

Farklı Özelliklere Sahip Polimerik Membranlarla Eysel Atıksuların Arıtılması

Harun ELCİK^{1,3,*}, Suna Özden ÇELİK², Mehmet ÇAKMAKCI³, Elif ÜNAL³, Burcu KAYA³

¹Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bayburt

²Namık Kemal Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ

³Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul

Öz

Bu çalışmada, ticari ve laboratuvar ortamında üretilen farklı özelliklere sahip polimerik membranlarla evsel atıksuların arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma dikey akışlı düz plaka membran modülünde 4 adet ticari membran (UP005, UP020, US100 ve NF270) ve 5 adet farklı oranlarda hazırlanmış kitosan (Ct) ve Fe₃O₄ katkılı poliakrilonitril (PAN) membranlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Eysel atıksu içerisindeki organik madde gideriminde en yüksek verim (%70, KOI) %2 Fe₃O₄/PAN membranı ile elde edilmiştir. Membranların filtrasyon akılarına göre, kitosan ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin akı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını belirlenmiştir. Filtrasyon akısının azalması, büyük oranda atıksu içerisindeki organik ve inorganik askıda katı maddelerin membran yüzeyinde birikmesi sebebiyle meydana gelmiştir. Bu çalışmada ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM), zayıflatılmış toplam yansıma fourier dönüşümü kızılötesi (ATR-FTIR) spektroskopisi ve temas açısı cihazları kullanılarak kirlenmiş membranların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarına göre, kirlenmiş membranların yüzeyinde %57.54 karbon (C), %38.23 oksijen (O) ve eser miktarda, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe elementleri tespit edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, evsel atıksuların arıtılmasında membran özelliklerini iyileştirici katkı maddeleri ile geliştirilmiş polimerik membranların kullanılmasıyla etkili bir arıtımın sağlanacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Membran, filtrasyon, polimer, evsel atıksu, arıtma

Municipal Wastewater Treatment with Polymeric Membranes Having Different Characteristics

Abstract

In this study, municipal wastewater treatability has been investigated with commercial and laboratory scale fabricated polymeric membranes having different characteristics. Studies were performed using 4 commercial membranes (UP005, UP020, US100 and NF270) and 5 polyacrylonitrile (PAN) membranes prepared with different ratios of chitosan (Ct) and Fe₃O₄ in a vertical flow flat plate membrane module. The maximum yield for the removal of organic substances in municipal wastewater (70%, COD) was obtained by 2% Fe₃O₄ / PAN membrane. According to the membrane filtration flux, there is no significant effect of chitosan and Fe₃O₄ nanoparticles on flux. The reduction of filtration flux have occurred due to the accumulation of the considerable amount of organic and inorganic suspended solids on the membrane surface. Also, in this study, characterization of fouled membranes were performed using scanning electron microscope (SEM), attenuated total reflection-fourier infrared (ATR-FTIR) spectroscopy and contact angle device. According to the results of characterisation studies, 57.54% carbon (C), 38.23% oxygen (O) and trace amounts of Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe elements were determined on the surface of fouled membranes. The results showed that polymeric membranes which modified with high property additives would be provided efficient municipal wastewater treatment.

Keywords: Membrane, filtration, polymer, municipal wastewater, treatment

* e-mail: helcik2010@gmail.com

1. Giriş

Artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji ile birlikte üretilen atıksu miktarları da her geçen gün artmaktadır. Mevcut su kaynaklarının korunabilmesi ve üretilen atıksuların yeniden kullanımının sağlanabilmesi için hali hazırda kullanılan konvansiyonel arıtma sistemlerinin yerine ileri düzey arıtma sistemlerinin kullanılması gerekmektedir. Son yıllarda, membran esaslı arıtma teknolojileri, maliyet verimliliği ve yüksek çıkış suyu kalitesi sebebiyle, evsel atıksuların arıtılmasında kullanılan konvansiyonel kum filtrasyonu ve aktif çamur proseslerine alternatif olarak oldukça ilgi görmektedir [1]. Evsel atıksuların arıtılması ve yeniden kullanılması için kademeli olarak tasarlanmış düşük basınçlı membranların (ör., mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF)) sonrasında yüksek basınçlı membranların (ör., nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO)) kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır [1]. Ayrıca, membran biyoreaktörler ile birlikte NF ve/veya RO membranların kullanımı da mümkün olabilmektedir [1]. Buna ek olarak, Seib ve diğ. evsel atıksuların arıtımında düşük enerji tüketimine sahip yeni geliştirilmiş anaerobik membran biyoreaktör prosesini kullanarak oldukça yüksek organik madde giderim verimi ($BO_5 \leq 10$ mg/L) elde etmiştir [2]. Ayrıca, Zhang ve diğ. ileri osmos membran sistemini kullanarak evsel atıksuyu başarılı bir şekilde konsantre hale getirmişlerdir [3].

Su ve atıksuların arıtılmasında membran sistemlerin birçok avantajı olmasına rağmen, membran tıkanma problemleri ve üretim maliyetlerinin yüksek olması, membran teknolojilerinin kullanımını sınırlandıran en önemli dezavantajlardır. Bu sebeple, son yıllarda tıkanmaya dirençli ve düşük maliyetli polimerik membranların üretimi konusu birçok araştırmacının ilgi odağı olmuştur. Tıkanmaya dirençli ve yüksek süzüntü akısına sahip membranların üretiminde genellikle, membran özelliklerini iyileştirici katkı maddesi olarak nanopartiküller (ör., gümüş (Ag), titanyum dioksit (TiO_2), inorganik (ör., LiCl) ve organik (ör., polivinilpirolidon (PVP), polietilen glikol (PEG)) maddeler kullanılmaktadır [4]. Fontanano ve diğ. polivinilidin florür (PVDF) polimeri içerisine LiCl karıştırmıştır ve düşük konsantrasyonda LiCl içeren membranların süzüntü akısının daha yüksek olduğunu rapor etmiştir [5]. Alam ve diğ. polisülfon (PS) ile Fe_3O_4 nanopartiküllerini karıştırarak yüksek süzüntü akısına ve yüksek tuz ($NaCl$ ve $MgSO_4$) giderme verimine sahip nanokompozit membran üretmişlerdir [6]. Zodrow ve diğ. polistülfon içerisine eklediği gümüş nanopartiküller ile bakteri ve virüslerin sebep olduğu biyolojik tıkanmaya dirençli hidrofilik ultrafiltrasyon membranları üretmiştir [7]. Salehi ve diğ. kitosan katkılı polimerik membranların boya ve ağır metal gideriminde etkili olduklarını rapor etmiştir [8].

Bu çalışmanın amacı, ticari ve laboratuvar ortamında üretilen düz plaka membranlarla evsel atıksuların etkili bir biçimde arıtılması ve kirlenmiş membranların karakterizasyonunun yapılmasıdır. Bu kapsamda, 4 adet ticari ve 5 adet laboratuvar ortamında üretilmiş polimerik membran kullanılmıştır. Membranların filtrasyon sırasında süzüntü akıları incelenmiş ve su kalite parametreleri analiz edilmiştir. Ayrıca kirlenmiş membranların karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), zayıflatılmış toplam yansıma fourier dönüşümü kızılötesi (ATR-FTIR) spektroskopisi ve temas açısı cihazları kullanılarak yapılmıştır.

2. Materyal-Metot

2.1 Kimyasallar ve Atıksuyun Karakterizasyonu

Bu çalışmada, Sigma Aldrich firmasından temin edilen poliakrilonitril (PAN) (CAS No: 25014-41-9) başlıca membran polimeri olarak kullanılmıştır. Sigma Aldrich firmasından temin edilen kitosan

(CAS No: 9012-76-4) ve Fe_3O_4 nanopartikülleri membran özelliklerini iyileştirici katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin hazırlanmasında $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ kullanılmıştır. 1/2 (molar) oranında $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ saf su ile çözülmüştür ve elde edilen çözelti %30'luk NaOH'e yavaş yavaş eklenmiştir. Fe_3O_4 eldesinden sonra, süspansiyon 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş ve distile suyla birkaç kez yıkanarak fazla NaOH giderilmiştir. Daha sonra 24 saat 70 °C'de kurutulmuş toz halinde Fe_3O_4 elde edilmiştir [9]. Kitosanlı membranların hazırlanması için, 0.5 g kitosan %10'luk 50 ml asetik asit çözeltisinde çözülmüş ve homojenliğin sağlanması için 4 saat karıştırılmıştır [9]. Kimyasal çözücü olarak Merck firmasından temin edilen NMP (N-Metil 2-pirolidon) (CAS No: 872-50-4) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan atıksular İstanbul Ambarlı İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nden temin edilmiştir. Giriş atıksuyun özellikleri; Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ): 317 mg/L, Askıda Katı Madde (AKM): 500 mg/L, alkalinite: 420 mg/L $CaCO_3$, amonyum azotu: 56 mg/L, sülfat: 182 mg/L ve arıtma tesisi çıkış atıksuyunun özellikleri; KOİ: 126 mg/L, alkalinite: 420 mg/L $CaCO_3$, amonyak: 33.6 mg/L, sülfat: 182 mg/L olarak analiz edilmiştir.

2.2 Membranlar ve Membran Hazırlama Presedürü

Bu çalışmada, ticari olarak piyasada bulunan 3 adet ultrafiltrasyon (UP005, UP020, US100), 1 adet nanofiltrasyon (NF270) membranı ve laboratuvar ortamında üretilmiş 5 adet farklı özelliklere sahip polimerik membranlar kullanılmıştır. Ticari membranlara ait özellikler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Ticari membranların özellikleri

Membran	UP005	UP020	US100	NF270
Tipi	UF	UF	UF	NF
Malzeme	PES	PES	PSU	Polipiperazin
Maksimum İşletme Sıcaklığı (°C)	95	95	95	45
pH aralığı	1-14	1-14	1-14	2-11
İşletme Basıncı (bar)	3	3	3	4.8
Moleküler Ağırlık Ayırma Sınırı (MAAS)	5 kDa	20 kDa	100 kDa	200 Da
Saf su akısı (L/m^2 saat)	>30	>200	>300	5.1-11.5

PES: polietersülfon, PSU: polisülfon

Laboratuvar ortamında üretilen PAN membranlar Tablo 2'deki dökme çözeltisi kompozisyonlarına göre hazırlanmıştır.

Tablo 2. PAN membranların dökme çözeltisi kompozisyonları

Membran	PAN (gr)	Fe_3O_4 (gr)	NMP (ml)	Fe_3O_4 /PAN (%)
PAN1	6.965	0.035	43	0.5
PAN2	6.930	0.070	43	1
PAN3	6.860	0.140	43	2
		%2 Ct (ml)		Ct/PAN (%)
PAN4	7	1.75	41.25	0.5
PAN5	7	3.5	39.50	1

PAN- Fe_3O_4 membranları için, tartılan Fe_3O_4 nanopartikülleri NMP içerisine eklenmiştir ve homojen bir çözelti elde edebilmek için 5 dakika boyunca ultrasonikatör yardımı ile karıştırılmıştır. Daha sonra PAN eklenerek 70 °C sıcaklıkta, 300 rpm'de 48 saat boyunca karıştırılmıştır.

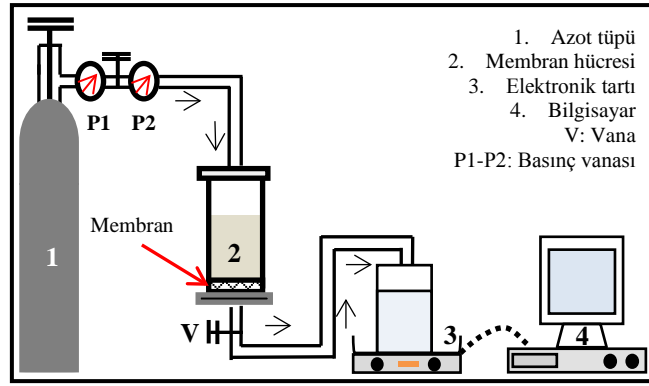
PAN-Ct membranları için, ilk önce tartılan PAN çözücü içerisine eklenmiştir ve 60 °C sıcaklıkta 300 rpm'de 24 saat boyunca karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra içerisine kitosan eklenerek

80 °C sıcaklıkta 300 rpm'de 48 saat boyunca karıştırılarak homojen bir çözelti haline gelmesi sağlanmıştır.

Polimerler tamamen çözüldükten sonra çözelti içindeki hava kabarcıklarının gitmesi için minimum 30 dakika bekletilmiştir. Polimerler cam plaka üzerine 200 µm kalınlığındaki aplikatör kullanılarak uygun çekme hızında dökülmüştür. 1-2 dakika beledikten sonra cam plaka su banyosuna daldırılarak faz dönüşümü metoduna göre membranlar hazırlanmıştır. Su banyosunda saf su kullanılmıştır ve sıcaklığı 24±1 °C 'ye ayarlanmıştır.

2.3 Membran Deney Düzenegi

Çalışmada Sterlitech firmasından temin edilen laboratuvar ölçekli dikey akışlı membran hücresi kullanılmıştır. Membran hücresi 14.6 cm²'lik aktif membran alanına sahip olup 300 mL'lik işletme hacmine sahiptir. Membran yüzeyinde sürücü kuvvetin (basıncın) oluşması amacıyla azot gazı kullanılmıştır. Membran akısının hesaplanabilmesi amacıyla süzüntüler dijital bir terazi üzerindeki beherde toplanmış ve 60 s'lik zaman aralıklarıyla süzüntü miktarındaki değişim bilgisayar sistemine aktarılmıştır. Bütün filtrasyon çalışmaları 200 dakika boyunca 3 bar sabit transmembran basıncında gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de çalışmada kullanılan membran deney düzeneginin şematik şekli verilmiştir.



Şekil 1. Membran deney düzeneginin şematik görünüşü

2.4 Membran Karakterizasyonu

Membranların hidrofobisite/hidrofilisite analizleri sessile drop tekniğine [10] göre Attension Theta Lite (TL100) marka temas açısı cihazı ile yapılmıştır. Temas açısı ölçümleri 10 µL'lik saf su damlalarının membran yüzeyine temasından 30 saniye sonra gerçekleştirilmiştir (süre açısı değerinin kararlı hale gelmesi için yeterlidir).

Membranların yapısını oluşturan fonksiyonel grupları ve membran yüzeyinde biriken kirleticilerin fonksiyonel gruplarını tanımlamak için ATR-FTIR (zayıflatılmış toplam yansıma fourier dönüşümü kızılötesi) spektroskopisi cihazı (Cary 630, Agilent) kullanılmıştır. Tüm spektrumlar ortalama 10 tarama yapılarak 4000–400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükte, 1 cm⁻¹ aralıklarla ölçülmüştür. Her bir analizden önce ortam havası için düzeltme yapılmıştır. Taramalar Agilent MicroLab (versiyon 5.0.98.0) spektroskopik yazılım ile kaydedilmiştir. Her bir analizden önce Elmas ATR heksan ile temizlenmiştir.

Kirlenmelerin membran yüzeyindeki etkilerini anlamak için membranların SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri JSM-7001F marka termal alanlı SEM cihazı ile çekilmiştir. Membranlar ilk olarak 24 ± 1 °C’de kurutulmuştur ve daha sonra altın ile kaplanmıştır.

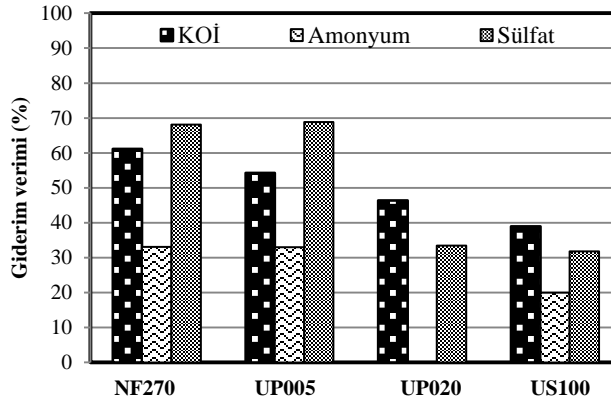
2.5 Analizler

Deneyisel çalışmalar sonrasında elde edilen her bir numune analizi yapılmak üzere $+4$ °C soğutucuda bekletilmiştir. Bütün analizler Standart Metotlar (SM)’a (APHA, 2005) göre yapılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) kapalı reflux kolorimetrik yöntemle gerçekleştirilmiştir (SM 5220 D). Amonyum azotu ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), yarı otomatik distilatör cihazı (Velp Scientifica model UDK 132) kullanılarak SM 4500 A yöntemine göre analiz edilmiştir. Sülfat (SO_4^{2-}) analizi Shimadzu UV-1800 marka spektrofotometre kullanılarak SM 4500 E metoduna göre gerçekleştirilmiştir. AKM ve toplam alkalinite analizleri sırasıyla SM 2540 D ve SM 2320 B metodlarına göre yapılmıştır.

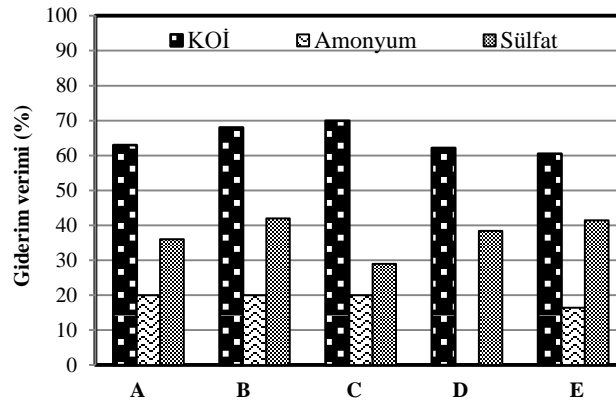
3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Membranların Atıksu Giderim Verimleri

Bu çalışmada, ticari ve laboratuvar ortamında üretilen membranların evsel atıksu içerisinde bulunan KOİ, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ve SO_4^{2-} giderim verimleri incelenmiştir. Bu parametrelere ait giderim verimleri Şekil 2 ve Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 2. Ticari membranların KOİ, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ve SO_4^{2-} giderim verimleri



Şekil 3. Laboratuvar ortamında üretilen membranların KOİ, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ve SO_4^{2-} giderim verimleri: (A:%0.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAN}$, B:%1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAN}$, C:%2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAN}$, D:%0.5 Ct/PAN , E:%1 Ct/PAN)

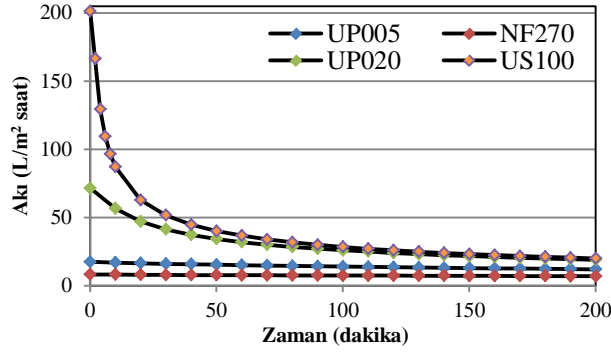
Ticari membranların KOİ giderim verimleri incelendiğinde, membranların moleküler ağırlık ayırma sınırı azaldıkça giderim verimleri artış göstermiştir. Ticari membranlar içerisinde en yüksek giderim verimi (%61.19) NF270 nonofiltrasyon membranı ile sağlanmıştır. En düşük giderim verimi ise (%39) US100 membranı ile elde edilmiştir. Laboratuvar ortamında üretilen membranlar incelendiğinde, Fe₃O₄ nanopartikülleri içeren membranlarda KOİ giderim verimi daha yüksektir. Membran içeriğindeki Fe₃O₄ miktarı arttıkça KOİ giderim verimi de artış göstermiştir. Kitosan içeren membranlar incelendiğinde ise kitosan miktarının KOİ giderim verimi üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Laboratuvar ortamında üretilen membranların KOİ giderim verimlerinin ticari membranlardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bütün membranlar içerisinde en yüksek KOİ giderimi (%70) %2 Fe₃O₄/PAN membranı ile elde edilmiştir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY)'ne göre KOİ için nüfusu 10000-100000 kişi olan yerleşim yerlerinin evsel atıksularının alıcı ortama deşarj standardı 2 saatlik kompozit örnekte 140 mg/L olarak belirlenmiştir [11]. Laboratuvar ortamında üretilen bütün membranlar ile istenilen standart KOİ değerinin altında çıkış suyu elde edilmiştir.

Membranların NH₄⁺-N giderim verimlerini incelediğimizde, ticari membranların daha yüksek giderim verimine sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek giderim verimlerine (~%33) NF270 ve UP005 membranlar ile ulaşılmıştır. Laboratuvar ortamında üretilen membranları incelediğimizde, Fe₃O₄ içeren PAN membranlarında %20 giderim verimi elde edildiği belirlenmiştir. Kitosan içeren PAN membranlarında ise en yüksek giderim verimi (~%16) %1 Ct/PAN membranı ile elde edilmiştir. NH₄⁺-N su kaynaklarında istenmeyen sucül büyümeyi geliştirebilmektedir ve ötrofikasyonun hızlanmasına sebep olabilmektedir. Bu sebeple, NH₄⁺-N alıcı ortama verilmeden önce artırılması gerekmektedir.

Evsel atıksu içerisinde bulunan SO₄⁻² alıcı ortam için problem teşkil etmemesine rağmen suda az çözünen CaSO₄, BaSO₄ ve SrSO₄ membran yüzeyinde çökerek membran performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu çalışmada SO₄⁻² analiz edilerek membranlar tarafından SO₄⁻²'ün alıkonulma verimleri de incelenmiştir. Membranların SO₄⁻² giderim verimlerini incelediğimizde, en yüksek giderim verimleri (~%68) NF270 ve UP005 membranları ile elde edilmiştir. Laboratuvar ortamında üretilen membranlar içerisinde %1 Fe₃O₄/PAN ve %1 Ct/PAN membranları ile yaklaşık %42 giderim verimi elde edilmiştir.

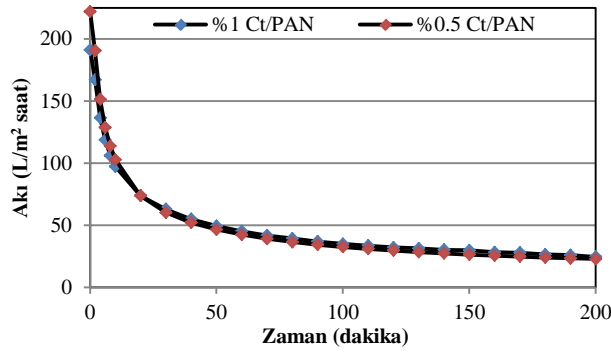
3.2 Membran Akıları

Şekil 4'te ticari membranların akı değerleri incelendiğinde, moleküler ağırlık ayırma sınırı (MAAS) büyük olan membranların başlangıçtaki akı değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Örneğin, US100 membranının akı değeri filtrasyon başlangıcında 200 L/m² saat'lerde iken 50. dakikada 40 L/m² saat'lere düşmüştür. Filtrasyon akısındaki bu hızlı azalma atıksu içerisindeki organik ve inorganik askıda katı maddelerin membran yüzeyinde birikmesi sebebiyle meydana gelmektedir. Bununla birlikte, US100 membranına göre MAAS değeri daha küçük olan UP005 ve NF270 membranlarının akı değerleri filtrasyon boyunca daha karardır. Bu durumun temel sebebi membran yüzeyindeki gözeneklerin atıksu içerisindeki büyük moleküller tarafından bloke olmamasıdır.



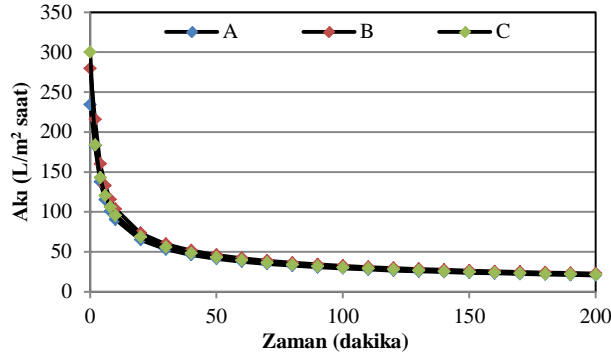
Şekil 4. Ticari membranların zamana bağlı akı değerleri (basınç: 3 bar, pH: 7.5, T: 25 °C)

Şekil 5'de kitosan içeren membranların akı değerleri verilmiştir. Şekildeki akı değerleri incelendiğinde, membran içerisindeki kitosan miktarının süzüntü akısı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Başlangıçta US100 membranına benzer şekilde 200 L/m² saat'lerde olan akı değerleri 50. dakikalarda yaklaşık %80 azalmıştır. 200. dakika sonunda ise akı değeri 20 L/m² saat'lere kadar düşmüştür.



Şekil 5. Kitosan içeren PAN membranların zamana bağlı akı değişimleri (basınç: 3 bar, pH: 7.5, T: 25 °C)

Şekil 6'da farklı oranlarda Fe₃O₄ nanopartikülleri içeren PAN membranlarının akı değerleri verilmiştir. Akı değerlerine göre, membran içerisindeki Fe₃O₄ miktarının akı değerleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Fe₃O₄ içeren bütün membranlarda, filtrasyonun ilk 50. dakikasına kadar akı değerleri önemli ölçüde azalmıştır.

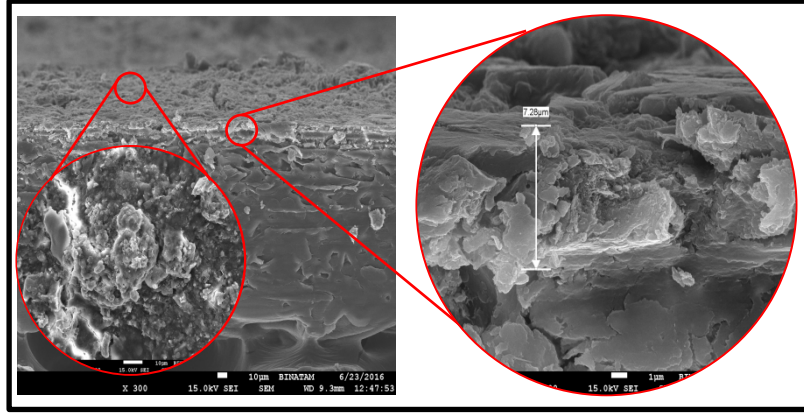


Şekil 6. Fe₃O₄ içeren PAN membranların zamana bağlı akı değişimleri (basınç: 3 bar, pH: 7.5, T: 25 °C): A:%0.5 Fe₃O₄/PAN, B:%1 Fe₃O₄/PAN, C:%2 Fe₃O₄/PAN

Laboratuvar ortamında üretilen kitosan ve Fe_3O_4 içeren PAN membranlarının 200. dakika sonundaki akı değerleri benzerlik göstermektedir. Bu sonuçlara göre, akı değerleri üzerinde kitosan ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinin önemli bir etkisinin olmadığını söyleyebiliriz. Üretilen membranların akı değerleri US100 membranına benzemektedir. Dolayısıyla üretilen membranların ultrafiltrasyon membranı özelliklerine sahip oldukları söylenebilir.

3.3 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) membranın yüzey ve kesit görüntülerini çekerek membran morfolojisi hakkında bilgi sahibi olabilmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [12]. Şekil 7’de kirlenmiş UP005 membranına ait SEM görüntüleri verilmiştir.



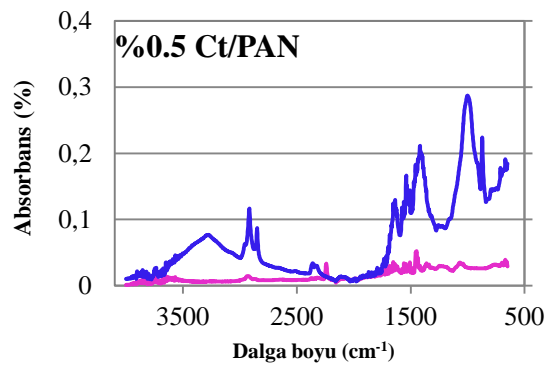
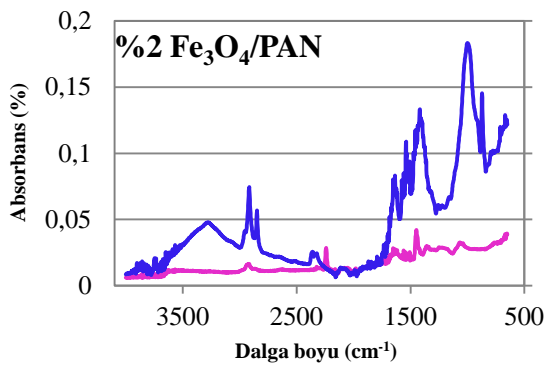
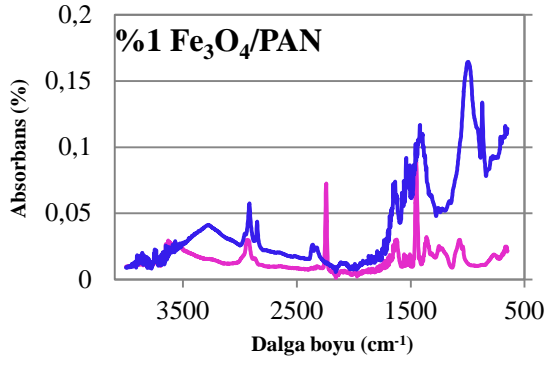
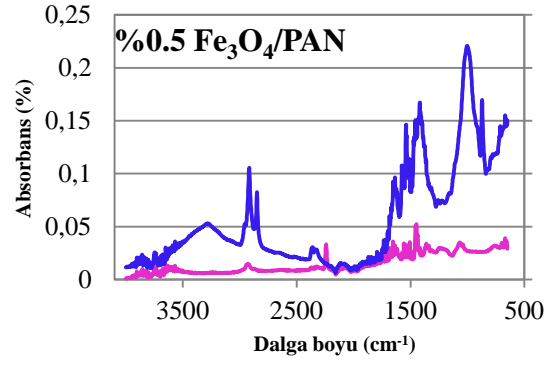
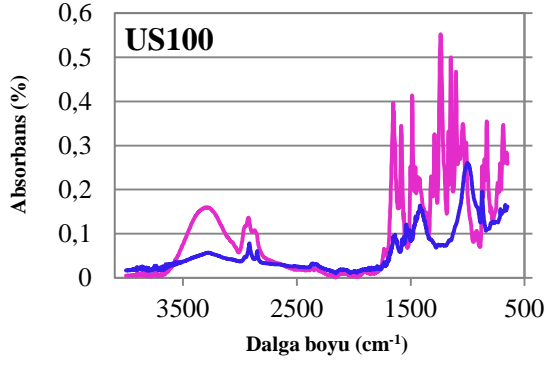
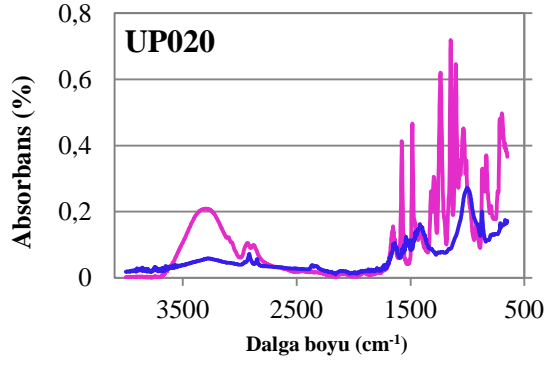
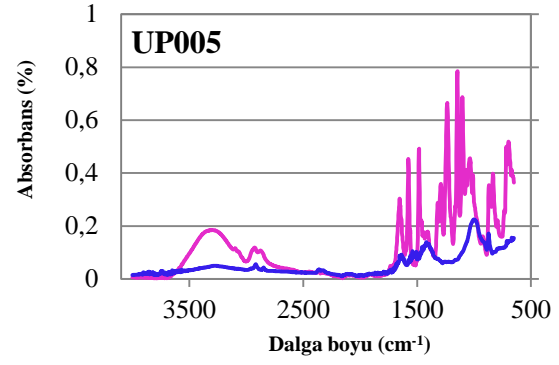
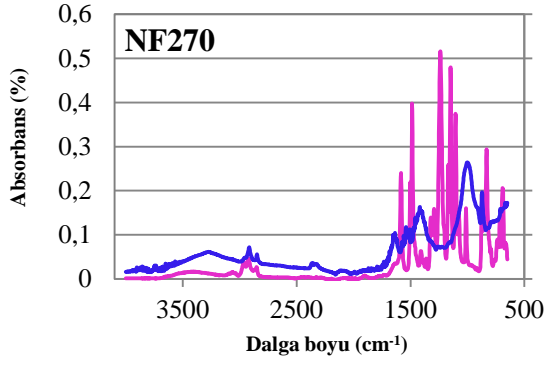
Şekil 7. Kirlenmiş UP005 membranına ait ayrıntılı SEM görüntüleri

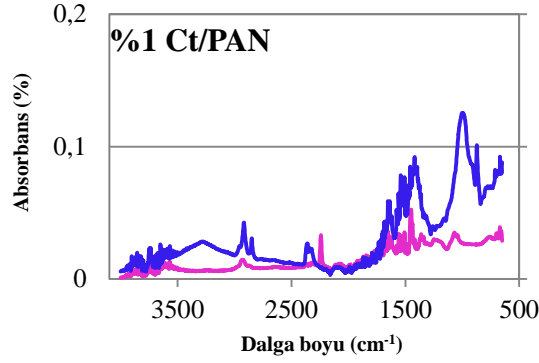
Membranın kesitten SEM görüntüleri incelendiğinde, membran yüzeyinde 7.28 μm kalınlığında bir kirlenici tabakanın meydana geldiği görülmektedir. Bu tabakanın membran yüzeyini kapladığı yüzeyden çekilen SEM görüntüleri ile anlaşılmaktadır. Membran yüzeyindeki kirlenicilerin elementel kompozisyonunu belirlemek amacıyla enerji dağılım spektrometresi (EDS) kullanılmıştır. EDS sonuçlarına göre membran yüzeyinde %57.54 karbon (C), %38.23 oranında oksijen (O) ve eser miktarda, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe elementleri tespit edilmiştir.

Ayrıca, membranın kesitten SEM görüntülerinden membran içerisindeki gözeneklerin temiz ve kirlenmemiş olduğu görülmüştür.

3.4 Membranların ATR-FTIR Spektrumları

Filtrasyon sırasında membran yüzeyinde tutulan organik kirlenicilerin yapısı ATR-FTIR kullanılarak analiz edilebilmektedir [13]. ATR-FTIR spektrumları kirlenicilerin karakteristik fonksiyonel gruplarını göstermektedir. Şekil 8 temiz ve kirlenmiş membranların karakteristik adsorpsiyon piklerini göstermektedir.





Şekil 8. Membranların ATR-FTIR analizleri: Pembe ve mavi pikler sırasıyla temiz ve kirlenmiş membranlara aittir (kirlenmiş membranların işletme şartları: basınç: 3 bar, pH: 7.5, T: 25 °C)

Membranların fonksiyonel gruplarını incelediğimizde temiz ve kirlenmiş membranların adsorpsiyon pikleri arasında önemli farklılıklar olduğu görülmektedir. Bununla birlikte kirlenmiş membranlar benzer adsorpsiyon piklerine sahiptir. Kirlenmiş membranların güçlü adsorpsiyon bantları 3276-3278, 2848-2917, 1534-1540, 1411-1419, 997-1002, 871-872 cm^{-1} aralıklarındadır. Bu bantlar sırasıyla proteinlerden Amit A'nın $\nu(\text{N-H})$ bağı [14], yağlardan metilenin $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ gerilme bandı [15], protein gruplarına ait Amit II'nin $\nu(\text{N-H})$ eğilme bandı [16], proteinlerden metilin $\delta_s(\text{CH}_2)$ ve $\delta_s(\text{CH}_3)$ eğilme bandı [14], siloksanın $\nu\text{Si-O}$ gerilme bandı [15] ve kalsiyum karbonat [17] piklerinden oluşmaktadır.

ATR-FTIR analizleri ile belirlenen protein ve diğer organik esaslı maddeler muhtemelen atıksu içerisindeki mikrobiyal metabolizmalar tarafından salgılanmıştır [18]. Birçok çalışmada protein ve polisakarit gibi organik maddelerin membran tıkanmasında önemli rol oynadıkları rapor edilmiştir [19], [20].

3.5 Membranların Hidrofobisite/Hidrofilisite Analizleri

Membran yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özelliği temas açısı ölçümleri ile belirlenebilmektedir [21]. Kullanılan membran yüzeyi eğer hidrofilik ise filtrasyon sırasında membran yüzeyinde bir hidrasyon tabakası oluşur ve kirlenmelerin membran yüzeyinde birikmesi zorlaşır [22]. Bu çalışmada, temiz ve filtrasyon sonrasında kirlenmiş ticari membranların temas açıları ölçülmüştür (Tablo 3).

Şartlar	Tablo 3. Ticari membranların temas açıları				
	Membran	NF270	UP005	UP020	US100
Temiz membran		34.48±0.51	76.62±0.15	75.01±0.68	67.79±0.67
Kirli membran		73.47±0.27	89.02±1.91	77.95±0.39	75.64±0.84

Atıksu içerisinde bulunan kirlenmelerin membran tarafından alıkonulması ve bir kısmının membran yüzeyinde birikmesi ile temas açısında değişimler gözlenmiştir. Temas açısı sonuçlarına göre kullanılan membranlarda filtrasyondan sonra membran yüzeyindeki hidrofobikliğin arttığı görülmektedir. Temas açılarındaki bu değişim, filtrasyon sırasında membran yüzeyinde meydana gelen kirlilik tabakası sebebiyle meydana gelmiştir. Bununla birlikte, temas açılarındaki bu artış membranların karakteristik özelliklerine (ör., membran malzemesi, gözenek boyutu) göre değişiklik göstermiştir. Nanofiltrasyon membranının temas açısındaki artış ultrafiltrasyon membranlarına göre daha fazla olmuştur.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada laboratuvar ölçekli dikey akışlı membran sisteminde farklı özelliklere sahip ticari ve laboratuvar ortamında üretilmiş düz plaka membranlar kullanılarak evsel atıksuların arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına ait bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

- Ticari membranlarda KOİ giderimi, membranların moleküler ağırlık ayırma sınırı azaldıkça artış göstermiştir. En yüksek KOİ giderimi (%70) %2 Fe₃O₄/PAN membranı ile elde edilmiştir. Laboratuvar ortamında üretilen bütün membranlar ile SKKY'nde istenilen çıkış suyu kalitesi elde edilmiştir.
- Evsel atıksu içerisinde bulunan ~500 mg/L askıda katı madde (AKM) bütün membranlarda tutulmuştur ve çıkış suyundaki AKM konsantrasyonu sifira yakındır.
- Moleküler ağırlık ayırma sınırı yüksek olan membranlarda atıksu içerisindeki AKM'lerin membran yüzeyinde birikmesi sebebiyle, membranların süzüntü akıları filtrasyonun başlangıcında hızlı bir şekilde azalma göstermiştir. Diğer membranlara göre daha sıkı gözenek yapısına sahip NF270 ve UP005 membranlarında ise akı stabil devam etmiştir.
- Taramalı elektron mikroskobu sonuçlarında membran yüzeyinde 7.28 µm kalınlığında bir kirlilik tabakasının meydana geldiği görülmüştür. Bu kirlilik tabakası içerisinde EDS sonuçlarına göre %57.54 karbon (C), %38.23 oranında oksijen (O) ve eser miktarda, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe elementleri tespit edilmiştir.
- ATR-FTIR analizleri ile membran tıkanmasında önemli rol oynayan proteinlerin membran yüzeyinde hakim olduğu belirlenmiştir.
- Membranların temas açısı sonuçlarına göre, bütün ticari membranlarda filtrasyondan sonra membran yüzeylerinin hidrofobikliğinin arttığı tespit edilmiştir.

5. Teşekkür

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 2014-05-02-KAP04 numaralı projesi ile desteklenmiştir. Yazarlar aynı zamanda Yıldız Teknik Üniversitesi Membran Malzemeleri ve Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezine altyapı kullanımına verdiği destekten dolayı teşekkür eder.

6. Kaynaklar

- [1] Chon K., Cho J., Shon H.K., "Fouling characteristics of a membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for municipal wastewater reclamation", *Bioresource Technology*, 130, 239-247, 2013.
- [2] Seib M.D., Berg K.J., Zitomer D.H., "Low energy anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment", *Journal of Membrane Science*, 514, 450-457, 2016.
- [3] Zhang X., Ning Z., Wang D.K., Diniz da Costa J.C., "Processing municipal wastewaters by forward osmosis using CTA membrane", *Journal of Membrane Science*, 468, 269-275, 2014.
- [4] Lalia B.S., Kochkodan V., Hashaikeh R., Hilal N., "A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship", *Desalination*, 326, 77-95, 2013.

- [5] Fontananova E., Jansen J.C., Cristiano A., Curcio E., Drioli E., "International Congress on Membranes and Membrane Processes Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes", *Desalination*, 192, 190-197, 2006.
- [6] Alam J., Dass L.A., Ghasemi M., Alhoshan M., "Synthesis and Optimization of PES-Fe₃O₄ Mixed Matrix Nanocomposite Membrane: Application Studies in Water Purification", *Polymer Composites*, 34, 1870-1877, 2013.
- [7] Zodrow K., Brunet L., Mahendra S., Li D., Zhang A., Li Q., Alvarez P.J.J., "Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal", *Water Research*, 43, 715-723, 2009.
- [8] Salehi E., Daraei P., Arabi Shamsabadi A., "A review on chitosan-based adsorptive membranes", *Carbohydrate Polymers*, 152, 419-432, 2016.
- [9] Tran H.V., Tran L.D., Nguyen T.N., "Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution", *Materials Science and Engineering: C*, 30, 304-310, 2010.
- [10] Baek Y., Kang J., Theato P., Yoon J., "Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study", *Desalination*, 303, 23-28, 2012.
- [11] Tanyol M., Uslu G., "Tunceli Evsel Atıksu Arıtma Tesisinin Arıtma Etkinliğinin Değerlendirilmesi", *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4, 24-29, 2013.
- [12] Qu F., Liang H., Tian J., Yu H., Chen Z., Li G., "Ultrafiltration (UF) membrane fouling caused by cyanobacteria: Fouling effects of cells and extracellular organics matter (EOM)", *Desalination*, 293, 30-37, 2012.
- [13] Howe K.J., Ishida K.P., Clark M.M., "Use of ATR/FTIR spectrometry to study fouling of microfiltration membranes by natural waters", *Desalination*, 147, 251-255, 2002.
- [14] Duygu D.Y., Udoh A.U., Ozer T.B., Akbulut A., Erkaya I.A., Yildiz K., Guler D., "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for identification of *Chlorella vulgaris* Beijerinck 1890 and *Scenedesmus obliquus* (Turpin) Kützing 1833", *African Journal of Biotechnology*, 11, 3817-3824, 2012.
- [15] Mayers J.J., Flynn K.J., Shields R.J., "Rapid determination of bulk microalgal biochemical composition by Fourier-Transform Infrared spectroscopy", *Bioresource Technology*, 148, 215-220, 2013.
- [16] Chiou Y.-T., Hsieh M.-L., Yeh H.-H., "Effect of algal extracellular polymer substances on UF membrane fouling", *Desalination*, 250, 648-652, 2010.
- [17] Prinsloo L.C., Wadley L., Lombard M., "Infrared reflectance spectroscopy as an analytical technique for the study of residues on stone tools: potential and challenges", *Journal of Archaeological Science*, 41, 732-739, 2014.
- [18] Li K., Wang J., Liu J., Wei Y., Chen M., "Advanced treatment of municipal wastewater by nanofiltration: Operational optimization and membrane fouling analysis", *Journal of Environmental Sciences*, 43, 106-117, 2016.
- [19] Zhang X., Hu Q., Sommerfeld M., Puruhito E., Chen Y., "Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes", *Bioresource Technology*, 101, 5297-5304, 2010.

- [20] Rossi N., Derouiniot-Chaplain M., Jaouen P., Legentilhomme P., Petit I., "Arthrospira platensis harvesting with membranes: Fouling phenomenon with limiting and critical flux", *Bioresource Technology*, 99, 6162-6167, 2008.
- [21] Shi X., Tal G., Hankins N.P., Gitis V., "Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review", *Journal of Water Process Engineering*, 1, 121-138, 2014.
- [22] Jhaveri J.H., Murthy Z.V.P., "A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes", *Desalination*, 379, 137-154, 2016.