

## Tekstil Endüstrisi Atıksularının Dinamik ve Mikrofiltrasyon Membranları ile Arıtımında Filtrasyon Performans Kıyaslanması ve Kirletici Karakterizasyonu

Adem Yurtsever \*1 , Erkan Basaran<sup>2</sup> , Deniz Ucar<sup>3</sup> 

<sup>1</sup>Hasan Kalyoncu Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, GAZİANTEP

<sup>2</sup>Hasan Kalyoncu Üniversitesi, Çevre Uygulama ve Araştırma Merkezi, GAZİANTEP

<sup>3</sup>Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, BURSA

(Alınış / Received: 30.10.2020, Kabul / Accepted: 07.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

### Anahtar Kelimeler

Anaerobik dinamik membran,  
Mikrofiltrasyon membranı,  
Kirletici karakterizasyonu,  
Taramalı elektron mikroskopu,  
Kirlenme hızı

**Öz:** Membran filtrasyonu, tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için kullanılan en umut verici teknolojilerden biridir. Literatürde kirlenme kontrolü üzerine oldukça fazla sayıda çalışma yapılmasına rağmen, membran kirlenmesi son derece önemli bir sorun olmaya devam etmektedir. Bu çalışma kapsamında, işletilen bir tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımı için işletilen anaerobik dinamik membran biyoreaktör (AnDMBR)'de meydana gelen membran kirlenmesinin karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca eş zamanlı olarak işletilen mikrofiltrasyon (MF) membranı ile kıyaslanması yapılmıştır. Bu amaçla çalışmada, jel permeasyon kromatografisi (GPC), taramalı elektron mikroskopisi (TEM), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre (FTIR) ve kirlenme hızı (FR) analizleri gerçekleştirilmiştir. Kek tabakası oluşumunun ardından dinamik membran ile mikrofiltrasyon membranı benzer filtrasyon verimleri göstermiştir. Karakterizasyon analizleri ise dinamik tabakada 1 kDa'dan 9000 kDa'ya kadar geniş bir aralıkta moleküler büyüklüğe sahip partiküllerin büyük oranda mikrobiyal ürünlerce oluşmuş kek tabakası sayesinde filtrelendiğine işaret etmektedir. Yapılan TEM görüntülemesinde, MF membranında dinamik membrana kıyasla daha pürüzsüz ve gözeneksiz bir yapı gözlemlenmiştir. Dinamik membrandaki kirlenme hızı da (2,33±0,17 mbar/dk) MF membranından (5,96±0,41 mbar/dk) daha düşük olarak elde edilmiştir.

## Filtration Performance Comparison and Foulant Characterization in the Treatment of Textile Industry Wastewater with Dynamic and Microfiltration Membranes

### Keywords

Anaerobic dynamic membrane,  
Microfiltration membrane,  
Fouling characterization,  
Scanning electron microscopy,  
Fouling rate

**Abstract:** Membrane filtration is one of the most promising technologies used for the treatment of textile industry wastewater. Although there are many studies on fouling control in the literature, membrane fouling continues to be an extremely important problem. As a result of fouling, membrane systems have higher capital and operating costs limiting the widespread application of membrane systems. In scope of this study, characterization of membrane fouling was carried out in an anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) operated for a textile industry wastewater treatment. In addition, it was compared with the microfiltration (MF) membrane which operated simultaneously. For this purpose, gel permeation chromatography (GPC), scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and fouling rate (FR) analyzes were performed. Following the cake layer formation, the dynamic membrane and the microfiltration membrane showed similar filtration efficiencies. Characterization analyzes indicate that particles with a wide range of molecular sizes from 1 kDa to 9000 kDa in the dynamic layer are largely filtered by the cake layer formed by microbial products. In SEM scanning, a smoother and non-porous structure was observed in the MF membrane compared to the dynamic membrane. The fouling rate in the dynamic membrane (2,33±0,17 mbar/min) was also lower than that of the MF membrane (5,96±0,41 mbar/min).

\*İlgili Yazar: adem.yurtsever@hku.edu.tr

## 1. Giriş

Atıksu arıtımında membran teknolojisi her geçen gün popülerlik kazanmakta olup çok çeşitli su ve atıksu arıtma uygulamalarında kullanılmaktadır [1]. Gerek biyolojik reaktörlerde katı sıvı ayrımının yapıldığı membran biyoreaktörler, gerekse ileri arıtım uygulamalarında spesifik kirleticilerin (tekstil boyar maddeleri, tuz ya da zor parçalanmış organik maddeler) giderimi için ultra-nanofiltrasyon ile ters ozmoz filtrasyonları membranların su ve atıksu arıtımındaki uygulamalarına örnektir [2,3]. Yüksek çıkış suyu kalitesi ile biyoreaktör uygulamalarında düşük alan ihtiyacı başlıca avantajlarıdır. Membran uygulamaları biyoreaktörlerde ayrıca daha yüksek reaktör biyokütle konsantrasyonuna ulaşılabilmesine bu da daha yüksek arıtım verimleri sağlanmasına olanak sağlar.

Sayılan bu avantajlarına rağmen, membran tıkanıklığı uygulamadaki başlıca dezavantajdır. Tıkanıklığın kontrolü için kimyasal yıkama yapılması ekstra bir kimyasal maliyeti ortaya çıkarmaktadır. Membranlardan suyun geçişinin sağlanması için uygulanan kuvvet ise enerji maliyetlerini arttırmaktadır. Membranların ilk yatırım maliyeti de bir diğer dezavantajdır.

Dinamik membranlar son yıllarda geleneksel membranlara alternatif bir teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır [4,5]. Dinamik membran bir destek tabaka üzerinde zamanla gelişen bir tabaka olup bu tabaka gelişimine bağlı olarak zamanla bir membran gibi davranır. Destek tabaka olarak yüksek gözenek boyutlu (2 ila 500 µm) kullanılabilirken normal şartlarda bu tabakanın filtrasyon yapması mümkün değildir. Ancak zamanla bu tabaka üzerinde su ortamındaki askıda maddelerin (mikroorganizmaların, mikrobiyal ürünlerin, sudaki çökeltiler katıların ve inorganik maddelerin vs) birikimi ile oluşan bu tabaka bir filtrasyon ortamı gibi davranmaya başlar. Oluşan bu tabakaya dinamik tabaka ve filtrasyona da dinamik membran filtrasyonu denir [6].

Hidrodinamik koşullar, membran yapısı ve modül tasarımının yanı sıra, çamur özellikleri (partikül boyutu, hücre dışı polimerik maddeler, mikroorganizma çeşitliliği, hidrofobiklik, yüzey yükü gibi) dahil olmak üzere bir dizi faktörün kek tabakası oluşumunda etkili olduğu tespit edilmiştir [7]. Bu alanda yapılan birçok araştırmacı, kek tabakası oluşumu ile sonuçlanan membran tıkanmasını üç ana kategoride sınıflandırmışlardır: biyolojik tıkanma, organik tıkanma ve inorganik tıkanma [8]. Kek tabaka oluşumunda sıklıkla bu üç mekanizma izlenir. Ancak gerçekte her bir mekanizmanın katkısı reaktörlerdeki membran karakteristikleri, çamur yapısı, çevresel koşullar, reaktör tasarımı ve işletime bağlı olarak değişir. Genel bir yaklaşım olarak, inorganik bileşenlerden ziyade organik kökenli bileşenler kek tabakası oluşumunda büyük görev alırlar. Mikroorganizmalar tarafından üretilen hücre dışı polimerik maddeler (EPS) reaktör içinde flok yapılırlar oluşturmaya yararken dinamik tabakalarda kek tabaka oluşumuna katkıda bulunurlar [9]. Literatürde metalik bileşiklerin katkılarını açıklayan başka çalışmalar da mevcuttur [10]. Dinamik membranlarda katı sıvı ayrımı filtrasyonunun gerçekleştiği esas nokta bu kek tabakası olduğu için dinamik tabakanın karakterizasyonunun filtrasyon performansı ile birlikte belirlenmesi gerçek ölçekli uygulamalar için gerekliliktir.

Literatürde kek tabakasının karakterizasyonuna odaklanılan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Eysel atıksuların arıtıldığı bir non woven fabrik membran biyoreaktörde ise membrandan ekstrakte edilen organik kirleticilerin protein ve hümitik asit benzeri bileşikler olduğu, EDX analizleri ile de biriken inorganik elementlerin Mg, Al, Ca, Si, and Fe olduğu bildirilmiştir [11].

Aynı ekip tarafından yapılan market atıksuları ile yapılan benzer bir çalışmada ise membran üzerinde biriken kek tabakasının protein benzeri bileşiklere ek olarak çözünmüş mikrobiyal ürünlere benzer nitelikte bileşenler olduğu EEM analizleri ile belirlenmiştir. GFC analizleri ise kek tabakasındaki çamurun gerek süzünüden gerekse reaktör iç çamurundan çok daha geniş bir aralıkta olduğunu ortaya koymuştur. Ekibin önceki çalışmasından farklı olarak market atıksularında proteinlere ek olarak, polisakkaritler ve yağlı bileşikler gözlenmiştir. SEM EDX taramaları ise kek tabakasının sadece organik bileşiklerce olmadığını Mg, Ca, Na, Al, K, and Si gibi inorganik bileşiklerin de bulunduğunu ortaya koymuştur [12]. Yapılan çalışmadan anlaşıldığı üzere kek tabakası ile reaktördeki çamur farklı biyolojik ve fiziksel özelliklere sahip olabilmektedir. Bu bulguları destekler bir çalışma ise Lin ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Termomekanik hamur beyaz suyu ile yapılan çalışmada membranda gelişen kek tabakası ve reaktördeki çamur incelenmiş ve reaktördeki çamur özellikleri ile membran üzerinde gelişen kek tabakasının çok farklı özelliklerde olduklarını bildirmişlerdir. Her iki çamur arasında farklı parçacık boyut dağılımı, farklı SRF, EPS ve mikrobiyal yapı gözlenmiştir. Membran üzerindeki kek tabakasının heterojen yapı gösterdiği ve önemli derecede farklı mikrobiyal kominiteye sahip olduğu izlenmiştir [7].

Şimdiye kadar, çok sayıda ilgili bilimsel çalışma, membranın tipi ve karakteristiğine, işletim parametrelerine, biyoreaktör içerisindeki çamurun özelliklerine ve atıksu özelliklerine odaklanmıştır [13]. Literatürde anaerobik dinamik membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının özellikleri hakkında sınırlı bilgi bulunmaktadır. Özellikle dinamik ve mikrofiltrasyon membranlarının kirletici karakteristiğinin kıyaslanması konusunda çalışmaya

rastlanılmamıştır. Bu çalışma, aynı koşullar altında işletilen dinamik ve mikrofiltrasyon membranlarının kirletici karakterizasyonunun kıyaslanmasını içermektedir. Yapılan farklı analizlerle membran yüzeyinde oluşan organik kirlenme, biyolojik kirlenme ve inorganik kirlenme karakterize edilmiştir. Aynı zamanda AnDMBR'lerde kirletici karakterizasyonuna odaklanan ilk çalışmadır. Dolayısıyla, çalışmada elde edilen sonuçların mikrofiltrasyon ve dinamik membranın filtrasyon performansının kıyaslanması ve işletimsel parametrelerin optimize edilerek AnMBR'lerde membran kirlenmesini kontrol etmek için değerli olacağı düşünülmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Reaktör kurulumu ve işletimi

Çalışma kapsamında bir adet pleksiglas malzemeden yapılmış olan anaerobik membran biyoreaktör işletilmiş olup, reaktöre ait detaylar Yurtsever ve diğerlerinin [4] yapmış olduğu çalışmada verilmiştir. Çalışmada, dinamik membran oluşturulması amacıyla 20 µm gözenek boyutuna sahip naylon destek malzemesi ve 0.45 µm gözenek boyuna sahip mikrofiltrasyon (MF) membranı kullanılmıştır. Biyoreaktörde her iki membran da düz tabaka çift taraflı membran modülüne tutturulmuş olup, modül başına toplam aktif alan 0.01 m<sup>2</sup> olacak şekilde işletilmiştir.

Membranlar tüm işletim boyunca belirlenen sabit akı prensibine göre işletilmiş olup, reaktörden su çekilmesi için kullanılan pompa (Filtch, FPP-6), zaman rölesi kullanılarak ayarlanmış ve 5 dk çalış - 1 dk dur şeklinde çalıştırılmıştır. Transmembran basıncındaki (TMP) değişimler vakum hattındaki bir basınç ölçer yardımıyla izlenmiş olup, zamansal olarak kayıt altına alınmıştır. Bu kayıtlar kullanılarak membranlardaki kirlenme hızları hesaplanmıştır. Reaktör içerisindeki atmosfer, bir diyafram gaz pompası (Mabuchi Motor, RS-555PH, USA) yardımıyla reaktöre belli hızlarda (birim membran alanı başına spesifik havalandırma ihtiyacı (SAD<sub>m</sub>)=1-10 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.saat) geri devrettirilerek membranın fiziksel olarak temizlenmesi sağlanmıştır. Geri devrettirilen gaz membranı sıyrarak kek tabakasının aşırı bir şekilde artmasının önüne geçilmeye çalışılmıştır. Sıvı seviyesi, krom problarla bir sıvı seviye rölesi (Entes, SSRC-04, Türkiye) ile kontrol edilmiştir.

Gaziantep Merkez Atıksu Arıtma Tesisi'nde bulunan anaerobik çürütücülerden alınan aktif anaerobik çamur ile AnDMBR kurularak, başlangıç AKM konsantrasyonu yaklaşık 10 g/L olacak şekilde işletmeye alınmıştır. Sistemin stabil işletim koşulları sağlanıncaya kadar, ilk 84 gün sadece 0.45 µm gözenek boyutuna sahip mikrofiltrasyon membranı ile işletilmiştir. Reaktörün kararlı durum koşullarına ulaşması ve yüksek verimlerde giderim sağlanmasının ardından 20 µm'lik dinamik membran da reaktöre daldırılarak aynı anda hem dinamik membran hem de MF membranı işletilmeye başlanmıştır. Böylece aynı koşullar altında her iki membranın kıyaslanması yapılmıştır. Sistemde 20 µm dinamik membran çalışma boyunca ortalama 8.05±3.01 LMH, mikrofiltrasyon membranı ise ortalama 4,05±0,61 LMH akılarda sabit tutulmuştur. Reaktör tüm iş paketlerinde sabit sıcaklıkta 33±2 °C'lik ısı kontrollü oda da işletilmiştir.

Reaktör, Yurtsever ve diğerlerinin [4] yapmış olduğu çalışmada verildiği gibi C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O (KOİ olarak 1000 mg/L), NaHCO<sub>3</sub> (2754 mg/L), NH<sub>4</sub>Cl (230 mg/L), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (37 mg/L), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (67 mg/L) MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (0,4289 mg/L), ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (0,1053 mg/L), Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0,2811 mg/L), CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (0,0556 mg/L), FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (5,92 mg/L), NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,1 mg/L), CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (1 mg/L) ve Remazol Brilliant Violet-5R (RBV-5R) (50 - 100 mg/L) içeren sentetik tekstil endüstrisi atıksuyu ile beslenmiştir. Boyanın bakteriler üzerindeki toksik etkisini önlemek için besindeki boya konsantrasyonu kademeli olarak artırılmıştır. Başlangıçta boya konsantrasyonu 50 mg/L iken, dinamik membran modülü takılmadan önce 100 mg/L'ye yükseltilmiştir. COD konsantrasyonu 1000 mg/L'de sabit tutulmuştur. Ek olarak, bakteri üremesi için gerekli olan nütrientler ve iz elementler eklenmiştir.

### 2.2. Analitik Metotlar

#### *Moleküler Ağırlık Dağılım (GPC) Analizi*

Hem dinamik membran hem de MF membranına ait süzüntü ve kek tabakasındaki ayrıca reaktör içi süzüntüsündeki çözünmüş organiklerin moleküler boyutları jel permeasyon kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Kullanılan yöntem detaylı olarak önceki çalışmalarımızda sunulmuştur [14]. Çözünmüş organik makromoleküllerin ortalama molekül ağırlıklarının incelenmesi için iki adet PL Aquagel-OH Mixed-H kolonu kullanılarak, Agilent 1260 Infinity GPC marka cihazla molekül ağırlığı tespiti yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde taşıyıcı faz olarak % 0,02 (w/v) NaN<sub>3</sub> kullanılmış olup, ölçümler 30 °C'de 1 mL/dak akış hızında yapılmıştır. Moleküler ağırlıklar polietilen glikol kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre hesaplanmış olup, 106-1.500.000 Da moleküler ağırlık aralığında ölçümler yapılmıştır.

### **FTIR Analizi**

Kek tabakasındaki ve reaktör içi çamurundaki organik maddelerin belirlenmesi için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre (FTIR) analizi yapılmış olup, bu sayede dinamik tabakayı oluşturan organiklerin çeşitleri belirlenmiştir. Analizler Zhu vd. [12] tarafından verilen prosedür modifiye edilerek yapılmıştır. Reaktör içinden alınan çamur numunesi ve membran yüzeyinden sıyrılarak elde edilen kek tabakası numunesi FTIR analizlerinden önce 50 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen numuneler özel havanda dövülerek toz haline getirilmiş ve Perkin Elmer Spectrum Two FTIR cihazı kullanılarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler ile reaktör içi ve kek tabakasındaki önemli fonksiyonel grupların karakterizasyonu yapılmıştır.

### **TEM Analizleri**

Membran üzerinde gelişen kek tabakasının kalınlığının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Membranların değişim dönemlerinde reaktörden çıkarılan kek tabakalı membranlar kek tabakasına zarar vermeden uygun miktarlarda kesilerek numuneler elde edilmiştir.

### **Kirlenme Hızı Hesaplanması**

AnDMBR'nin kararlı durumda işletilmesi sırasında, hem dinamik membran hem de MF membranı için yarım saatlik TMP verisi kullanılarak reversible (fiziksel olarak giderilebilen) tıkanma hızı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$rf = \frac{d(TMP)}{dt} \quad (1)$$

Burada rf, kirlenme hızı (mBar/dk), dt geçen zaman (dk) ve d(TMP) ise dt zamanında transmembran basıncındaki değişimi (mBar) ifade etmektedir. Her bir dur-çalış döngüsünde basınç değişimi takip edilerek, her bir dakikada basınç kaydı alınmış ve buradan tıkanma hızı hesaplanmıştır.

## **3. Bulgular ve Tartışma**

### **3.1. Reaktörün arıtım performansı**

Çalışmada hem dinamik membran hem de mikrofiltrasyon süzütüsünde elde edilen KOİ konsantrasyonları birbirine oldukça yakın seviyelerde olup, dinamik membranın çıkış KOİ konsantrasyonu mikrofiltrasyon membranına göre çok az miktarda düşük seviyelerde elde edilmiştir. Dinamik ve mikrofiltrasyon membranlarının çıkış KOİ konsantrasyonları sırasıyla 52±21 mg/L ve 42±15 mg/L olarak elde edilmiş olup, aradaki küçük farkın SEM görüntülerinde görüldüğü ve daha sonra tartışılacağı üzere mikrofiltrasyon membranındaki kek tabakasının daha gözeneksiz ve daha pürüzsüz yapıya sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 4).

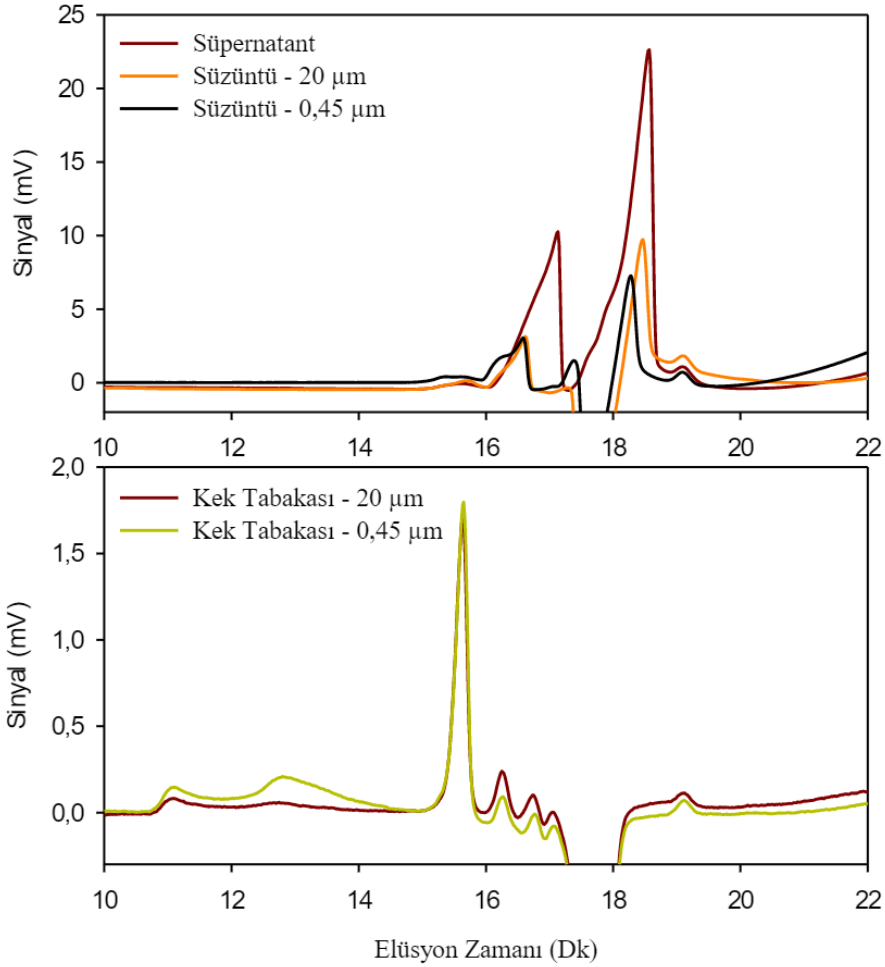
Ortalama giriş KOİ konsantrasyonu 970±41 mg/L olup, ortalama giderim dinamik ve MF için sırasıyla %94.6 ve %95.7 olarak elde edilmiştir. İlave olarak tüm çalışma boyunca oldukça düşük seviyelerde çıkış renk konsantrasyonları elde edilmiştir. Ortalama 98±5 mg/L giriş renk konsantrasyonlarına karşılık dinamik MBR ve mikrofiltrasyon süzütülerinde sırasıyla 4,13±1,96 mg/L ve 4,01±1,74 mg/L renk konsantrasyonları elde edilmiştir. Bu sonuçlarla hem MF membranı hem de dinamik membran için giderim verimleri oldukça yüksek seviyelerdedir (Ortalama %96±1,99). Dinamik membran işletiminin en önemli parametrelerinden birisi olan çıkış AKM konsantrasyonu da çalışma boyunca ortalama 4,55 mg-AKM/L olarak elde edilmiştir. AnDMBR'ye ait arıtım performansı Yurtsever vd. [4]'nde detaylı bir şekilde tartışılmıştır.

### **3.2. Membranlarda kirlenme karakterizasyonu**

#### **Moleküler ağırlık dağılımı (GPC)**

GPC, son yıllarda geliştirilen ve çeşitli su arıtma işlemleri sırasında bileşenlerin moleküler ağırlık (MW) dağılımını değerlendirmek için faydalı olduğu kanıtlanmış bir sıvı kromatografi tekniğidir. Yapılan çalışmalarda GPC'nin çeşitli su arıtma süreçlerini değerlendirmek için yararlı bir teknik olduğu gösterilmiştir [11,15]. Küçük moleküller jelin gözeneklerinde daha fazla zaman harcarlar ve bu nedenle küçük moleküllerin kolondan geçmesi daha büyük moleküllerden daha uzun zaman alır [16]. Dolayısıyla bir organik maddenin moleküler boyutu ve kolondan çıkış süresi yani elüsyonu arasında yüksek korelasyon bulunmakta olup, organik maddenin moleküler boyutuda buna bağlı olarak hesaplanmaktadır [17]. Bu bağlamda çalışmamız kapsamında da hem MF membranı hem de dinamik

membran süzüntü ve kek numunelerinden GPC analizleri gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.



**Şekil 1.** AnDMBR'de reaktör içi süpernatantına, dinamik ve MF membran süzüntüsüne (üstte) ve membran kek tabakalarına (altta) ait GPC grafikleri

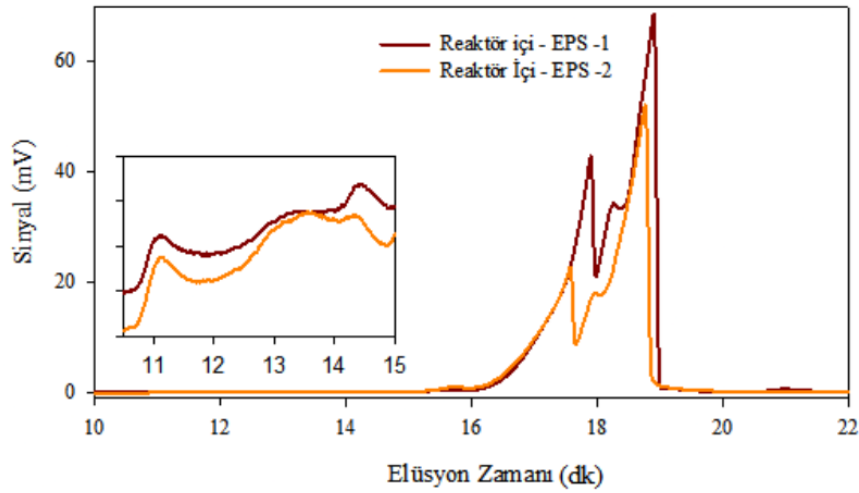
Yapılan ölçümlerde oluşan piklerin benzer zamanlarda çıktığı gözlenmiş olup, pik yüksekliklerinde farklılıklar mevcuttur (Şekil 1). Özellikle reaktör içi numunesinde gözlenen piklerin süzüntü numunelerine kıyasla oldukça yüksek olduğu belirlenmiş olup, bu nedenle de gözlenen piklere ait moleküllerin konsantrasyonlarının daha fazla olduğu söylenebilir. GPC ölçümünün 18,5. dakikasındaki pikte, süpernatantta elde edilen yaklaşık 23mV'luk pik, dinamik membranda 10 mV civarına düşerken, MF membranında bu pik 7 mV civarına gerilemiştir. Sonuç olarak süzüntüde daha düşük sinyallerde piklerin gözlenmiş olması o piklere ait moleküllerin bir kısmının dinamik membran yüzeyinde oluşan kek tabakası tarafından tutulduğunu göstermektedir. Pik yüksekliklerine bağlı olarak elüsyon zamanlarında küçük kaymalar olmakla birlikte, özellikle reaktör içi numunesinde 17,1. dk'da gözlenen pik (~10 kDa), süzüntü numunelerinde oldukça azalmaktadır. GPC analizleri reaktör içinde geniş aralıkta moleküler büyüklükteki parçacıkların süzüntüde olmadığına ve kek tabakasında tutulduğuna işaret etmektedir. Aynı zamanda dinamik membranda kek tabakası oluşumunun ardından giderim performansları mikrofiltrasyon performansına yakındır. Bununla birlikte 18,5. dk'da gözlenen ve yaklaşık 1 kDa moleküler büyüklüğe denk gelen pikte de reaktör içine nazaran büyük oranda azalma gerçekleşmiştir. Bu dakikada gözlenen pikler membran gözenek boyutundan oldukça küçük boyutlarda olsalar da, pik boyutlarındaki azalma bu gözenek çapındaki parçacıkların dinamik membran üzerinde oluşan kek tabakası tarafından tutulduğuna işaret etmektedir. Gözlenen pik yüksekliklerinin hem MF membranında hem de dinamik membranda aynı olması dinamik membranın kek

tabakası sayesinde bir mikrofiltrasyon membranı gibi davrandığına işaret etmektedir. Ayrıca Şekil 1'de verilen kek tabakası GPC sonuçları da bu bulguları desteklemektedir.

Bu ölçümlere ilave olarak reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS numunelerinden elde edilen GPC grafikleri ise Şekil 2'de sunulmuştur. Ölçümlerde reaktör içi ve süzüntü numuneleri ile benzer pikler bu numunelerde de gözlenmiştir. Ayrıca bu piklere ilave olarak hem EPS hem de kek tabakası numunelerinde 10 ve 15. dk'lar arasında da sırasıyla ~9000 kDa ve ~300 kDa moleküler büyüklüğe sahip çözünmüş organik maddeler gözlenmiştir.

Hem MF membranına hem de dinamik membrana ait kek tabakası GPC ölçümlerinde benzer pikler gözlenmiştir (Şekil 1). Ancak şekilde de görüldüğü üzere, MF membranına ait pik yükseklikleri dinamik membrana kıyasla daha fazladır. Özellikle 11. ve 13. dakikalarda elde edilen piklerin yükseklik farklarının fazla olması, daha yüksek moleküler büyüklüğe sahip organik maddelerin 0,45 µm membran tarafından daha yüksek oranda tutulduğunu göstermektedir. Bunun temel nedeni ise MF membranında oluşan kekin daha gözeneksiz olmasından dolayı, çözülmüş organiklerin MF membranında daha fazla tutulmasıdır. Bu nedenle MF membranında daha fazla tıkanma meydana gelmesi ve bu membranda daha düşük akıların elde edilmesi muhtemeldir. Nitekim yapılan çalışmada da dinamik membranda yaklaşık 8 LMH akılar elde edilmişken, MF membranında aynı koşullarda yaklaşık 4 LMH akılara elde edilebilmiştir. Aynı zamanda MF membranındaki tıkanma hızının dinamik membrana nazaran daha fazla olmasının temel nedeni de budur.

Daha önce yapılan bir çalışmada da 18962 kDa moleküler büyüklüğe sahip organik maddeler için GPC sonuçları rapor edilmiştir [17]. Benzer şekilde Lyko vd. [18] tarafından yapılan bir çalışmada da 180-277000 Da arasındaki çözülmüş organik maddeler rapor edilmiştir.

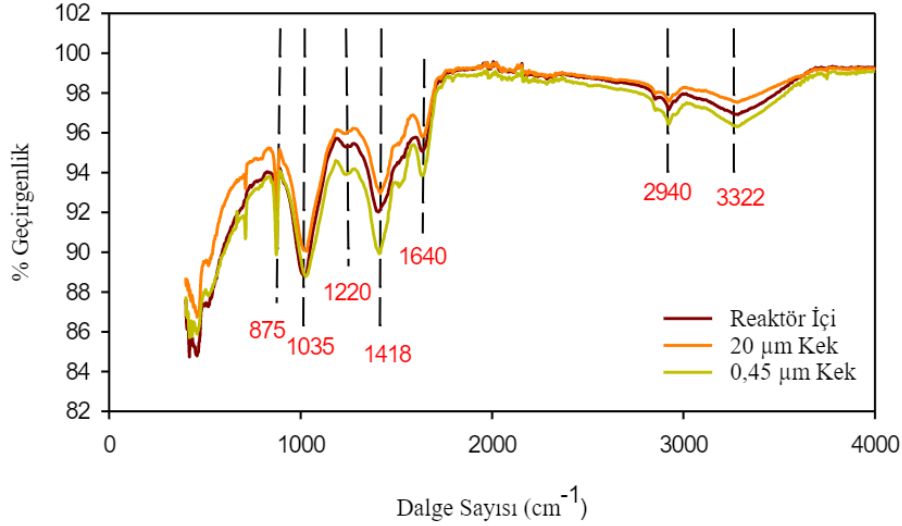


Şekil 2. AnDMBR'de reaktör içi çamurundan farklı zamanlarda ekstrakte edilen EPS numunelerine ait GPC sonuçları

Özellikle EPS numunelerinde bu tür yüksek moleküler ağırlığa sahip moleküllerin SRT, sıcaklık, organik yükleme hızı, atıksu içeriği vb. gibi birçok parametreye bağlı olarak gözlenebileceğinden farklı çalışmalarda da bahsedilmiştir [19,20]. Ayrıca reaktör işletim koşullarına bağlı olarak ve gaz geri yıkama, gaz geri devri gibi sebeplerle mikroorganizma yapısındaki EPS'in koparak reaktör içi ortamına dahil olabileceği rapor edilmiştir [21]. Sonuç olarak, özellikle EPS ve kek tabakası ölçümlerine bakıldığında yapılan çalışmada da elde edilen GPC sonuçlarının literatürdeki diğer çalışmalarla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

#### FT-IR

Reaktör içerisindeki çamurdan ve tıkanmadan sorumlu fonksiyonel grupların tespiti için kek tabakasından FT-IR taramaları yapılarak elde edilen sonuçlar Şekil 3'te sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü üzere hem reaktör içi numunelerinde hem kek tabakası taramalarında benzer pikler gözlenmiştir. Ancak piklerin yoğunlukları arasında farklılıklar mevcuttur. Özellikle kek tabakasındaki tüm taramalar reaktör içi taramalarından fazladır.



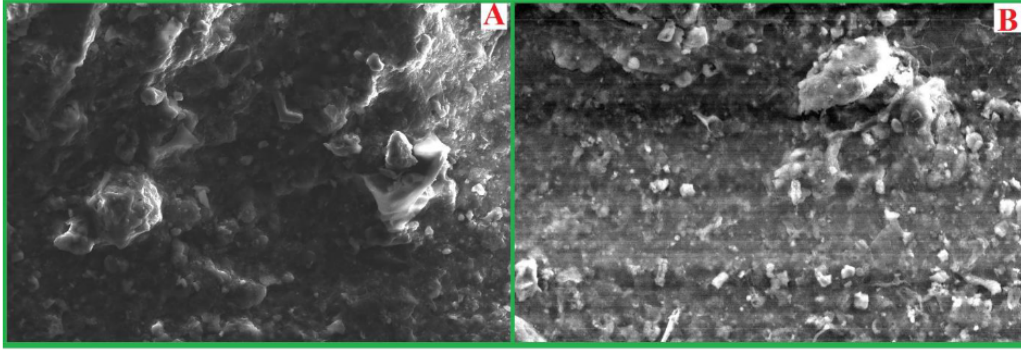
Şekil 3. AnDMBR'den elde edilen reaktör içi ve kek tabakası FT-IR taramaları

Yapılan bir çalışmada, FT-IR taramalarında 1040-1050 cm<sup>-1</sup> yakınlarındaki piklerin polisakkarit veya polisakkarit benzeri maddelere işaret ettiği, 1550 cm<sup>-1</sup> (C-H-C) ve 1660 cm<sup>-1</sup> (H-N-H) yakınlarındaki piklerin protein gruplarının göstergesi olduğu belirtilmiştir [22]. Yapılan bu çalışmada da hem reaktör içi taramalarında hem de kek tabakası taramalarında 1035 cm<sup>-1</sup> ve 1640 cm<sup>-1</sup>'de iki adet pik gözlenmiş olup, benzer yapıları işaret etmektedir. Ayrıca sadece kek tabakası taramalarında da 1540 cm<sup>-1</sup>'de protein kaynaklı bir pik gözlenmiş olup, reaktör içerisinde bu pik gözlenmemiştir (Şekil 3). FT-IR taramalarında bir diğer pik 1230 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiş olup, literatürde bu pikin karboksilat ve karboksil asit gruplarının C-O gerilmeleri ile oluştuğu rapor edilmiştir [23,24]. Bazı çalışmalarda ise bu pik protein kaynaklı Amid III yapısı olarak raporlanmıştır [11,12]. Yapılan bir çalışmada 1412 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik için O-H gerilmesi, C-H gerilmesi ve karboksilat anyonlarının zayıf simetrik gerilme bantları olduğu bildirilmiştir [12]. Bu çalışmada yapılan tarama neticesinde 1418 cm<sup>-1</sup>'de pik gözlenmiştir. Yapılan bir çalışmada ise 2940 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik için EPS'in ana bileşeni olan hücresel lipitler olduğu belirtilmiştir [14]. Bir diğer pik 3322 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiş olup, yapılan çalışmalarda bu pikin O-H ve C-O gerilmeleri nedeniyle oluştuğu ve hidroksil fonksiyonel grupları olduğu rapor edilmiştir [11,25,26].

Sonuç olarak yapılan FT-IR taramaları neticesinde protein ve polisakkaritlerin (SMP gibi) reaktörde ve kek tabakasında baskın bileşenler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca MF membranına ait piklerin hem reaktör içi hem de dinamik membran piklerinden daha yüksek olduğu da tespit edilmiştir. GPC'ye benzer şekilde bunun temel nedeninin de MF membranında oluşan kekin daha gözeneksiz olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla MF membranına ait kek tabakasından yapılan GPC ölçümleri ve FTIR ölçümleri birbirini destekler niteliktedir.

#### TEM analizleri

Çalışmada kek tabakalı dinamik membran ve MF membranı için SEM analizleri yapılarak kek tabakasının yapısı belirlenmesi amacıyla görüntüler elde edilmiştir. Elde edilen bu görüntüler aşağıdaki şekilde sunulmuştur (Şekil 4). Sunulan her iki görüntü de 500x yakınlaştırmalı olarak verilmiştir.

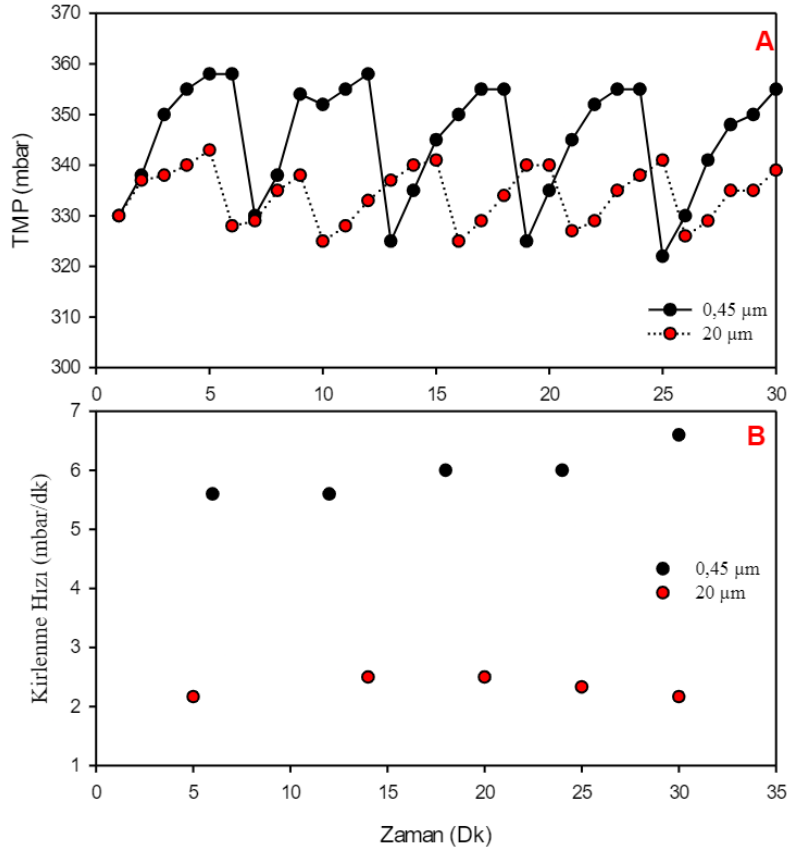


Şekil 4. Reaktörde kullanılan kek tabakalı 20 µm dinamik membran ve MF membranına ait 500x yakınlaştırmalı SEM görüntüleri - (A) 20 µm dinamik membran, (B) MF membranı

Görüntülerde kek tabakasının kuruyarak çatlamasından dolayı alttaki destek tabakası da görünmekte olup, kek tabakası gözeneksiz bir şekilde destek tabakasının yüzeyini kaplamıştır. Bu sayede dinamik membranda çok düşük seviyelerde çıkış AKM konsantrasyonları elde edilmiştir. Aynı zamanda membrandaki yüksek basınç değerlerinin sebebi bu gözeneksiz kek tabakası yapısıdır [4]. Yapılan ölçümlerde dinamik membranda gözlenen kek tabakasına kıyasla 0,45 µm MF membranında daha pürüzsüz ve daha gözeneksiz bir yapı dikkat çekmektedir. Dinamik membranın MF membranına kıyasla daha pürüzlü bir yapıya sahip olmasından dolayı, dinamik membranda geçirgenliğin MF membranına kıyasla daha yüksek olduğu söylenebilir. Yapılan bir çalışmada rapor edilen [26], daha pürüzlü kek tabakasının geçirgenliğinin daha yüksek olacağı konsepti göz önüne alınırsa, 20 µm dinamik membranındaki geçirgenlik de daha yüksek olacaktır. Dolayısıyla aynı işletim koşulları altında dinamik membranda MF membranına kıyasla daha yüksek akı elde edilmesinin muhtemel nedeni de budur. Benzer şekilde dinamik membranda daha düşük kirlenme hızı elde edilmesinin (Şekil 5B) nedenlerinden biri de kek tabakasının daha pürüzlü olması muhtemeldir.

#### **Kirlenme hızı**

Genellikle MBR işletimi sırasında reversible (fiziksel olarak giderilebilen) tıkanma hızı bir kaç döngüden sonra sabit bir değere ulaşmaktadır [27]. Sabit ve kritik akının altındaki bir akı değerinde işletilen MBR'de, filtrasyon döngüsü sırasında belirlenen tıkanma hızı reversible tıkanma hızına eşit kabul edilebilir [27]. Çünkü reversible tıkanma; geri yıkama, yüksek hızda gaz ile sıyırma ve dinlenme (relaxation) ile giderilebilen tıkanma olarak tanımlanmaktadır. Çalışmada işletilen membranlar kritik akı altında çalışmakta olup, her 5 dakikalık filtrasyon işlemi sonrasında membranlarda filtrasyon durdurulmaktadır (relaxation). Şekil 5'te 30 dakikalık bir kirlenme döngüsü için TMP-zaman grafiği ve bu TMP-zaman grafiğindeki her bir döngü için reversible tıkanma hızları sunulmuştur. Görüldüğü gibi her bir döngüde belirlenen reversible tıkanma hızları birbirine oldukça yakın olup, elde edilen verilerin ortalaması alınarak bu işletme periyodu için ortalama reversible tıkanma hızı belirlenmiştir. Buna göre MF ve dinamik membran için kirlenme hızları sırasıyla  $5,96 \pm 0,41$  mbar/dk ve  $2,33 \pm 0,17$  mbar/dk olarak elde edilmiş olup, dinamik membrandaki kirlenme hızı MF membranından oldukça düşüktür.



Şekil 5. Membranlardan elde edilen 30 dakikalık bir kirlenme döngüleri (A) ve bu döngüleri ait kirlenme hızları (B)

Daha önce yapılan çalışmalarda toplam dirence en fazla etkiyi kek tabakasının yaptığı rapor edilmiş ve genellikle kek tabakasının toplam dirence etkisinin %60-98 arasında değiştiği vurgulanmıştır [23,28]. Yapılan bir çalışmada ise, kek direncinin oluştuğu mekanizmanın, organizmaların hücre dışı matrisine bağlı olduğu gösterilmiştir [29]. Dolayısıyla yapılan bu çalışmada da MF membranında elde edilen kirlenme hızının yüksek olmasının sebebi MF membranında oluşan kek tabakasının kalınlığının daha yüksek olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca şekilde de görüldüğü üzere her bir kirlenme döngüsündeki basınç farkları da MF membranında daha yüksektir (Şekil 5A). Bu farkın muhtemel nedeni de MF membranında oluşan kek tabakasının daha gözeneksiz ve sıkı bir yapıda olmasıdır. Ayrıca GPC sonuçları da göstermiştir ki, yüksek moleküler büyüklüğe sahip organik maddeler de MF membranında dinamik membrana kıyasla daha fazla miktarlarda tutulmuş ve kek tabakasının oluşmasında daha fazla katkı sağlamışlardır. Bu durum membran direncinin artmasına ve buna bağlı olarak da kirlenme döngülerindeki basınç farklarının daha fazla olmasına neden olmuştur.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksularının 20 µm gözenek boyutuna sahip naylon destek malzemeli dinamik membran ile 0.45 µm gözenek boyutuna sahip mikrofiltrasyon membranı ile karşılaştırmalı arıtım performansı ve dinamik membran kek tabakası karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla çalışmada, jel permeasyon kromatografisi (GPC), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre (FTIR) ve kirlenme hızı (FR) analizleri gerçekleştirilmiştir. GPC analizleri reaktör içinde geniş aralıkta (1-9000 kDa) moleküler büyüklükteki parçacıkların süzültüde olmadığına ve kek tabakasında tutulduğuna işaret etmektedir. Kek tabakasından yapılan FT-IR analizlerinde ise bulunan piklerin polisakkarit ve polisakkarit benzeri maddeler, protein, karboksilat ve karboksil asit ya da protein kaynaklı Amid III ve hücrel lipitlere işaret ettiği gözlenmiştir. Filtrasyon performansı açısından dinamik tabakanın oluşumunun ardından gözlenen giderim performansları mikrofiltrasyon performansına yakındır. Dinamik ve mikrofiltrasyon membranlarının KOİ giderim performansları sırasıyla %94.6 ve %95.7 olarak gözlenmiştir (Giriş KOİ konsantrasyonu 970±41 mg/L). Giriş 98±5 mg/L renk için ise dinamik ve

mikrofiltrasyon membranlarının her ikisi de %95'in üzerinde renk giderimi sağlamıştır. Çalışmada kirlenme hızları izlenmiş olup MF ve dinamik membran için kirlenme hızları sırasıyla  $5,96 \pm 0,41$  mbar/dk ve  $2,33 \pm 0,17$  mbar/dk olarak elde edilmiştir.

### Teşekkür

Bu çalışma 117Y213 numaralı proje ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

### Kaynakça

- [1] Feng X., Huang R.Y.M. 1997. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 36 (1997), 1048–1066.
- [2] Chidambaram T., Oren Y., Noel M. 2015. Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 262 (2015), 156–168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.062>.
- [3] Liu M., Chen Q., Lu K., Huang W., Lü Z., Zhou C., Yu S., Gao C. 2017. High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane. *Separation and Purification Technology*. 173 (2017), 135–143.
- [4] Yurtsever A., Basaran E., Ucar D. 2020. Process optimization and filtration performance of an anaerobic dynamic membrane bioreactor treating textile wastewaters. *Journal of environmental management*. 273 (2020), 111114. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111114>.
- [5] Yurtsever A., Basaran E., Ucar D., Sahinkaya E. 2021. Self-forming dynamic membrane bioreactor for textile industry wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. 751 (2021), 141572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141572>.
- [6] Ersahin M.E., Ozgun H., Dereli R.K., Ozturk I., Roest K., van Lier J.B. 2012. A review on dynamic membrane filtration: materials, applications and future perspectives. *Bioresource Technology*. 122 (2012), 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.086>.
- [7] Lin H., Liao B., Chen J., Gao W., Wang L., Wang F., Lu X. 2011. New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge. *Bioresource Technology*. 102 (2011), 2373–2379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.103>.
- [8] Bérubé P.R., Hall E.R., Sutton P.M. 2006. Parameters governing permeate flux in an anaerobic membrane bioreactor treating low-strength municipal wastewaters: A literature review. *Water environment research*. 78 (2006), 887–896.
- [9] Ramesh A., Lee D.J., Lai J.Y. 2007. Membrane biofouling by extracellular polymeric substances or soluble microbial products from membrane bioreactor sludge. *Applied microbiology and biotechnology*. 74 (2007), 699–707. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0706-x>.
- [10] Lyko S., Al-Halbouni D., Wintgens T., Janot A., Hollender J., Dott W., Melin T. 2007. Polymeric compounds in activated sludge supernatant—characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor. *Water Research*. 41 (2007), 3894–3902.
- [11] An Y., Wang Z., Wu Z., Yang D., Zhou Q. 2009. Characterization of membrane foulants in an anaerobic non-woven fabric membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 155 (2009), 709–715. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.003>.
- [12] Zhu X., Wang Z., Wu Z. 2011. Characterization of membrane foulants in a full-scale membrane bioreactor for supermarket wastewater treatment. *Process Biochemistry*. 46 (2011), 1001–1009. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.01.020>.
- [13] Meng F., Chae S.R., Drews A., Kraume M., Shin H.S., Yang F. 2009. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*. 43 (2009), 1489–1512. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.044>.
- [14] Yurtsever A., Çınar Ö., Sahinkaya E. 2016. Treatment of textile wastewater using sequential sulfate-reducing anaerobic and sulfide-oxidizing aerobic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*. 511 (2016), 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.044>.
- [15] Seo D.J., Kim Y.J., Ham S.Y., Lee D.H. 2007. Characterization of dissolved organic matter in leachate discharged from final disposal sites which contained municipal solid waste incineration residues, *Journal*

- of Hazardous Materials. 148 (2007), 679–692. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.027>.
- [16] Karis T.E., Marchon B., Hopper D.A., Siemens R.L. 2002. Perfluoropolyether characterization by nuclear magnetic resonance spectroscopy and gel permeation chromatography. *Journal of Fluorine Chemistry*. 118 (2002), 81–94. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00197-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00197-5).
- [17] Wang Z., Wu Z. 2009. Distribution and transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor and conventional activated sludge process. *Chemical Engineering Journal*. 150 (2009), 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.018>.
- [18] Lyko S., Wintgens T., Al-Halbouni D., Baumgarten S., Tacke D., Drensla K., Janot A., Dott W., Pinnekamp J., Melin T. 2008. Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor—Characterisation of foulants and operational performance. *Journal of Membrane Science*. 317 (2008), 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.008>.
- [19] Le-Clech P., Chen V., Fane T.A.G. 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*. 284 (2006), 17–53. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019>.
- [20] Nagaoka H., Nemoto H. 2005. Influence of extracellular polymeric substances on nitrogen removal in an intermittently-aerated membrane bioreactor. *Water Science & Technology*. 51 (2005), 151–158.
- [21] Drews A. 2010. Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science*. 363 (2010), 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.046>.
- [22] Ji J., Qiu J., Wong F., Li Y. 2008. Enhancement of filterability in MBR achieved by improvement of supernatant and floc characteristics via filter aids addition. *Water Research*. 42 (2008), 3611–3622. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.022>.
- [23] Kaya Y., Ersan G., Vergili I., Gönder Z.B., Yılmaz G., Dizge N., Aydinler C. 2013. The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times. *Journal of Membrane Science*. 442 (2013), 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.059>.
- [24] Zinadini S., Vatanpour V., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Rahimi Z., Kian M. 2015. Preparation and characterization of antifouling graphene oxide/polyethersulfone ultrafiltration membrane: Application in MBR for dairy wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*. 7 (2015), 280–294. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.005>.
- [25] Shao S., Qu F., Liang H., Chang H., Yu H., Li G. 2014. Characterization of membrane foulants in a pilot-scale powdered activated carbon–membrane bioreactor for drinking water treatment. *Process Biochemistry*. 49 (2014), 1741–1746. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.06.024>.
- [26] Zhang W., Jiang F. 2018. Membrane fouling in aerobic granular sludge (AGS)-membrane bioreactor (MBR): effect of AGS size. *Water Research*. 157(2019), 445-453. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.069>.
- [27] Villarroel R., Delgado S., González E., Morales M. 2013. Physical cleaning initiation controlled by transmembrane pressure set-point in a submerged membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology*. 104 (2013), 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.047>.
- [28] Jin L., Ong S.L., Ng H.Y. 2013. Fouling control mechanism by suspended biofilm carriers addition in submerged ceramic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*. 427 (2013), 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.016>.
- [29] Hodgson P.H., Leslie G.L., Fane A.G., Schneider R.P., Fell C.J.D., Marshall K.C. 1993. Cake resistance and solute rejection in bacterial microfiltration: The role of the extracellular matrix. *Journal of Membrane Science*. 79 (1993), 35–53. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85016-P](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85016-P).