik olabilmesi,
- Alıştırma döneminin diğer anaerobik sistemlere göre kısa olması,
- SGYAR'ün geliştirilmeye açık olması,
- SGYAR ile daha önce tekstil atıksularının arıtımı üzerine herhangi bir çalışma yapılmamış olmasıdır.

Ayrıca, atıksu temin edilen tekstil endüstrisinde mevcut bulunan aerobik arıtma tesisi çıkış suyunda da membran uygulamaları gerçekleştirilerek, hem aerobik arıtma sonrası membran uygulamalarının geri kazanım anlamındaki başarısı değerlendirilmiş, hem de anaerobik reaktörle süzüntü suyu mukayesesi gerçekleştirilmiştir.

Tekstil atıksularının geri kazanımında membran uygulamaları

Gelecekte, mevcut yöntemlerin etkin bir arıtma sağlayamaması ve deşarj standartlarının giderek ağırlaşması sebebiyle ozonlama ve membran prosesleri gibi ileri arıtma yöntemlerine olan ihtiyaç daha da artacaktır. Tek başına veya bir-

likte kullanılan konvansiyonel yöntemler temel olarak deşarj standartlarını sağlamaya yönelik olarak uygulanmaktadır (Çapar vd., 2004). Ozonla kimyasal oksidasyon ya da UV-radyasyon ve ozon/H₂O₂ kombinasyonları da oldukça verimli bir şekilde kullanılmakta, ancak bu prosesler yüksek maliyetlere sebep olmaktadır (Bes-Pia vd., 2003). Bu sebeple membran teknolojileri, çeşitli tekstil atıksularının arıtımında gerçekçi ve fizibil bir seçenek olmaktadır (De Floria vd., 2005). Geri dönüşüm sistemi ile bazı proseslerin suyu kullanılırken, hem proses suyu ihtiyacı karşılanmakta, hem de atıksu deşarjı azalmaktadır. Membran filtrasyon sistemleri, boyalar ve diğer kimyasal maddelerin hiçbir kimyasal ya da fiziksel deformasyona uğramadan geri kazanımını da mümkün kılabilir. Böylece, endüstriyel kirlilik kontrolü ve su kaynaklarının korunması da sağlanmaktadır. Bu bağlamda, membran sistemler, hem ekonomik, hem de ekolojik yararlar sağlayabilmektedir (Baburşah vd., 2006; Lopes vd., 2005; Akbari vd., 2002).

Boyalı tekstil atıksularının membran prosesleri ile arıtılmasının konvansiyonel yöntemlerle arıtmaya göre en önemli avantajı boyanın sürekli olarak arıtılabilmesi ve konsantre edilerek atıksudan ayrılmasının mümkün olmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002). Membran sistemler kullanılarak atıksu deşarjı %63 oranında azaltılabilmekte ve geri kazanılan su birçok proseste kullanılabilir. Geri kazanım ve tekrar kullanım yoluyla yeraltı suyu rezervlerinin daha az kullanılması da sağlanmaktadır. Bu çevresel faydalar, çoğu zaman membran sistemlerinin başlangıçtaki yüksek yatırım maliyetini telafi edecek düzeyde olmaktadır.

Tekstil atıksularının geri kazanımında membran sistemlerinin kullanımı halinde tekrar kullanım sisteminin geri ödeme periyodu için 2 yıldan daha düşük bir zaman dilimi yeterli olmaktadır (Koyuncu vd., 2004).

Bazı araştırmacıların yaptıkları çalışmalara göre, ultrafiltrasyon (UF), yüksek moleköl ağırlıklı ve çözünemeyen boyalar (indigo, dispers), yardımcı kimyasallar (polivinil alkol) ve su geri kazanımı için başarılı bir şekilde uygulanmakla

beraber, düşük moleköl ağırlıklı ve çözünebilen boyaların (asit, direkt, reaktif, bazik vb.) gideriminde kullanılamamaktadır. Bu nedenle UF'den elde edilen süzütünün direkt olarak tekrar kullanımı mümkün olmamakta ve bunun için de nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) ile tekrar filtrasyonu gerekmektedir (Akbari vd., 2002; Tang ve Chen, 2002; Barredo-Damas vd., 2006). RO membranlarının çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim göstermekte ve yüksek kalitede bir süzüntü eldesi sağlamaktadır. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilebilmekle beraber yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Diğer taraftan, RO kullanımında yüksek tabakalaşma problemi oluşmakta ve bu da düşük akı ile düşük ayırmaya sebep olmaktadır (Tang ve Chen, 2002).

NF membranlar, düşük moleköl ağırlıklı organik bileşiklerin (200-1000 g/mol) ve iki değerlikli tuzların (yumuşatmada etkili) ayırımını başarı ile sağlamaktadır. Ayrıca, NF membranlar negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidir. Yani, çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha iyi tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasallar membrandan geçebilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002; Koyuncu vd., 2004).

Ham tekstil atıksularının membran sistemler kullanılarak geri kazanımı halinde tıkanma problemleri, sıklıkla membran değiştirme sebebiyle maliyet artışı, enerji maliyeti, işletme güçlüğü gibi problemler oluşabilmektedir. Bu sebeple, tekstil atıksularının membran sistemlere verilmeden önce ön arıtmadan geçirilmesi uygun olmaktadır. Bu çalışmada da, hem aerobik arıtma hem de anaerobik ön arıtmanın ardından UF ve NF uygulamasının 96 saat süren etkileri ve çıkış suyu kalitesinin tekrar kullanım olanakları değerlendirilmiştir.

Materyal ve metot

Pamuklu tekstil endüstrisi atıksuyu

Çalışmada kullanılan atıksu, dokunmuş kumaş terbiyesi yapan bir fabrikadan temin edilmiştir.

İşletmede çoğunlukla reaktif boyalar olmak üzere kükürtlü boyalar ve indigo boyalar ile pamuklu kumaş boyaması yapılmaktadır. Tesiste atıksu oluşturan kaynaklar; haşılama, haşıl sökme, boyama, yıkama, merserizasyon ve kasarlama (ağartma) adımlarıdır.

Fabrikada fikse malzemesi olarak sodyum klorür (NaCl) ve üre kullanılmaktadır. Bu fabrikada oluşan evsel ve endüstriyel atıksular halen bir ardışık kesikli aerobik arıtma tesisi ile arıtılmaktadır. Atıksuyun yalnızca %1'lik bir kısmı evsel atıksulardan oluşmaktadır. Çalışmada kullanılan tekstil fabrikasına ait genel özellikler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada atıksuyu kullanılan tekstil endüstrisinin genel özellikleri (Kaykıoğlu vd., 2011)

Elyaf tipi	Pamuk (%95), polyester (%5)
Boya tipi	Reaktif, indigo, kükürt
Fiksasyon maddesi	NaCl, üre
Atıksu arıtma tipi	Ardışık kesikli aerobik reaktör (AKR)
Arıtma tesisi kapasitesi	3000 m ³ /gün

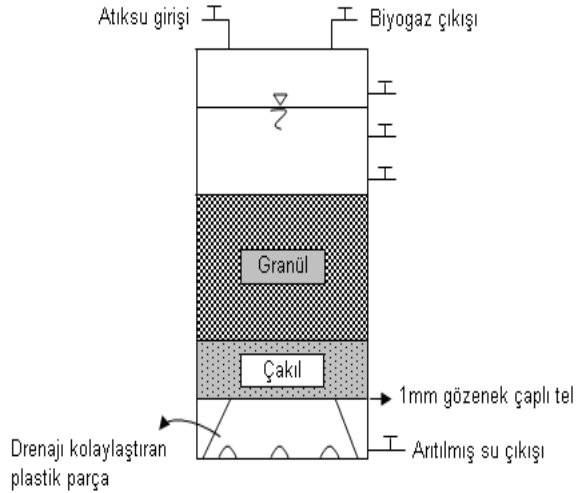
Mevcut arıtmada 4 adet biyolojik havalandırma havuzu bulunmaktadır. Biyolojik arıtma için gerekli oksijen 4 adet aeratör aracılığıyla suya verilirken, aynı zamanda havuzda tam karışım da sağlanmaktadır. Atıksuyun içindeki organik maddeler bir dizi biyokimyasal reaksiyon sonucu aktif çamur adı verilen mikroorganizmalar topluluğu tarafından biyolojik olarak parçalandıktan sonra çöktürme fazı gerçekleştirilmektedir. Çöktürme fazını takiben arıtılmış su hava kontrollü vana aracılığıyla son noktaya deşarj edilmektedir. Sistemde oluşan biyolojik çamur ise çamur pompaları aracılığıyla çamur susuzlaştırma ünitesine verilmektedir. Biyolojik çamur öncelikle çamur yoğunlaştırma ünitesinde mekanik yoğunlaştırıcı aracılığıyla yoğunlaştırma işlemine tabi tutulmakta, daha sonra bir adet yüksek basınçlı piston pompa ile filtre prese verilip susuzlaştırılmakta ve kek haline getirilerek uzaklaştırılmaktadır. Filtrat suyu bir adet atıksu pompası ile biyolojik arıtmaya geri devrettirmektedir. Presleme işleminde ayrıca polimer dozlaması yapılmaktadır.

Sabit granül yataklı anaerobik reaktörün dizaynı ve işletilmesi

Çalışmada kullanılan sabit granül yataklı anaerobik reaktör (SGYAR) krom çelik malzemeden silindirik olarak yapılmıştır. Atıksu reaktörün üst kısmından beslenmekte, arıtılmış su ise reaktörün alt kısmından deşarj edilmektedir. Gazın toplanması için reaktörün üst bölgesinde boşluk bırakılmış olup, oluşan gaz reaktörün üst kısmından alınmaktadır. Reaktörün aktif hacmi 3 L'dir. Gerekliğinde granül deşarjı yapmak için reaktörün yan yüzeyinde üç adet ve arıtılan suyun çıkışı için alt kısımda bir adet çıkış borusu bulunmaktadır. Reaktördeki granülün kaçışını önlemek için reaktör tabanına 3 mm çaplı çakıl konulmuştur. Çakıl tabakasının alt kısmında reaktörden hem çakılların hem de granüllerin kaçışını önlemek amacıyla 1 mm gözenek çaplı elek bulunmaktadır. Yatak malzemesi olarak tamamen anaerobik granül kullanılmıştır. SGYAR'e ait şematik gösterim Şekil 1'de verilmiştir. Anaerobik granül, civardaki bir yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik (UASB) arıtma tesisinden temin edilmiştir. Reaktöre günlük olarak beslenen atıksu debisi zaman ayarlı peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Reaktör oda sıcaklığında çalıştırılmış ve meydana gelebilecek herhangi bir kaçak problemine karşı da gerekli önlemler alınmıştır.

Krom çelikten yaptırılmış olan anaerobik reaktöre besleme, 2000 mg/L KOİ eşdeğerli süt tozu çözeltisi ile hidrolik bekletme süresi 24 saat olacak şekilde başlatılmıştır. Kararlı hale gelen anaerobik reaktöre gerçek tekstil atıksuyu beslemesi yapılmıştır. Bu besleme periyodunda organik yükleme oranı 1.7 kg/m³.gün olmuştur. Anaerobik reaktöre atıksu beslemesi yapılmadan önce pH ayarlaması ve KOİ/Azot/Fosfor (C/N/P) oranı 300/5/1 olacak şekilde nütrient dengelemesi yapılmıştır. Alkalinite miktarları girişte 1000-1500 mg/L olacak şekilde tutulmaya çalışılmıştır. Reaktör çıkışından numune alınarak ve gaz ölçümleri yapılarak reaktör verimi kontrol edilmiştir.

Anaerobik reaktörün verimiyle ilgili detaylar Debik ve diğerleri (2012) çalışmasında belirtilmiştir. KOİ giderimi %74 ve renk giderimi %57 elde edilmiştir (Kaykıoğlu vd., 2011).



Şekil 1. SGYAR'ın şematik diyagramı
(Çoban, 2009)

Ham, aerobik ve anaerobik ön arıtmaya tabi tutulmuş atıksuların karakteristikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Membran sisteminin kurulumu ve işletmeye alınması

Deneylerde kullanılan laboratuvar ölçekli membran tesisi OSMONICS marka membran hücresi içermektedir. Paslanmaz çelikten imal edilmiş bu tesis üç fazlı akım ile çalışan bir yüksek basınç pompasına sahiptir. Tesis, yüksek basınç pompası, ince kartuş filtre, membranın yerleştirildiği membran hücresi, membran hücre muhafazası, membran hücresine giriş ve çıkışta olmak üzere manometreler, yüksek basınç ayar

vanası, soğutma sistemi, hidrolik el pompası ve besleme tankı ünitelerinden meydana gelmektedir. Membran prosesine ait akım şeması Şekil 2'de gösterilmiştir.

Membran hücresi alttan basınç uygulanarak sıkıştırılmakta ve bu şekilde, uygulanan besleme akımındaki basınca dayanıklı olması sağlanmaktadır. Membran hücre muhafazasındaki piston sistemine uygulanan basınç hidrolik el pompası ile gerçekleştirilmektedir. Tesis, besleme tankı içerisine ve membran konsantre hattı üzerine yerleştirilen iki soğutma tertibatına sahiptir. Soğutma tertibatı ile çalışılan suyun sıcaklığı oda sıcaklığında sabit tutulmuştur.

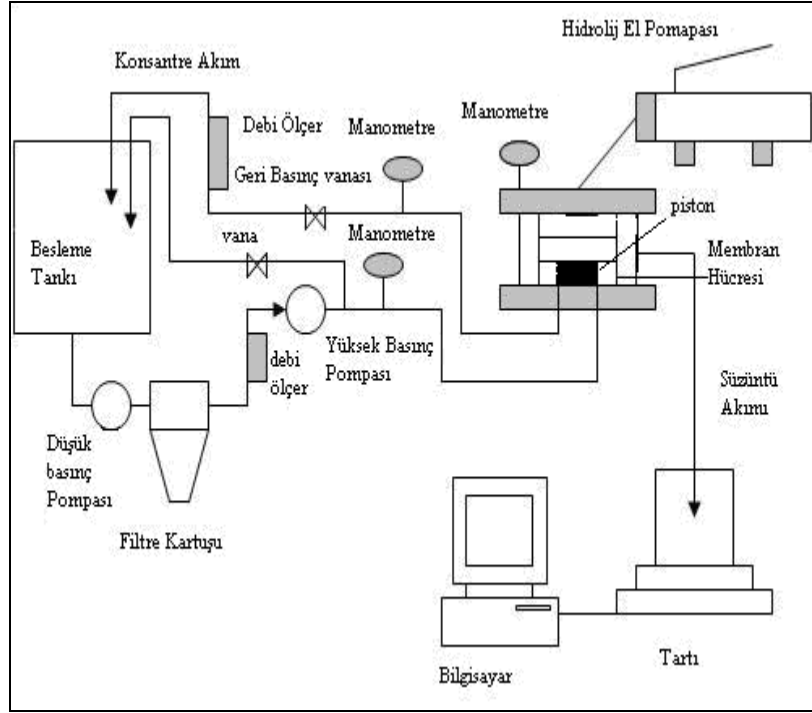
Membran tesisinde tanktaki besleme suyu ilk olarak pompa aracılığı ile kartuş filtreye gönderilmekte, kartuş filtreden geçen akım daha sonra membran hücresine girmektedir. Membran hücresinde akım konsantre akım ve süzüntü akımı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Konsantre akım besleme tankına geri devrettirilirken, süzüntü akımı akıyı belirlemek için bilgisayara bağlı bir hassas terazi üzerindeki beherde toplanmaktadır.

Deneyler, UF membranlar için 3 bar, NF membranlar için ise 10 bar basınçta gerçekleştirilmiştir.

Membranlara ait teknik özellikler Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Ham, aerobik ve anaerobik ön arıtmaya tabi tutulmuş atıksuların karakteristikleri (Kaykıoğlu vd., 2011 ve Kaykıoğlu vd., 2012)

Atıksu	pH	KOİ	AKM	NH ₃ -N	TP	Sülfat
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Ham atıksu	12±1	1660±300	130±50	10±2	1.55±1	150±50
Aerobik arıtılmış atıksu	7.1±0.3	450±200	70±10	7.6±5	0.41±0.1	370±20
Anaerobik arıtılmış atıksu	7.2±0.5	440±10	130±50	13.2±3	0.5±0.3	150±100



Şekil 2. Membran prosesinin akım şeması (Kaykioğlu vd., 2011)

Tablo 3. Kullanılan membranlara ait teknik bilgiler

Membran tipi	Üretici firma	Materyal	Membran özelliği	MWCO	^a M.İ.B.	^b M.İ.S.
				kDa	bar	C°
NP 010 (NF 10)	Macrodyn® Nadir	Polieter sülfon	Hidrofilik	-	40	95
NP 030 (NF 30)	Macrodyn® Nadir	Dayanıklı Polieter sülfon	Hidrofilik	-	40	95
UC 010 (UF 10)	Macrodyn® Nadir	Selüloz	-	10	3	55

^aMaksimum işletme basıncı, ^bMaksimum işletme sıcaklığı.

Uzun süreli (96 saat) membran denemeleri

Laboratuar ölçekli anaerobik reaktör ve tam ölçekli aerobik arıtma tesisi çıkış suları NF10 ve NF30 membranları kullanılarak KOİ, renk ve iletkenlik parametreleri bazında geri kazanım imkanlarını değerlendirmek üzere uzun süreli (96 saat) deneyler yapılmıştır. Her iki NF uygulamasından önce atıksular UF10 membrandan geçirilmiştir.

İzlenen parametreler

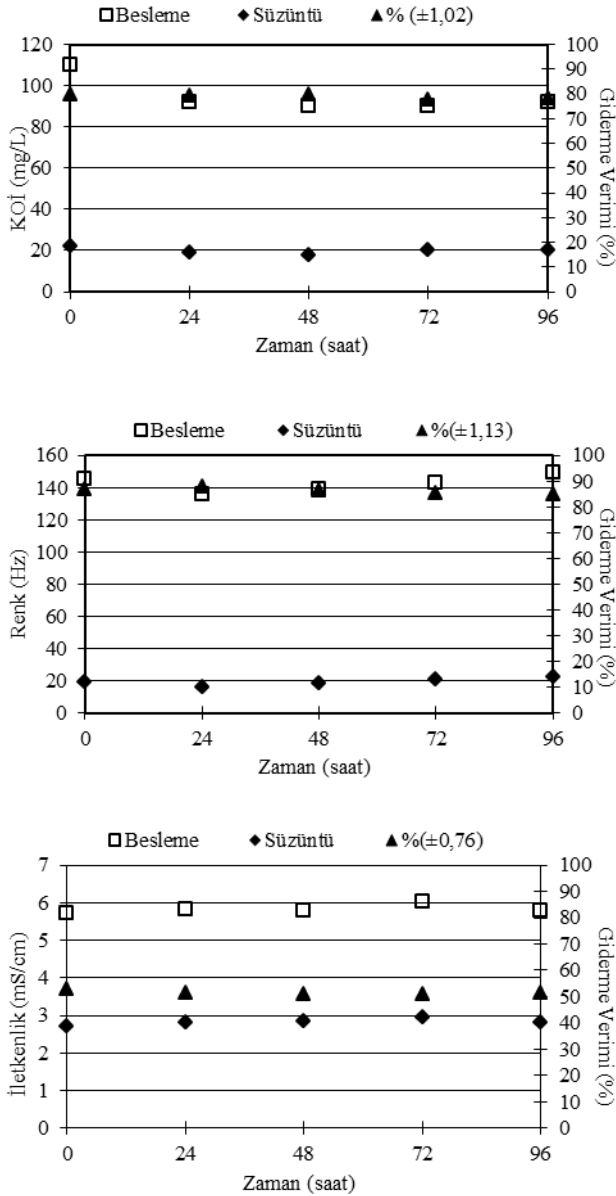
Membrana beslenen suyun ve süzüntü suyunun kalitesini belirlemek amacıyla, KOİ, iletkenlik

renk parametreleri ölçülmüştür. İletkenlik (mili-Siemens, mS) ve pH ölçümleri için (Eutech 9500) marka pH metre kullanılmıştır. Renk ölçümü Hazen (Pt-Co) biriminde fotometrik olarak Merck SQ-118 marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde standart metotlar takip edilmiştir (APHA&AWWA, 2005). Kullanılan atıksuların pH değerleri yaklaşık 7 değerinde tutulmuştur. Deneyler sabit debi (300 L/st), sabit basınçta (10 bar) ve sabit sıcaklıkta (25°C), 96 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Besleme haznesi ve süzüntüden her 24 saatte bir alınan numunelerde analizler gerçekleştirilmiştir.

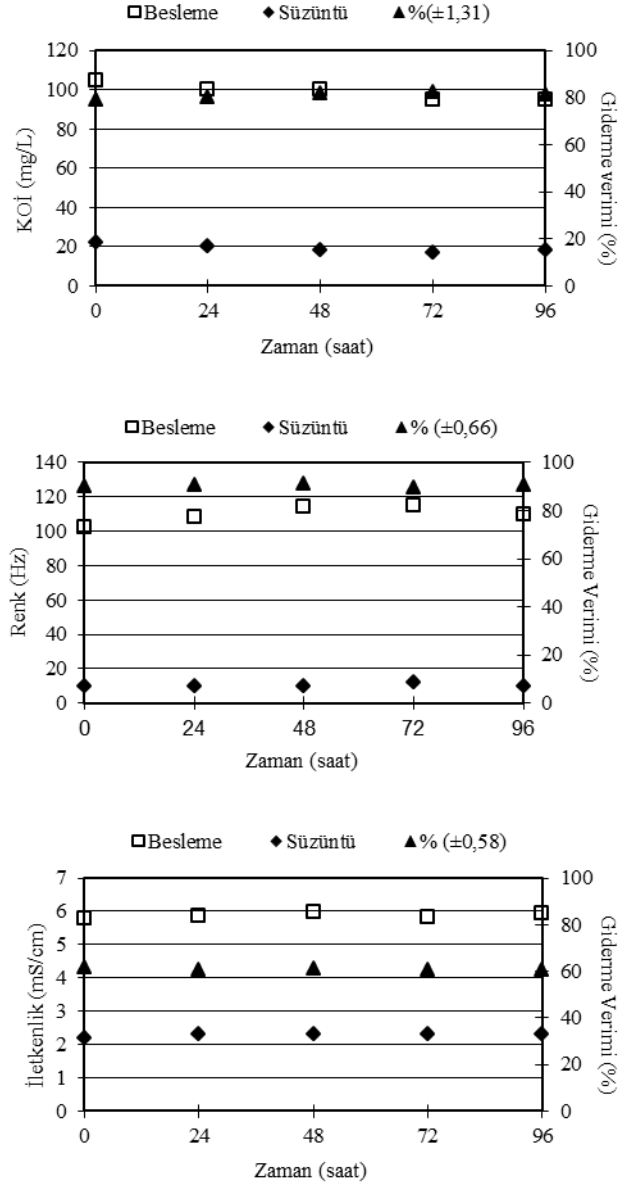
Deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi

Süzüntü suyunda giderme verimleri

Uzun süreli deneyler sonucunda elde edilen süzüntü sularındaki KOİ, renk ve iletkenlik parametreleri belirlenerek, giderme verimleri değerlendirilmiştir. Bu amaçla, her 24 saatlik zaman diliminde besleme tankı ve süzüntü suyundan numuneler alınmıştır. Alınan numunelerden elde edilen analiz sonuçları Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da gösterilmiştir.



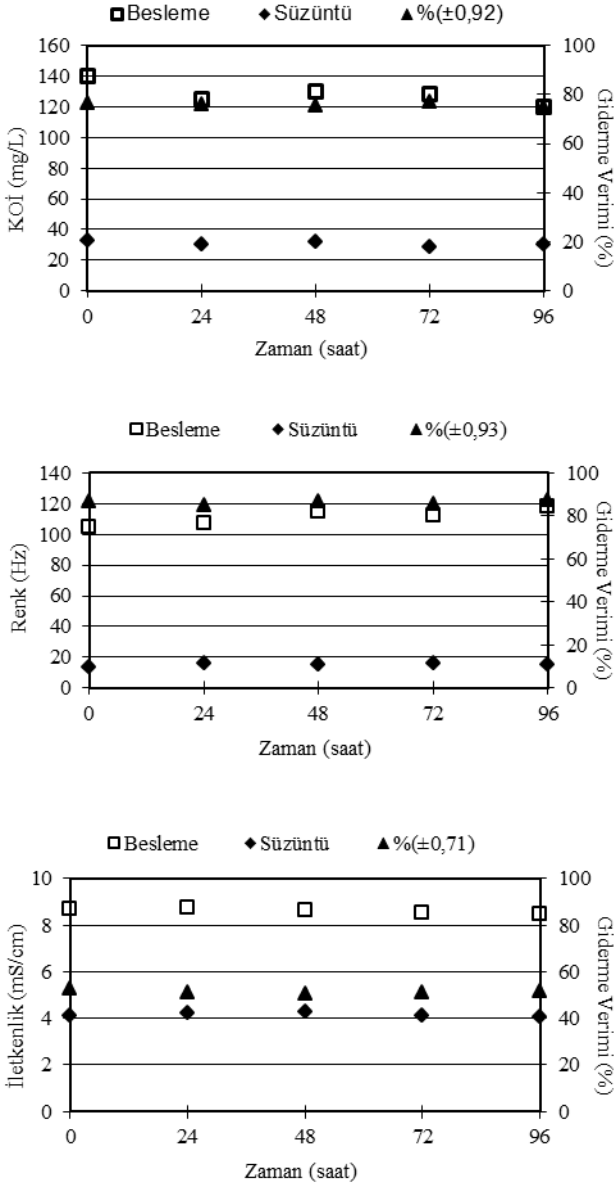
Şekil 3. Aerobik arıtma+ NF10 ile elde edilen süzüntü suyu kalitesi



Şekil 4. Aerobik arıtma+NF30 ile elde edilen süzüntü suyu kalitesi

Aerobik arıtma tesisi çıkış sularının, 96 saat süren NF10 membran deneyleri sürecinde her 24 saatte bir elde edilen süzüntü suyundaki giderme verimleri KOİ için, %80 ile %78 arasında (standart sapma (ss); ±1.02), renk %87 ile %85 arasında (ss; ±1.13) ve iletkenlik %53 ile %51 arasında (ss; ±0.76) değişmiştir. Aerobik arıtma tesisi çıkış sularının NF30 membran ile gerçekleştirilen uzun süreli deneyleri sonucunda da, %79 ile %82 arasında KOİ giderimi (ss; ±1.31), %90 ile %91 arasında renk giderimi (ss; ±0.66)

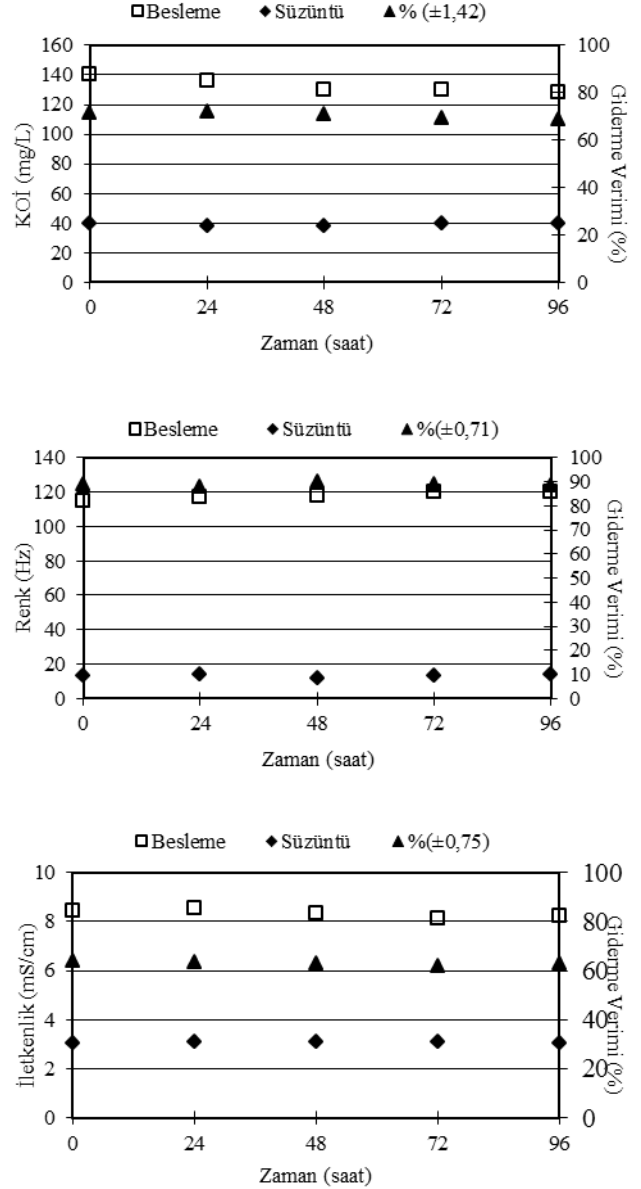
ve %62 ile %60 arasında ise iletkenlik giderimi (ss; ± 0.58) elde edilmiştir.



Şekil 5. SGYAR+NF10 ile elde edilen süzüntü suyu kalitesi

Laboratuvar ölçekli olarak çalıştırılan SGYAR çıkış suyunun NF10 membran ile uzun süreli denemeleri sonucunda KOİ giderme verimi %75 ile %76 arasında (ss; ± 0.92), renk giderme verimi %85 ile %87 arasında (ss; ± 0.93) ve iletkenlik giderme verimi ise %53 ile %51 aralığında (ss; ± 0.71) tespit edilmiştir. Anaerobik reaktör çıkış suyunun NF30 ile uzun süreli deneyler sonucunda da, %72 ile %69 arasında KOİ gi-

derme verimi (ss; ± 1.42), %88 ile %90 arasında renk giderme verimi (ss; ± 0.71) ve %62 ile %64 arasında iletkenlik giderme verimi (ss; ± 0.75) elde edilmiştir. Giderme verimindeki zamana bağlı gerçekleşen azalmalar, standart sapmalara bağlı olarak çalışılan zaman dilimi açısından önem arz etmemektedir.



Şekil 6. SGYAR+NF30 ile elde edilen süzüntü suyu kalitesi

Besleme haznesinde ilk 24 saat içerisinde KOİ konsantrasyonu bakımından bir miktar azalma, renk konsantrasyonu bakımından da çok önemli olmayacak düzeyde artış tespit edilmiştir. Bes-

leme suyunun geri devrettirilmesi sebebiyle bu durum olağan karşılanmaktadır. İletkenlik değeri zamana bağlı olarak ciddi bir değişiklik göstermemiştir.

NF30 membran kullanılarak yapılan çalışmalarda, her iki atıksu için, renk ve iletkenlik gideriminde stnlkler göze çarpmaktadır. Bu sebeple giderme verimleri baz alındığında, NF10 ve NF30 membranların uzun süreli çalışması sonucunda, her iki atıksu için de NF 30 membranların süzüntü suyu kalitesi bakımından uygulamada en uygun membran olacağı sonucuna varılmıştır. Tablo 3'e göre genel olarak benzer özellikler gösteren NF membranların materyallerinin farklı olması (NF10 poliyeter-sülfon ve NF30

dayanıklı poliyeterslfon), süzüntü kalitesindeki değişimin nedeni olarak gösterilebilir.

Geri kazanım

Tekstil endüstrisinde çok çeşitli prosesler bulunması sebebiyle çok farklı kalitede sulara ihtiyaç duyulabilmektedir. Geri kazanılmaya çalışılan suların kalitelerine göre prosesleri belirlemek de bu anlamda zor olmaktadır. Literatürde de tekstil endüstrisinde kullanılan su kalitesi ile ilgili net bir bilgi bulunmamaktadır. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda tekstil endüstrisinde tekrar kullanılabilir suyun karakteristikleri Tablo 4'te özetlenmiştir. Tablo 4'e göre, genel olarak tekstil endüstrisinde kullanılabilecek suların maksimum 218 mg/L KOİ, 2350 μ S/cm iletkenlik ve 30 Pt-Co renk içermesi uygun görülmektedir.

Tablo 4. Literatüre göre tekstil endüstrisinde tekrar kullanılabilir suyun karakteristikleri

Kaynak	KOİ	İletkenlik	Renk	Tekrar Kullanım Kriteri
	mg/L	μ S/cm		
Li ve Zhao, 1999	0-160	800-2200	0-2 Lovibond	Reaktif ve asit boyama proseslerinde tekrar kullanım
Rozzi vd., 1999	30	1800	0.01 (426 nm)	Sentetik elyaf boyaması
Rozzi vd., 1999	<10	<40	Renksiz	Tekstil fabrikaları için tekrar kullanım
Goodman ve Porter, 1980 (Uzal,2007)	178-218	1650-2200	20-30 Pt-Co	%100 pamuklu kumaşın reaktif boyama prosesi için tekrar kullanım
Brik vd., 2006	<30	<1800	<1m ⁻¹ (426 nm)	Tekstil endüstrisinde tekrar kullanım için genel kriterler
Gozalvez-Zafrilla vd., 2008	<20	<500	-	Tekstil endüstrisinde tekrar kullanım suyu için spesifikasyonlar
Lu vd., 2009	<50	-	-	Boyama ve baskı prosesleri için tekrar kullanım
Comodo vd., 1993	40	2.000	0.02 (426 nm)	Düşük kalitede yn boyama için tekrar kullanım
Ciardelli vd., 2001	34	35	0.002 (420 nm)	Tekstil fabrikalarının bütün prosesleri için uygun su kalite zellikleri
Marcucci vd., 2001	8-10	330-2350	-	Doğal ve sentetik iplik boyama ve açık renklilerin yıkanması için tekrar kullanım
Bes-Pia vd., 2005; 2003	100	1000	-	Ağartma prosesinde tekrar kullanım için yeterli kalite

Laboratuar ölçekli SGYAR çıkışının UF10 membran uygulamasının ardından NF10 ve NF30 membranların kullanılması ile KOİ, renk ve iletkenlik değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 30 mg/L, 18 Hz, 4 ms/cm ve 40 mg/L, 15 Hz, 3 ms/cm olan süzüntü suyu elde edilmiştir. Elde edilen süzüntü suları Tablo 4'te belirtilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında her iki membran için de iletkenlik parametresinin tekrar kullanım için yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Aerobik arıtma tesisi çıkış sularına UF10 membran uygulamasının ardından NF10 ve NF30 membranlarının kullanılması ile KOİ, renk ve iletkenlik değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 20 mg/L, 20 Hz, 2.8 ms/cm ve 20 mg/L, 10 Hz, 2.3 ms/cm olan süzüntü suyu elde edilmiştir. Elde edilen süzüntü suları için KOİ ve renk parametreleri uygun bulunurken, iletkenlik parametresi yalnızca NF30 membran uygulamasında istenen seviyelere indirilebilmiştir

Sonuçlar ve tartışma

NF10 ve NF30 membran kullanılarak anaerobik (SGYAR) ve aerobik arıtma çıkışında yapılan uzun süreli çalışma sonucunda, her iki atıksu için de NF 30 membranların süzüntü suyu kalitesi bakımından uygulamada en uygun membran olacağı kanaatine varılmıştır. Ancak, anaerobik arıtma çıkışında NF30 membran iletkenlik parametresini 10 bar basınç altında uygun seviyelere indirmeyi başaramamıştır. Aerobik arıtma sonrası NF30 uygulamasıyla elde edilen süzüntü suyunun fabrikanın herhangi bir prosesinde (koyu renkli boyama, ilk yıkama vb.) kullanım için uygun olduğu belirlenmiştir.

Anaerobik arıtma çıkışında iletkenlik değerleri aerobik arıtmaya göre daha yüksek seviyelerdedir. Bu durumun, SGYAR çıkış suyundaki fazla miktardaki çözünmüş organik madde varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözünmüş organik maddeler; hümitik maddeler, polisakaritler, amino asitler, proteinler, yağ asitleri, fenoller, karboksilik asitler, kinin, ligninler, karbonhidratlar, alkoller ve reçinelerden oluşmaktadır (Zularisam vd., 2006; Kaykioğlu vd., 2012). SGYAR çıkışından parçalanmış anaero-

bik granül kaçıışı da söz konusu olabilmektedir. Ayrıca, aerobik arıtma sistemlerinde giderilemeyen rengin, anaerobik arıtma sistemlerinde boyar maddelerin bir kısmının aromatik aminlere dönüşmesi suretiyle giderildiği bilinmektedir (Işık ve Sponza, 2005; 2004; Manu ve Chaudhari, 2002; Kapdan ve Öztekin, 2003; Kaykioğlu vd., 2012). Anaerobik koşullar altında oluşan ara ürünler daha ileri bir kademeye ayrıştırmakta, ancak aerobik koşullar altında oluşan aromatik bileşikler hidroksil (OH) grubunun ayrılması yolu ile parçalanabilmektedir. Azo boyar maddeleri içeren atıksuların renklerinin giderilmesi amacıyla, önce azo köprüsünün parçalanmasını sağlayan anaerobik koşulların oluşturulması ve sonrasında ise anaerobik arıtma sonucu oluşan ve aromatik aminlerin ayrıştırılması için aerobik koşulların sağlanması gerekmektedir (Işık ve Sponza, 2003; Kapdan ve Alparslan, 2004; Kaykioğlu vd., 2012). Bu nedenle, azo boyaların çoğu için ardışık anaerobik/aerobik arıtım prosesleri gerekmekte, böylece yalnız azo boyaların indirgenmesi değil, aynı zamanda onların parçalanma ürünlerinin mineralizasyonu da sağlanmış olmaktadır (Santos vd., 2004). Anaerobik arıtma sistemlerinde oluşan bu aromatik aminler boyut olarak boyar maddelere oranla daha küçük olmaktadır. Dolayısıyla, aerobik arıtma sistemlerinde parçalanmayan boyar maddeler NF membranlar ile tutulabilirken, anaerobik arıtmada olduğu tahmin edilen aminler membranlar tarafından tutulamamaktadırlar. Hem parçalanmış granül kaçıışı, hem de aromatik amin oluşumu nedeniyle anaerobik arıtmanın membran denemelerinin aerobik arıtma kadar başarılı olmadığı ifade edilebilmektedir. Bu tespitin kesinlik kazanması için anaerobik ve aerobik arıtmalara ait çıkış sularında çözünmüş organik maddelerin tayin edilmesi ya da membran yüzeyindeki organik maddelerin belirlenmesi ile ilgili çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bununla birlikte, süzüntü suyu geri devrinin mümkün olamayacağı tam ölçekli sistemleri yansıtan pilot ölçekli deneme çalışmaları yapılarak, membran sistemin verimi ve çalışma şartları detaylı olarak değerlendirilmelidir.

Teşekkür

Bu alışma TÜBİTAK-ÇAYDAG Proje no: 107Y060 ve YTBAP proje no: 27-05-02-02 tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Akbari, A., Remigy, J.C., Aptel, P., (2002). Treatment of textile dye effluent using a polyamid-based nanofiltration membrane, *Chemical Engineering and Processing*, **41**, 601-609.
- APHA, AWWA and WPCF, (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., Washington, D.C.
- Baburşah, S., akmakı, M., Kınacı, C., (2006). Analysis and monitoring: costing textile effluent recovery and reuse, *Filtration & Separation*, 26-30.
- Badani, Z.B., Ait-Amar, H., Si-Salah, A., Brik, M., Fuchs, W., (2005). Treatment of textile wastewater by membrane bioreactor and reuse, *Desalination*, **185**, 411-417.
- Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., Bes-Pia, A., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, A., (2006). Study of the UF process as pretreatment of NF membranes for textile wastewater reuse, *Desalination*, **200**, 745-747.
- Bes-Pia, A., Iborra-Clar, M.I., Iborra-Clar, A., Mendoza-Roca, J.A., Cuartas-Urbe, B., Alcaina-Miranda, M.I., (2005). Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment, *Desalination*, **178**, 343-349.
- Bes-Pia, A., Mendoza-Roca, J.A., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, A., Iborra-Clar, M.I., (2003). Combination of physico-chemical treatment and nanofiltration to reuse wastewater of a printing, dyeing and finishing textile industry, *Desalination*, **157**, 73-80.
- Brik, M., Schoeberl, P., Chamam, B., Braun, R., Fuchs, W., (2006). Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, **41**, 8, 1751-1757.
- Bruggen, B.V., Cornellis, G., Vandecasteele, C., Devreese, I., (2005). Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry, *Desalination*, **175**, 111-119.
- Bruggen, B.V., Curcio, E., Drioli, E., (2004). Process intensification in the textile industry: The role of membrane technology, *Journal of Environmental Management*, **73**, 267-274.
- Choo, K.-H., Choi, S.-J., Hwang, E.-D., (2007). Effect of coagulant types on textile wastewater rec-
lamation in a combined coagulation/ultrafiltration system, *Desalination*, **202**, 262-270.
- Ciardelli, G., Corsi, L., Marcucci, M., (2000). Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resources Conservation and Recycling*, **31**, 189-197.
- Comodo, N., Masotti, N., Sacco, C., Tedioli, G., (1993). Wastewater treatment with ozone for industrial and agricultural reuse (in Italian), *ANDIS Biennal Conference*, Palermo (Italy), 21-23 Sept., 458-465.
- apar, G., Yetiş, ., Yılmaz, L., (2004). Halı boyama atıksularının membran prosesleri ile arıtımı, *SKKD*, **14**, 2, 9-15.
- oban, A., (2009). Tekstil atıksularının anaerobik arıtımı (renk ve KOİ giderimi), YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, İşstanbul.
- Debik, E., Kaykioglu, G., Coban, A., Koyuncu, İ., (2010). Reuse of anaerobically and aerobically pre-treated textile wastewater by UF and NF membranes, *Desalination*, **256**, 174-180.
- Fersi, C., Gzara, L., Dhahbi, M., (2005). Treatment of textile effluents by membrane technologies, *Desalination*, **185**, 399-409.
- Florio, L., Giordano, A., Mattioli, D., (2005). Nanofiltration of low-contaminated textile rinsing effluents for on-site treatment and reuse, *Desalination*, **181**, 283-292.
- Gozálvez-Zafrilla, M., Sanz-Escribano, D., Lora-García, J., León Hidalgo, M.C., (2008). Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry, *Desalination*, **222**, 272-279.
- Işık, M., Sponza, D.T., (2004). Simüle tekstil atıksuyunun anaerobik/aerobik arıtımı, *Ekoloji Dergisi*, **14**, 53, 1-8.
- Işık, M., Sponza, D.T., (2005). Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorising simulated textile wastewater, *Process Biochemistry*, **40**, 1189-1198.
- Kaykioğlu, G., Debik, E., (2006). Anaerobik arıtım prosesleri ile tekstil atıksularından renk giderimi, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **4**, 59-68.
- Kaykioglu, G., Coban, A., Debik, E., Kayacan, B.B., Koyuncu, I., (2011). Mass transport coefficients of different nanofiltration membranes for biologically pre-treated textile wastewater, *Desalination*, **269**, 254-259.
- Kaykioglu, G., Coban, A., Debik, E., Kayacan, B.B., Koyuncu, I., (2012). The evaluation of fouling effects in membrane process dealing with the biologically pre-treated textile effluents, *Desalination and Water Treatment*, doi: 10/5004/dwt.2012.3061.

- Kapdan, İ.K., Oztekin, R.(2003). Decolorization of textile dyestuff Reactive Orange 16 in fed-batch reactor under anaerobic condition, *Enzyme and Microbial Technology*, **33**, 231-235.
- Kapdan, İ.K., Alparslan, S., (2004). Tekstil endüstrisi atıksularından anaerobik-aerobik ardışık reaktör sisteminde KOİ ve renk giderimi, *ÇEVRE 2004 I. Ulusal Çevre Kongresi Cumhuriyet Üniversitesi*, 217-223.
- Kocaer, O., Alkan, U., (2002). Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7**, 1, 47-55.
- Koyuncu, I., Topacık, D., Yuksel, E., (2004). Reuse of reactive dyehouse wastewater by nanofiltration: process water quality and economical implications, *Separation and Purification Technology*, **36**, 77-85.
- Li, X.Z., Zhao, Y.G., (1999). Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse, *Water Science and Technology*, **39**, 10-11, 249-255.
- Lopes, C.N., Petrus, J.C.C., Riella, H.G., (2005). Color and COD retention by nanofiltration membranes, *Desalination*, **172**, 77-83.
- Lu, X., Liu, L., Yang, B., Chen, J., (2009). Reuse of printing and dyeing wastewater in processes assessed by pilot-scale test using combined biological process and sub-filter technology, *Journal of Cleaner Production*, **17**, 111-114.
- Marcucci, M., Ciardelli, G., Matteucci, A., Ranieri, L., Russo, M., (2002). Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes, *Desalination*, **149**, 137-143.
- Marcucci, M., Nosenzo, G., Caponelli, G., Ciabatti, I., Carrieri, D., Ciardelli, G., (2001). Treatment and reuse of textile effluents based on new ultra-filtration and other membrane technologies, *Desalination*, **13**, 75-82.
- Rozzi, A., Malpei, F., Bonomo, L., Bianchi, R., (1999). Textile wastewater reuse in Northern Italy (Como), *Water Science Technology*, **39**, 5, 121-128.
- Santos, A., Bisschops, I.A.E., Cervantes, F.J., van Lier, J.B., (2004). Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30°C) and thermophilic (55°C) treatments for decolourisation of textile wastewaters, *Chemosphere*, **55**, 1149-1157.
- Schoeberl, P., Brik, M., Braun, R., Fuchs, W., (2005). Treatment and recycling of textile wastewater-case study and development of a recycling concept, *Desalination*, **171**, 173-183.
- Tang, C., Chen, V., (2002). Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, *Desalination*, **143**, 11-20.
- Uzal, N., Yılmaz, L., Yetiş, U., (2006). Microfiltration: a pretreatment alternative for indigo dyeing textile wastewater, *Desalination*, **199**, 515-517.
- Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, R., (2006). Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment-a review, *Desalination*, **194**, 1-3, 211-231.
- Zylla, R., Sojka-Ledakowicz, J., Stelmach, E., Ledakowicz, S., (2006). Coupling of membrane filtration with biological methods for textile wastewater treatments, *Desalination*, **198**, 316-325.