

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

**TEKSTİL ATIKSULARININ MEMBRAN PROSESLERLE
ARITIMI SONUCU OLUŞAN KONSANTRENİN
BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ**

MUHAMMED İBERİA AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MEHMET ÇAKMAKCI**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL ATIKSULARININ MEMBRAN PROSESLERLE ARITIMI SONUCU
OLUŞAN KONSANTRENİN BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİNİN
BELİRLENMESİ**

Muhammed İberia AYDIN tarafından hazırlanan tez çalışması 15.06.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. MEHMET ÇAKMAKCI

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ

İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Doğan KARADAĞ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Tübitak tarafından 110Y022 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımda bana her daim yardımcı olan, tezimin her aşamasında bilgi ve önerilerini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI'ya içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve her zaman destek olan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Doğan KARADAĞ ve Araş. Gör. F. Büşra Yaman'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana sürekli yardımcı olan sevgili dostlarım İlknur TEMİZEL ve Kübra ULUCAN'a ve bu günleri görmemi sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2012

M. İberia AYDIN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	3
TEKSTİL ENDÜSTRİSİ.....	3
2.1 Tekstil Endüstrisi Prosesleri	3
2.1.1 Haşılama	3
2.1.2 Yıkama	3
2.1.3 Ağartma	4
2.1.4 Merserizasyon	4
2.1.5 Boyama	4
2.1.6 Apre	4
2.2 Tekstil Endüstrisi Atıksuları	4
2.2.1 Kimyasal Arıtma Yöntemleri	6
2.2.2 Fizikokimyasal Arıtma Yöntemleri	6
2.2.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	7
2.2.4 Membran Teknolojileri	7
BÖLÜM 3	8

MEMBRAN SİSTEMLERİ.....	8
3.1 Tarihçe	8
3.2 Membran ile Ayırmanın Temelleri	11
3.3 Membran Materyalleri	14
3.4 Membran Filtrasyon Türleri	15
3.5 Membran Konsantrelerinin Bertarafı	18
3.6 Membran Proseslerinin Entegre Sistemlerle Uygulanması	18
BÖLÜM 4.....	19
ANAEROBİK SÜREÇLER VE BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİ	19
4.1 Anaerobik parçalanma	19
4.2 Biyokimyasal Metan Potansiyeli	20
BÖLÜM 5.....	21
MATERYAL VE METOT	21
5.1 Tekstil Atıksuyu	21
5.2 Deneysel Çalışma Düzenegi	22
5.2.1 Çalışma Kullanılan Membranlar	23
5.2.2 Membran düzeneginin işletim prosedürü	23
5.2.3 Membran Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi.....	25
5.3 Biyokimyasal Metan Potansiyeli	25
5.3.1 Biyokimyasal Metan Potansiyelinin Ölçülmesi	25
5.3.2 Tekstil Numunelerinin BMP Ölçümleri	26
5.3.3 Membran Konsantrelerinin Elde Edilmesi	26
5.3.4 Sülfat Çöktürme	26
BÖLÜM 6.....	29
DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI.....	29
6.1 Tekstil Atıksularının Karakterizasyonu	29
6.2 Tekstil Atıksularının Biyokimyasal Metan Potansiyellerinin Bulunması ...	30
6.3 Membran Akılarının İzlenmesi	32
6.4 Membran Konsantrelerinin Karakterizasyonu.....	37
6.4.1 Konsantrelerin Biyokimyasal Metan Potansiyelleri.....	41
6.5 Sülfat Çöktürme	46
6.6 Sülfat Çöktürme Sonucunda Elde Edilen Numunelerin Membran Filtrasyonu	50
6.7 Sülfat Çöktürme Sonucunda Elde Edilen Membran Konsantrelerinin BMP Ölçümleri.....	51
6.8 Temas Açısı Ölçümleri.....	51
6.8.1 UP150 Membranı	51
6.8.2 NF270 Membranı.....	54
6.9 FTIR Analizleri.....	57
BÖLÜM 7	62

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	68

SİMGE LİSTESİ

ΔP	Basınç farkı
ΔC	Konsantrasyon farkı
ΔT	Sıcaklık farkı
ΔE	Elektriksel potansiyel farkı

KISALTMA LİSTESİ

KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOI	Biyolojik oksijen ihtiyacı
BMP	Biyokimyasal metan potansiyeli
UP150	Microdyn-Nadir marka ultrafiltrasyon membranı
MV020	Micrdoyn-Nadir marka mikrofiltrasyon membran
NF90	Dow Filmtec marka nanofiltrasyon membranı
NF270	Dow Filmtec marka nanofiltrasyon membranı
H ₂ S	Hidrojen sülfür
CO ₂	Karbon dioksit
Cl ⁻	Klorür
TKM	Toplam katı madde
UKM	Uçucu katı madde
TOK	Toplam organik karbon
TKN	Toplam kjeldahl azotu
NH ₄ ⁺ -N	Amonyak azotu
TP	Toplam fosfor
PO ₄ ⁻³	Fosfat
Fe	Demir
Cu	Bakır
Ni	Nikel
Cr	Krom
TMP	Transmembran basıncı
ST	Yüzey gerilimi
CA	Temas açısı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1	Bir membran reaktörünün akım şeması 8
Şekil 3.2	Membranlarda madde transferi: (a) mikroporoz membranlarda moleküler filtrasyon görülür (b) Yoğun yapılı solüsyon-difüzyon membranlarda süzülen tanecikler membran materyali içerisindeki çözünürlük farkına göre hareket ederler 12
Şekil 3.3	Ters ozmos, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve konvansiyonel filtrasyon proseslerindeki por çapı farklılıkları 15
Şekil 3.4	Su arıtımında kullanılan çeşitli membran uygulamaları ve giderebildikleri kriterler 17
Şekil 5.1	Flat-sheet membran reaktörü akım şeması 22
Şekil 5.2	Çapraz akışlı flat-sheet membran sistemi 22
Şekil 5.3	Tekstil atıksularına uygulanan arıtma işlemleri..... 24
Şekil 5.4	Sülfat çöktürme işleminde kullanılan düzenek ve numuneler..... 27
Şekil 5.5	BaCl ₂ ilavesinden sonra numunelerin görünümü 28
Şekil 6.1	Farklı konsantrasyonlardaki tekstil atıksularının biyogaz üretim miktarları 32
Şekil 6.2	UP150 membranı ve %80 Kasar - %20 Boyama çıkışı karışımından oluşan atıksu karışımı ile yapılan farklı çalışmalara ait akı grafikleri 33
Şekil 6.3	%80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı ile elde edilen akı değeri 33
Şekil 6.4	%80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı ile elde edilen akı değeri 34
Şekil 6.5	%80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF90 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı ile elde edilen akı değeri 34
Şekil 6.6	%80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı ile elde edilen akı değeri 35
Şekil 6.7	%80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş+NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı ile elde edilen akı değeri 36

Şekil 6.8	%80 Kasar, %20 Boyama çıkışı atıksularının NF270’te farklı basınçlarda ve ön arıtma koşullarında membran sistemlerinde arıtılması ile oluşan akılar 36
Şekil 6.9	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin biyogaz üretim miktarı 42
Şekil 6.10	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin biyogaz üretim miktarı 42
Şekil 6.11	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin biyogaz üretim miktarı 43
Şekil 6.12	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin biyogaz üretim miktarı 43
Şekil 6.13	%80 Kasar – %20 Boyama çıkışı atıksuyunun farklı çalışma şekillerindeki BMP sonuçları..... 44
Şekil 6.14	%50 kasar – %50 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin biyogaz üretim miktarı 46
Şekil 6.15	Farklı pH'larda BaCl ₂ ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat konsantrasyonları 47
Şekil 6.16	Farklı pH'larda BaCl ₂ ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat giderim oranları 48
Şekil 6.17	Farklı BaCl ₂ dozajları ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat konsantrasyonları 49
Şekil 6.18	Farklı BaCl ₂ dozajları ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat giderim oranları 49
Şekil 6.19	Sülfat çöktürme gerçekleştirilen numunenin MV020 mikrofiltrasyon membranı ile süzülme akısı 50
Şekil 6.20	Sülfat çöktürme gerçekleştirilen numunenin NF270 membranı ile süzülme akıları 50
Şekil 6.21	Boyama çıkışı ve dengeleme havuzundan alınan numunelerde sülfat çöktürme işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen BMP ölçümleri. 51
Şekil 6.22	Temiz UP150 membranının temas açısı ölçümü 52
Şekil 6.23	Temiz UP150 membranının yüzey gerilimi 52
Şekil 6.24	Kirli UP150 membranının temas açısı ölçümü 53
Şekil 6.25	Kirli UP150 membranının temas açısı ölçümü (II) 53
Şekil 6.26	Temiz NF270 membranının temas açısı ölçümleri 54
Şekil 6.28	Sülfat çöktürme sonrası NF270 membranının temas açısı ölçümleri 54
Şekil 6.29	Sülfat çöktürme sonrası NF270 membranının yüze gerilimi ölçümleri... 55
Şekil 6.30	%80 Kasar – %20 Boyama Çıkışı atıksularının arıtılması sonucu kirlenen NF270 membranının temas açısı ölçümleri..... 55
Şekil 6.31	%80 Kasar – %20 Boyama Çıkışı atıksularının arıtılması sonucu kirlenen NF270 membranının yüzey gerilimi ölçümleri 56

Şekil 6.32	Dengeleme havuzundan alınan numunelerin arıtılması sonucunda kirlenen NF270 membranının temas açısı ölçümleri 56
Şekil 6.33	Dengeleme havuzundan alınan numunelerin arıtılması sonucunda kirlenen NF270 membranının yüzey gerilimi ölçümleri 57
Şekil 6.34	Dengeleme havuzundan alınan numunelerin UP150’de arıtılması sonucu elde edilen membranların FTIR analizleri 58
Şekil 6.35	%80 Kasar – %20 Boyama çıkışından oluşan atıksuyun UP150 ile süzülmesi sonucu elde edilen kirli membranın FTIR analizi..... 59
Şekil 6.36	%80 Kasar – %20 Boyama çıkışından oluşan atıksuyun UP150 ile süzülmesi sonucu elde edilen kirli membranın FTIR analizi (II) 59
Şekil 6.37	Dengeleme havuzundan alınan numunelerin NF270 membranında filtre edilmesi sonucu elde edilen kirli membranın FTIR analizi 60
Şekil 6.38	%80 Kasar – %20 Boyama çıkışı karışımından oluşan atıksuyun 1 µm + UP150 + NF270 10 bar’da arıtımı sonucunda elde edilen kirli NF270 membranının FTIR analizi..... 61
Şekil 6.39	Sülfat çöktürme işleminden geçirilmiş atıksuyun NF270 membranında 5 barda arıtılması sonucunda elde edilen kirli membranın FTIR analizi 61

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Çeşitli tekstil proseslerinin içerikleri ve temel atıksu bileşenleri 5
Çizelge 3.1	Membranların gelişimini etkileyen tarihsel olaylar 9
Çizelge 3.2	Membran proseslerinin tarihsel gelişimi 10
Çizelge 3.3	Su arıtımında kullanılan bazı membran proseslerinin özellikleri 13
Çizelge 3.4	Yaygınca kullanılan polimer yapılı membranların karakteristikleri..... 15
Çizelge 5.1	Tez süresince kullanılan deneyler 21
Çizelge 5.2	Tez çalışmasında kullanılan membranlar ve özellikleri 23
Çizelge 5.3	BMP ölçümü için hazırlanan numunelerin oranları 26
Çizelge 6.1	Tekstil atıksularının karakterizasyonu 29
Çizelge 6.2	Tekstil atıksularının karakterizasyonu (devamı)..... 30
Çizelge 6.3	Farklı oranlarda karıştırılan tekstil atıksularının analiz değerleri..... 31
Çizelge 6.4	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin karakterizasyonu..... 37
Çizelge 6.5	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen süzüntünün karakterizasyonu 37
Çizelge 6.6	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin karakterizasyonu 38
Çizelge 6.7	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen süzüntülerin karakterizasyonu..... 38
Çizelge 6.8	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin karakterizasyonu..... 39
Çizelge 6.9	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen süzüntülerin karakterizasyonu 39
Çizelge 6.10	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin karakterizasyonu..... 40
Çizelge 6.11	%80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen süzüntülerin karakterizasyonu 40

Çizelge 6.12	%50 kasar – %50 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin karakterizasyonu.....	41
Çizelge 6.13	%50 kasar – %50 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen süzüntülerin karakterizasyonu	41
Çizelge 6.14	%80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksuyunun farklı çalışmalardaki BMP ölçümleri sonucunda elde edilen çıkış KOI değerleri ve giderim oranları	45
Çizelge 6.15	%50 Kasar - %50 Boyama çıkışı atıksuyunun BMP ölçümleri sonucunda elde edilen çıkış KOI değerleri ve giderim oranları	46
Çizelge 6.16	Farklı pH'larda BaCl ₂ ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat değerleri	47
Çizelge 6.17	Farklı BaCl ₂ dozajları ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat değerleri	48

**TEKSTİL ATIKSULARININ MEMBRAN PROSESLERLE ARITIMI SONUCU
OLUŞAN KONSANTRENİN BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİNİN
BELİRLENMESİ**

Muhammed İberia AYDIN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

Su tüketimi ve atıksu oluşumunun yüksek olduğu tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması gerek mevzuatlar, gerekse doğal dengenin korunması açısından büyük bir önem arz etmektedir. Özellikle son yıllarda ülkemizde su havzalarının yönetimi konusunda yeni mevzuatlar düzenlenmiştir. Bu mevzuatlarla havzalardan endüstrilerin doğrudan kullanım suyu temin etmelerine bazı kısıtlamalar getirilmiştir. Bu durum endüstrinin su ihtiyacını karşılayabilmek için atıksuların yeniden kullanımı gibi farklı arayışlara yönelmesine sebep olmuştur.

Atıksuların geri kazanımı konusunda kullanılan ileri arıtma yöntemlerinden biri de membran prosesleridir. Günümüzde farklı özelliklerde membran üretiminin mümkün olması ve üretim maliyetlerinin azalması, membran kullanımını daha yaygın hale getirmektedir.

Bu çalışma kapsamında da tekstil atıksularının geri kazanımı ve yeniden kullanımı konusunda farklı ön arıtma alternatifleri sonrası nanofiltrasyon membranı kullanılmıştır. Membranlarla atıksuların arıtımı sonrası elde edilen süzüntünün yeniden kullanımı mümkün olabilirken diğer taraftan da kirleticilerin yoğunlaştığı bir konsantre atık ortaya çıkmaktadır. Konsantre atıkların arıtılması ve bertarafı dünyada önemli bir

sorun teşkil etmektedir. Tekstil atıksularının membran proseslerle arıtılması sonrası oluşan konsantre atığın biyokimyasal metan potansiyeli de bu çalışma kapsamında araştırılmıştır. Ayrıca, tekstil atıksularının arıtımı sonrası membranın bazı yüzey özelliklerinde oluşan değişimler de izlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tekstil Atıksuları, Membran Prosesleri, Biyokimyasal Metan Potansiyeli, Konsantre arıtımı

**ASSESSMENT OF BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL OF THE
CONCENTRATES THAT ACQUIRED FROM THE TREATMENT OF TEXTILE
WASTEWATERS WITH MEMBRANE PROCESSES**

Muhammed İberia AYDIN

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

Treatment of textile wastewaters is really important to following the strict legislations and to protect the natural balance of our environment. Especially in the last years, new regulations were established by our country for the management of water basins. Direct usage of potable water supplies is restricted with the new regulations. This situation has led the industry to alternative methods like water recovery and water reuse.

Membrane processes is one of the advanced treatment methods to recover water from wastewaters. Usage of membrane processes becomes more and more popular due to available different methods for membrane production, alternative membrane characteristics and decreasing prices of membrane manufacturing costs.

In this context, treatment and reuse of textile wastewaters studied with nanofiltration membranes after alternative pre-treatment methods. Reuse of the permeate that obtained from membrane treatment is suitable for reuse. However on the other hand, concentrate generated from membrane process has high concentrations of contaminants. Treatment and disposal of concentrates is a major worldwide problem. Within the context of this thesis, biochemical methane potential of concentrates that

generated from the treatment of textile wastewaters with membrane processes researched. Also, some of the changes in membrane surface after the treatment are examined as well.

Keywords: Textile Wastewaters, Membrane Processes, Biochemical Methane Potantial, Concentrate Treatment

1.1 Literatür Özeti

Kullanılabilir su kaynaklarının miktarı gerek doğal gerekse insani faaliyetler sonucu gün geçtikçe azalmaktadır ve bu kaynaklara da ulaşım gün geçtikçe daha güç bir hale gelmektedir. Ayrıca mevcut su kaynaklarının insani faaliyetler sonucu kirlenmelerinin önlenmesi amacıyla deşarj standartları da hemen hemen tüm dünyada sıkılaşmaktadır. Bu sebeplerle, su temini ve atıksu uzaklaştırma maliyetleri de sürekli artmaktadır.

Su tüketimi ve atıksu oluşumunun yüksek olduğu endüstrilerden biri de tekstildir. Bu endüstri dalında da su tüketiminin minimize edilmesi konusunda özellikle son 20 yılda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bunun yanı sıra, tekstil endüstrisinde oluşan atıksuların doğaya ve canlı yaşamına olumsuz etkisinin olmaması için belirlenen deşarj standartlarını sağlayacak seviyede arıtılması konusunda da çalışmalar yapılmaktadır. Günümüzde hem su tüketiminin minimize edilmesi hem de atıksuların uygun seviyede arıtılması, endüstriyi tekstil endüstrisi atıksularının geri kazanımına ve yeniden kullanımına yönlendirmektedir.

Gerek üretim maliyetlerinin azalması, gerekse daha güvenilir su kalitesi sağlanması sebebiyle son yıllarda atıksuların geri kazanımı amacıyla membran proseslerin kullanımında artış görülmektedir ve gün geçtikçe bu proseslerin kullanımı daha da yaygınlaşmaktadır. Geri kazanım amacıyla kullanılan membran proseslerin oluşturduğu konsantre atıklarının bertarafı önemli bir sorun teşkil etmektedir. Konsantre atıkların bertarafı konusunda literatürde yeterli bilgi bulunmamaktadır.

Bu çalışma kapsamında da tekstil atıksularının membran proseslerle arıtımı sonrası oluşan konsantre atığın biyokimyasal metan potansiyeli belirlenmiş ve bu atığın anaerobik arıtılabilirliği irdelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Tekstil endüstrisinde haşıl sökme, ağartma, merserizasyon, boyama ve benzeri pek çok sayıda proste su kullanılmakta ve atıksu oluşmaktadır. Her bir proste farklı karakterde atıksu oluşumu söz konusudur. Bu proses atıksuları birleştirildiğinde oldukça karmaşık ve arıtılması güç bir atıksu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca oluşan atıksu karakteri, kullanılan donanım, ham madde ve kimyasallara bağlı olarak değişim göstermektedir.

Tekstil atıksularının arıtılması amacıyla kimyasal, biyolojik, fizikokimyasal yöntemlerin yanı sıra membran teknolojileri de kullanılmaktadır. Membran prosesleri genellikle su geri kazanımı maksadıyla kullanılmaktadır. Gün geçtikçe membran proseslerin yaygınlaşması ile birlikte membran konsantre problemi de gündeme gelmektedir.

Mevcut literatürde membran konsantrelerinin arıtımı konusunda yeterli bilgi bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasının amacı da tekstil endüstrisi atıksularının membran proseslerle arıtımı sonrası oluşan konsantrenin biyokimyasal metan potansiyelinin araştırılması ve bu kapsamda anaerobik arıtılabilirliğin irdelenmesidir.

1.3 Hipotez

Tekstil atıksularının membran proseslerle arıtımı sonucu elde edilen konsantrenin biyokimyasal metan potansiyelinin belirlenmesi ve anaerobik arıtılabilirliğin ortaya konması çalışmanın hipotezini oluşturmaktadır.

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

2.1 Tekstil Endüstrisi Prosesleri

Tekstil endüstrisi yapı olarak oldukça geniş alt dal bulunduran bir endüstridir. Genel olarak endüstride işlenen elyaf çeşitleri, pamuklu, yünü ve sentetiktir. Kullanılan elyaf özelliğine göre üretimde farklılıklar gözlemlenebilir.

Endüstride uygulanan ana işlemler, haşıllama, haşıl sökme, ağartma, merserizasyon, boyama, apreleme olmak üzere başlıklara ayrılabilir [1].

2.1.1 Haşıllama

İnce kumaşların dokunması sırasında kullanılan iplikler, dokuma sırasında kopar. Bu durumu engellemek için nişasta, dekstrin gibi maddeler kullanılarak kumaşın dokuma sırasında geçici olarak direnç kazanması sağlanır.

Haşıl maddesi ince yapılı liflerin birbirlerine yapıştırarak mukavemetlerini artırır. Aynı zamanda dokuda performans artışı da sağlamaktadır [2].

2.1.2 Yıkama

Boyama ve apreleme için kumaş hazırlanırken haşıllamadan gelen maddelerin giderilmesi gerekir. Bu işlem tekstil atıksularında kirlilik yükünün yaklaşık olarak yarısını oluşturur [2]. Boyama ve apreleme için temiz kumaş hazırlanırken pek çok kimyasal, nişastanın parçalanabilmesi için de asit kullanılır.

2.1.3 Ağartma

Ağartma, adından da anlaşılabilir gibi ipliklerin ağartılması sırasında kullanılır. Genel olarak güçlü oksitleyici maddeler, ağartma prosesinde sıkça kullanılırlar. Bu proseste kullanılan hipoklorit ve peroksitler deşarj edilirler[2].

2.1.4 Mersevizasyon

Malzemelerin geliştirilmesi için pamuklu iplikler ve kumaşlar işlenir. Pamuklu iplikler düşük sıcaklıkta sodyum hidroksit'e daldırılarak alkalitesi gidene kadar çalkalanır. Kumaşlar ise yıkanarak sülfürik asit veya hidroklorik asit kullanılarak nötralize edilir [3].

2.1.5 Boyama

Kumaş ve ipliklerin renklendirilmesi bu proseste gerçekleşir. Boyama işlemi pek çok farklı yöntemle ve boya türleriyle yapılabilmektedir. Bu boyaların kullanılabilmesi için genellikle yardımcı kimyasallar gerekmektedir. Genel olarak boyama işleminde verimli bir şekilde kullanılmayan boyalar atıksuya karışır, aynı zamanda boyama sonrasında kumaşların yıkanması ile de atıksulara yüklü miktarda boya karışmaktadır [4].

2.1.6 Apre

Apreleme işlemi kumaşların görünüş, pürüzlülük, parlaklık, yumuşaklık gibi özelliklerinin elde edilmesi sağlanır [3].

2.2 Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Tekstil endüstrisinin kompleks yapısı nedeniyle atıksu özellikleri çok farklılık gösterebilmektedir. Özellikle talep üzerine çalışılan tesislerde üretilen ürünler farklılık göstermektedir ve buna bağlı olarak da atıksu karakterizasyonu sürekli olarak değişmektedir (Çizelge 2.1). Aynı zamanda boyama, yıkama, haşıl sökme, ağartma gibi işlemlerde ihtiyaç duyulan su miktarı oldukça fazladır ve atık su debisi yüksek değerlere ulaşabilmektedir [5]. Genel olarak proseste kullanılan kimyasal dolayısıyla tekstil atıksularının arıtımı oldukça güç olabilmektedir. Özellikle boya kaynaklı organik maddeler, ağır metaller, tuzlar, renk, bulanıklık, yüksek pH ve yüksek sıcaklık gibi alıcı ortama verilmeden önce arıtılması gereken özelliklere sahiptirler [6].

Çizelge 2.1 Çeşitli tekstil proseslerinin atıksuları ve temel atıksu bileşenleri [5]

Proses	Atıklar	Atıksu bileşeni
Haşılama	İplik atığı, kullanılmayan nişasta bazlı atıklar	Yüksek BOI ₅ , orta miktarda KOI
Haşıl Sökme	Enzimler, nişasta, parafin, amonyak	BOI ₅ (%34-50), yüksek KOI, yüksek sıcaklık (70-80°C)
Piştirme	Dezenfektanlar, insektisit kalıntıları, NaOH, yüzey aktif maddeleri, sabunlar	Yağlar, BOI ₅ (%30), yüksek pH, Yüksek sıcaklık (70-80°C), koyu renk
Ağartma	H ₂ O ₂ , AOX, NaOCl, organik maddeler	Yüksek pH, çözünmüş maddeler
Merserizasyon	NaOH	Yüksek BOI ₅ , yüksek pH, askıda katı maddeler
Boyama	Renk, metaller, sülfite, tuzlar, asidite/alkalinite, formaldehit	Yüksek toksisite, BOI ₅ (%6), yüksek miktarda çözünmüş madde, yüksek pH, yoğun renk
Baskı	Üre, solventler, renk, metaller	Yüksek toksisite, yüksek KOI, yüksek BOI ₅ , yüksek miktarda çözünmüş madde, yüksek pH, yoğun renk
Apreleme	Klorlü bileşikler, reçineler, solventler, yumuşatıcılar, asetat	Düşük alkalinite, düşük BOI ₅ , yüksek toksisite

Genel olarak tekstil atıksularında yüksek konsantrasyonlarda boyar maddeler, BOI₅, KOI ve askıda katı madde konsantrasyonları bulunmaktadır. Tekstil proseslerinde asitler, bazlar, ağartma kimyasalları, enzimler, nişasta, boya, reçine, solventler, yağlar gibi pek çok farklı kimyasal madde kullanılmaktadır. KOI ve boyar maddeler, alıcı ortam açısından problem oluşturmaktadır ve giderilmesi elzemdir[7].

Tekstil üretiminde pek çok farklı proses kullanılmaktadır ve bunların büyük bir kısmı suya ihtiyaç duymaktadır. Her bir elyaf üretimi için kirlilik türleri farklıdır. Yapay elyaflar, pamuk ve yün için kirlilik yüklerinin geldiği prosesler şöyle sıralanabilir [1];

- Pamuk: Haşıl sökme, pişirme, merseziyasyon, ağartma, boyama ve baskı.
- Yün: Pişirme, karbonizasyon, temizleme, boyama ve apreleme.
- Sentetik elyaflar: haşıl sökme, pişirme ve boyama.

2.2.1 Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Koagülasyon sadece tekstil değil, daha pek çok endüstride kullanılan oldukça eski bir arıtma yöntemidir. Koagülasyon-flokülasyon genel olarak tekstil atıksuyu içerisindeki organik maddelerin ve çözünmeyen boyaların giderimini sağlamaktadır. Çökeltme sonucunda sistemden fazla miktarlarda çamur oluşabilmektedir [8].

Koagülant madde olarak alüminyum sülfat ve demir tuzları kullanılmaktadır. Aynı zamanda flok oluşumuna katkı sağlaması amacıyla yardımcı koagülant maddeler de kullanılabilir. Demir sülfat, kireç ile birlikte kullanıldığında yüksek miktarda renk giderimi elde edilebilmektedir. Genellikle birden fazla kimyasalın, koagülant veya yardımcısının yanısıra farklı arıtma proseslerinin kullanılması ile tekstil atıksularından renk giderimi sağlanabilmektedir [9]. Böylece koagülant ve yardımcıları kullanılarak uygun bir arıtma verimi sağlanmaktadır ve bu yöntem ekonomik değildir [9].

2.2.2 Fizikokimyasal Arıtma Yöntemleri

Fizikokimyasal arıtma yöntemleri ön arıtma, son arıtma ya da temel arıtma prosesi olarak kullanılabilir. En çok tercih edilen arıtma yöntemlerinden birisi adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, genel olarak renk giderimi için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesinin verimi boyanın türüne, boya-adsorbant arasındaki ilişkiye, adsorbantın yüzey alanına, partikül boyutuna, sıcaklığa, pH'a ve temas süresine bağlı

olarak değişebilmektedir [10]. En sık kullanılan adsorbantlardan birisi aktif karbondur ve literatürde pek çok boya için etkili olduğu belirtilmiştir [11]. Adsorpsiyon teknolojisinin en büyük dezavantajları, kullanılan adsorbantların bertarafı, yüksek işletme maliyeti, askıda katı maddelerin giderilmesi için ön arıtma ihtiyacı olarak belirtilebilir.

2.2.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Atıksuların aerobik ve anaerobik olarak arıtılması mümkündür fakat aerobik proseslerin büyük bir kısmı azo boyalarının gideriminde yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden anaerobik/aerobik proseslerden oluşan reaktörlerde yapılan çalışmalarda karışık azo boyalarının giderimi sağlanmıştır. Azo boyaların renk giderimi anaerobik şartlarda sağlanmakta fakat parçalanma ürünleri bakteriler tarafından tamamiyle kullanılamamaktadır. Bu yüzden KOİ ve parçalanma ürünlerinin giderimi aerobik şartlarda düşük hidrolik bekletme sürelerinde sağlanmıştır [12].

Anaerobik/aerobik şartların kesikli çalışan bir tank içerisinde yapıldığı, granüler aktif çamur ile çalışan sistemler de bulunmaktadır. Yüksek KOİ ve amonyak gideriminin elde edildiği fakat renk gideriminin %60 seviyesinde olduğu belirtilmiştir [13].

Anaerobik çalışmalarda ise yüksek KOİ'li atıksulardan biyogaz elde edilmesi mümkündür. Bu sayede kirlilik gideriminin yanı sıra enerji geri kazanımı sağlanmaktadır fakat avantajlarının yanında işletmeye alma süresinin uzun olması, sülfat varlığında hidrojen sülfat oluşumu gibi dezavantajları bulunmaktadır [14].

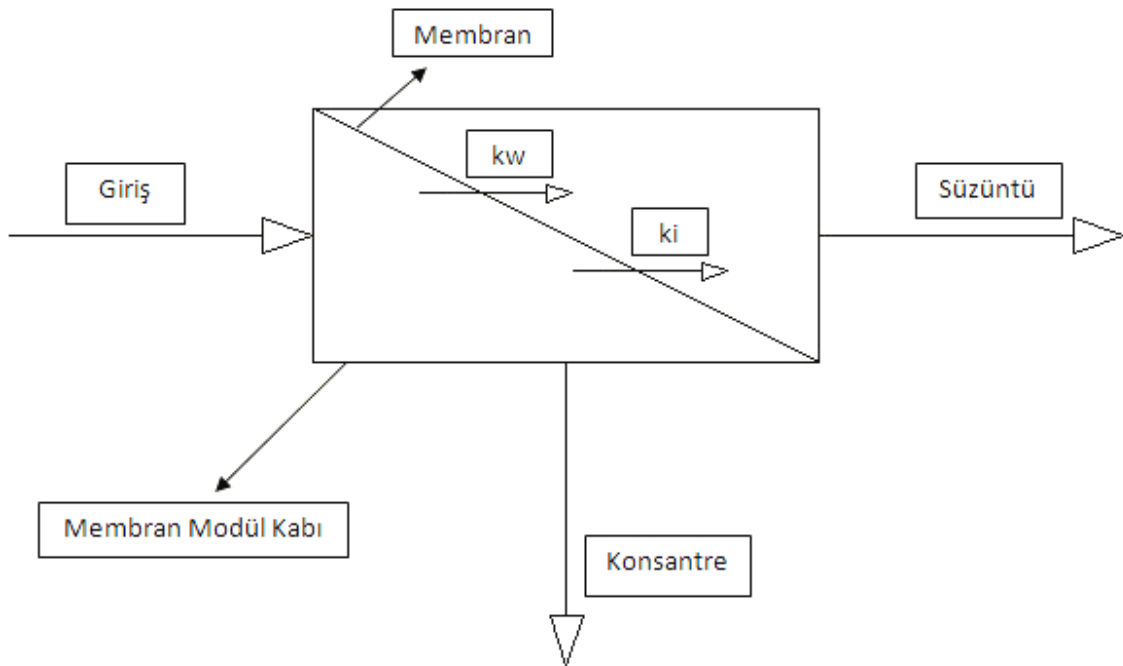
2.2.4 Membran Teknolojileri

Membran teknolojileri, tekstil atıksularının giderilmesi hususunda en çok bilinen ve tercih edilen metotlardan birisidir. Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmos suyun tekrar kullanılması ve kimyasal geri kazanımı için tercih edilmektedir [15]. Bu yöntemler kullanılarak hem boyar madde içeren atıksular hem de merserizasyon ve ağartma proseslerinden gelen atıksular arıtılabilmektedir.

Atıksuların kimyasal yapısı ve sıcaklığı membran seçimini etkiler. Membran teknolojileri ile ilgili detaylı bilgi bir sonraki bölümde verilmektedir.

MEMBRAN SİSTEMLERİ

Membran, iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve belirli türlerin geçişine izin veren yarıgeçirgen bir yapıdır (Şekil 3.1). Karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacıyla membranlar kullanılabilmektedir (gaz ayrımı, katı\sıvı ve sıvı\sıvı ayrımı gibi).



Şekil 3.1 Bir membran reaktörünün akım şeması [16]

3.1 Tarihçe

Membranlar 18. yüzyılın ortalarında Abbé Molet'in 1748 yılında ozmos kelimesini suyun bir diyaframdan geçişini tanımlamak için kullanması ile araştırılmaya başlanmıştır. Membranlar bu dönemde pek çok kimyager, fizikçi ve biyolog tarafından incelenmiş fakat bu çalışmalar dönemin şartları nedeniyle endüstriyel ya da ticari

anlamda değil, doğal membranların yapısının anlaşılmasına yöneliktir. Bu dönemde membranlar fiziksel ve kimyasal teorilerin açıklanmasında kullanılmıştır. Yarı-geçirgen seçici membranların keşfi ve gazların kinetik teorilerinin açıklanması bu döneme denk gelmiştir. Araştırmacılar tarafından domuz, balık veya büyükbaş hayvanların idrar keseleri, bağırsakları gibi organları incelenmiştir.

Laboratuvar ölçekli membranların ortaya çıkışı Birinci Dünya Savaşı'nın sonlarına denk gelmektedir. Savaştan çıkan Avrupa'da büyük bir su sıkıntısı yaşanmıştır. Bu tarihlerde temiz su eldesi ve su kalitesinin belirlenmesi çalışmaları önem kazanmıştır. Alman Sartorius ve Amerikan Milipore firmaları tarafından yakın zamanlarda laboratuvar ölçekli olarak üretilen filtreler membranların endüstride kullanımına öncülük etmiştir. Bu filtreler mikrofiltasyonun ilk örneği sayılabilir. Endüstriyel olarak mikrofiltasyonun kullanılması için ise insanlığın 1970'li yılları beklemesi gerekmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Membranların gelişimini etkileyen tarihsel olaylar [17]

Gerçekleşen olay	Bilim insanı	Yıl
Ozmos	Abbe Nolet	1748
Difüzyon yasaları	Fick	1855
Diyaliz, gazların süzülmesi	Graham	1861,1866
Ozmotik basınç	Traube, Pfeffer, van't Hoff	1860-1887
Mikroporoz membranlar	Zigmondy	1907-1918
Dağılım kanunu	Donnan	1911
Membran potansiyeli	Teorell, Meyer, Sievers	1930'lar
Membran kaplama	Sourirajan ve Loeb	1959
Membran aktarım modelleri	Kedem, Katchalsky, Lonsdale, Merten, Pusch, Sourirajan	1960-1970
Spiral sarımlı membranlar	Westmoreland, Bray	1965-1970
Hollo Fiber ters ozmos membranları	Mahon, Hoehn ve Milford	1965-1970
İnce filmli kompozit membranlar	Codette ve Rozelle	1972

1950'li yıllarda California Üniversitesi membranların deniz suyunun tuzsuzlaştırılması için araştırmalara başlamıştır. Bu çalışmaların sonucunda deniz suyundan içme suyu elde edilmiştir fakat arıtılan miktar ticari alanda kullanım hususunda yeterli değildir. Ters ozmos adı verilen bu sistemi, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon teknolojileri izlemiştir (Çizelge 3.2). 1960 yılına kadar membran prosesleri ile ilgili olan yardımcı ekipmanların büyük bir kısmı geliştirilmiştir. Son kırk yıl içerisindeki gelişmelerle membran prosesleri yaygınlaşmış, membran üretimi ucuz ve kolay bir hale gelmiştir. Bunun neticesinde de membran teknolojisi özellikle su geri kazanımı konusunda sıkça başvurulan yöntemlerden birisi haline gelmiştir[18].

Çizelge 3.2 Membran proseslerinin tarihsel gelişimi [18]

Membran Prosesi	Ülke	Yıl	Uygulama
Mikrofiltrasyon	ABD	1920	Laboratuar kullanımı
Ultrafiltrasyon	Almanya	1930	Laboratuar kullanımı
Hemodiyaliz	Hollanda	1950	Yapay böbrek
Elektrodiyaliz	ABD	1955	Tuz giderimi
Ters Ozmos	ABD	1965	Su tuzsuzlaştırması
Ultrafiltrasyon	ABD	1971	Makromoleküllerin yoğunlaştırılması
Gaz ayrımı	ABD	1979	Hidrojen kazanımı
Pervaporasyon	Almanya, Hollanda	1982	Organik çözücülerin dehidrasyonu
Çapraz akımlı mikrofiltrasyon	Avustralya, ABD	1980	Su arıtımı
Nanofiltrasyon	ABD	1986	Su yumuşatma
Elektrodeiyonizasyon	ABD	1987	Deminerilizasyon

Su geri kazanımı dışında membranlar oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir. Endüstriyel atıksuların arıtılması, içme suyu eldesi, atıksulardan materyal kazanımı,

yiyecek ve içecek sektöründe fazların birbirlerinden ayrılması, ilaç sektörü gibi pek çok çalışma alanı bulunmaktadır.

3.2 Membran ile Ayırmanın Temelleri

Membranın birim alanından, birim zamanda geçen su miktarına akı denir. Herhangi bir membran prosesinde süzüntü akısını etkileyen temel faktörler şöyle sıralanabilir [19];

1. Membran direnci
2. Birim membran alanına uygulanan sürücü kuvveti
3. Membran ve sıvı yüzeyi arasında oluşan hidrodinamik şartlar
4. Kirlenme ve buna bağlı olarak membran yüzeyinin temizlenmesi

Özellikle basınç sürücülü membran prosesler olan, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz için, membrana doğru oluşan akı değeri aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir. Akının birimi SI birim sistemine göre $m^3/m^2.saat$ ya da $m/saat$ olarak ifade edilebilir. Bazı kaynaklarda süzüntü ya da filtrasyon hızı olarak da belirtilebilmektedir [2]. Akının formülizasyonu aşağıdaki gibidir[20].

$$Akı = \frac{\text{Sürücü Kuvvet}}{\text{Viskozite} \times \text{Toplam Direnç}} \rightarrow J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_m + R_f)} \quad (3.1)$$

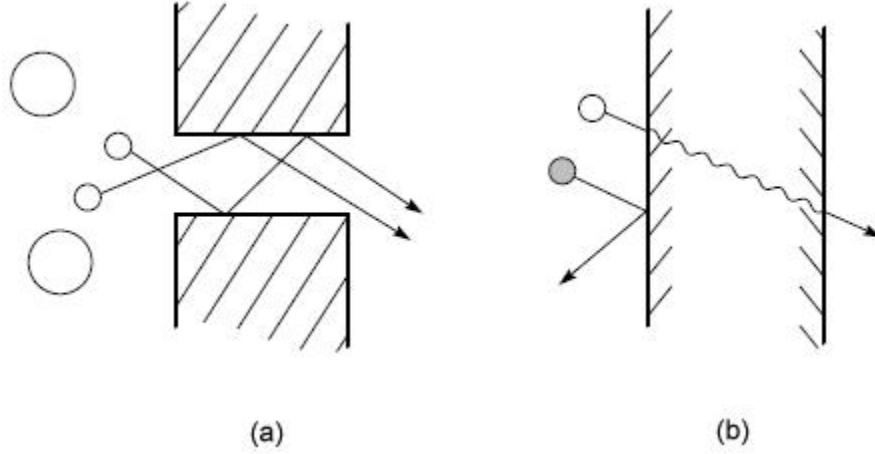
ΔP : Basınç farkı.

ΔC : Konsantrasyon farkı

ΔT : Sıcaklık farkı

ΔE : Elektriksel potansiyel farkı

Membranlar yardımı ile farklı türdeki maddelerin nüfuz etme oranı kontrol edebilmektedir. Nüfuz etme mekanizması, membranın tipine göre farklılık göstermektedir. Örneğin solüsyon-difüzyon modellenli membranlarda süzüntü membranın içinden geçerken membran materyali içerisinde çözünür ve sonrasında difüzyon ile konsantrasyonu azalır (Şekil 3.2). Süzüntüler öncelikli olarak membranın içerisindeki materyaldeki çözünürlüğüne göre, daha sonra da muhteva ettiği materyalin difüzyona uğrama derecesine göre ayrılırlar. Bu model gazların polimer filmler vasıtasıyla hareketinin açıklanmasında kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Membranlarda madde transferi: (a) mikroporoz membranlarda moleküler filtrasyon görülür (b) Yoğun yapıli solüsyon-difüzyon membranlarda süzülen tanecikler membran materyali içerisindeki çözünürlük farkına göre hareket ederler [19]

Membran performansı yüksek seçiciliğine ve akıma; membranın kimyasal, termal ve fiziksel stabilitesine, minimum kirlenmeye, sistemi ile arasındaki uyuma ve sistemin kusurlarına bağlıdır. Membranların seçicilik özelliklerini normal işletme şartlarında yapıları belirlemektedir [19].

Membranlar iki homojen faz arasında bulunan seçici geçirgen materyallerdir. Membran prosesleri sürekli halde 3 farklı akımdan oluşmaktadır: Beslenen akım, elde edilen ürün (süzüntü) ve filtre edilmeyen faz. Temelde yarı geçirgen bariyer üzerinden geçen akımdaki bazı maddeleri tutarken, bazı maddelerin daha çabuk geçmesine izin verir. Örneğin ters ozmos yardımı ile tuzsuzlaştırma işleminde suyun içerisindeki tuz molekülleri ve iyonların neredeyse tamamı tutulurken, su molekülleri hızlıca sistemden geçer [16].

Membranların farklılık gösteren yapıları sebebiyle, her membran prosesi her ürünün arıtılmasında etkili değildir. Membran prosesi ve debinin uygun olduğu durumlarda bile, akımın tipi performansı etkileyebilmektedir.

Ürünlerin membranla olan ilişkileri membranın geçirgenlik özelliklerine ve sürücü kuvvetlerine (driving force) bağlıdır (Çizelge 3.3). Yarı geçirgen membranlar belirli maddelerin belirli bir sürücü kuvveti altında tercihli olarak geçmesine izin verirler. Çoğu proste sürücü kuvveti, beslenen ürün ve elde edilen süzöntü arasındaki basınç veya konsantrasyon farkına dayanır. Eksensel difüzyon, süzülen maddenin boylamsal

aktarımı ve partiküllerin akım etkisi ile membran yüzeyinde sürüklenmesi membranın geçirgenliğini etkileyen diğer akım faktörleri arasındadır [21].

Çizelge 3.3 Su arıtımında kullanılan bazı membran proseslerinin özellikleri [18]

Proses	Por açıklığı	Sürücü kuvveti	Transport mekanizması
Mikrofiltrasyon	0,05 – 10 μm	Basınç, 1 – 2 bar	Eleme
Ultrafiltrasyon	0,001 – 0,05 μm	Basınç, 2 – 5 bar	Eleme
Nanofiltrasyon	< 2,0 nm	Basınç, 5 – 15 bar	Seçici geçirgen Kapiler akım
Ters ozmos	< 1,0 nm	Basınç, 15 – 100 bar	Seçici geçirgen Kapiler akım

Sürücü kuvvetinin alanı membran üzerindeki gerilim gradyanı ile belirlenebilir. Herhangi bir dış kuvvet uygulanmıyorsa, iki faz arasındaki basınç veya konsantrasyon farkı dengeye geldiğinde sistemin çalışması da durur. Membran sistemleri konvansiyonel sistemler gibi denge halinde çalışabilen sistemler değildir. Sürücü kuvveti sabit olduğunda, kararlı hal sağlandığı müddetçe akım da sabit olarak membrandan geçmeye devam eder. Süzüntü akısı (Q) ve sürücü kuvveti (F) arasındaki bağlantı; $Q = k \times F$ ile gösterilebilir. Burada (k) orantı sabiti, (F) ise birim membran kalınlığı için gerilim gradyanıdır.

Membrandaki kütle transferi Fick, Hagen-Poiseuille ve Ohm'un yarı ampirik matematik model yasaları ile açıklanmaktadır. Membranın kalınlığı önem arz etmektedir zira akının miktarı ile kalınlık ters orantılıdır. Herhangi bir kayıp vermeden membran kalınlığının minimize edilebilmesi, membranın üretim sürecine bağlıdır. Akım aynı zamanda membranın fiziksel yapısı ve por açıklıklarına da bağlıdır [22].

3.3 Membran Materyalleri

Membran materyallerinin zengin çeşitliliği, sentetik yapılı membranların geliştirilmesini, çeşitli işlenmiş yapılarla doğal polimerlerin birleştirilmesini ve endüstriyel ölçekli membran ayırıştırma uygulamaların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Söz konusu olan membran yapısı olduğunda pek çok özellik göz önünde bulundurulmalı ve arıtılacak olan maddeye göre bir seçim yapılmalıdır. Membranın seçiciliği, geçirgenliği, mekanik yüklere karşı olan direnci, kimyasal direnci, ısıya karşı olan dayanıklılığı membranların en önemli seçim kriterleridir. Bu kriterlerin her biri membran materyalinin çeşidine ve üretimi sırasında kullanılan işleme yöntemine bağlıdır [23].

Sentetik membranlar pek çok farklı materyalden üretilebilmektedir. Membran teknolojisinde polietilen, polipropilen, polikarbonat, teflon, selüloz asetat vs. ve bunların varyasyonları kullanılabilmektedir. Tercihe bağlı olarak membranlar hidrofilik (suyu seven) veya hidrofobik (suyu sevmeyen) yapıda olabilirler.

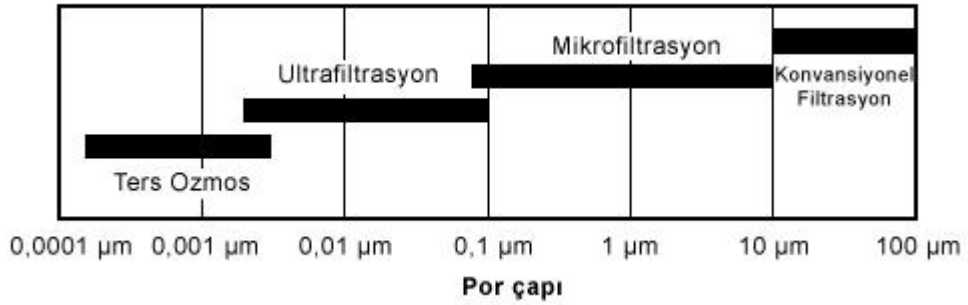
Polimerler oldukça geniş bir seçenek yelpazesi sunmaktadır. Membranlar yardımı ile ayırma proseslerinde polimerlerin özelliklerinin doğru seçilmesi ile membranın seçicilik verimi arttırılabilmektedir. Membranların üretimleri sırasında tercih edilen yöntemlere bağlı olarak membranın yapısı da değişiklik göstermektedir. Tercih edilen yöntemlere göre farklı poroziteye sahip, farklı por çapı açıklıklarında ve farklı yapılarda membranlar elde edilebilmektedir. Membran üretimi ve membranların formülasyonları oldukça kapsamlı başka bir araştırma konusudur.

Polimerler (Çizelge 3.4) membranlar yardımı ile ayırım teknolojisi için oldukça geniş bir aralıkta özellik sunmaktadır. Bunun yanında ayrıca istenilen işlemler için polimerlerin modifiye edilmeleri membranlara daha yüksek seçicilik kazandırır. Kimyasal ve termal olarak stabil halde olması tercih edilir. Bunun dışında membran materyali seçimini etkileyen yüksek camsılık geçiş sıcaklığı (T_g) ve yüksek erime noktası gibi kriterler de bulunmaktadır. Camsılık geçiş sıcaklığı polimerin durumunu belirleyen bir kriterdir. T_g 'nin düşük olduğu durumlarda camsı hal, yüksek olduğu durumlarda ise lastiksi hal mevcuttur. Camsı polimerler güçlü iskelete sahiptirler ve hidrojen, helyum gibi küçük maddelerin geçmesine izin verirler. Bu yüzden daha çok gazların ayrılmasında kullanılırlar [18].

Çizelge 3.4 Yaygınca kullanılan polimer yapılı membranların karakteristikleri [18]

Polimer	T_g (°C)	Erime sıcaklığı (°C)
Polietilen	-60 ~ -90	137 – 143,5
Poliviniliden florür	-40	160 – 185
Polipropilen	-10	167 – 170
Polikarbonat	150 – 155	240
Teflon	-113	327
Selüloz asetat	69	230
Polieter sülfonat	225	-
Polisülfon	190	-
Polivinil alkol	65 – 85	228 – 256
Poliakrilonitril	80 – 104	319
Polifenilen sülfid	85	285

3.4 Membran Filtrasyon Türleri



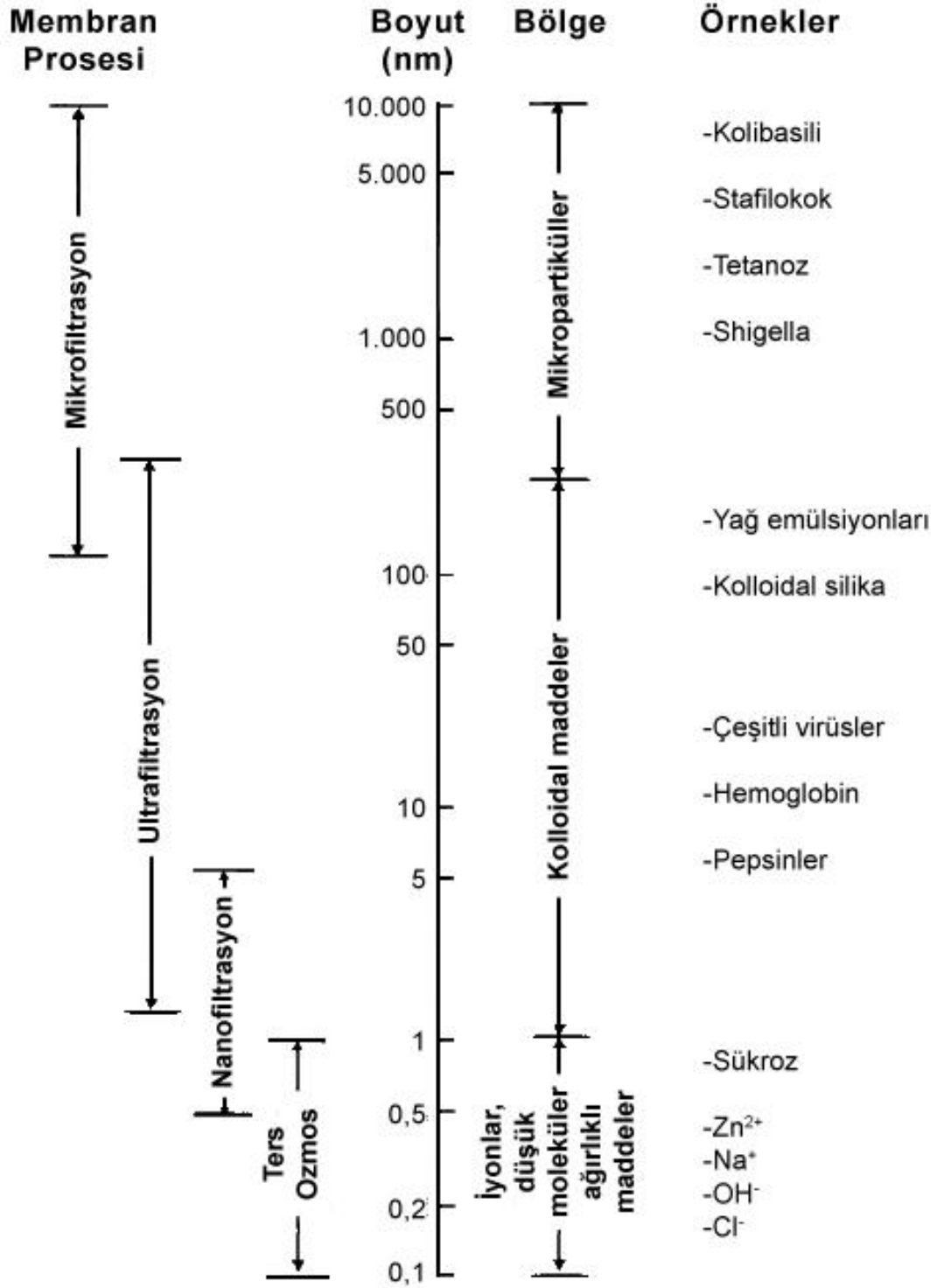
Şekil 3.3 Ters ozmos, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve konvansiyonel filtrasyon proseslerindeki por çapı farklılıkları [21]

Membran proseslerini tutulan maddelerin çaplarına (membranın por açıklığına) göre sınıflandırmak mümkündür. Ters ozmos ve hiperfiltrasyon 0,0001 µm ve daha büyük boyutlu maddeleri yüzeyinden geçirmez. İyonik yapıdaki maddeleri tutabildiği için özellikle tuzlu suların arıtılmasında ters ozmos kullanılmaktadır. Nanofiltrasyon işlemi

0.001 μm boyutlu maddeleri reddeder. Bu maddeler iyonik veya moleküler boyutlu maddelerdir. Bu proseslerde çözüntünün kütlesi difüzyon ile kontrol edilir. Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon sistemlerinde 0.01 ve 0.10 μm boyutlu partiküller tutulur (Şekil 3.3). Özellikle içme sularının arıtılmasında mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon kullanılır zira bu membranlar koloidal yapılı parçacıkları, bakterileri ve büyük kütleli maddeleri tutabilme özelliği göstermektedir. Bununla beraber kirletici parametrelerin kontrolü difüzyon ile değil, suyun basınç yardımı ile membran yüzeyinden geçirilmesi ile yapılır.

Ters ozmos, nanofiltrasyon, elektrodiyaliz, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamaları atık sularının arıtımında kullanılan ve bilinen yöntemlerdir [16]. Ters ozmos öncelikli olarak tuzlu su veya deniz suyunuz tuzsuzlaştırılması için kullanılır. Ayrıca sentetik organik maddelerin giderimi konusunda da kullanılabilir. Nispeten daha yeni bir teknoloji olan nanofiltrasyon ile temiz suların yumuşatılması ve dezenfeksiyon yan ürünlerinin tutulması amaçlanır. Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon genel olarak atıksular için ön arıtma olarak kullanılan metotlardır. Bulanıklık, patojenler ve partiküllerin tutulmasını sağlarlar. Bu prosesler arasındaki farklar membran türüne veya işletme şekline göre değişmektedir.

Temelde membran sistemlerinde işletme maliyeti süzülen miktara göre değişmektedir. Şekil 3.4'de görüldüğü üzere içme suyunda bulunan sodyum, klorür, bakteriler, çözünmüş katı maddeler, toplam sertlik gibi kriterlerin giderimi sağlanabilmektedir [18].



Şekil 3.4 Su arıtımında kullanılan çeşitli membran uygulamaları ve giderebildikleri kriterler [18]

3.5 Membran Konsantrelerinin Bertarafı

Membran prosesler sonucunda açığa çıkan konsantrelerin bertarafı günümüzde büyük bir problemdir. Membran konsantreleri oldukça yüklü miktarda kirliliğe sahip oldukları için uygun yöntemlerle bertaraf edilmeleri gerekmektedir [16]. Konsantrelerin bertarafı, membran proseslerin işletme maliyetlerini arttırmaktadır. Konsantrelerin arıtılması genel olarak fazla suyun konsantreden ayrılması ve belirli kimyasalların ayrılması olarak iki gruba ayrılabilir [24].

3.6 Membran Proseslerinin Entegre Sistemlerle Uygulanması

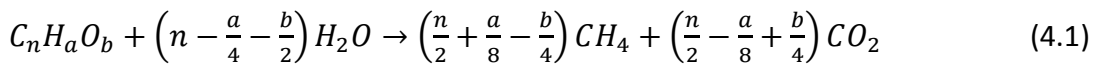
Su geri kazanımı için membran sistemlerinin tek proses olarak kullanılmasında çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. En büyük problemlerden birisi atıksu karakterizasyonuna bağlı olarak görülen membran tıkanması, kirlenme ve buna bağlı olarak akının düşmesidir. Akının düşmesi işletme maliyetini arttırdığından istenmeyen bir durumdur. Bu yüzden yüksek kirlilik muhteva eden atıksuların öncelikli olarak ön arıtma işleminden geçirilmesi ve su geri kazanımı için membran sistemlerinin son arıtma olarak kullanılması uygundur. Bu yüzden literatürde anaerobik ve aerobik olarak arıtılan atıksuların membran sistemleri ile geri kazanılması [25-26], MBR sistemlerinin kullanılması [14], kimyasal giderim sonucunda elde edilen atıksuların geri kazanılması gibi yöntemler çalışılmaktadır.

ANAEROBİK SÜREÇLER VE BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİ**4.1 Anaerobik parçalanma**

Anaerobik parçalanma, belirli bir türdeki bakteri kültürü tarafından gerçekleştirilen mikrobiyal bir süreçtir. Bu süreçte bakteriler çeşitli substrat türlerine ve miktarlarına göre hassasiyet gösterebilmektedir [27]. Belirli türdeki substratlar, belirli bakteriler tarafından tutularak kullanılırlar. Anaerobik giderim esnasında bakteri kolonileri arasındaki ilişki simbiyotiktir. Atıksu içerisinde kullanılan maddeler, açığa çıkan ürünler ve bunları kullanan bakteriler arasında bir ilişki bulunmaktadır. Kompleks yapılı substratlar daha basit yapıdaki şeker, amino asit ve yağ asitlerine dönüştürülerek asetojen bakteriler tarafından asetat, hidrojen ve karbondioksit dönüştürülürler. Nispeten daha basit yapılı olan bu maddeler ortamdaki metanojenler tarafından metan üretilmek üzere tüketilirler [28].

Anaerobik giderim farklı türdeki atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. Özellikle yüksek organik madde muhteva eden atıksular oldukça yüksek metan potansiyeline sahiptirler. Bu sayede atıksulardan kirletici gideriminin yanı sıra, yeniden kullanılabilir enerji kaynağı olarak görülen metan üretimi de sağlanmış olur [28].

Teorik metan üretimi atığın atomik bileşenlerinin ya da organik yüzdelerinin bilinmesi halinde sitokiyometrik olarak hesaplanabilir:



4.2 Biyokimyasal Metan Potansiyeli

Biyolojik metan potansiyeli, numune içerisindeki birim organik madde miktarı başına üretilen biyokimyasal metan miktarının belirlendiği bir metottur. BMP testi atıksularda yapılabileceği gibi, katı atıklar için de yapılabilmektedir [29].

BMP değerinin belirlenmesinden önce çalışılacak olan numunelerin karakterizasyonunun yapılması gerekmektedir. Bu sayede numune içerisindeki organik madde ve metan üretimi arasındaki ilişki anlaşılabilir. BMP testi ile anaerobik şartlar altında elde edilebilecek nihai metan miktarının ve üretim kinetiklerinin bulunmasında yardımcı olmaktadır fakat metan üretim kinetikleri ve organik madde arasındaki korelasyonun belirlenmesi oldukça zor bir süreçtir [29].

MATERYAL VE METOT**5.1 Tekstil Atıksuyu**

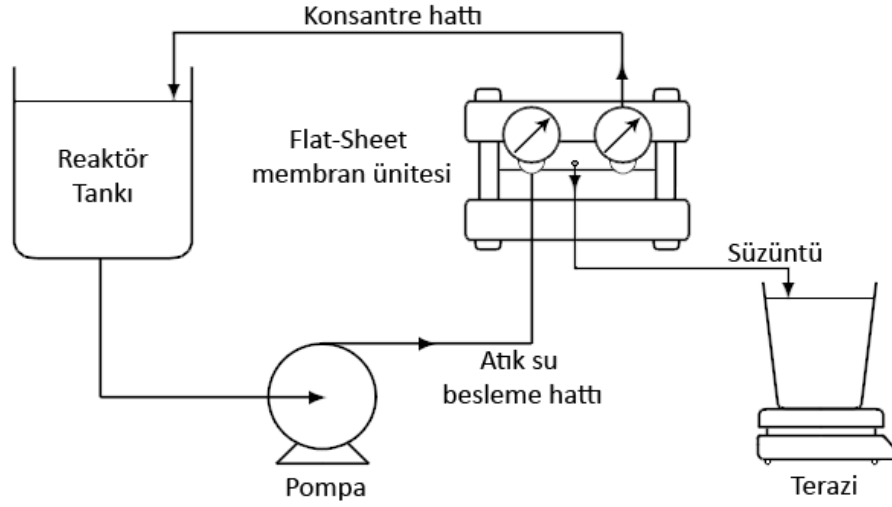
Pamuklu kumaş boyama ve yıkama fabrikasının kasar ve boyama prosesleri ile tüm atıksuların birleştiği dengeleme havuzundan alınan atıksuları tekstil atıksuyu olarak kullanılmıştır. Temin edilen atıksuların ve oluşan membran konsantrelerinin karakterizasyonu için uygulanan deneyler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Tez süresince kullanılan deneyler

Deney	Yöntem	Açıklama	Kaynak
KOI	5220 D	Kapalı reflux, kolorimetrik yöntem	[31]
BOI ₅	5210 B	5 günlük BOI yöntemi	[31]
Sülfat	4500-SO ₄ ²⁻	Türbidimetrik yöntem	[31]
Cl ⁻	4500-Cl ⁻	Argentometrik yöntem	[31]
Alkalinite	2320	Titrimetrik yöntem	[31]
Sertlik	2340	Titrimetrik yöntem	[31]
TKM	2540-B	-	[31]
UKM	2540-E	-	[31]
TKN	4500-N _{org}	Kjeldal metodu	[31]
NH ₄ ⁺ -N	4500-NH ₃	-	[31]

5.2 Deneysel Çalışma Düzenegi

Tekstil atıksularının arıtılması yani konsantrelerin oluşturulması için akım şeması Şekil 5.1’de görülen çapraz akışlı 155 cm² etkili membran alanına sahip flat sheet membran sistemi kullanılmıştır. Sistem atıksu tankı, sıcaklık kontrol ünitesi, online pH ve iletkenlik ölçer, kartuş filtre, yüksek basınç pompası, debimetre, manometre, membran modülü ve hassas teraziden oluşmaktadır. Sistemin pH ve sıcaklık değerleri sürekli olarak Hach marka online takip problemleri ile izlenmiş ve akının takibi için arıtılan süzöntü miktarı sürekli olarak hassas bir terazi yardımı ile ölçülmüştür (Şekil 5.2).



Şekil 5.1 Flat-sheet membran reaktörü akım şeması



Şekil 5.2 Çapraz akışlı flat-sheet membran sistemi

5.2.1 Çalışma Kullanılan Membranlar

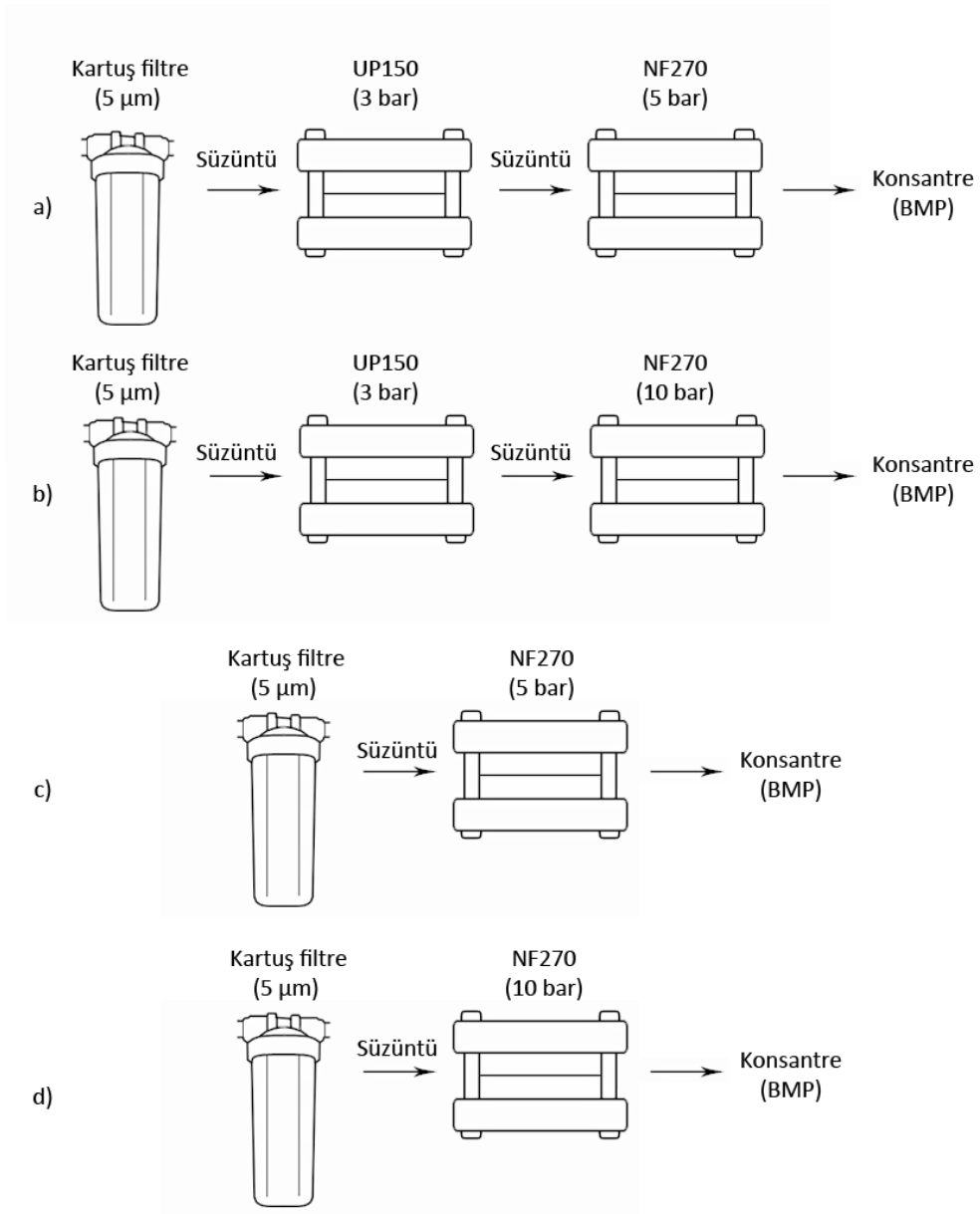
Membran düzeneğinde mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları kullanılmıştır. Mikrofiltrasyon ile ultrafiltrasyon membranları Microdyn-Nadir ve nanofiltrasyon ile ters osmoz membranları ise Dow-Filmtec firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan membranların özellikleri Çizelge 5.2’de görülmektedir.

Çizelge 5.2 Tez çalışmasında kullanılan membranlar ve özellikleri

Membran	Üretici	Materyal	Por Genişliği / Moleküler Ağırlık Ayrırma Sınırı	Kaynak
MV020	Microdyn-Nadir	PVDF	0,20 µm	[32]
UP150	Microdyn-Nadir	PES	150 kDa	[32]
NF270	Dow Filmtec	Poliamid	200-400 Da	[33]
NF90	Dow Filmtec	Poliamid	200-400 Da	[33]

5.2.2 Membran düzeneğinin işletim prosedürü

Tekstil atıksuyu nanofiltrasyon sisteminde arıtılmadan önce ön arıtma işlemlerinden geçirilmiştir. Bu amaç çerçevesinde atıksular öncelikli olarak 5 µm gözenek çapındaki kartuş filtrelerden geçirilmiş, ardından da 150 kDa’luk moleküler ayırma noktasına sahip ultrafiltrasyon membranı (UP150P) ile ön arıtma işlemi tamamlanmıştır (Şekil 5.3). Bu işlem neticesinde elde edilen sonuçlara göre 1 µm’lik gözenek çapına sahip kartuş filtre ve mikrofiltrasyon membranları da ön arıtma için kullanılmıştır. Ön arıtma sonucunda elde edilen akı verileri sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir.



Şekil 5.3 Tekstil atıksularına uygulanan farklı membran kombinasyonları

Ön arıtmadan geçirilen tekstil atıksuları ileri arıtma için NF270 ve NF90 nanofiltrasyon membranlarından geçirilmiştir. Bu çalışmaların yanısıra mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon ile ön arıtımın farkının görülebilmesi amacıyla sadece 5 µm'lik gözenek çapına sahip kartuş filtreden geçirilen atıksular doğrudan nanofiltrasyon membranlarına verilmiş ve akı değişimleri gözlenmiştir (Şekil 5.3).

Tekstil atıksuyunun %50'sinin, %60'ının, %70'inin, %80'inin, %85'inin ve %90'ının süzüldüğü zamanlarda membran reaktöründen 300 mL'lik numuneler konsantre

karakterizasyonu ve BMP testleri için alınmıştır. Bu numuneler elde edilirken akı değeri gözlemlenmiştir.

Membran konsantreleri alınırken, aynı zamanda süzüntüden de numune alınarak iki numunenin sülfat ve KOİ değerleri karşılaştırılmıştır. Alınan konsantrelerde ise KOİ, BOİ, Sülfat, Klorür, İletkenlik ve pH ölçümleri yapılmıştır.

5.2.3 Membran Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection-Fourier transform infrared spectroscopy) Perkin Elmer marka ve temas açısı ölçümleri Attension marka ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Böylece membran yüzeyinde biriken organik madde türleri ile membran yüzeyinin hidrofilik veya hidrofobik durumları hakkında bilgi veren analizler gerçekleştirilmiştir.

5.3 Biyokimyasal Metan Potansiyeli

5.3.1 Biyokimyasal Metan Potansiyelinin Ölçülmesi

BMP ölçümü için literatürde belirlenen kesin bir standart bulunmamaktadır. Bu yüzden BMP miktarının belirlenebilmesi için İnce vd. [34] ve Öz Eldem vd. [35] çalışmalarından yardım alınmıştır. Numunelerin BMP ölçümlerinin yapılabilmesi için 100 mL'lik numuneler bir cam şişe içerisine alınarak içerisine 3 dakika müddetle azot gazı verilmiş ve üzerine bira sektörü atıksularından elde edilen granüler aktif çamur aşısı olarak eklenmiştir. Hava geçirmeyecek bir şekilde kapatılan cam şişeler 37°C'deki orbital çalkalayıcı içerisinde bir hafta boyunca bekletilmiştir. Bir şırınga yardımı ile 4. ve 7. günlerde oluşan gaz miktarları ölçülerek not edilmiştir. BMP sonucu bir hafta sonunda ölçülen kümülatif gaz miktarı olarak kabul edilmiştir.

Gaz yüzdelerinin belirlenmesinde ABB AO2020 marka bir online takip cihazı kullanılmıştır.

5.3.2 Tekstil Numunelerinin BMP Ölçümleri

Kasar yıkama ve boyama çıkışı atıksuları membran ünitesinde arıtılmadan önce optimum BMP üreten karışım miktarının bulunabilmesi için bu numuneler farklı oranlarda karıştırılarak BMP ölçümleri yapılmıştır (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 BMP ölçümü için hazırlanan numunelerin oranları

Hazırlanan Numune
%90 Kasar - %10 Boyama Ç.
%80 Kasar - %20 Boyama Ç.
%70 Kasar - %30 Boyama Ç.
%60 Kasar - %40 Boyama Ç.
%50 Kasar - %50 Boyama Ç.
%40 Kasar - %60 Boyama Ç.

5.3.3 Membran Konsantrelerinin Elde Edilmesi

Tekstil atıksuları nanofiltrasyon ile arıtılırken oluşan konsantreler ile BMP ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla tekstil atıksuyunun %50'sinin, %60'ının, %70'inin, %80'inin ve %90'ının süzüldüğü anlar tespit edilerek membran reaktöründen 300 mL'lik numuneler alınmıştır. Bu numuneler elde edilirken akı değeri gözlemlenmiştir.

Nanofiltrasyon sonunda elde edilen konsantrelerin BMP ölçümleri yapılarak optimum akı – biyokimyasal metan üretiminin oluştuğu akı bulunmaya çalışılmıştır.

Membran konsantreleri alınırken, aynı zamanda süzüntüden de numune alınarak iki numunenin sülfat ve KOİ değerleri karşılaştırılmıştır. Alınan konsantrelerde ise KOİ, BOİ, Sülfat, Klorür, İletkenlik ve pH ölçümleri yapılmıştır.

5.3.4 Sülfat Çöktürme

Metan üretiminde atıksu içerisindeki sülfat miktarı kısıtlayıcı bir rol oynamaktadır. O'Flaherty ve diğ. [36] tarafından yapılan bir çalışmada KOİ:Sülfat oranının 10:1 olduğu takdirde en verimli biyokimyasal metan üretiminin olacağı vurgulanmıştır. Tekstil

atıksularında özellikle boyama prosesi nedeniyle sülfat miktarı oldukça fazla olabilmektedir. Fazla sülfatın giderilebilmesi amacıyla numunelerde sülfat çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sülfat çöktürmede etkili olduğu bilinen $BaCl_2$ kullanılmıştır.

Her ne kadar $BaCl_2$ sülfat ile iyi bir şekilde reaksiyona girse de sitokiyometrik olarak tahmin edilen çökelme miktarı pH gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Bu yüzden optimum dozajın belirlenebilmesi amacıyla jar testi yapılmıştır.

Jar testi iki aşamalı olarak yapılmıştır, ilk aşamada farklı pH'larda çökeltme verimi, ikinci aşamada ise sabit pH'ta dozaj miktarının elde edilmesi hedeflenmiştir. Sitokiyometrik olarak dozaj miktarının hesaplanabilmesi için 5.1'deki reaksiyondan faydalanılmıştır.



Şekil 5.4 Sülfat çöktürme işleminde kullanılan düzenek ve numuneler

Numuneler 500 mL'lik beherlere alınarak pH ayarı yapılmıştır (Şekil 5.4). Beş adet numunede pH 3, 4, 5, 6, 7'te ayarlanmış, bir numunede pH ayarı yapılmamıştır. Numuneler jar testi düzeneğine alınarak sitokiyometrik olarak hesaplanan miktarda $BaCl_2$ dozlaması yapılmıştır (Şekil 5.5). 10 dakikalık hızlı karıştırma ve 20 dakikalık yavaş karıştırma işlemlerinden sonra numuneler yarım saat süreyle çökelmeye bırakılmıştır. Yarım saatin sonunda süpernatanttan alınan numunelerde KOİ ve Sülfat analizleri yapılarak en uygun çökelmenin olduğu pH belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.5 BaCl₂ ilavesinden sonra numunelerin görünümü

Optimum pH belirlendikten sonra 500 mL'lik kaplarda altı adet numune bu pH değerine ayarlanarak jar testi prosedürü bu sefer de farklı dozaj miktarlarıyla uygulanarak optimum dozaj tespit edilmiştir.

Sülfat çöktürme jar testi yapılırken BaCl₂'nin sülfat ile reaksiyona girerken su içerisine klorür iyonları verdiği unutulmamalıdır. Bu klorür iyonları KOİ deneyi yürütülürken girişime sebebiyet verebilmektedir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

6.1 Tekstil Atıksularının Karakterizasyonu

Boyama çıkışı ve kasar proseslerinden gelen tekstil atıksularının arıtmaya tabii tutulmadan önce karakterizasyonlarının yapılması gerekmektedir. Arıtmada izlenecek yöntemler bu karakterizasyon sayesinde belirlenir. Bu amaçla yapılmış olan tekstil atıksuyu karakterizasyonları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Tekstil atıksularının karakterizasyonu

Tekstil boyama ve kasar banyosu atıksuları									
Parametre	Birim	I		II		III		IV	
		Boya	Kasar	Boya	Kasar	Boya	Kasar	Boya	Kasar
İletkenlik	mS/cm	10	9						
pH	-	9	9						
Renk	Pt-Co	460						-	2375
KOİ	mg/L	1155	2877	1862	3250	-	2375	-	2000
ÇKOİ	mg/L	575	-			-	2000	150	306
BOİ ₅	mg/L	203	888		120			1490	61
Sülfat	mg/L	1076	137	30950	300	1490	61	18000	720
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	800	540					3200	340
Sertlik	mg CaCO ₃ /L	560	440			3200	340	44386	1759,5

Çizelge 6.2 Tekstil atıksularının karakterizasyonu (devamı)

Tekstil boyama ve kasar banyosu atıksuları									
Parametre	Birim	I		II		III		IV	
		Boya	Kasar	Boya	Kasar	Boya	Kasar	Boya	Kasar
Cl ⁻	mg/L	2924	2324			44386	1760		
TKM	mg/L	6193	7005						
UKM	mg/L	603	2335					868	776
TOK	mg/L							61,6	84
TKN	mg/L			106	112	62	84		50
NH ₄ ⁺ -N	mg/L			28	28		50	1,46	1,82
TP	mg/L					1	2	<1	<1
PO ₄ ⁻³ - P	mg/L					<1	<1		
Fe	mg/L							1,24	0,2
Cu	mg/L							0,19	0,03
Ni	mg/L							1,76	<
Cr	mg/L							0,76	<

6.2 Tekstil Atıksularının Biyokimyasal Metan Potansiyellerinin Bulunması

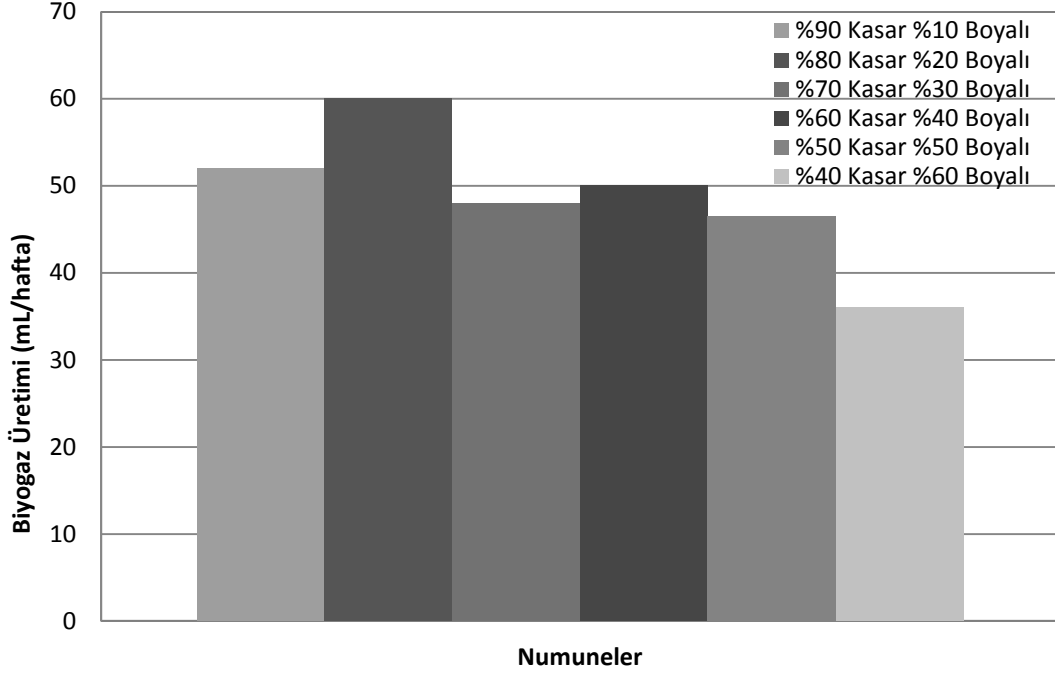
Tekstil atıksuyu numunelerinin karakterizasyonları incelendiğinde boyama çıkışı atıksularının sülfat değerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Sülfat varlığında sülfat indirgeyen bakteriler sülfatı elektron alıcısı olarak kullanarak organik maddenin oksidasyonunu sağlarlar. Sülfat indirgeyen bakteriler iki ana grupta incelenebilir; (1) organik maddelerin tamamen H₂S ve CO₂'ye oksidasyonunu gerçekleştirenler ve (2) tam bir oksidasyon gerçekleştiremeyip genellikle asetat gibi maddelerin açığa çıkmasını sağlayanlar. Sülfat indirgeyen bakteriler metanojen bakterilerle bir yarış halindedir ve ortam şartları sülfat bakterilerinin lehinedir [34].

Genel olarak KOİ:SO₄²⁻ oranının en az on olması durumunda metanojenik üretimde herhangi bir sıkıntı yaşanmayacağı literatürde belirtilmiştir [34]. Tekstil endüstrisinden

gelen iki atıksu karşılaştırıldığında, boyama çıkışında oldukça yüksek bir oranda sülfat olduğu, kasar atıksularında ise sülfat konsantrasyonunun oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bu yüzden tekstil atıksuları membran sistemine verilmeden önce ham suyun biyokimyasal metan potansiyellerinin belirlenebilmesi amacıyla kasar ve boyama çıkışı numuneleri belirli oranlarda karıştırılmış ve bu numunelerin KOI, sülfat, BMP ölçümleri yapılmıştır (Çizelge 6.3)

Çizelge 6.3 Farklı oranlarda karıştırılan tekstil atıksularının analiz değerleri

Karıştırma oranları		KOI	Sülfat	BMP	BMP çıkışı
Kasar	Boyama Çıkışı	(mg/L)	(mg/L)	(mL/hafta)	KOI (mg/L)
%90	%10	2602	231	52	1362,5
%80	%20	2534	274	60	1212,5
%70	%30	2124	392	48	1225
%60	%40	2016	470	50	1075
%50	%50	1856	513	46,5	1000
%40	%60	1765	607	36	1037,5

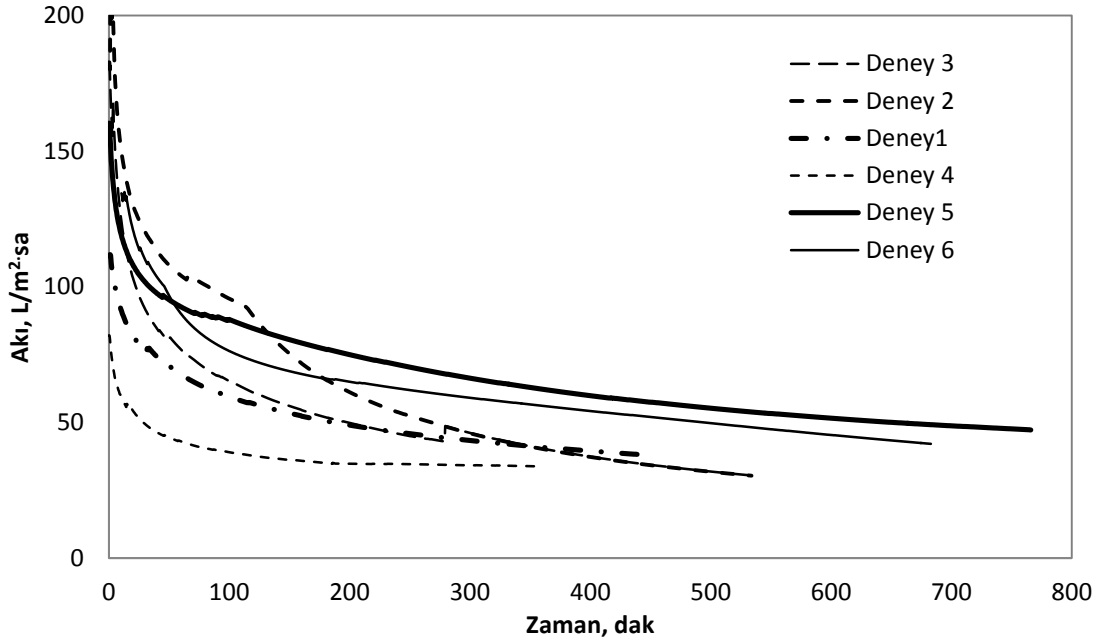


Şekil 6.1 Farklı konsantrasyonlardaki tekstil atıksularının biyogaz üretim miktarları

En yüksek biyogaz üretiminin olduğu %80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularının karışımı (Şekil 6.1) optimum karışım değeri olarak belirlenerek, karışım sonucunda oluşan atıksu membran sistemine beslenmiştir ve konsantreler elde edildiğinde yeniden BMP analizleri yapılmıştır.

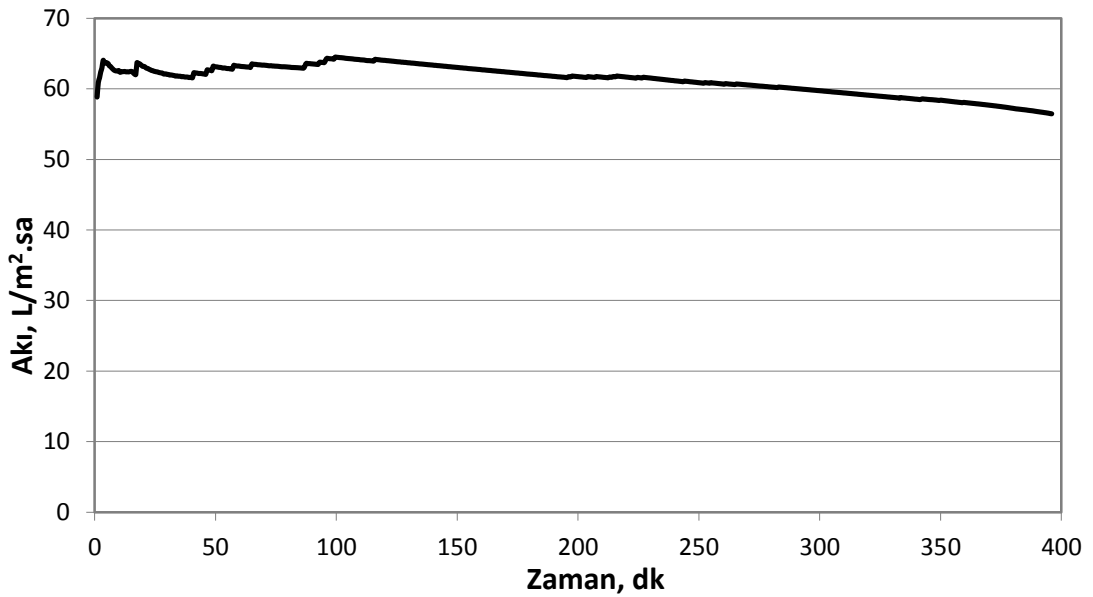
6.3 Membran Akılarının İzlenmesi

%80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan karışım önce 5 µm'lik kartuş filtreden geçirilmiştir. Ardından 150kDa'luk ultrafiltrasyon membranından 3 bar basınç altında geçirilen atıksu, NF270 ve NF90 membranlarına beslenmiştir. UP150 membranı ile yapılan farklı çalışmaların akıları Şekil 6.2'de verilmiştir.

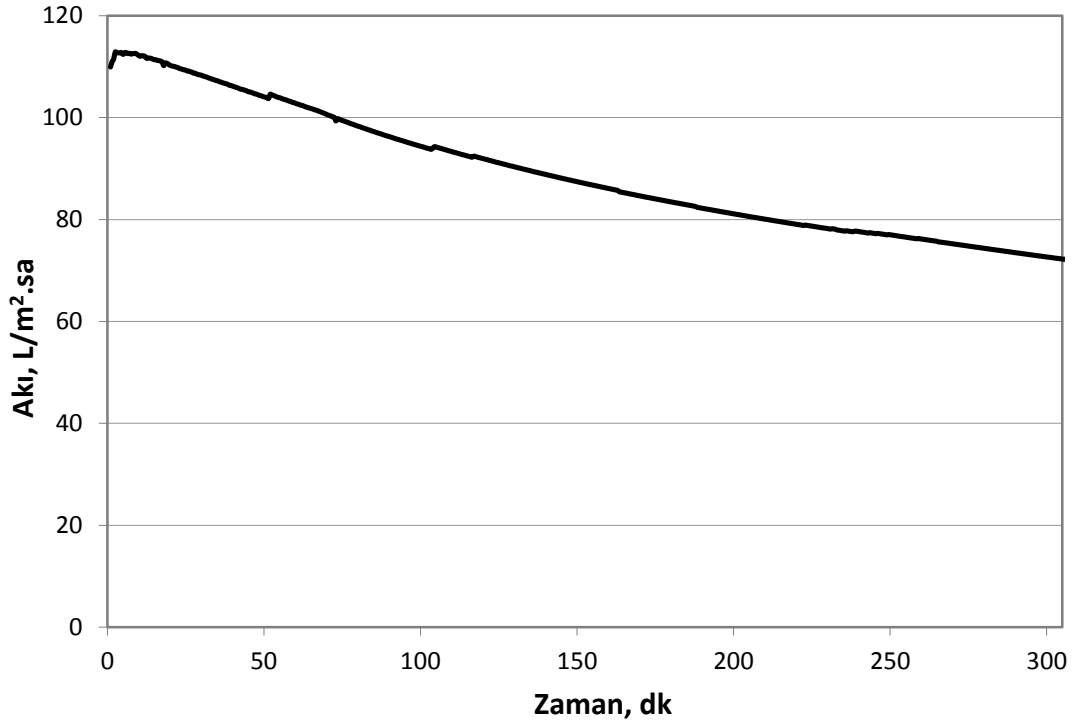


Şekil 6.2 UP150 membranı ve %80 Kasar - %20 Boyama çıkışı karışımından oluşan atıksu karışımı ile yapılan farklı çalışmalara ait akı grafikleri

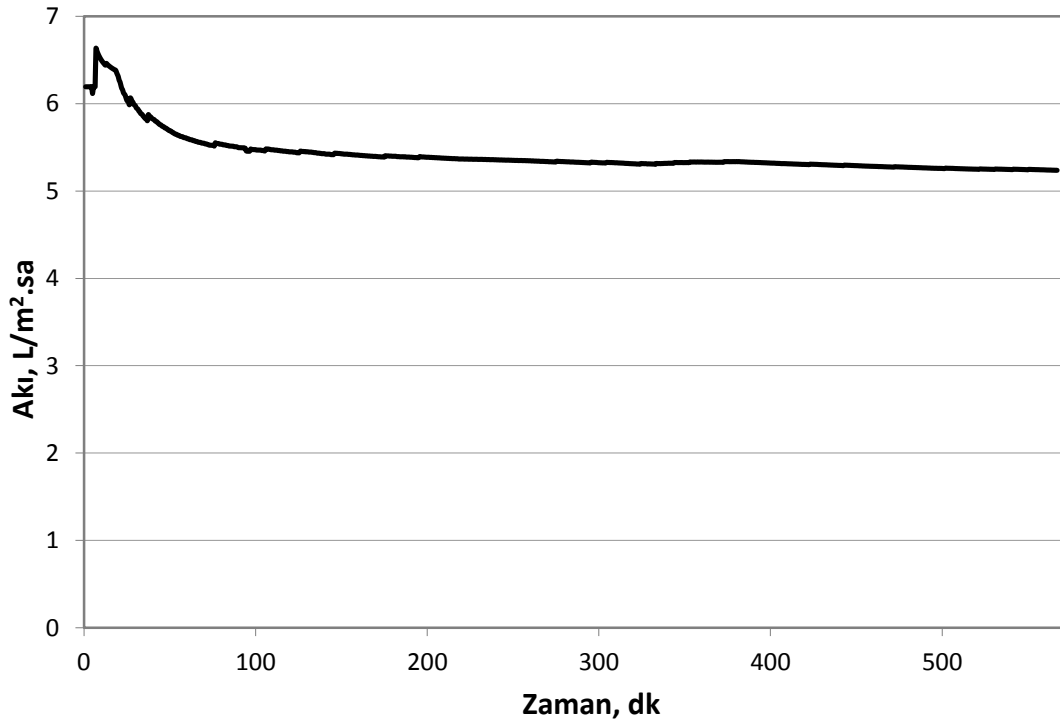
150 kDa'luk ultrafiltrasyon membranından geçirilen atıksular, 8000 mL olacak şekilde membran reaktörüne doldurulmuş ve toplam numune hacminin %85'i süzüntü olana kadar NF270 ve NF90 membranlar ile filtrasyon işlemine devam edilmiştir. Bu süre zarfında %50, %60, %70 ve %80'de de 300 mL'lik numuneler alınmıştır. Bu işlem 5 bar ve 10 bar TMP için tekrarlanmıştır.



Şekil 6.3 %80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı ile elde edilen akı değeri



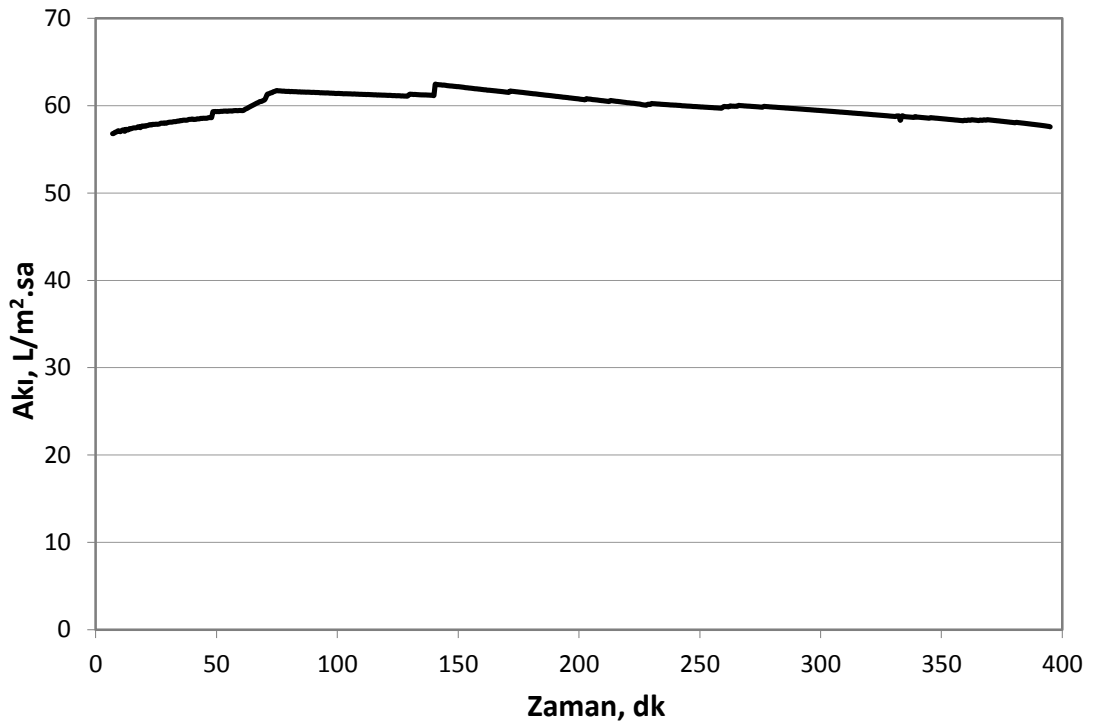
Şekil 6.4 %80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı ile elde edilen akı değeri



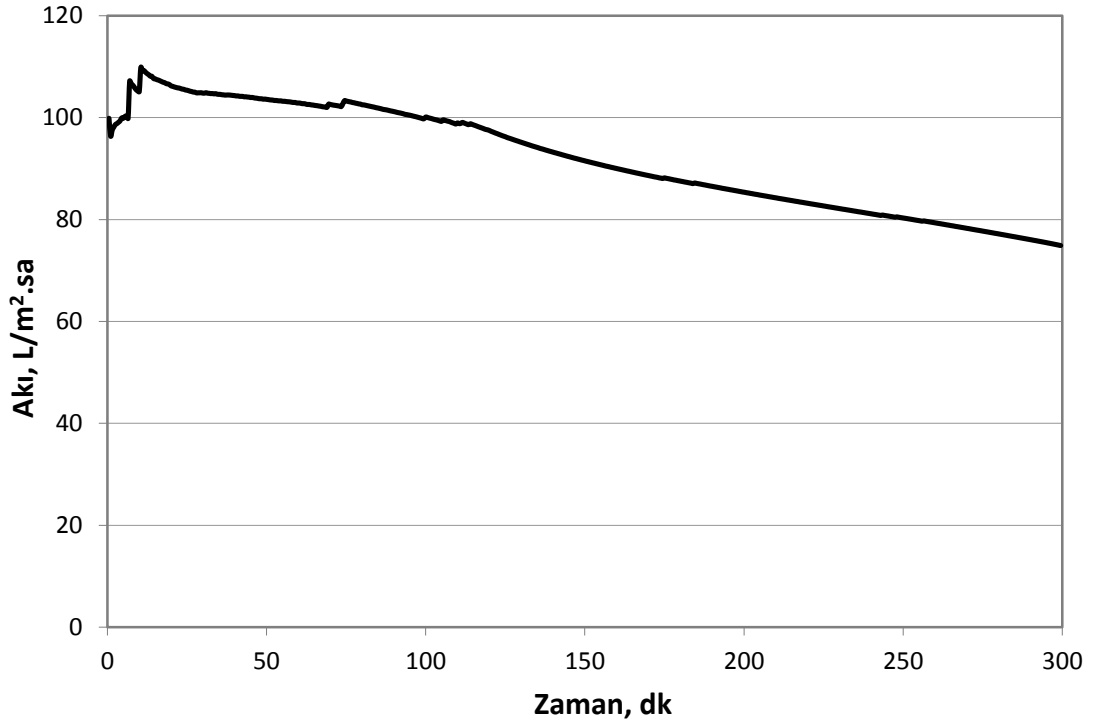
Şekil 6.5 %80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF90 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı ile elde edilen akı değeri

NF90 membranı ile çalışırken akı değerinin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.5). Yaklaşık on saatlik filtrasyon süresi boyunca 8000 mL hacimli numunenin 567 mL'si süzölebilmıştır, bu yüzden NF90 membranının bu çalışmada uygun olmadığına karar verilmiş ve çalışmanın diğer kısımlarında üzerinde durulmamıştır.

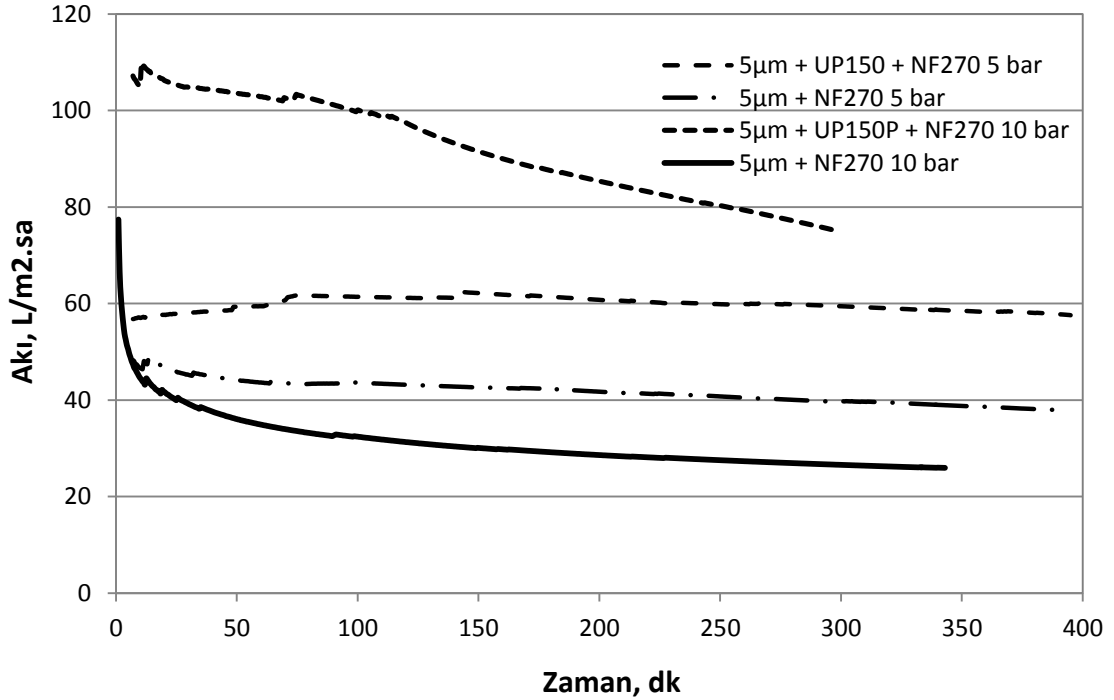
Ön arıtma işleminden geçirilen numunelerin NF270 membranından süzülürken oluşan akı elde edildikten sonra, ön arıtma işlemi uygulanmadan da bir akı grafiği oluşturulmuştur. Burada, UP150 membranının prosten çıkarılması halinde sistemin akısının ne derecede değişebileceği ve durumun uygun olup olmayacağı öğrenilmek istenilmiştir.



Şekil 6.6 %80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı ile elde edilen akı değeri



Şekil 6.7 %80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksularından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş+NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı ile elde edilen akı değeri



Şekil 6.8 %80 Kasar, %20 Boyama çıkışı atıksularının NF270'te farklı basınçlarda ve ön arıtma koşullarında membran sistemlerinde arıtılması ile oluşan akılar

6.4 Membran Konsantrelerinin Karakterizasyonu

Membran ünitesinin işletilmesi süresince elde edilen konsantreler ve konsantre ile birlikte alınan süzüntülerin karakterizasyonları yapılmıştır. Bu bölümde bu karakterizasyon sonuçları verilmektedir (Çizelge 6.3-12).

Çizelge 6.4 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin karakterizasyonu

Parametreler	Birimi	Konsantreler				
		50%	60%	70%	80%	85%
İletkenlik	mS/cm	8,35	9,87	12,35	12,44	18,62
pH		7,38	7,40	7,44	7,50	7,59
KOI	mg/L	2886	3271	3656	4810	5051
BOI ₅	mg/L	320	330	-	975	1400
Sülfat	mg/L	435	561	592	840	932
Klorür	mg/L	2599	2624	2699	2899	2949

Çizelge 6.5 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen süzüntünün karakterizasyonu

Parametreler	Birimi	Süzüntü konsantrasyonu
İletkenlik	mS/cm	6,44
pH		7,09
KOI	mg/L	384,4
BOI ₅	mg/L	-
Sülfat	mg/L	55,97
Klorür	mg/L	1849,4265

Çizelge 6.6 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin karakterizasyonu

Parametreler	Birimi	Konsantreler				
		50%	60%	70%	80%	85%
İletkenlik	mS/cm	12,95	13,22	13,72	15,93	16,01
pH		8,23	8,34	8,47	8,52	8,64
KOI	mg/L	2775	2925	4300	5750	6950
BOI ₅	mg/L	765	900	1062	1565	1765
Sülfat	mg/L	382	468	530	659	723
Klorür	mg/L	2398	2368	2499	2658	2896

Çizelge 6.7 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen süzüntülerin karakterizasyonu

Parametreler	Birimi	Konsantre oranındaki süzüntüler				
		50%	60%	70%	80%	85%
İletkenlik	mS/cm	6,15	7,06	7,13	7,42	7,43
pH		8,12	8,22	8,36	8,42	8,51
KOI	mg/L	242	322,5	400	300	310
BOI ₅	mg/L	-	-	-	-	-
Sülfat	mg/L	41	41	40	41	41
Klorür	mg/L	1962	1998	2015	2125	2236

Çizelge 6.8 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin karakterizasyonu

Parametreler	Birimi	Konsantreler				
		50%	60%	70%	80%	85%
İletkenlik	mS/cm	11,28	11,69	12,03	12,65	12,77
pH		7,45	7,48	7,50	7,53	7,77
KOI	mg/L	4575	4800	5450	6800	7937,5
BOI ₅	mg/L	1002	-	2767,5	2860	3420
Sülfat	mg/L	530	585	632	980	1053
Klorür	mg/L	2399	2474	2574	2599	2649

Çizelge 6.9 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen süzöntülerin karakterizasyonu

Parametreler	Birimi	Konsantre oranındaki süzöntüler				
		50%	60%	70%	80%	85%
İletkenlik	mS/cm	6,94	7,01	7,08	7,2	7,36
pH		7,44	7,47	7,49	7,53	7,75
KOI	mg/L	555	555	577	580	582
BOI ₅	mg/L	-	-	-	-	-
Sülfat	mg/L	51	53	54	64	53
Klorür	mg/L	1949	2049	2124	2149	2149

Çizelge 6.10 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin karakterizasyonu

Parametreler	Birimi	Konsantreler				
		50%	60%	70%	80%	85%
İletkenlik	mS/cm	11,09	11,59	11,88	12,64	12,64
pH		8,43	8,54	8,57	8,66	8,77
KOI	mg/L	3662,5	4012,5	5306,25	6600	7050
BOI ₅	mg/L	1418	1582,5	2600	-	2705
Sülfat	mg/L	550	624	670	992	1013
Klorür	mg/L	2196	2201	2250	2259	2321

Çizelge 6.11 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen süzüntülerin karakterizasyonu

Parametreler	Birimi	Konsantre oranındaki süzüntüler				
		50%	60%	70%	80%	85%
İletkenlik	mS/cm	8,07	8,95	8,95	9,37	9,58
pH		8,23	8,33	8,42	8,43	8,44
KOI	mg/L	455	547,5	530	520,2	475,3
BOI ₅	mg/L	-	-	-	-	-
Sülfat	mg/L	111	137	157	157	142
Klorür	mg/L	2015	2068	2079	2092	2150

%80 Kasar – %20 Boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuları dışında, gaz üretimi gözlemlendiği için %50 Kasar - %50 Boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuları için de membran filtrasyon, konsantre eldesi ve BMP ölçümleri yapılmıştır. Konsantre ve konsantre anında alınan süzüntülerin karakterizasyonu Çizelge 6.12 ve Çizelge 6.13’de verilmiştir.

Çizelge 6.12 %50 kasar – %50 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin karakterizasyonu

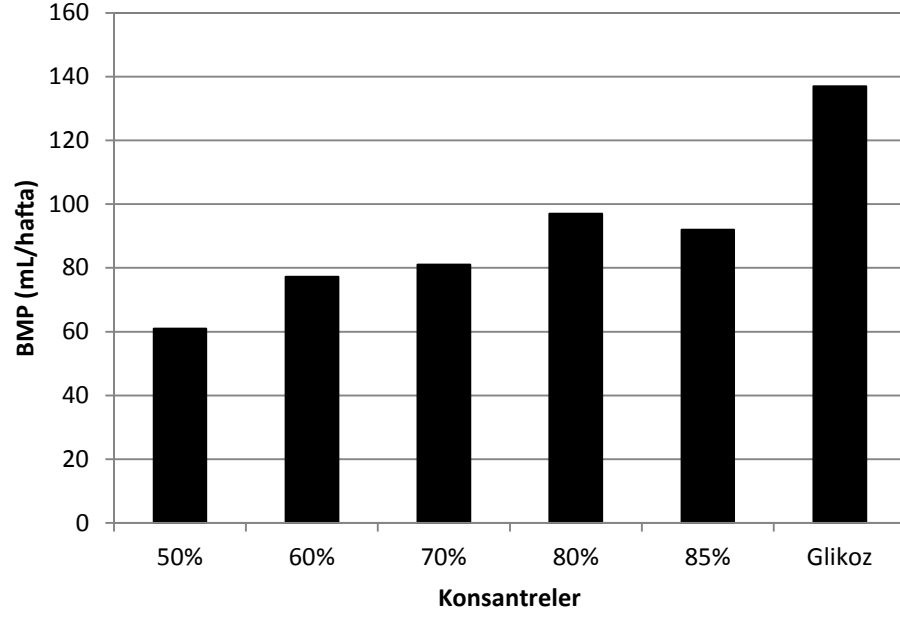
Parametreler	Birimi	Konsantre oranındaki süzüntüler				
		50%	60%	70%	80%	85%
İletkenlik	mS/cm	10,81	11,5	12,34	13,47	13,82
pH		7,95	7,96	8,01	8,15	8,22
KOI	mg/L	1025	1066	1316	1500	2133
BOI ₅	mg/L	-	-	-	-	-
Sülfat	mg/L	979	1150	1451	1759	1933
Klorür	mg/L	2424	2474	2524	2724	2724

Çizelge 6.13 %50 kasar – %50 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen süzüntülerin karakterizasyonu

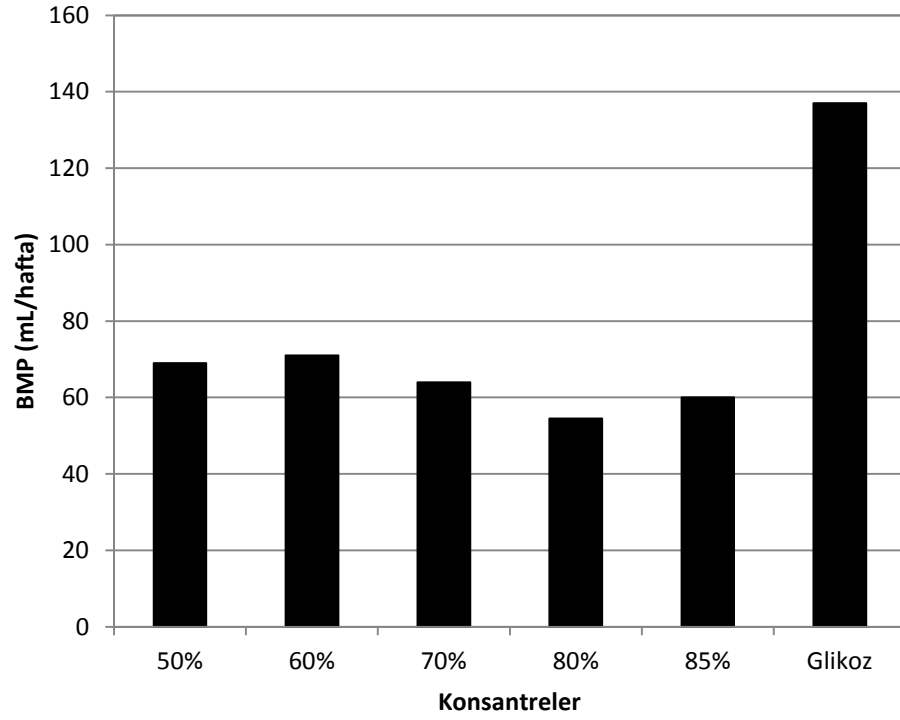
Parametreler	Birimi	Konsantre oranındaki süzüntüler				
		50%	60%	70%	80%	85%
İletkenlik	mS/cm	5,47	6,85	7,42	8,3	9,18
pH		7,81	7,81	7,91	8,01	8,01
KOI	mg/L	212,5	257,5	260	292,5	345
BOI ₅	mg/L	-	-	-	-	-
Sülfat	mg/L	27	35	38	53	80
Klorür	mg/L	1574	1849	1924	2324	2424

6.4.1 Konsantrelerin Biyokimyasal Metan Potansiyelleri

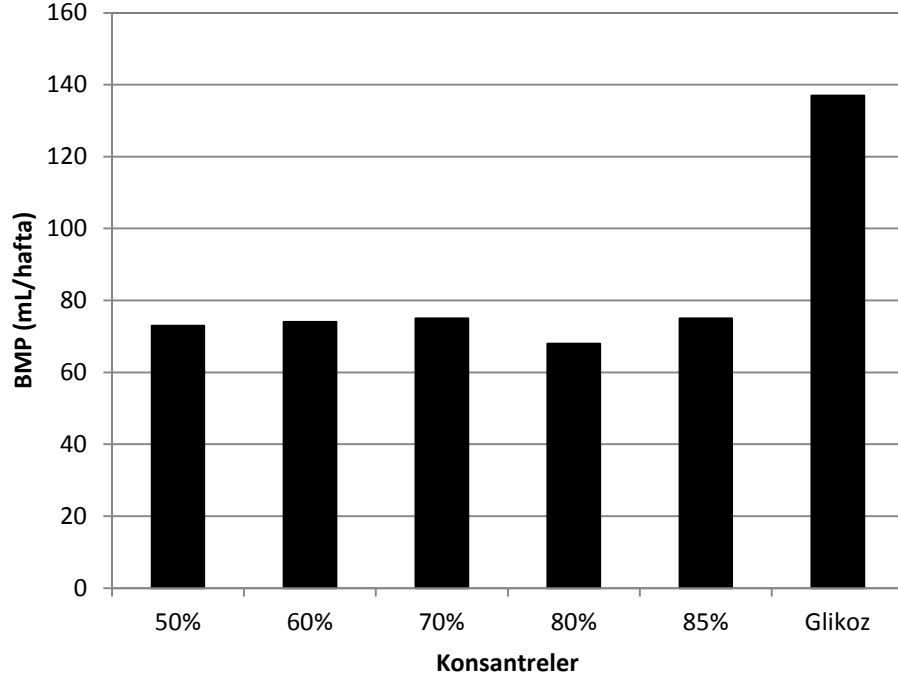
Bir hafta boyunca inkübatörde tutulan numunelerin bir hafta sonundaki toplam biyogaz üretim miktarları ölçülmüştür. Bu bölümde ölçüm sonuçları verilmektedir.



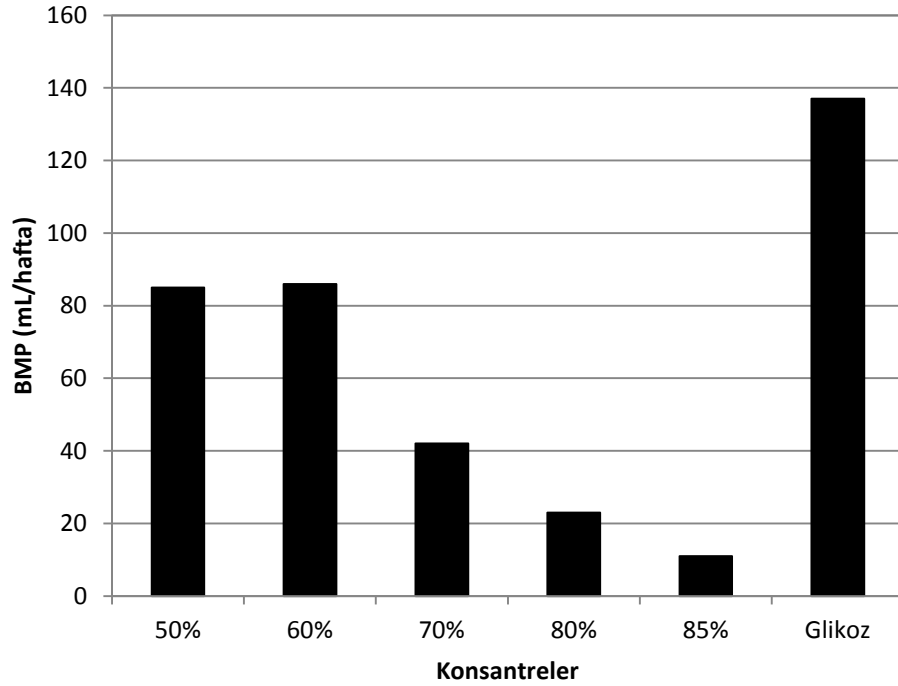
Şekil 6.9 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin biyogaz üretim miktarı



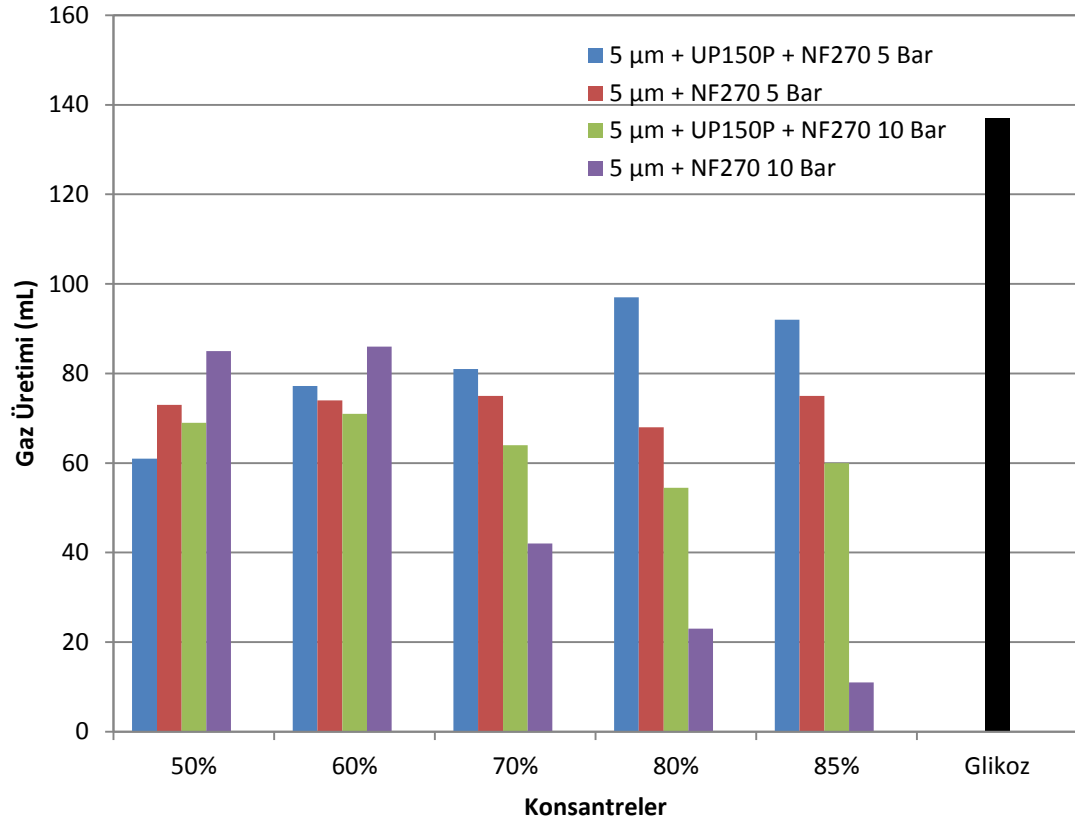
Şekil 6.10 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 5 µm kartuş+UP150+NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin biyogaz üretim miktarı



Şekil 6.11 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş+NF270 membranı ile 5 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin biyogaz üretim miktarı



Şekil 6.12 %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin biyogaz üretim miktarı

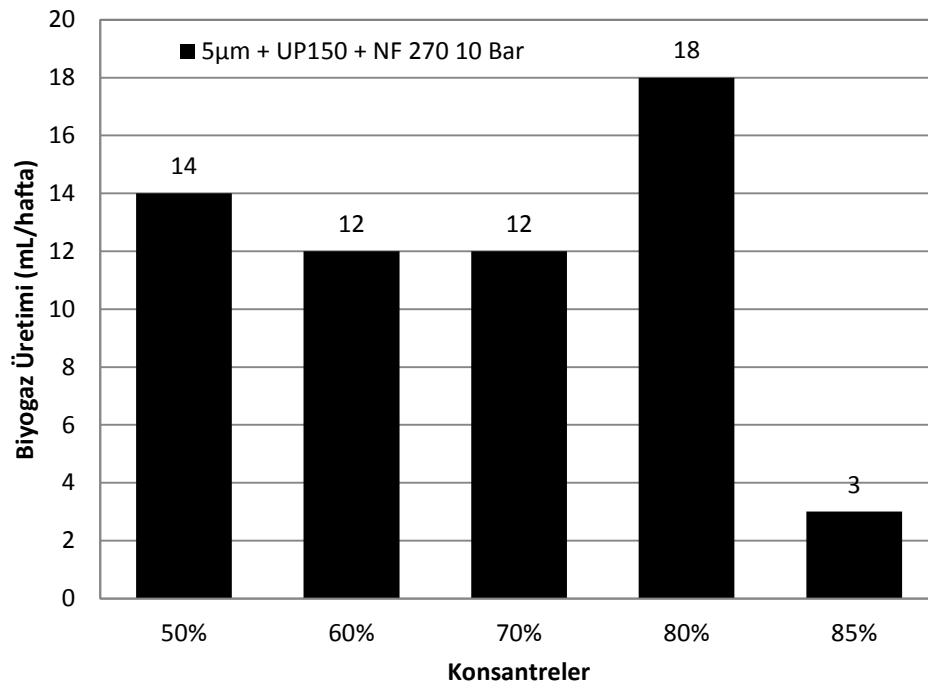


Şekil 6.13 %80 Kasar – %20 Boyama çıkışı atıksuyunun farklı çalışma şekillerindeki BMP sonuçları

Çizelge 6.14 %80 Kasar - %20 Boyama çıkışı atıksuyunun farklı çalışmalardaki BMP ölçümleri sonucunda elde edilen çıkış KOI değerleri ve giderim oranları

Çalışma	Konsantre	Giriş KOI (mg/L)	Çıkış KOI (mg/L)	Giderim (%)	Gaz Üretimi (mL)	Giderilen KOI başına biyogaz üretimi (mL/g KOİ)	Metan Yüzdesi (%)
5µm kartuş filtre + UP150 (3 bar) + NF270 (5 bar)	50	2886	637	77,9	61	27,1	5,2%
	60	3270	837	74,4	77,2	31,7	7,6%
	70	3655	787	78,5	81	28,2	8,1%
	80	4810	1012	79	97	25,5	8,1%
	85	5050	1150	77,2	92	23,6	8,3%
5µm kartuş filtre + UP150 (3 bar) + NF270 (10 bar)	50	2775	812	70,7	69	35,2	9,8%
	60	2925	975	66,7	71	36,4	8,5%
	70	4300	1100	74,4	64	20,0	8,1%
	80	5750	1450	74,8	54,5	12,7	4,9%
	85	6950	1637	76,4	60	11,3	5,1%
5µm kartuş filtre + NF270 (5 bar)	50	4575	1062	76,8	73	20,8	7,3%
	60	4800	1112	76,8	74	20,1	6,2%
	70	5450	1250	77,1	75	17,9	5,3%
	80	6800	1612	76,3	68	13,1	5,2%
	85	7937	1212	84,7	75	11,2	4,6%
5µm kartuş filtre + NF270 (10 bar)	50	3662	2575	29,7	85	78,2	11,2%
	60	4012	3175	20,9	86	102,7	13,3%
	70	5306	3850	27,4	42	28,8	3,5%
	80	6600	4887	25,9	23	13,4	2,6%
	85	7050	5675	19,5	11	8,0	1,4%

%50 Kasar - %50 Boyama çıkışı karışımından oluşan atıksuyun BMP ölçümleri ve BMP sonrasındaki KOİ çıkışları Şekil 6.4 ve Çizelge 6.15'te verilmiştir.



Şekil 6.14 %50 kasar – %50 boyama çıkışı karışımından oluşan tekstil atıksuyunun 1 µm kartuş +NF270 membranı ile 10 bar TMP altında arıtımı sonucu elde edilen konsantrelerin biyogaz üretim miktarı

Çizelge 6.15 %50 Kasar - %50 Boyama çıkışı atıksuyunun BMP ölçümleri sonucunda elde edilen çıkış KOİ değerleri ve giderim oranları

Çalışma	Konsantre	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Giderim (%)
5µm kartuş filtre + UP150 (3 bar) + NF270 (10 bar)	50	1025	1000,5	2,4
	60	1066,667	1025	3,9
	70	1316,667	1312,5	0,3
	80	1500	1362,5	9,2
	85	2133,333	1325	37,9

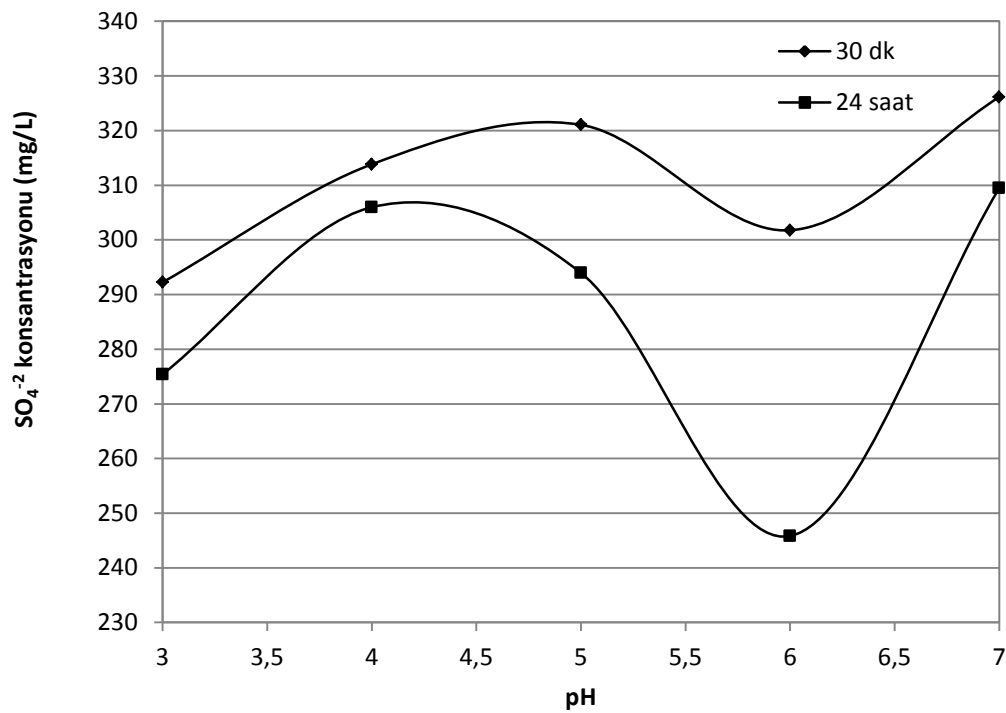
6.5 Sülfat Çöktürme

Membran filtrasyonu sonucunda elde edilen konsantre numunelerinin KOİ:Sülfat oranlarının 8 – 10 aralığında olmaması nedeniyle biyogaz üretiminin verimsiz olabileceği düşünülmüştür. Bu sebeple, numunelerde sülfat çöktürme çalışması

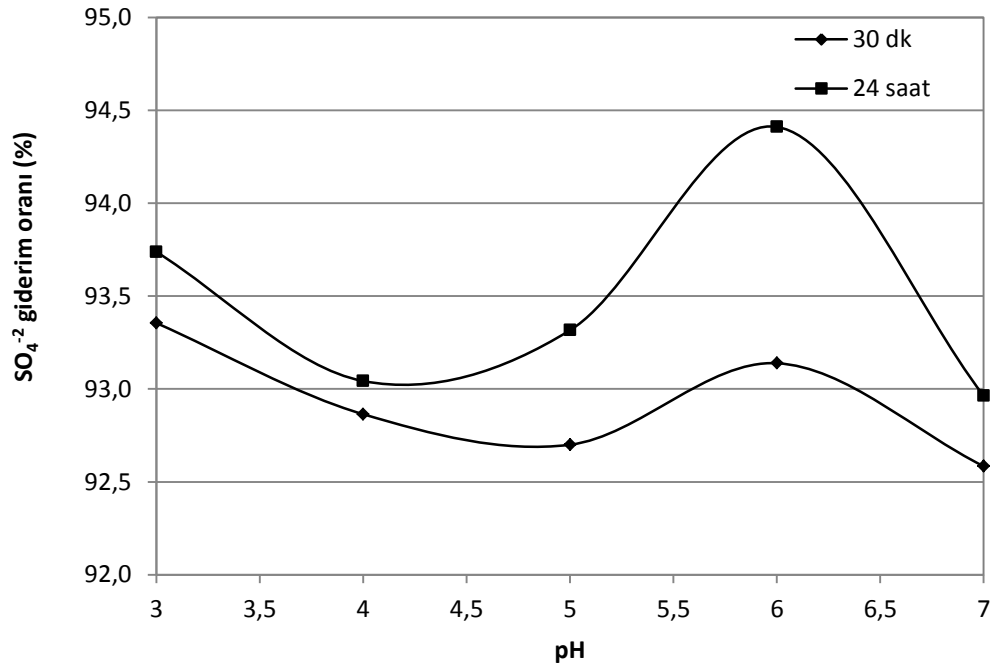
yapılmasına karar verilmiştir. Bu bölümde çalışma neticesinde elde edilen deney sonuçları paylaşılmıştır.

Çizelge 6.16 Farklı pH'larda BaCl₂ ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat değerleri

pH	SO ₄ ⁻² konsantrasyonu (mg/L)	
	30 dk	24 saat
3	292,255	275,411
4	313,836	305,981
5	321,056	293,962
6	301,766	245,83
7	326,145	309,466



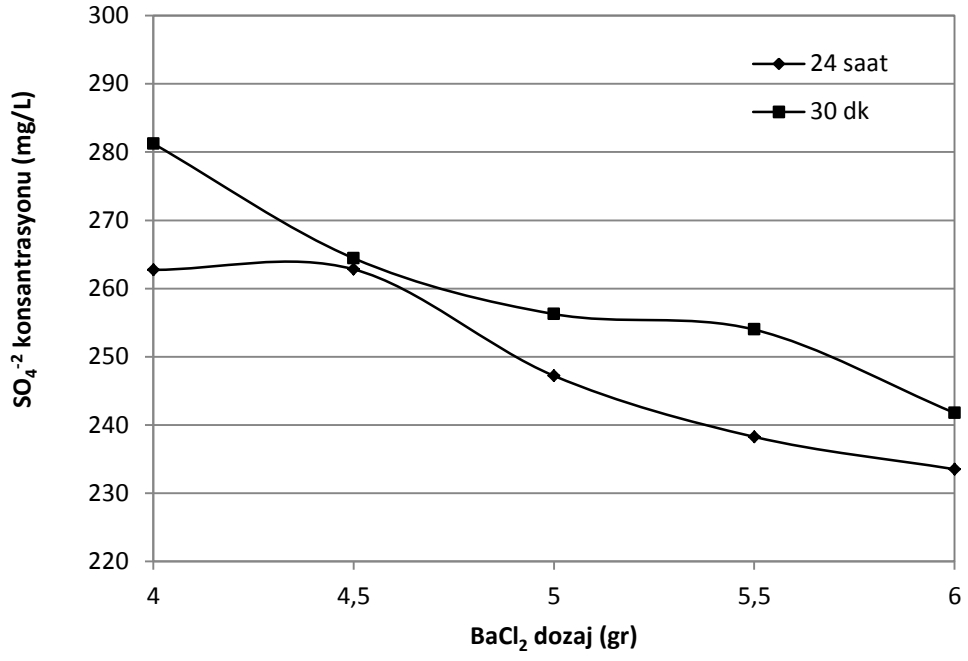
Şekil 6.15 Farklı pH'larda BaCl₂ ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat konsantrasyonları



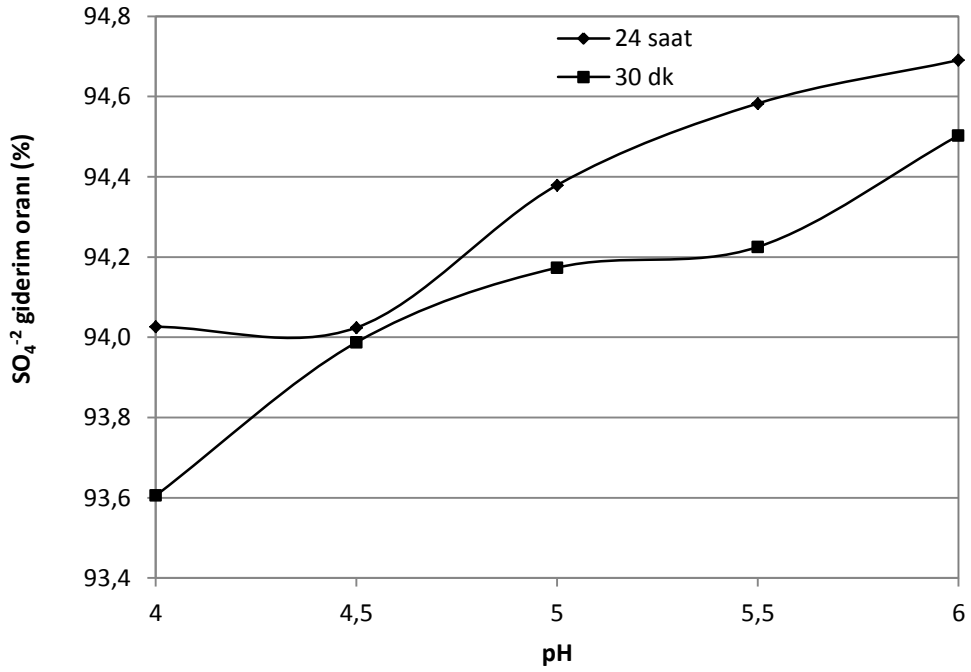
Şekil 6.16 Farklı pH'larda BaCl_2 ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat giderim oranları

Çizelge 6.17 Farklı BaCl_2 dozajları ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat değerleri

Dozaj (gr)	SO_4^{2-} konsantrasyonu (mg/L)	
	30 dk	24 saat
4	281,229	262,733
4,5	264,435	262,816
5	256,257	247,202
5,5	253,98	238,256
6	241,768	233,508



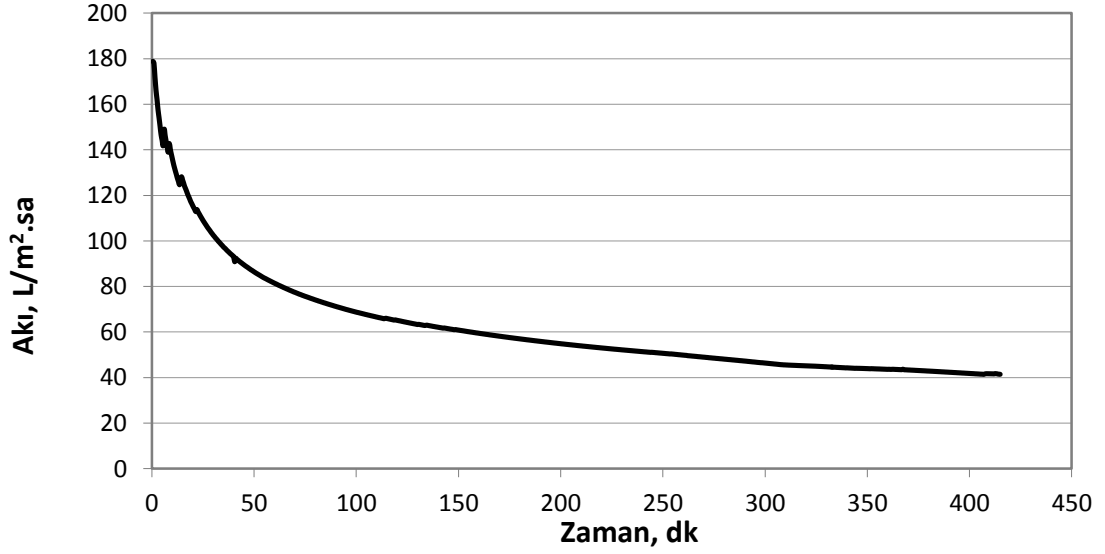
Şekil 6.17 Farklı BaCl₂ dozajları ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat konsantrasyonları



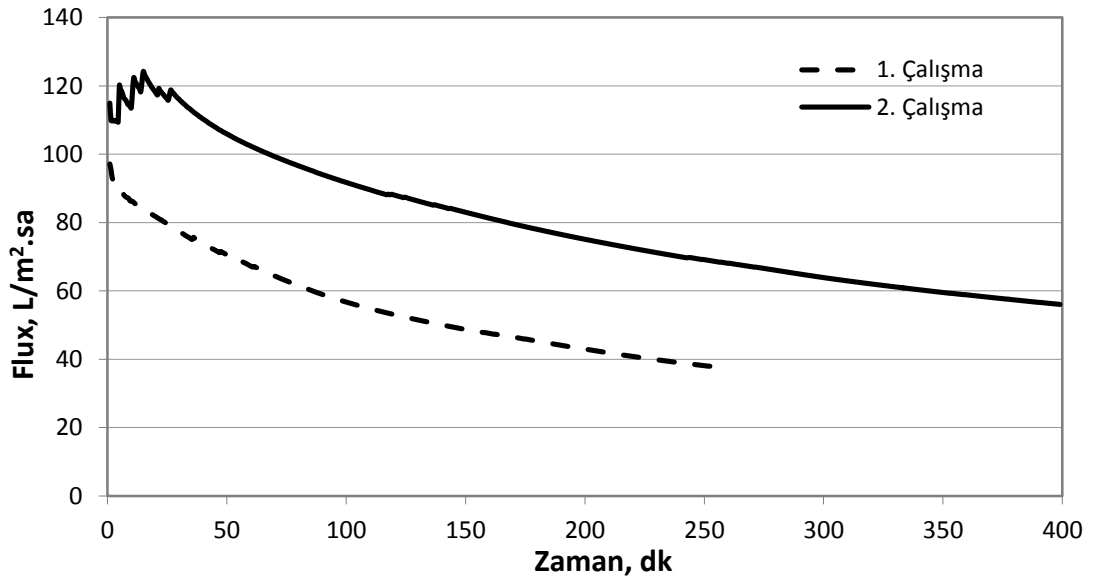
Şekil 6.18 Farklı BaCl₂ dozajları ile yapılan çöktürme sonucunda elde edilen sülfat giderim oranları

6.6 Sülfat Çöktürme Sonucunda Elde Edilen Numunelerin Membran Filtrasyonu

Sülfat çöktürme işlemi sonucunda elde edilen numuneler kaba partiküllerin NF270 membranını tıkamaması amacıyla önce 2 bar basınç altında MV020 membranından geçirilmiştir (Şekil 6.19). MV020 membranından elde edilen süzöntü 10 bar basınç altında NF270 membranına verilmiştir. Buna ilişkin filtrasyon akıları Şekil 6.20’de verilmiştir.



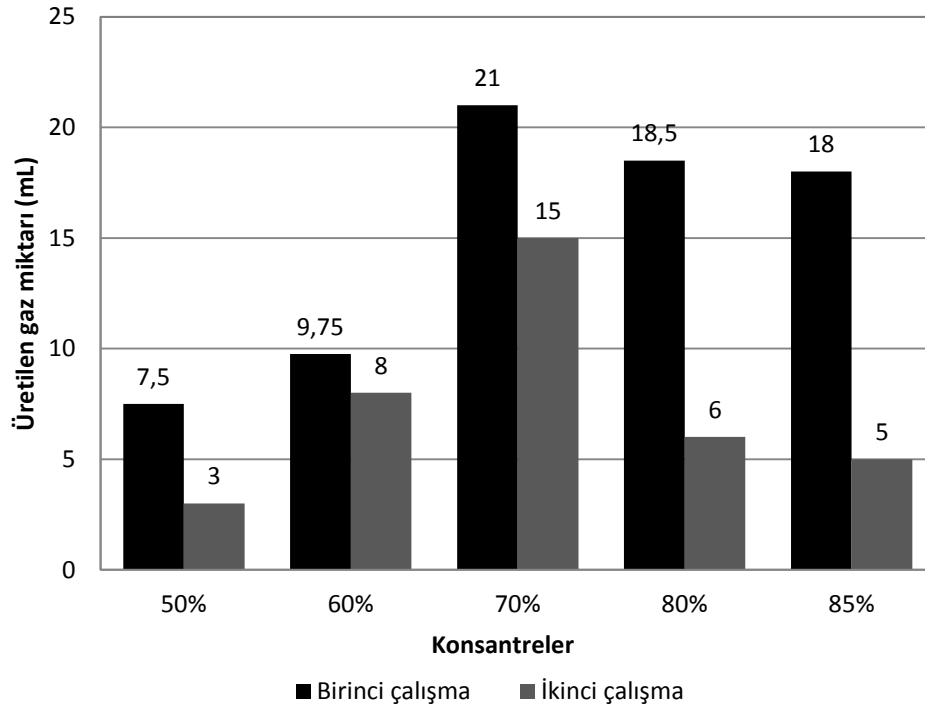
Şekil 6.19 Sülfat çöktürme gerçekleştirilen numunenin MV020 mikrofiltrasyon membranı ile süzülme akısı



Şekil 6.20 Sülfat çöktürme gerçekleştirilen numunenin NF270 membranı ile süzülme akıları

6.7 Sülfat Çöktürme Sonucunda Elde Edilen Membran Konsantrelerinin BMP Ölçümleri

Sülfat çöktürme sonucunda elde edilen numuneler NF270 membranından geçirildikten sonra elde edilen konsantreler ile BMP testleri yapılmıştır. Üretilen gaz miktarları Şekil 6.21’de verilmiştir.



Şekil 6.21 Boyama çıkışı ve dengeleme havuzundan alınan numunelerde sülfat çöktürme işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen BMP ölçümleri.

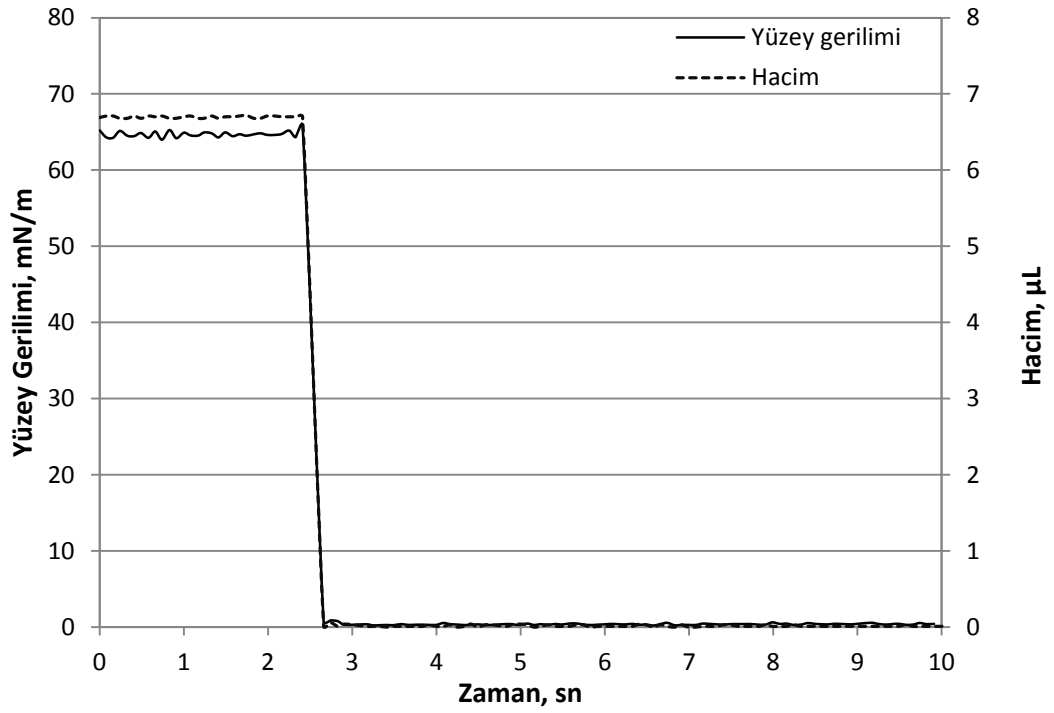
6.8 Temas Açısı Ölçümleri

6.8.1 UP150 Membranı

Temiz ve arıtma işleminden sonra elde edilen kirli UP150 membranlarının temas açısı ölçümleri Şekil 6.22-31’de gösterilmiştir. Yapılan ölçümlerde temiz membranların temas açılarının ve yüzey gerilimlerinin daha düşük olduğu, kirli membranlarda ise bu değerlerin yükseldiği görülmüştür. Bu durum, membranın ıslanabilirliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır.



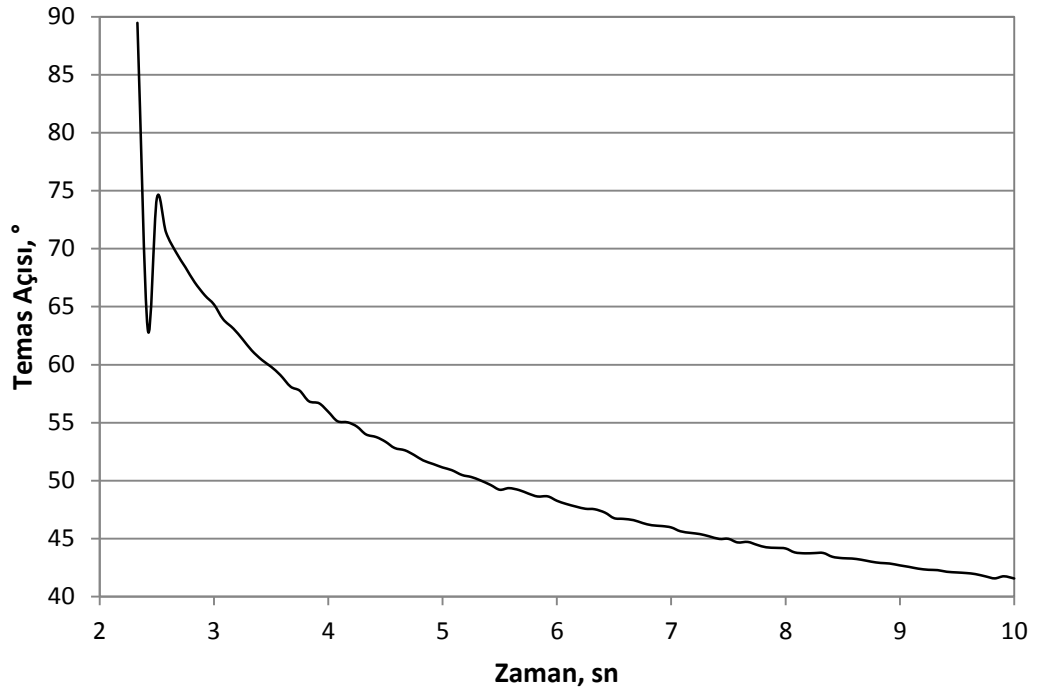
Şekil 6.22 Temiz UP150 membranının temas açısı ölçümü



Şekil 6.23 Temiz UP150 membranının yüzey gerilimi



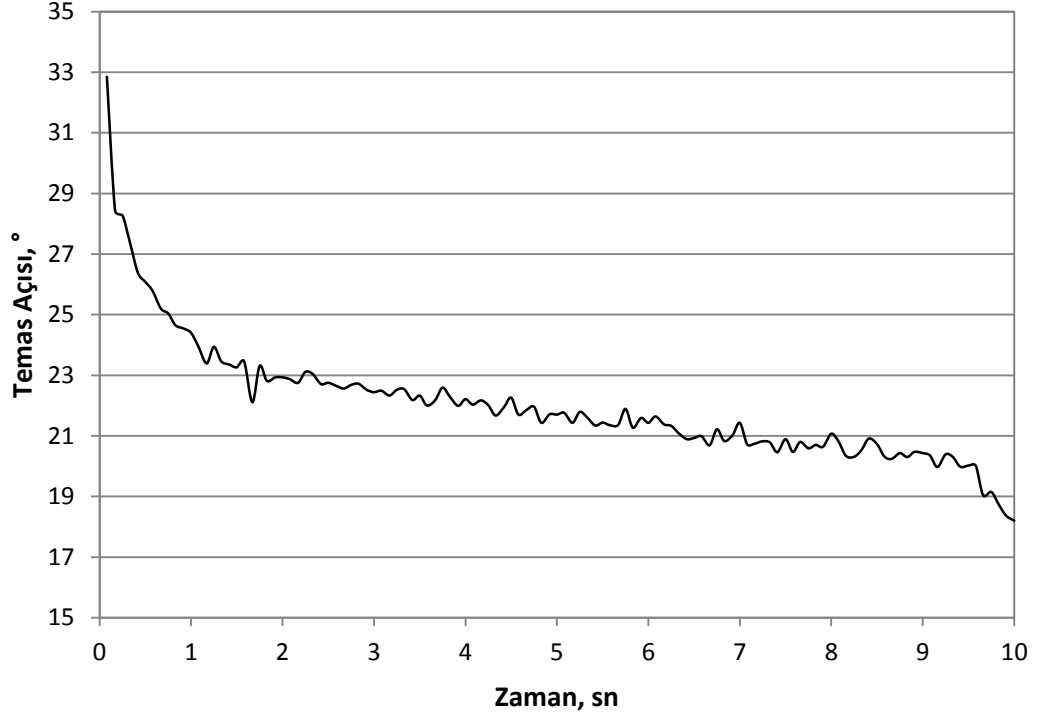
Şekil 6.24 Kirli UP150 membranının temas açısı ölçümü



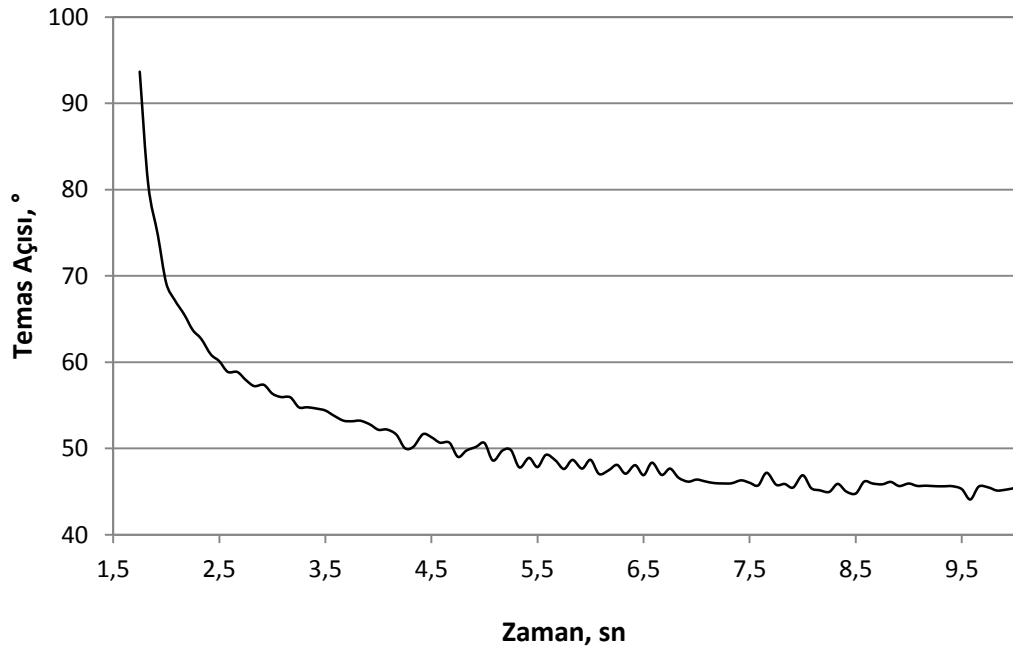
Şekil 6.25 Kirli UP150 membranının temas açısı ölçümü (II)

6.8.2 NF270 Membranı

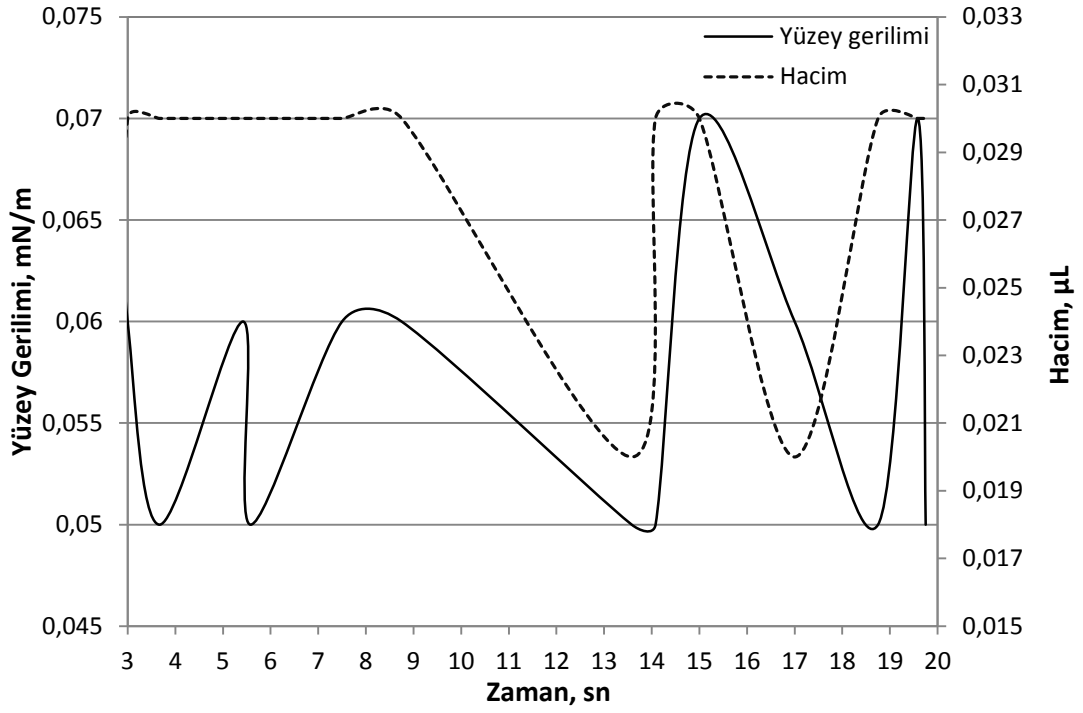
Temiz ve arıtma işleminden sonra elde edilen kirli UP150 membranlarının temas açısı ölçümleri Şekil 6.26-39'de gösterilmiştir.



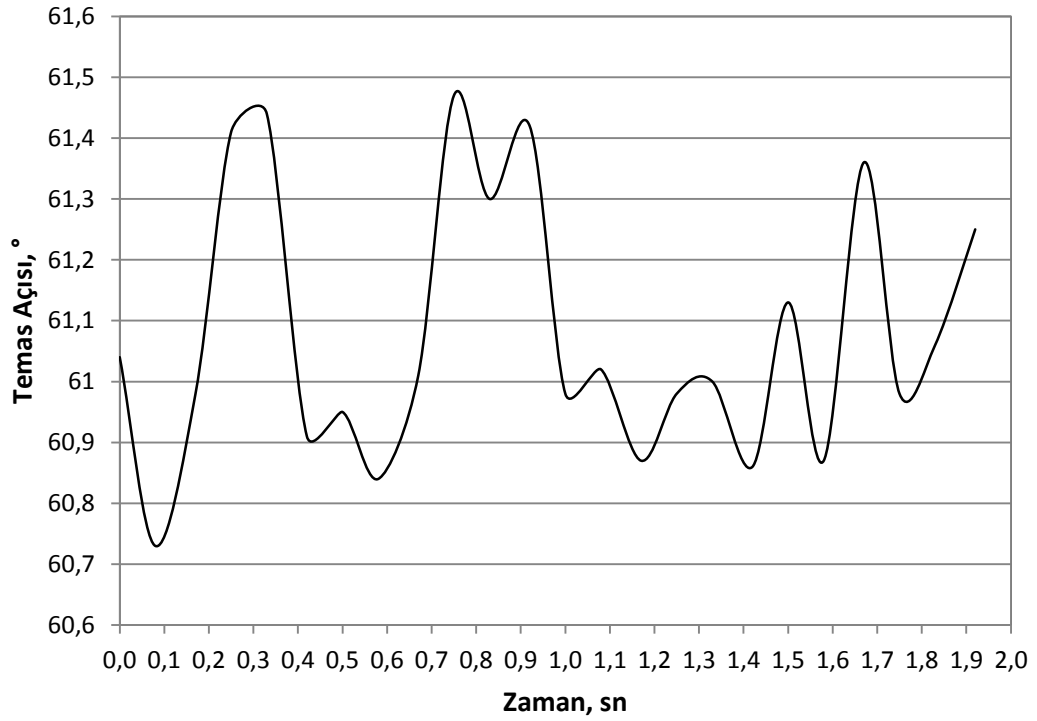
Şekil 6.26 Temiz NF270 membranının temas açısı ölçümleri



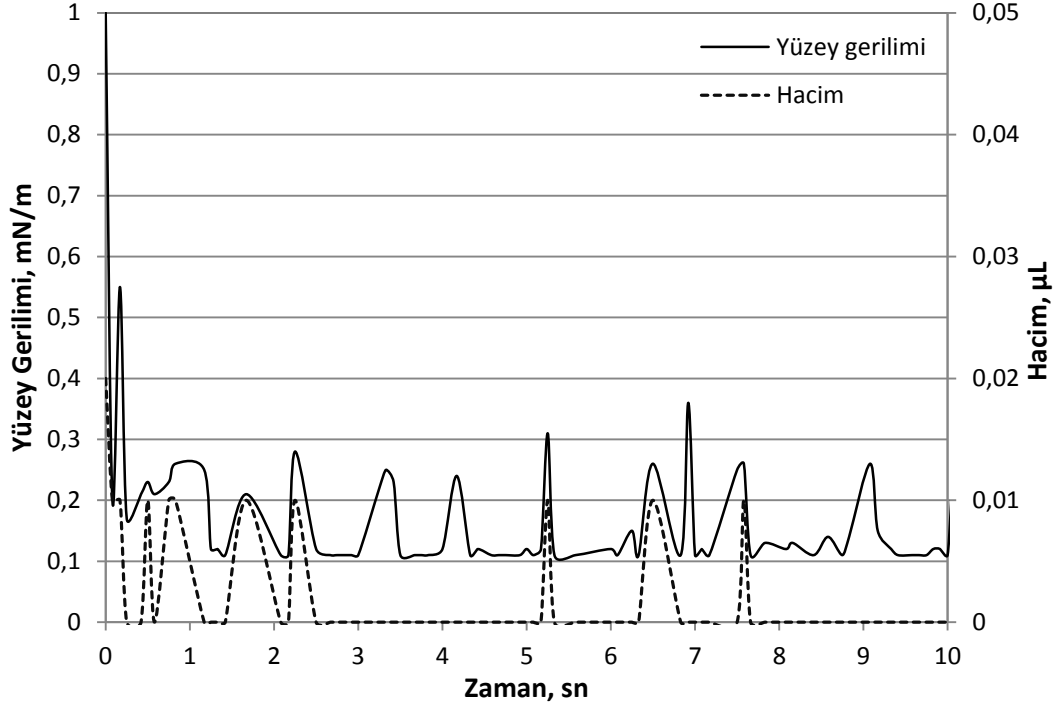
Şekil 6.27 Sülfat çöktürme sonrası NF270 membranının temas açısı ölçümleri



Şekil 6.28 Sülfat çöktürme sonrası NF270 membranının yüze gerilimi ölçümleri



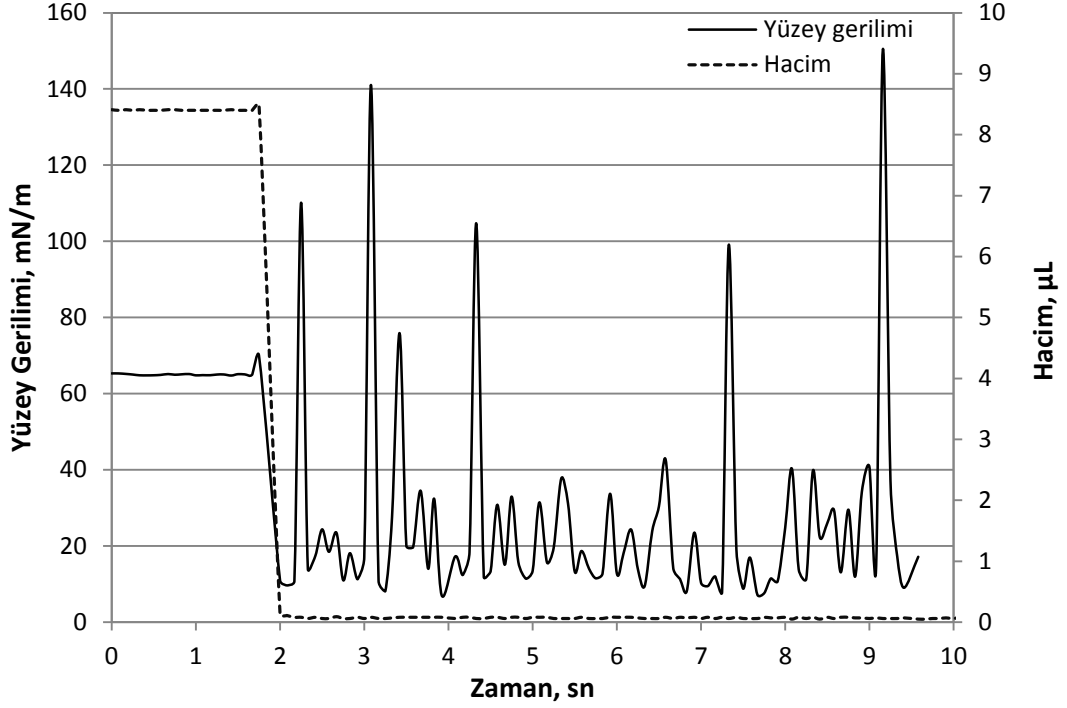
Şekil 6.29 %80 Kasar – %20 Boyama Çıkışı atıksularının arıtılması sonucu kirlenen NF270 membranının temas açısı ölçümleri



Şekil 6.30 %80 Kasar – %20 Boyama Çıkışı atıksularının arıtılması sonucu kirlenen NF270 membranının yüzey gerilimi ölçümleri



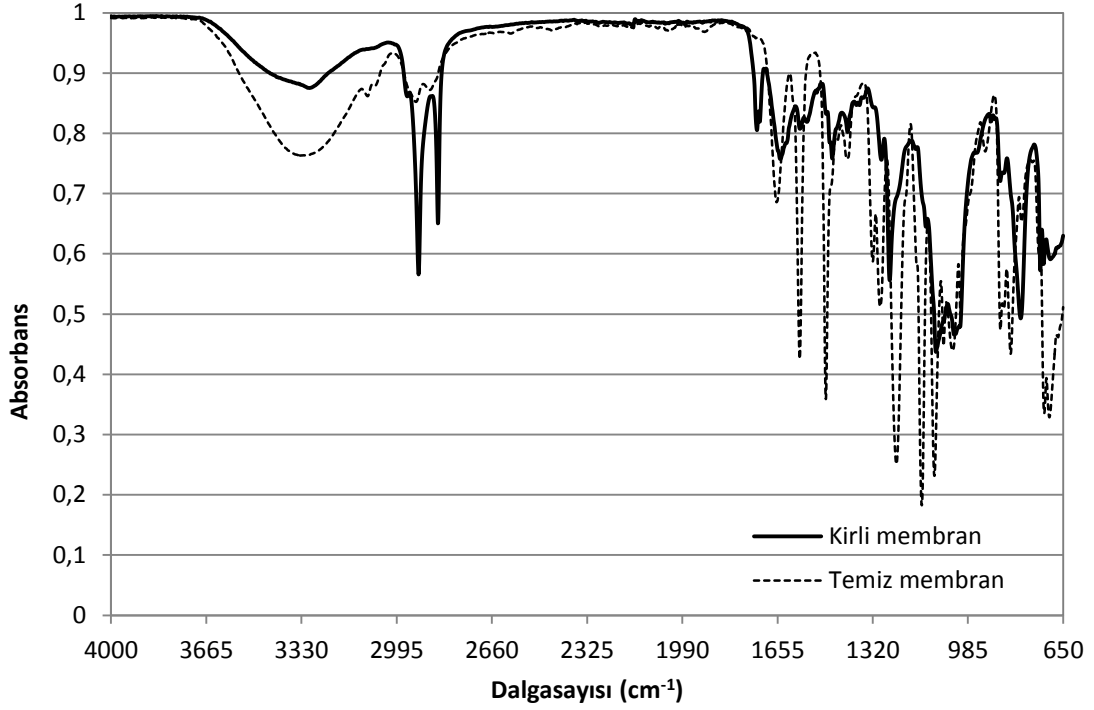
Şekil 6.31 Dengeleme havuzundan alınan numunelerin arıtılması sonucunda kirlenen NF270 membranının temas açısı ölçümleri



Şekil 6.32 Dengeleme havuzundan alınan numunelerin arıtılması sonucunda kirlenen NF270 membranının yüzey gerilimi ölçümleri

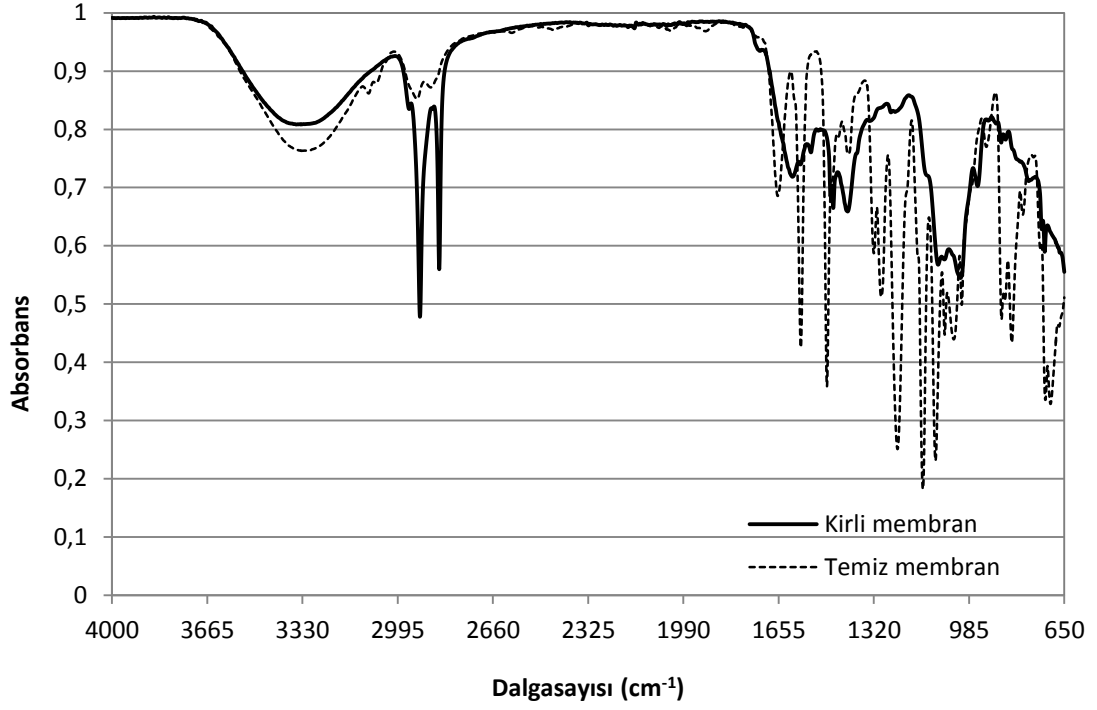
6.9 FTIR Analizleri

UP150 ve NF270 membranlarına ait FTIR analizleri Şekil 6.33-45'te verilmiştir. Temiz UP150 membranında yapılan ölçümler sonucunda elde edilen grafikte (Şekil 6.33) oluşan pikler incelendiğinde, 1580 cm^{-1} civarında görülen pik değer $\text{C}=\text{C}$ aromatik halka bağlarına, 1140 cm^{-1} civarında görülen pik değer $\text{S}=\text{O}$ gerilme bağına denk gelmektedir ve sülfon varlığını göstermektedir. Bu iki dalgasayısında yapılan absorban ölçümlerinde PES'ten oluşan UP150'nin yapısı görülmektedir. Şekil 6.33'te dengeleme havuzundan alınan numunelerin filtrasyonu ile elde edilen kirli membran ile temiz membran karşılaştırıldığında, 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} 'lik ölçümlerde farklılık görülmektedir. 2920 cm^{-1} seviyesindeki absorban $\text{C}-\text{H}$ gerilme bağı yapan alkanları, 2850 cm^{-1} seviyesindeki absorban $\text{C}-\text{H}$ aldehit bağlarını, 1730 cm^{-1} civarında elde edilen absorban aldehit $\text{C}=\text{O}$ gerilme bağlarını, 800 cm^{-1} 'de elde edilen absorban ise amin $\text{N}-\text{H}$ bükülme bağlarını göstermektedir [37-39].

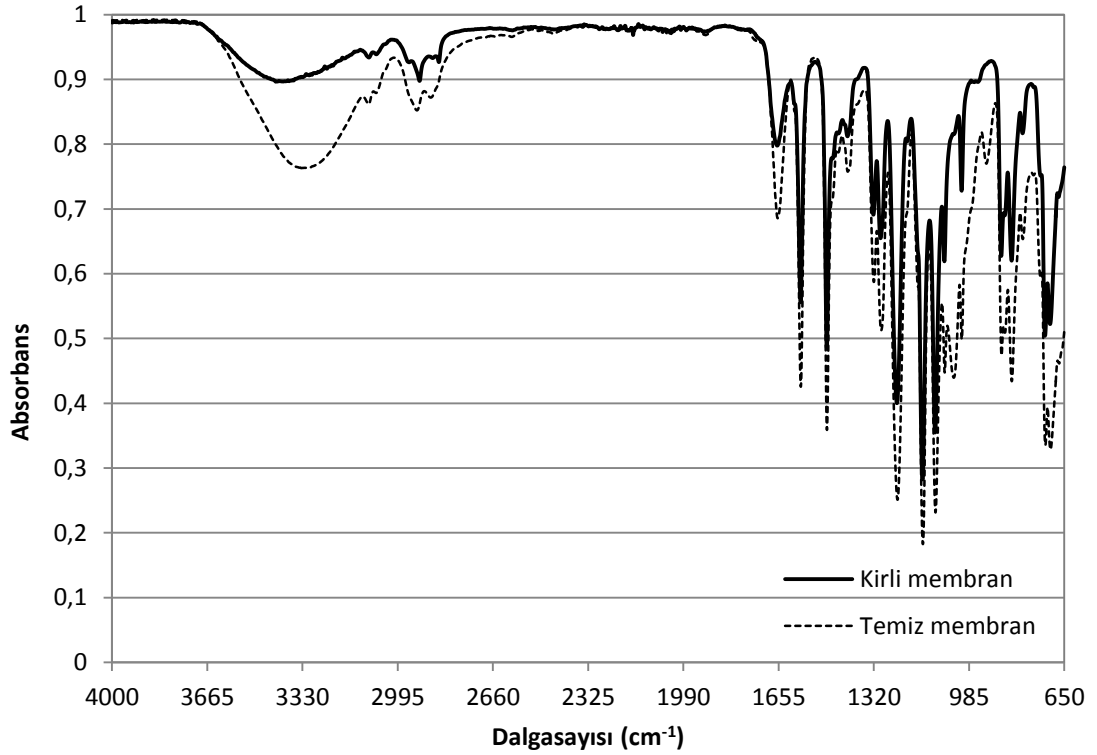


Şekil 6.33 Dengeleme havuzundan alınan numunelerin UP150’de arıtılması sonucu elde edilen membranların FTIR analizleri

Şekil 6.34’da %80 Kasar – %20 Boyama çıkışı karışımından oluşan numunelerin filtrasyonu ile elde edilen kirli membran ile temiz membran karşılaştırıldığında, 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , ve 1400 cm^{-1} ’lik ölçümlerde farklılık görülmektedir. 2920 cm^{-1} seviyesindeki absorbans C-H gerilme bağı yapan alkanları, 2850 cm^{-1} seviyesindeki absorbans C-H aldehit bağlarını, 1400 cm^{-1} ’de elde edilen absorbans ise alkil halid C-F gerilme bağlarını göstermektedir [37-39]. Şekil 6.34 ve Şekil 6.35’deki grafikler incelendiğinde, kirli membran ile temiz membran değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür.

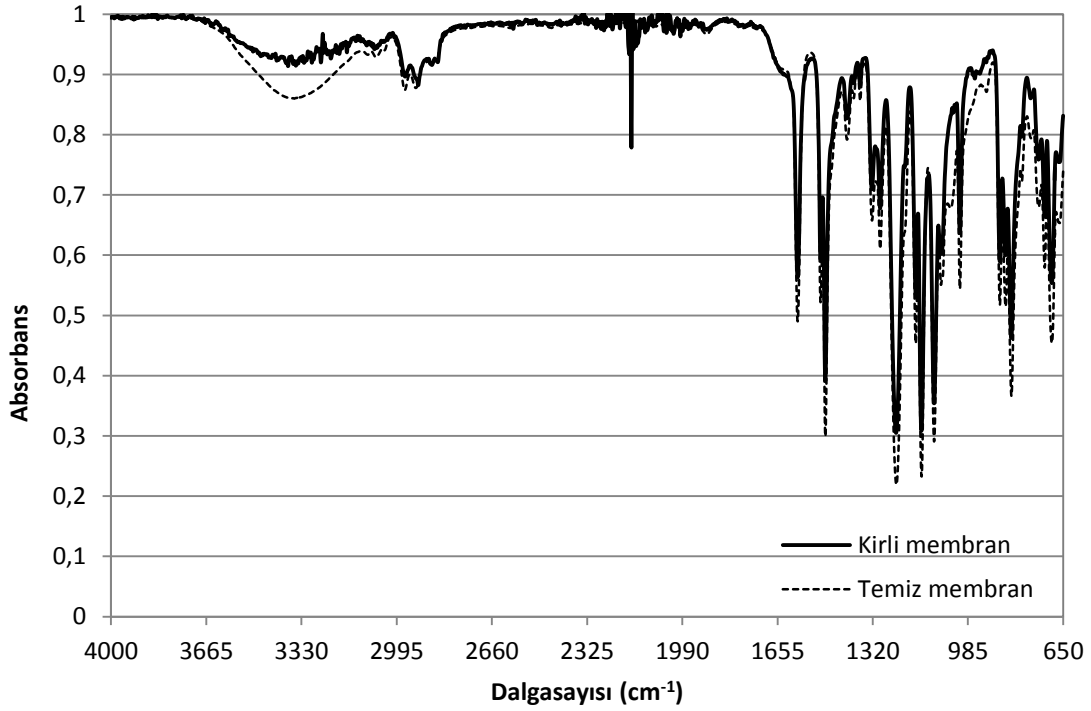


Şekil 6.34 %80 Kasar – %20 Boyama çıkışından oluşan atıksuyun UP150 ile süzülmesi sonucu elde edilen kirli membranın FTIR analizi



Şekil 6.35 %80 Kasar – %20 Boyama çıkışından oluşan atıksuyun UP150 ile süzülmesi sonucu elde edilen kirli membranın FTIR analizi (II)

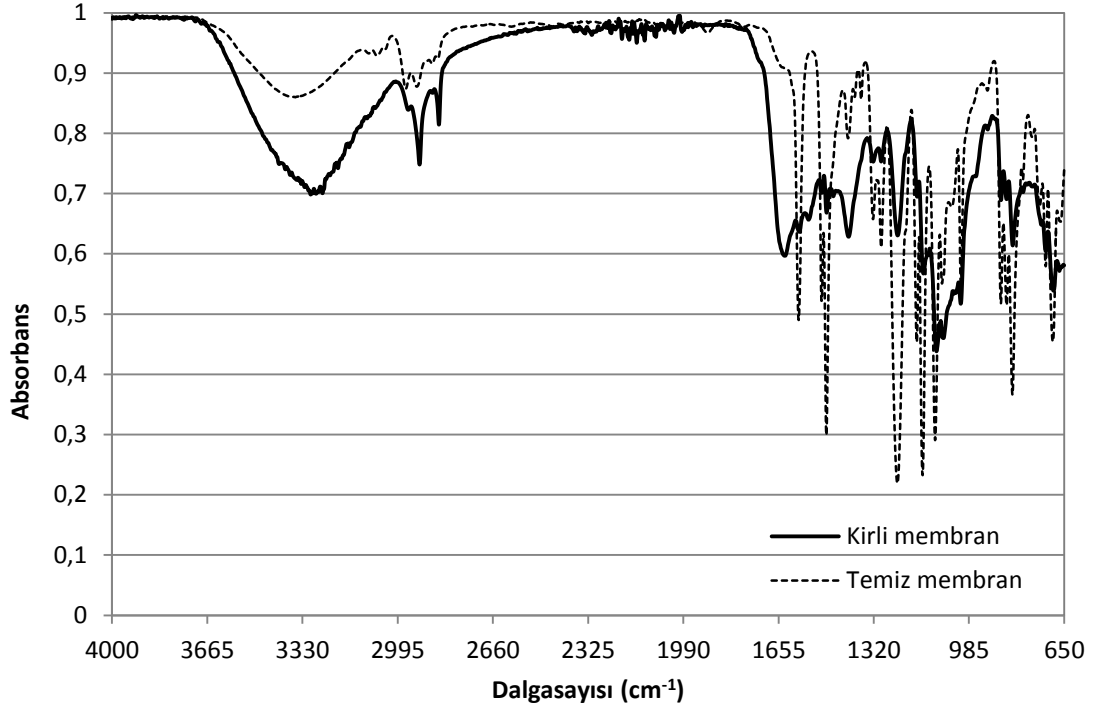
Dengeleme havuzundan alınan numunelerin 5µm kartuş filtre + UP150 + NF270'ten geçirilmesi sonucu elde edilen kirli NF270 membranı ile temiz membran karşılaştırıldığında (Şekil 6.36) 2170 cm^{-1} seviyesinde bir pik görülmektedir. Bu pik değerinin alkin $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına denk geldiği tespit edilmiştir [38].



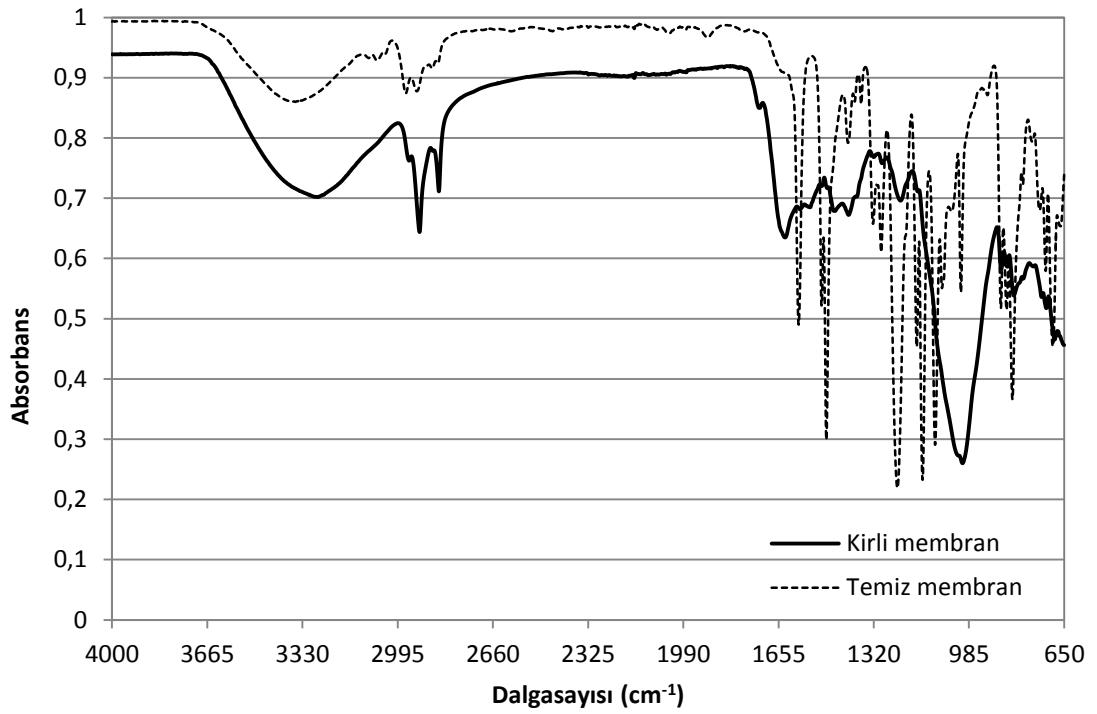
Şekil 6.36 Dengeleme havuzundan alınan numunelerin NF270 membranında filtre edilmesi sonucu elde edilen kirli membranın FTIR analizi

Şekil 6.37'da %80 Kasar - %20 Boyama çıkışı karışımından oluşan numunelerin 5µm kartuş filtre + UP150 + NF270'ten geçirilmesi sonucu elde edilen kirli NF270 membranı ile temiz membran karşılaştırıldığında, 1415 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 3340 cm^{-1} civarlarında pikler yakalanmıştır. 1415 cm^{-1} karbonat iyonuna, 1640 cm^{-1} organik nitrata, 2850 cm^{-1} aldehit C-H gerilim bağlarına ve 3340 cm^{-1} ise amin N-H gerilim bağını işaret etmektedir [38-39].

Şekil 6.38'da sülfat çöktürme işlemi sonrasında atıksuyun filtrasyon işlemine tabi tutulması ile elde edilen NF270 membranı ile temiz membranın karşılaştırılması görülmektedir. 2850 cm^{-1} 'de görülen pik aldehit C-H gerilim bağlarına, 1620 cm^{-1} 'deki pik alken $\text{C}=\text{C}$ gerilim bağlarına denk gelmektedir [37-39].



Şekil 6.37 %80 Kasar – %20 Boyama çıkışı karışımından oluşan atıksuyun 1 μm + UP150 + NF270 10 bar’da arıtımı sonucunda elde edilen kirli NF270 membranının FTIR analizi.



Şekil 6.38 Sülfat çöktürme işleminden geçirilmiş atıksuyun NF270 membranında 5 barda arıtılması sonucunda elde edilen kirli membranın FTIR analizi

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında tekstil atıksularının membran sistemleri ile arıtılması sonucu oluşan konsantrelerin karakterizasyonu yapılmış ve biyokimyasal metan üretimine uygunlukları araştırılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Membran sistemi işletilirken, ön arıtma uygulanmayan atıksularda akının düştüğü ve filtrasyon süresinin uzadığı görülmüştür. Bu durum tekstil atıksuları için ön arıtmanın gerekliliğini göstermektedir.

Bununla birlikte, ön arıtmada kullanılan ve 3 bar TMP altında işletilen UP150 membranının KOİ'nin büyük bir kısmını giderdiği belirlenmiştir.

5 ve 10 bar TMP altında NF270 ile verimli bir filtrasyon elde edilirken, NF90 ile yapılan çalışmalarda çok uzun sürelerde bile istenilen süzüntü değerlerine ulaşamamıştır. Bu iki membran arasındaki en önemli farklılık MWCO'larının farklı olmasıdır. İstenilen akını elde edilemesi sebebiyle çalışmalara NF270 membranı ile devam edilmiştir.

Konsantrelerdeki KOİ:Sülfat oranının düşük olması biyogaz üretimini olumsuz yönde etkilediği literatur bilgilerinden bilinmektedir. %80 kasar – %20 boyama çıkışı karışımları ile yapılan çalışmalarda, KOİ:Sülfat oranının en yüksek olduğu değer %70 konsantrenin elde edildiği aralıklardadır. Sülfat konsantrasyonunun %80 ve %85 süzüntü elde edilen konsantrelerde daha fazla arttığı ve bununla birlikte membran akısının düşmesi sonucunda arıtma için daha fazla sürenin gerektiği dikkate alındığında %70 süzüntüsünün elde edildiği konsantre değerinde çalışma yapılmasının daha uygun olacağı kanaatine varılmıştır.

Membranların kirlenme miktarlarının tespit edilebilmesi amacıyla FTIR, temas açısı ve yüzey gerilimi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Membran yüzeyinde organik madde birikiminin olduğu ve bunların membranın ıslatılabilirliğini yani hidrofiliğini azalttığı görülmüştür.

Çalışmanın başlangıcında tekstil atıksularına herhangi bir işlem uygulanmadan BMP ölçümleri yapılmıştır. Bu numunelerde bir haftalık süreç içerisinde kayda değer bir biyogaz üretimi olmamıştır. Bu aşamadan sonra tekstil fabrikasının kasar ve boyama çıkışı atıksularının karakterizasyonları belirlenmiş ve farklı oranlarda karışımların BMP testleri yapılmıştır. Farklı kasar+boya banyo suları karışımının BMP ölçümleri sonucunda en uygun karışım miktarının biyogaz üretimi 60 mL olan %80 Kasar – %20 olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca, sülfat konsantrasyonunu düşürebilmek amacıyla atıksuda sülfat çöktürme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda numunelerin sülfat içerikleri düşürülmüştür. Beklenenin aksine, BMP ölçümleri sonucunda elde edilen biyogaz üretim değerlerinin, sülfat çöktürme yapılmayan numunelerin biyogaz üretimlerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Literatürde tekstil atıksularının konsantreleri ile ilgili BMP testi çalışılmamıştır. Giderilen KOİ miktarına göre üretilen biyogaz miktarı ve metan yüzdesinin öngörülenden düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum tekstil konsantrelerinin kirlilik yüklerinden kaynaklanabilmekle birlikte, BMP testinde bakteriler için herhangi bir vitamin kullanılmamasından da kaynaklanabilir. Biyogaz üretimini ve metan yüzdesinin artırılması için ek çalışmalar yapılması gerektiğini göstermektedir.

%80 Kasar – %20 Boyama çıkışı karışımında yapılan çalışmalarda yüksek KOİ giderimi ve biyogaz üretimi elde edilirken, %50 Kasar - %50 Boyama çıkışından oluşan atıksularda düşük giderim ve biyogaz üretimi gözlemlenmiştir. Bu durum atıksu karakterizasyonunun bilinmesinin önemini göstermektedir. Biyokimyasal metan üretimi sonucunda KOİ değerinin %70'lere varan verimlerde giderilebildiği görülmüştür. Bu oran aynı zamanda anerobik arıtma ile giderilebilecek organik madde miktarını da göstermektedir. Anaerobik arıtımın membran konsantresi için kullanılabilir bir seçenek olduğu da belirtilebilir. Bu verim miktarlarının arttırılabilmesi için ilave

araştırmalar yapılması gerekmektedir. Bu sayede tekstil atıksuları arıtılırken, bir yandan da problemli olarak görölen konsantrelerin çevre dostu bir arıtma yöntemi ile bertarafı da gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Jørgensen, S.E., (1979). Industrial Waste Water Management, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- [2] Gökkuş, Ö., (2006). Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [3] Pekel, L.C., (2009). Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atıksu Arıtma Sisteminin Genelleştirilmiş Tahmin Edici Kontrol (GPC) ile pH Kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency, (1997). EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of Textile Industry, Washington.
- [5] Verma, A. K., Dash, R. R. ve Bhunia, P., (2011). "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters", Journal of Environmental Management, 93:154-168.
- [6] Cervantes, F. J., Pavlostathis, S. G. ve Van Haandel, A. C., (2006). Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters: Principles and Applications, IWA Publishing, London.
- [7] Sharma, K. P., Sharma, S., Subhasini Sharma, Singh, P. K., Kumar, S., Grover, R. ve Sharma P. K, (2007). "A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests", Chemosphere, 69:48-54
- [8] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigham, P., (2001). "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with proposed alternatives", Bioresource Technology, 77:247:255.
- [9] Kang, S.F. ve Chen, M.C., (1997). "Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent", Water Science and Technology, 36(12):215-222.
- [10] Patel, H. ve Vashi, R.T., (2010). "Treatment of textile wastewater by adsorption and coagulation", E-Journal of Chemistry, 7 (4): 1468-1476.
- [11] Pala, A. ve Tokat, E., (2002). "Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives", Water Research, 36:2920-2925.

- [12] Işık M. ve Sponza, D. T., (2008). "Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater", *Separation and Purification Technology*, 60:64-72.
- [13] Muda, K., Aris, A., Salim, M. R., Ibrahim, Z., Yahya, A., van Loosdrecht M. C. M., Ahmad, A. ve Nawahwi, M. Z., (2010). "Development of granular sludge for textile wastewater treatment", *Water Research*, 44:4341-4350.
- [14] Çoban, A., (2009). *Tekstil Atıksularının Anaerobik Arıtımı (Renk ve KOİ giderimi)*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [15] Ciardelli, G., Corsi, L. ve Marucci, M., (2000). "Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry", *Resources, Conservation and Recycling*, 31:189-197.
- [16] Tchobanoglous, G., Metcalf & Eddy, (2003). *Wastewater Engineering: Collection, Treatment, Disposal*, International Edition, Mc Graw Hill Book Co., New York.
- [17] Lonsdale, H. K., (1982). "The growth of membrane technology", *Journal of Membrane Science*, 10:81-181.
- [18] Singh, R., (2006). *Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems, Design and Operation*, Elsevier Ltd., Oxford.
- [19] Judd, S., (2006). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*, First Edition, Elsevier Ltd., Oxford.
- [20] Li, N., Fane, A., Ho, W.S. ve Matsura. T., (2008). *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Inc.
- [21] Baker, R. W., (2004). *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd.
- [22] Odendaal, P. E., (1996). *Water Treatment Membrane Processes*, American Water Works Association.
- [23] Rautenbach, R., Albrecht, R., (1989). *Membrane processes*, John Wiley and Sons Ltd., Aaru.
- [24] Comstock, S. E. H., Boyer, T. H. ve Graf, K. C., (2011). "Treatment of nanofiltration and reverse osmosis concentrates: Comparison of precipitative softening, coagulation, and anion exchange", *Water Research*, 45:4855-4865.
- [25] Kaykioğlu, G., (2010). *Biyolojik ön arıtmalı membran sistemler ile tekstil atıksularının geri kazanımı*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [26] Zylla, R., Sojka-LEdakowicz, J., Stelmach, E. ve Ledakowicz, S., (2006). "Coupling of membrane filtration with biological methods for textile wastewater treatment", *Desalination*, 198:316-325.
- [27] Gavala, H. N ve Lybertos, G., E., (2001). "Influence of anaerobic culture acclimation on the degradation kinetics of various substrates", *Biotechnology and Bioengineering*, 74:181-195.

- [28] Maya-Altamira, L., Baun, A., Angelidaki, I. ve Schmidt, J. E., (2007). "Influence of wastewater characteristics on methane potential in food-processing industry wastewaters", *Water Research*, 42:2195-2203.
- [29] Nallathambi Gunaseelan, V., (1997). "Anaerobic Digestion of Biomass for Methane Production: A Review", *Biomass and Bioengineering*, 13:83-117.
- [30] Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J. M., Junqua, G. ve Steyer, J. P., (2010). "Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A Review", *Process Biochemistry*, 45:431-440.
- [31] Eaton, A. D. ve Franson M. A. H., (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition, American Public Health Association.
- [32] Microdyn-Nadir, Product Catalogue, http://www.microdyn-nadir.de/cms/pdf/produkte/en/1_katalog_engl_rz_screen.pdf, 12 Haziran 2012.
- [33] Dow Water & Process Solutions, Reverse Osmosis and Nanofiltration, <http://www.dowwaterandprocess.com/products/ronf.htm>, 12 Haziran 2012.
- [34] İnce, O., Aman Öz, N., Kasapgil İnce, B., ve Koçarslan, B., (2003). "Bir Alkollü İçki Endüstrisi Anaerobik Arıtma Sistemi Performansının Değerlendirilmesi ve Biyolojik Çamurun Karakterizasyonu", *Su Kirlenmesi Kontrolü*, 13 (3):1-7.
- [35] Öz Eldem, N. ve Öztürk, İ., (2006). "Anaerobik arıtmada pH ve amonyak inhibisyonu", *itü dergisi*, 5(1):3-14.
- [36] O'Flaherty, V., Lens, P., Leahy B., ve Colleran E., (1997). "Long-Term Competition Between Sulphate-Reducing And Methane-Producing Bacteria During Full-Scale Anaerobic Treatment Of Citric Acid Production Wastewater", *Water Research*, 32:815-825.
- [37] Central Connecticut State University, Chemistry and Biochemistry, <http://www.chemistry.ccsu.edu/glagovich/teaching/316/ir/table.html>, 10 Haziran 2012.
- [38] University of California, Los Angeles, Chemistry and Biochemistry, IR Absorption, <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irtable.html>, 10 Haziran 2012.
- [39] Meyers, R. A., (2000). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Muhammed İberia AYDIN
Doğum Tarihi ve Yeri : 24.06.1987 / Bolu
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : iberiaaydin@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	YTÜ	2010
Lise	Sayısal	Şişli Halil Rıfat Paşa Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011 -	İstanbul Üniversitesi	Araştırma Görevlisi