

Kâğıt atıksularından bütünleşik membran sistemi ile su geri kazanımı ve konsantre atık minimizasyonu

Coşkun Aydın¹, Esra Can Doğan², Berna Kırıl Mert³, Ali Oğuzhan Narci^{4*}, Elif Durna⁵, Umur Alkan Akbacak⁶

28.06.2016Geliş/Received,14.12.2016Kabul/Accepted

doi: <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.284249>

ÖZ

Bu çalışmada, kağıt endüstrisi atıksularının NFgevşek/NFsıkı membran filtrasyonu ile sürekli işletimi sonucu oluşan konsantre akımın, hibrit İleri Oksidasyon (Fenton ve foto-Fenton)/batık UF prosesleri ile arıtılarak minimizasyonu hedeflenmiştir. MPF-36/ESNA membran filtrasyonu ile nihai çıkış suyunda 71 mg/L KOİ ve 19 mg/L TOK değerlerine ulaşılmıştır. Oluşan konsantrenin İOP/batık UF prosesleri ile arıtımında, en iyi performans UVC-batık UF prosesinde elde edilmiştir. UF çıkış suyu TOK ve KOİ değerlerinin, kullanılan ham kağıt atıksuyuna yakın değerlerde olduğu görülmüş ve NFgevşek girişine verilebileceği belirlenmiştir. Bu sayede, membran prosesler kullanılarak su geri kazanımı sağlanırken, membran konsantrelerinde hibrit proses ile minimizasyonu sonucunda konsantre yönetimine önemli katkılar sağlanabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: kağıt atıksuları, fenton ve foto-fenton prosesi, hibrit proses, konsantre yönetimi

Water recovery from pulp and paper mill wastewater with integrated membrane system and minimization of concentrated waste

ABSTRACT

This study aimed to minimize the concentration obtained after the concentrate flow resulting from continuous operation of the NFloose/NFtight membrane filtration is treated through a hybrid Advanced Oxidation (Fenton and photo-Fenton)/submerged UF processes. With the MPF-36/ESNA membrane filtration, 71 mg/L COD and 19 mg/L TOC values were obtained in the final effluent. The treatment of the resultant concentrate current with the IOP/submerged UF hybrid processes, it was observed that UVC-submerged UF process provided the best performance. TOC and COD values in the UF effluent were found to be close to the values of the raw paper wastewater used and it was determined that it could be fed to the NFloose input. Thus, while water recovery is ensured, it was also observed that the minimization of the membrane concentrate through hybrid process will achieve significant contributions to concentrate waste management.

Keywords: paper mill wastewater, fenton and photo-fenton process, hybrid process, concentrate management

* Corresponding Author (Sorumlu Yazar)

¹ Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Müh. Bölümü - aydiner@gtu.edu.tr

² Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü - esracdogan@gmail.com

³ Sakarya Üniversitesi, Çevre Müh. Bölümü - bernakiril@gmail.com

⁴ Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü - alioguzhannarci@gmail.com

⁵ Kocaeli Üniversitesi, Çevre Müh. Bölümü - 92elifdurna@gmail.com

⁶ Kocaeli Üniversitesi, Çevre Müh. Bölümü - umuralkanumur@gmail.com

C. Aydiner ve diğ. / Kâğıt atıksularından bütünleşik membran sistemi ile su geri kazanımı ve konsantre atık minimizasyonu

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kâğıt endüstrisinde üretim sırasında kullanılan su miktarı ve oluşan atıksuların özellikleri, üretilen kağıdın tipine ve üretim şekline göre değişmektedir. Ortalama olarak bir ton kâğıt üretimi için 50 ton suya ihtiyaç duyulmakta ve özellikle kâğıt hamuru üretimi sırasında yüksek miktarda ve kirlilik yükünde atıksular oluşmaktadır [1]. Bu endüstrinin ana ham maddesi olan odunun hamur haline getirilmesi sırasında, susuzlaştırma, eleme ve yıkama işlemleriyle lignin, karbonhidrat ve çeşitli tipte ayrıştırıcılar atıksuya geçmekte ve bu bileşikler biyolojik ayrışabilirliği düşük bileşikler olarak nitelendirilmektedir [2]. Kâğıt üretiminin farklı aşamalarında çıkan atıklarda 250' den fazla kimyasal madde tespit edilmiştir [3]. Kâğıt üretimi sırasında kullanılan su miktarının yüksek olması ve atıksuların biyolojik olarak ayrışamayan kirleticiler içermesi, bu endüstrilerinin atıksularını çevresel yönden önemli bir problem haline getirmiştir. Ayrıca, kâğıt hamuru ve kâğıt fabrikalarında oluşan atıksular son derece zehirlilik özelliği taşımaktadır [2].

Kâğıt hamuru ve kâğıt işleme sanayi atıksularının arıtımı için genellikle havalandırılmalı lagünler ve aktif çamur sistemleri gibi biyolojik arıtma teknolojiler uygulanmaktadır. Fakat bu tür biyolojik yöntemler ile özellikle lignin ve türevleri gibi yüksek stabiliteye sahip bileşikler tam olarak parçalanamamakta ve ayrıca yeterli renk kaybı sağlanamamaktadır [4]. Kâğıt endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan biyolojik yöntemler aynı zamanda aerobik süreç için gerekli olan geniş alan gereksinimleri, mikroorganizmalar için gerekli pH ve sıcaklık ayarı ile nütrient gereksinimlerinin sıkı kontrol gerektirmesi gibi nedenlerden dolayı tercih edilmemektedir [5]. Bu nedenle son zamanlarda bu atıksuların arıtımında çeşitli kimyasal arıtım yöntemleri, adsorpsiyon, ileri oksidasyon prosesleri (İOP), elektrokimyasal arıtım yöntemleri ve membran teknolojileri gibi alternatif üçüncül arıtım teknolojileri tek veya kademeli bir şekilde kullanılmaya başlanmış, bu sayede hem çıkış suyu standartlarına uygun arıtılmış su eldesi sağlanırken, hem de suyun geri kazanılması ile aşırı temiz su kullanımının önüne geçilmiştir [6,7]. Ters osmoz ve nanofiltrasyon gibi membran prosesleri kağıt imalat işleminde oluşan atıksuların arıtımında tuz ve organik gideriminde kullanılabilir yöntemlerdir [8]. Maliyet ve membran tıkanması göz önüne alındığında, nanofiltrasyon proseslerinin ters osmoz proseslere göre daha tercih edilebilir olduğu literatürden bilinmektedir [9].

Basınç sürücülü membran proseslerin (MF, UF, NF ya da TO) su ve atıksu arıtımında ardışık seri proses kombinasyonları şeklinde kullanımları, uygulanan bütünleşik membran arıtma sisteminin rölaf olarak

düşük su geri kazanım oranlarında işletimleri ile mümkün olmaktadır. Bunun neticesinde de, yüksek hacim ve kirletici içeriğinde ve zorunlu olarak bertaraf edilmesi gereken membran konsantreleri açığa çıkmaktadır. Uygulamalarda karşılaşılan bu durum, saha ölçeğindeki atıksulardan su ve ürün kazanımı odaklı membran proses uygulamalarında, membran kirlenmesi olayları ile birlikte konsantre atık yönetimi süreçlerinin başlıca teknik ve ekonomik kısıtlayıcı faktör olarak öne çıkmasını beraberinde getirmektedir [10,11]. Son yıllarda ileri osmoz ve membran distilasyon gibi yenilikçi proseslerle daha fazla konsantre etmeye dayalı hacim azaltımı uygulamaları yeni gelişen uygulamalar arasında yer almaktadır [11]. Artan bertaraf maliyetleri varlığının ve buna bağlı toplam tesis işletim maliyeti artışlarının dikkate değer seviyelere ulaştığı da ayrıca ifade edilmektedir [12,13]. Yoğun su tüketilen endüstrilerde basınç sürücülü membran proseslerle yüksek miktarlarda ve iyi kalitede su geri kazanımı ve asgari konsantre hacmi üretimine dayalı araştırma ve geliştirme çalışmalarının, sıfır sıvı deşarjı yaklaşımının pratikte etkin olarak uygulanabilmesi ve yaygınlaştırılmasına hizmet edecek yenilikçi bir su yönetim yaklaşımını ortaya çıkaracağı kanaatine ulaşılmaktadır. Ancak bu yaklaşımın oluşturulabilmesi için, membran proseslere ilave bir konsantre yönetimine ihtiyaç duyulacağı açıkça görülmektedir.

Bu çalışma kapsamında, su geri kazanım etkinlikleri literatürden bilinen, NFgevşek/NFsıkı membran konfigürasyonu ile yürütülen sürekli denemelerde %80 oranında su geri kazanımı amaçlanarak, oluşan membran konsantrelerinin yenilikçi tezgâh-üstü İOP/batık UF hibrit prosesi ile optimum işletme şartlarında oksidasyonu gerçekleştirilerek, membran konsantre yükünün azaltılması ve bu sayede arıtma maliyetinin düşürülmesi amaçlanmıştır. Oluşan membran konsantrelerinin bertarafı maliyetli olduğundan, konsantrenin bertarafı yerine minimize edilmesi ile konsantre yükünün azaltılması çok daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Kağıt Endüstrisi Atıksu Karakterizasyonu ve Analitik Yöntemler (Characterization of Pulp and Paper Mill Industry Wastewater and Analytical Methods)

Kesikli ve sürekli işletim şartlarında yürütülen deneylerde kullanılan atıksu, Kocaeli İli'nde yoğun su tüketimi olan, hammadde olarak atık kağıt kullanan, 2014 yılı itibari ile 240 bin ton/yıl üretim kapasitesine sahip bir kâğıt fabrikasının ön çöktürme çıkışından temin edilmiştir. Atıksu fabrikadan farklı zaman aralıklarında (5 kez) temin edilmiş olup, atıksuların değişen üretim

C. Aydın ve diğ. / Kâğıt atıksularından bütünleşik membran sistemi ile su geri kazanımı ve konsantré atık minimizasyonu

kapasitesine bağılı olarak su kalite parametre değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 1' de verilmiştir. Kesikli deneysel çalışma sonuçları; pH, iletkenlik, toplam çözünmüş katılar (TK), toplam organik karbon (TOK), renk, klorür ve sülfat olmak üzere 7 su kalite parametresi üzerinden izlenmiştir. Tüm deneyler Standart Metod' lara [14] uygun olarak yapılmıştır.

Tablo 1. Kullanılan kağıt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu (Characterization of pulp and paper mill wastewaters used)

Parametre	Birim	Yöntem	Ortalama	Standart Sapma
pH	-	Multiparametre yöntemi ile Hach	6.76	0.13
İletkenlik	µS/cm	HQ440d cihazı	1995	162.5
TK	mg/L	5220 D: Kapalı reflux kalorimetrik yöntemi	1006	84.7
KOİ	mg/L	Yüksek sıcaklıkta (750 °C) katalitik yakma yöntemi	1520	309.6
TOK	mg/L	5910 B: UV Absorbsiyon yöntemi	519	151.8
AOX	mg/L	HACH Lange DR5000 spektrofotometre ile	2.9	0.38
Renk (ort)	Abs	Dr Lange küvet testleri	1.1	0.086
λ:436-525-620 nm				
Sülfat	mg/L		483	86.1
Klorür	mg/L		86	11.5
Demir 2+	mg/L		0.66	0.13
Demir 3+	mg/L		0.16	0.07
Fenol	mg/L		4.18	0.81

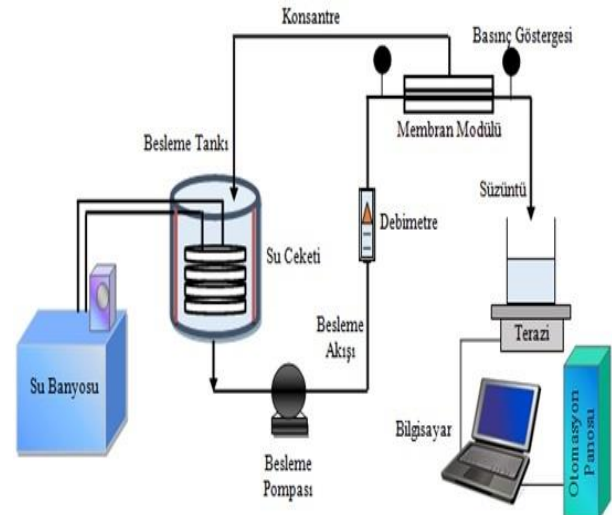
2.2. Çapraz Akış Membran Filtrasyon ve İOP/Batık UF Hibrit Sistemi (Cross Flow Membrane Filtration and AOP/submerged UF Hybrid System)

Su geri kazanım etkinlikleri literatürden bilinen NFgevssek/NFsıkı membran konfigürasyonu [6] kullanılarak, hedeflenen %80' lik su geri kazanım oranında yürütölen sürekli denemelerde Şekil 1' de gösterilen yüksek basınç membran filtrasyon sistemi kullanılmıştır [15]. Oluşan NFgevssek ve NFsıkı membran konsantréleri çeşitli oranlarda karıştırılarak Şekil 2' de verilen yenilikçi tezgâh-üstü İOP/batık UF hibrit reaktörü ile oksidasyona tabi tutulmuştur.

Deneysel çalışmalarda konsantré üretimi için yüksek basınçlı ve çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Aktif membran alanı 80 cm² olan sistemin paslanmaz çelikten yapılmış olan numune tankı hacmi 25 L' dir. Sistem su banyosu aracılığı ile 10-60 °C aralığındaki sıcaklıklarda işletelebilmektedir. Otomasyona sahip olan sistem 0-60 bar arası basınç ve 100-750 L/sa akış hızlarında bilgisayar üzerinden kontrollü olarak çalıştırılabilmektedir. Deneysel numunesininin sıcaklık, iletkenlik değerleri sistem üzerinden anlık görüntölenmektedir. Su akışının belirlenmesi amacıyla sistem, membrandan geçen su hacmini ölçen bir terazi ile donatılmış; bu sayede, bilgisayar ve otomasyona bağılı yazılım üzerinden

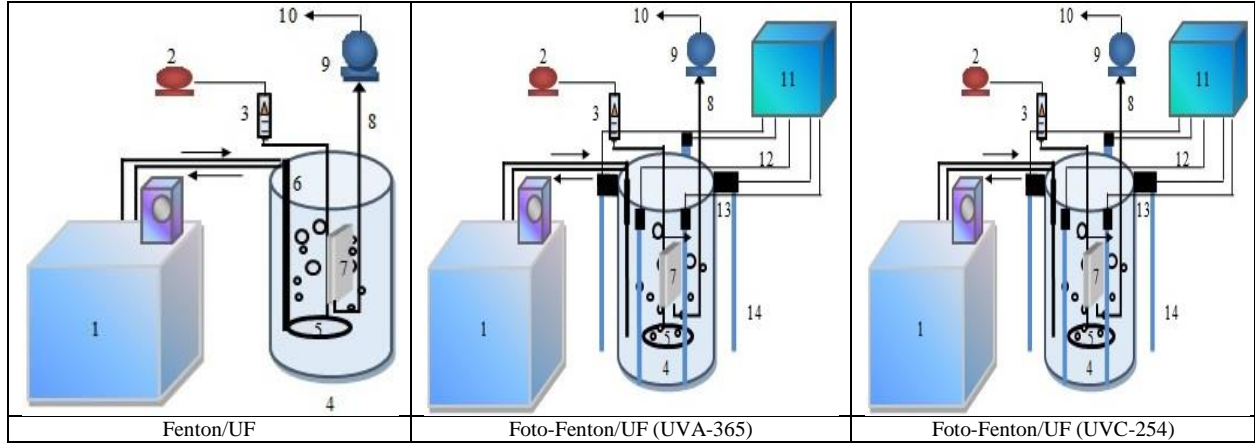
membranın su akışı ölçölerek veriler on-line olarak bilgisayara kaydedilerek izlenmiştir. 3 litre kapasiteli borosilikat camdan üretilmiş tezgâhüstü İOP/batık UF hibrit reaktörü ile konsantré arıtımı sırasında deneylerin farklı sıcaklıklarda yürütölebilmesi için su banyosu bağlantısı yapılmıştır. Reaktör ile birlikte kullanılan bütün metal parçalar paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Foto-Fenton prosesinde, UVC-254 ve UVA-365 olmak üzere iki ayrı lamba türü kullanılmıştır. Reaktör, içerisine monte edilip sökülüp takılabılır kuvars cam korumalı 4 adet 10 Watt (toplam 40 Watt) UVC-254 lamba sistemi ile simetrik yerleşimde donatılmış olup, her bir UVC lamba, harici bir enerji kaynağı kullanılarak ayrı ayrı devreye alınabilmektedir. Reaktör haznesi dışarıdan monte edilip sökülüp takılabılır, toplamda 8 Watt'lık (toplam 40 Watt) floresan ışık düzenekli 5 adet UVA-365 lambalar ile donatılmıştır.

Batık membran filtrasyon sistemi 39.4 cm² (dikdörtgen ebatlı, 14.6 cm x 2.7 cm) aktif membran alanına sahip olup batık membran modüle yerleştirilmiştir. Membran modül Delrin® malzemeden imal edilmiş olup, reaktör haznesi içerisine monte edilip, sökülüp takılabılır ve yüzeyde hava sıyırma amacıyla istenen açıda eğimlendirilebilir şekilde imal edilmiştir. Membranın modül içerisinde sabitlenmesi, çalışma sırasında sızdırmazlık sağlamak amacı ile paslanmaz elik malzemeden yapılmış modül üst bağılantı elemanı ile sağlanmıştır. Batık membran filtrasyon sistemi, su akışının belirlenmesi amacıyla peristaltik pompa yardımı ile membrandan geçen su hacmini ölçen bir terazi ile donatılmış; bu sayede, bilgisayar ve otomasyona bağılı yazılım üzerinden membranın su akışı ölçölerek veriler on-line olarak izlenerek kaydedilmiştir. İOP/batık UF hibrit reaktörü, farklı sıcaklık, havalandırma hızı, UF membranlardan su çekim hızı, ışık şiddeti ve ışık türünde işletelebilir niteliktedir.



Şekil 1. Çapraz akış membran sistemi [15] (Schematic representations of cross flow membrane system)

C. Aydıner ve diğ. / Kâğıt atıksularından bütünleşik membran sistemi ile su geri kazanımı ve konsantre atık minimizasyonu



Şekil 2. İleri oksidasyon prosesi/batık ultrafiltrasyon (İOP/UF) hibrit reaktörü (Advanced oxidation process/submerged ultrafiltration (AOP/UF) hybrid reaktör) (1-su banyosu, 2-hava pompası, 3-debi metre, 4-İOP/UF hibrit reaktörü, 5-difüzör, 6-online sıcaklık ölçer, 7-batık UF membran, 8-UF süzüntü hattı, 9-peristaltik pompa, 10-UF süzüntüsü, 11-güç paneli, 12- elektrik hattı, 13-lamba bağlantısı, 14-UVA lambası, 15-kuarz camla kaplı UVC lambası)

2.3. Membranlar (Membranes)

Bu çalışmada UF (UH050 ve UP020), NFgevşek (MPF-36) ve NFsıkı (ESNA) membranları kullanılmıştır. Membranların özellikleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Kullanılan membranların genel özellikleri

Membran Türü	Üretici Firma	Materyal	MWC O Dalton	pH	Geçirgenlik L/m ² sa bar (25 °C)	Max. Sıcaklık (°C)
UH050	Microdyn®Nadir	Hidrofilik Polieter sülfon	50000	0-14	>250	95
UP020	Microdyn®Nadir	Hidrofilik Polieter sülfon	20000	0-14	> 200	95
ESNA	Hydranautics	Kompozit poliamid	250	3-10	4.38	45
MPF-36	KOCH	-	1000	1-13	6.65	60 (25 bar)

Kaynaklar; [4, 16, 17,18,19,20, 21, 22]

2.4. Teknik Performans (Technical Performance)

Besleme akımını konsantre etme şartlarında gerçekleştirilen kesikli deneysel çalışmalarda, NFgevşek ve NFsıkı deneyleri için “süzüntü akıları” Eşitlik 1’ e göre hesaplanmıştır;

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

Bu eşitlikte; J-süzüntü akısı (L/m².sa); A-etkili membran alanı (m²); V-toplam süzüntü hacmi (m³) ve t-filtrasyon süresini belirtmektedir.

Kesikli deneylerde “kirletici madde giderme performansları”, membran süzüntü akımından alınan kompozit numunelerde yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Proseslerde membranların kirletici ayırma veya giderme verimleri, her bir parametre için Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_s}{C_k} \right) \times 100 \quad (2)$$

Bu eşitlikte, R-kirletici madde giderim performansını (%); C_s-konsantre modunda süzüntüdeki kirletici madde konsantrasyonu (mg/L); C_k-konsantre akımlarındaki kirletici madde konsantrasyonu (mg/L) vermektedir [15].

2.5. Optimum İşletme Şartları (Optimum Operating Conditions)

Basınçlı sistemde MPF-36/ESNA membran konfigürasyonu ile %80’lik su geri kazanımı dahilinde gerçekleştirilen deneylerde, Gönder ve diğ. [6] tarafından belirlenen pH (10), sıcaklık (25 °C) ve basınç (sırasıyla 12 ve 20 bar) değerlerinde ve ayrıca 600 L/sa’ lik karıştırma hızıyla sürekli şartlarda çapraz akış uygulanmıştır. Elde edilen NFgevşek ve NFsıkı konsantreleri belirlenen oranlarda karıştırılarak, Tablo 3’ deki optimum işletme şartlarında, sırasıyla Fenton, foto-Fenton (UVA-365) ve foto-Fenton (UVC-254) ile oksidasyona tabi tutulmuştur. Optimum oksidasyon süreleri (56, 42 ve 60 dak) sonunda, UF membran modülü reaktörün içerisine daldırılarak, deneyler ardışık olarak yürütülmüştür.

C. Aydıner ve diğ. / Kâğıt atıksularından bütünlük membran sistemi ile su geri kazanımı ve konsantré atık minimizasyonu

Tablo 3. Fenton ve foto-Fenton prosesleri için optimum işletme şartları [23] (Optimum operating conditions for Fenton and photo Fenton processes)

Parametre	Açıklama	Birim	Fenton Prosesi	Foto-Fenton Prosesi (UVA-365)	Foto-Fenton Prosesi (UVC-254)
t	Zaman	dk	56	42	60
T	Sıcaklık	°C	39.1	30.7	40.0
pH	pH	-	3.9	3.0	5.0
H ₂ O ₂ /TOK	H ₂ O ₂ /TOK oranı	g/g	6.0	9.4	6.0
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ oranı	g/g	6.0	6.0	7.0
v_1	İOP reaktörü havalandırma hızı	L/dak	2.5	3.0	2.0
I_s	Işık şiddeti	adet	-	3 lamba	4 lamba
I_T	Işık türü	-	-	UVA-365	UVC-254
-	Membran türü	-	UH050	UP020	UH050

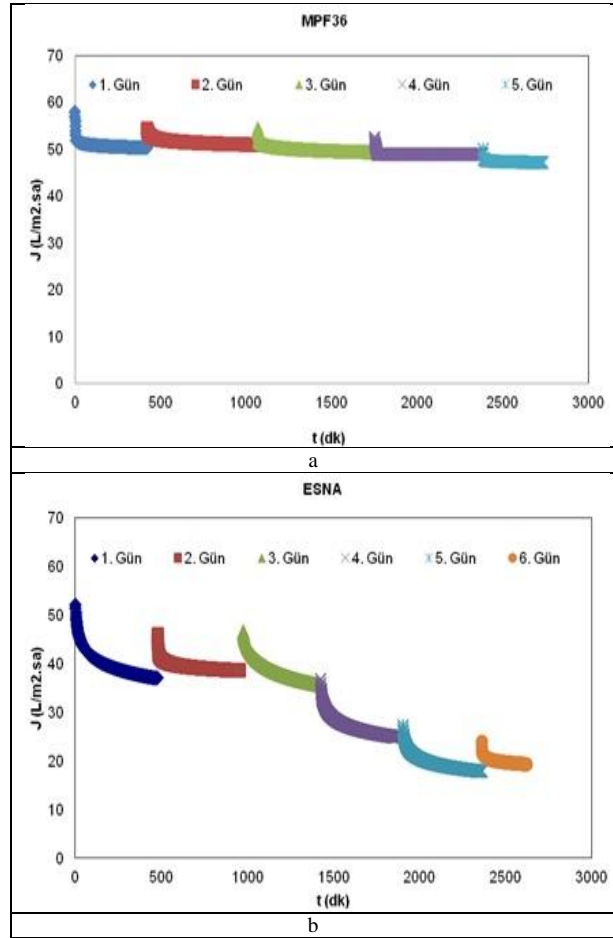
3. SONUÇ VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

İki aşamadan oluşan bu çalışmanın birinci aşamasında, kâğıt endüstrisinin ön çökeltim çıkışından temin edilen atıksu literatürde etkinliği bilinen çift kademeli NFgevşek/NFsıkı [6] membran ile uzun süreli filtrasyona tabi tutularak su geri kazanımı sağlanmıştır. İkinci aşamada ise, MPF-36/ESNA membran konfigürasyonu [24] ile arıtım sonrasında oluşan konsantré akımların, karıştırıldıktan sonra UVC-254 ve UVA-365 lambalarla donatılan İOP/batık UF hibrit prosesi ile arıtılarak en uygun teknoloji tespiti yapılarak, konsantrénin minimizasyonu ve oluşan atık bertaraf maliyetinin düşürülmesi hedeflenmiştir.

3.1. Uzun Süreli NFgevşek/NFsıkı Membran Deneyle (Experiments of Long-term NFloose/NFtight Membrane)

Atıksu için uygun membran konfigürasyonu olan çift kademeli MPF-36/ESNA membranlar ile pH (10), sıcaklık (25 °C) ve basınç (sırasıyla 12 ve 20 bar) değerlerinde olmak üzere 600 L/sa' lik karıştırma hızıyla sürekli şartlarda deneyler yürütülmüştür. Toplamda 7.5 L konsantré karışımı elde edilecek şekilde sırayla gevşek MPF-36 membran ile 5 gün, elde edilen süzüntü suyu besleme suyu olarak kullanılarak sıkı ESNA membranı ile 6 gün filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. NFgevşek ve NFsıkı membranların zamana karşı elde edilen akı değerleri Şekil 3' de verilmiş olup, toplamda MPF-36 membran ile 49 L/m².sa süzüntü akısında 4.16 L, ESNA membran ile 22 L/m².sa süzüntü akısında 3.34 L konsantré elde edilmiştir. Çift kademeli membran konfigürasyonlarında oluşan konsantré karışımı 2.5 L kapasiteli tezgah üstü hibrit İOP/batık UF reaktöründe Fenton, foto-Fenton (UVA-365 ve UVC-254) olmak üzere 3 ayrı oksidasyon prosesi ile arıtılmıştır. Sürekli

işletimli çapraz akışlı membran filtrasyon sistemleri ile ön çökeltme çıkışından alınan kâğıt atıksuyunun iki kademeli membran filtrasyonunda elde edilen kalite parametre değerleri Tablo 4' de verilmiş olup, MPF-36 membran ile 5 gün süreyle yapılan filtrasyon işlemi sonucunda, % 74.2 KOİ ve % 73.4 TOK giderimi ile elde edilirken, ESNA membranı ile elde edilen süzüntü suyunda % 96.3 KOİ ve % 95.9 TOK giderimi ile nihai olarak çıkış suyunda 71 mg/L KOİ ve 19 mg/L TOK değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 3. (a) NFgevşek (MPF36) ve (b) NFsıkı (ESNA) membranların süzüntü akıları (Permeate fluxes of (a) NFloose (MPF36) and (b) NFtight (ESNA) membranes)

C. Aydıner ve diğ. / Kâğıt atıksularından bütünlük membran sistemi ile su geri kazanımı ve konsantré atık minimizasyonu

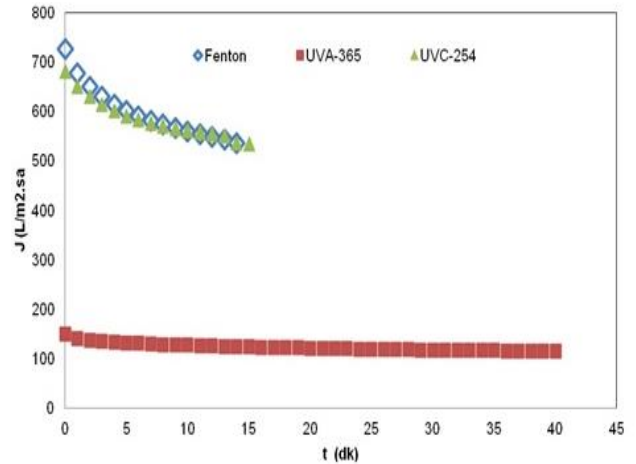
Tablo 4. NFgevşek ve NFsıkı membranlar ile filtrasyon sonucunda elde edilen su kalite analiz sonuçları (The water quality analysis results obtained by filtration through NFloose and NFtight membranes)

Parametre	Ön çöktürme çıkış suyu	5. Gün Sonu			NFgevşek Çıkış Suyu	6. Gün Sonu		
		NFgevşek (MPF-36) Prosesi				NFsıkı (ESNA) Prosesi		
		Konsantré	Süzüntü	Giderim verimi (%)		Konsantré	Süzüntü	Giderim verimi (%)
pH	7.08	7.81	8.47	-	8.47	8.29	7.48	-
İletkenlik (µs/cm)	1995	3150	1326	57.9	1326	3360	277	91.8
TÇK (mg/L)	1011	1619	659	59.3	659	1733	132	92.4
KOİ (mg/L)	1434	1986	513	74.2	552.8	1895	71	96.3
TOK (mg/L)	366.1	654.7	173.9	73.4	173.9	476.3	19	95.9
AOX (mg/L)	4.53	3.50	2.91	16.9	4.09	2.84	2.24	21.1
Renk ($\lambda_{ortalama}$) (abs)	0.531	1.565	0.019	98.8	0.019	0.206	0.011	94.6
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	535	1150	240	79.1	240	628.6	0	100
Cl (mg/L)	64.9	40.9	38.9	4.9	38.9	179.9	0	100
Demir +2 (mg/L)	0.879	2.89	0.02	99.5	0.02	0.42	0.18	58.5
Demir +3 (mg/L)	<0.2	5.88	0.10	98.4	0.10	1.06	0.05	95.1
Fenol (mg/L)	5.5	10.28	4.42	57	4.42	6.24	0.02	99.7

3.2. Hibrit İOP/Batık UF Deneyleri (Hybrid AOP/submerged UF Experiments)

Can Doğan ve diğ. [23] tarafından yapılan deneysel çalışmada belirlenen en uygun UF membranları (Fenton prosesi için UH050, Foto-Fenton prosesinde UVA-365 ışık türü için UP020 ve UVC-254 ışık türü için UH050) kullanılarak gerçekleştirilen hibrit İOP/batık UF deneylerinde elde edilen UF süzüntü akı değerleri Şekil 4' deki gibidir. Konsantré karışımların İOP/batık UF ile arıtımı sonucu elde edilen çıkış sularının kalite analiz sonuçları ise Tablo 5' de verilmiştir.

Şekil 4' de görüldüğü üzere, kullanılan UF membranlarına bağlı olarak, reaktördeki su çekim hızları farklı olduğu için ardışık deneylerde oksidasyon sonrası gerçekleşen UF filtrasyon süreleri de farklılık göstermektedir. Fenton/UH050 ve foto-Fenton (UVC-254)/UH050 deneylerinde 15. dakikada sırasıyla 535 L/m².sa ve 533 L/m².sa' lik akı değerlerine ulaşılırken, foto-Fenton (UVA-365)/UP020 deneyinde UF batık membranın akı değeri 42. dakikada ancak 115 L/m² sa değerinde kalmıştır. Süzüntü akıları yönünden değerlendirildiğinde, en düşük süzüntü akısı foto-Fenton (UVA-365)/UP020 hibrit prosesinde elde edilmiş olup, diğer iki proste elde edilen süzüntü akı değerleri oldukça yüksektir. Bunun sebebi, Fenton ve foto-Fenton uygulamalarında farklı MWCO (en son tutulan molekül ağırlığı) değerlerine sahip membranların kullanılmasıdır.

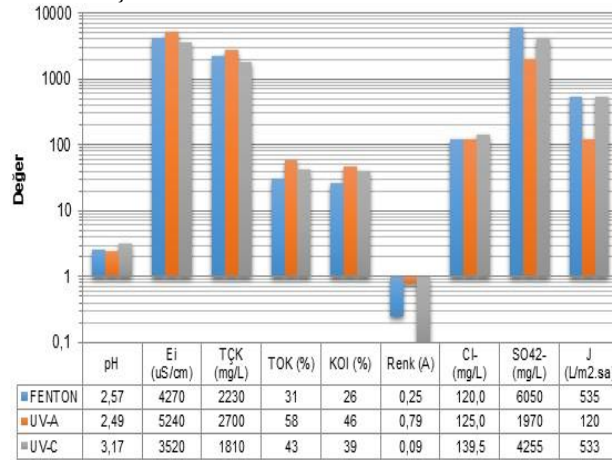


Şekil 4. Karışık konsantrélerin İOP/batık UF hibrit prosesi ile arıtımında UF membranlara ait süzüntü akıları (Permeate fluxes of UF membranes as a result of treatment of mixed concentrates with AOP/submerged UF hybrid process)

MPF-36/ESNA membran konfigürasyonu sonucunda elde edilen konsantrélerin yukarıda belirtildiği şekliyle karıştırılması sonrasında, konsantré karışımlarının İOP/batık UF hibrit reaktörü ile arıtılması ile elde edilen organik madde giderimlerinde en yüksek verim %46.2 KOİ ve %57.6 TOK giderimi ile foto-Fenton (UVA-365)/UP020 hibrit prosesi ile elde edilmiştir. Fakat demir ilavesi ile gerçekleştirilen Fenton ve foto-Fenton proseslerinde kullanılan H₂O₂ miktarının yanısıra proses sonrasında nihai atığın arıtım maliyetinde önemli bir

C. Aydıner ve diğ. / Kâğıt atıksularından bütünlük membran sistemi ile su geri kazanımı ve konsantre atık minimizasyonu

noktayı teşkil eden kalan demir miktarının da kontrol altında tutulması gerekmektedir. Bu nedenle, Fenton prosesi gibi kimyasal kullanımın olduğu ileri oksidasyon proseslerinde, organik madde gideriminin yanısıra, kalıntı Fe^{2+} ve Fe^{3+} gibi inorganik parametrelerin de kontrol altında tutulması gerekmektedir. Daha az H_2O_2 kullanımı ile kimyasal tüketiminin azaltıldığı ve UF süzüntü çıkışında %92.6'lık Fe^{3+} giderimi ile Fe^{3+} konsantrasyonunun 69.1 mg/L' a kadar düştüğü Foto-Fenton (UVC-254)/UH050 hibrit prosesinin, %43.1 TOK ve %39.1 KOİ giderim verimi ile 533 L/m².sa' lik yüksek süzüntü akısında üç proses arasında en iyi performansı gösteren proses olduğu söylenebilir. Ayrıca hibrit proses sonrasında UF çıkışında TOK ve KOİ değerlerine bakıldığında, organik madde gideriminde sırasıyla 323 mg/L ve 1245 mg/L değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca, konsantre karışımlarının İOP/batık UF hibrit reaktöründe arıtımı sonucu elde edilen filtrasyon performansları su kalite parametreleri (E_i , TÇK, TOK, KOİ, Cl⁻, SO₄²⁻ ve renk) açısından Fenton, foto-Fenton (UVA-365 ve UVC-254) için Şekil 5' özetlenmiştir.



Şekil 5. İOP/batık UF hibrit prosesinin genel performansı (General performance of AOP/submerged UF hybrid process)

Kağıt endüstrisi atıksu konsantreleri ile yapılan İOP/batık UF hibrit uygulamalarında, her üç proses için optimum olarak belirlenen sürelerde (56, 42, 60 dak), TOK ve KOİ giderim verimlerinin düşük seviyelerde olmasının nedeni olarak, kağıt endüstrisi ön çöktürme çıkışından temin edilen atıksu ile daha önceden belirlenen optimum işletme şartlarının, oluşan konsantre akımın arıtımında yeterli gelmemesidir. Özellikle H_2O_2 konsantrasyonu ile buna bağlı olarak gerçekleşen demir tüketimi ve işletme süresi gibi proses verimini etkileyen önemli işletme parametrelerinin atıksu özelliğine bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Konsantre akımının İOP/batık UF hibrit prosesi ile arıtımı sonrasında çıkan süzüntü suyunun TOK ve KOİ değerleri, kullanılan ham giriş atıksu değerlerine yakın olduğu için elde edilen süzüntü suyunun NFgevşek/NFsıkı membran girişine

verilecektir. Bunun için temel ölçüt, membran çıkış suyu kalitesini bozacak düzeydeki İOP reaktöründeki atıksu kalitesinin eşik işletim değerleri olacaktır.

4. SONUÇLAR (RESULTS)

Yapılan çalışmada, kâğıt endüstrisi atıksularının çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi ile sürekli şartlarda iki kademeli membran filtrasyonu (MPF-36/ESNA) ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. NFgevşek/NFsıkı membran ile sırasıyla 49 L/m².sa ve 22 L/m².sa' lik süzüntü akılarında NFsıkı sonrasında, %96.3 KOİ ve %95.9 TOK giderimi elde edilmiş ve nihai olarak çıkış suyunda 71.01 mg/L KOİ ve 19.07 mg/L TOK değerlerine ulaşılarak, basınçlı membran sistemi ile sistem işletim limitleri dahilinde %80 oranında su geri kazanımı sağlanmıştır.

Daha sonra elde edilen konsantre karışımlarının İOP/batık UF hibrit reaktörü ile arıtımı sonucu organik ve inorganik madde giderimleri ve süzüntü akı değerleri dikkate alındığında, foto-Fenton (UVC-254)/UH050 hibrit prosesinin 6.0 H_2O_2 /TOK ve 7.0 H_2O_2 / Fe^{2+} oranlarında, %39.1 KOİ ve %43.1 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 533 L/m².sa' lik yüksek süzüntü akısında üç proses arasında en iyi performansı gösteren foto-Fenton (UVC-254) prosesi sonrasında UF çıkış suyu değerleri reaktör içersinde H_2O_2 tamamen tükenmediği için ancak 321 mg/L TOK ve 1245 mg/L KOİ değerlerine kadar düşmüştür. Oluşan konsantrenin İOP/batık UF hibrit prosesi ile arıtımı sonrasında çıkan süzüntü suyunun TOK ve KOİ değerleri kullanılan kağıt atıkuyu ile yakın değerler olduğundan, elde edilen süzüntü suyunun NFgevşek/NFsıkı membran girişine verilmesi ile konsantre atık minimizasyonu sağlanmıştır.

Bu sonuçlardan hareketle, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ışığında, kağıt endüstrisi gibi yoğun su tüketimi olan endüstrilerde uygun işletme şartları tespit edilerek bütünlük membran sistemi ile etkin, yüksek oranda ve iyi kalitede su geri kazanımı ile birlikte atık hacmi ve yükü azaltılmış membran konsantrasi üretimiyle konsantre akımların bertarafından kaynaklanan çevre kirlenmesi problemlerinin önüne geçilmiş olacaktır.

5. TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiş olan 113Y369 nolu "Yoğun Su Tüketilen Endüstrilerde Bütünlük İleri Oksidasyon/Membran Filtrasyon Sistemi ile Su Geri Kazanımı ve Konsantre Yönetimi" başlıklı proje kapsamında hazırlanmıştır. Yazarlar, bu desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerini sunar.

C. Aydın ve diğ. / Kâğıt atıksularından bütünlük membran sistemi ile su geri kazanımı ve konsantre atık minimizasyonu

Tablo 5. Membrane konsantrelerinin Fenton ve foto-Fenton (UVC-254 veUVA-365) prosesleri ile arıtımı sonucu elde edilen çıkış suyu su kalite analizleri (Water quality analysis of effluent water obtained as a result of treatment of membrane concentrates with Fenton and photo-Fenton processes)

Parametre	Birim	MPF-36/ESNA konsantre karışımı	İOP (Fenton)/UF(UH050)			İOP (foto-Fenton-UVA)/UF(UP020)			İOP (foto-Fenton-UVC)/UF(UH050)		
			Konsantre karışımı	UF süzüntü çıkışı	Giderim verimi (%)	Konsantre karışımı	UF süzüntü çıkışı	Giderim verimi (%)	Konsantre karışımı	UF süzüntü çıkışı	Giderim verimi (%)
pH	-	8.26	3.88	2.57	-	3.54	2.49	-	3.50	3.17	-
İletkenlik	(µs/cm)	3020	5250	4270	18.7	5190	5240	-	3643	3520	3.4
TÇK	(mg/L)	1548	2760	2230	19.2	2730	2700	1.1	1925	1809	6
KOİ	(mg/L)	2528	2044	1504.8	26.4	1488	800	46.2	2044	1245	39.1
TOK	(mg/L)	669	593.7	410.7	30.8	885.2	375.4	57.6	568	323	43.1
AOX	(mg/L)	2.330	1.288	0.522	59.5	0.601	0.834	-	0.425	0.455	-
Renk (ortalama)	(abs)	1.253	0.287	0.087	69.8	0.653	0.786	-	0.268	0.071	73.5
SO ₄ ²⁻	(mg/L)	572.9	2440	2360	3.3	1970	1920	2.5	1880	1870	0.5
Demir +2	(mg/L)	1.65	293.5	62.2	78.8	372.5	303.7	18.5	111	6.9	93.8
Demir +3	(mg/L)	3.03	1492	192.65	87.1	1493	1395	6.6	928	69.1	92.6
Fenol	(mg/L)	9.04	4.64	3.45	25.7	13.50	3.60	73.3	14.72	2.96	79.9
J	L/m ² .sa			535			115			533	

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] E. Köken, N. Büyükkamacı, "Kağıt endüstrisi atıksu arıtma tesislerinde çamur işleme ünitelerinin toplam maliyete etkisi," *İTÜ Dergisi*, c. 20, s.1, pp. 66-76, 2010.
- [2] Ş. Camcıoğlu, B. Özyurt, H. Hapoğlu, "Elektrokoagülasyon yöntemiyle kağıt atık suyu arıtımında pH kontrolü," *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c.16, pp. 107-115, 2015.
- [3] A. Muna, T.R. Sreerishnan, "Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review," *Advances in Environmental Research*, vol. 5, no. 2, pp. 175-196, 2001.
- [4] Y. Bennani, K. Kosutic, E. Drazovic, M. Rozic. "Waste water from wood and pulp industry treated by combination of coagulation, adsorption on modified clinoptilolite tuff and membrane processes," *Environmental Technology*, vol.33, no.10, pp. 1159-1166, 2012.
- [5] J. Tambosi, M. Domenico, W. Schirmer, H. Jose, R. Moreira, "Treatment of paper and pulp wastewater and removal odorous compounds by a fenton-like process at the pilot scale," *Chemical Technology and Biotechnology*, vol.81, pp. 1426-1432, 2006.
- [6] Z. Gönder, S. Arayıcı, H. Barlas, "Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: effects of operating conditions on membrane fouling," *Separation and Purification Technology*, no.76, pp. 292-302, 2011.
- [7] Z. Gönder, S. Arayıcı, H. Barlas, "Treatment of pulp and paper mill wastewater using ultrafiltration process: optimization of the fouling and rejections," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, no.51, pp. 6184-6195, 2012.
- [8] E. Negareh, A. Antony, M. Bassandeh, D. Richardson, G. Leslie, "Selective separation of contaminants from paper mill effluent using nanofiltration," *Chemical Engineering Research and Design*, no.90, pp. 576-583, 2012.
- [9] Y. Kaya, Z.B. Gönder, I. Vergili, H. Barlas, "The effect of transmembrane pressure and ph on treatment of paper machine process waters by using a two-step nanofiltration process: flux decline analysis," *Desalination*, no. 250, pp.150-157, 2010.
- [10] B.V. Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, "Critical review: Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes," *Environmental Science & Technology*, vol.37, no.17, pp. 3733-3738, 2003.
- [11] S. Walker, J. Drewes, P. Xu, "Existing & emerging concentrate minimization & disposal practices for membrane systems", *Florida Water Resources Journal*, no. , pp. 40-48, 2006.
- [12] M.C. Mickley, "Membrane Concentrate Disposal: Practices and Regulation," *Desalination and Water Purification Research and Development Program Report No. 123 (2nd Edition)*, U.S. Department of the Interior-Bureau of Reclamation, 2006.

C. Aydın ve diğ. / Kâğıt atıksularından bütünleşik membran sistemi ile su geri kazanımı ve konsantrasyonun minimize edilmesi

- [13] C.C. Pamela, W.S. Daniel, E.M. Gamal, "Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review," *Canadian Journal of Civil Engineering*, no.36, pp. 1107-1119, 2009.
- [14] APHA, AWWA, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewaters, 21th ed., American Public Health Association Publication, Washington, USA, 2005.
- [15] A. Yaşar, E. Can Doğan, H. S. Ayberk, C. Aydın "Kentsel arıtılmış atıksulardan sulama suyu geri kazanımında ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon proseslerinin etkinliklerinin belirlenmesi," *11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, 15-17 Ekim 2015, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- [16] [<http://www.microdynnadir.com/en/Products/NA-DIR/>], 2006.
- [17] M. Hesampour, J. Tanninen, S.P. Reinikainen, S. Platt, M. Nyströma, "Nanofiltration of single and mixed salt solutions: Analysis of results using principal component analysis (PCA)," *Chemical Engineering Research and Design*, no.88, pp. 1569-1579, 2010.
- [18] P. Xu, J. E. Drewes, "Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water," *Separation and Purification Technology*, no.52, pp. 67-76, 2006.
- [19] J. Cho, H. Choi, I.S. Kim, J. Sohn, G. Amy, "Effects of molecular weight cutoff, f/k ratio (hydrodynamic condition), and hydrophobic interactions on natural organic matter rejection and fouling in membranes," *Journal of Water Supply: Research and Technology*, Vol. 51, no.2, pp. 109-123, 2002.
- [20] [<http://www.membranes.com/docs/8inch/ESNA1-LF2-LD.pdf>], 2016. Erişim Tarihi: 03.03.2016.
- [21] [<http://www.kochmembrane.com/Membrane-Products.aspx>], 1963. Erişim Tarihi: 03.03.2016.
- [22] A. Arkell, H. Krawczyk, J. Thuvander, A.S. Jönsson, "Evaluation of membrane performance and cost estimates during recovery of sodium hydroxide in a hemicellulose extraction process by nanofiltration," *Separation and Purification Technology*, no.118, pp. 387-393, 2013.
- [23] E. Can Doğan, C. Aydın, B. Kırıl Mert, A.O. Narıcı, Ö. Kılıçoğlu, U.A. Akbacak, E. Durna, "Kâğıt endüstrisi atıksularının fenton ve foto-fenton prosesleri ile optimum arıtılabilirliğinin araştırılması," *11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Cilt II, Bursa, Uludağ Üniversitesi & Çevre Mühendisleri Odası, pp. 147-166, 2015.
- [24] E. Can Doğan, C. Aydın, B. Kırıl Mert, A.O. Narıcı, Ö. Kılıçoğlu, U.A. Akbacak, "Kağıt endüstrisi atıksularının nanofiltrasyon membran ile arıtımında uygun membran seçimi ve yeniden kullanılabilirliği," *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2016, kabul edildi.