



Kağıt endüstrisi atıksularının yeniden kullanımında uygun nanofiltrasyon membranların belirlenmesi

Determination of nanofiltration membranes for reuse of paper mill industry wastewater

Esra CAN DOĞAN^{1*}, Coşkun AYDINER², Berna KIRIL MERT³, Ali Oğuzhan NARCI¹, Ödül KILIÇOĞLU¹, Elif DURNA¹, Umur Alkan AKBACAK¹

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.
esracan@kocaeli.edu.tr, ali.narci@kocaeli.edu.tr, odul-kilicoglu@hotmail.com, elif.durna@kocaeli.edu.tr, umuralkanumur@gmail.com
²Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.
aydiner@gtu.edu.tr
³Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye.
bkiril@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 05.02.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 10.05.2016

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.33340

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, kağıt atıksuları için literatürde etkinliği bilinen basınç sürücülü sistemlerin kesikli şartlarda işletimleri, NFgeveşek/NFsıkı membran sistem kombinasyonu kullanılarak yerine getirilmiştir. Kesikli NFgeveşek/NFsıkı deneyleri sırasıyla 12 ve 20 barda klasik membran filtrasyon yöntemiyle 300 rpm'lik karıştırma hızında, pH 10'da ve 25 °C sıcaklıkta uygulanmıştır. Kesikli işletim şartlarında kullanılacak en uygun membran türlerinin tespiti NFgeveşek için NP010, NFG, MPF36 ve CK3001 ve NFsıkı için NP030, NF270, DS-5DK, ESNA olmak üzere toplamda 8 farklı membran kullanılarak, organik madde giderimi ve süzüntü akı değerleri üzerinden belirlenmiştir. NFgeveşek membranlarda 4.12 L/m² sa'lik süzüntü akısında, %61.0 TOK ve %76.9 KOİ giderimi ile MPF36 membran en iyi NFgeveşek membran olarak belirlenmiştir. Sürekli işletimle MPF36 ile elde edilen süzüntü suyu daha sonra NFsıkı membranlardan geçirilmiştir. Tüm NFsıkı membranlarda, genel olarak iyi seviyelerde organik madde giderim etkinliği elde edilmiş olmakla birlikte 10.05 L/m² sa süzüntü akısında, %93.9 TOK ve %94.2 KOİ oranlarında organik madde giderimi sağlanarak en iyi çıkış suyu kalitesi eldesi bakımından ESNA uygun membran olarak seçilmiştir. Bu noktadan hareketle, kağıt atıksularının etkinliği bilinen basınç sürücülü NFgeveşek/NFsıkı bütünsel membran sistemiyle kısa süreli işletimlerinde, 7.35 pH ve 144 µS/cm iletkenlik değerlerinde 13 mg/L TOK ve 28 mg/L KOİ konsantrasyonlarında iyi kalitede arıtılmış çıkış suyunun elde edilebildiği, ayrıca hedeflenen çıkış suyu açısından, iyi kalitede yeniden kullanım suyu üretilebildiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Kağıt endüstrisi atıksuları, Membran prosesler, Nanofiltrasyon, Yeniden kullanım

Abstract

In this study operating pressure driven systems which is known their efficiency in literature, for paper and pulp industry wastewaters in batch conditions were executed by using NFloose/NFtight membrane combination. The batch NFloose/NFtight experiments were respectively applied at 12 and 20 bars by conventional membrane filtration process, at a stirring rate of 300 cycle/min, at pH 10 and at a temperature of 25 °C. Determination of most suitable membrane at batch operating conditions were made by using 8 different membranes (for NFloose NP010, NFG, MPF36 and CK3001 and for NFtight NP030, NF270, DS-5DK, ESNA) through organic matter removal and filtrate flux values. In NFloose membranes at a filtrate flux of 4.12 L/m² h removal of 61.0% TOC and 76.9% COD and MPF36 membrane was determined to be best NFloose membrane. The filtrate water obtained by MPF36 were later passed through NFtight membranes. In all NFtight membranes generally the organic matter removal efficiency was good and ESNA was selected to be the best membrane in terms of effluent quality by obtaining organic matter removal at rates of 93.9% TOC and 94.2% COD with 10.05 L/m² h filtrate flux. From this point of view, in short term operation of paper wastewaters by pressure driven NFloose/NFtight integrated membrane system, it was seen that good quality of outlet water with 7.15 pH and a conductivity coefficient of 144 µS/cm and at 13 mg/L TOC and 28 mg/L COD concentrations could be obtained also that good quality of reuse water could be produced in terms of aimed effluent water.

Keywords: Pulp and paper mill wastewaters, Membrane processes, Nanofiltration, Water reuse

1 Giriş

Kağıt endüstrisi, gerek üretimde kullanılan su, gerekse oluşan atıksu miktarı açısından dünya genelinde ciddi boyutlarda çevre sorunu yaratan endüstrilerin başında gelmektedir. Ülkemizde ise ekonomik açıdan önemli bir yer tutan kağıt endüstrisinde, birim üretim başına kullanılan su ve açığa çıkan atıksu miktarı ile oluşan kirlilik yükü diğer endüstri dallarına kıyasla oldukça yüksektir [1]-[3].

Kağıt endüstrisinden kaynaklanan kirlenme, özellikle üretimde kullanılan ham maddeler ve diğer katkı maddeleri yanında üretim prosesinde kullanılan teknolojiler ile üretilen kağıdın türüne ve kalitesine bağlı olarak değişmektedir. Geçmişte, bir ton kağıt üretmek için ihtiyaç duyulan su 500 m³ iken son

teknolojik gelişmeler ile su gereksinimi 15 m³'lere kadar düşmüştür. Yaklaşık 50 m³ su kullanıldığı kabul edilen [1] kağıt endüstrisinde, üretim sonrasında çıkan suda yaklaşık 300 klorlu organik birleşime rastlanmakta ve bunların da yaklaşık 200'ü klorlu reçine asitleri, klorlu fenoller ve dioksinlerden oluşmaktadır [4].

Kağıt endüstrisi atıksularının arıtımı yüksek atıksu konsantrasyonunun yanı sıra üretim esnasında kullanılan maddelerin farklı yapıda olması nedeniyle oldukça zordur. Genel olarak incelendiğinde, kirleticilerin bazıları ağaç işleme sonucu doğal olarak meydana gelirken (tannin, lignin, reçine asitleri gibi), diğer kısmı üretim aşamasında oluşan bileşiklerden (selüloz bazlı kirleticiler, klorlu ligninler, fenoller, dioksinler gibi) kaynaklanmaktadır. Klor ise, kağıt hamurunun

ağartılmasında ağartıcı madde olarak kullanılmakta ve klor kullanılmasına bağlı olarak atıksuda klorca zengin fenolik ve renk içeriği yüksek ligninli bileşikler oluşmaktadır. Atıksuda bulunan bu bileşikler toksik özellikte olup, özellikle kanserojen etkiye sahip kloroformu oluşturmaktadır. Ham madde olarak atık kağıt kullanılması durumunda ise üretim prosesi ve kullanılan teknoloji değiştiği için oluşan atıksu özellikleri de değişmektedir. Bu tür atıksular daha asidik özelliktedir ve içerisinde reçine, yağ asidi, fenolik bileşiklerin yanı sıra nişastanın bozunma ürünleri, biosit ve yüzey aktif maddeler gibi organik kirleticiler de bulunmaktadır [5].

Türkiye'de kağıt sanayi atıklarının en önemli kirletici karakteristikleri ölçülerek, kağıt endüstrisi atıksuları ortalama 3000-10000 m³/gün yük aralığında, 3 farklı sınıflandırmada, düşük, orta ve yüksek mukavemetli atıklar olarak tespit edilmiştir [1]. Genel olarak kağıt endüstrileri atıksuları yüksek organik ve inorganik tuzlar ve yüksek askıda katı madde (AKM) içermesinden dolayı, çoğunlukla biyolojik arıtma prosesleri ile arıtılmalarına karşın içerdikleri zor parçalanabilir maddeler nedeniyle biyolojik arıtmada arıtılmaları her zaman iyi sonuçlar vermemektedir [6],[7]. Ayrıca, atıksuda bulunan doğal organik bileşikler, odun ekstraksiyonu, taninler, reçineler, sentetik boyalar, lignin ve parçalanma ürünleri çıkış suyunda önemli renk problemleri oluşturmaktadır. Bu nedenle, bu atıksuların arıtımında çeşitli kimyasal arıtım yöntemleri, adsorpsiyon, ileri oksidasyon prosesleri, elektrokimyasal arıtım yöntemleri ve membran teknolojileri gibi alternatif arıtım teknolojileri tek veya kademeli bir şekilde kullanılmaya başlanmış, bu sayede hem çıkış suyu standartlarına uygun arıtılmış su eldesi sağlanırken, fazla temiz su kullanımının da önüne geçilmiştir [4],[6]-[11].

Son yıllarda kağıt endüstrisi atıksularının biyolojik arıtımı sonrasında nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmos (RO) membran prosesleri ile filtrasyonu uygulamaları yaygınlaşmıştır [4],[9],[10]. Hem maliyet hem de membran tıkanması göz önüne alındığında NF proseslerin RO proseslere göre daha tercih edilebilir olduğu açıkça görülmektedir [7],[10],[11]. NF membranlar kendi aralarında NFgevşek ve NFSıkı olmak üzere ikiye ayrılırlar. NFgevşek membranlar daha düşük tuz rejeksiyonuna sahip olduğu ve bu membranların filtrasyon esnasındaki trans-membran ozmotik basınçları düşük olduğu için enerji tüketimleri de düşüktür [12],[13]. Ayrıca, özellikle son yıllarda, NFSıkı membranların öncesinde por tıkanmasını önlemek için NFgevşek membranların kullanılması yaygınlaşmaktadır [8],[10]. Fakat basınç sürücülü membran proseslerin tek adımda işletildiği uygulamalarda, çıkış suyu eldesi bakımından arzu edilir kalitede mutlak bir başarı sağlanamamaktadır [14]. Buna karşın, bu proseslerle gerçekleştirilen entegre arıtma sistemi uygulamalarında, her bir adımdaki membran proste azami %80-90'lık su geri kazanımı ile işletim sağlanabilmekte ve proste kullanılan temiz su miktarı azaltılmaktadır [15]. Kaya ve diğ. [10] kağıt endüstrisi atıksuları ile yapmış oldukları çalışmada, su kalitesini arttırmak için ilk adım olarak en az kirlenme ve akı düşüşü sağlayan geniş NF membranı kullanmış, daha sonra ikinci aşamada birinci aşamadan elde edilen süzünü sıkı NF membranından geçirerek yüksek kalitede süzünü suyu elde etmişlerdir.

Bu çalışmada, yoğun su tüketimine sahip kağıt atıksularının en uygun kalitede, proste yeniden kullanım suyu olarak eldesinde NFgevşek ve NFSıkı membranlar ile arıtımı amaçlanmıştır. Laboratuvar ölçekli deneysel çalışmalarda, en uygun membran türlerinin tespiti kesikli işletim şartlarında

NFgevşek için NP010, NFG, MPF36 ve CK3001 ve NFSıkı için NP030, NF270, DS-5DK, ESNA membranları kullanılarak organik madde giderimi ve süzünü akı değerleri üzerinden belirlenmiş olup, en iyi kalitede geri kazanım suyu eldesi sağlayan işletimin NFgevşek/NFSıkı membran konfigürasyonu ile sağlandığı literatürde verilen sınır değerler dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

2 Materyal ve metod

2.1 Kağıt endüstrisi atıksu karakterizasyonu

Kesikli ve sürekli işletim şartlarında yürütülen deneylerde kullanılan atıksu, Kocaeli İli'nde yoğun su tüketimi olan, hammadde olarak atık kâğıt kullanan, 2014 yılı itibari ile 240 bin ton/yıl üretim kapasitesine sahip, büyük kuşeli karton üretimi yapan bir kâğıt fabrikasının ön çöktürme çıkışından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan atıksu fabrikadan farklı zaman aralıklarında temin edilmiş olup, atıksuların (numune 1-5) değişen üretim kapasitesine bağlı olarak su kalite parametre değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

2.2 Analitik yöntemler

Kesikli deneysel çalışma sonuçları; pH, iletkenlik, toplam çözünmüş katılar (TÇK), toplam organik karbon (TOK), renk, klorür ve sülfat olmak üzere 7 su kalite parametresi üzerinden izlenmiştir. Tüm deneyler Standart Metodlar APHA [16]'ya uygun olarak yapılmıştır. pH, sıcaklık, iletkenlik ve TÇK parametrelerinin analizleri multiparametre ölçüm cihazı (Hach HQ440d-Hach-Lange GmbH) ile gerçekleştirilmiştir. Bulanıklık değerleri 2130 B: Nefelometrik yöntem prensibi ile HACH 2100Q cihazı ile ölçülmüştür. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 5220 D: Kapalı reflux kalorimetrik yöntemi, askıda katı madde (AKM) 2540 D: 103-105 °C Gravimetrik yöntem, AOX 5910 B: UV Absorbsiyon yöntemi, ve amonyak 4500 NH₃ B: Ön Destilasyon Metodu ile yapılmıştır. Renk, nitrat, sülfat, klorür, demir (Fe²⁺, Fe³⁺) ve toplam azot analizleri HACH Lange DR5000 spektrofotometre ile Dr Lange küvet testleri kullanılarak yürütülmüştür. Toksikite ölçümleri ISO 11348-3'e göre ışık saçan bakteri test yöntemi ile Abaotox 1253 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TOK ölçümleri (Teledyne Tekmar) ölçüm sınırı 50 ppb-30000 ppm aralığında ve hassasiyeti ≤%1.5 olan karbon analiz cihazında yapılmıştır. Cihaz yüksek sıcaklıkta (750 °C) ve yüksek basınç ekipmanı Non-Dispersive Infrared (NDIR) ile katalitik oksitleme yöntemi ile ölçüm yapmaktadır.

2.3 Kullanılan membranlar

Bu çalışmada, kağıt endüstrisi atıksularının membran filtrasyonu için, 4 farklı NFgevşek ve 4 farklı NFSıkı membran kullanılarak deneyler yürütülmüştür. Farklı "en son tutulan molekül ağırlığına" (MWC0=Molecular weight cutoff) sahip membranların genel özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

2.4 Membran Filtrasyon Sistemleri

Çalışmada, kesikli deneylerde HP4750 karıştırma hücreli tezgah üstü Sterlitech filtrasyon sistemi kullanılmıştır (Şekil 1). Sistem 49 mm'lik bir iç çapa ve 14.6 cm²'lik etkili bir membran alanına sahip olup, paslanmaz çelik, dikey yerleşimli ve çapraz akış membran ünitesinden oluşmaktadır. Hücre içi 300 mL'lik bir kapasiteye sahip olup, çalışmalar esnasında 300 dev/dak. karıştırma hızı ile deneyler yürütülmüştür. Filtrasyon prosesi konsantrasyon modunda işletilmiş ve membran geçiş basıncı, modüle doğrudan beslenen azot gazı ile sağlanmıştır. Membran modülden çıkan süzünü cam bir kapta toplanarak, hassas

terazi vasıtasıyla süzütünün ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Sürekli denemede, 80 cm² yüzey alanına sahip düz plaka membran modülü içeren ve şematik olarak Şekil 2’de gösterilen laboratuvar ölçekli çapraz akış membran ünitesi geri devirli olarak işletilerek NFsıkı membran deneylerinde kullanılmak üzere MPF36 NFgevşek membran ile su eldesi sağlanmıştır. Sistem, su ceketli besleme tankı, su banyosu (Jeio-Tech-RW-125G), pompa ve teçhizatı, elektromanyetik

debimetre (Krohne), iletkenlik ve sıcaklık ölçer (Antech-Omnicon), hassas terazi (AND EJ-6100), bilgisayar ve otomasyon panosundan oluşmaktadır. Büyük sistemde akış hızı ve basınç değişkenleri üniteye bağlı otomasyon panosu üzerinden ayarlanmıştır. Hassas terazi üzerindeki kaptı biriktirilen süzüntü ağırlık olarak bilgisayarda RsKey Ver.1.34 (A&D Comp. Ltd., Japan) programı ile hesaplanmıştır.

Tablo 1: Kâğıt endüstrisi atıksuyu ön çökeltim çıkışı analiz sonuçları.

Parametre	Birim	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Ortalama	Std. Sapma
pH	-	695	6.81	6.59	6.83	6.64	6.76	0.13
Sıcaklık	°C	23	24.4	24.2	20.1	21.5	22.64	1.64
İletkenlik	µS/cm	2000	1757	2167	1876	2173	1995	162.5
TÇK	mg/L	1010	884	1096	941	1099	1006	84.7
KOİ	mg/L	1448	1412	2128	1292	1318	1520	309.6
TOK	mg/L	399	398	794	574	434	519	151.8
AKM	mg/L	60	64	50	52	55	56.2	5.2
AOX	mg/L	2.57	3.26	3.30	2.36	3.04	2.91	0.38
Bulanıklık	NTU	471	106	88.4	107	138	182	145.3
Amonyak	mg/L	1.91	1.8	1.78	1.82	1.9	1.84	0.05
	λ:436 nm	-*	-*	1.437	1.311	1.266	1.34	0.07
Renk	λ:525 nm	-*	-*	1.21	1.011	1.008	1.08	0.1
	λ:620 nm	-*	-*	1.03	0.879	0.823	0.91	0.09
Nitrat	mg/L	1.69	1.39	2.26	1.49	1.19	1.60	0.37
Sülfat	mg/L	349	414.5	555	530	567	483	86.1
Klorür	mg/L	79.3	83.9	108.6	77.9	79.8	86	11.5
Demir II	mg/L	0.729	0.536	0.531	0.611	0.87	0.66	0.13
Demir III	mg/L	0.237	0.059	0.094	0.172	0.237	0.16	0.07
Toplam-N	mg/L	5.24	4.76	5.16	5.3	6.41	5.37	0.55
Toplam Sertlik	mg/L	58.5	52.9	50.5	51.5	69	56.5	6.8
Fenol	mg/L	3.18	5.25	3.69	3.76	5.01	4.18	0.81
Toksosite**	TU	-*	7.01	22	-*	-*	14.42	7.2

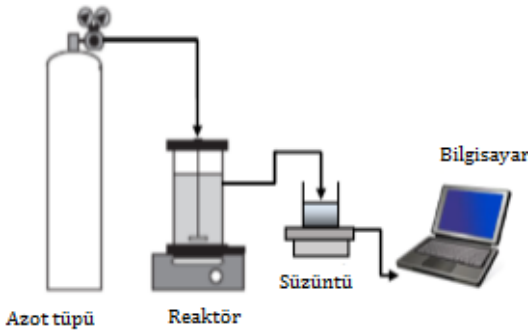
*: Ölçüm yapılmamıştır,

**Toksosite parametresi, TU (toxicity unit) biriminde, 0: toksik değil, <1: Az toksik, 1-10: Toksik, 11-100: Çok toksik, >100: Aşırı toksik olarak değerlendirilmekte, Analiz edilen kâğıt endüstrisi atıksuyu ortalama değer olarak çok toksik grubunda yer almaktadır.

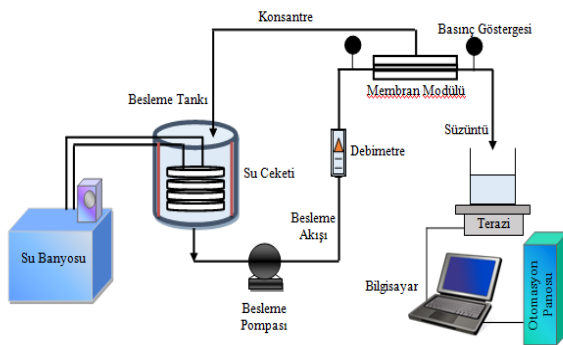
Tablo 2: Deneyleerde kullanılan NFgevşek ve NFSıki membranların genel özellikleri.

Membran Türü	Üretici Firma	Materyal	MWCO (Da)	pH	MgSO ₄ (%)	NaCl (%)	Geçirgenlik L/m ² sa.bar (20-25 C°)	Maksimum Basınç (Bar)	Maksimum Sıcaklık (°C)	Kaynaklar
NP010	Microdyn @Nadir	PES	1000	0-14	-	10	>5	40	95	[17],[18],[19].
NFG	Nitto Denko	SPS	20.000	2-11	9	10-15	12.33	30	40	[20],[21].
MPF36	KOCH	Polimerik	1000	1-13	-	10	54.7±1	35	70	[19],[22].
CK3001	GE-Osmonics	Selüloz Asetat	2000	2-8	94	-	-	-	-	[23].
NP030	Microdyn @Nadir	PES	400	0-14	-	30	>1	40	95	[17],[18],[19].
NF270	Filmtech (DOW)	PAP TFC	300	2-11	>97	35	22.3±0.8	41	45	[24],[25].
DS-5DK	GE-Osmonics	TFC	150-300	2-11	98	98	4.2±0.5	41	50	[24].
ESNA	Hydranautics(Nitto Denko)	PAMPD TFC	200	2-10	89	86	17.7±1.8	41.6	45	[24],[26].

PES: Polietersülfon, RC: Rejenere selüloz, PVDF: Polivinilidene florit, SPS: Sülfonat polietersülfon, PAP: Semi-aromatik piperazine-kaynaklı poliamid, TFC: İnce film kompozit, PAMPD: Meta-fenilen diamin (MPD)-kaynaklı poliamid.



Şekil 1: Kesikli işletimli membran ünitesi.



Şekil 2: Sürekli işletimli çapraz akış membran ünitesi.

2.5 Teknik performans

Besleme akımını konsantre etme şartlarında gerçekleştirilen kesikli deneysel çalışmalarda, NFgevşek ve NFSıki 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 deney sonunda süzüntüdeki kirletici madde konsantrasyonunu (mg/L); C_k-deney sonunda konsantredeki kirletici madde konsantrasyonu (mg/L) vermektedir. Besleme akımını konsantre etme şartlarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan "hacim azalma faktörü" Eşitlik (3)'e göre hesaplanmıştır.

$$VRF = \frac{V_b}{V_k} \quad (3)$$

Bu eşitlikte, VRF-hacim azalma faktörünü, V_b -başlangıçtaki besleme hacmini (L) ve V_k-filtrasyon sırasındaki konsantre hacmi (L)'ni ifade etmektedir.

3 Sonuçlar

3.1 NFgevşek membranın belirlenmesi

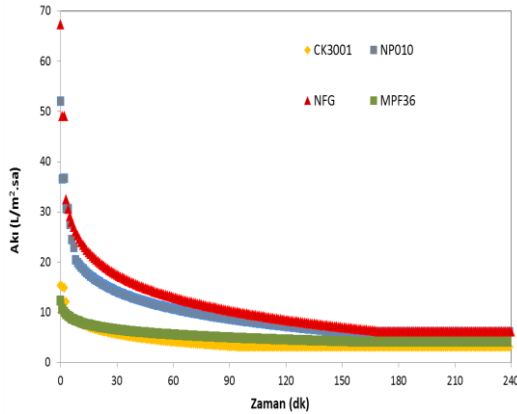
Uygun NFgevşek (NP010, NFG, MPF36 ve CK3001) membranının belirlenmesi için yapılan kesikli deneyler literatürde Gönder ve diğ. [8]'de belirtildiği şekliyle; 25 °C sıcaklıkta, 12 bar işletme basıncında, pH 10'da ve 300 dev/dk. karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Ardışık sırayla yürütülen deneylerde, en iyi performansa sahip NFgevşek membranı, çıkış suyundaki performans parametreleri ve süzüntü akı değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir.

Tablo 3: Kesikli sistemde NFgevşek membranlar ile filtrasyon sonucunda elde edilen çıkış suyu özellikleri.

Parametreler	Ön Çökeltim Çıkış Suyu	NP010		NFG		MPF36		CK3001	
		Konsantr	Süzüntü	Konsantr	Süzüntü	Konsantr	Süzüntü	Konsantr	Süzüntü
(pH)	6.58	7.65	6.87	6.60	6.87	7.96	7.70	7.04	7.39
İletkenlik($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2054	2680	1851	2600	2170	2530	1364	2500	1588
TÇK (mg/L)	1037	1373	872	1324	807	1287	679	1234	748
TOK (mg/L)	515.2	312.5	269.5	317.9	269.1	503	196	472.1	327.9
KOİ (mg/L)	1310	1248	976	1248	1051	1716	396	1312	916
Renk (Abs)	2.48	4.81	1.30	7.26	2.25	0.156	0.014	5.08	0.84
Cl ⁻ (mg/L)	37.5	74	44.9	29.9	19.8	74.97	39.98	35	11.7
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	382.6	743	366	530.4	335.2	817	330	495.7	216.8
Akı (L/m ² .sa)	-	6.12		6.12		4.12		3.06	

%75-80 su geri kazanımı oranında işletilen 4 farklı NFgevşek membran ile yürütülen filtrasyon deneylerinde elde edilen süzüntü akı değerleri Şekil 3'te, süzüntü akı ve su kalite parametre değerleri ise Tablo 3'te verilmiştir. Membranlardaki rölatif düşük su akısı değerleri sebebiyle farklı membranlar için aynı VRF değerleri elde edilemediğinden, süzüntü suyu akılarının grafik gösterimi zamana karşıdır. VRF değerleri, NP010, NFG, MPF36 ve CK3001 membranları için sırasıyla 1.09; 1.33; 1.41; 1.15 gibi çok küçük değerler almıştır. 240 dakikanın sonunda süzüntü akı değerleri CK3001 membranda 3.06 L/m².sa, NP010 membranda 6.12 L/m².sa, NFG membranda 6.12 L/m².sa ve MPF36 membranda 4.12 L/m².sa olarak tespit edilmiştir.

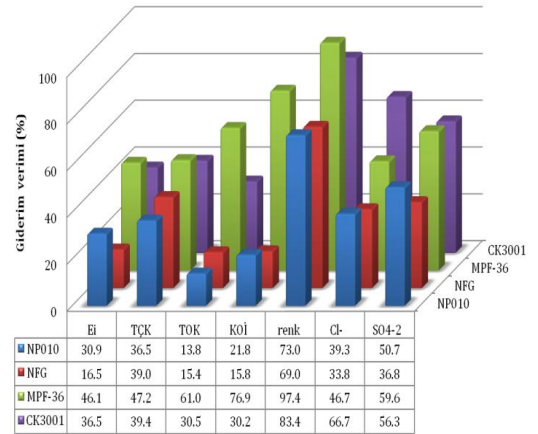
Başlangıç akı değerleri dikkate alındığında MWCO değerleri diğerlerine göre yüksek olan NP010 ve NFG membranlarda akının %90 seviyelerinde düştüğü görülmüştür. Buradan, NP010 ve NFG gevşek membranların porlarında hızlı bir şekilde tıkanmalar meydana geldiği ve bu nedenle akının kısa zamanda düştüğü söylenebilir. Gönder ve diğ. [8] yapmış oldukları çalışmada NP010 membranı ile kağıt endüstrisi atıksularında %91 KOİ, %92 toplam sertlik ve %98 sülfat giderimi elde etmiş olmalarına karşı klorür %53 ve iletkenlik %58 giderimleri düşük çıkmıştır.



Şekil 3: NFgevşek membranlara ait süzüntü akı değerleri.

NFgevşek membran ile kağıt atıksularının filtrasyon performansları, herbir parametre için (Ei, TÇK, TOK, KOİ, renk,

Cl⁻, SO₄²⁻) giderim verimi üzerinden Şekil 4'te verilmiştir. Organik ve inorganik parametreler dikkate alındığında, Cl⁻ parametresi hariç en iyi giderim performansı, süzüntü akı değeri NFG ve NP010 membranlara kıyasla daha düşük olmasına karşın, polimerik malzemeden üretilmiş olan MF-36 membran ile sağlanmıştır. TOK ve KOİ giderimi göz önüne alındığında, MPF36 membran ile filtrasyon sonucunda süzüntüde %61'lik giderim verimi ile TOK değeri 196 mg/L'ye, %76.9'luk giderim verimi ile KOİ değeri 396 mg/L'ye kadar düşmüştür. %75-80 su geri kazanımı oranında MPF-36 membranı ile filtrasyon sonucunda diğer kalite parametreleri olan iletkenlik, TÇK, renk, Cl⁻, SO₄²⁻ değerleri ise sırasıyla; 1364 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 679 mg/L, 0.014 abs, 39.98 mg/L ve 330 mg/L değerlerine kadar düşmüştür.

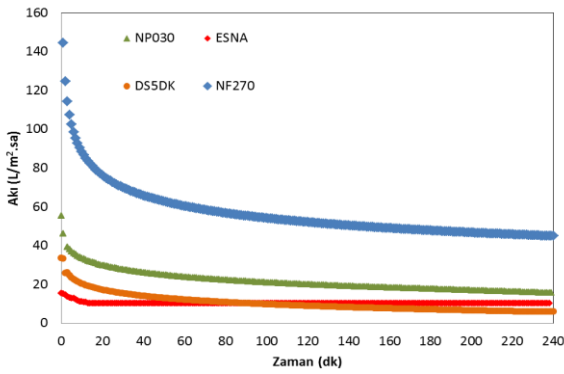


Şekil 4: NFgevşek membranlarına ait filtrasyon performansları.

3.2 NFsıkı membranın belirlenmesi

Aynı işletme şartlarında sürekli olarak işletilen büyük basınçlı sistem ile MPF36 NFgevşek membranı kullanılarak NFsıkı membranlardan geçirilmek üzere elde edilen süzüntüler, en uygun NFsıkı membranın belirlenmesi için kesikli deneylerde besleme akımı olarak kullanılmıştır. Kesikli deneylerde NP030, NF270, DS-5DK, ESNA membranları kullanılarak, en yüksek performansa sahip NFsıkı membran belirlenmiştir. Bu sayede en tercih edilebilir NFgevşek/NFsıkı membran sistem

kombinasyonuna karar verilmiştir. MPF36 membran dan çıkan süzöntü suyu besleme suyu olarak kabul edilmiş ve 4 farklı NFsıkı membran 25 °C sıcaklıkta, 20 bar işletme basıncında, pH 10'da, 300 dev/dk. karıştırma hızında kesikli şartlarda işletilmiştir. NP030, ESNA, NF270 ve DS5DK NFsıkı membranlar ile filtrasyon sonucunda kararlı halde elde edilen süzöntü akı değerleri sırasıyla 15.31 L/m².sa, 10.05 L/m².sa, 45.92 L/m².sa ve 6.12 L/m².sa olup, farklı membranlar için aynı VRF değerleri elde edilememiş ve süzöntü suyu akılarının grafik gösterimi zamana karşı oluşturulmuştur (Şekil 5). Elde edilen VRF değerleri süzöntü akı değerlerindeki değişime paralel olarak NP030, ESNA, NF270 ve DS5DK membranları için sırasıyla 2.31, 1.15, 4.13 ve 1.40 değerleri arasında değişmektedir. Aynı zaman aralığında, en yüksek süzöntü akı değerine sahip olan NF270 membranının VRF değeri de diğerlerine göre oldukça yüksektir.



Şekil 5: NFsıkı membranlarına ait süzöntü akı değerleri.

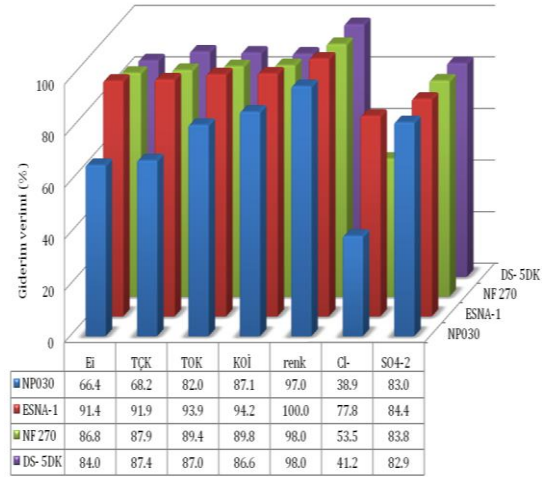
%75-80 su geri kazanımı oranında işletilen 4 farklı NFsıkı membran ile yürütülen filtrasyon deneylerinde elde edilen çıkış suyu kalite parametre değerleri ise Tablo 4'te verilmiştir. En iyi NFsıkı membranın belirlenmesi için ise kâğıt atıksularının filtrasyon performansları su kalite parametrelerinin (Ei, TÇK, TOK, KOİ, renk, Cl⁻, SO₄²⁻) giderim verimi üzerinden değerlendirilmiştir (Şekil 6).

Organik ve inorganik parametreler dikkate alındığında, en yüksek giderim verimi ESNA membran ile sağlanmıştır. Benzer sonuç Nageresh ve diğ. [7]'de elde edilmiş olup, kâğıt endüstrisi atıksuları ile yürütülen çalışmada, NF270 membranı ile %80.7

ESNA ile arıtımda %95.5 oranlarında organik madde giderimi elde etmişlerdir. Ciputra ve diğ. [27]'de biyolojik olarak arıtılmış gazete kağıdı atıksularının nanofiltrasyon ile arıtımında çözülmüş organik karbon için %91 oranında giderim sağlamışlardır.

%37.2'lik akı düşüşü ile 10.05 L/m².sa'de kararlı hale ulaşan ESNA membran ile %75-80 su geri kazanımı oranında iletkenlik 144 µS/cm, TÇK 63.3 mg/L, TOK 13 mg/L, KOİ 28 mg/L, renk 0.0 abs, Cl⁻ 10 mg/L ve SO₄²⁻ 9 mg/L değerlerine kadar düşmüştür. Sürekli sistemde MPF36 membran ile elde edilen süzöntü suyu NFsıkı membranlarından filtre edildiğinde, tüm membranlarda, genel olarak iyi seviyelerde organik giderim etkinliği elde edilmiş olmakla birlikte, inorganik giderim verimi ve daha iyi çıkış suyu kalitesi eldesi bakımından düşük süzöntü akısına rağmen ESNA membranının özellikle organik madde gideriminde (%93.9 TOK ve %94.2 KOİ) en iyi performansı sergilediği belirlenmiştir.

Bu noktadan hareketle, kâğıt atıksularının etkinliği bilinen basınç sürücülü NFgevşek/NFsıkı bütünleşik membran sistemiyle sürekli işletimli arıtımda kullanılacak uygun membran konfigürasyonu MPF36/ESNA olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6: NFsıkı membranlarına ait filtrasyon performansları.

Tablo 4: NFsıkı membranlar ile filtrasyon sonucunda elde edilen çıkış suyu özellikleri.

Parametreler	(Sürekli Sistem)	NP 030		ESNA		NF 270		DS 5 DK	
	MPF36 Süzöntü Suyu	Konsantre	Süzöntü	Konsantre	Süzöntü	Konsantre	Süzöntü	Konsantre	Süzöntü
(pH)	7.68	7.93	8.17	7.79	7.35	8.24	7.69	7.88	7.41
İletkenlik(µS/cm)	1440	1570	530	1556	144	7080	930	4000	640
TÇK (mg/L)	718	783	249	778	63.3	3780	459	1169	147
TOK (mg/L)	179.32	625	113	242	13	1207	128.05	745	97
KOİ (mg/L)	756	5980	773	486	28	5440	557	3028	405
Renk (Abs)	0.11	0.18	0.01	0.018	0.0	0.16	0.0	0.11	0.0
Cl ⁻ (mg/L)	30.99	29.9	18.3	44.9	10	30.1	14.0	20.9	12.3
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	921.7	1325	225	460	9	1956.5	316	878.2	150
Akı (L/m ² .sa)	-	15.31		10.05		45.92		6.12	

3.3 Arıtılmış suyun yeniden kullanılabilirliği

4 farklı NFgevşek ve 4 farklı NFsıkı membran ile yürütülen deneysel çalışma sonrasında elde edilen süzüntü suyu kalite parametre değerleri Tablo 5'te özetlenmiştir. Belirlenen membran konfigürasyonu ile 7.35 pH, 144 µS/cm iletkenlik, 13 mg/L TOK ve 28 mg/L KOİ kalitesinde arıtılmış çıkış suyunun üretilebildiği görülmüştür.

Kâğıt endüstrisi atıksularının arıtımı sonrasında suyun proseste yeniden kullanımı ile ilgili literatürde Mauchauffee ve diğ. [28] tarafından yapılan çalışmada, yeniden kullanım suyu kalite kriterleri göz önüne alındığında, (iletkenlik 500µS/cm, renk 0.0, KOİ <50 mg/L, AKM 10 mg/L, Cl<200 mg/L, Ca²⁺<60 mg/L), elde edilen çıkış suyunda giderim verimlerinin %94'ün üzerinde olduğu ve yüksek kalitede yeniden kullanım suyu üretilebildiği görülmüştür. NP030 membran ile kâğıt atıksularının filtrasyonunda sıkı NF membran kullanılarak elde edilen süzüntü suyu çıkış değerleri incelendiğinde, klorür hariç iyi kalitede süzüntü elde edildiği ve bu suyun duş suyu olarak kullanımının uygun olduğu görülmüştür [10]. Gönder ve diğ. [8], kâğıt endüstrisi atıksularının iki aşamalı NF proses ile

arıtımında elde edilen kompozit süzüntü suyunun proses suyu olarak kullanımın uygun olduğunu belirtmişler ve her iki membrandan elde edilen konsantrelerin kâğıt fabrikasının birincil sedimantasyon tankının mevcut birimine geri döndürülebilir olduğu sonucuna varmışlardır. Ordenez ve diğ. [29] ise evsel atıksu arıtma tesisi çıkış sularını ters ozmoz (TO) öncesi mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) prosesi ile arıtımını gerçekleştirmişler ve %99'luk tuz giderimi ve KOİ konsantrasyonu 5 mg/L'nin altında proses suyu temini sağlamışlardır. Ayrıca, Bennani ve diğ. [4] yapmış oldukları çalışmada kâğıt endüstrisi atıksularını koagülasyon ve flokülasyon ile ön arıtımını gerçekleştirdikten sonra NF/TO ile arıtılarak %100 organik ve inorganik giderimi sağlayarak yeniden kullanılabilir kalitede su elde etmişlerdir.

%80 su geri kazanımının hedeflendiği bu çalışmada, arıtılan nihai çıkış suyunun proseste yeniden kullanıma uygun olduğu, giriş atıksuyunun yaklaşık %64' ünün geri kazanıldığı ve oluşan konsantrelerin de belirli bir seviyeye kadar giriş atıksuyuna beslenerek sistemin işletilebileceği belirlenmiştir.

Tablo 4: NFsıkı membranlar ile filtrasyon sonucunda elde edilen çıkış suyu özellikleri

Parametreler	(Sürekli Sistem) MPF36 Süzüntü Suyu	NP 030		ESNA		NF 270		DS 5 DK	
		Konsantre	Süzüntü	Konsantre	Süzüntü	Konsantre	Süzüntü	Konsantre	Süzüntü
(pH)	7.68	7.93	8.17	7.79	7.35	8.24	7.69	7.88	7.41
İletkenlik(µS/cm)	1440	1570	530	1556	144	7080	930	4000	640
TÇK (mg/L)	718	783	249	778	63.3	3780	459	1169	147
TOK (mg/L)	179.32	625	112.50	242	13	1206.64	128.05	745	97
KOİ (mg/L)	756	5980	773	486	28	5440	557	3028	405
Renk (Abs)	0.11	0.18	0.01	0.018	0	0.16	0.00	0.11	0.00
Cl ⁻ (mg/L)	30.99	29.9	18.3	44.9	10	30.1	14.0	20.9	12.3
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	921.7	1325	225	460	9	1956.5	316	878.2	150
Akı (L/m ² .sa)	-	15.31		10.05		45.92		6.12	

Tablo 5: MPF36/ESNA bütünlük sistemde membran filtrasyonu sonucunda elde edilen performans ve çıkış suyu özellikleri

Parametre	Membranlar						NF _{gevşek} /NF _{sıkı}	
	NF _{gevşek} Membran (MPF36)			NF _{sıkı} Membran (ESNA)			Çıkış suyu kalitesi	Toplam Verim (%)
	Konsantre	Süzüntü	Verim (%)	Konsantre	Süzüntü	Verim (%)		
pH	7.96	7.70	-	7.79	7.35	-	7.15	-
İletkenlik (µS/cm)	2530	1364	46.1	1556	144	91.4	144	94.3
TÇK (mg/L)	1287	679	47.2	778	63.3	91.9	63.3	95.1
TOK (mg/L)	503	196	61	242	13	93.9	13	97.4
KOİ (mg/L)	1716	396	76.9	486	28	94.2	28	98.4
Renk (Abs)	0.156	0.014	97.4	0.018	0	100	0	100
Cl ⁻ (mg/L)	74.97	39.98	46.7	44.9	10	77.8	10	86.7
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	817	330	59.6	460	9	84.4	9	98.9
Akı (L/m ² .sa)		4.12			10.05		-	-

4 Sonuçlar

Dünya genelinde kağıt endüstrisi gibi yoğun su tüketilen endüstrilerde su teminine ve atıksu arıtımına yönelik bütünleşik teknolojilerin geliştirilerek, çevre korumaya dayalı uygulanabilir su ve atıksu yönetimi yaklaşımlarının hayata geçirilmesi gerekmektedir.

Bu bağlamda, çalışmada kâğıt endüstrisi atıksularının arıtılarak su geri kazanımı için literatürden etkinliği bilinen NF membranları ile en uygun NFgevshek/NFsıkı membran konfigürasyonunun tespiti çalışması yapılmıştır. 8 farklı NF membranı kullanılarak gerçekleştirilen deneylerle, MPF36/ESNA membran konfigürasyonunun kağıt endüstrisi atıksuyundan su geri kazanımında en uygun membran konfigürasyon sistemi olduğu belirlenmiştir. Bu membranlar ile işletilen birleşik membran sistemi ile pH 7.35, iletkenlik 144 µS/cm, TOK 13 mg/L ve KOİ 28 mg/L değerlerinde endüstride yeniden kullanılabilir çıkış suyunun üretilebildiği görülmüştür.

5 Teşekkür

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

6 Kaynaklar

- [1] Köken E, Büyükkamacı N. "Kağıt endüstrisi atıksu arıtma tesislerinde çamur işleme ünitelerinin toplam maliyete etkisi". *İTÜ Dergisi/e*, 20(1), 66-76, 2010.
- [2] Tarlan E, Yetiş Ü, Dilek F. "Kağıt sanayii atıksularının algler ile arıtım kinetiği". *Su Ürünleri Dergisi*, 18(1), 199-210, 2001.
- [3] Camcıoğlu Ş, Özyurt B, Hapoğlu H. "Elektrokoagülasyon yöntemiyle kağıt atık suyu arıtımında pH kontrolü". *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16, 107-115, 2015.
- [4] Bennani Y, Kosutic K, Drazovic E, Rozie M. "Waste water from wood and pulp industry treated by combination of coagulation, adsorption on modified clinoptilolite tuff and membrane processes". *Environmental Technology*, 33(10), 1159-1166, 2012.
- [5] Tambosi J, Domenico M, Schirmer W, Jose H, Moreira R. "Treatment of paper and pulp wastewater and removal odorous compounds by a fenton-like process at the pilot scale". *Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1426-1432, 2006.
- [6] Cokay Catalkaya EC, Kargi F. "Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study". *Journal of Hazardous Materials*, B 139, 244-253, 2007.
- [7] Negaresh E, Antony A, Bassandeh M, Richardson D, Leslie G. "Selective separation of contaminants from paper mill effluent using nanofiltration". *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 576-583, 2012.
- [8] Gönder Z, Arayıcı S, Barlas H. "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, 2011.

- [9] Gönder Z, Arayıcı S, Barlas H. "Treatment of pulp and paper mill wastewater using ultrafiltration process: optimization of the fouling and rejections". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 6184-6195, 2012.
- [10] Kaya Y, Gönder ZB, Vergili I, Barlas H. "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*, 250(1), 150-157, 2010.
- [11] Hermosilla D, Merayo N, Ordonez R, Blanco A. "Optimization of conventional fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill". *Waste Management*, (32), 1236-1243, 2012.
- [12] Kosutic K, Dolar D, Kunst B. "On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer". *Journal of Membrane Science*, 282(1-2), 109-114, 2006.
- [13] Lin J, Ye W, Zeng H, Yang H, Shen J, Darvishmanesh S, Luis P, Sotto A, Bruggen BV. "Fractionation of direct dyes and salts in aqueous solution using loose nanofiltration membranes". *Journal of Membrane Science*, 477, 183-193, 2015.
- [14] Moravia WG, Amaral MCS, Lange LC. "Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system". *Waste Management*, 33(1), 89-101, 2013.
- [15] Perez-Gonzales A, Urriaga AM, Ibanez R, Ortiz I. "State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates". *Water Research*, 46(2), 267-283, 2012.
- [16] E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, L.S. Clesceri, APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Ed. American Public Health Association Publication, Washington, USA, 2012.
- [17] Microdyn-Nadir GmbH, "Specifications". http://www.microdynnadir.com/fileadmin/user_upload/downloads/catalogue.pdf (15.06.2015).
- [18] Shanmuganathan S, Vigneswaran S, Nguyen T.V, Loganathan P, Kandasamy J. "Use of nanofiltration and reverse osmosis in reclaiming micro-filtered biologically treated sewage effluent for irrigation". *Desalination*, 364, 119-125, 2015.
- [19] Arkell A, Krawczyk H, Thuvander J, Jönsson AS, "Evaluation of membrane performance and cost estimates during recovery of sodium hydroxide in a hemicellulose extraction process by nanofiltration". *Separation and Purification Technology*, 118, 387-393, 2013.
- [20] Liikanen R, Miettinen I, Laukkanen R. "Selection of NF membrane to improve quality of chemically treated surface water". *Water Research*, 37(4), 864-872, 2003.
- [21] Cassano A, Adzet J, Molinari R, Buonomenna MG, Roig J, Drioli E. "Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry". *Water Research*, 37(10), 2426-2434, 2003.
- [22] Koch Membrane Systems, Inc. "KMS Flat sheet membrane samples". <http://www.kochmembrane.com/PDFs/Data-Sheets/Test/flat-sheet-sample-datashet.as> (15.06.2015).
- [23] Sterlitech Corporation. "Sterlitech HP 4750 stirred cell". <http://www.sterlitech.com> (15.06.2015).

- [24] Hesampoura M, Tanninen J, Reinikainen SP, Platt S, Nyströma M. "Nanofiltration of single and mixed salt solutions: Analysis of results using principal component analysis (PCA)". *Chemical Engineering Research and Design*, 88(12), 1569-1579, 2010.
- [25] Wang YN, Tang CY. "Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes-the role of hydrodynamic conditions, solution chemistry and membrane properties". *Journal of Membrane Science*, 376(1-2), 275-282, 2011.
- [26] Xu P, Drewes JE. "Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water". *Separation and Purification Technology*, 52(1), 67-76, 2006.
- [27] Ciputra S, Antony A, Phillips R, Richardson D, Leslie G. "Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent". *Chemosphere*, 81(1), 86-91, 2010.
- [28] Mauchauffee S, Denieul MP, Coste M. "Industrial wastewater re-use: Closure of water cycle in the main water consuming industries-the example of paper mills". *Environmental Technology*, 33(19-21), 2257-2262, 2012.
- [29] Ordóñez R, Hermosilla D, Pío IS, Blanco A. "Evaluation of MF and UF as pretreatments prior to RO applied to reclaim municipal wastewater for freshwater substitution in a paper mill: A practical experience". *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 88-98, 2011.