

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BATIK MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERDE (MBR) EŞ
ZAMANLI ELEKTROFİLTRASYON VE ELEKTROKOAGÜLASYON
UYGULAMALARI İLE MEMBRAN KİRLENMESİNİN
AZALTILMASI**

SEÇİL BAYAR
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BATIK MEMBRAN
BİYOREAKTÖRLERDE (MBR) EŞ
ZAMANLI ELEKTROFİLTRASYON VE
ELEKTROKOAGÜLASYON
UYGULAMALARI İLE MEMBRAN
KİRLENMESİNİN AZALTILMASI

SEÇİL BAYAR
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

GEBZE

2017

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

REDUCTION OF FOULING IN
SUBMERGED MEMBRANE BIOREACTORs
BY SIMOULTANEOUS
ELECTROFILTRATION AND
ELECTROCOAGULATION APPLICATIONS

SEÇİL BAYAR
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOKTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

GEBZE
2017



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2017 tarih ve 2017/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/02/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan SEÇİL BAYAR 'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE

: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Doç. Dr. Salim ÖNCEL

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ

ÜYE

: Doç. Dr. Derya İMER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Membran biyoreaktörlerde karşılaşılan en önemli problem, membran kirlenmesine bağlı olarak ortaya çıkan süzöntü akısındaki azalma veya transmembran basıncındaki artış olmuştur. Genel olarak membran kirlenmesi, çözünmüş kirleticilerin ve partiküllerin membran yüzeyinde birikmesi ve/veya membran gözeneklerini tıkaması sonucu meydana gelmektedir.

Elektrik alan altında yapılan filtrasyon çalışmaları membran kirlenmesini azaltmaya ve membran akısını arttırmaya neden olur. İki elektrot arasına yerleştirilen membrana elektriksel alan uygulandığında elektroforez (EF), elektroozmoz (EO) ve elektroliz reaksiyonları gibi çeşitli elektokinetik prosesler meydana gelmektedir. Membran negatif yüklü olduğunda EO katot yönünde gerçekleşir. Bu durumda katyonlar beraberinde taşıdıkları su molekülleri ile katot yönüne doğru net bir su geçişine sebep olurlar. EF ise yüklü olan kolloidlerin yüklerine bağlı olarak anot ve katot yönünde hareketini sağlar. Genel olarak negatif yüklü olan kirleticiler (bakteri flokları, çözünmüş mikrobiyal ürünlerin vb.) bu proses sonucunda membran yüzeyinden uzaklaşırlar.

Bu çalışma kapsamında, deneyler batık membran elektro-biyoreaktör sistemde iki farklı gözenek boyutundaki (0.05 ve 0.22 μm) polieter sülfon membranlar (PES) ile farklı membran tipleri; polieter sülfon (PES 0.10 μm), karışık ester (ME 0.10 μm) ve polikarbonat (PC 0.10 μm) membranları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektriksel alan, membran modüllerde membranların arkasına katot yüzey olarak yerleştirilen çözünmeyen paslanmaz çelik materyal ile belli bir uzaklığa yerleştirilen (2 cm) platinyum kaplı titanyum anot yüzey arasında oluşturulmuştur. Elektriksel alan altında meydana gelen iki temel olay olan; elektroforetik kuvvet ve elektroozmotik akış ile gerek sürekli gerekse aralıklı verilen farklı voltaj değerlerinde membran kirlenmesinde ve süzöntü akısında meydana gelen değişimler gözlenmiş ve hiç voltaj uygulanmayan membran modülleri ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektriksel Alan, Membran Biyoreaktör, Batık Membran Elektro-Biyoreaktör, Elektroozmoz, Elektroforez, Membran Kirlenmesi.

SUMMARY

The most important problem encountered in MBRs was an decline in permeate flux or increase in transmembrane pressure depends on membrane fouling. In general the membrane fouling was attributed to the solubles and particles on the membrane surface and/or membrane clogging.

Various processes, including electrophoresis (EP), electroosmosis (EO) and hydrolysis reactions, occur when an EF was applied to a membrane which is placed in between an anode and a cathode. EO occurs toward the cathode if the membrane pores are negatively charged. The cations with the water of hydration move toward the cathode causing a net water flow from the anode to the cathode. This process occurs in the diffuse layer and contributes as an additional flux from the feed side to the permeate side. The other important process is the EP in which charged colloids move toward the respective electrodes. Usually colloids (bacterial flocs and SMPs) are negatively charged; therefore, they are pushed away from membrane surface toward the anode.

In this study, polietersulphone (PES) was chosen as the basement membranes with 0.05 and 0.22 μm pore sizes and different type membranes polietersulphone (PES 0.10 μm), mixed ester (ME 010 μm) and polycarbonate (010 μm) for submerged MBR experiments. Electrical field was formed between a thin platinum coated titanium sheet as an anode electrode and porous stainless steel plate as a cathode electrode. The membranes were supported by these cathode surfaces. Two different modes; continious and intermittent voltage applications were performed in submerged MBR system. Thus, the effect of electrophoretic migration and electroosmotic flow on membrane fouling and permeate flux were investigated comparing to other membrane modules without electric field.

Key Words: Electric Field, Membrane Bioreactor, Submerged Membrane Electro-Bioreactor, Electroosmosis, Electrophoresis, Membrane Fouling.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın oluşumundan sonuca ulaşana kadar sağladığı bilgi ve fikirlerinden dolayı başta Sayın Hocam Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e sonsuz şükranlarımı sunarım. Doktora tez çalışması kapsamındaki projesinde çalışma imkanı sağlayarak, maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen Sayın Danışman Hocam Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e sonsuz teşekkür ederim. Doktora tez izleme komitesinin saygı değer üyesi Doç. Dr. Güçlü İNSEL'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

110Y254 No.'lu proje ile tezimi maddi olarak desteklemiş olan TÜBİTAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel aşamalarda yardım ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın her döneminde olduğu gibi doktora tez aşamasında da beni maddi ve manevi olarak destekleyen annem ve babam, Şükran ve Orhan BAYAR'a teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
1.2. Tez Kapsamında yapılan Deney Aşamaları	3
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1. Membran Prosesler	7
2.1.1. Mikrofiltrasyon	9
2.1.2. Ultrafiltrasyon	9
2.1.3. Nanofiltrasyon	10
2.1.4. Ters Osmoz	10
2.2. Membran Yapısı ve Materyalleri	12
2.3. Membran İşletim Şekilleri	16
2.3.1. Klasik (dead-end) Filtrasyon	16
2.3.2. Çapraz akış (cross-flow) filtrasyon	16
2.4. Batık Membran Sistemleri	19
2.5. Membran Biyoreaktörlerde Kirlenme Problemi ve Kontrol Yöntemleri	21
2.5.1. Kirlenme Mekanizmaları	21
2.5.2. Membran Özelliklerinin Kirlenmeye Olan Etkisi	24
2.5.3. Biyokütle Özelliklerinin Membran Kirlenmesine Etkisi	28
2.5.4. İşletme Şartlarının Membran Kirlenmesine Etkisi	30
2.6. Elektrofilitasyon	34
2.6.1. Elektrokinetik Teorisi	35

2.6.2. Elektroforez	36
2.6.3. Elektrozmoz	38
2.6.4. Elektroliz	39
2.6.5. Koagülasyon/Elektrokoagülasyon	39
3. MATERYAL VE METOT	42
3.1. Batık Membran Elektro-Biyoreaktör (BMEBR)	42
3.2. Filtrasyon Deneylerinde Kullanılan Sistemler	47
3.2.1. Kullanılan Membranların Özellikleri	47
3.2.2. Batık Membran filtrasyon Sistemi	48
3.3. Kullanılan Kimyasallar	54
3.4. Sentetik Atıksuyun Hazırlanması	55
3.5. Analiz Yöntemleri	56
3.5.1. KOİ ve AKM Analizleri	56
3.5.2. SMP ve EPS Analizleri	57
3.5.3. Protein Analizi	58
3.5.4. Karbonhidrat Analizi	59
3.5.5. Göreceli Hidrofobisite Analizi	60
3.6. Enstrümental Analizler	61
3.6.1. Viskozite Ölçümü	61
3.6.2. Çamur Hacim İndeksi	61
3.6.3. Partikül Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyeli	61
3.6.4. Temas Açısı Analizi	61
3.6.5. pH	62
3.6.6. Çözünmüş Oksijen	62
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	63
4.1. Doğru Akımın (DC) Mikroorganizmalar ve Aktif Çamur Filtrasyonuna Olan Etkisinin Belirlenmesi	63
4.1.1. Elektriksel Alanın KOİ Giderimine Etkisi	64
4.1.2. Elektriksel Alanın MLSS ve MLVSS. Üzerine Etkisi	73
4.1.3. Elektriksel Alanın Filtrasyon Özellikleri Üzerine Etkisi	74
4.2. Sürekli Elektriksel Alan Altında Platin Kaplı Titanyum Anot Elektrot ile Gerçekleştirilen Membran Filtrasyonu Deneyleri	79
4.2.1. Düşük Voltaj Uygulamaları	80

4.2.2. Kademeli Arttırılan Yüksek Voltaj Ön Uygulamaları	86
4.2.3. Farklı Gözenek Boyutunda Yüksek Voltaj Uygulamaları	96
4.3. Aralıklı Filtrasyon Çalışmaları	108
4.4. Farklı MLSS Konsantrasyonlarının Elektriksel Alan Altında Membran Kirlenmesine ve Süzüntü Akılarına Olan Etkisi	115
4.5. Farklı Membran Tipinin Elektriksel Alan Uygulamasında Membran Kirlenmesine Olan Etkisi	121
4.6. Araştırma Bulguların değerlendirilmesi	125
5. SONUÇLAR	132
KAYNAKLAR	133
ÖZGEÇMİŞ	139

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ΔP	: Transmembran basıncı
ζ	: Zeta potansiyeli
μ	: Suyun viskozitesi
v_e	: Elektroforetik hız
5/ON-5/OFF	: 5 dakika voltaj/5 dakika voltajın kesilmesi
5/ON-55/OFF	: 5 dakika voltaj/55 dakika voltajın kesilmesi
BMEBR	: Batık membran elektro-biyoreaktör
ÇAF	: Çapraz akış filltrasyon
ÇHİ	: Çamur hacim indeksi
ÇO	: Çözünmüş oksijen
D	: Elektrotlar arası mesafe
DC	: Doğru akım
E	: Elektriksel alan
EC	: Elektrokoagülasyon
EF	: Elektroforez
EO	: Elektrozmoz
EPS	: Hücre dışı polimerik maddeler
EPS _c	: Hücre dışı polimerik maddelerin karbonhidrat kısmı
EPS _p	: Hücre dışı polimerik maddelerin protein kısmı
F/M	: Besi/mikroorganizma oranı
J	: Akı
J ₀	: İlk Akı
J _{ort}	: Ortalama akı
KF	: Klasik filtrasyon
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
MBR	: Membran biyoreaktör
ME	: Karışık ester
MF	: Mikrofiltrasyon
MLSS	: Karışık sıvı askıda katı maddeler

MLVSS	: Karışık sıvı uçucu askıda katı maddeler
MWCO	: Akıyı durduran moleküler ağırlık
NF	: Nanofiltrasyon
PC	: Polikarbonat
PES	: Polietersülfon
Q	: Partikülün taşıdığı yük
R_c	: Kek tabakasının sebep olduğu direnç:
R_{cp}	: Membran konsantrasyon polarizasyon direnci
R_m	: Temiz membran hidrolik direnci
R_{m+p}	: Temiz membran ve gözenek tıkanmasının toplam direnci
R_p	: Membran gözenek tıkanma direnci
R_t	: Membran toplam kirlenme direnci
SMP	: Çözünmüş mikrobiyal ürünler:
SMP_c	: Çözünmüş mikrobiyal ürünlerin karbonhidrat kısmı
SMP_p	: Çözünmüş mikrobiyal ürünlerin protein kısmı
U	: Elektroforetik mobilite
V	: Elektriksel potansiyel
V_s	: Membrandan geçen sıvı miktarı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:	Sayfa
2.1: Basit bir membran ayırma diyagramı.	8
2.2: Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi.	8
2.3: Membran prosesler ve ayırma kategorileri.	11
2.4: Membran yapıları.	13
2.5: Konsantrasyon polarizasyon mekanizması.	17
2.6: Klasik ve çapraz akış filtrasyonların ayırma mekanizması.	18
2.7: Membran kirlenmesinin şematik gösterimi.	22
2.8: Membranların hidrofobisite özelliklerinin partikül birikimine etkisi.	27
2.9: Elektriksel alan altında basınç sürücülü membran filtrasyonu.	36
2.10: Kapiler bir tüpte elektroozmotik akış.	38
2.11: Elektriksel alan altında gerçekleşen elektrokoagülasyon ve elektroliz prosesleri.	40
3.1: Kesikli deney setinin fotoğrafı.	43
3.2: Deneylerde kullanılan BMEBR sisteminin reaktör kısmı.	43
3.3: BMEBR sisteminin vakum pompası ve güç kaynağı parçaları.	45
3.4: BMEBR' ın besleme tankı ve peristaltik pompa ile bağlı olduğu elektrik panosu.	45
3.5: Membran modüllerinden vakum altında toplanan süzüntünün biriktirildiği nuçeler.	46
3.6: Deneylerde kullanılan BMEBR sisteminin şematik gösterimi	49
3.7: Deneylerde kullanılan batık membran modülü.	49
3.8: BMEBR'de kullanılan membran modülünün şematik gösterimi.	50
3.9: Batık membran filtrasyon sisteminin deneysel aşamaları.	53
3.10: Protein kalibrasyon eğrisi.	59
3.11: Karbonhidrat kalibrasyon eğrisi.	60
4.1: 0.5 V/cm ile yapılan 3 günlük deneylerde KOİ konsantrasyonunun zaman ile değişimi.	66
4.2: 2.5 V/cm ile yapılan 3 günlük deneylerde KOİ konsantrasyonunun zaman ile değişimi.	67

4.3:	5.0 V/cm ile yapılan 3 günlük deneylerde KOİ konsantrasyonunun zaman ile değişimi.	68
4.4:	Elektriksel akım değerlerinin zamanla değişimi.	69
4.5:	Üç farklı voltaj ve yüklemelerde her bir reaktör için SMP_p ve SMP_c 'deki değişim.	72
4.6:	Üç farklı voltaj (0.5, 2.5 ve 5.0 V/cm) altında MLSS ve MLVSS değişimi.	73
4.7:	0.5 V/cm elektriksel alan altında her bir reaktörden alınan atıksuyun zamana karşı kümülatif filtrasyon hacmindeki değişimi.	76
4.8:	2.5 V/cm elektriksel alan altında her bir reaktörden alınan atıksuyun zamana karşı kümülatif filtrasyon hacmindeki değişimi.	77
4.9:	5.0 V/cm elektriksel alan altında her bir reaktörden alınan atıksuyun zamana karşı kümülatif filtrasyon hacmindeki değişimi.	78
4.10:	Platin kaplı titanyum anot kullanılarak sürekli elektriksel alan uygulamasının membran akısına etkisi.	81
4.11:	Reaktöre giriş ve çıkış KOİ değerleri (PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, sürekli voltaj uygulaması).	83
4.12:	Reaktördeki MLSS ve MLVSS konsantrasyonunun değişimi (PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, sürekli voltaj uygulaması).	83
4.13:	Reaktördeki EPS'nin zamanla değişimi (PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, sürekli voltaj uygulaması).	84
4.14:	Elektriksel alan uygulanan ve uygulanmayan modüllere ait süzöntülerdeki SMP değişimleri (PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, sürekli voltaj uygulaması).	84
4.15:	Reaktördeki iletkenlik, çözünmüş oksijen, hidrofobisite ve χHI parametrelerinin zamanla değişimi (PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, sürekli voltaj uygulaması).	85
4.16:	Yüksek voltaj uygulamalarının membran akısına etkisi.	87
4.17:	Kademeli voltaj artışının zamanın bir fonksiyonu olarak fiziksel olarak temizlenmeyen membran süzöntü akısına olan etkisi (sürekli voltaj, PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot).	90
4.18:	Elektriksel alan altında elektroozmotik akışın voltaja göre değişimi.	91

4.19:	Kademeli voltaj artışının zamanın bir fonksiyonu olarak fiziksel olarak temizlenen membran süzüntü akısına olan etkisi (sürekli akım, PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot).	94
4.20:	Farklı voltaj uygulamalarında elde edilen akı zaman grafikleri (PES 0.05 μm).	98
4.21:	Ozmotik akımın zaman ve voltajla değişimi.	99
4.22:	Farklı voltaj uygulamalarında elde edilen akı zaman grafikleri (PES 0.22 μm).	102
4.23:	Elektriksel alan altında elde edilen akıların elektriksel alan olmayan membran akıların oranı a. PES 0.05 μm , b. PES 0.22 μm .	103
4.24:	PES 0.22 μm membranları ile 10 V ile yapılan deney sonucunda membran yüzeyindeki demir, kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonları.	104
4.25:	Platin elektrotla yüksek voltaj uygulamalarında reaktördeki MLSS, MLVSS, $\text{KOI}_{\text{giriş}}$, $\text{KOI}_{\text{çıkış}}$, SMP ve EPS değişimleri (I: PES 0.05 μm sürekli, II: PES 0.05 μm ON/OFF, III: : PES 0.22 μm ON/OFF, IV: PES 0.22 μm sürekli).	106
4.26:	Platin elektrotla yüksek voltaj uygulamalarında reaktördeki iletkenlik, çözünmüş oksijen, hidrofobisite ve CHI değişimleri (I: PES 0.05 μm sürekli, II: PES 0.05 μm ON/OFF, III: : PES 0.22 μm ON/OFF, IV: PES 0.22 μm sürekli).	107
4.27:	Akı zaman grafikleri (PES 0.05 μm , 5 dakika ON 55 dakika OFF, 30 V).	110
4.28:	Akı zaman grafikleri (PES 0.05 μm , 5 dakika ON 5 dakika OFF, 30 V).	110
4.29:	Akı zaman grafikleri (PES 0.05 μm , 5 dakika ON/5 dakika OFF, 40 V).	111
4.30:	Kümülatif hacim zaman grafikleri (PES 0.05 μm).	112
4.31:	Akı zaman grafikleri (PES 0.05 μm , 5 dakika on/5 dakika off, 30 V).	113
4.32:	Akı zaman grafikleri (PES 0.22 μm , 5 dakika on/5 dakika off, 40 V).	113
4.33:	Kümülatif hacim zaman grafikleri (PES 0.22 μm).	115

4.34:	3 farklı MLSS konsantrasyonunda süzüntü akı değişimleri, a) 1260 mg/L, b) 6500 mg/L ve c) 12650 mg/L.	118
4.35:	3 farklı MLSS konsantrasyonunda SMP/EPS protein ve karbonhidrat konsantrasyonlarının değişimi, a) 1260 mg/L, b) 6500 mg/L ve c) 12650 mg/L.	120
4.36:	PES, ME ve PC (0.10 µm) membranların zamana karşı akı grafikleri.	123
4.37:	PES, ME, PC 0.10 µm, membranların elektroozmotik akım grafikleri.	124



TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Membran proseslerin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması.	117
2.2: Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri.	12
2.3: Membranların yapısal özellikleri ve önemi.	14
2.4: Çapraz akış ve klasik filtrasyon ayırma verimlerinin karşılaştırılması.	19
2.5: Filtrasyon sistemlerin avantaj ve dezavantajları.	20
3.1: Batık membran elektro-biyoreaktör (BMEBR) için spesifik parametreler.	46
3.2: Filtrasyon deneylerinde kullanılan membranların genel özellikleri.	47
3.3: Doğru akımın mikroorganizmalar ve aktif çamur filtrasyonuna etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylerin analiz içeriği.	54
3.4: Batık membran elektro-biyoreaktör (BMEBR) ile yapılan deneylerde kullanılan sentetik atıksuyun kompozisyonu.	55
3.5: Elektriksel alanın mikroorganizmalar üzerindeki etkisi için yapılan kavanoz deneyleri sırasında kullanılan sentetik atıksuyun kompozisyonu.	56
4.1 Üç farklı voltajda KOİ hız sabitlerinin değişimi.	69
4.2: Üç farklı elektriksel alan (0.5, 2.5 ve 5 V/cm) uygulamasında her üç reaktördeki KOİ giriş ve çıkış değerleri ile giderim verimlerindeki değişimi.	70
4.3: Üç farklı elektriksel alan altında 3 ayrı reaktörden alınan 20 ml aktif çamur numunelerinin filtre edilmesi için gerekli sürelerin karşılaştırılması.	79
4.4: 3 farklı elektriksel alan altında ve 3 farklı reaktördeki atıksuyun ortalama parikül boyut değerleri.	79
4.5: BMEBR’de platin kaplı titanyum anot kullanılarak sürekli uygulanan farklı voltajlar (0, 4, 8 ve 12 V) altında elde edilen ortalama akı ve direnç değerleri.	82
4.6: Platin kaplı titanyum anot ve sürekli akım şartlarında işletilen batık membran işletim koşulları ve akı değerleri.	88

4.7:	Fiziksel temizleme uygulanmayan mebranlarda ilk ve son süzüntü akı değerleri, oluşan fark ve oranları.	92
4.8:	Kademeli voltaj uygulamasında elde edilen başlangıç ve ortalama akırladirenç değerleri (sürekli akım, PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, voltaj artışı öncesi fiziksel yıkama).	95
4.9:	Ortalama akılar ve direnç değerleri (PES 0.05 μm).	101
4.10:	Ortalama akılar ve direnç değerleri (PES 0.22 μm).	101
4.11:	Aralıklı deneylerde elde edilen ortalama akılar ve Dirençler (PES 0.05 μm).	111
4.12:	Aralıklı deneylerde elde edilen ortalama akılar ve dirençler (PES 0.22 μm).	114
4.13:	3 farklı karışık sıvı askıda katı konsantrasyonlardaki atıksu özellikleri.	116
4.14:	3 farklı karışık sıvı askıda katı konsantrasyonlarında 0 ve 40 V altında direnç ve akıdaki değişimler.	117
4.15:	3 farklı MLSS konsantrasyonunda reaktördeki atık suyun protein ve karbonhidrat konsantrasyonları.	119
4.16:	3 farklı MLSS konsantrasyonunda 0 ve 40 V altında süzüntüdeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonları.	119
4.17:	Temas açısı değerleri.	122
4.18:	PES, ME ve PES 0.10 μm membranlara ait direnç ve ortalama akı değerleri.	124

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı , Katkısı ve İçeriği

Membrana dayalı ayırma prosesleri, klasik ayırma proseslerine alternatif olarak doğmuş ve biyoteknoloji, farmatik, yiyecek endüstrisinde, su ve atıksu arıtma gibi geniş bir yelpazede uygulama alanı bulmuştur. Yüksek kalitede çıkış suyu, daha az çamur üretimi, daha az alan kaplaması gibi nitelikli özelliklerine rağmen, membran kirlenmesi önemli bir engel olarak kalmıştır. Membran kirlenmesi süzüntü akısının azalmasına veya trans membran basıncının artmasına sebep olarak membranların sık sık temizlenmesini yada değiştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Membran kirlenmesinin azaltılmasına yönelik ilk çalışmalarda akı, geri yıkama sıklığı, çamur bekleme süresi, besin mikroorganizma oranı gibi proses koşullarının optimizasyonu, havalandırma ve membran yüzey modifikasyonu gibi sistem dizaynının geliştirilmesi ve fiziko-kimyasal, elektrokimyasal arıtma gibi ön arıtmayı kapsayan çeşitli metotlar, membran proseslerde uygulanmıştır. Ancak bu metotlar ek kimyasalların kullanımından kaynaklı ikincil kirleticilerin üretimi ve yüksek enerji tüketimi gibi sonuçlara sebep olmuştur. Böylece membran kirlenmesini kontrol etmek üzere alternatif çözüm arayışları başlamıştır.

Membran biyoreaktörlerde kirlenme gerçekleştiği lokasyona göre konsantrasyon polarizasyon, dış kirlenme ve iç kirlenme şeklinde 3'e ayrılmaktadır. Membran yüzeyinde bir konsantrasyon sınır tabakası veya sıvı film içindeki membran çözelti ara yüzeyinde çözünenlerin birikimi konsantrasyon polarizasyon olarak tanımlanmaktadır. Konsantrasyon polarizasyon, membran-çözelti ara yüzeyindeki osmotik basıncı artırarak sıvı akışına karşı bir direncin oluşmasına ve buna bağlı olarak da süzüntü akısının azalmasına sebep olmaktadır. Dış kirlenme, membran yüzeyinde makromoleküllerin, kolloid ve partiküllerin depolanması olup yüzeydeki bu kirlenme genel olarak 2 kirlenme tabakası olarak ayrılır. Membranda makromoleküllerin oluşturduğu tabaka kek tabakası, kolloidlerin, çözünmüş makromoleküllerin ve inorganik çözünenlerin çökmesi sonucu oluşan tabakaya da jel tabakası denilmektedir. İç kirlenmeye sebep ise membranın gözenekleri boyunca çözünen ve mikromoleküllerin depolanması ve adsorpsiyonudur.

Kirlenmeyi, membran kirleticilerinin biyolojik ve kimyasal özelliklerine göre de biyo-kirlenme, organik kirlenme ve inorganik kirlenme olarak sınıflandırmak mümkündür. Biyo-kirlenme membran yüzeyinde mikroorganizmaların büyümesi ve depolanması sonucu oluşmakta ve biyokek veya biyofilm tanımlamaları ile de karşımıza çıkmaktadır. Bazı çalışmalarda bu kirlenme tipi sadece mikrobiyal hücrelerin büyüme ve depolanması olarak değil aynı zamanda mikroorganizmalar tarafından üretilen organik maddelerin (çözülmüş mikrobiyal ürünler-SMP ve hücre dışı polimerik maddeler- EPS gibi) adsorpsiyonunu da ifade etmektedir. Organik kirlenme ise protein, polisakkarit ve hümik asit ile kolloid veya çönmüş diğer organik maddelerin membran yüzeyindeki birikimi sonucu oluşurken, inorganik kirlenme membran yüzeyinde veya belli alanlarda metal iyonları, anyonlar ve hidroksilin reaksiyonu ile doymuş konsantrasyonda kimyasal çökme sonucu gerçekleşir. Tüm bu kirlenme tiplerinin yanında fiziksel veya kimyasal olarak temizlenebilen kirlenme tipi geri dönüşümlü, bu yöntemler ile temizlenemeyen kirlenme ise geri dönüşümsüz kirlenme olarak ikiye ayrılır.

Membran proseslerde yüklü partiküllerin filtrasyonunda, membran yüzeyinin sınır tabakası boyunca alıkonan çözünenlerin oluşturduğu kirlenmenin önüne geçmek üzere elektriksel alan altında membran prosesleri, bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Kirleticilerin, geri dönüşümlü/dönüşümsüz olarak membran yüzeyine ve gözeneklerine adsorpsiyonu ve/veya depolanması sonucu oluşan membran kirlenmesi ve konsantrasyon polarizasyonu, membran boyunca uygulanan elektriksel alan ile azaltılabilmektedir. Biyolojik, elektrokinetik ve membran filtrasyon prosesinin bir kombinasyonu olan hibrit sistemlerde uygulan elektriksel alan temelde iki olay gerçekleşmektedir; elektroforez ve elektroozmoz. Uygulanan elektriksel alan elektroforez ile yüklü kirleticileri (mikroorganizma-çamur, hücre dışı polimerik maddeler-EPS) membran yüzeyinden uzaklaştırarak depolanmasını sınırlandırırken elektroozmoz ile iyonların taşımış olduğu su molekülleri membrandan geçen akı miktarının arttırmaktadır. Atık suyun negatif yüklü zeta potansiyeline sahip olması ile birlikte membran yüzeyinin de negatif olması katoda doğru net bir sıvı akışına neden olmaktadır. Böylece membran boyunca geçen süzüntü akısı bu olayın etkisi ile kayda değer bir artış gösterebilmektedir.

Bu çalışma kapsamında ise batık membran biyoreaktör ile elektriksel alan bir arada uygulanarak özellikle elektroforez ve elektroozmotik proseslerin membran akı artışlarına olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, öncelikle ilk aşamada uygulanacak

voltajın mikroorganizmalar üzerine olan etkisi incelenmiş, demir anot kullanımı ile yapılan deneylerde de elektrokogülasyonun membran filtrasyonuna etkisi incelenmiştir. Bunu takiben laboratuvar ölçekli batık membran elektro-biyoreaktörde (BMEBR) mikroorganizmaların aktivitesini olumsuz etkilemeyecek ama aynı zamanda kirlenmeyi minimize ederken akı artışı da sağlayabilecek voltaj değerleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise 30, 40 ve 50 V ile yapılan deneylerde deneme amaçlı ilk olarak polietersülfon (PES) 0.05 µm kullanılmıştır. Daha sonra sürekli ve aralıklı elektriksel alan altında elektro-mikrofiltrasyon ve elektro-ultrafiltrasyon şeklinde hem PES 0.05 µm hem de PES 0.22 µm membranları paralel olarak kullanılarak karşılaştırılmıştır. Üçüncü aşama ise farklı karışık sıvı çamur konsantrasyonunun elektriksel alan altında süzüntü akısına etkisi incelenmiş son olarak dördüncü aşamada ise PES, ME, PC gibi farklı membran tiplerinin sürekli elektriksel alan altındaki akı değişimleri karşılaştırılmıştır.

1.2. Tez Kapsamasında Yapılan Deney Aşamaları

Doktora tez çalışması 5 farklı aşamada ve 9 deney seti ile gerçekleştirilmiştir.

1. aşamada; farklı voltajlar uygulanarak elde edilen elektriksel alanın mikroorganizmalar üzerindeki etkisi ile elektrokoagülasyon prosesinin filtrasyon performansına etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

• Deney Seti I

- i) 3 farklı reaktörün 3'er gün süre ile ardışık olarak 0.5, 2.5 ve 5 V/cm elektriksel alan altında çalıştırılmıştır. Karışık sıvı askıda madde konsantrasyonu (MLSS)=4000±500 mg/L ve $KOİ_{giriş}=2000$ mg/L.
- ii) Titanyum anot ve paslanmaz çelik katot ile demir anot ve paslanmaz çelik katot elektrotlarının yer aldığı iki reaktör (elektriksel hücrenin) yanında, blank (şahit) olarak elektriksel alanın uygulanmadığı üçüncü bir reaktör eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır.
- iii) Üç farklı elektriksel alan altında, üç reaktör için; MLSS, MLVSS, Ç.O., $KOİ_{giriş}$, $KOİ_{çıkış}$, SMP, EPS, göreceli hidrofobisite, pH, iletkenlik, partikül boyut dağılımı ve zeta potansiyeli analizleri gerçekleştirilirken aynı zamanda elektrik akım değerleri takip edilmiştir.

iv) Aktif çamurun filtre edilebilirliğinde elektrokoagülasyon prosesin etkinliğinin saptanabilmesi için her gün 3 farklı reaktörden eşit hacimde alınacak numuneler klasik filtrasyon ile süzölmüş ve elde edilen süzöntü akı dataları değerdendirilmiştir.

2. aşamada; tek bir karışık sıvı askıda katı madde konsantrasyonunda platin kaplı titanyum anot ve paslanmaz çelik katot elektrotlar kullanılarak *sürekli* uygulanan elektriksel alan altında elektroozmoz ve elektroforez proseslerinin etkilerinin belirlenmiş, eş zamanlı olarak elektriksel alan uygulanmayan batık membran modöllerinden elde edilen süzöntü akıları kıyaslanıp kirlenme dirençleri hesaplanmıştır. Bu kapsamda 5 farklı deney seti gerçekleştirilmiştir.

- Deney Seti II

i) $KOI_{giriş}=1000\pm100$ mg/L. *PES 0.05 µm UF membranı*. Seçilen tek bir karışık sıvı katı konsantrasyonu (4400 ± 280 mg/L) için sürekli olarak verilen farklı düşük voltaj değerdlerinin (0, 4, 8 ve 12 V) süzöntü akılarında yaratmış olduğu değışimler izlenmiş ve kirlenme dirençleri hesaplanarak elektriksel alanın etkisi incelenmiştir.

- Deney Seti III

i) $KOI_{giriş}=1000\pm100$ mg/L. *PES 0.05 µm UF membranı*. Seçilen tek bir karışık sıvı katı konsantrasyonu (4380 ± 120 mg/L) için sürekli olarak verilen daha yüksek değerdlerde uygulanan farklı voltajların (0, 5, 30 ve 50 V) süzöntü akılarında yaratmış olduğu değışimler izlenmiştir.

- Deney Seti IV

i) $KOI_{giriş}=1000\pm100$ mg/L. *PES 0.05 µm UF membranı*. Seçilen tek bir karışık sıvı katı madde konsantrasyonu (4070 ± 310 mg/L) için sürekli ve farklı voltaj değerdleri (10-50 V) uygulanarak membran süzöntü akıları ve kirlenme dirençleri karşılaştırılmıştır. Membranlara fiziksel temizleme yapılmamış, her voltajda aynı membranlar kullanılmıştır.

- Deney Seti V

- i) $KOI_{giriş}=1000\pm100$ mg/L. *PES 0.05 μm UF membranı*. Seçilen tek bir karışık sıvı katı konsantrasyonu (3600 ± 350 mg/L) için sürekli ve farklı voltaj değerleri (10-50 V) uygulanarak membran süzüntü akıları ve kirlenme dirençleri karşılaştırılmıştır. Her farklı voltaj geçişinde membranlara fiziksel temizleme uygulanmıştır.

- Deney Seti VI

- i) $KOI_{giriş}=1000\pm100$ mg/L. *PES 0.05 μm UF ve PES 0.22 μm MF membranları*. Sırasıyla, 5633 ± 483 mg/L ve 5542 ± 338 mg/L askıda katı konsantrasyonlarında 30,40 ve 50 V sürekli uygulanarak membran süzüntü akıları ve kirlenme dirençleri hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

3. aşamada; tek bir karışık sıvı askıda katı konsantrasyonunda platin kaplı titanyum anot ve paslanmaz çelik katot elektrotlar kullanılarak *aralıklı* uygulanan elektriksel alan altında elektroozmoz ve elektroforez proseslerinin etkilerinin belirlenmesi, eş zamanlı olarak elektriksel alan uygulanmayan batık membran modüllerinden elde edilen akılar ile kıyaslanmış ve kirlenme dirençleri hesaplanarak kıyaslanmıştır.

- Deney Seti VII

- i) $KOI_{giriş}=1000\pm100$ mg/L. *PES 0.05 μm UF ve PES 0.22 μm MF membranları*. Askıda katı madde konsantrasyonu 5300 ± 380 mg/L. 5/ON-55/OFF ve 5/ON-5/OFF aralıklı voltaj uygulaması 30 ve 40 V için uygulanarak membran süzüntü akıları ve kirlenme dirençleri karşılaştırılmıştır

4. aşamada; Sürekli voltaj altında, farklı askıda katı madde konsantrasyonlarının süzüntü akılarına olan etkisi araştırılmış, membran biyofilm ve süzüntü numunelerindeki SMP konsantrasyonları protein ve karbonhidrat içerikleri açısından karşılaştırılmıştır.

- Deney Seti VIII

- i) $KOI_{giriş}=1000\pm100$ mg/L. *PES 0.05 μm UF membranı*. Askıda katı madde konsantrasyonları sırasıyla, 1260, 6500 ve 12650 mg/L. Uygulanan voltaj 40 V.

5. aşamada; sürekli voltaj ve tek bir askıda katı madde konsantrasyonunda farklı tipteki membranların süzüntü akı ve kirlenme dirençleri değerlendirilmiştir.

- Deney Seti VIII

- i) $KOI_{giriş}=1000\pm100$ mg/L. *PES, ME ve PC 0.10 μm UF membranları*. Askıda katı konsantrasyonu 4670 ± 210 mg/L. Uygulanan voltaj 30 V.

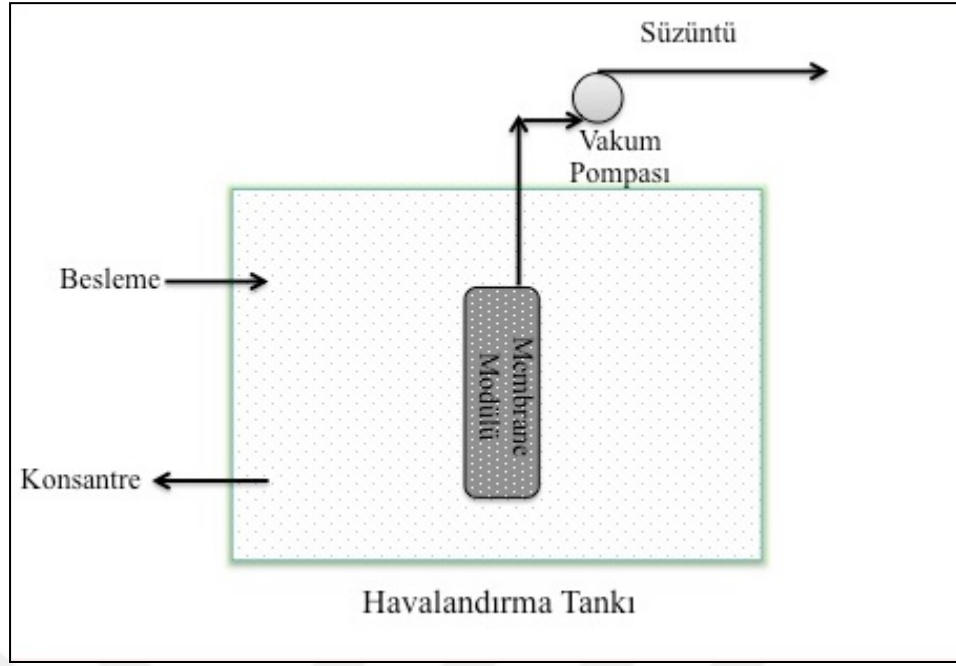
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Membran Prosesler

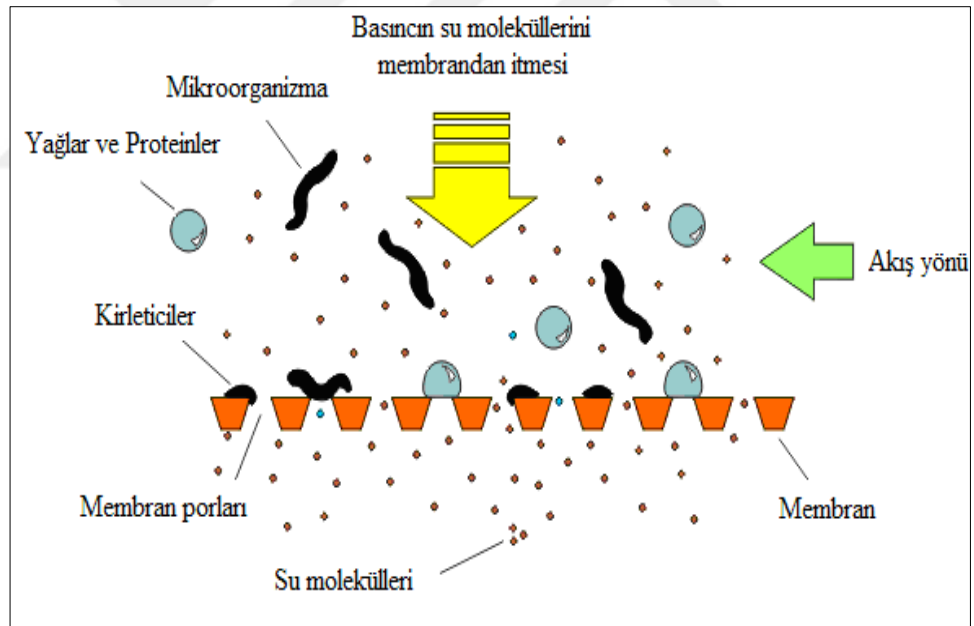
Membran, seçici geçirgen bir tabaka ile iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran bir malzemedir ve Şekil 2.1’de basit bir membran ayırma diyagramı gösterilmiştir. Genel olarak membranlarla ayırma teknolojilerinde iki prensip vardır. Birincisi, membran yönünde akışı sağlamak için itici bir kuvvet uygulanması ve ikincisi, bazı maddelerin membrandan geçişini engelleyen ayırma faktörünün olmasıdır. Şekil 2.2’de de membran ayırma prosesinin şematik gösterimi yer almaktadır. Membrandan seçici maddelerin taşınımı veya kütle transferi; konsantrasyon farkı, sıcaklık farkı, basınç farkı ve elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvetler yardımıyla gerçekleşmektedir. Basınç farkı, membran proseslerde uygulanan en yaygın itici kuvvettir [Koyuncu, 2009]. Membran proseslerin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Membran proseslerin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması.

Basınç farkına göre	Konsantrasyon farkına göre	Sıcaklık farkına göre	Elektrik potansiyel farkına göre
Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters osmoz	Pervaporasyon Gaz ayrımı Diyaliz Sıvı membranlar	Sıcaklığa dayalı osmoz membran distilasyonu	Elektrodiyaliz



Şekil 2.1: Basit bir membran ayırma diyagramı.



Şekil 2.2: Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi.

Günümüzde en yaygın kullanılan membran ayırma proseslerinin başında mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) gelmektedir. Bu yöntemlerde ayırma, molekül boyutuna veya molekül kütlesine göre olmaktadır.

2.1.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon genel bir ifadeyle 0.6 μm 'den daha büyük partikülleri bulundukları ortamdan ayırmak amacıyla kullanılır. MF uygulamaları düşük basınç farkı ile (0–2 bar) işletilir ve akış yönü membran yüzeyine paralel olarak uygulanır. MF virüsler için bariyer oluşturmaz, ancak dezenfeksiyon ile birlikte kullanıldığında sudaki bu tür mikroorganizmaları da kontrol altında tutabilir. Membrandan geçemeyen konsantre kısım zamanla membran yüzeyinde birikerek direnci arttırmaktadır. MF uygulamalarında karşılaşılan en büyük problem, zamanla akının azalmasıdır. Akıyı iyileştirmek için membranların belirli bir süre sonra temizlenmesi gerekir. Temizleme işlemi çeşitli kimyasal maddeler ile gerçekleştirilir. Mikrofiltrasyonda, işletme sırasında konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmanın etkisini azaltmak için vorteksli akımlar, ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar vb. çeşitli yöntemler uygulanmaktadır [Koyuncu, 2001].

Son yıllarda suyun geri kazanımı, azalan su kaynakları nedeniyle güncellik kazandığından MF membranlarının atıksu arıtımında en yaygın uygulama alanı NF ve RO membranları öncesinde bir ön arıtma amacıyla kullanımıdır [Koyuncu, 2001]. Ayrıca MF membranları endüstride meyve suları, şarap ve bira hammaddelerinin ayrımı, saf su üretimi, fermentasyon, yağ–su karışımlarının arıtımı, değerli ürünlerin geri kazanımı için süspansiyonların konsantre edilmesi içinde kullanılmaktadır [Zaidi et al., 1992]. MF prosesi bilinen en eski membran teknolojisi olup uygulanabilirliği ilk olarak 1906 yılında Bechold tarafından ortaya konmuştur [Ripperger and Altman, 2002].

2.1.2. Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon 0.1 ile 0.01 μm aralığındaki partikülleri ayırmak amacıyla kullanılır. Membranlardaki ayırma işlemi maddenin partikül boyutuna bağlı olmakla birlikte molekül ve kolloid şekilleri, membranın yapısı, membran ve tutulan maddeler arasındaki ilişkilere de bağlıdır. Mikrofiltrasyona göre uygulanan basınç daha yüksek olup 1–7 bar aralığında değişir. Maddelerin tutulma seviyeleri akıyı durduran moleküler ağırlık değeri (MWCO) ile ifade edilir. Belirli bir MWCO değerinin altındaki maddeler membranda tutulamaz. UF membranlar tarafından,

moleküler ağırlıkları 1.000–100.000 Da (Dalton) arasında değişen maddeler tutulur [Rautenbach, 1997].

Ultrafiltrasyon membranları, tekstil endüstrisinde haşıl maddelerinin ve indigo boyar maddelerinin geri kazanımı, kağıt endüstrisinde ağartma atık sularının konsantre edilmesi, metal endüstrisinde yağ emülsiyonlarının konsantre edilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [Barlas, 2002].

2.1.3. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon, son zamanlarda kullanılmaya başlanmış olup moleküler ağırlık engelleme sınırı (200–2.000 Da) UF ile RO arasında olan bir membran ayırma prosesidir. NF membranlar daha yoğun ve ince olmasına rağmen daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu dirençten dolayı, MF ve UF'den daha yüksek basınçlarla işletilirler (10–20 bar). Genellikle bakterilerin, virüslerin, organik kalıntıların ve sertliğin uzaklaştırılmasında kullanılır [Akdağlı ve Arslan, 2008].

NF membranları, çok değerli anyonların tutulması (proses ve içme sularının yumuşatılması, iyon değiştirici veya RO tesisleri için ön arıtma olarak vb.), organik bileşiklerin tutulması (tekstil ve kağıt endüstrisi atık sularının renk giderimi, peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin tutulması vb.), sulu çözeltilerdeki düşük ve yüksek moleküllü maddelerin birbirinden ayrılması (şaraptan alkol uzaklaştırılması, biyolojik arıtmadan önce atık sudaki zor parçalanmış maddelerin ayrılması vb.) amacıyla kullanılmaktadır [Barlas, 2002].

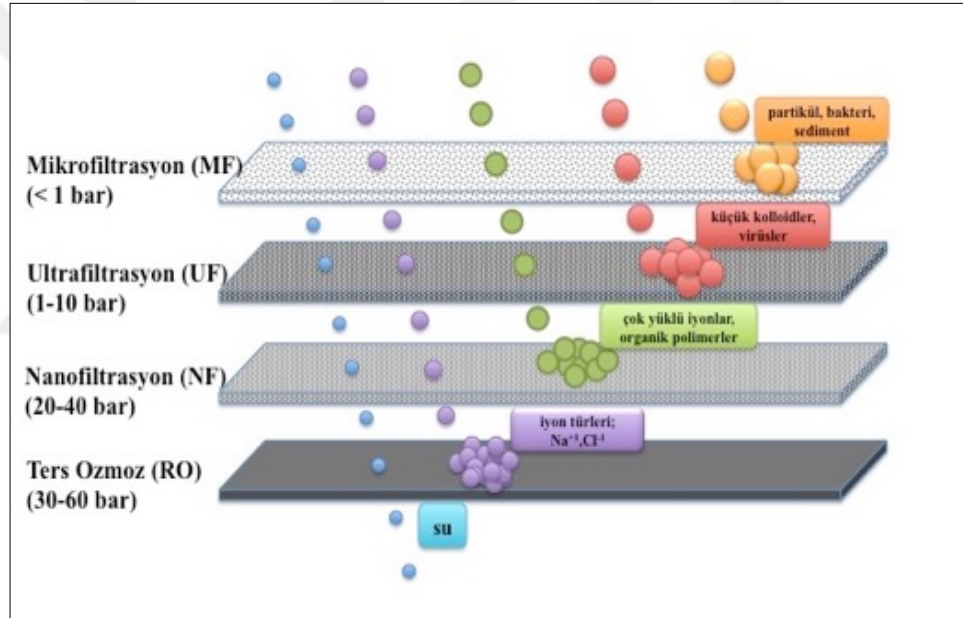
2.1.4. Ters Osmoz (RO)

Ters osmoz, konsantre çözeltiye çözeltinin osmotik basıncından daha yüksek bir basınç uygulanmasıyla ortaya çıkan kütle transfer olayıdır. Böylece su, konsantre çözeltiden ayrılıp saf su tarafına akar ve aralarında konsantrasyon farkı bulunan iki faz meydana gelmiş olur. Eğer uygulanan basınç osmotik basınçtan düşük olursa su, seyreltik taraftan derişik tarafa doğru akar. RO membranları sudaki bütün çözünmüş organik ve inorganik maddeleri ayırabilmektedir. Ters osmoz olayının teorisi, solvent ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözündüğü ve difüze olduğu çözünme–difüzyon modeline dayandırılmaktadır. RO membranlar, 20–100 bar aralığında değişen yüksek basınçlarda işletilmelerine rağmen son yıllarda membran üretiminde

meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı RO membranlar da kullanılmaya başlanmıştır. Bu sayede uygulanan basınç, besleme suyunun özelliklerine bağlı olarak 7 bara kadar düşürülebilmektedir [Koyuncu, 2001].

Ters osmozlar genel olarak tuz giderimi ile proses suyu elde edilmesinde, deniz suyundan içme suyu eldesinde ve atıksulardan istenmeyen iyonların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. RO özellikle seri olarak uygulandığında çok daha etkin bir arıtma sağlamaktadır [Mulder, 1996].

Membran prosesler, çözeltilerde bulunan katıların boyut aralıklarına göre seçilirler. Şekil 2.3. membran proseslerin ayırma kategorilerini göstermektedir. Tablo 2.2. ise membran proseslerin işletme koşullarını göstermektedir.



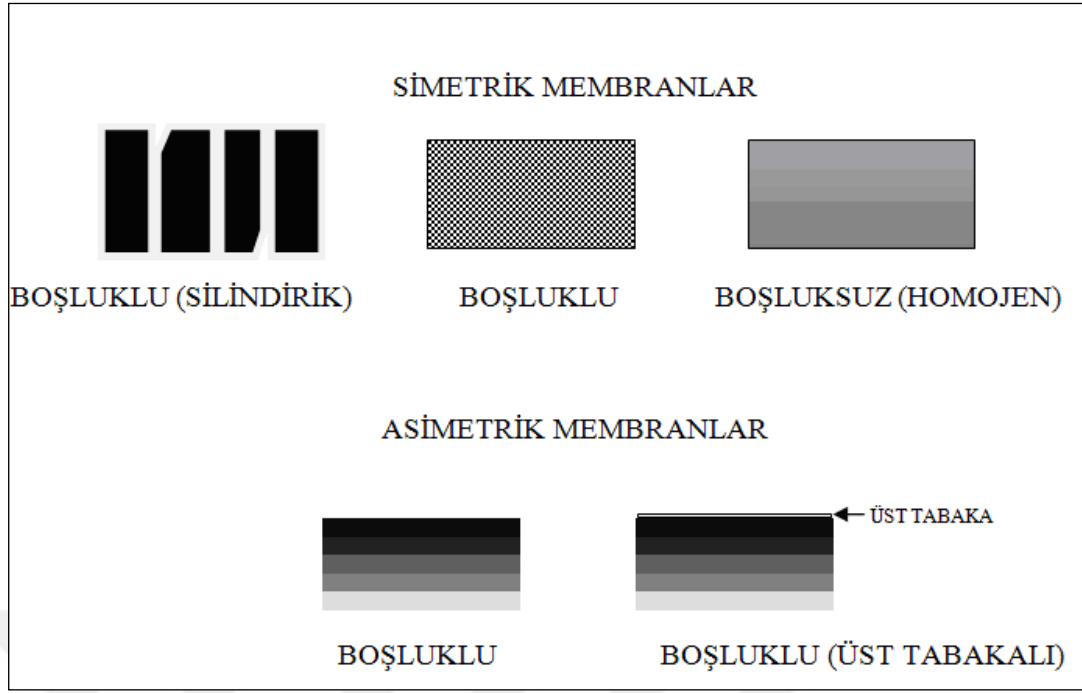
Şekil 2.3: Membran prosesler ve ayırma kategorileri.

Tablo 2.2: Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri.

Parametre	MF	UF	NF	RO
Membran	Poroz, izotropik	Poroz, asimetric	Asimetric	Poroz olmayan, asimetric
Uygulanan basınç türü	Hidrostatik basınç	Hidrostatik basınç	Hidrostatik basınç	Hidrostatik basınç
Arıtılan madde tipi	Katı partiküller	Kolloidler veya makro moleküller	Küçük organik bileşikler ve seçilmiş tuzlar	İyonlar ve küçük moleküller
Geçirgenlik aralığı	10–100 m ³ /m ² bar gün	1 m ³ /m ² bar gün	0.1 m ³ /m ² bar gün	0.01 m ³ /m ² bar gün
Transfer mekanizması	Elek mekanizması	Elek ve öncelikli adsorpsiyon	Elek ve öncelikli adsorpsiyon	Difüzyon yasası
Transfer kanunu	Darcy	Darcy	Darcy	Fick

2.2. Membran Yapısı ve Materyalleri

Membranlar genellikle morfolojik olarak sınıflandırılırlar. Membran yapısı ayırma mekanizmasını belirler. Membranlar ile ilgili ilk sınıflandırma doğal ve sentetik olarak yapılmıştır. Günümüzde genellikle filtrasyonda, sentetik membranlar tercih edilmektedir. Sentetik membranlar da kendi arasında iki alt gruba ayrılmaktadır; simetrik ve asimetric membranlar (Şekil 2.4). Simetrik membranların (gözenekli ve gözeneksiz) kalınlıkları 10-200 µm arasında değişmektedir ve kütle transfer direnci membran kalınlığına bağlıdır. Membran kalınlığı azaldıkça akı artmaktadır. Asimetric membranların kalınlıkları ise 50-150 µm aralığında olup bazıları 0.1-0.5 µm kalınlıkta yoğun üst tabakayla üretilirler. Bu membranlar yüksek seçiciliğe ve akı değerlerine sahiptirler. Kütle transfer direnci ince üst tabakaya bağlıdır [Mulder, 1996].



Şekil 2.4: Membran yapıları.

Membran materyalinin özellikleri, filtrasyon sisteminin tasarımında ve işletmesinde önemli bir etkiye sahiptir çünkü materyalin tipi kimyasal ve termal stabilite, adsorpsiyon ve ıslanabilirlik gibi yüzey özelliklerini etkiler. Buna ek olarak membranın yıkanması aşamasında kullanılan temizleme ajanının seçimi tamamen seçilen membran materyaline bağlıdır, çünkü bazı temizleme maddeleri membranın polimer yapısına zarar verebilir [Mulder, 1996]. Filtrasyonu yapılacak çözelti ortamının özellikleri de membran materyalinin fiziksel ve kimyasal yapısını değiştirebilir. Yoğunluk, erime noktası, sıkıştırılabilirlik veya sıcaklık gibi fiziksel özellikler, membran materyalinin fiziksel yapısını değiştirebilir. Örneğin selüloz asetat membranın kimyasal yapısı düşük veya yüksek çözelti pH'larına duyarlıdır (hidrolize olabilir). Aromatik poliamidden yapılmış olan membran, sudaki kloro karşı hassastır. Bunun yanında, membran yapımı sırasındaki ortam şartları da membran özelliklerini değiştirir, örneğin polimerin organik solvent içerisindeki jelleşme derecesi ve yüksek veya düşük sıcaklıklardaki kristalleşme membranın fiziksel yapısını etkiler [Matsuura, 1994].

Membranların ayırma performanslarını etkileyen, membranın yapısına bağlı olan özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Membran malzemesinin türü,
- Gözenek boyutu ve dağılımı,
- Yüzey yükü,
- Hidrofobik/hidrofilik özellikleri,
- Membran kalınlığı.

Bu parametrelerin filtrasyon performansına etkileri Tablo 2.3’ de özetlenmiştir [Todaro, 1997].

Tablo 2.3: Membranların yapısal özellikleri ve önemi.

Özellik	Akıya olan etkisi	Önemi
Asimetrik	Yüksek	Akı değerleri simetrik membran ile karşılaştırıldığında yüksektir.
Simetrik	Yüksek	Partiküllerin tutunması geri dönüşsüz kirlenmeye sebep olabilir.
Gözenek boyutu	Yüksek	Yüksek tutunma verimini sağlayan, yüksek akı değerlerinin optimize edilmesi aşamasında uygun gözenek boyutunun seçilmesi önemlidir.
Gözenek boyutu dağılımı	Düşük	Dar gözenek boyutu dağılımı iyi bir ayırma verimi sağlar.
Boşluk Oranı	Yüksek	Yüksek boşluk oranına sahip membran, yüksek geçirgenliğe sahiptir. Buda doğal olarak akının artmasına sebep olur.
Zeta potansiyeli	Düşük	Membran yüzey yükleri, adsorbsiyon nedeniyle oluşan kirlenmeyi etkiler.
Hidrofobik	Yüksek	Genellikle sterilizasyon sistemlerinde avantaj sağlamaktadır. Atıksu arıtımında kirlenme problemi yüksektir.
Hidrofilik	Yüksek	Membranların ıslanabilirliği sulu çözeltilerin taşınımını artırır. Aynı zamanda organik maddeler nedeniyle oluşan kirliliği azaltabilir.

Membran üretiminde birçok farklı malzeme kullanılmaktadır. Çoğunlukla sentetik polimerler tercih edilmekle birlikte, inorganik membranlar olarak isimlendirilen seramik veya mineral membranlar da kullanılabilmektedir. En çok kullanılan polimerik membran malzemeleri ve özellikleri aşağıda yer almaktadır [Nath, 2008].

Selüloz türevleri; Membran üretiminde kullanılan en önemli doğal polimer selülozdur. İçerdiği hidroksil grupları arasındaki moleküler arası hidrojen bağı ve yüksek yapısal düzeni selülozu çözünmeye karşı dayanıklı kılmaktadır. En çok kullanılan selüloz türleri inorganik (nitrat) ve organik (asetat) esterlerdir. Selülozik membranlar, hidrofilik membranlar olarak bilinmektedirler ve bu özellikle membran kirlenmesinde avantaj sağlamaktadır. Selülozik membranların en büyük dezavantajı çalışma sıcaklık aralığının dar olması (30-40 °C), klorlu türlere karşı düşük dayanıklılığı ve düşük pH aralığına (pH 3-6) sahip olmasıdır [Nath, 2008].

Aromatik poliamidler; Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen ve organik solventlere karşı yüksek direnç özelliklerine sahip olan membranlardır. Yapısındaki bir amid (-CONH-) bağı ile karakterize edilirler. Selüloz asetat membranların birçok dezavantajının (pH ve sıcaklıktan etkilenme gibi selüloz asetat membranların dezavantajlarına karşı dayanıklı olup klor türlerine olan dayanıklılıkları selülozik membranlardan daha kötüdür. Kloro dayanıklılığının daha kötü olmasının sebebi klorun, poliamidin aromatik halkalarına zarar vermesi membranın geçirgenliği artırırken seçiciliğini azaltmaktadır [Nath, 2008].

Politetrafloroetilen (PTFE); Teflon olarak da adlandırılan bu membranlar, polietilenin hidrojen atomu ile florine bağlanmasıyla oluşur. Asidik, alkali ortamda ve her türlü solvent türünde kullanılabilirliği en büyük avantajıdır. Hidrofobik bir yapıya sahiptir ve genellikle organik çözeltilerin ve gazların ayırımında tercih edilir [Nath, 2008].

Polisülfon; Bu membranlar -SO₂ grubu içerirler. Polisülfon ve polietersülfon membranlar, yüksek moleküllü, sert ve dirençli bir yapıya sahiptirler. Geniş sıcaklık aralığında çalışmaya uygundur, polisülfon membran 75 °C'ye kadar çalıştırılabilirken bu değer polietersülfon membran için 125 °C'yi bulabilmektedir. pH aralığı 1-10 arasında değişen geniş bir aralıkta çalıştırılabilmektedir. Kloro dayanıklılığı diğer membranlara göre daha yüksektir. Hem tabaka halinde hem de tübüler olarak kullanımının olması ve istenilen gözenek boyutunda da hazırlanabilir

olması bu membranlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz sistemlerinde sıklıkla tercih edilebilir kılmaktadır [Nath, 2008].

Polikarbonat; Bu membranlar –OCO– grubu içerirler. Kalınlığı az (~10 µm) ve yüksek moleküler ağırlığı nedeniyle, diğer membranların hazırlanmasında da kullanılabilirler. Termoplastik yapısı nedeniyle farklı şekil ve tabakalarda hazırlanabilir. [Nath, 2008].

2.3. Membran İşletim Şekilleri

2.3.1. Klasik (dead-end) filtrasyon

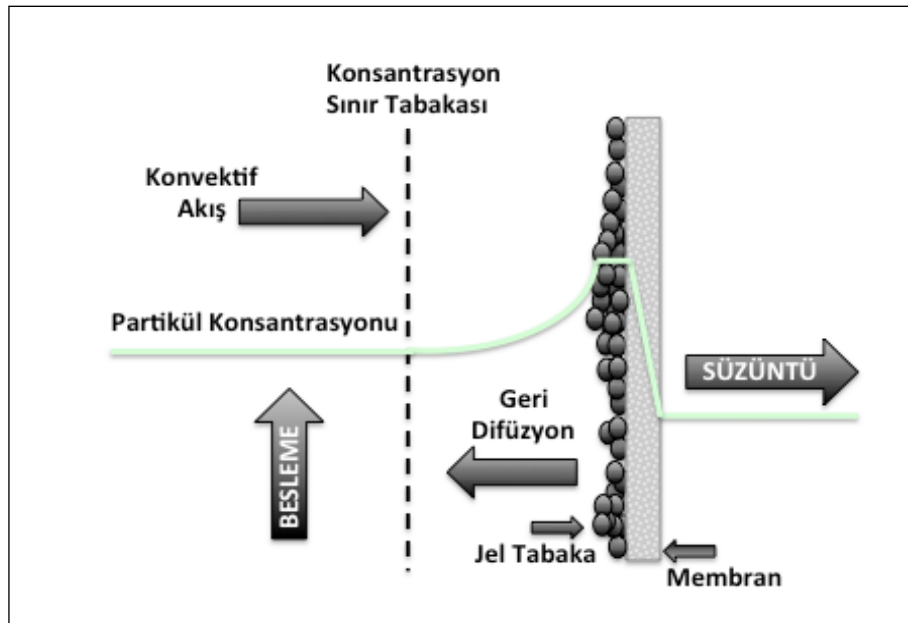
Filtrasyonun en temel formu klasik filtrasyondur. 0.1-10 µm boyut aralığındaki partiküllerin bulunduğu sıvı veya gazların ayırımında kullanılır. Genel olarak filtre edilecek partiküllerin boyutu, ayırım verimini belirlemek ile birlikte bazı durumlarda ise adsorbsiyon önemli rol oynamaktadır. Basınç sürücülü klasik filtrasyon sisteminde, çözelti membrana doğru dikey olarak hareket ederken, partiküller veya askıda katı maddeler membran tarafından tutularak, yüzeyde birikirler. Birikim hem membranın gözeneklerinde hem de yüzeyinde gerçekleşmektedir. Süzüntü akısı kesildiğinde veya ciddi miktarda azaldığında membranın temizlenmesi veya değiştirilmesi gerekir. İdeal şartlarda, besleme çözeltisindeki bütün partiküllerin boyutunun membran gözeneklerinden büyük olup, membran yüzeyi tarafından tutunması beklense de uygulamada membran yüzeyindeki gözeneklerin rastgele dağılımı ve besleme çözeltisindeki maddelerin boyutlarının farklı olması bütün partiküllerin membran yüzeyi tarafından tutunmasına izin vermez. Partiküllerin membranın yüzeyinde veya gözeneklerinin içinde tutunması filtrasyon akısının azalmasına sebep olur [Scott, 2006].

2.3.2. Çapraz-akış (cross-flow) filtrasyon

Teğetsel akış filtrasyonu olarak da bilinen çapraz akış filtrasyonu (ÇAF), çözeltinin membran yüzeyinden teğet olarak geçtiği bir filtrasyon tekniğidir. ÇAF sisteminde, yüksek geri devir hızının sağladığı çapraz akış hızı membran yüzeyinde türbülansı artırır ve böylece beslemedeki katıların membran yüzeyinde birikmelerini

azalır. Bu, aynı zamanda yüzeydeki konsantrasyon polarizasyon tabakasının kontrolünü de sağlar.

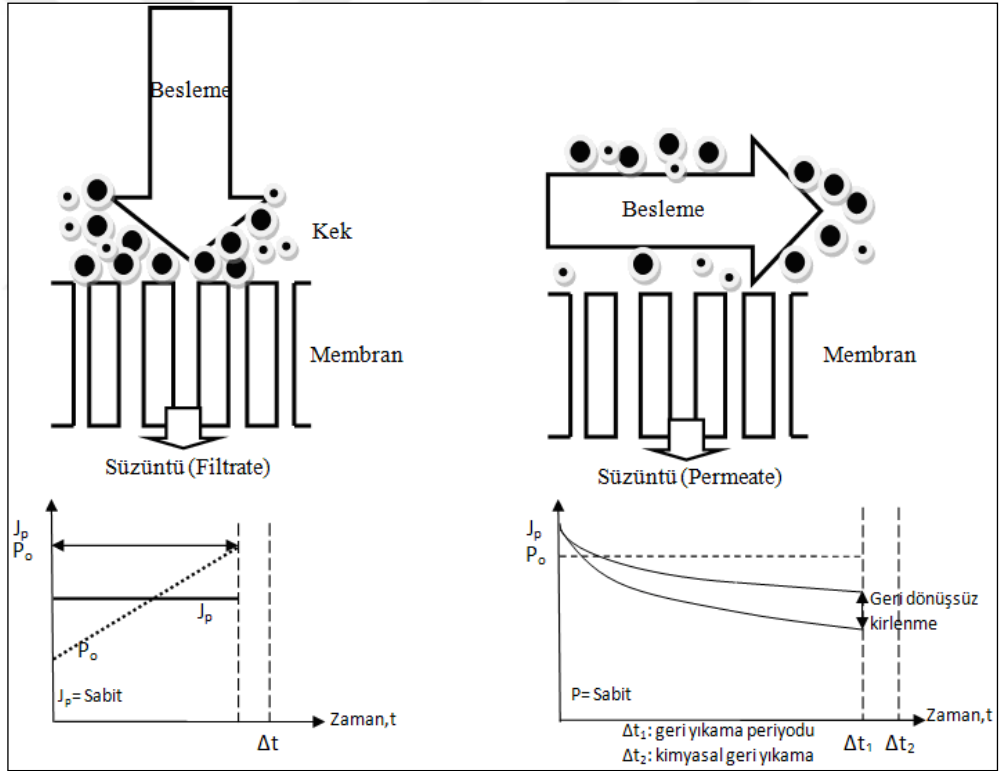
Konsantrasyon polarizasyonu, membran-sıvı arayüzeyinde yani konsantrasyon sınır tabakasında partiküllerin birikme eğilimini tanımlamada kullanılan bir terimdir (Şekil 2.5). Bu tabaka, membran yüzeyindeki sıvı hızının sıfır olduğu anda, durgun sıvı tarafından oluşturulur. Bu durumda, bu tabakanın içinde sıvı taşınımı sadece difüzyon ile gerçekleşir. Membran tarafından tutulan maddelerin, membran yüzeyinde konsantrasyonları, artan akıyla birlikte logaritmik olarak artış gösterir. Sınır tabakanın kalınlığı, sistemin hidrodinamik koşullarına göre değişir. Örneğin, türbülans arttığında bu tabakasının kalınlığı azalır. Basınç sürücülü sistemler için, yüksek akı membran yüzeyinde yüksek madde tutunmasına, yüksek konsantrasyon farkına ve hızlı difüzyona sebep olur. Denge durumunda işletilen sistemlerde, su ve bileşenlerin sıvıdan membrana ve membrandan sıvıya doğru hareket etmesine sebep olan kuvvetler denge durumundadır. Bu denge, konsantrasyon polarizasyonu ile sağlanır. Yüksek basınç uygulanan sistemlerde, konsantrasyon polarizasyonu aynı zamanda membran-çözelti arayüzeyindeki etkin osmotik basıncı da arttırır. Bundan dolayı, filtrasyon sistemleri yüksek türbülanslarda veya konsantrasyon polarizasyonun önemli olmaya başladığı akı değerinin altında işletilerek konsantrasyon polarizasyonunun etkisi azaltılabilir [Judd and Jefferson, 2003].



Şekil 2.5: Konsantrasyon polarizasyon mekanizması.

KF sistemlerinde uygulanan basınç ile besleme çözeltisi membrana doğru hareket eder, membrandan geçen partikülsüz sıvı süzüntüyü, membran yüzeyinde tutulan partiküller ise kek tabakasını oluştururlar. Çapraz akış filtrasyonda ise besleme çözeltisi, filtrelenmemiş sıvı ve süzüntü olarak iki farklı akışa ayrılır. Filtre edilmemiş sıvı sisteme geri devir edilir. Filtrasyon ilerledikçe, membran yüzeyinde birikim arttıkça, buna bağlı olarak filtrasyon hızı azalır. Akı veya basınç limit değerlerine ulaştığında membranın temizlenmesi veya değiştirilmesi gerekir [Ramesh et al., 1997].

Tablo 2.4.'de ÇAF ve KF'nin ayırma verimleri arasındaki farklar verilmiştir. Şekil 2.6.'da ise iki sistemin ayırma mekanizması gösterilmiştir [Ramesh et al., 1997].



Şekil 2.6: Klasik ve çapraz akış filtrasyonların ayırma mekanizması.

Tablo 2.4: Çapraz akış ve klasik filtrasyon ayırma verimlerinin karşılaştırılması.

Ayrım mekanizması	Ayrım Performansı	
	CAF	KF
Çeşitli partikül boyutuna sahip sıvının filtrasyonunda	Yüksek verimli	Düşük verimli
Değişen ve farklı katı konsantrasyonlarına sahip sıvıların filtrasyonunda	Yüksek verimli	Genellikle tercih edilmez
Katı minimizasyonunda	Yüksek verimli	Çözelti düşük katı miktarına ve besleme debilerine sahip olduğunda verim yüksek
Saflaştırma proseslerinde	Eğer akıdaki azalmalar önlenabilirse verim yüksek	Adsorbsiyona bağlı olarak gerçekleşen kirlenme problemi engellenebilirse verim yüksek

2.4. Batık membran sistemleri

Katı-sıvı ayırımı yapılmak istenen ortama membran modüllerinin daldırılarak düşük basınçta, filtrasyonun gerçekleştirildiği sistemlerdir. Yüksek türbülanslı çapraz akış sisteminin enerji ihtiyacı yüksek olduğu için, batık membran sistemleri bu sistemlere alternatif olabilmektedir. Membranlar direkt olarak aktif çamur tankına daldırılır ve yoğun bir havalandırma sistemi kullanılarak membran yüzeyinde çapraz akış etkisi oluşturulur. Süzüntü 0.05-0.6 bar aralığındaki transmembran basıncında, vakum ile elde edilir. Filtre edilemeyen biyokütle, reaktörün içinde kalır ve filtre edilen sıvı ise reaktörün dışına alınır. Batık membran sistemlerinin en önemli özelliği, klasik filtrasyonun tam tersine yalancı denge durumunda çalışmasıdır. CAF sistemi ile karşılaştırıldığında daha az enerji kullanılır. Fakat yüksek süzüntü elde etmek için yüksek membran alanlarına ihtiyaç vardır. Tablo 2.5’de batık membran sisteminin diğer sistemlere göre avantaj ve dezavantajları verilmiştir [Wiesmann et al., 2007].

Tablo 2.5: Filtrasyon sistemlerin avantaj ve dezavantajları.

	Klasik Filtrasyon	Çapraz Akış Filtrasyon	Batık Membran Filtrasyon
Avantaj	*Düşük enerji ihtiyacı *Periyodik yıkama sistemine uygunluk	*Yüksek AKM konsantrasyonlarda uygulanabilme *Denge durumunda çalıştırılabilme *Yüksek akı değerleri *Periyodik yıkama sistemine uygunluk *Düşük yatırım maliyeti *Uzun filtrasyon aralıkları	*Yalancı denge durumunda çalıştırılabilme imkanı *Yüksek AKM konsantrasyonlarda uygulanabilme *Düşük enerji ihtiyacı *Düşük işletme maliyeti *Biyokütle için düşük stresli filtrasyon
Dezavantaj	*Düşük AKM konsantrasyonlarda uygulanabilme *Dengede olmayan işletme koşulları *Kolay membran tıkanması ve yüksek kek direnci *Kısa filtrasyon aralıkları	*Yüksek enerji ihtiyacı *Biyokütle için stresli filtrasyon *Yüksek işletme maliyeti	*Düşük akı değerleri *Yüksek yatırım maliyeti *Kısa filtrasyon aralıkları

2.5. Membran Biyoreaktörlerde Kirlenme Problemi ve Kontrol Yöntemleri

2.5.1. Kirlenme mekanizması

Biyokirlenme, biyolojik materyalin kontrolsüz bir şekilde membran yüzeyinde birikmesi ve sistem performansını düşürmesidir. Membran yüzeyinde biyolojik tabakanın oluşumu, mikroorganizmaların (bakteri, mantar vb.) katı-sıvı, sıvı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeylerinde membran ile olan etkileşimlerine göre gerçekleşir. Mikroorganizmaların membrana doğru taşınımı, pasif difüzyon (mikroorganizmaların Brownian hareketlerinden kaynaklanan), ağırlıkla çökme veya sıvının konveksiyonu ile gerçekleşir. Membran yüzeyindeki biyofilm, ölü ve canlı mikroorganizmaların ve onların hücre dışı polimerik ürünlerinin (polisakkarit, protein, yağ vb.) tabaka olarak birleşmesiyle oluşur. Hücrelerin temiz membrana ilk bağlanmalarından sonra üretilen yapışkan hücre dışı polimerik maddeler (EPS) zamanla bu tabakaya diğer hücrelerin birikmesini de artırır. Bu polimerler, membran yüzeyinde viskoz ve sulu jel tabakası oluştururlar. Yüksek negatif yük yoğunluğuna sahip olan bu polimerik maddeler asidik heteropolisakkaritler içerirler. EPS, antimikrobiyal ajanların (klor ve diğer mikrositler) hücre içine girişlerini yavaşlatan bariyer görevi yaptığı için, biyofilmdeki mikroorganizmaların hücrel canlılığını ve dayanıklılığını artırırlar. Bunun yanında, membran yüzeyindeki hidrodinamik kuvvetlerin biyofilm üzerinde yarattığı kesme yüzeylerinde hücrelerin stabilitesini artırır [Ridgway and Flemming, 1996].

Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiş olan biyokirlenme problemini çözmek için, ilk olarak bu mekanizmanın tam olarak nasıl gerçekleştiğini anlamak gerekir. Bir membran proسته, zamanla akıdaki azalma veya basınçtaki artma kirlenmenin meydana geldiğinin bir göstergesidir. Kirlenmenin adımları aşağıdaki gibi belirtilmiştir:

- Adsorbsiyon

Membran ile çözünen yada partiküler madde arasındaki spesifik etkileşimler nedeniyle gerçekleşir. Partiküller, membran yüzeyinde tabaka oluştururlar ve hidrolik direnci artırır. Eğer adsorbsiyon konsantrasyona bağlı gerçekleşiyorsa konsantrasyon polarizasyonu, adsorbsiyonun miktarını artırır.

- Gözenek tıkanması

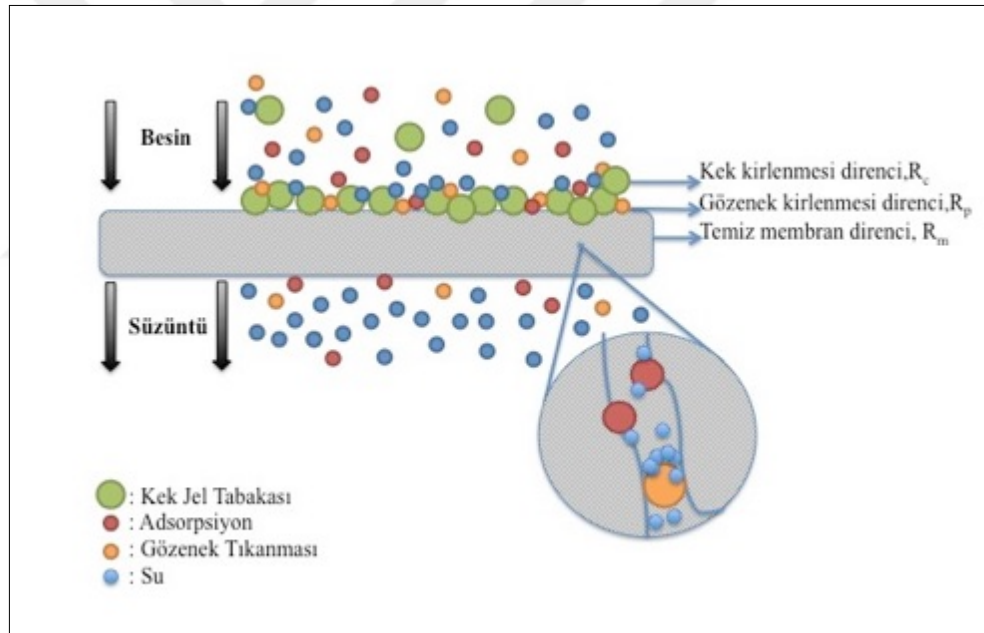
Filtrasyonun başında, partiküller uygulanan sürücü kuvvet ile temiz membranın gözeneklerine doğru hızlı bir şekilde hareket ederler. Membran gözeneklerinin tamamen ya da kısmen kapanması nedeniyle akı azalır.

- Birikme

Filtrasyon ilerledikçe, partiküllerin birikmesi membran yüzeyinde devamlı gelişen bir tabaka yaratır. Bu mekanizma genellikle kek direnci olarak ifade edilir.

- Jel oluşumu

Membran yüzeyindeki birikim devam ettikçe, konsantrasyon polarizasyonu, membran yüzeyinde jel oluşumuna sebep olur [Field et al., 2010].



Şekil 2.7: Membran kirlenmesinin şematik gösterimi.

Yukarıda adımları belirtilmiş olan kirlenme, partiküller ile membran yüzeyi arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimlere sebep olan kuvvetler ise şu şekildedir [Aimar et al., 1994];

- Van Der Waals Etkileşimleri,
- Coulomb Kuvvetleri,
- Sterik Etkiler,

-Hidrofobik ve yapısal etkileşimler.

- Van Der Waals etkileşimleri

Partiküller arasındaki dipol-dipol etkileşimler (London ve Debye kuvvetleri) ile membran yüzeyi arasındaki çekim kuvvetini belirler.

- Coulomb kuvvetleri

Aynı veya zıt yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik kuvvetleri tanımlar. Yüklü iyonlar yüklü bir yüzeye temas ettiğinde iyonlar yüzeye doğru hareket eder ve bir tabaka oluşturur. Bu difüzyon tabakası da diğer partiküllerin yüzeyde birikmesine sebep olur.

- Sterik etkiler

Bu etkiye göre, eğer bir yüzey diğerini içine almıyorsa çok kısa bir mesafede çok yüksek bir itme kuvveti oluşur. Bu, membran ve partiküller arasındaki itmeyi ifade eder.

- Hidrofobik ve yapısal etkileşimler

Diğer üç etkileşimden farklı olarak bu etkileşimi ifade edecek matematiksel bir formül yoktur. Ancak membranların yapısal özellikleri, filtrasyon performansını oldukça fazla etkilemektedir. Özellikle membranların hidrofilik yada hidrofobik olarak yapılması partikül-membran etkileşimini belirlemektedir.

Bu etkileşimler ile gerçekleşen, partikül-membran bağlanmasını daha iyi ifade edebilmek için kirlenmenin sebep olduğu akı azalmasının matematiksel olarak ifade edilmesi gerekir. Partikülsüz bir suyun temiz bir membrandan geçişinde akı, Darcy yasasına göre aşağıdaki gibi hesaplanır [Nath, 2008];

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (2.1)$$

- J: Akı ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- ΔP : Transmembran basıncı (Pa)
- μ : Suyun viskozitesi (Pa.s)

- R_m : Temiz membranın hidrolik direnci (m^{-1})

Eğer partiküllü bir çözelti filtre edilirse, süzüntü akısı bu eşitlikteki akıdan daha düşük olacaktır. Akı azalması, partiküllerin membran içinde veya yüzeyinde birikmesi ve direncin artmasının bir sonucudur. Membran kirlenmesi; gözenek tıkanması, konsantrasyon polarizasyonu ve kek oluşumunu içerir. Konsantrasyon polarizasyonu çapraz akış filtrasyonu için önemli iken batık membran sistemleri için ihmal edilebilir etkiye sahiptir. Konsantrasyon polarizasyonu ihmale dilirse, eşitlik 2.1 gibi yazılır [Nath, 2008];

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_p + R_c)} \quad (2.2)$$

- R_p : Gözenek tıkanmasının sebep olduğu direnç (m^{-1})
- R_c : Kek tabakasının sebep olduğu direnç (m^{-1})

Sabit basınçlı sistemlerde, filtrasyonun başındaki ilk akı (J_0) R_m 'ye bağlıdır, R_c ve R_p değerleri sıfırdır. Filtrasyon ilerledikçe, gözenek tıkanması ve kek oluşumuna bağlı olarak R_c ve R_p artar ve toplam direnç içerisindeki oranları da değişir [Nath, 2008].

2.5.2. Membran özelliklerinin kirlenmeye etkisi

Membran özellikleri, partikül-membran arasındaki etkileşimi ve dolayısıyla membranın kirlenme eğilimini belirler. Filtre edilecek bakteri ortamı ile membran temas ettirildiğinde, ilk olarak mikroorganizmalar membran yüzeyine tutunacaktır. Mikroorganizmaların buradaki ilk çoğalmaları su ortamındaki konsantrasyonlarına bağlıdır. Bunun yanında, membran malzemesinin türünde çoğalmanın verimini etkilediği bulunmuştur. Örneğin, membran materyali ile mikroorganizma türleri arasında yapılan bir çalışmada, bakteri türlerinin hangi membranda en iyi çoğalmaya sahip oldukları araştırılmıştır. Farklı membran materyalleri, bakteri çözeltilerine daldırılmış ve adhezyon kinetikleri ölçülmüştür. Belirli bir filtrasyon süresi sonunda, membran malzemesinin yüzeyindeki biyofilm tabakasının farklı kalınlıklarından

örnekler alınmıştır. Bu deneyin sonucunda, membrana yakın olan kısımdaki bakteri türlerinin tek tip olduğu fakat biyofilm tabakasının üstlerine doğru gidildikçe türlerin farklı olduğu bulunmuştur. Bu gözlem, bakterinin ilk bağlanmada hangi membran materyalini daha fazla tercih ettiğiyle ilgilidir. Daha sonraki birikme ilk bağlanan bakterilerin üzerine olacağı ve ikincil membran tabakası denilen tabaka oluşacağı için filtrasyon ilerledikçe membran materyalinin bir önemi kalmayacaktır. Bu sonuçlara göre, uygun membran materyalini seçerek ya da membran yüzeyini bazı materyaller ile kaplayarak, ilk mikrobiyal bağlanma azaltılabilir [Flemming et al., 2000].

Membranın biyolojik olarak kirlenmesi, membranın yapısal özellikleri ile ilişkilidir. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir [Le-Clech et al., 2006];

- Gözenek boyutu ve dağılımı,
- Pürüzlülük/Porozite,
- Hidrofobisite,
- Membran malzemesi.

- Gözenek boyutu ve dağılımı

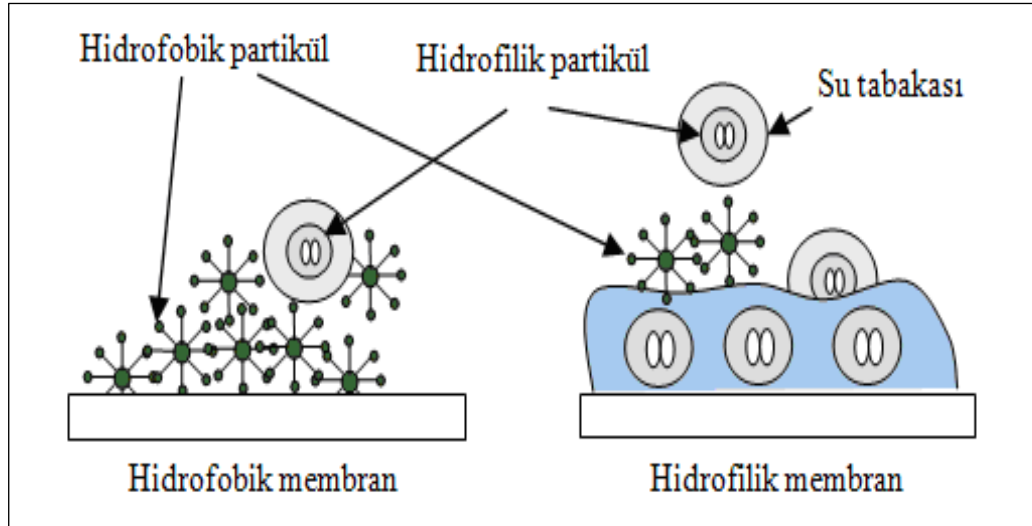
Katı-sıvı ayırımında katıların ayırım performansı kullanılan membranın gözenek boyutuna bağlıdır. Genel olarak büyük gözenekli membranlarda kirlenmenin daha fazla olduğu bilinmektedir. Mikrofiltrasyon membranlarında konsantrasyon polarizasyonu ve gözenek kirlenmesi daha fazla gözlemlendiği için, mikrofiltrasyonda kullanılan membranlarda ultrafiltrasyon membranlarına göre kirlenme daha ciddi bir problemdir [Musale and kulkarni, 1998]. Membranların gözenek boyutu ve dağılımı özellikle membran yüzeyindeki bölgesel akı değerlerini etkiler [Li, 1998]. Bunun yanında akı azalma oranları ve filtrasyon sonundaki toplam süzüntü hacimleri de gözenek boyutlarına göre değişir [Natarai, 2008]. Membran gözenek boyutunun seçimi, çalışılacak olan biyolojik ortamın partikül boyut dağılımına bağlıdır çünkü membranın gözenek boyutu kirlenme dirençlerini (kek veya gözenek dirençli sistemler) belirler.

- Pürüzlülük/porozite

AFM (atomik kütle mikroskobu) cihazı ile ölçülebilen membranların pürüzlülüğü, partiküllerin tutunabileceği membran yüzeyindeki girinti ve çıkıntıların bir göstergesidir. Pürüzlülüğü yüksek bir membran, partiküllerin tutunabileceği derin (valley) ve yüksek (peak) noktalar içerir. Bu noktalar, bakteri tarafından salgılanan biyolojik materyalin veya bakterinin kendisinin kolayca yapışabileceği bölgelerdir. Dolayısıyla pürüzlülüğü yüksek membranlarda kirliliğin göstergesi olan basınç artışları daha yüksek olmaktadır [Jin, 2010]. Pürüzlülük arttıkça yüzeyin serbest enerjisi de artar, bu da moleküllerin yapışmasını artırır [Musale and Kulkarni, 1998]. Membran porozitesi ise özellikle partiküllerin adsorbsiyon mekanizmasını etkiler. Porozitesi yüksek veya gözenek boyutu küçük membranlarda yüzeyde tutunan partikül konsantrasyonu homojen olur. Çünkü yüksek poroziteye sahip membranlarda kütle transferinin etkisi daha düşüktür [Zhang, 2010].

- Hidrofobisite

Membran yüzeyindeki aktif gruplar, membran materyalinin su veya diğer maddelere bağlanma verimlerini etkiler. Bu grupların hidrojen bağı ile suya bağlanma özelliği, membrana hidrofilik özellik kazandırır. Hidrofilik membranlar, hidrofobik membranlara göre daha yüksek su akılarına sahiptir. Genellikle atıksu arıtımında hidrofilik membranlar tercih edilmektedir. Membranların hidrofilik yapısı, membranın ıslanabilirliğini ve partiküllerin membrana bağlanma özelliklerini etkiler. Şekil 2.8’ de gösterildiği gibi hidrofobik partiküller, genellikle membran yüzeyinde kümelenmiş gruplar yaparak birikme eğilimindedirler. Hidrofilik partiküller ise kendilerini çevreleyen bir su tabakasıyla hareket ederler ve genellikle hidrofilik membranların yüzeyinde jel tabakası halinde birikirler [Tansel, 2006]. Membranların hidrofobisitesi genellikle temas açısı cihazı ile ölçülür.



Şekil 2.8: Membranların hidrofobisite özelliklerinin partikül birikimine etkisi.

Filtre edilecek partiküllere göre membran seçimi kirlenme problemini azaltabilir. Örneğin hidrofobik yüzeylere adsorbe olma eğilimine sahip protein için, hidrofilik membranların (selüloz ester, poliamid gibi membranlar) kullanılması kirlenmeyi azaltabilir. Hidrofobik membranlara, bazı metotlar ile hidrofilik özellikler kazandırılması da bu membranlarda kirlenmeyi önleyebilir [Mulder, 1995].

Membran malzemesi, kimyasal ve sıcaklık dayanıklılıklarının yüksek olması nedeniyle, seramik membranlar en yüksek performansa sahip membranlardır. Fakat yüksek maliyeti nedeniyle tercih edilmemektedirler. MBR’larda tercih edilen membranlar genellikle polimerik yapıdadırlar. En çok kullanılan polimerik membran tipleri, polisülfon (PS), polieter (PE), polivinilflorid (PVDF), selüloz asetat (CA) ve polikarbonattır (PC). Membran tipinin filtre edilecek çözeltiye uygun seçilmesi gerekir. Hangi membranın daha verimli olduğunu bulmak için aynı koşullarda farklı tipte membranlar denenmelidir. Yapılan bir çalışmada, PE ve PVDF membranlar aynı ortamda denenmiş, PVDF membran PE membrana göre daha az kirlenmiştir [Yamato et al., 2006]. PC, PES ve PVDF’nin denendiği bir çalışmada ise PES membranın diğer membranlara göre daha yüksek gözenek kirlenmesine sahip olduğu bulunmuştur [Fang and Shi, 2005]. Görüldüğü gibi seçilecek olan membran tipi, sahip olduğu yüzey özelliklerine göre MBR sistemlerindeki kirlenmede farklı davranışlar göstermektedir.

2.5.3. Biyokütle özelliklerinin membran kirlenmesine etkisi

Membranların biyolojik kirlenmesini etkileyen en önemli faktör biyokütlenin özellikleridir. Biyokütle konsantrasyonu (MLSS), flok boyutu, çamurun viskozitesi, göreceli hidrofobisitesi ve biyolojik materyalin konsantrasyonu (SMP, EPS) en önemli biyolojik parametrelerdir.

- Biyokütle konsantrasyonu

MLSS'in membran kirlenmesine olan etkilerinin incelendiği bazı çalışmalarda yüksek biyokütle konsantrasyonunun membran kirlenmesini arttırdığı, bazılarında ise azalttığı bulunmuştur. Bir çalışmada, MLSS<6000 mg/L olduğunda kirlenmenin azaldığı, MLSS>15000 mg/L olduğunda kirlenmenin arttığı, aradaki değerlerde değişmediği gözlemlenmiştir [Ramesh, 2006]. MLSS konsantrasyonundaki artış özellikle çamurun viskozitesini artırır. Bununla ilgili yapılan bir çalışmada, MLSS konsantrasyonu 4200 mg/L'den 25000 mg/L'ye çıkarıldığında viskozite değeri 1.30 mPa.s'den 6.0 mPa.s'ye çıkmıştır [Wang et. al 2008]. MLSS konsantrasyonunun kirlenme üzerine etkilerinin araştırıldığı bir MBR sisteminde MLSS konsantrasyonun artmasıyla kirlenmenin arttığı bulunmuştur [Sombatsompop et al., 2006].

- Flok boyutu

Çamurun flok boyutunun küçük olması, çamurun çökmesini engeller, dolayısıyla çamurun çökemeyen kısmında bulanıklık ve kolloidlerin konsantrasyonu artar. Bu da kirlenme üzerine çok büyük etkiye sahiptir. Özellikle bu kısımdaki kolloidler membranın gözeneklerini tıkayarak gözenek kirlenmesine sebep olurlar. Aktif çamurun askıda katı, kolloid ve çözünen maddeler olarak ayrılıp filtre edildiği bir çalışmada askıda katıların kirlenmeye olan etkisinin %24, kolloidlerin %50 ve çözünmüş kısmın %26 olduğu bulunmuştur [Meng et al., 2007].

- Viskozite ve göreceli hidrofobisite

Bu özelliklerin dolaylı yoldan membran kirlenmesini etkiledikleri bildirilmiştir. Yüksek göreceli hidrofobisiteye sahip çamur floklarının membran yüzeyinde daha çabuk biriktikleri belirtilmiştir. Özellikle EPS'nin protein kısmında bulunan

hidrofobik aminoasitlerin flokların hidrofobisitesini arttırdığı, karbonhidrat kısmının ise bir etkisinin olmadığı bulunmuştur [Meng et al., 2006].

- SMP ve EPS konsantrasyonu

SMP ve EPS'nin membran kirlenmesinde en önemli bileşenler olduğu bilinmektedir. Bu polimerik materyaller sadece bakterilerin metabolik faaliyetleri sırasında değil, ölümleri sırasında da ortama karışırlar. Ölü bakteri ile canlı bakterinin EPS üretimlerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada, ölü hücrelerinde EPS salgıladıkları görülmüştür. EPS yapışkan bir yapıya sahip olduğu için hücreleri bir arada tutar ve membran yüzeyinde oluşan biyofilm yapısının bütünlüğünü korur. Membranın herhangi bir şekilde temizlenmesi sırasında EPS türlerinin bağlanma enerjilerinin koparılması gerekir. Bu enerji zayıf fizikokimyasal bağlardan oluşmaktadır. Bağlanma enerjisi, EPS moleküllerinin sahip olduğu fonksiyonel gruplar arttıkça artar. Bu nedenlerle, membranların temizlemeleri sırasında bu bağların stabilitelerini bozan kimyasalların kullanılmaları gerekir. Bu kimyasallar kirleticilerin yapılarını değiştirerek birbirleri ve membran yüzeyindeki kirletici tabakayla olan etkileşimlerini azaltırlar [Koyuncu et al., 2008]. EPS ve SMP'nin çamur ortamında ölçümü için, ilk olarak bu maddeleri bakteri ortamından ayırmak gerekir. Bunun için kullanılan standart bir yöntem yoktur. Literatürde kullanılan yöntemler, fiziksel veya kimyasal ekstraksiyon ile bu maddeleri ortamdan ayırarak ölçmeyi içerir. Fiziksel ekstraksiyon yöntemleri; ultrasonikasyon, santrifüj, katyon değiştirici reçine ve ısıtma, kimyasal ekstraksiyon yöntemleri ise alkali ajanlar, EDTA ve aldehit çözeltileri gibi kimyasallarla ekstraksiyondur [Comte et al., 2006]. Çözünmüş EPS ya da diğer bir deyişle SMP, çamurun fiziksel ekstraksiyonu sonucunda ayrılan ilk kısmını oluşturur. Bağlı EPS ise bu ekstraksiyondan sonra, bakteri ortamından ek işlemler uygulanarak ayrılır [Comte et al., 2006]. EPS protein, karbonhidrat, nükleik asit, yağ ve humik asitler içerir. Fakat bunların arasında, en önemli olanları protein ve karbonhidrattır [Jang et al., 2007]. Bu nedenle, çamurun fiziksel-kimyasal ekstraksiyonundan sonra protein ve karbonhidrat ölçümleri yapılarak bu türlerin analizi gerçekleştirilir. Protein analizi için genelde, Lowry ve Bradford metotları, karbonhidrat analizi için ise Dubois yöntemi kullanılmaktadır. Aktif çamurdaki EPS konsantrasyonları, atıksuyun türüne ve organik yükleme

oranına, çamur yaşı, MLSS konsantrasyonu, reaktördeki mekanik stres ve F/M oranına göre değişim göstermektedir [Zhang et al., 2008].

2.5.4. İşletme şartlarının membran kirlenmesine etkisi

Membran biyoreaktörlerde, işletme şartları biyolojik flokların yapısını ve yüzey özelliklerini değiştirdiği için dolaylı yoldan membran kirlenmesine etki etmektedir. Genellikle optimize edilmesi gereken işletme parametreleri membran filtrasyon basıncı, havalandırma, çapraz akış hızı, çamur yaşı, hidrolik bekletme süresi, sıcaklık, pH ve iyonik şiddet gibi parametrelerdir. Bu ayarlamaların dışında, batık membran sisteminde, son zamanlarda oldukça çalışma alanı bulmuş olan membran kirlenmesini azaltan filtrasyona yardımcı maddelerin (polimer veya inorganik maddelerin (koagülant/flokulant) tipinin ve konsantrasyonunun belirlenmesi de işletme şartları arasında sayılmaktadır.

- Filtrasyon basıncı

Çözünen maddelerin membranda tutunmaları uygulanan basınçtan etkilenmektedir. Yüksek basınçlarda partiküllerin membran yüzeyinde tutunmaları yüksektir, düşük basınçlarda ise tutunma azalır böylece filtrasyonun seçiciliği azalır [Prasad, 2010]. MBR sistemleri, basınç ya da akı sabit tutularak çalıştırılır. Sabit basınçlı sistemlerde, filtrasyonun başında akı azalması çok hızlı olmaktadır. Bu sistemlerde, filtrasyonun başında özellikle SMP gibi küçük boyutlu partiküllerin, membranı geri dönüşsüz olarak kirlettiği bildirilmektedir. Sabit akıli sistemlerde ise, filtrasyon süresince basınç değerleri izlenir. Basınçtaki hızlı artış kirlenmenin gerçekleştiğini gösterir [Le-Clech et al., 2006]. Bu nedenle bu sistemler genellikle kritik akı değerinin altında işletilirler [Zhang et al., 2006]. Kritik akı, membran basıncının yükseldiği değerin altındaki akı değeri veya zamanla akı azalmasının meydana gelmediği akı değeri olarak bilinmektedir [Wang et al., 2006], [Chen et al., 1997]. Kritik akı değerinin altında işletilen sistemler en uygun çalışma şekli olarak bilinmektedir. Bu değerlerde membran yüzeyinde kek tabakasından ziyade jel tabakasının oluştuğu bildirilmiştir Bu nedenle membranlar kritik akının altında uzun süre temizleme yapılmadan çalıştırılabilmektedir [Wang and Wu, 2009].

- Havalandırma

Batık membran sistemlerinde membran yüzeyine uygulanan havalandırmanın üç önemli görevi vardır; biyokütleye oksijen sağlamak, ortamdaki aktif çamuru homojen olarak karıştırmak ve membran yüzeyinde kirlenmeye sebep olan tabakayı sıyırmak [Le-Clech et al., 2006]. Özellikle batık membran sistemlerinde havalandırma hızının optimum değere ayarlanması önemlidir. Çünkü eğer havalandırma yüzeyde biriken keki temizlemek için yeterli değilse, kek tabakası kalınlaşacak ve sistemdeki akı kayıpları çok yüksek olacaktır. Buna karşın havalandırma hızı yüksek ise kek tabakası tamamen sıyrılıyorsa, bu seferde membranı SMP ve küçük partiküllerden koruyan kek tabakasının oluşumu engellenecek ve yine akı kayıpları gözlenecektir. İdeal olarak, havalandırma yüksek akı değerlerinin sağlandığı kek kalınlığına göre belirlenmelidir [Wang and Wu, 2009].

- Çapraz akış hızı

Yan akışlı batık membran ve çapraz akış filtrasyon sistemlerinde önemli bir işletme parametresi olan çapraz akış hızının artırılması kirlenmeyi azaltır. Fakat hızı arttırmak için kullanılan sirkülasyon pompaları hücrelerin parçalanmasına ve biyolojik materyalin reaktör içine dağılmasına sebep olurlar. Bu nedenle bu değerlerinde optimize edilmesi gerekir. Bir çalışmada, ultrafiltrasyon (MWCO 30 kDa) ve mikrofiltrasyonda (gözenek boyutu 0.3 μm) yüzeydeki kirlenmeyi önlemek için 2-3 m/s değerinde çapraz akış hızının yeterli olduğu bulunmuştur [Le-Clech et al., 2006].

- Çamur yaşı ve hidrolik bekletme süresi

MBR'larda çamur yaşı ve hidrolik bekletme süreleri, reaktördeki biyolojik özellikleri değiştirdiği için önemli işletme parametreleridir. Çamur yaşı mikroorganizmaların büyüme hızlarını, hidrolik bekletme süresi ise kirleticilerin arıtma hızlarını belirler. Batık membran sistemlerinde çamur yaşı genelde klasik sistemlere göre çok yüksek olmaktadır. Buna bağlı olarak biyokütle konsantrasyonları 10.000-60.000 mg/L'ye kadar çıkmaktadır. Bu yüksek değerler arıtım verimlerini olumlu yönde etkiler (çıkış $\text{KOI} \leq 50$ mg/L, azot arıtımı $\geq 80\%$, fosfat < 0.5 mg/L) [Ramesh et al., 2006]. Çamur yaşının membran kirlenmesine olan

etkisi tam olarak açıklanamadığından MBR’larda optimum çamur yaşı değeri kullanılan sistemlere göre değişiklik göstermektedir. Bazı çalışmalarda, yüksek çamur yaşlarında EPS üretiminin azaldığı dolayısıyla kirlenmenin azaldığı bulunmuşken, diğer çalışmalarda kirlenmeye ters oranda etki ettiği veya hiç etkisinin olmadığı belirtilmiştir [Masse et al., 2006]. Çamur yaşı ve hidrolik bekletme süresinin etkisinin incelendiği bir çalışmada [Jang et al., 2006], çamur yaşının kirlenme üzerinde daha çok etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Düşük (23 gün) ve yüksek (40 gün) çamur yaşında işletilen bir MBR sisteminde, düşük çamur yaşında EPS konsantrasyonlarının yüksek olduğu dolayısıyla çamurun filtre edilebilirliğinin, çökme ve susuzlaştırma özelliklerinin kötü olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında, membran yüzeyinde yapılan analizlerde düşük çamur yaşında, yüzeyde biriken EPS’nin protein kısmının yüksek çamur yaşındakinden 40 kat fazla, karbonhidrat kısmında 5 kat fazla olduğunu görmüşlerdir [Al-Halboun et al., 2008].

- Sıcaklık, pH ve iyonik şiddet

Ortamın pH’sı ve iyonik şiddeti, mikrobiyal hücrelerin yüzey yüklerini değiştirdiği için önemlidir. Partiküllerin çöktüğü izoelektrik noktada, partiküllerin membran yüzeyinde kalmaları ve dolayısıyla kirlenme artabilir [Prasad, 2010]. Sıcaklık ise biyolojik süspansiyonun viskozitesini değiştirdiği için dolaylı yoldan kirlenmeye etki eder.

- Filtrasyona yardımcı maddeler

Bu maddeler genellikle katyonik polimer, FeCl_3 , alum, nişasta gibi kimyasal maddelerdir. Ortama eklendiklerinde, bakterilerin flok boyutunu arttırarak veya bakteriyel ürünlerin ortamdan uzaklaşmasını sağlayarak filtrasyon performansını arttırırlar. 7 farklı maddenin filtrasyon performansına etkilerinin incelendiği bir çalışmada, 3 farklı katyonik polimer, chitosan, nişasta, FeCl_3 ve PACI tuzları kullanılmıştır. Bu maddelerin çözeltideki özellikle SMP’yi giderdikleri ve filtrasyondaki akı düşmelerini azalttığı yani filtrasyon performanslarını arttırdıkları bulunmuştur. Bütün maddeler değerlendirildiklerinde, özellikle katyonik polimerlerin kirlenme kontrolünde en yüksek katkıya sahip olduğu belirtilmiştir [Koseoglu et al., 2008]. Yüklü polimerler çamur ortamına ilave edildiğinde, ilk olarak polimer ile partiküller arasında adsorbsiyon mekanizması ile köprü oluşur,

daha sonra yük nötralizasyonu gerçekleşir ve son olarakta flok oluşumu başlar. Polimerler uzun zincirli yapıya sahip oldukları için polimer-partikül yüzeyi adsorbsiyonu çoğunlukla geri dönüşümsüzdür. Genellikle adsorbsiyon; elektrostatik kuvvetler (zıt yüklerin çekimi, örneğin katyonik polielektrolit negatif yüzeylere yapışır), hidrojen bağı (poliakrilamid ve polietilen oksit gibi bazı polimerler yüzeylerdeki hidrojen bağının olduğu bölgelere adsorbe olurlar, örneğin silika oksitlerin yüzeyindeki hidroksil gruplar ile poliakrilamidin amid grupları hidrojen bağı ile bağlanır) ve iyonik bağlanma ile gerçekleşir [Bolto et al., 2007].

Alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$), polimerik demir sülfat (PFS) ve chitosanın denendiği başka bir çalışmada, membranların kirlenme hızları, kontrol reaktörüne göre şu şekilde sıralanmıştır; Kontrol MBR>($Al_2(SO_4)_3$ eklenmiş MBR>chitosan eklenmiş MBR>(PFS) eklenmiş MBR. Membran yüzeyinde yapılan analizlerde, filtrasyona yardımcı kimyasalların eklendiği MBR'larda membran yüzeylerinde daha düşük protein ve karbonhidrat konsantrasyonları ölçülmüştür. Bu kimyasalların membranlarda gözenek kirlenmesini de önemli oranda azalttığı belirtilmiştir [Ji and Zhou, 2006]. Başka bir çalışmada, katyonik polimerin MBR'da filtrasyon performansına olan etkisi araştırılmıştır. Katyonik polimer, aktif çamurun flok oluşturma özelliğini arttırmış ve membran yüzeyinde daha gözenekli biyofilm tabakasına sebep olmuştur. Dolayısıyla, filtrasyon performansını arttırmıştır. Bu kimyasalın eklenmesiyle çamurun floklaşması sırasında, süspansiyonda çözünür halde bulunan COD ve SMP'lerin floklara yapışması artmıştır. Buna bağlı olarak EPS'nin konsantrasyonu da artmıştır [Lee et al., 2007]. Yine katyonik polimerik maddenin membran kirlenmesine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, katyonik polimerin kullanıldığı MBR'da membran yüzeyindeki biyofilm tabakası kontrol MBR'dakinden daha kalın olmasına rağmen, membran kirlenmesi daha düşük olmuştur. Çünkü katyonik polimerin kullanıldığı sistemde biyofilm tabakasındaki kekin porozitesi daha yüksek çıkmıştır. Yine katyonik polimerin kullanıldığı MBR'da, SMP konsantrasyonu diğer sisteme göre daha düşük fakat EPS konsantrasyonu daha yüksek olmuştur [Hwang et al., 2007].

2.6. Elektrofilyasyon

Basınç sürücülü membran proseslerde verimi arttırmak üzere geliştirilen elektriksel alan uygulaması uzun süredir pratik edilmektedir. Membran filtrasyonu ile doğru akım (DC) elektriksel alanın birlikte uygulandığı sistemler elektrofilyasyon olarak adlandırılmaktadır. Bu konu ile ilgili uygulamaların büyük bir çoğunluğu çapraz akışlı membran filtrasyon modunda denenmiş olup [Wakeman, 1998], [Lin et al., 2007] son 3 yıldır batık membranlar ile yapılan çalışmalarda dikkat çekmektedir [Elektorowicz et al., 2009], [Bani-Melhem and Elektorowicz, 2010], [Bani-Melhem and Elektorowicz, 2011], [Hasan et al., 2012]. Elektrofilyasyon, elektrodializ gibi elektriksel sürücülü (ΔE) proseslerden farklıdır; elektrodializ prosesinde büyük endüstriyel ölçekli anyon veya katyon membranlar iyon ayırıcı olarak kullanılmaktadır. Elektriksel alan uygulamalı basınç sürücülü membranların ise henüz bu şekilde genel kullanımı mevcut olmamakla beraber çamurların susuzlaştırılmasında bazı ticari uygulamaları mevcuttur [Kondoh and Hiraoka, 1990], [Shirato et al., 1998].

Elektrofilyasyon prosesi için bu güne kadar kullanılmış iki tip konfigürasyondan bahsedebiliriz. Bunlardan bir tanesi membranın her iki tarafına yerleştirilen elektrotlar ile membran boyunca elektriksel alanın uygulandığı sistemler olup, bir diğeri ise membran elektrot olarak kullanıldığı ve bu membran ile diğeri elektrot arasında elektriksel alanın uygulandığı düzeneklerdir. Membran materyali elektriksel olarak iletken veya iletken olmayabilir. Bu iletken olmayan membranın arkasına, süzüntü tarafına yerleştirilen ve katot bir yüzey gibi davranmasını sağlayan çoğunlukla paslanmaz çelikten yapılmış olan elektrotlar kullanılmaktadır. Anot olarak besin tarafına yerleştirilen elektrot ise ince aşınmaz bir malzeme ile kaplanmış titanyum olabileceği gibi dışarıdan ek kimyasal kullanmamak üzere demir, alüminyum gibi çözünabilir materyaller anot olarak kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi de gerçekleştirilmektedir. Elektrofilyasyonu gerçekleştirmek üzere kullanılacak membran malzemesi için diğeri olasılık ise metal, karbon gibi iletken malzemelerdir. Böylece membranın kendisi doğrudan bir elektrot olarak kullanılmakta ve daha az voltaj uygulayarak aynı elektriksel alanı yaratmak mümkün olmaktadır. Ayrıca membran boyunca elektriksel alanın homojen

dağılımını sağlamak ve enerji tüketimini azaltmak için elektrotların dizaynı ve yerleştirilme şeklide önem taşımaktadır.

Elektrofiltrasyon prosesinde önemli olan bir diğer dizayn parametresi ise elektriksel alan kuvvetidir (E). Düz levha bir membranın kullanıldığı proste elektriksel alan kuvveti aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$E = \frac{V}{d} \quad (2.3)$$

Burada E, elektriksel alan (V/m); V, elektriksel potansiyel (V) ve d (m) elektrotlar arasındaki mesafedir.

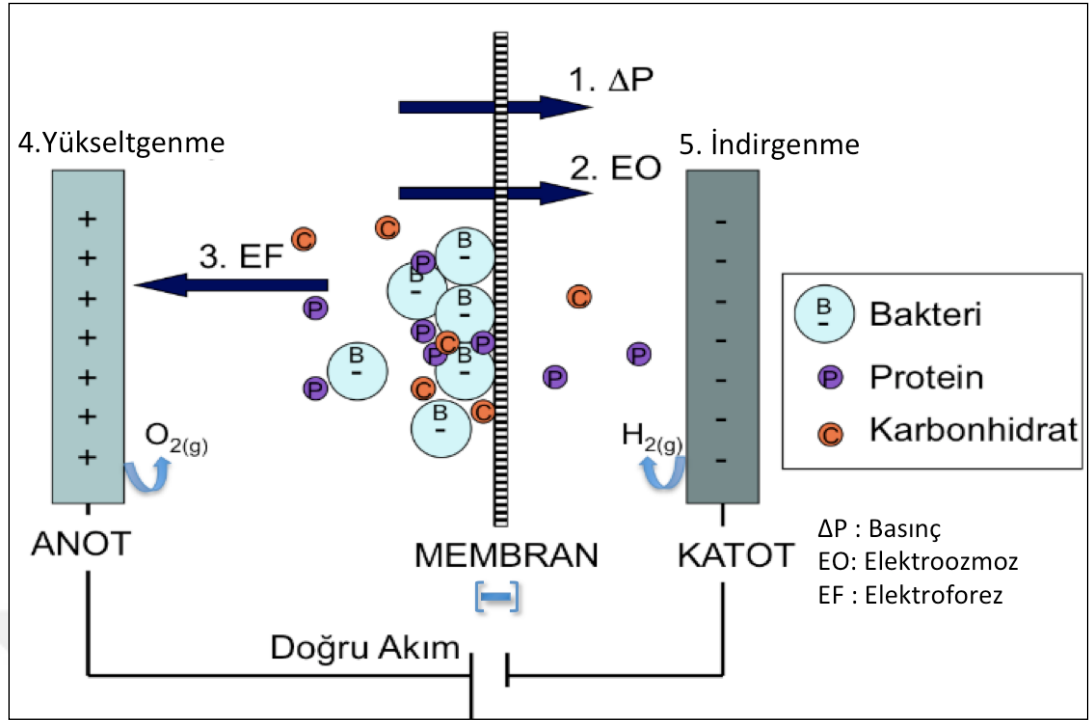
2.6.1. Elektrokinetik teori

Basınç sürücülü bir membran filtrasyon sisteminde elektriksel alan uygulandığında bir takım olaylar eş zamanlı olarak meydana gelmektedir. Bunlar;

- Elektroforez
- Elektroozmoz
- Elektrikselgöç
- Elektroliz
- Elektrokoagulasyon

şeklinde sıralanabilir.

Şekil 2.9'da elektriksel alan altında basınç sürücülü membran filtrasyonunda gerçekleşen prosesler yer almaktadır.



Şekil 2.9: Elektriksel alan altında basınç sürücülü membran filtrasyonu.

Klasik bir membran filtrasyonunda akı membranın besleme ve süzüntü taraflarındaki basınç farkından kaynaklanır (ΔP). Genel olarak bir membrandan geçen akı Darcy yasası ile ifade edilir:

$$J = \frac{1}{A_m} \frac{dV_s}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R_t} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c + R_p)} \quad (2.4)$$

Burada J süzüntü akısı ($L/m^2/sa.$), A_m etkin membran alanı (m^2), V_s membrandan geçen sıvı miktarı (L), t zaman ($saat$), ΔP ise trans membran basıncı (bar), μ süzüntü viskozitesi ve R_m , R_c , R_p (m^{-1}) ise sırasıyla membran kek ve gözenek dirençlerini ifade etmektedir. Toplam direnç membranın kendisinden, gözenek kirlenmesinden ve kek oluşumundan kaynaklanır. Membran filtrasyonu süresince direnç, kek oluşumu ve gözenek kirlenmesi nedeniyle artar.

2.6.2. Elektroforez

Filtrasyon sisteminde uygulanan elektriksel alanın yüklü partiküller ve kolloidlerin hareket yönünü etkileyerek membran yüzeyinde depolanmasını engelleyen proses elektroforez olarak adlandırılır. Yüklü partiküller homojen bir

elektiriksel alan altında ters yüklü elektrotlara doğru bir elektroforetik hız ile hareket edeceklerdir. Elektiriksel alan altında bir partiküle etki eden elektiriksel kuvvet basit bir şekilde aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir:

$$F_E = Q \cdot E \quad (2.5)$$

- F_E , net elektiriksel kuvvet
- Q ; partikülün taşıdığı yük
- E ; elektiriksel alan

Bu elektiriksel kuvvetin etkisi altında partiküller hareket etmeye başlar başlamaz zıt yönde akışkanın sürtünme kuvveti (F_H) ile karşı karşıya kalacaktır, bu kuvvet ise aşağıdaki şekildedir.

$$F_H = 6\pi\mu aU \quad (2.6)$$

Bu iki kuvvetin kararlı hal koşulları için eşitlediğimizde partikül hızı elde edilmektedir.

$$v_e = \frac{QE}{6\pi\mu a} \quad (2.7)$$

Partikül hızının yönünü yüklü olan partikülün işareti belirleyecektir. Partikülün elektroforetik mobilitesi (u_e), uygulanan birim elektiriksel alan altındaki hızı olarak tanımlanır ve

$$u_e = \frac{v_e}{E} = \frac{Q}{6\pi\mu a} \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, v_e elektroforetik hızı (m/s), u_e elektroforetik mobilitayı ($m \cdot s^{-1}/V \cdot m^{-1}$), E ise elektiriksel alanı (V/m) temsil etmektedir.

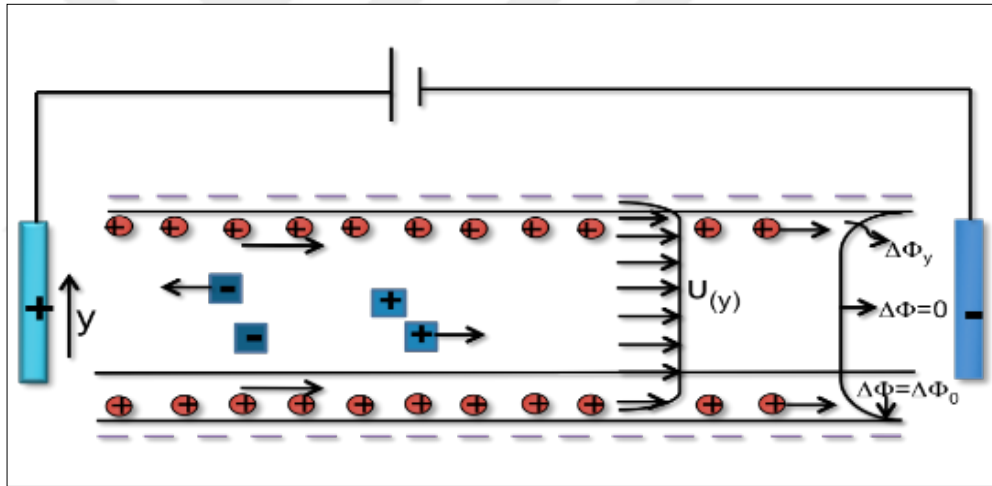
Elektroforetik mobilite Helmholtz-Smoulochowski denklemi ile geliştirilerek aşağıdaki şekli almıştır;

$$u_e = \frac{\epsilon_0 D_i \zeta}{\mu} \quad (2.9)$$

Burada, D_i dielektrik sabitini (-), ε_0 vakum altında permittiviteyi ($8,854 \times 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$), ξ partiküllerin zeta potansiyelini (V) ve μ ise viskoziteyi (Pa.s) temsil etmektedir.

2.6.3. Elektroozmoz

Elektriksel alan atında filtrasyon sisteminde gerçekleşen bir diğer proses ise suyun membranın diğer tarafına geçisini sağlayan elektroozmotik (EO) taşınımıdır. İyonlar elektrotlara doğru hareket ederken beraberinde bu iyonlara bağlanmış olan su molekülleri de taşınırlar. Katot bir yüzey olarak davranan membran eğer negatif yüklü ise membrana doğru katyonların sayısı daha fazla olup bu yönde net bir su akışı olacaktır (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10: Kapiler bir tüpte elektroforez ve elektroozmoz prosesleri

Elektroozmotik akımı Helmholtz-Smoluchowski tarafından geliştirilen ampirik bağıntıyla ifade etmek mümkündür.

$$J_e = k_e i A = \frac{k_e}{\sigma} I = k_i I \quad (2.10)$$

Burada, q_e elektroozmotik akım hızı (cm^3/s), k_e elektroozmotik akım sabiti ($\text{cm}^2/\text{s.V}$), i elektrik eğimi (V/cm), A kesit alanı (cm^2), σ elektriksel iletkenlik ($\text{amp}/\text{V.cm}$), I akım (Amp) ve k_i elektroozmotik su taşınım verimi ($\text{cm}^3/\text{Amp.s}$).

2.6.4. Elektroliz

Bir diğ er proses ise elektrodlarda gerç ekleş ecek reaksiyonlardır. Elektrodları saran su elektrolize uğ rar. Anotta asit, katotda baz oluş ur. Oluş an asit, katoda doğ ru ilerler. Asitin katoda ilerlemesi adveksiyon (elektroozmotik akım ve hidrolik eğ im), difüzyon (konsantrasyon farkından) ve elektriksel eğ imden kaynaklanır.

Temel elektrot reaksiyonları aş ağı da verilmiş tir.

- Anot: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Katot: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$

Bu reaksiyonlara göre H^+ ve OH^- oluş umu nedeniyle, pH anotta d ş er katotta ise yükselir. H^+ iyonları katoda, iyon hareketi, difüzyon ve hidrolik akımla ilerlerken, OH^- iyonları anoda iyon migrasyonu ve difüzyonla ilerlerler. Bu reaksiyonlar eğ er atıksuda klorür varsa öncelikle klor gazı a ı ğ a çıkacaktır. Klorür konsantrasyonunun çok yüksek olmadığı durumlarda bunun sistem performansına etkisinin olmayacağı hatta klor gazının suda     nmesi sonucu oluş abilecek HOCl 'nin filametli organizmaları kontrol etmede faydalı bile olabileceğ i bilinmektedir.

2.6.5. Koagülasyon/Elektrokoagülasyon

Yüzey sularında ve atıksuda dağ ılımış maddelerin bir kısmı çapları $10^{-3} \mu\text{m}$ 'den küçük olan     nm ş maddelerden (Na^+ , Cl^- , vb.), bir kısmı 10^{-3} - $1 \mu\text{m}$ aralığ ında olan kolloidlerden (kil, SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, virüsler, h m k asitler) ve $1 \mu\text{m}$ 'den büyük olan askıda katılardan (bakteriler, kil, kum, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bitki ve hayvan artıkları) oluş maktadır.

Su içersinde dağ ılımış halde bulunan, yavaş çökelen çok küçük askıda katıların veya   kemeyen kolloidlerin koagülant eklenerek hızlı karıştırma altında y k dengelerinin bozularak karasız hale getirilmesi işlemi koagülasyon (pıhtılaştırma); karalılığ ı bozulmuş olan bu taneciklerin bir araya getirilmek üzere yavaş karıştırılması işlemi de flokulasyon (yumaklaştırma) olarak adlandırılmaktadır [Reynolds and Richards 1996].

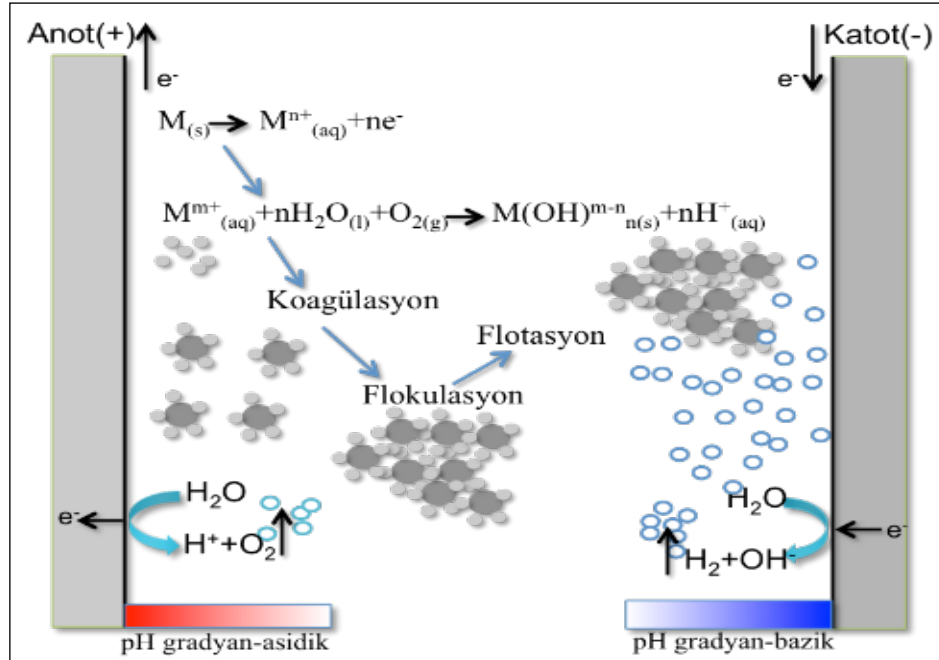
Su ve atıksu arıtımında karışılaşılan kolloidler genellikle negatif y kl d rl r ve benzer yüklerin birbirini itmesinden dolayı asılı olarak kalmaya devam ederler. Birim

hacim başına çok büyük yüzey alanına, diğer bir deyişle büyük özgül yüzey alanına sahip olan kolloidlerin stabil olmalarını sağlayan şey durgun yüklü kuvvetlere yani elektrostatik kuvvetlere sahip olmalarıdır. Bir taneciğe durgun yük kazandıran;

- Yüzey gruplarının iyonlaşması
- Yüzey gruplarının çözeltide sudan başka iyonlar ile reaksiyona girmesi
- İzomorfik yer değiştirme

şeklinde seyreden olaylardır.

Bir kolloid pıhtılaşmadığı sürece kararludur ve bu kararlılık itme ve çekme kuvvetlerinin bağıl büyüklüğüne bağlıdır. İtme kuvveti taneciklerin taşıdığı durgun yük kuvvetlerine göre oluşurken çekme kuvveti taneciklerin anlık yakınlaşmalarında etkin olan van der Waals kuvvetleri nedeni ile oluşur. Bu kuvvetlerin büyüklüğü zeta potansiyeli ile ölçülür. Bu potansiyel kayma düzlemindeki durgun yük potansiyelidir. Koagülasyonda yapılan da anlık yakınlaşmalarda etkili olan van der Waals kuvvetlerini etkin hale getirilebileceği ve sağlanan karıştırma ile taneciklerin bir araya gelebileceği bir zeta gerilimini yaratmaktır. Kararlı kolloidlerin zeta gerilimi yüksek, kararsız olan kolloidlerin ise düşüktür [Wang et al., 2005].



Şekil 2.11: Elektriksel alan altında gerçekleşen elektrokoagülasyon ve elektroliz prosesleri.

Genel olarak elektrokoagülasyon prosesinde çözelti boyunca elektrik akımının geçişi sonucu anodun çözünmesi ile ortaya çıkan zıt yüklü iyonlar yüklü partiküllerin etrafındaki difüz çift tabakayı sıkıştırırlar. Bunun ile birlikte bu zıt yüklü iyonlar ile iyonik türler arasındaki etkileşimlerinden dolayı elektrostatik itme de azalır. Böylece karasız hale gelen partiküller bir araya gelerek flok yapısını oluştururlar (Şekil 2.11).

Elektrokoagülasyon yöntemi geleneksel koagülasyona benzemekle birlikte elektrokoagülasyonun birçok avantajı vardır;

- Elektrokoagülasyon küçük kolloidal partiküllerin kararlı hale getirilip giderilmesinde konvansiyonel koagülasyona oranla daha etkilidir.
- Elektrokoagülasyonda daha az ve daha kararlı çamur oluşmaktadır.
- Elektrokoagülasyon ekipmanlarının kullanımı ve işletmesi kolaydır.
- Elektrokoagülasyonda kimyasal madde eklenmesine gerek yoktur.

3. MATERİYAL ve METOD

3.1. Batık Membran Elektro-Biyoreaktör (BMEBR)

BMEBR, doğrusal elektriksel alan altında gerçekleştirilen membran filtrasyonun ve biyolojik prosesin tek bir reaktör içerisinde gerçekleştiği kombine bir sistemdir. Bu çalışmada kullanılan BMEBR sistemi, besleme tankı (Şekil 3.4), havalandırmalı reaktör, reaktör içine daldırılmış 6 adet batık membran modülü (Şekil 3.2) ve güç kaynağından (Şekil 3.3) oluşmaktadır. Reaktör, 40cmx20cmx25cm ebatlarında olup cam malzemeden yapılmıştır. Reaktör içerisine hava, laboratuvarda mevcut hava hattından alınarak 4 adet 35cm boyutunda difüzörler yardımıyla verilmektedir. Sabit basınç altında çalıştırılan sistem de vakum basıncı, vakum musluğundan terazi üzerinde yer alan kapalı ve basınca dayanıklı cam nuçe erlenlere bağlanarak, vakum regülatörü yardımı ile belli bir değerde sabitlenmiştir (Şekil 3.5).

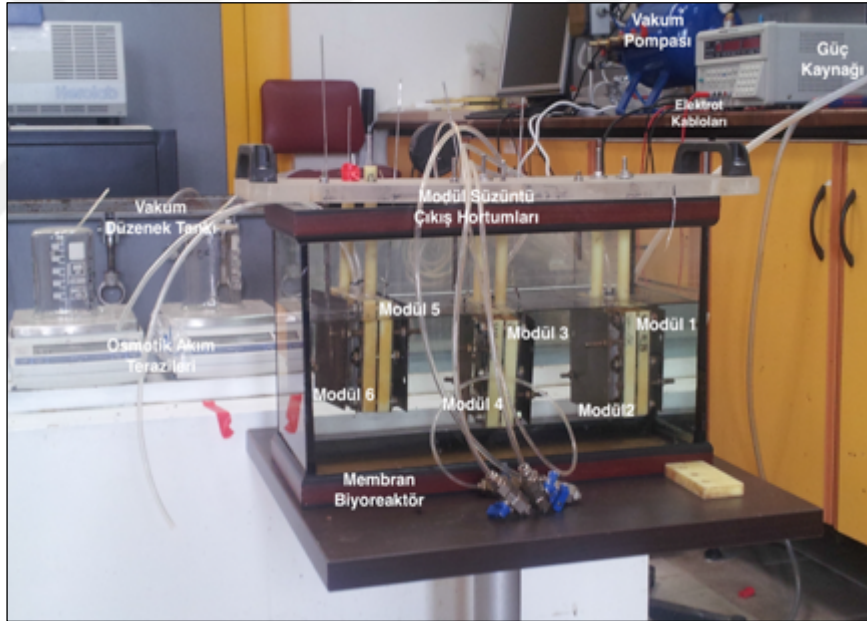
BMEBR sisteminde hidrolik bekletme süresini ve MLSS konsantrasyonunu istenilen değerde sabitlemek için yüksek yüzey alanına sahip ek bir membran modülü daha kullanılmıştır. Bu membrandan süzüntü peristaltik pompa yardımı ile sabit debiyle alınmıştır. Peristaltik pompa ile atılan ve diğer membran modüllerinden toplanan debi kadar sisteme atıksu girişi yapılmaktadır. Reaktörün hacmi 25 L olup, besleme tankına bağlı olan seviye sensörü yardımı ile hacim 20 L olarak ayarlanmıştır. 100 L'lik kapasiteye sahip olan besleme tankından günlük olarak hazırlanan sentetik atıksu dozaj pompaları ile reaktöre verilmektedir. Sistemde çamur yaşını ayarlamak için tanktan günde 2.0 L hacimde çamur atılarak sistemin çamur yaşı 10 gün olarak ayarlanmıştır.

Batık Membran Elektro-Biyoreaktör'deki (BMEBR) batık membran deneyleri laboratuvarımızda tasarlanan filtrasyon sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da şematik olarak gösterilmiş olan batık membran deney sisteminde, elektriksel alan altında 2, elektriksel alan uygulanmayan 2 ve elektriksel alan uygulanan elektroozmotik akım amaçlı 2 olmak üzere toplamda altı adet membran modülü kullanılmıştır. Bu membranların aynı çamur ortamında filtrasyon performanslarının karşılaştırılması amaçlanmıştır. MBR sisteminde biyolojik parametreler dengeye geldiğinde 6 adet batık membran modülü aynı anda devreye sokulmuştur.

Batık membran çalışmaları öncesinde ilk olarak, elektrokoagülasyon ve doğru akımın (DC) uygulamalarının gerek mikroorganizmalar üzerindeki etkisini incelemek ve gerekse de aktif çamur filtrasyon özelliklerine etkisini araştırmak amacıyla bir seri kesikli deneme gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların gerçekleştirildiği deneysel düzenek Şekil 3.1’de verilmektedir. Kesikli olarak çalıştırılan bu sistemlerde, bakteri ve substrat konsantrasyonlarının elektriksel alan varlığında ve elektriksel alan olmadan gün içerisindeki değişimleri ve elektrokoagülasyonun çamur filtre edilebilirliğe olan etkisinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Deneylerde anot olarak nispeten çözünmeyen titanyum anot ve oldukça çözünür demir elektrotlar kullanılmıştır. Demir elektrot kullanılan reaktörde elektrokoagülasyonun ve çözünen demirin etkisinin belirlenmesi amaçlanırken, titanyum anot kullanılan reaktörde ise doğrusal elektriksel alan uygulamasının etkilerinin tespit edilmesi hedeflenmiştir. Deneylerde katot olarak titanyum elektrot kullanılmıştır. Anot ve katot arasındaki mesafe 2 cm olacak şekilde yerleştirilmiştir. Titanyum ve demir anotun kullanıldığı reaktörlere ilave olarak bir reaktörde kontrol amacıyla elektriksel alan uygulaması yapılmadan çalıştırılmıştır. Her bir elektrodun yüzey alanı 17.2 cm² dir. Reaktörlere substrat yüklemeleri 24 saatte bir gerçekleştirilmiştir. Her bir reaktördeki çamur hacmi 1000 mL olup, her gün deney başlangıcında 100 mL çamur reaktörden atılarak çamur yaşı 10 güne ayarlanmıştır. Kalan kısım çöktürüldükten sonra 500 mL üst sıvı reaktörden atılmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış 600 mL atıksu reaktöre eklenerek, çalışma hacmi 1000 mL’ye tamamlanmıştır. Reaktörlere hava girişi hava musluğundan alınarak silindir şeklindeki difüzörler ile verilmiştir. Deney sırasında oksijen değerlerindeki değişimleri izlemek üzere 3 adet oksijen probu reaktör içlerine dahil edilmiştir. Elektriksel alan oluşturmak için gerekli olan enerji DC güç kaynağı kullanılarak sağlanmıştır. Reaktörlerden gün içinde zaman bağlı numune alınarak çözünmüş KOİ analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her gün MLSS, MLVSS, SMP ve EPS analizleri ile günlük filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon deneyleri Sterlitech filtrasyon hücresi kullanılarak klasik filtrasyon (dead-end) ile gerçekleştirilmiştir. Filtrasyonda PES 0.05 µm (Microdyn Nadir) membran kullanılmıştır. Deneyler üç farklı voltajda ve üç ardışık gün boyunca sürdürülmüştür.



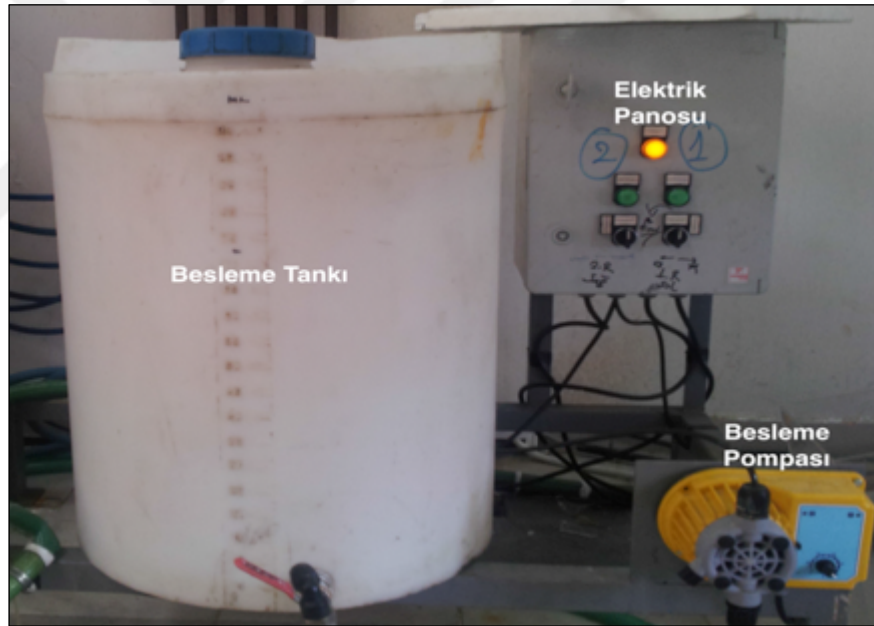
Şekil 3.1: Kesikli deney setinin fotoğrafı.



Şekil 3.2: Deneylerde kullanılan BMEBR sisteminin reaktör kısmı.



Şekil 3.3: BMEBR sisteminin vakum pompası ve güç kaynağı parçaları.



Şekil 3.4: BMEBR' ın besleme tankı ve peristaltik pompa ile bağlı olduğu elektrik panosu.



Şekil 3.5: Membran modüllerinden vakum altında toplanan süzüntünün biriktirildiği nuçeler.

Aynı anda 6 adet membranın akı değerlerini hesaplayabilmek için teraziler PCI kartın yerleştirildiği bilgisayara RS232 bağlantı kabloları ile bağlanmıştır. Datalar WinCT-RS-COM programı ile bilgisayara aktarılmış ve Windows Excel programında da hesaplamalar yapılmıştır. Deneyler sonunda membranların kirlenme profillerini elde etmek için akı-zaman grafikleri çıkarılmıştır.

Tablo 3.1: Batık bembran elektro-biyoreaktör için spesifik parametreler.

Parametreler	Dizayn
Reaktör Boyutları (cm)	40x20x25
Çamur Hacmi (L)	20
Difüzör Sayısı (adet)	4
Difüzör Uzunluğu (cm)	35
Hava Debisi (/)	4
SRT (gün)	10
HRT (saat)	12
Sıcaklık (°C)	28±4
Basınç (mmHG)	307
Modül Sayısı	6

Tablo 3.1: Devam.

Modül Boyutları (cm)	12x12x0.2
Anot Malzeme	Platinyum
Anot Elektrot Boyutları (cm)	12x12x0.2
Etkin Anot Alanı (cm ²)	25
Katot Malzeme	Paslanmaz Çelik
Katot Elektrot Alanı (cm ²)	25
Elektrotlar Arasındaki Mesafe (cm)	2
Uygulanan Voltaj Değerleri (V)	10-50
Çalışma Modları	Sürekli, Aralıklı Voltaj

3.2. Filtrasyon Deneylerinde Kullanılan Sistemler

3.2.1. Kullanılan membranların özellikleri

Filtrasyon deneylerinde kullanılan membranlar GE-Osmonics firmasından temin edilmiştir. Tablo 3.2’de kullanılan membranların özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.2: Filtrasyon deneylerinde kullanılan membranların genel özellikleri.

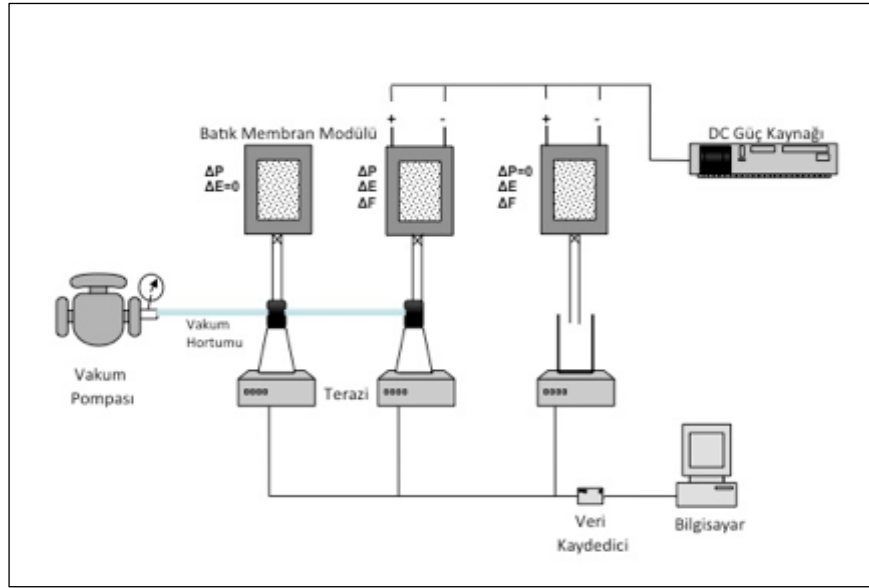
Membran tipi	Gözenek boyutu (μm)	Kalınlık ^a (μm)	Su akışı ^a (mL/min/cm ²)	Temas açısı ^b (°)	Pürüzlülük ^c (nm)
PES	0.05	110-150		<5	41.9
PES	0.10	110-150	11.7	<5	41.9
PES	0.22	110-150	33.2	<5	41.9
PC	0.10	6	2.5	68	10.6
ME	0.10	150	6.9	<5	61.7
^a Ürün bilgisinden alınmıştır. ^b Goniometer cihazı ile ölçülmüştür. ^c AFM ölçümünden elde edilmiştir.					

3.2.2. Batık membran filtrasyon sistemi

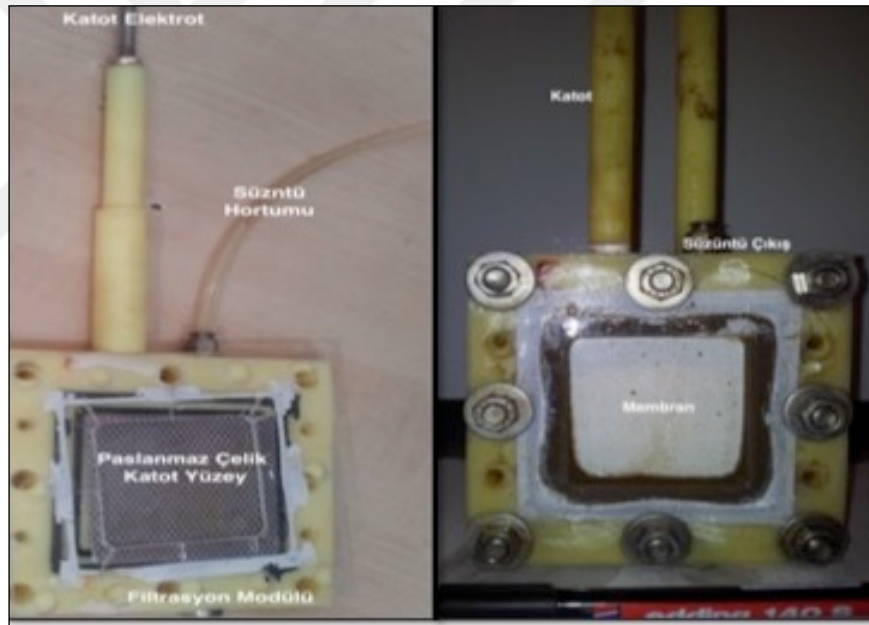
BMEBR'deki batık membran deneyleri laboratuvarımızda tasarlanan filtrasyon sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7'de fotoğrafı ve Şekil 3.8'de yer alan şematik gösterimi olan modül düzeneği, sistemin biyolojik parametrelerin dengeye gelmesini takiben aynı anda aynı çamur ortamına daldırılarak filtrasyon performansları karşılaştırılmıştır.

Modüller boyutları 12cm×12cm×2cm (uzunluk × genişlik × kalınlık) olarak kestim/akrilik malzemeden yapılmıştır. Her bir modülün etkin membran alanı 25 cm²' dir. Modül üzerine süzütünün toplanacağı bir üst çıkış noktası ve güç kaynağından alınan katot ucun bağlanması için paslanmaz çelik malzemeden 15cm uzunluğunda 3mm kalınlığında bir tel yerleştirilmiştir. Modülün bu tel ile bağlantısını sağlamak üzere paslanmaz çelikten bir soket gömülü şekilde modülün gövdesinde yer almaktadır. Soketin üzerine yerleştirilen 25 cm²'lik gözenekli paslanmaz çelik filtre yardımı ile membran yüzeyinin arkasına katot olarak yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik telin sabitlendiği demir bir levha 2 cm uzaklıkta yer alacak şekilde modüle sabitlenmiştir. Güç kaynağından aktarılan anot ucu yardımıyla diğer levha anot olarak kullanılmıştır.

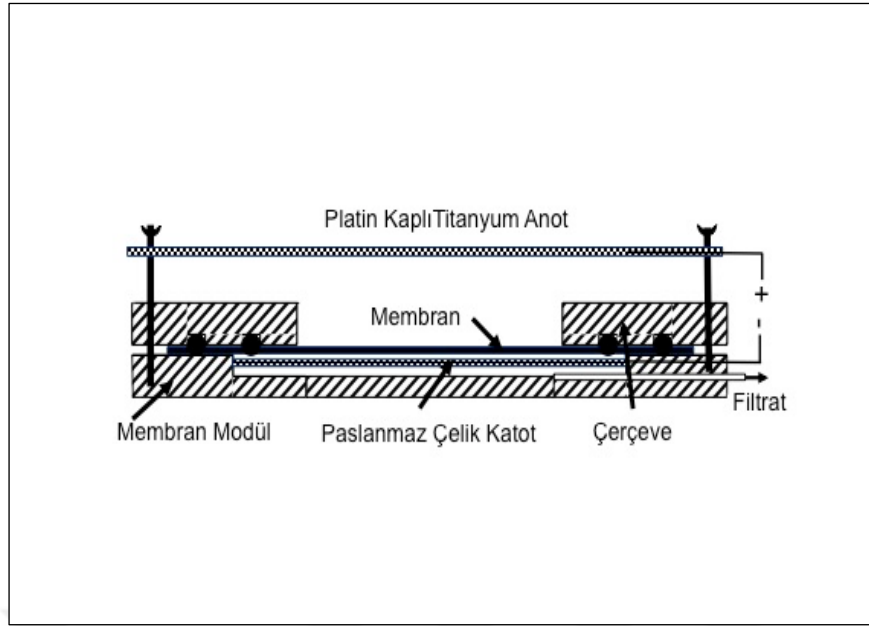
Elektriksel alanın uygulanmadığı diğer modüller içinde benzer hidrolik şartları sağlamak üzere aynı sistem uygulanmış ve anot elektrot olarak platin kaplı titanyum levhalar kullanılmıştır. Tasarlanan bu modül dizaynları ve sistem ile aynı anda 6 adet modül reaktör içerisine daldırılmış ve elde edilen süzüntüler 6 adet terazinin yerleştirildiği bir vakum tankında toplanmıştır. Vakum basıncı 0.307 bar' a (~230.3 mmHg) ayarlanmıştır. Deneyler sabit basınçta gerçekleştirilmiş ve akı değişimleri izlenmiştir.



Şekil 3.6: Deneylerde kullanılan BMEBR sisteminin şematik gösterimi.



Şekil 3.7: Deneylerde kullanılan batık membran modülü.



Şekil 3.8: BMEBR’de kullanılan membran modülünün şematik gösterimi.

Membranların kirlenme potansiyellerinin belirlemek üzere zaman karşı çizilen akı grafikleri kullanılmıştır. Bu grafikten elde edilen denge akıları kullanılarak seri-direnç modeli [Chang, 1998] ile direnç hesaplamaları yapılmıştır. Direnç hesaplamalarında kullanılan genel denklem aşağıdaki şekildedir.

$$R = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_{SS}} \quad (3.1)$$

- R : Filtrasyon direnci (m^{-1})
- ΔP : Basınç (Pa)
- μ : Süzüntü viskozitesi (pa.s)
- J_{SS} : Denge durumundaki akı değeri ($m^3/m^2/s$)

Atıksu filtrasyonuna başlanmadan önce membranların direncini bulmak üzere saf su filtrasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen denge akı değeri ile aşağıdaki denklem kullanılarak R_m değeri hesaplanmıştır.

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_{saf su}} \quad (3.2)$$

- R_m : Membran direnci (m^{-1})
- J_{safsu} : Saf su filtrasyonunun denge akısı ($m^3/m^2/s$)

Çamur filtrasyonu ile elde edilen denge akısı kullanılarak toplam direnç (R_t) aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır;

$$R_t = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_d} \quad (3.3)$$

- R_t : Toplam direnç (m^{-1})
- J_d : Çamur filtrasyonunda bulunan akı değeri ($m^3/m^2/s$)

Membran, gözenek ve kek dirençlerinin toplamı, toplam kirlenme direncini vermektedir.

$$R_t = R_m + R_p + R_c \quad (3.4)$$

- R_p : Gözenek direnci (m^{-1})
- R_c : Kek direnci (m^{-1})

Çamur filtrasyonundan sonra membran yüzeyi fiziksel olarak temizlenmiş ve saf su filtrasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu deneyin denge akı değeri ile gözenek ve membran direncini toplamı ($R_m + R_p$) hesaplanmıştır.

$$R_m + R_p = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_{mp}} \quad (3.5)$$

- J_{mp} : Membran yüzeyinin fiziksel olarak temizlenmesinden sonra saf suyun filtrasyonu ile elde edilen akı değeri ($m^3/m^2/s$)

Membran ve gözenek direncinin toplamından ($R_m + R_p$), membran direnci çıkarılarak (R_m) gözenek direnç değeri (R_p) bulunmuştur. Kek direnci (R_c) ise aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$R_c = R_t - (R_m + R_p) \quad (3.6)$$

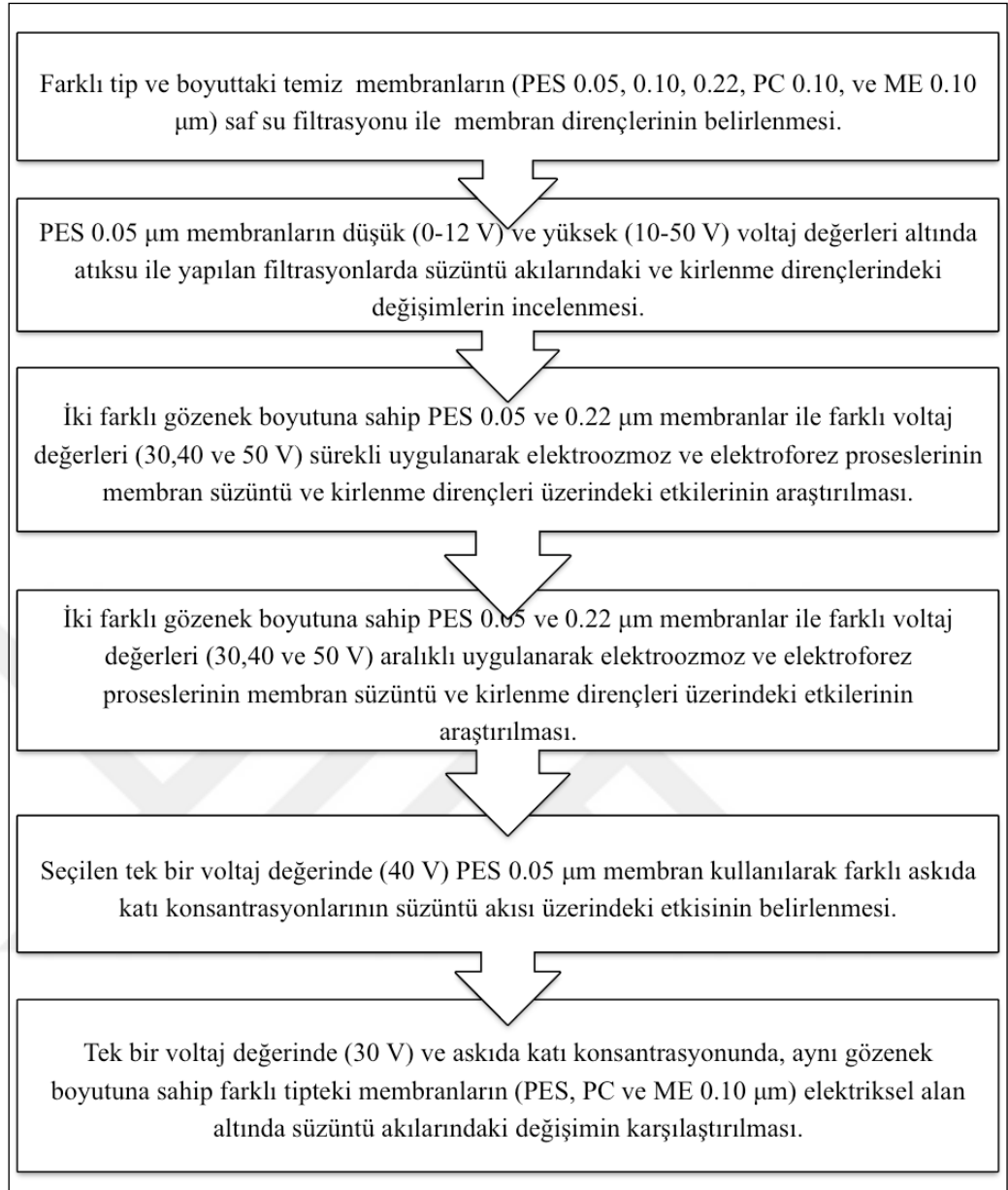
Membran, kek ve gözenek dirençlerinin toplam direnç içerisindeki yüzde oranları ise aşağıdaki denklemler ile hesaplanmıştır.

$$R_m (\%) = \frac{R_m}{R_t} \times 100 \quad (3.7)$$

$$R_c (\%) = \frac{R_c}{R_t} \times 100 \quad (3.8)$$

$$R_p (\%) = \frac{R_p}{R_t} \times 100 \quad (3.9)$$

Elektriksel alan altında gerçekleştirilen batık membran biyoreaktör deneylerinde zamana karşı akı değişimleri izlenerek, buradan elde edilen ortalama akılar seri-direnç modeli için kullanılmıştır. Şekil 3.9’ da yer alan deneysel aşamalarda bu modelden yararlanılmıştır.



Şekil 3.9: Batık membran filtrasyon sisteminin deneysel aşamaları.

Tablo 3.3: Doğru akımın mikroorganizmalar ve aktif çamur filtrasyonuna etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylerin analiz içeriği.

Voltaj (V/cm)	Elektrot Tipi	Yapılan Analizler	Yükleme Sayısı
0.5	Demir	MLSS, MLVSS, KOİ, SMP, EPS, Partikül Boyut, Zeta Potansiyeli, Filtrasyon Süresi	3
	Titanyum		3
0	Kontrol		3
2.5	Demir	MLSS, MLVSS, KOİ, SMP, EPS, Partikül Boyut, Zeta Potansiyeli, Filtrasyon Süresi	3
	Titanyum		3
0	Kontrol		3
5.0	Demir	MLSS, MLVSS, KOİ, SMP, EPS, Partikül Boyut, Zeta Potansiyeli, Filtrasyon Süresi	3
	Titanyum		3
0	Kontrol		3
0.5	Demir	Çıkış KOİ	3
	Titanyum		3
0	Kontrol		3
2.5	Demir	Çıkış KOİ	3
	Titanyum		3
0	Kontrol		3
5.0	Demir	Çıkış KOİ	3
	Titanyum		3
0	Kontrol		3

3.3. Kullanılan Kimyasallar

Laboratuvarda hazırlanan sentetik atık su için kullanılan kimyasallardan glikoz, üre, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaHCO_3 , MgSO_4 teknik kimyasal sınıfında (Tekkim), pepton, Zag'dan, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , NaCl , KCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , ZnCl_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , ZnCl_2 Merck'den, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Riedel'den temin edilmiştir. Protein analizi için kullanılan kimyasallardan folin, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{tartarate} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve BSA Merck'den, karbonhidrat analizinde kullanılan fenol ve H_2SO_4 (%95-97) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. KOİ analizi için kullanılan kimyasallardan K_2CrO_7 , 1,10-phenantrolin monohidrat,

(NH₄)₂Fe(SO₄).6H₂O Merck'den temin edilmiştir. Hidrofobisite analizlerinde kullanılan n-hegzadekan Merck'den, MLSS analizi için kullanılan AKM filtreleri GE Osmonics'den ve EPS ile SMP ekstraksiyonunda kullanılan formaldehit (%37) Merck'den, NaOH Riedel'den temin edilmiştir.

3.4. Sentetik Atıksuyun Hazırlanması

BMEBR ile yapılan tüm deneyleri için sistem atıksu özelliklerini stabil tutabilmek amacı ile sentetik atık su ile beslenmiştir. Hazırlanan sentetik atıksuyun özellikleri aşağıdaki Tablo 3.4.'de sunulmuştur. Tablo 3.5'de ise doğru akımın mikroorganizmalar ve aktif çamur filtrasyonuna etkisinin belirlenmesi için yapılan deneyler sırasında kullanılan sentetik atıksuyun kompozisyonu yer almaktadır.

Tablo 3.4: Batık membran elektro-biyoreaktör deneyleri sırasında kullanılan sentetik atıksuyun kompozisyonu.

Madde	Miktar (mg/L)
Glikoz	1000
Pepton	77
Üre	154
KH ₂ PO ₄	77
K ₂ HPO ₄	7.7
(NH ₄) ₂ SO ₄	77
MgO ₄ .7H ₂ O	77
NaHCO ₃	38
CaCl ₂ .2H ₂ O	15.4
NaCl	77
KCl	15.4
CuSO ₄ .5H ₂ O	0.15
MnSO ₄ .7H ₂ O	10.8
ZnCl ₂	0.38
CoCl ₂ .6H ₂ O	0.69
FeCl ₃ .6H ₂ O	15.4

Tablo 3.5: Doğru akımın mikroorganizmalar ve aktif çamur filtrasyonuna etkisinin belirlenmesi için yapılan deneyler sırasında kullanılan sentetik atıksuyun kompozisyonu.

Madde	Miktar (mg/L)
Glikoz	2000
Pepton	154
Üre	308
KH ₂ PO ₄	154
K ₂ HPO ₄	15.4
(NH ₄) ₂ SO ₄	154
MgSO ₄ .7H ₂ O	154
NaHCO ₃	76
CaCl ₂ .2H ₂ O	30.8
NaCl	154
KCl	30.8
CuSO ₄ .5H ₂ O	0.3
MnSO ₄ .7H ₂ O	21.6
ZnCl ₂	0.76
CoCl ₂ .6H ₂ O	1.38
FeCl ₃ .6H ₂ O	30.8

3.5. Analiz Yöntemleri

3.5.1. KOİ ve MLSS Analizleri

KOİ bazında giderim verimlerini bulmak için, başlangıçta batık membran filtrasyon girişinden ve çıkışından alınan numuneler üzerinde KOİ analizi yapılmıştır. Metot olarak Standart metotlardan 5220.C kapalı reflux metodu kullanılmıştır [Apha, 1995]. Alınan numune kuvvetli asidik koşullarda, kuvvetli bir oksitleyici olan K₂Cr₂O₇ ile termoreaktörde (Eco 16 Velp Scientifica) 150 °C de 2 saat süre oksitlenerek kalan oksitleyici miktarı demir amonyum sülfat indirgen madde çözeltisi ile volumetrik olarak tayin edilmiştir.

Sistem sentetik atıksu ile beslendiği için reaktördeki biyokütle konsantrasyonu (MLSS) askıda katı madde (AKM) deneyi ile ifade edilmiştir. Metot olarak standart metotlardan Metot 2540.D kullanılmıştır [Apha, 1995]. Alınan numune 0.45 µm'lik filtre malzemesinden (cam elyaf) süzildükten sonra filtre 103-105 °C'de 1 saat süre etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınarak desikatörde oda sıcaklığında soğutulup, tartılmış ve MLSS konsantrasyonu hesaplanmıştır.

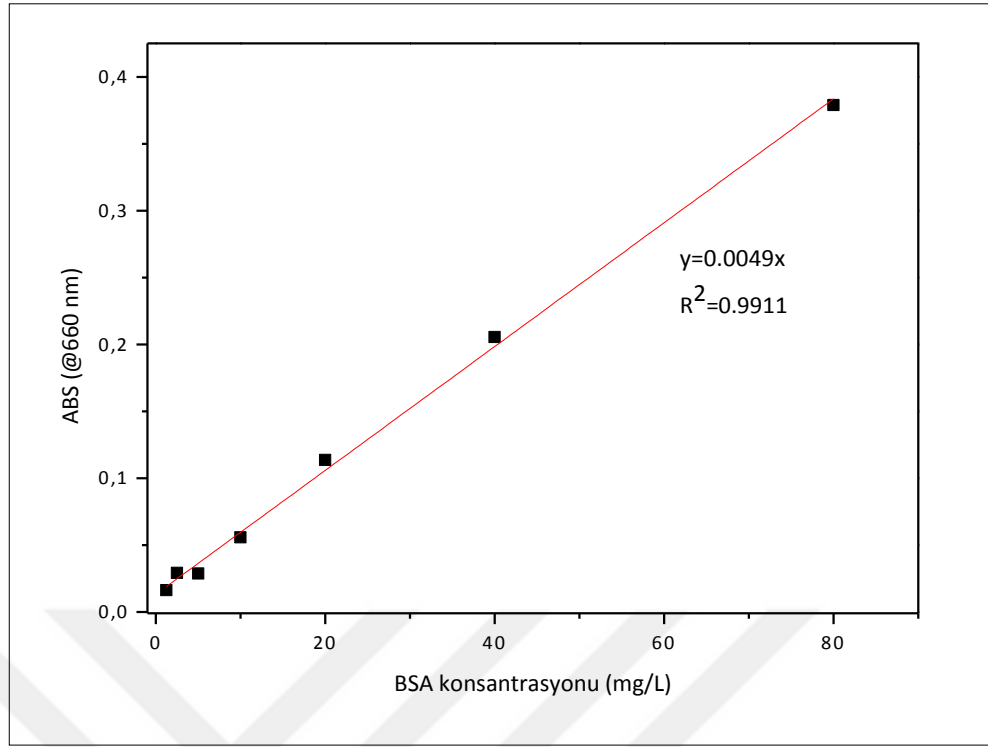
3.5.2. SMP ve EPS Analizleri

Günlük olarak reaktörden alınan çamur numunelerinde ve batık membran deneyleri sırasında membran yüzeyindeki kek tabakasından alınan numuneler için EPS ve SMP analizleri yapılmıştır. Batık membran filtrasyon sisteminden elde edilen süzüntülerde ise sadece SMP analizi yapılmıştır. Bu analizdeki önemli nokta SMP ve EPS bileşenlerin hücreyi parçalamadan birbirinden ayırabilmektir. Bunun için fiziksel-kimyasal (sodyum hidroksit-formaldehit) ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır [Tinggang et al., 2008]. Kullanılan formaldehit, hücre zarında bulunan nükleik asit ve proteinlerin amino, hidroksil, karboksil ve sülfid grupları ile reaksiyona girerek hücrelerin parçalanmasını engeller. Böylece hücrelerin formlarının korunmasını sağlar. NaOH ise pH'ı arttırarak EPS'nin suda çözünürlüğünü arttırır böylece hücreden daha fazla EPS ekstrakte edilir [Liu and Fang, 2002]. Alınan 5 ml'lik numune önce 4000x g ve 4 °C'de 10 dakika santrifüjlenir. Üst sıvı faz asık katıların tamamen çökmesi için tekrar 13200x g ve 4 °C'de 20 dakika santrifüjden geçirilir. Elde edilen üst fazda protein ve karbonhidrat analizleri yapılarak SMP bileşenin bu cinsten konsantrasyonları hesaplanır. EPS için ilk santrifüjden (4000x g ve 4 °C'de 10 dakika) kalan çökelti 5mL distile su eklenerek süspanse haline getirilerek kullanılır. 6 µL formaldehit (%37'lik) eklenerek 4 °C de 1 saat bekledikten sonra üzerine 0.5 mL NaOH (1N) eklenir ve 3 saat daha beklemeye alınır. Bu sürenin sonunda numune 13200x g ve 4 °C'de 20 dakika santrifüjlenir. Elde edilen üst faz içinde SMP de olduğu gibi protein ve karbonhidrat analizleri yapılarak EPS bileşenin de konsantrasyonları hesaplanır.

3.5.3. Protein Analizi

Lowry metotunda, analizde kullanmak üzere üç ana çözelti hazırlanmıştır (A, B ve C çözeltileri). Çözelti A için, 2.86 g NaOH ve 14.31 g Na₂CO₃ saf suda çözülür ve 500 mL'ye tamamlanır. Çözelti B için, 1.42 g CuSO₄.5H₂O 100 mL saf suda çözülür. Çözelti C için ise, 2.85 g Na₂tartarate.2H₂O 100 mL saf suda hazırlanır. Lowry solüsyonu, bu üç çözeltinin 100:1:1 (A:B:C) oranı ile karıştırılarak ve analizin yapılacağı gün hazırlanır. 0.5 mL örneğe 0.7 mL Lowry çözeltisi eklenir, hızlıca karıştırıldıktan sonra 20 dakika oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletilir. Bu sırada folin çözeltisi hazırlanır. 5 mL 2N Folin 6 mL saf su ile karıştırılır. 0.5 mL örneğe 0.1 mL folin çözeltisi eklenir. Hızlıca karıştırdıktan sonra oda sıcaklığında ve karanlıkta 30 dakika bekletilir. Bu sürenin sonunda numuneler, protein içeriklerine bağlı olarak açık maviden koyu maviye doğru renklenirler. Ölçümler GBC Cintra 20 marka UV spektrofotomere, 660 nm dalga boyunda aynı koşullarda hazırlanan şahite karşı okunur. Ölçümlerin tekrarlanabilirliği için her numuneden iki adet hazırlanıp okumaları gerçekleştirilmiştir.

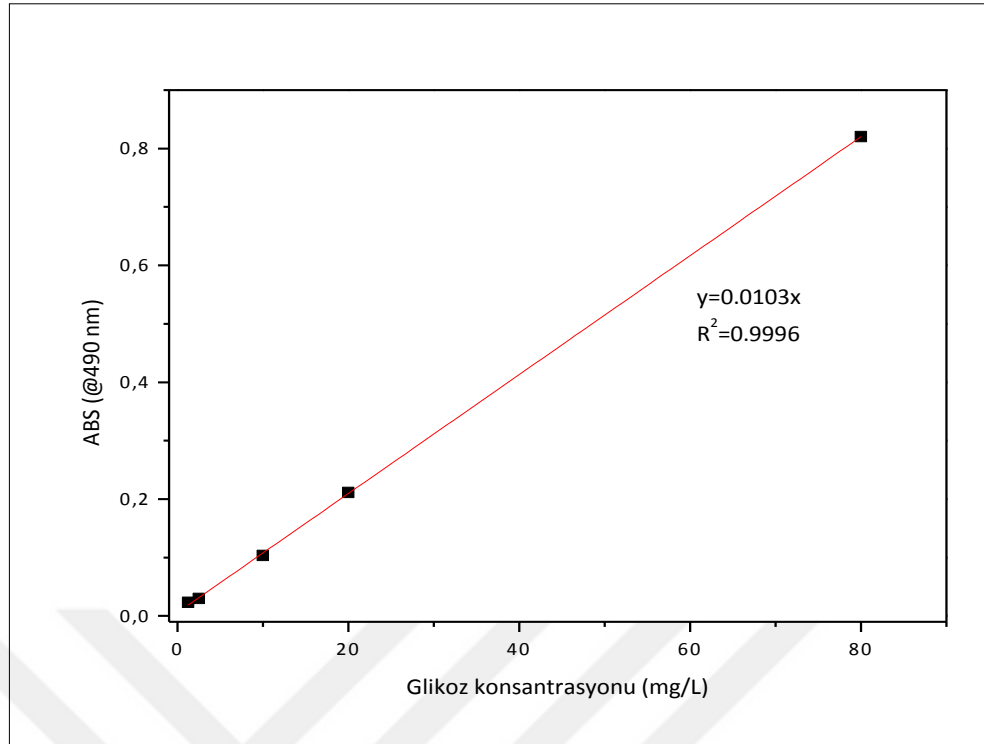
Protein kalibrasyonunda standart protein çözelti olarak Bovin Serum Albumin (BSA) kullanılmıştır. Standart proteinden 5-50 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. UV Spektrofotometre'de 660 nm'de okunan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği çizilmiştir. Şekil 3.10'da kalibrasyon eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 3.10: Protein kalibrasyon eğrisi.

3.5.4. Karbonhidrat Analizi

Karbonhidrat analizi için “fenol-sülfürik asit metodu” (Dubois) modifiye edilerek kullanılmıştır. Analizde %80’lik fenol çözeltisi ve derişik %95-97’lik H_2SO_4 kullanılmıştır. 1 mL numuneye 25 μ L %80’lik fenol ve 2.5 mL H_2SO_4 ekleyip 30 $^{\circ}C$ ’de 15 dakika su banyosunda bekletilmiştir. Numunelerin rengi içerdikleri karbonhidrat miktarına bağılı olarak açık sarıdan koyu sarıya doğru değışmiştir. Oluşan renk UV Spektrofotometre’de 490 nm dalga boyunda okunmuştur. Kalibrasyonda standart çözelti olarak glikoz kullanılmıştır. Standart glikozdan 2-80 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Şekil 3.11’de kalibrasyon eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 3.11: Karbonhidrat kalibrasyon eğrisi.

3.5.5. Göreceli Hidrofobisite Analizi

Göreceli hidrofobisite analizi için MATH (Microbial Adhesion To Hydrocarbons) yöntemi kullanılmıştır [Sanin et al., 2003]. Bu yöntemin prensibi, mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitelerine bağlı olarak seçilen bir hidrokarbona yapışmasıdır. Bu çalışmada n-hekzadekan kullanılmıştır. Bakteri ortamında bulunan elektrostatik etkilerden kaynaklanabilecek hataları minimuma indirmek için, solüsyon Tris-HCl tamponu (pH=7.1) ile 2-3 kere yıkanır. Bu amaçla 1 mL sulu çamur 10 mL'ye Tris tamponu ile tamamlanır, 3000 rpm'de 20 dakika santrifüjlenir, üst sıvı dökülüp tekrar Tris tamponu eklenir, bu işlem 3 kere tekrar edilir. Bu yıkama işlemi bittikten sonra 3 mL bakteri süspansiyonu karıştırılarak 10 mm'lik UV küvetine konur ve 600 nm dalga boyunda ilk OD (optical density) değeri okunur, daha sonra 0.3 mL n-hekzadekan eklenir, 2 dakika vorteks cihazında hızlıca karıştırılır, 15 dakika bekletilir ve 600 nm'de son OD değeri okunur. Sonuç aşağıdaki formüle göre yüzde olarak hesaplanır;

$$\text{Göreceli hidrofobisite(\%)} = 100 \times \left(1 - \frac{OD_{ilk}}{OD_{son}}\right) \quad (3.10)$$

3.6. Enstrümental Analizler

3.6.1. Viskozite Ölçümü

Viskozite ölçümleri Broksfield DV-A Viskozitemetre cihazında gerçekleştirilmiştir. BMEBR sisteminden 10 mL çamur numunesi alınarak viskozite cihazının ölçüm kabına yerleştirilmiştir. Su banyosu ile çamurun sıcaklığı sabit tutulmuş, spindle'in deviri 30 rpm'e ayarlanmıştır. Cihazda önce distile suyun viskozitesi ölçülerek kalibrasyonu kontrol edildikten sonra numunenin ölçümüne geçilmiştir.

3.6.2. Çamur Hacim İndeksi

ÇHI analizi için BMEBR sisteminden alınan çamur örneği 1 litrelik Imhoff konisine alındıktan sonra 30 dakika çökmesi beklenmiştir. Daha sonra çöken kısmın hacmi okunarak MLSS miktarına oranlanarak hesaplanmıştır.

$$CHİ = \frac{30 \text{ dakikada çöken çamur hacmi (mL|L)}}{MLSS \{mg/L\}} \times 1000(mg|g) \quad (3.11)$$

3.6.3. Partikül Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyeli

İşletim periyotlarında, reaktörden alınan numunelerde zeta potansiyeli ve partikül büyüklüğü ölçülmüştür. Ölçümler için Malvern marka Mastersizer 2000 model cihaz kullanılmıştır. Her numunenin üç kere okuması yapılmıştır.

3.6.4. Temas Açısı Analizi

Membranların statik temas açısı analizleri goniometer (KSV Cam 200 Contact angle meter) ile belirlenmiştir.

3.6.5. pH

Elektrometrik metoda göre (Standard Metot 4500–H⁺) WTW multi 340i marka pH metre ile ölçülmüştür [Apha, 1995].

3.6.6. Çözünmüş Oksijen

Membran elektrot metoduna göre (Standart Metot 4500–O), oksimetre probunun (HACH HQ 40d multi) numuneye daldırılması ile numunedeki çözünmüş oksijen miktarı okunarak belirlenmiştir [Apha, 1995].



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Doğru Akımın (DC) Mikroorganizmalar ve aktif Çamur Filtrasyonuna Olan Etkisinin Belirlenmesi

Batık membran çalışmaları öncesinde, elektrokoagülasyon ve doğru akımın (DC) uygulamalarının gerek mikroorganizmalar üzerindeki etkisini incelemek ve gerekse de aktif çamur filtrasyon özelliklerine etkisini araştırmak amacıyla bir seri kesikli deneme gerçekleştirilmiştir. 1 numaralı deney seti kapsamında kesikli olarak çalıştırılan bu sistemlerde, bakteri ve substrat konsantrasyonlarının elektriksel alan varlığında ve elektriksel alan olmadan gün içerisindeki değişimleri ve elektrokoagülasyonun çamur filtre edilebilirliğe olan etkisinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Deneylerde anot olarak nispeten çözünmeyen titanyum anot ve oldukça çözünür demir elektrotlar kullanılmıştır. Demir elektrot kullanılan reaktörde elektrokoagülasyonun ve çözünen demirin etkisinin belirlenmesi amaçlanırken, titanyum anot kullanılan reaktörde ise doğrusal elektriksel alan uygulamasının etkilerinin tespit edilmesi hedeflenmiştir. Deneylerde katot olarak titanyum elektrot kullanılmıştır. Anot ve katot arasındaki mesafe 2 cm olacak şekilde yerleştirilmiştir. Titanyum ve demir anotun kullanıldığı reaktörlere ilave olarak bir reaktörde kontrol amacıyla elektriksel alan uygulaması yapılmadan çalıştırılmıştır. Her bir elektrotun yüzey alanı 17.2 cm^2 dir. Reaktörlere substrat yüklemeleri 24 saatte bir gerçekleştirilmiştir. Her bir reaktördeki çamur hacmi 1000 mL olup, her gün deney başlangıcında 100 mL çamur reaktörden atılarak çamur yaşı 10 güne ayarlanmıştır. Kalan kısım çöktürüldükten sonra 500 mL üst sıvı reaktörden atılmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış 600 mL atıksu ilave edilmiştir. Reaktörlere hava girişi hava musluğundan alınarak silindir şeklindeki difüzörler ile verilmiştir. Deney sırasında oksijen değerlerindeki değişimleri izlemek üzere 3 adet oksijen probu reaktör içlerine dahil edilmiştir. Elektriksel alan oluşturmak için gerekli olan enerji DC güç kaynağı kullanılarak sağlanmıştır. Reaktörlerden gün içinde zaman bağlı numune alınarak çözünmüş KOİ analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her gün MLSS, MLVSS, SMP ve EPS analizleri ile günlük filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon deneyleri Sterlitech filtrasyon hücresi kullanılarak klasik filtrasyon (dead-end) modunda gerçekleştirilmiştir. Filtrasyonda PES $0.05 \text{ } \mu\text{m}$ (Microdyn Nadir)

membran kullanılmıştır. Deneyler üç farklı voltajda ve üç ardışık gün boyunca sürdürülmüştür.

4.1.1. Elektriksel alanın KOİ giderimine etkisi

Her üç voltaj ile yapılan deneylerde KOİ konsantrasyonun zamanla değişimi, başlangıçta hızlı daha sonrasında yavaş bir azalma şeklinde izlenmiştir. Şekil 4.1' de 0.5 V/cm, Şekil 4.2' de 2.5 V/cm ve Şekil 4.3' de 5.0 V/cm'de yapılan deneylerdeki KOİ değişimleri verilmiştir. Organik maddenin başlangıç biyolojik ayrışması 1. dereceden kinetiğe uyduğu varsayılmıştır. Her bir deney için ilk üç saatlik datalar aşağıda yer alan birinci dereceden hız denklemine yerleştirilerek hız sabitleri hesaplanmıştır:

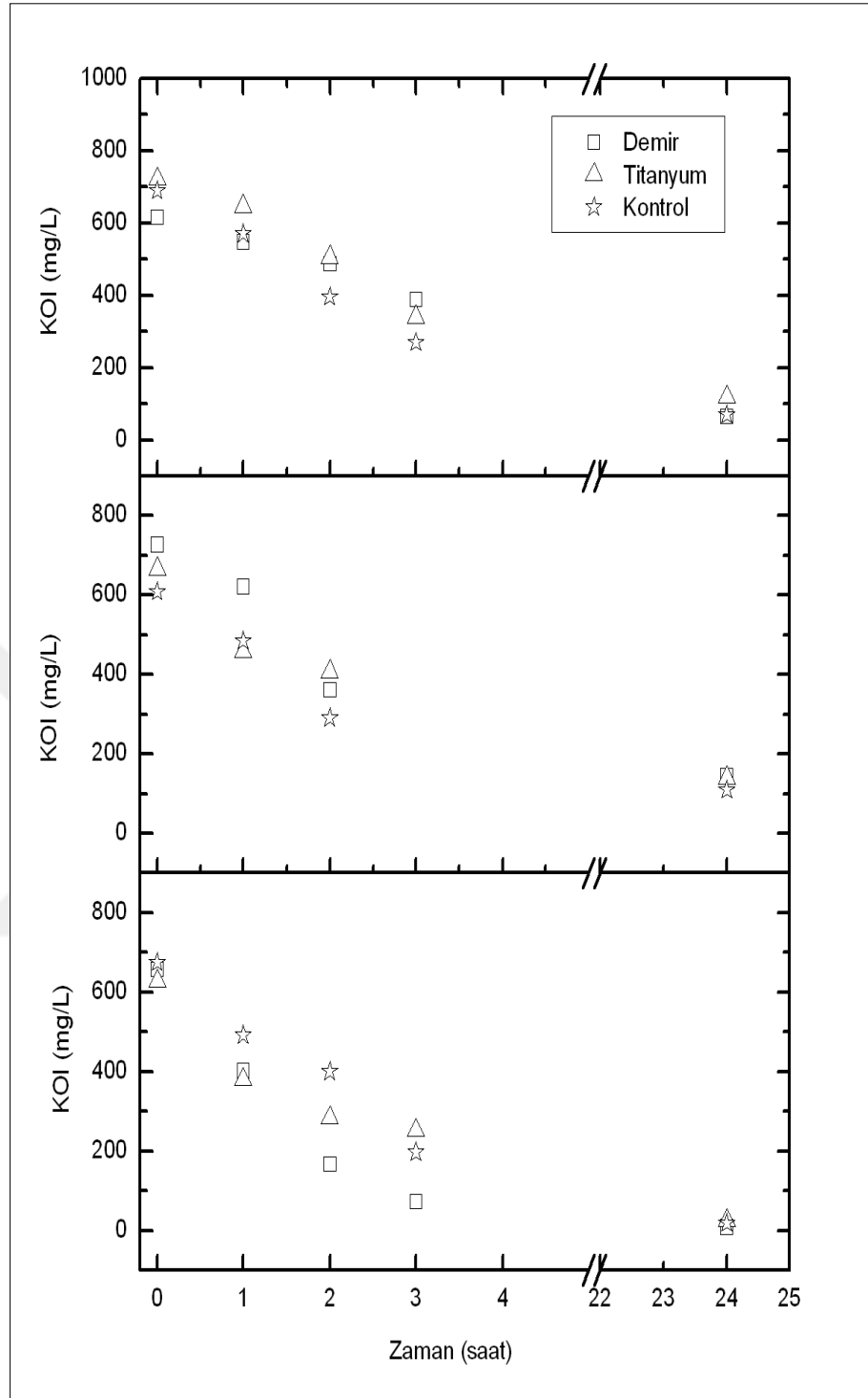
$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t \quad (4.1)$$

Hız sabitlerinin değerleri' de verilmektedir. 0.5 V/cm ile yapılan deneylerde ilk yüklemede (1. gün) Reaktör 1'in 0.12 gün⁻¹ olan hız sabiti, diğer iki reaktöre kıyasla daha düşüktür. İkinci ve üçüncü günde ise bu değer 0.35 gün⁻¹ ve 0.57 gün⁻¹ değerlerine kadar yükselmiştir. Buna benzer bir artış Reaktör 1'deki kadar büyük olmasa da Reaktör 2'de de gözlenmiştir. Üçüncü günün sonunda en yüksek hız sabiti Reaktör 1' de en düşük ise kontrol olarak adlandırılan Reaktör 3' de elde edilmiştir. Benzer sonuçları 2.5 V/cm uygulamalarında da görmek mümkündür. Birinci yüklemedeki hız sabitleri her üç reaktörde de 0.5 V/cm uygulamalarına oranla daha düşük değerler göstermekte ise de sonuç olarak ikinci ve üçüncü yüklemenin sonunda elde edilen hız sabitleri demir ve titanyumda önemli bir artış göstermiştir. 5 V/cm ile yapılan deneylerde ilk yüklemelerdeki hız sabitleri diğer voltajlara kıyaslandığında en yüksek değerlere ulaştığı gözlenmiştir. Ancak ikinci ve üçüncü yüklemelerdeki Reaktör 1 deki organik madde parçalanma hızı, 0.5 ve 2.5 V/cm ile yapılan deneylerdeki kadar yüksek değildir.

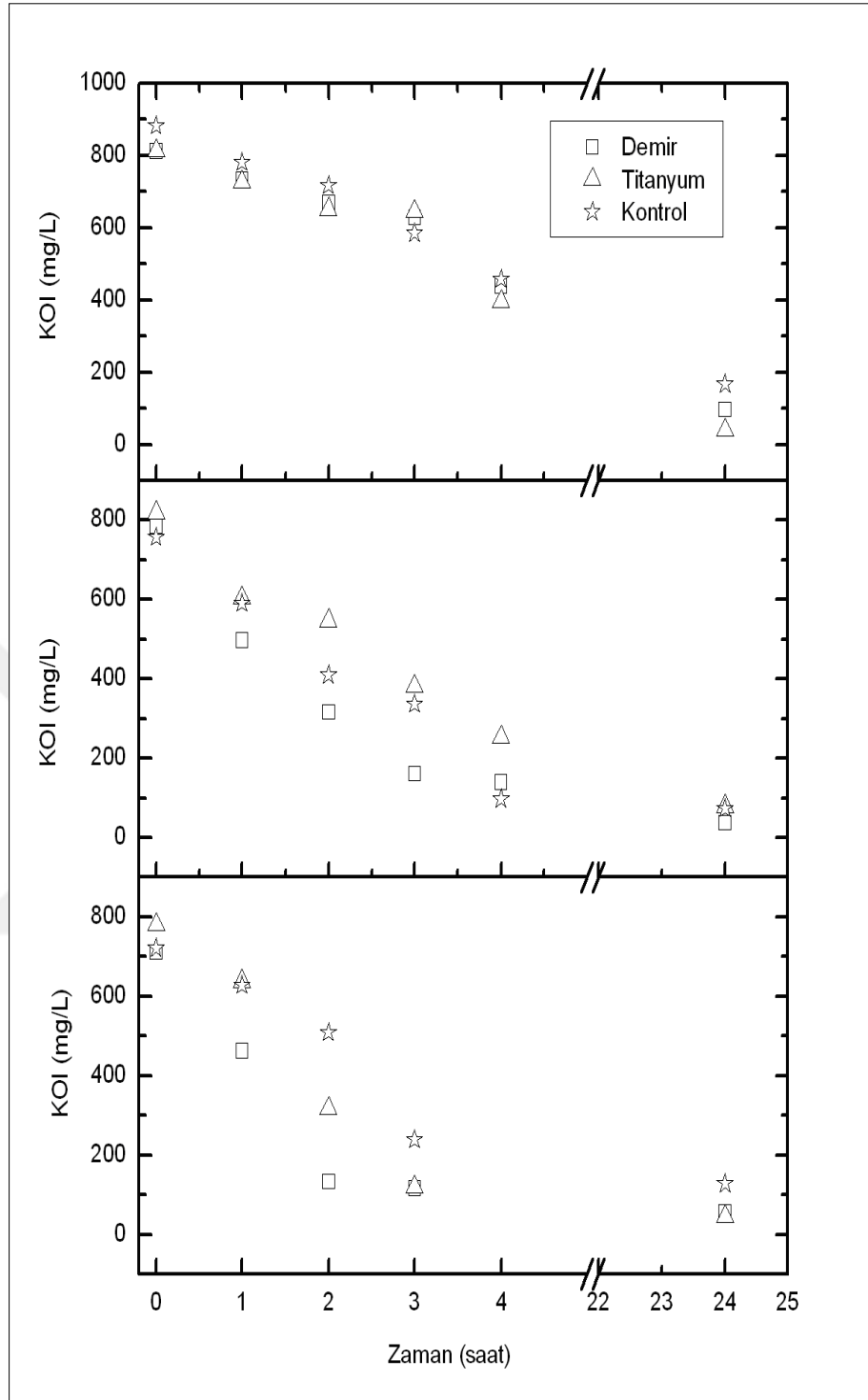
Başlangıç ve son KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri Tablo 4.2' de yer almaktadır. Genel olarak her üç reaktör için 0.5 V/cm ve 2.5 V/cm deneylerindeki giderim verimleri % 80-99 arasında değişmektedir. Ancak bununla beraber 5 V/cm ile yapılan deneylerde Reaktör 1' de üçüncü yüklemede giderim veriminde % 70'e

varan bir düşüş gözlenmiştir. Hız sabitleri ve giderim verim sonuçlarından yola çıkarak 5 V/cm ile yapılan deneylerde prosesin veriminin sınırlandığı açık bir şekilde görülmektedir. Özellikle titanyum elektrotun kullanıldığı Reaktör 2' deki giderim verimi ve parçalanma hızı aynı elektriksel alan altında reaktör 1'e göre daha yüksektir. Reaktör 1'deki giderim verimindeki azalma yüksek konsantrasyondaki demirin çözünerek toksik etki yaratmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.

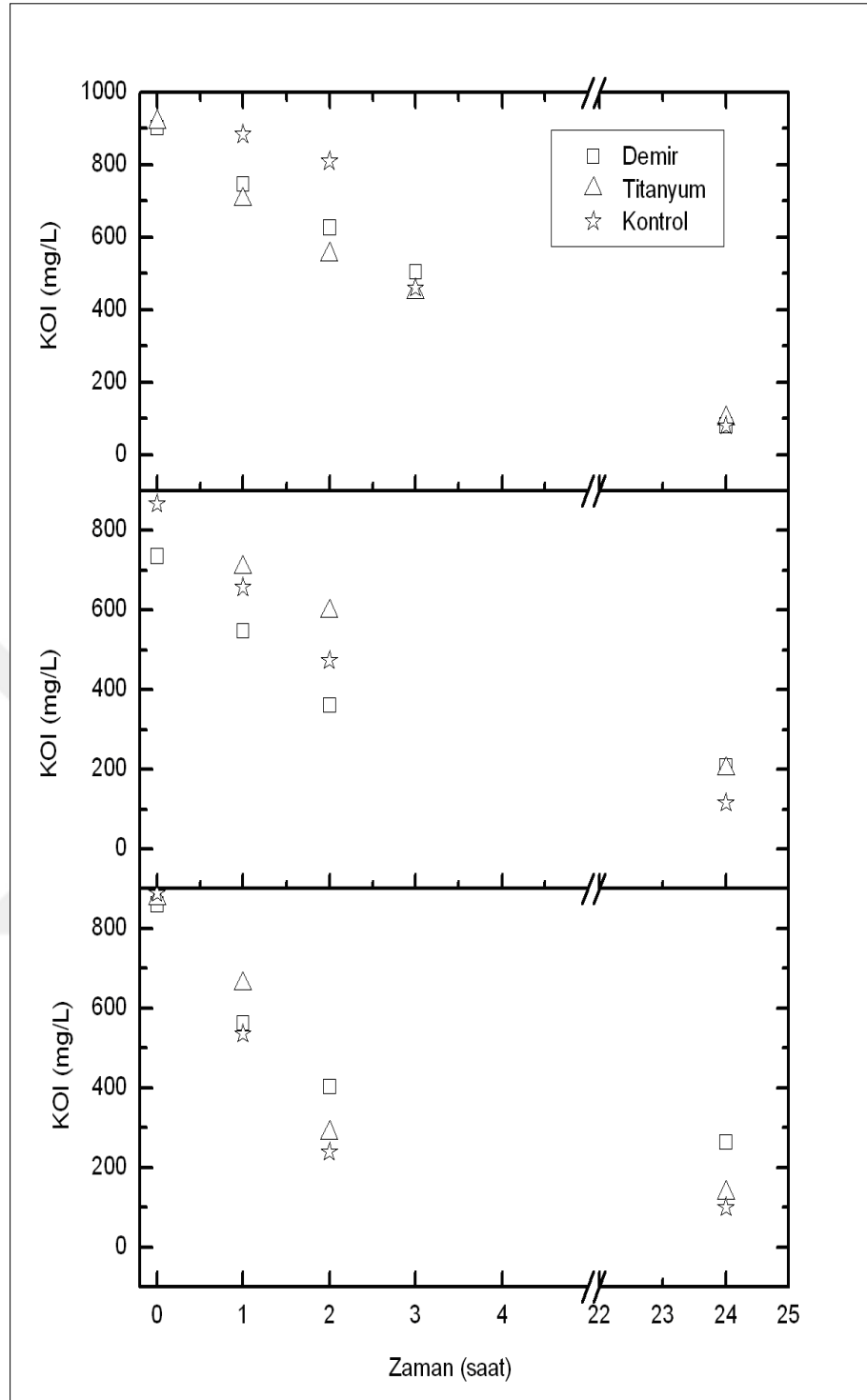
Literatürde, elektriksel alan altında aktif çamurdaki KOİ konsantrasyonundaki değişim ile ilgili olarak iki farklı mekanizmadan bahsedilmektedir. Uygulanan voltaj altında hücrelerin parçalanması ile hücre dışı polimerik maddeler salınmakta ve bu maddeler de KOİ konsantrasyonunda artışa sebep olmaktadır. Bu artış ile birlikte eş zamanlı olarak meydana gelen elektrot yüzeyindeki oksidasyon ise KOİ konsantrasyonunda düşüşe neden olmaktadır [Chen et al., 2011]. Elektrokimyasal oksidasyon ya direkt olarak elektrot üzerinde gerçekleşir ya da elektriksel alan uygulaması sonucu oluşan klor ve hidrojen peroksit gibi oksidantlardan kaynaklanmaktadır [Morino-Calsillas et al., 2007]. Voltaj gradyanı arttıkça, elektriksel akım artmakta olup elektrot yüzeyinde hem bakteri parçalanması ve hem de organik maddenin oksidasyonu artmaktadır. Deneylerde gözlenen elektriksel akımın zamanla değişimi' de verilmektedir. Düşük voltajlarda (0.5 V/cm) akım oldukça düşükken, voltaj arttıkça elektriksel akımda önemli artışlar meydana gelmiştir. Titanyum elektrotlarda akım 0.3 A iken demir elektrotlarda akım 0.2 ile 0.25 A aralığında değişmiştir. Yüksek elektrik akımlarında elektrokimyasal oksidasyonun arttığı söylenebilir. Bu durum özellikle titanyum elektrot ile gerçekleştirilen deneyde yüksek SMPp konsantrasyonlarından dolayı daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır.



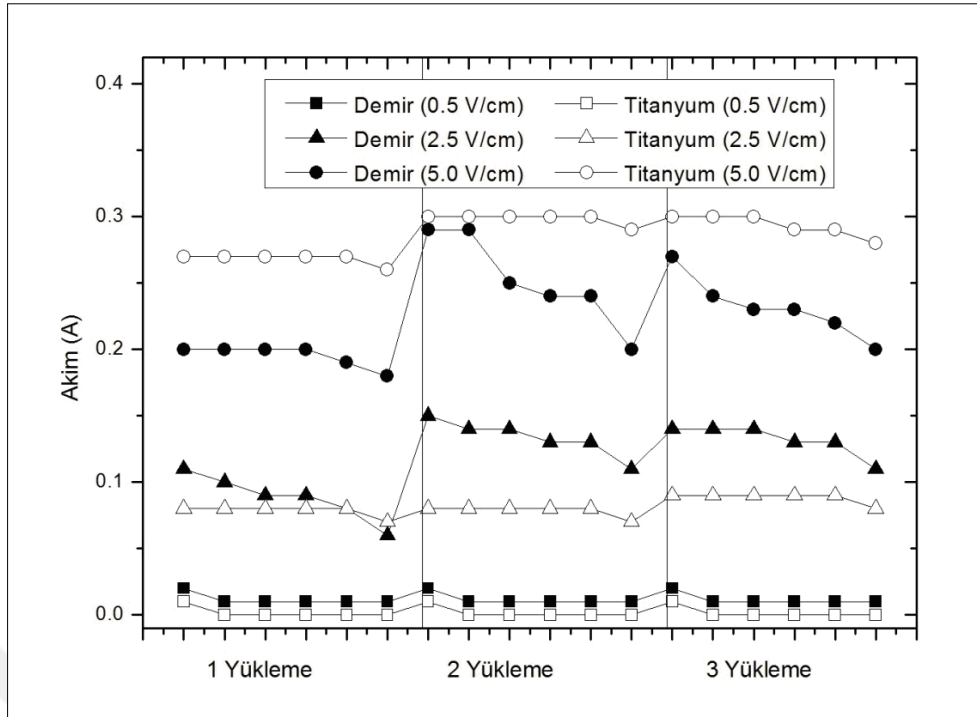
Şekil 4.1: 0.5 V/cm ile yapılan üç günlük deneylerde KOİ konsantrasyonunun zaman ile değişimi.



Şekil 4.2: 2.5 V/cm ile yapılan üç günlük deneylerde KOİ konsantrasyonunun zaman ile değişimi.



Şekil 4.3: 5V/cm ile yapılan üç günlük deneylerde KOİ konsantrasyonunun zaman ile değişimi.



Şekil 4.4: Elektriksel akım değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.1: Üç farklı voltajda KOİ hız sabitlerinin değişimi.

Voltaj	Yükleme	Demir (Reaktör 1)	Titanyum (Reaktör 2)	Kontrol (Reaktör 3)
(V/cm)	(gün)	k (gün ⁻¹)		
0.5	1	0.115±0.000	0.194±0.014	0.241±0.022
	2	0.351±0.113	0.247±0.073	0.370±0.084
	3	0.566±0.058	0.397±0.061	0.306±0.020
2.5	1	0.086±0.006	0.081±0.017	0.131±0.016
	2	0.522±0.039	0.240±0.034	0.280±0.022
	3	0.670±0.146	0.632±0.122	0.352±0.102
5	1	0.192±0.006	0.240±0.009	0.249±0.076
	2	0.358±0.036	0.235±0.038	0.302±0.015
	3	0.378±0.028	0.558±0.159	0.504±0.086

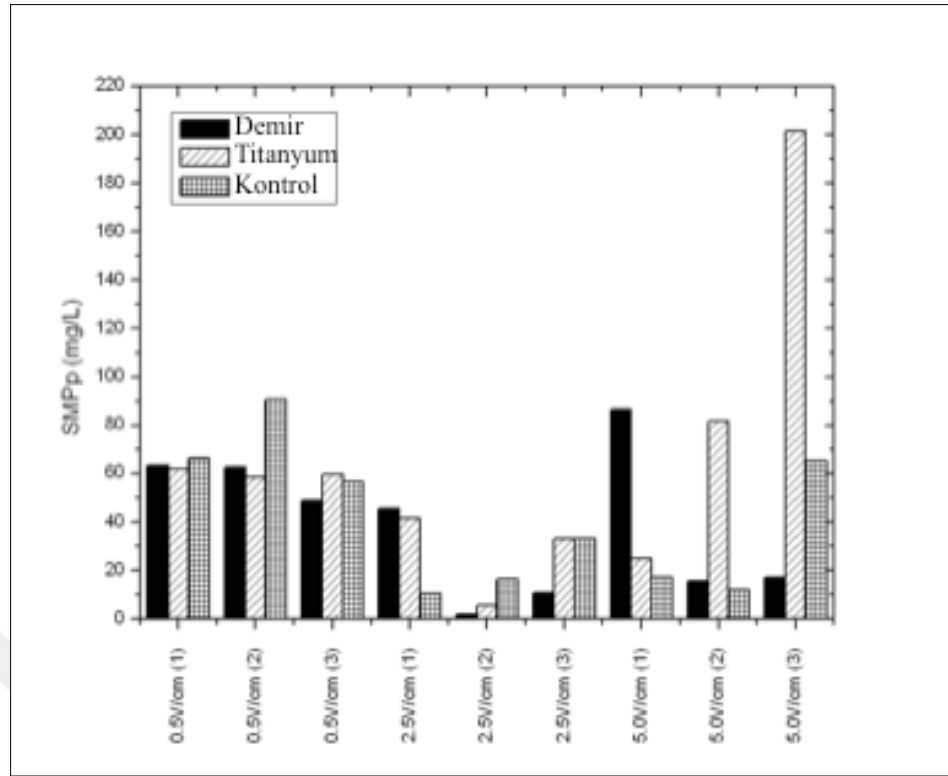
Tablo 4.2: Üç farklı voltaj (1,5 ve 10 V) uygulaması altında her üç reaktördeki KOİ giriş ve çıkış değerleri ile giderim verimlerindeki değişim.

		Demir Elektrot			Titanyum Elektrot			Kontrol		
Voltaj (V/cm)	Yükleme	KOİ _{giriş} (mg/L)	KOİ _{çıkış} (mg/L)	Giderimi Verimi (%)	KOİ _{giriş} (mg/L)	KOİ _{çıkış} (mg/L)	Giderimi Verimi (%)	KOİ _{giriş} (mg/L)	KOİ _{çıkış} (mg/L)	Giderimi Verimi (%)
0.5	1	616	64	89.6	722	118	83.7	690	70	89.9
	2	724	144	80.1	666	140	79.0	608	110	81.9
	3	658	8	98.8	628	24	96.2	676	18	97.3
2.5	1	812	96	88.2	814	38	95.3	882	166	81.2
	2	786	38	95.2	818	78	90.5	758	74	90.2
	3	712	56	92.1	780	44	94.4	722	128	82.3
5	1	902	80	91.1	918	100	89.1	1024	78	92.4
	2	736	206	72.0	954	202	78.8	868	116	86.6
	3	866	264	69.5	874	136	84.4	888	100	88.7

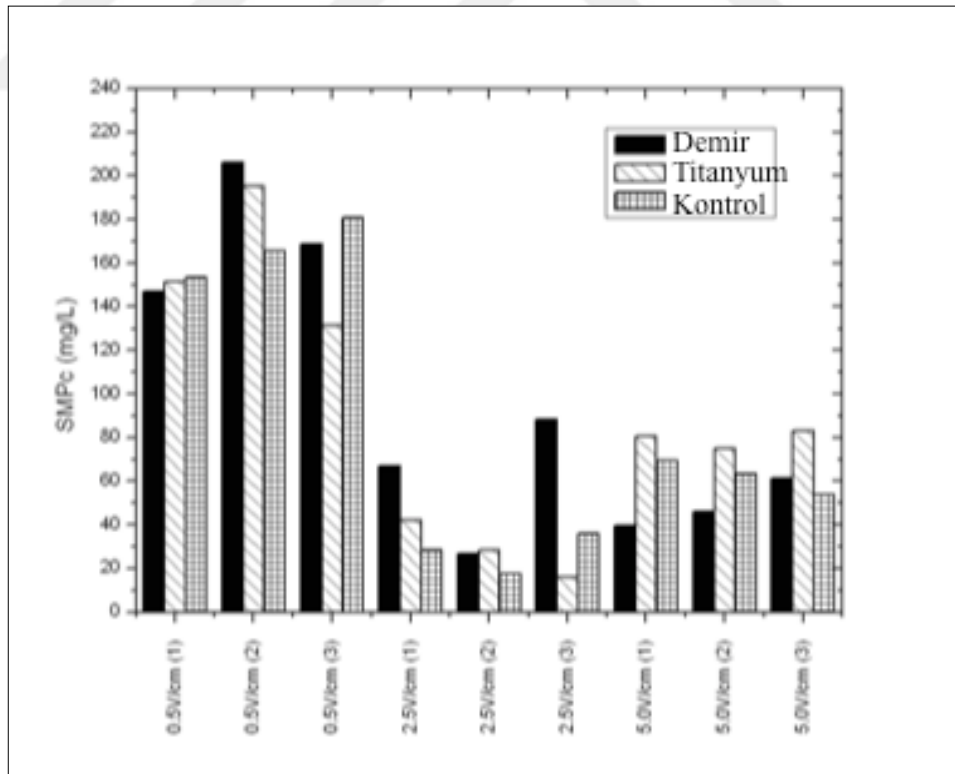
Şekil 4.5’de çözünmüş mikrobiyal ürünlerin (SMP) karbonhidrat ve protein konsantrasyonları yer almaktadır. Farklı elektriksel alan altında yapılan deneylerde çamur özellikleri de farklı olduğunda farklı voltajlar altında SMP konsantrasyonlarını kıyaslamak mümkün olmamaktadır. 0.5 V/cm ile yapılan deneylerde SMP_p konsantrasyonu her üç reaktörde de benzer sonuçlar verirken, 2.5 V/cm uygulamalarında ikinci ve üçüncü yüklemelerde kontrol reaktörüne göre özellikle demir anodun yer aldığı Reaktör 1’de SMP_p’de bir azalma olduğu gözlenmektedir. Yine 5 V/cm uygulamalarında da aynı şekilde demir reaktöründeki SMP protein konsantrasyonu azalma eğilimi gösterirken kontrol ile titanyum elektrotun yer aldığı reaktörlerde artış meydana gelmiştir. Reaktör 2 (titanyum)’deki artış kontrol reaktörü ile kıyaslandığında 2 katından daha fazla olmuştur. Bunun sebebinin titanyum elektrot ile temas halinde olan hücrelerinin daha fazla parçalanarak hücre içi proteinlerin çözeltiye geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Aynı elektriksel alan altında üç günlük yükleme boyunca SMP_c konsantrasyonunda da artış gözlenirken bu değerlerler SMP_p’de olduğu kadar yüksek değerlere ulaşamamıştır. Bunun nedeni eş zamanlı meydana gelen karbonhidratların oksidasyonu veya parçalanması ve artan parçalanma hızı ile çıkış suyu KOİ değerinin azalması olarak düşünülebilir. Nitekim Reaktör 1’de, 5 V/cm

uygulamalarında organik maddenin parçalanma hızı diğer iki rektöre oranla % 50 oranında bir düşüş göstermiş olup SMPc konsantrasyonunda da aynı voltaj altında artan bir çizgi gözlenmektedir. Titanyum elektrotun aksine demir elektrot çözünen bir materyaldir ve bu yüzden titanyum kadar hücre yapısına zarar vermesi beklenmemektedir. 5 V/cm ile yapılan deneylerde çok daha fazla demirin çözünmesi giderim verimini azalttığı gibi buna ek olarak kısmen daha düşük parçalanma hızına sebep olmuştur. Ayrıca daha düşük bir elektriksel alan altında KOİ parçalanma hız sabitlerinin daha yüksek olmasının nedeni mikrobiyal parçalanmanın yanında demir partiküllerin KOİ ile olan etkileşiminden kaynaklı olabilir. Tüm bu sonuçların ışığında, elektrokoagülasyon prosesinin çözünen materyalin belli bir konsantrasyona kadar KOİ giderim hızını ve verimini artırdığı ancak yüksek konsantrasyonların negatif bir etki yarattığı söylenebilir.



a)

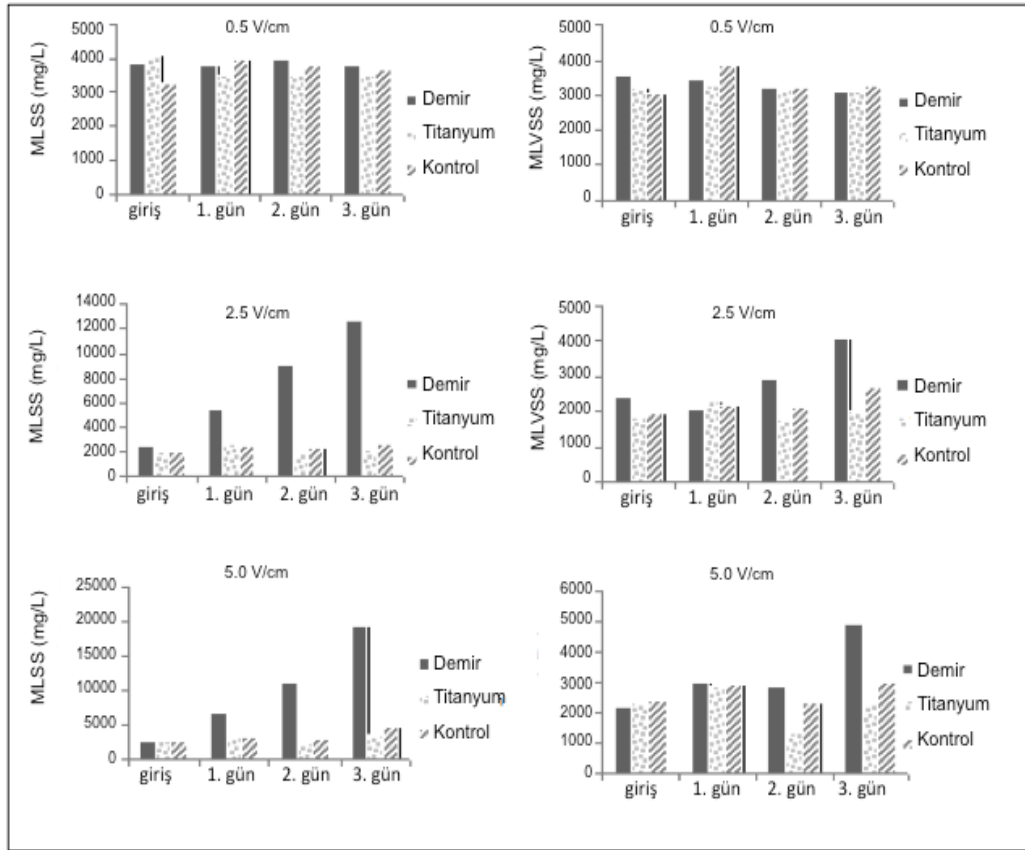


b)

Şekil 4.5: Üç farklı voltaj ve yüklemelerde her bir reaktör için a) SMP_p ve b) SMP_c 'deki değişim.

4.1.2. Elektriksel alanın MLSS ve MLVSS üzerine etkisi

Farklı elektriksel alan altında yapılan deneyler için MLSS ve MLVSS dataları Şekil 4.6’da yer almaktadır. 0.5 V/cm deneylerinde her iki değerde de önemli bir değişim olmamıştır. Elektriksel akım kısmen düşük olduğu için çok az demir çözünmüştür. MLSS/MLVSS oranı 0.8 ile 0.94 arasında değişmekte ve askıda maddenin mikroorganizma içeriği oldukça yüksektir. 2.5 V/cm ile yapılan deneylerde demir elektrotun daha yüksek miktarda çözünmesinden dolayı MLSS konsantrasyonunda önemli bir artış gözlenmiştir. Titanyum elektrotun kullanıldığı reaktörde ise MLSS içeriğinde önemli bir değişim olmamıştır ve benzer durum elektriksel alanın uygulanmadığı kontrol reaktörü içinde gözlenmiştir.



Şekil 4.6: Üç farklı voltaj (0.5 V/cm, 2.5 V/cm ve 5.0 V/cm) altında MLSS ve MLVSS'nin değişimi.

4.1.3. Elektriksel Alanın Filtrasyon Özellikleri Üzerine Etkisi

Şekil 4.7’de 0.5, Şekil 4.8’de 2.5 ve Şekil 4.9’da ise 5 V/cm ile yapılan deneylerde her üç reaktörden alınan aktif çamur numunelerinin kümülatif filtrasyon hacminin zamanla değişimi gösterilmektedir. Her yükleme sonunda alınan 25 mL’ lik çamur numuneleri klasik filtrasyon modülü kullanılarak filtre edilmiştir.

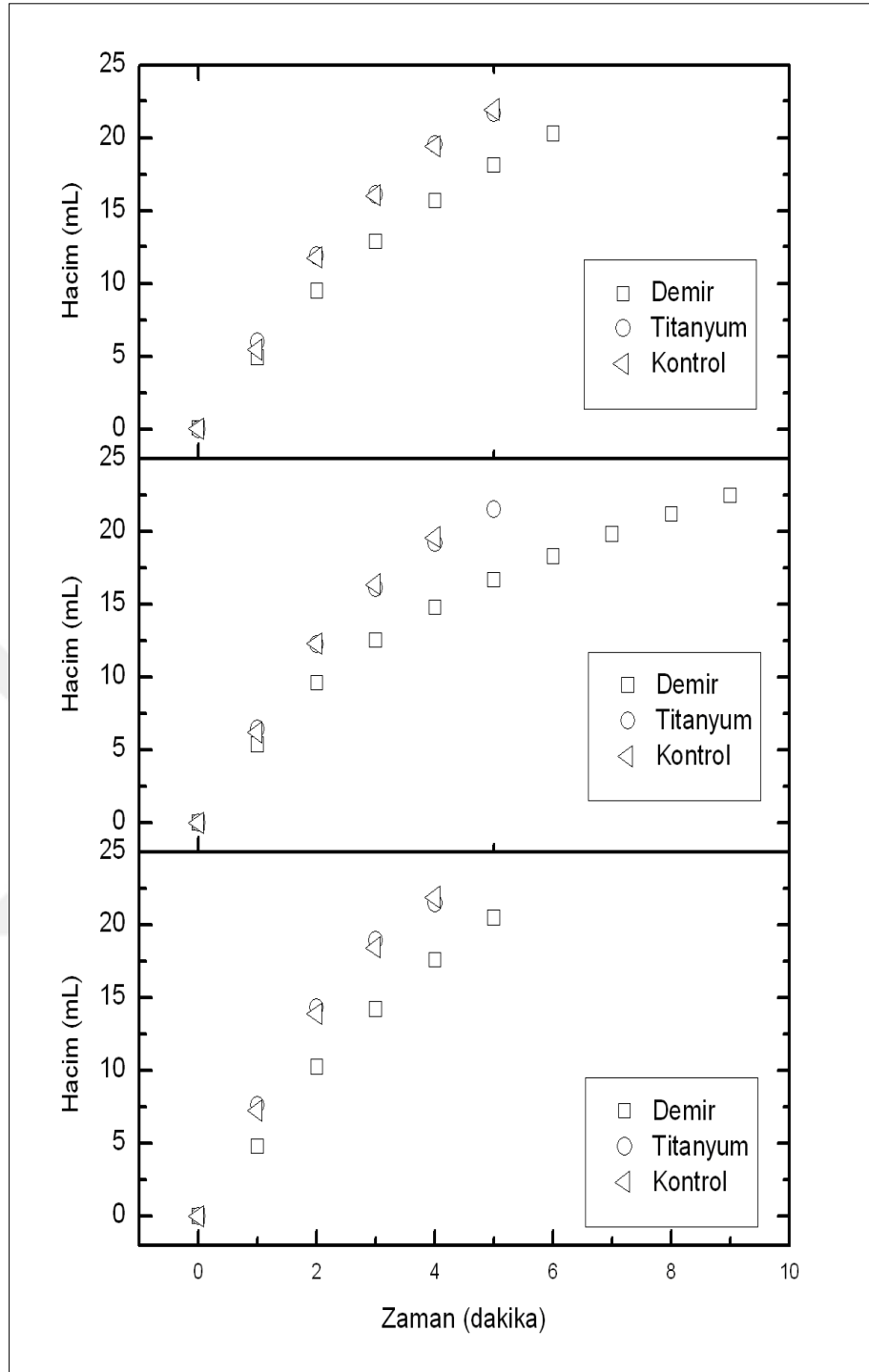
Tablo 4.3’de tüm deneylerde 20 mL süzüntü elde edilmesi için gerekli olan süreler verilmektedir. 2.5 ve 5 V/cm elektriksel alan altında yapılan deneylerde her bir yüklemede Reaktör 1’den alınan çamurun filtrasyon performansının Reaktör 2 ve Reaktör 3’den daha iyi olduğu gözlenmiştir. 2.5 V/cm’de 20 mL’ lik süzüntü Reaktör 1’deki çamurdan 3 ila 5 dakika aralığında, Reaktör 2’de bu süre 11-15 dakika ve Reaktör 3’de 12-19 dakika aralığında elde edilmiştir. Reaktör 1 yüksek MLSS konsantrasyona sahip olmasına rağmen çok daha hızlı bir filtrasyon göstermiştir. Benzer filtrasyon profili 5 V/cm için Reaktör 1 ve Reaktör 3’de de izlenirken Reaktör 2 her yüklemede gittikçe kötüye giden bir performans göstermiştir. Bunun sebebi grafiklerden de görüldüğü üzere titanyum elektrotun yer aldığı reaktörde SMP_p konsantrasyonunun hücre parçalanmasına bağlı olarak gittikçe artması ve tıkanmaya neden olması olarak düşünülebilir. Bu sonuçlar ışığında 2.5 ve 5 V/cm elektriksel değerlerinde demir elektrokoagülasyonunun filtrasyon performansını büyük oranda arttırdığını söyleyebiliriz. Ancak titanyum elektrot ile yapılan deneylerde olduğu gibi elektriksel alan uygulamaları koagülasyon gerçekleşmediğinde aktif çamur filtrasyonunu negatif yönde etkilemektedir. Bu etki, elektriksel alan değeri yükseldikçe daha da artacaktır.

Literatürde koagülasyon ve flokulasyon ile filtre edilebilirliğin artırılması (kirlenmenin azaltılması) ya ortalama flok boyutundaki artış [Song et al., 2008, [Wu et al., 2007], [Bani-Melhem et al., 2012] ya da mikrobiyal polimerik maddelerin konsantrasyonunun azaltılması [Wu et al., 2007], [Koseoglu-Imer et al., 2011] ile ilişkilendirilmiştir. Her bir reaktör için ortalama flok boyutları Tablo 4.4’ de yer almaktadır. Her ne kadar koagülasyonun gerçekleştiği Reaktör 1’de bazı küçük partiküller ($<1\mu m$) ve büyük partiküller ($>100\mu m$) gözlenmiş olsa da ortalama flok boyutu ve dağılımı üç reaktörde de benzerlik göstermektedir. Bu nedenle, Reaktör 1’de artan filtrasyon performansı sadece partikül boyutundaki artış ile açıklanamaz. Ayrıca SMP_p ve SMP_c konsantrasyonları azalma yönünde bir eğilim

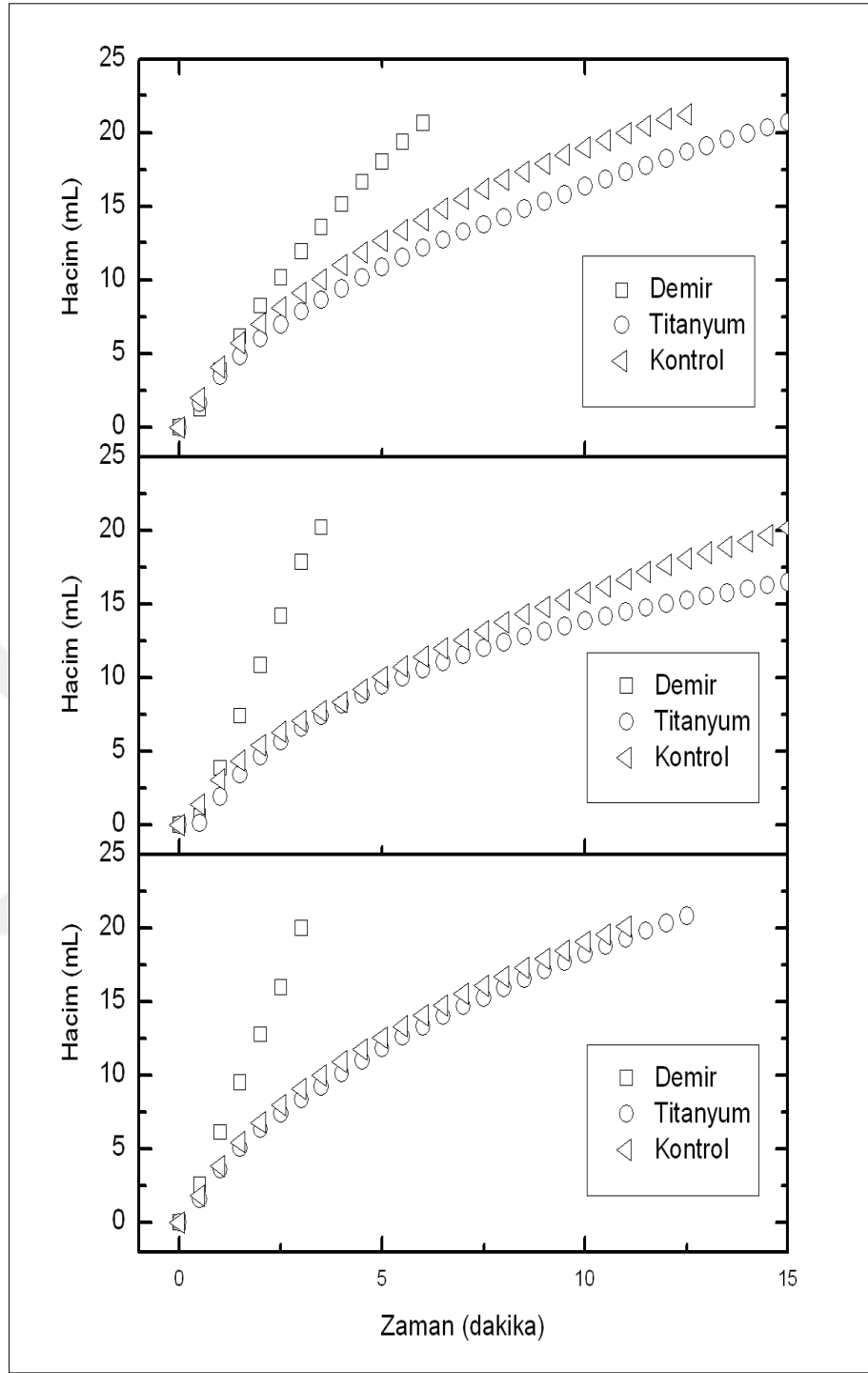
göstermemektedir (Şekil 4.5 (b)). İnorganik demir partikülleri ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, vb.), kek tabakasının geçirimsizliğini arttırmış ve küçük kolloidler ile çözünmüş fraksiyonların membran yüzeyine ulaşması engellenmiş olabilir. Literatürde, alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ve demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) gibi partiküllerin kirlenmeye sebep olacak bileşenleri membran gözeneklerine ulaşarak meydana gelecek kirlenmeyi önleyen bir etkisinin olduğuna dair çalışmalar yer almaktadır [Sasson et al., 2010a], [Sasson et al., 2010b].

0.5 V/cm elektriksel alan deneylerinde bir nebze farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu deneylerdeki çamur örneklerinin filtrasyonu göreceli olarak biraz daha hızlı olmuştur. Reaktör 1'deki filtrasyon süresi reaktör 2 ve 3'den biraz daha uzun sürmüştür. 0.5 V/cm elektriksel alan şartlarında çözünen demir miktarı MLSS konsantrasyonunda da önemli bir artışa sebep olmayacak miktarda gerçekleşmiştir. Bütün reaktörlerde artan filtrasyon performansı pilot tesisten alınan ilk aktif çamur aşısının özellikleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Laboratuvar şartlarında pilot tesisten alınan çamurun özelliklerinde zamanla önemli değişimler olmuştur. Partikül boyut dağılımı, 0.5 V/cm ve diğer elektriksel alan değerlerinde aşılama olarak alınan aktif çamur numunesinin belirgin farklılıklar taşıdığını göstermektedir. Alınan çamur numunesinin 0.5, 2.5 ve 5 V/cm değerlerinde ortalama partikül boyut dağılımı sırasıyla 66.5, 38.6 ve 40.8 μm şeklindedir. Çözünen demirin filtrasyona olan etkisi 0.5 V/cm'de diğer elektriksel alan değerlerinde olduğu kadar görülmemektedir. Zaten filtre edilebilirliği iyi olan bir çamur olması ve bu voltaj değerinde çözünen miktarın az olması demir elektrokoagülasyonunun farkını ortaya koymaktan uzaktır.

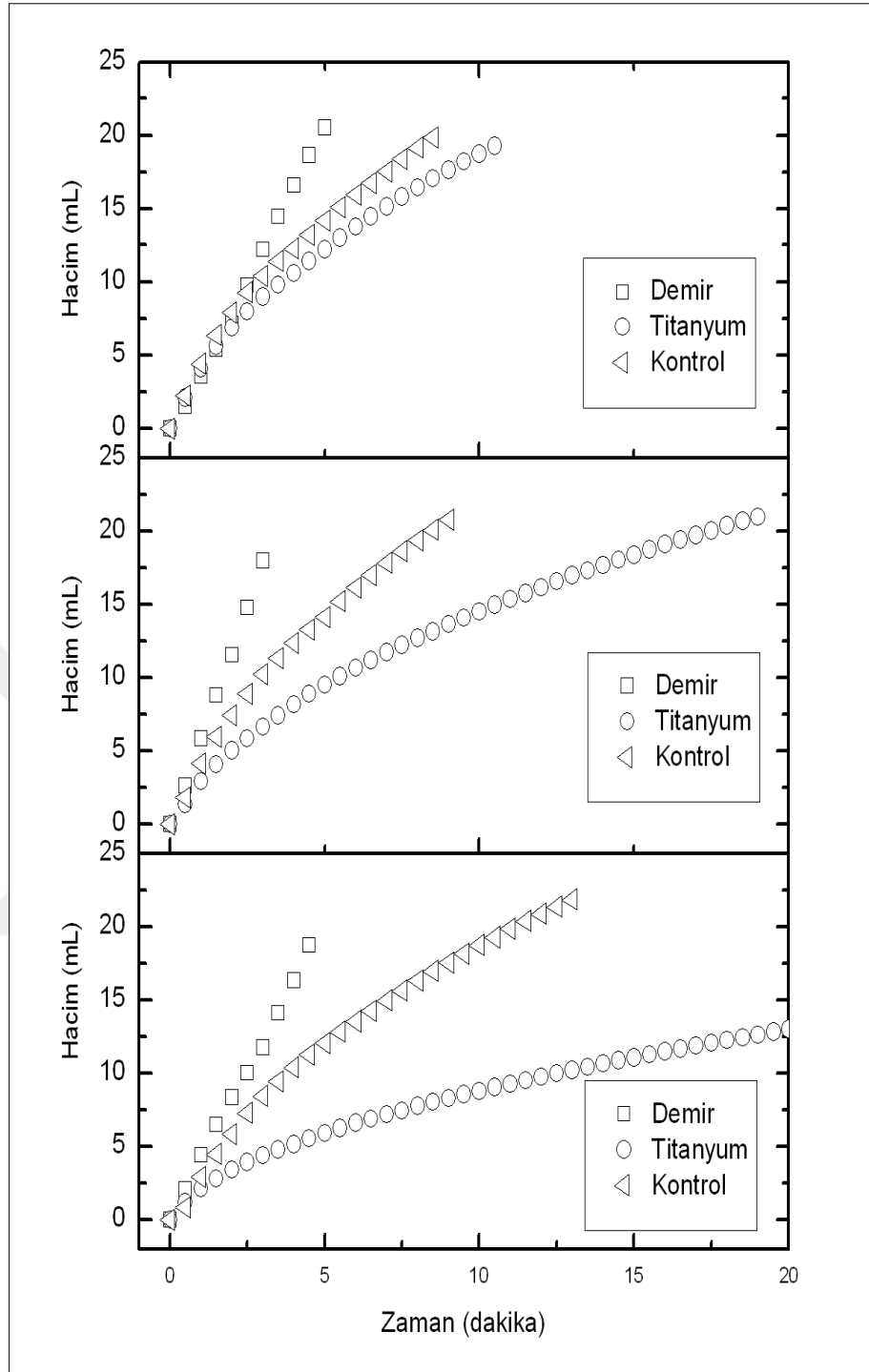
Titanyum ile yapılan deneylerde voltaj değeri arttıkça, hücre parçalanmasına bağlı olarak artan SMP_p konsantrasyonu filtre edilebilirlik özelliğini olumsuz yönde etkilemiştir. KOİ parçalanma hızında ise her üç voltaj uygulamasında artış gözlenmiştir.



Şekil 4.7: 0.5 V/cm elektriksel alan altında her bir reaktörden alınan atıksuyun zamana karşı kümülatif filtrasyon hacmindeki değişimi.



Şekil 4.8: 2.5 V/cm elektriksel alan altında her bir reaktörden alınan atıksuyun zamana karşı kümülatif filtrasyon hacmindeki değişimi.



Şekil 4.9: 5 V/cm elektriksel alan altında her bir reaktörden alınan atıksuyun zaman karşı kümülatif filtrasyon hacmindeki değişimi.

Tablo 4.3: 20 mL aktif çamur filtre edilmesi için gerekli olan zaman.

Elektriksel alan (V/cm)	Yükleme (gün)	Filtrasyon süresi (dakika)		
		Demir	Titanyum	Kontrol
0.5	1	5.9	4.2	4.2
	2	7.1	4.4	4.5
	3	4.8	3.4	4.5
2.5	1	5.8	14.1	11
	2	3.4	19	15
	3	3	11.8	11
5	1	4.8	11	8.5
	2	3.2	17.5	8.5
	3	4.8	43.5	11.1

Tablo 4.4: Farklı elektriksel alan değerlerinde her üç reaktördeki partikül boyut dağılımı.

Elektriksel Alan (V/cm)	Demir	Titanyum	Kontrol
	Ortalama Partikül Boyutu (μm)		
0.5	58.6	68.6	66.5
2.5	36.4	40.5	38.6
5.0	38.3	37.4	40.8

4.2. Sürekli Elektriksel alan Altında Platin Kaplı Titanyum Anot Elektrot ile Gerçekleştirilen Membran Filtrasyonu Deneyleri

Elektroozmotik ve elektroforetik kuvvetlerin membran kirlenmesinin azalmasına olan etkisinin belirlenmesi amacıyla çözünmeyen platin kaplı titanyum elektrotlar anot olarak kullanılarak bir seri deney yapılmıştır. Bu deney setlerinde voltaj sürekli olarak uygulanmıştır.

4.2.1. Düşük Voltaj Uygulamaları

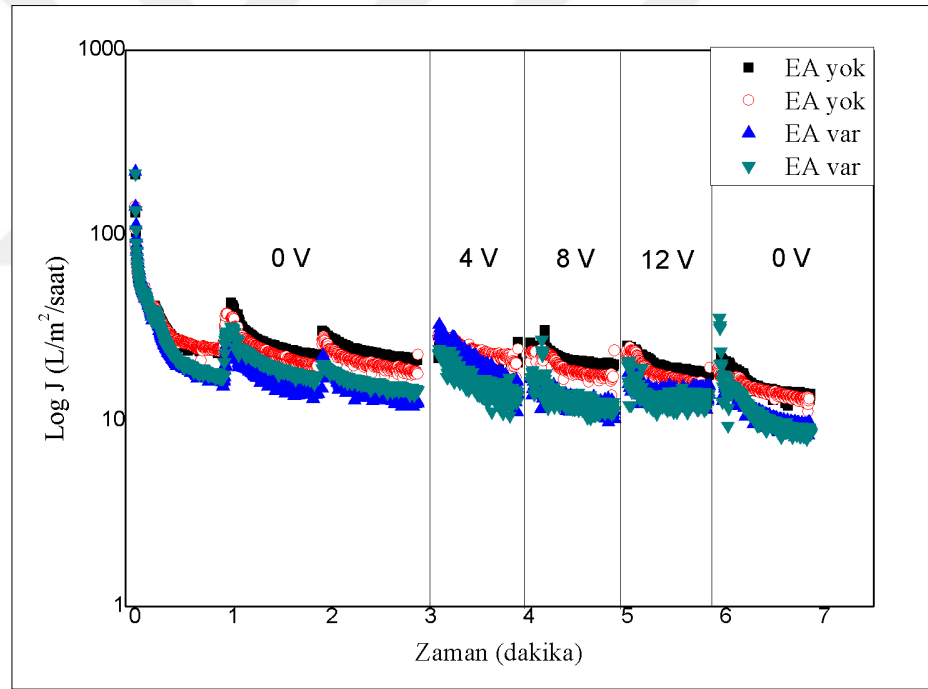
Batık membran elektro-biyoreaktör sisteminde 2 numaralı deney setindeki ilk deneyler daha önce yapılan kavanoz deneyi için uygulanan 2-5-10 V'luk voltaj değerleri ve enerji tüketimi gözetilerek 4-12 V şeklinde düşük bir aralıkta yapılmıştır. Dört adet membran modülünün, ikisi kontrol amaçlı herhangi bir voltaj uygulanmadan, diğer ikisi de sırasıyla 3 gün 0 V, 1 gün 4 V, 1 gün 8 V, 1 gün 12 V ve son olarak 1 gün 0 V şeklinde elektriksel alan altında gerçekleştirilerek, akı değişimleri incelenmiştir. Çalışmalarda PES 0.05 µm membranı kullanılmıştır. Yedinci günün sonunda modüller temizlenmeden önce su ile filtrasyon gerçekleştirilerek konsantrasyon polarizasyon direnci (R_{cp}) hesaplanmıştır. Bu işlemi takiben membranlarda, fiziksel olarak temizlendikten sonra, tekrar saf su ile filtrasyon yapılmış ve membran direnci ile gözenek direncinin toplamı ($R_m + R_p$) elde edilen denge akılarından hesaplanmıştır.

Şekil 4.10'da bu deneylere ait akı zaman grafikleri verilmektedir. İlk üç gün hiçbir modüle elektriksel alan uygulanmayarak membran modülleri arasındaki akılardaki farklılıklar izlenmiştir. Birinci ve ikinci günün sonundaki akılardaki sıçramalar numune alma periyotlarında bir saatlik bekleme sonrası gerçekleşmektedir. İlk günden itibaren 4 V ve 8 V elektriksel alan uygulamalarında membran akılarında önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmektedir. Ancak 12 V uygulandığında, deney sonuna doğru membran akılarında %41.42 seviyesinde bir artış olmuştur. Deneysel datalar elektriksel alanın membran akısını iyileştirme potansiyelinin ancak daha yüksek voltaj uygulamalarında mümkün olabileceğini göstermektedir.

Başlangıç ve ortalama akı değerleri ve belirlenen direnç değerleri Tablo 4.5'de verilmektedir. Elektriksel alan uygulanan modüllerde gözenek direncinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu inorganik kirlenmeyi işaret etmektedir. Membranlardaki aşırı kirlenmeden kaynaklanan çözünmüş organiklerin akı azalmasına bir miktar katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. Elektriksel alan uygulanan modüllerde inorganik kirlenmeden kaynaklanan gözenek dirençleri diğer modüllerden oldukça fazla bulunmuştur.

Bu dönemde, reaktörde KOI giriş ve çıkış, MLSS ve MLVSS, hidrofobisite, pH, iletkenlik, çözünmüş oksijen ve ÇHİ değerleri ölçülmüştür. KOİ ve MLSS deki değişimler Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de sunulmaktadır. MLSS değerleri 4000-4500

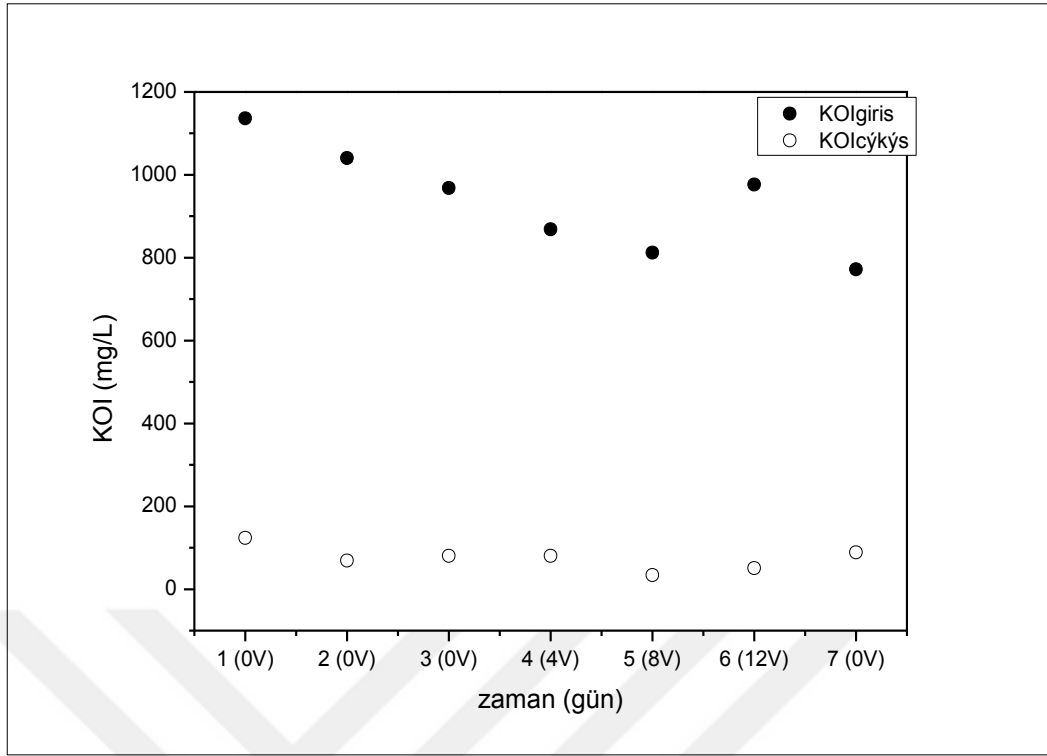
mg/L arasında değişirken MLVSS 3500 mg/L seviyelerinde belirlenmiştir. Reaktörde ölçülen EPS değerleri Şekil 4.13’de verilmektedir. EPSp değerleri kısmen yüksek olup 150 mg/L seviyelerinde geniş salınımlar göstermektedir. EPSc değerleri ise 75 mg/L seviyelerinde sabit kalmaktadır. Bu dönemde süzününde ölçülen SMP değerleri Şekil 4.14’de verilmektedir. Süzününde ölçülen protein ve karbonhidrat değerleri elektriksel alandan kaynaklanan net bir trend göstermemekte olup protein değerleri karbonhidrattan daha düşük çıkmaktadır. Reaktörde ölçülen diğer parametreler 4.15’de verilmektedir. KO_2 çıkış ve hidrofobisitede kayda değer bir değişikliğe sebep olmamıştır. Sistemde viskozite ortalama değer 1.54 ± 0.13 mPa.s, iletkenlik ise 1191 ± 30 μ s/cm şeklindedir. Tablo 4.5’de platin kaplı titanyum elektrot kullanılarak gerçekleştirilen ve sürekli elektriksel alan uygulaması altında bir haftalık deney periyodunda elde edilen başlangıç ortalama akı ve direnç değerleri verilmiştir.



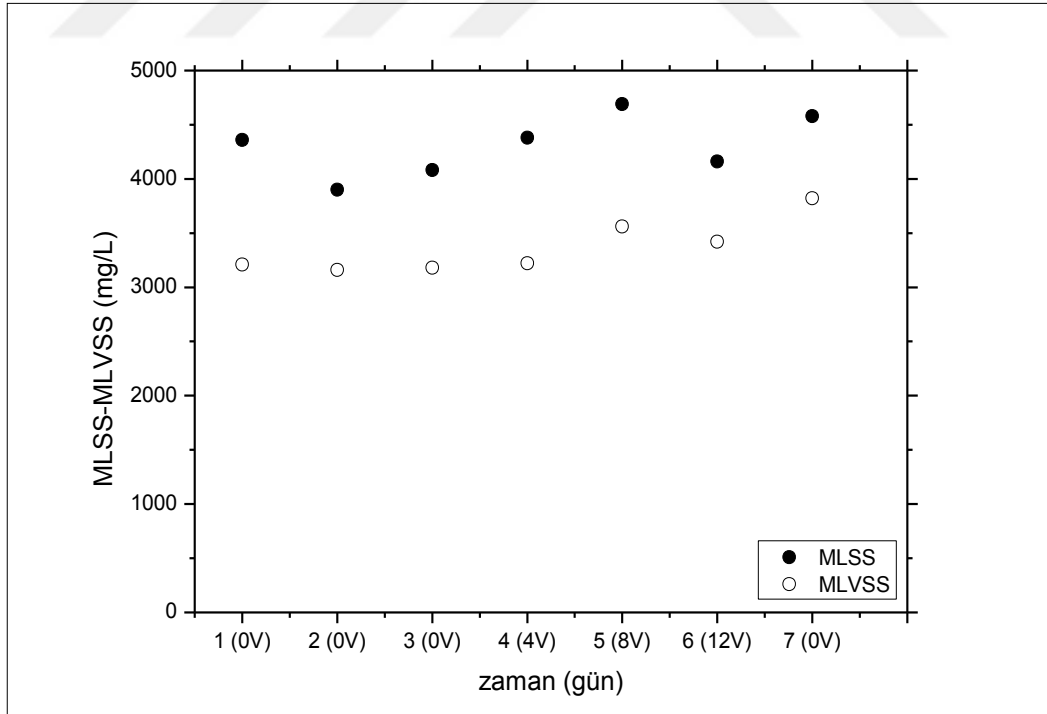
Şekil 4.10: Platin kaplı titanyum anot kullanılarak sürekli elektriksel alan uygulamasının membran akısına etkisi.

Tablo 4.5: Platin kaplı titanyum anot kullanılarak sürekli elektriksel alan uygulaması. (0, 4, 8 ve 12 V) ile elde edilen başlangıç, ortalama akı ve direnç değerleri.

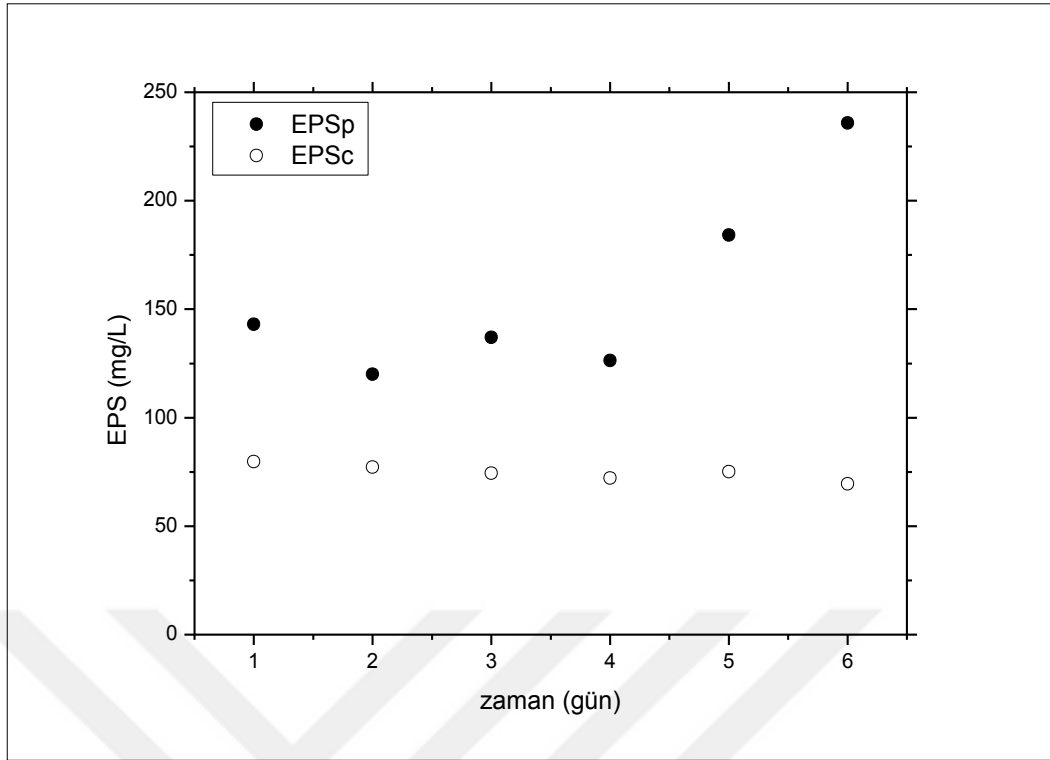
İlk 3 günlük deney		
Parametreler	Com 5-Com 8 (0V)	Com 4-Com 7 (0V)
İlk akı (L/m ² saat)	213.41±0.19	219.13±3.80
Ort. denge akı (L/m ² saat)	20.98±1.62	14.22±1.35
R _t (m ⁻¹)	1.42x10 ¹³ ±1.48x10 ¹²	2.05x10 ¹³ ±1.98x10 ¹²
4. gün deney		
Parametreler	Com 5-Com 8 (0V)	Com 4-Com 7 (4V)
İlk akı (L/m ² saat)	28.68±0.08	28.88±6.07
Ort. denge akı (L/m ² saat)	22.49±0.06	15.77±1.82
R _t (m ⁻¹)	1.29x10 ¹³ ±7.07x10 ¹⁰	1.85x10 ¹³ ±2.19x10 ¹²
5. gün deney		
Parametreler	Com 5-Com 8 (0V)	Com 4-Com 7 (8V)
İlk akı (L/m ² saat)	25.73±1.69	18.19±0.74
Ort. denge akı (L/m ² saat)	19.06±1.93	11.95±0.13
R _t (m ⁻¹)	1.52x10 ¹³ ±1.56 x10 ¹²	2.42x10 ¹³ ±2.83x10 ¹¹
6. gün deney		
Parametreler	Com 5-Com 8 (0V)	Com 4-Com 7 (12V)
İlk akı (L/m ² saat)	24.86±0.96	20.61±0.30
Ort. denge akı (L/m ² saat)	17.37±1.63	13.41±0.32
R _t (m ⁻¹)	1.67x10 ¹³ ±1.56x10 ¹²	2.16x10 ¹³ ±5.66x10 ¹¹
7. gün deney		
Parametreler	Com 5-Com 8 (0V)	Com 4-Com 7 (0V)
İlk akı (L/m ² saat)	20.93±1.41	18.54±3.68
Ort. denge akı (L/m ² saat)	13.79±0.35	9.52±0.50
J _{cp} ort. akı (L/m ² saat)	19.22±0.42	13.10±0.02
R _t (m ⁻¹)	2.10x10 ¹³ ±4.95x10 ¹¹	3.07x10 ¹³ ±1.63x10 ¹²
R _m +R _p (m ⁻¹)	2.50x10 ¹² ±1.06x10 ¹¹	2.78x10 ¹² ±8.49x10 ¹⁰
R _p (m ⁻¹)	2.95x10 ¹⁰ ±1.48x10 ¹⁰	4.02x10 ¹¹ ±8.34x10 ¹⁰
R _c (m ⁻¹)	1.25x10 ¹³ ±4.60x10 ¹¹	1.94x10 ¹³ ±1.56x10 ¹¹



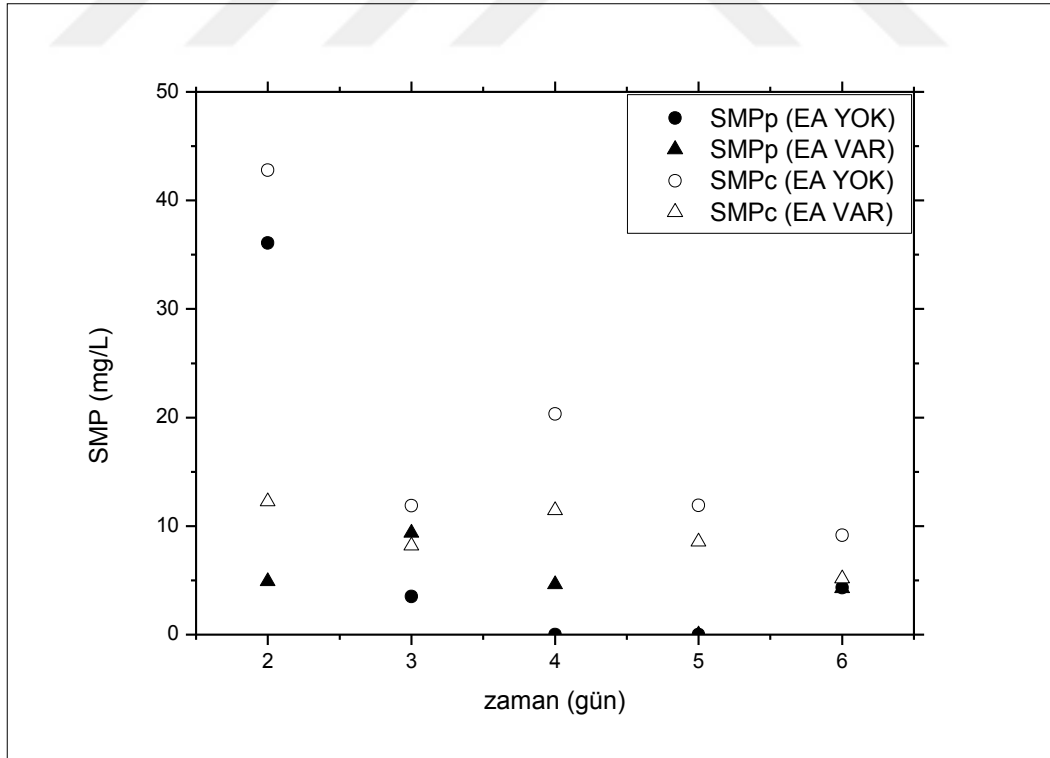
Şekil 4.11: Reaktöre giriş ve çıkış KOİ değerleri (PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, sürekli voltaj uygulaması).



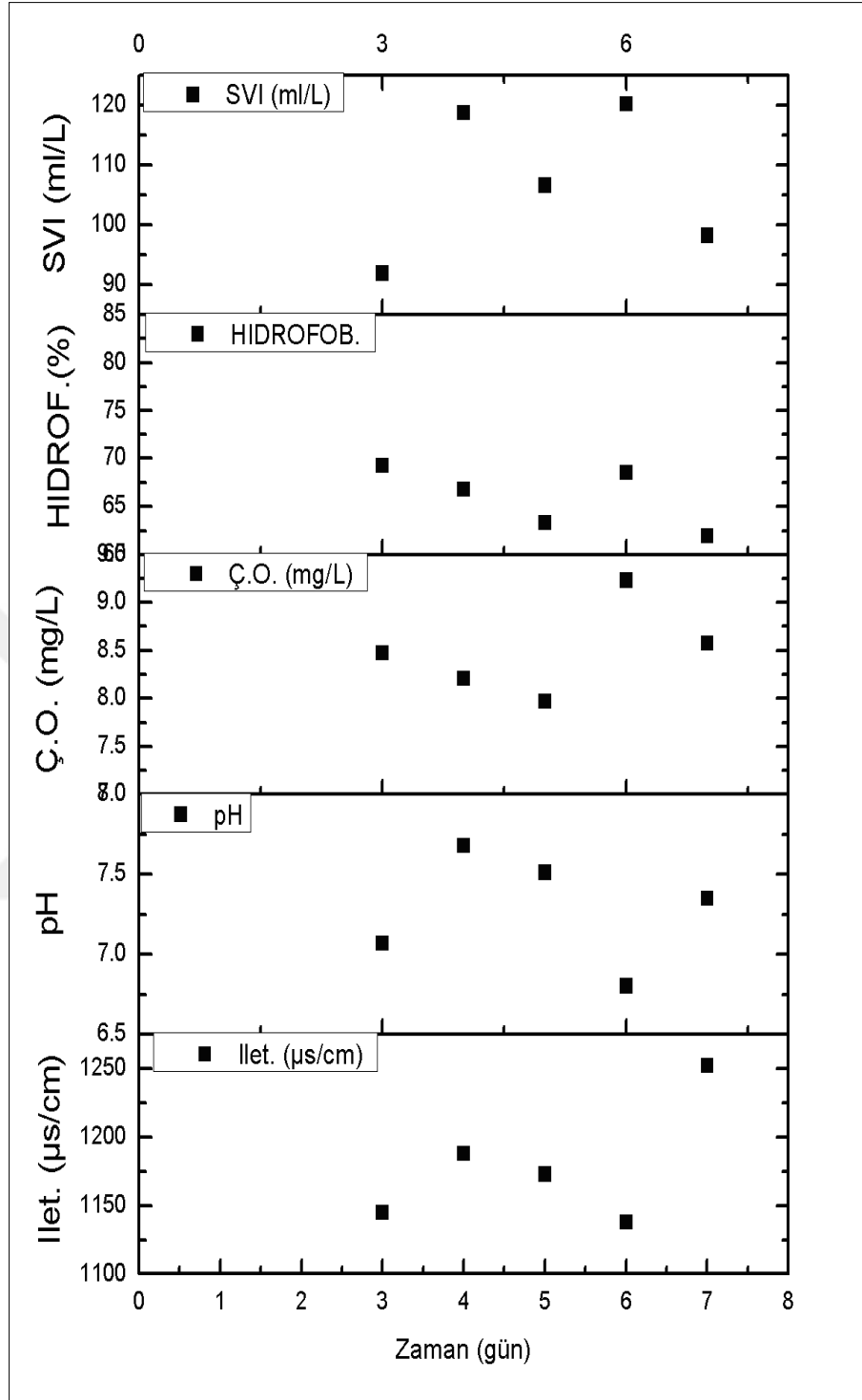
Şekil 4.12: Reaktördeki MLSS ve MLVSS konsantrasyonunun değişimi (PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, sürekli voltaj uygulaması).



Şekil 4.13: Reaktördeki EPS'nin zamanla değişimi (PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, sürekli voltaj uygulaması).



Şekil 4.14: Elektriksel alan uygulanan ve uygulanmayan modüllere ait süzöntülerdeki SMP değişimleri (PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, sürekli voltaj uygulaması).

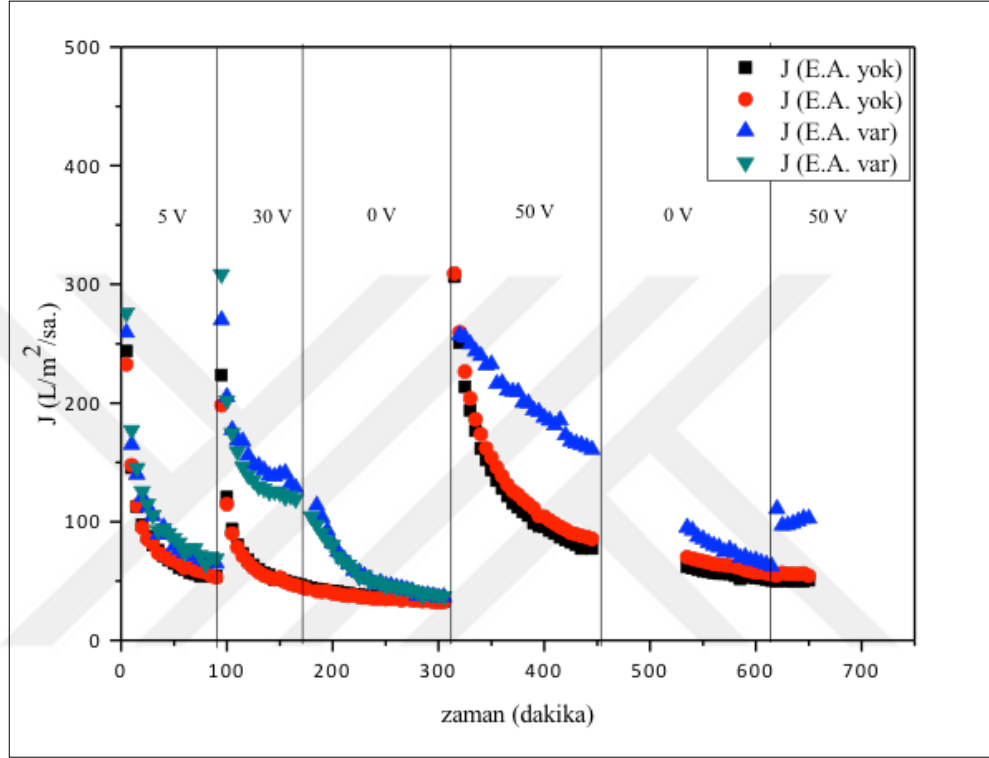


Şekil 4.15: Reaktördeki iletkenlik, çözünmüş oksijen, hidrofobisite ve Çİİ parametrelerinin zamanla değişimi (PES 0.05 µm, platin kaplı titanyum anot, sürekli voltaj uygulaması).

4.2.2. Kademeli Arttırılan Yüksek Voltaj Ön Uygulamaları

0-12V aralığında yapılan deneyler sonucunda daha yüksek voltajların yaratacağı akıdaki farklılığı gözlemlemek üzere 3 numaralı deney setinde yüksek voltaj çalışmalarına yönelinmiştir. Bu amaçla 5 V ile başlayıp, 30 ve 50 V uygulamaları PES 0.05 µm membran ile gerçekleştirilmiştir ve MLSS değeri 4380 ± 120 mg/L olarak ayarlanmıştır. Şekil 4.16 deney süresince değiştirilen voltajların akıma olan etkisi yer almaktadır. İlk 90 dakikada Modül 1 ve Modül 2 haricinde diğer iki modüle 5 V'luk elektrik akımı uygulanmıştır. Elektriksel alan altındaki mdüllerden elde edilen ortalama süzüntü akı 64.97 ± 9.37 L/m²/sa olup elektriksel alan uygulanmayan modüllere oranla %15.7' lik bir artış sağlanmıştır. 5 V' luk denemenin sonunda bütün membranlar için fiziksel yıkama yapılmış ve ardından 30 V (75 dakika) ile elektriksel alan uygulanmıştır. Voltaj uygulanmayan modüllere kıyasla 2.58 kat oranında bir akı artışı elde edilmiştir. Daha sonra voltaj kesilerek sistem 125 dakika elektriksel alan olmadan bir süre çalıştırılmış ve akıdaki değişim izlenmiştir. Burada amaç elektriksel alan uygulanan modüllerin bu süre zarfında elektriksel alan uygulanmayan modüller ile aynı akı değerlerine ulaşp ulaşmadığını gözlemlemektir. Böylece aralıklı voltaj uygulamaları için bir ön çalışma niteliğide taşımaktadır. Nitekim bu 125 dakikalık süre sonunda voltaj uygulanmış modüllerin hiç voltaj uygulanmayan membran süzüntü akılarına yaklaştığı görülmüştür; sırasıyla, 38.09 ± 0.91 ve 32.97 ± 0.47 L/m²/sa şeklindedir. Farkın bu kadar az olması aralıklı voltaj uygulamalarında akımın kesildiği sürenin çok yüksek olmaması gerektiğini göstermiştir. Daha az enerji ama aynı zamanda daha verimli bir kullanım için bu süre çok daha az olmalıdır. 295. dakikadan itibaren fiziksel yıkamadan geçirilmiş olan membranlara 135 dakika süre ile voltaj uygulaması yapılmıştır, modül 3 membran modülüne 50V voltaj verilmiştir. Ortalama akı değerlerine baktığımızda elektriksel alan altındaki modülün ortalama süzüntü akısı 1.96 kat oranında daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu artış katsayısı daha yüksek beklenmesine rağmen 30 V ile elde edilenden (2.58) daha düşük olmasının sebebi olarak aynı membranın sürekli kullanılmasından kaynaklı gittikçe kirlenmiş olmasından kaynaklanmıştır. Daha sonra 165 dakika elektriksel alan uygulanmadan bütün membranların çıkış akıları zamana karşı gözlenmiştir. Bu sürenin sonunda diğer aşamalardan farklı olarak membranlar yıkanmadan elektriksel alan uygulanacak modüle 50 V verilmiş, diğer iki membran aynı şekilde voltaj

uygulaması olmadan devam etmiştir. Bu noktada amaç kirlenen membran yüzeyinin elektriksel alan ile temizlenme potansiyelini görmektir. 35 dakikalık bu sürenin sonunda membran süzöntü akılarını kıyasladığımızda elektriksel alan uygulanan modülde 1.88 oranında bir artış olduğu görülmüştür. Bu deneylere ait veriler Tablo 4.6’da özetlenmektedir.



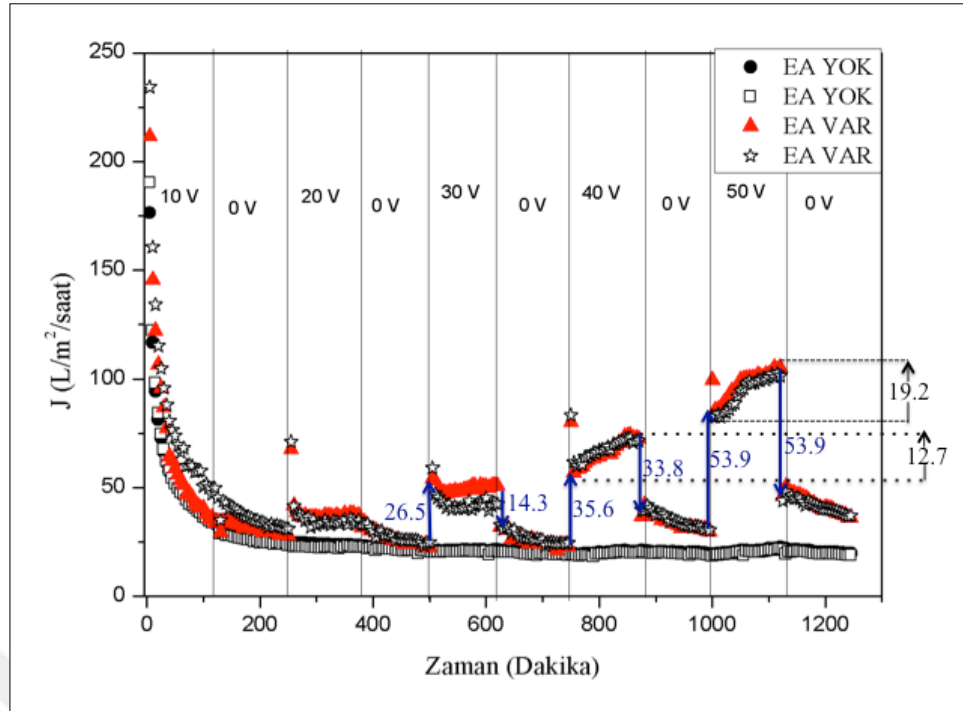
Şekil 4.16: Yüksek voltaj uygulamalarının membran akılarına etkisi.

Tablo 4.6: Platin kaplı titanyum anot ve sürekli akım şartlarında işletilen batık membran işletim koşulları ve akı değerleri.

Zaman Aralığı (dakika)		Modül 1 COM5	Modül 2 COM8	Modül 3 COM4	Modül 4 COM7
0-90	Voltaj (V)	0	0	5	5
	İlk Akı (L/m ² /sa.)	243.60	232.51	259.44	275.86
	Son Akı (L/m ² /sa.)	54.05	52.90	54.82	68.69
	OrtalamaAkı (L/m ² /sa.)	55.01	57.30	58.34	71.60
FİZİKSEL TEMİZLEME					
90-165	Voltaj (V)	0	0	30	30
	İlk Akı (L/m ² /sa.)	223.58	198.05	270.14	308.64
	Son Akı (L/m ² /sa.)	47.71	45.94	128.83	119.14
	OrtalamaAkı (L/m ² /sa.)	50.80	49.81	136.58	122.81
165-290	Voltaj (V)	0	0	0	0
	İlk Akı (L/m ² /sa.)	43.34	41.14	113.71	97.63
	Son Akı (L/m ² /sa.)	36.69	32.16	36.82	36.96
	OrtalamaAkı (L/m ² /sa.)	33.30	32.64	37.45	38.74
FİZİKSEL TEMİZLEME					
290-425	Voltaj (V)	0	0	50	
	İlk Akı (L/m ² /sa.)	306.19	309.02	241.87	
	Son Akı (L/m ² /sa.)	77.28	85.30	159.9	
	OrtalamaAkı (L/m ² /sa.)	80.15	88.82	165.87	
425-595	Voltaj (V)	0	0	0	
	İlk Akı (L/m ² /sa.)	-	-	-	
	Son Akı (L/m ² /sa.)	50.39	55.34	62.40	
	OrtalamaAkı (L/m ² /sa.)	50.07	55.17	66.25	
FİZİKSEL TEMİZLEME YOK					
595-630	Voltaj (V)	0	0	50	
	İlk Akı (L/m ² /sa.)	49.82	54.86	110.83	
	Son Akı (L/m ² /sa.)	50.40	54.24	102.82	
	OrtalamaAkı (L/m ² /sa.)	50.18	55.76	99.79	

4 numaralı deney setinde ise kirlenmiş bir membran üzerinde elektroforetik ve elektroozmotik kuvvetlerden dolayı akı artışının daha kontrollü bir deneyle tespit edilmesi amaçlanmış ve 10 V ile başlayıp 50 V' a kadar çıkan bir membran deneyi hiçbir fiziksel yıkama yapılmadan gerçekleştirilmiştir. Karışık sıvı askıda katı konsantrasyonu 4070±310 mg/L olarak ayarlanmıştır. İki adet membran modülüne deney süresince hiç elektriksel alan verilmezken diğer iki membran modülüne ise

elektriksel alan kademeli olarak artırılarak uygulanmıştır. Artışlar arasında elektriksel alan uygulanan modüller voltaj uygulan süre kadar (125 dakika) elektriksel alan verilmeden kirlenmesi amacı ile voltajsız çalıştırılmıştır. Bu deney aşamasında membranların gerek temizlenmemesi gerekse her bir voltajın sonunda elektriksel alansız çalıştırılmasının sebebi, oluşan kek tabakasından kirleticilerin uzaklaştırılmasında elektroforetik kuvvetlerin etkilerini izlemektir. Bununla birlikte voltaj verilmesi ve kesilmesi sırasında ortaya çıkan ani akı artış ve azalışlardan yola çıkarak da, osmotik akının etkinliğinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen akı zaman grafiği Şekil 4.17’de sunulmaktadır. 1250 dakika süren bu deney iki modül elektriksel alansız olarak sürekli çalıştırılırken elektriksel alanlı modüller 125’er dakikalık süreler şeklinde 10 V ile başlayıp 0 V ile devam etmiş ve bu değer 50 V ve son olarak 0 V ile bitirilmiştir. Süzüntü dataları 5’er dakika aralıklar ile alınmıştır. Tablo 4.7’de ise herbir voltaj değeri için ilk ve son süzüntü akılarının ortalama değerleri bunun yanında Fark I, Fark II ve elektriksel alan uygulanan membran modülleri ile elektriksel alan uygulanmayan membran modüllerinin ortalama akılarının oranları verilmiştir. Elektriksel alan uygulaması sonucu ani akı yükselmesi ve elektriksel alanın kesilmesi sonucu ani akı azalması direkt olarak elektroosmotik akımın etkisi olduğundan bu artış ve azalışlar hesaplanmış ve Tablo 4.7’de Fark I olarak verilmiştir. Artı akılar ani sıçramaları eksiler ise ani düşüşleri ifade etmektedir. Elektriksel alanı süresince akılardaki değişimler ise elektroforetik kuvvetlerin etkisini gösterecek olup, akı artışı olması durumunda elektroforetik kuvvetlerin kirlenmeyi yüzeyden kolloidleri veya çözünmüş kirleticileri uzaklaştırarak azalttığı tespit edilebilecektir. Bu nedenle elektriksel alan uygulamaları süresince elde edilen akılardan başlangıç ve son akılar alınarak bunların farkları bulunmuş ve Tablo 4.7’de Fark II sütununda belirtilmiştir.

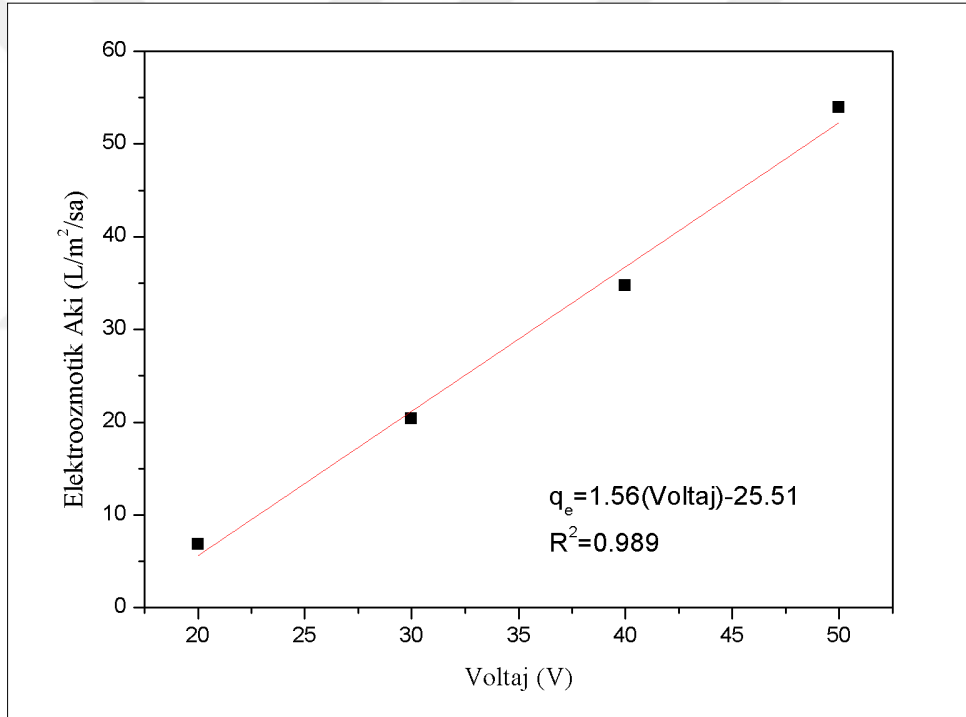


Şekil 4.17: Kademeli voltaj artışının zamanın bir fonksiyonu olarak fiziksel olarak temizlenmeyen membran süzüntü akısına olan etkisi (sürekli voltaj, PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot).

Tablo 4.7’de elektriksel alan uygulanan modüllerdeki son akılara bakıldığında 10 V uygulamasında başlangıç ortalama akı 222.89 L/m²/sa. seviyelerindedir. Elektriksel alan uygulanmayan modüllerden elde edilen süzüntü akısı ise 183.36 L/m²/sa. şeklindedir. Bu 125 dakikanın sonunda her iki modül tipi de hızlı kirlenme gösterse de elektriksel alan altındaki süzüntü son akısı 5.83 L/m²/sa. lik bir artış göstermiştir. 10 V’u takiben voltaj uygulanan modüller bir süre elektriksel alan olmadan çalıştırılırsa son akıları hiç voltaj uygulanmayan modüllerin son süzüntü akılarından yüksek değerler almıştır. Elektriksel alan altında ise başlangıç (J_{ilk}) ve son (J_{son}) süzüntü akıları voltaj uygulanmayan modüllere göre daha yüksek olmuştur. Her voltaj uygulamasında elektriksel alan altında başlangıç süzüntü akıları sırasıyla 1.22, 1.75, 2.44, 3.06 ve 4.37 oranlarında hiç voltaj uygulanmayan modüllere göre farklılık gösterirken son akılar da sırasıyla 1.17, 1.56, 2.20, 3.55 ve 4.62 şeklinde olmuştur. Her voltaj uygulamasındaki son yarım saate göre ortalama akı değerleri hesaplandığında ve oranlandığında ise bu değerler 10 V dan başlayarak sırası ile 1.21, 1.55, 2.22, 3.55 ve son olarak 50 V’da 4.72 olarak hesaplanmış ve şekil 4.18’de ortalama akıların voltaj ile değişimi şeklinde sunulmuştur. Her voltajdaki ortalama

süzüntü akısı sırasıyla 42.73 ± 8.97 , 36.01 ± 1.99 , 46.40 ± 5.81 , 72.54 ± 0.80 ve 102.42 ± 1.78 L/m²/sa olarak hesaplanmıştır.

Ozmotik akışın etkinliğini gözlemlemek üzere ani voltaj kesildiğinde süzüntü akısında meydana gelen değişimler 10 V'tan 0 V'a geçerken 7.56 L/m²/sa kadar azalma şeklinde olmuş bunu sırasıyla 20 V'tan 0 V'a geçerken 1.46 L/m²/sa, 30 V'tan 0 V'a geçerken 14.31 L/m²/sa, 40 V'tan 0 V'a geçerken 33.82 L/m²/sa ve son olarak 50 V'tan 0 V'a geçişte 53.98 L/m²/sa değerinde gittikçe artan azalma değerleri izlemiştir. 0 V'tan başlayarak her voltaj uygulamasına geçişte ise ortaya çıkan ani süzüntü akı artışları 20 V' a geçişte 12.14 L/m²/sa, 30 V' a geçişte 26.50 L/m²/sa, 40 V' a geçişte 35.62 L/m²/sa ve son olarak 50 V' a geçişte 53.98 L/m²/sa olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.18: Elektriksel alan altında elektroozmotik akının voltaja göre değişimi.

Tablo 4.7: Fiziksel temizleme uygulanmayan membranlarda ilk ve son süzüntü akı değerleri, oluşan fark ve oranları.

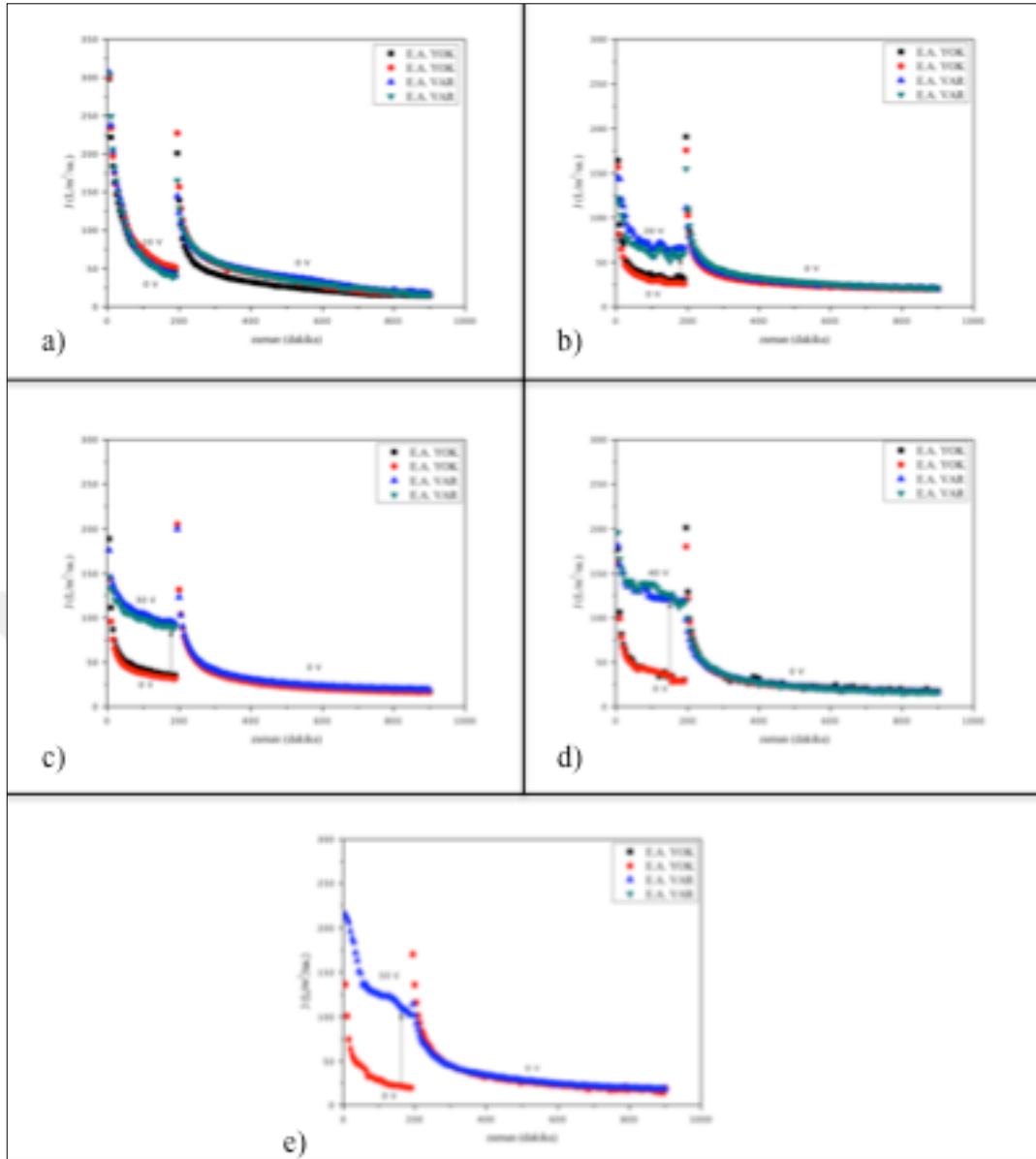
Voltaj (V)	Akı (J)	EA YOK	EA VAR	EA FARK I ($J_{\text{son}}-J_{\text{ilk}}$)	EA FARK II ($J_{\text{ilk}}-J_{\text{son}}$)	Oran $J_{(\text{EA})}/J_{(\text{EA YOK})}$
10	J_{ilk}	183.36	222.89	-7.56		1.22
	J_{son}	33.91	39.74			1.17
0	J_{ilk}	30.19	32.18	+12.14		1.07
	J_{son}	24.48	29.50			1.21
20	J_{ilk}	23.78	41.64	-1.46	5.71	1.75
	J_{son}	23.09	35.93			1.56
0	J_{ilk}	22.92	34.47	+26.50		1.50
	J_{son}	21.02	23.66			1.13
30	J_{ilk}	20.57	50.16	-14.31	3.50	2.44
	J_{son}	21.22	46.66			2.20
0	J_{ilk}	20.78	32.35	+35.62		1.56
	J_{son}	19.37	23.71			1.22
40	J_{ilk}	19.39	59.33	-33.82	-12.67	3.06
	J_{son}	20.26	72.00			3.55
0	J_{ilk}	20.88	38.18	+53.98		1.83
	J_{son}	19.18	30.07			1.57
50	J_{ilk}	19.22	84.05	-53.98	-19.20	4.37
	J_{son}	22.34	103.25			4.62
0	J_{ilk}	21.91	49.27			2.25
	J_{son}	19.44	36.72			1.89

5 numaralı deney seti bir önceki 4 numaralı sete benzer olarak 10 V ile başlayarak 50 V'a kadar kademeli artışlar altında gerçekleştirilmiştir. Ancak farklı olan, membranların her voltaj değişiminde fiziksel olarak temizlenmesi ve bunu takip eden saf su deneyleri ile elde edilen akılar sayesinde kek ve gözenek dirençlerinin hesaplanabilmesidir. İlk aşamada iki modüle 10 V uygulanırken diğer iki modül voltajsız çalıştırılmıştır. 190 dakikalık bu sürenin sonunda 4 membran modülü de fiziksel olarak temizlendikten sonra saf su ile tekrar filtrasyon gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ortalama akılar ile direnç hesaplamaları yapılmış ve devamında 700 dakika süre ile bütün modüller elektriksel alan olmadan çalıştırılmıştır. Saf su ile filtrasyon işlemi tekrarlanarak dirençler hesaplanmıştır. Bu periyot herbir voltaj değeri için tekrarlanmıştır. Elde edilen akı zaman grafikleri şekil 4.19'da sunulmuştur.

Deney için çalışılan atık suyun MLSS ve MLVSS değerleri sırası ile 3600 ± 350 ve 2880 ± 300 mg/L'dir. Viskozitesi 1.30 ± 4.8 mPa.s, iletkenlik 1093 ± 187 μ s/cm, sıcaklık $21.2 \pm 1.3^\circ\text{C}$, pH 7.2 ± 0.6 , çamur hacim indeksi 80.5 ± 11.8 ve çözünmüş oksijen değeri ise 5.7 ± 1.1 mg/L şeklindedir.

Fiziksel temizlemenin ilk akılara olan etkisi incelendiğinde gerek elektriksel alan uygulanan modüllerde ve gerekse de elektriksel alan uygulanmayanlarda fiziksel temizlemenin ancak temiz membran akısının %50 civarında bir seviyeye ulaştığı tespit edilmiştir. İlk akılar $300 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ seviyelerinden $108\text{-}200 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ 'e düşmüştür. Ancak her iki işletim koşulunda da hızlı kirlenme gerçekleşmekte olup bu yüksek akılar hızla düşmektedir. Elektriksel alan kesildiğinde her iki modüldeki kirlenme profilleri birbirine benzerlik göstermektedir. Elektriksel alan uygulandığında ise elektriksel alan uygulanan modülün akı değerleri diğer deneylere benzer olarak voltaj arttıkça artmaktadır. 20, 30, 40 ve 50 V'da elektriksel alan uygulanan ve uygulanmayan modüller arasındaki son akı farkları sırasıyla 34.56, 58.22, 88.38 ve $90.9 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ olarak tespit edilmiştir. Akılarda ki artış oranı ise yine 20 V itibari ile sırasıyla 2.24, 2.74, 4.02 ve 5.31'dir. Dengeye ulaşan akılar kıyaslandığında 700 dakikalık 0V sonunda elektriksel alanın uygulandığı membranların akıları uygulanmayan membranlara yakın olup, ortalama $0.6 \pm 0.2 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ kadar fazla bir değere sahiptir. 700 dakika oldukça uzun bir süre olmasından ötürü uygulanan elektriksel alan süresi kadar (190 dak.) geçen voltajsız süre göz önüne alındığında ise aradaki fark $1.13 \pm 0.4 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ seviyelerindedir.



Şekil 4.19: Kademeli voltaj artışının zamanın bir fonksiyonu olarak fiziksel olarak temizlenen membran süzüntü akısına olan etkisi (sürekli voltaj, PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, a) 10 V, b) 20 V, c) 30 V, d) 40 V ve e) 50 V).

Bu deneylerde her bir voltaj uygulamasında görülen ortalama akılar ile hesaplanan dirençler Tablo 4.8’de sunulmaktadır. Uygulanan 5 farklı voltaj altında membranların toplam kirlenme direnci (R_t) 20 V’den itibaren elektriksel alan olmayan membranlara oranla daha düşük değerlere sahiptir. Elektriksel alan uygulamasının kirlenme direncinde sağladığı azalmalar 20 V dan başlayarak sırasıyla %52.8, %62.6, %75.2 ve %81.2 şeklindedir. Toplam direncin azalması bir önceki tartışmada belirtildiği gibi elektroozmotik akıştan ve elektroforetik kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Bu deneylerde gözlenen en önemli sonuç elektriksel alan

uygulanan modülde toplam direnç azalmasına karşın gözenek direncinin artmasıdır. 10 V'da elektriksel alan uygulanan membran ile elektriksel alan uygulanmayan membranların gözenek dirençleri sırasıyla toplam direncin % 11.8'i ve % 1.2'si iken, 20 V'da bu değerler % 15.3 ve % 1.2 olarak bulunmuş, 30 V' da gözenek direncinin toplam dirence oranı % 24.9'a, 40 V' da % 36.3'e ve 50V'da ise %45.4'e ulaşmaktadır. Elektriksel alan uygulaması sonucu kek direncinde önemli azalmalar olmasına rağmen gözenek direnci oldukça etkin olmaktadır. Özellikle artan elektriksel alan uygulamaları ile membran yüzeyinde katot bölgesindeki pH artışları önemli oranda kalsiyum çökelmelerine neden olmaktadır.

Tablo 4.8: Kademeli voltaj uygulamasında elde edilen başlangıç ve ortalama akıllardirenç değerleri (sürekli akım, PES 0.05 μm , platin kaplı titanyum anot, voltaj artışı öncesi fiziksel yıkama).

		NO EA	EA			NO EA	EA
10V	J_{ort}	55.85 $\pm$ 3.54	47.84 $\pm$ 1.55	0V	J_{ort}	15.89 $\pm$ 2.15	17.25 $\pm$ 1.33
	R_t	5.40 $\times 10^{12}$ $\pm 1.20 \times 10^{11}$	6.40 $\times 10^{12}$ $\pm 7.07 \times 10^{10}$		R_t	1.83 $\times 10^{13}$ $\pm 8.91 \times 10^{11}$	1.66 $\times 10^{13}$ $\pm 4.60 \times 10^{11}$
	% R_c	92.4	88.2				
	% R_p	7.6	11.8				
20V	J_{ort}	29.54 $\pm$ 3.40	62.48 $\pm$ 5.19	0V	J_{ort}	20.24 $\pm$ 0.67	20.98 $\pm$ 0.54
	R_t	1.00 $\times 10^{13}$ $\pm 4.03 \times 10^{11}$	4.73 $\times 10^{12}$ $\pm 1.34 \times 10^{11}$		R_t	1.42 $\times 10^{13}$ $\pm 1.70 \times 10^{11}$	1.36 $\times 10^{13}$ $\pm 1.27 \times 10^{11}$
	% R_c	95.7	86.7				
	% R_p	4.3	13.3				
30V	J_{ort}	35.48 $\pm$ 3.00	94.39 $\pm$ 3.47	0V	J_{ort}	15.89	18.89
	R_t	8.33 $\times 10^{12}$ $\pm 2.47 \times 10^{11}$	3.17 $\times 10^{12}$ $\pm 4.24 \times 10^{10}$		R_t	1.77 $\times 10^{13}$	1.50 $\times 10^{13}$
	% R_c	93.95	75.06				
	% R_p	6.05	24.94				
40V	J_{ort}	33.57 $\pm$ 0.90	135.38 $\pm$ 0.43	0V	J_{ort}	16.81 $\pm$ 0.73	16.06 $\pm$ 0.55
	R_t	8.94 $\times 10^{12}$ $\pm 8.49 \times 10^{10}$	2.39 $\times 10^{12}$ $\pm 2.12 \times 10^{09}$		R_t	1.71 $\times 10^{13}$ $\pm 2.69 \times 10^{11}$	1.79 $\times 10^{13}$ $\pm 2.19 \times 10^{11}$
	% R_c	95.12	63.69				
	% R_p	4.88	36.3				
50V	J_{ort}	21.73	115.81	0V	J_{ort}	16.39	18.10
	R_t	1.38 $\times 10^{13}$	2.58 $\times 10^{12}$		R_t	1.76 $\times 10^{13}$	1.57 $\times 10^{13}$
	% R_c	97.08	54.62				
	% R_p	2.92	45.38				

4.2.3. Farklı Gözenek Boyutunda Yüksek Voltaj Uygulamaları

6 numaralı deney seti farklı gözenek boyutuna (0.05 μm ve PES 0.22 μm) sahip PES membranı ile gerçekleştirilmiştir. 4 modülün ikisi elektriksel alan altında diğer ikisi ise kontrol amaçlı voltaj uygulanmadan çalıştırılmıştır. Akı farklılıklarının net gözlenebileceği 3 farklı voltaj 30, 40 ve 50 V uygulanmış ve zamanın bir fonksiyonu olarak akı grafikleri PES 0.05 μm için Şekil 4.20’de PES 0.22 μm için de Şekil 4.22’de sunulmuştur. Bu deney aşamasında farklı olarak iki modül daha elektriksel alan altında ozmotik akış potansiyelini gözlemlemek üzere eklenmiştir. Bu modüller vakumsuz ortamda ve süzüntü çıkış seviyesi reaktör atık su seviyesi ile eş yükseklikte tutularak yalnız ozmotik akışın devrede olabileceği şartlar altında çalıştırılmıştır.

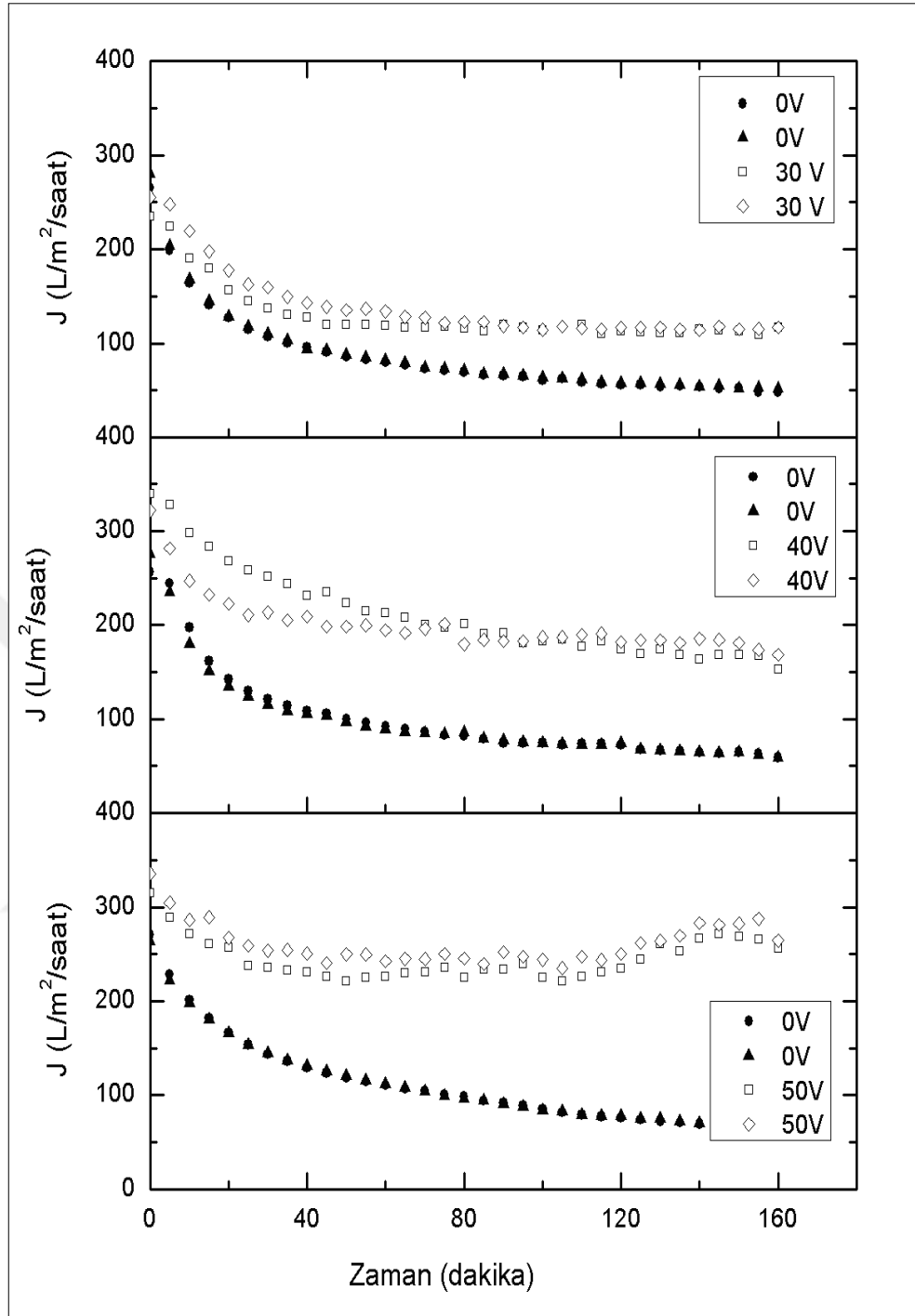
Elde edilen ortalama akılar ve hesaplanan direnç değerleri PES 0.05 ve 0.22 için sırasıyla Tablo 4.9 ve Tablo 4.10’da yer almaktadır. PES 0.05 μm membran kullanılarak yapılan ozmotik akış deneyleri 30 ve 40 volt için uygulanırken, süzüntü akısının zaman ile değişimi Şekil 4.21’ de sunulmuştur. Şekil 4.23’de ise üç farklı voltaj sonucu elde edilen süzüntü akıların, kontrol membran modüllerinden elde edilen akılara oranı sırasıyla 0.05 ve 0.22 μm membranları için gösterilmektedir.

Batık membran biyoreaktördeki atıksuyun özellikleri, PES 0.05 ve 0.22 μm membranlar için sırasıyla MLSS (mg/L); 5633 $\pm$ 483, 5542 $\pm$ 338, MLVSS (mg/L); 4446 $\pm$ 342, 4033 $\pm$ 200, KOİ_g (mg/L); 981.60 $\pm$ 75.68, 864 $\pm$ 79.2, KOİ_c (mg/L); 27.40 $\pm$ 9.33, 17.87 $\pm$ 2.81 mg/L, pH; 6.9 $\pm$ 0.3, 7.32 $\pm$ 0.5, Ç.O. (mg/L); 6.4 $\pm$ 0.2, 6.6 $\pm$ 0.1, iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$); 1105 $\pm$ 26.0, 1172.3 $\pm$ 84.7, hidrofobisite (%); 86,23 $\pm$ 5.7, 87,67 $\pm$ 6.66, çamur hacim indeksi(mL/g); 79 $\pm$ 7.33, 92.27 $\pm$ 12.17, viskozite (mPa.s); 1.50 $\pm$ 0.1, 1.43 $\pm$ 0.01, SMP_p (mg/L); 24.79 $\pm$ 3.65, 11.81 $\pm$ 0.97, SMP_c (mg/L); 9.68 $\pm$ 1.87, 12.30 $\pm$ 3.98, EPS_p (mg/g MLSS); 32.7 $\pm$ 4.6, 23.0 $\pm$ 9.4 EPS_c (mg/g MLSS); 22 $\pm$ 1.7, 29.4 $\pm$ 0.8 şeklindedir. Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de yüksek voltajla yapılan membran deneylerinde reaktördeki parametrelerin değişimleri verilmiştir. Şekil 4.24 ve Şekil 4.25 sürekli deneyler ile bir sonraki bölümde sunulacak olan on/off deneylerini de kapsamaktadır.

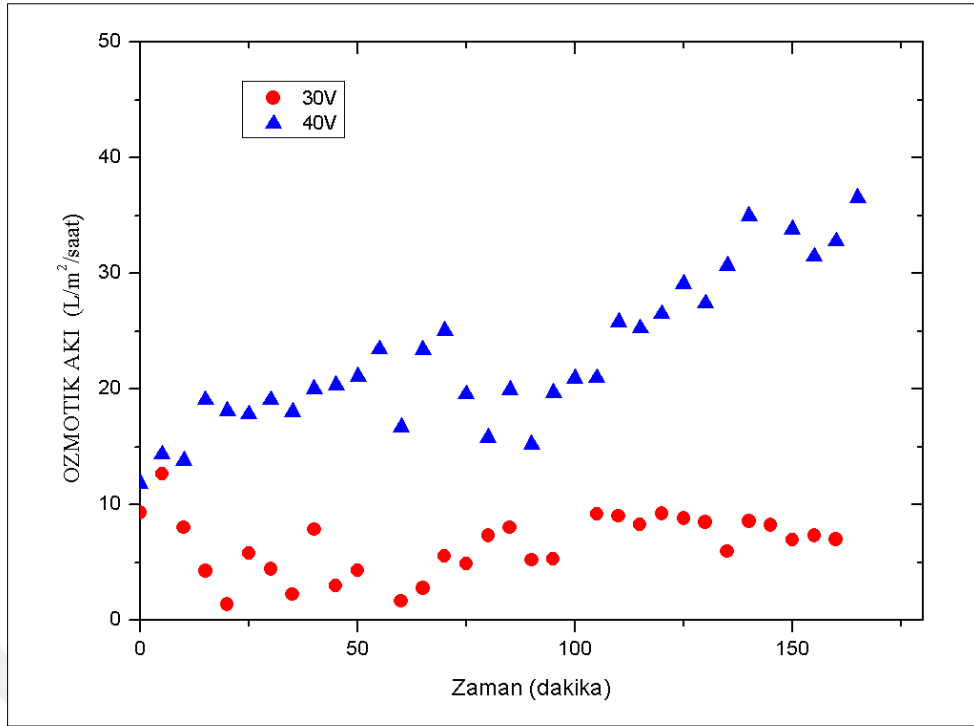
Aktif çamura daldırılan membranlardan elde edilen akıların son 1 saatlik data ortalaması alınarak $J_{ort,t}$ hesaplanmıştır. Daha sonra membranlar reaktörden çıkartılarak içinde saf suyu bulunan temiz bir reaktöre alınmış ve voltaj

uygulanmadan elde edilen süzöntü akıları ($J_{ort,cp}$) hesaplanmıştır. Son olarak membranlar bu reaktörden çıkarılarak yüzeyleri bir süngerle temizlendikten sonra tekrar içinde saf su bulunan başka bir reaktöre daldırılarak akıları ($J_{ort,mp}$) bulunmuştur. Tüm bu akıların ortalaması alınarak direnç değerleri hesaplanmıştır.

PES 0.05 μm için akılar incelendiğinde elektriksel alan verilmeyen modüllerde akı 55 L/m²/sa. ile 74 L/m²/sa. mertebelerinde değişim göstermektedir. Ortalama akılarda farklı deneyler arasında bir miktar değişiklik olmasına rağmen, deneylerin tekrarlanabilirliği oldukça iyidir. 30 V elektriksel alan altında akı yaklaşık 115 L/m²/sa., 40 V elektriksel alan altında 176 L/m²/sa. ve 50 V elektriksel alan altında yaklaşık 258 L/m²/sa. olarak tespit edilmiştir. Elektriksel alan uygulamalarında akı artışları 30, 40 ve 50 V için sırasıyla 2.07 kat, 2.64 kat ve 3.6 kat olarak hesaplanmıştır. Direnç değerleri göz önüne alındığında elektriksel alan uygulanan modüllerde kirlenme, artan voltaj ile birlikte sırasıyla %51.89, %62.11 ve %71.47 oranlarında azalma göstermiştir. Aktif çamur filtrasyon deneylerini takiben temiz su deneyleri akı değerleri incelendiğinde ilginç sonuçlar tespit edilmiştir. Elektriksel alan uygulanmayan modüllerde ilk deneyde (30 V) kullanılan membran modüllerinde akı artışı önemli seviyelere ulaşmış olup akılar 55.22 L/m²/sa. ($J_{ort,t}$) mertebesinden 76.85 L/m²/sa. ($J_{ort,w}$) mertebesine çıkmıştır. Yine 40 V ve 50 V voltaj uygulamalarında elektriksel alan uygulanmayan modüllerin bu değerleri sırası ile 66.74 L/m²/sa. ($J_{ort,t}$) ortalama akı değerinden 71.14 L/m²/sa. ($J_{ort,w}$) seviyesine ve 71.76 L/m²/sa. ($J_{ort,t}$) akı değerinden 73.46 L/m²/sa. ($J_{ort,w}$) seviyesine ulaşmıştır. Bu nedenle voltaj uygulanmayan membran modüllerinin temizlenmeden saf su içine daldırılarak yapılan deneylerde akı artışının gözlemlenmiş olması konsantrasyon polarizasyonuna işaret etmektedir. Elektriksel alan altındaki modüllerde ise durum farklılık göstermektedir. Elektriksel alan uygulanan modüllerde saf su akısı düşme eğilimi göstermiştir. Bu durum voltaj arttıkça daha belirgin hale gelmiştir. 30 V ile yapılan deneylerde ortalama akı ($j_{ort,t}$) 114.37 L/m²/sa. olup saf su ile elde edilen ortalama akı ($j_{ort,w}$) 106.56 L/m²/sa. şeklindedir. 40 V ve 50 V ile yapılan deneylerde de sırasıyla 175.97 L/m²/sa. lik ortalama akı değeri ($j_{ort,t}$) saf su ile 147.24 L/m²/sa. ($J_{ort,w}$) ve 258.19 L/m²/sa. lik ortalama akı da ($j_{ort,t}$) 157.77 L/m²/sa. ($J_{ort,w}$) şeklinde azalma göstermiştir.



Şekil 4.20: Farklı voltaj uygulamalarında elde edilen akı zaman grafikleri (PES 0.05 μm)



Şekil 4.21: Osmotik akımın zaman ve voltajla değişimi.

PES 0.22 μm ile yapılan deneylerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir, elektriksel alan uygulanmayan modüllerde ortalama akılar ($j_{ort,t}$) 44 L/m²/sa. ile 61 L/m²/sa. arasında değişmektedir. Elektriksel alan uygulandığında akılarda önemli artışlar elde edilmiş ve ortalama akılar ($j_{ort,t}$) 30, 40 ve 50 V için sırasıyla 124 L/m²/sa., 165 L/m²/sa. ve 202 L/m²/sa. olarak bulunmuştur. Elektriksel alan uygulamaları ile elde edilen akı artışları 30 V, 40 V ve 50 V artan voltaj ile birlikte sırasıyla; 2.84, 3.76 ve 3.30 şeklindedir. 50 V ile 3.30 kat oranında artış gözlenirken yapılan deney daha kısa sürmüş ancak 90 dakikalık sürede görülen eğilim gözlenebilmiştir. Genel olarak 30 V ve 40 V deneylerinde PES 0.22 μm ile elektriksel alan uygulamasında biraz daha yüksek akı artış oranları elde edilirken, aynı zamanda elektriksel alan uygulaması olmayan modüllerde daha az kirlenme gözlenmiştir. Bu nedenle akı oranları PES 0.22 μm membranında biraz daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Başlangıçtaki akı yükselmeleri ise membran kirlenmesinin minimum olmasından dolayı büyük oranda elektroosmotik akımın etkisinden kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir. Ancak zaman arttıkça akılar arasındaki fark artmaktadır. Voltaj artışı ile akılar arasındaki fark daha da yükselmekte olup elektroosmotik akım dışında elektroforetik kuvvetlerinde etkin olduğu görülmektedir.

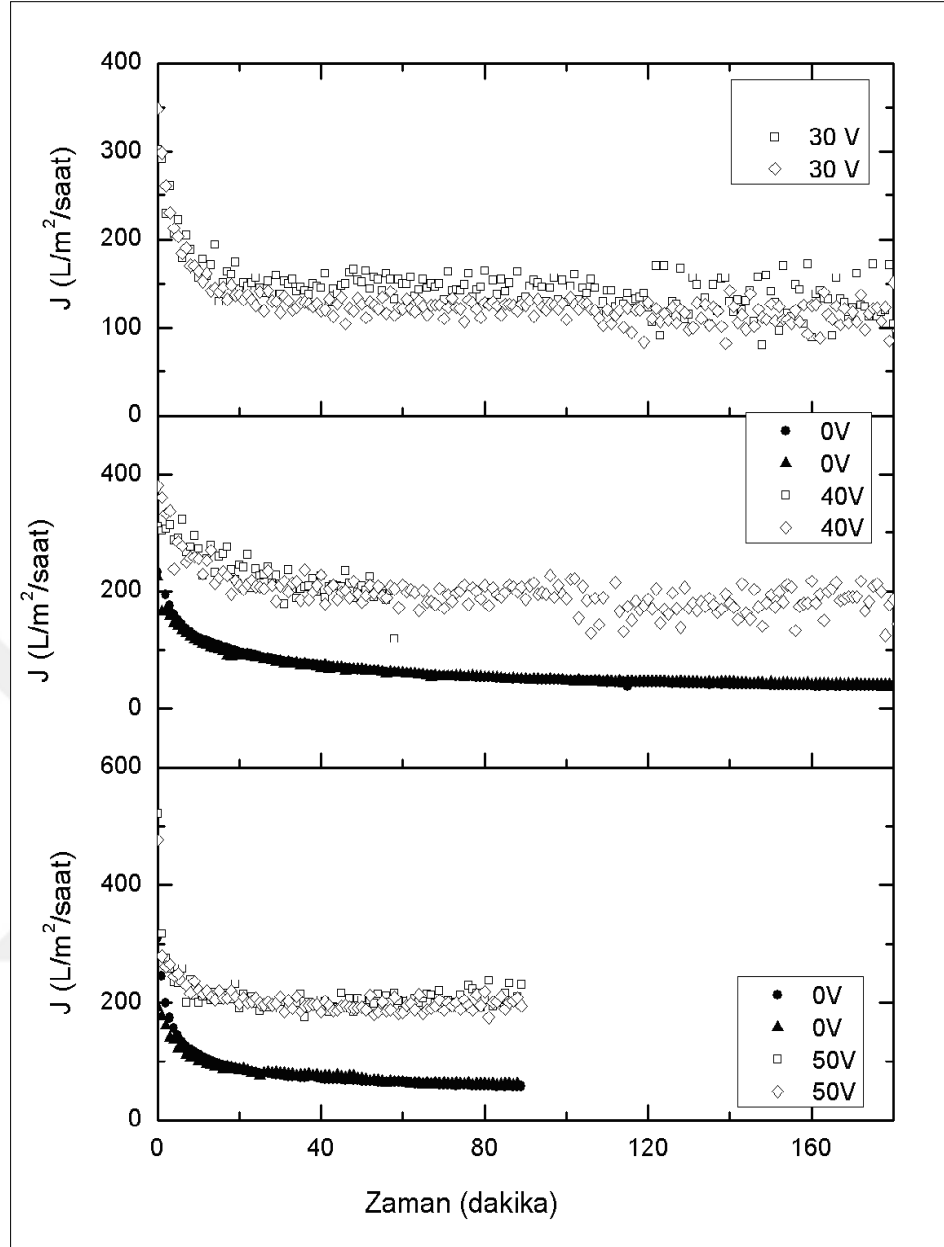
Kirlenme direnç değerleri (R_t) göz önüne alındığında elektriksel alan uygulanan modüllerde artan voltaj ile kirlenme sırasıyla %64.78, %73.52 ve %69,72 oranlarında azalma göstermiştir. Aktif çamur filtrasyon deneylerini takiben membran yüzeyini temizlemeden saf su ile yapılan deneylerdeki akı değerleri ise PES 0.05 μm membranlarından farklılık göstermiştir. Elektriksel alan uygulanmayan modüllerde 30 ve 40V için ortalama akılar ($j_{ort,t}$) 43.78 L/m²/sa. seviyelerinden 39.71 L/m²/sa. ($j_{ort,w}$) seviyesine düşüş göstermiştir. 50 V için bu değerler ise 61.07 L/m²/sa. ($j_{ort,t}$)’den 60.14 L/m²/sa. ($j_{ort,w}$) şeklinde düşüş göstermiştir. Elektriksel alan uygulanmayan PES 0.22 μm mikrofiltrasyon membranlarında PES 0.05 μm ultrafiltrasyon membranlar ile yapılan deneylerden farklı olarak konsantrasyon polarizasyonu gözlenmemiştir. Elektriksel alan uygulanan PES 0.22 μm mikrofiltrasyon membranlarında ise ortalama akılar 30V için 124.42 L/m²/sa.’den ($j_{ort,t}$) 123.46 L/m²/sa.’e ($j_{ort,w}$) düşerken, 40 V için 165.03 L/m²/sa.’ten ($j_{ort,t}$) 169.11 L/m²/sa.’e ($j_{ort,w}$) ve 50 V için de 202.06 L/m²/sa.’ten ($j_{ort,t}$) 250.31 L/m²/sa. ($j_{ort,w}$) değerleri ile artış göstermiştir. Elektriksel alanın konsantrasyon polarizasyona etkisi PES 0.22 μm membranlarda farklılık göstermiş gibi duruyorsa da 30 V ‘luk voltaj uygulamasında bu etki görülmediği gibi 50 V ile yapılan deneyler 90 dakika ile sınırlı olmasından dolayı 40 V ile elde edilen konsantrasyon polarizasyon tek başına kesin bir sonuç çıkarmak için yeterli olmamaktadır. PES 0.22 μm membran yüzeyleri temizlendikten sonra elde edilen akılar kıyaslandığında ise elektriksel alan uygulaması olan modüllerde 1.6 ile 2.2 kat oranında bir azalma söz konusudur. Bu oran PES 0.05 μm membranlarında 1.1 ile 1.50 arasında değişmektedir. Bu farklılık PES 0.22 μm membranın çok daha büyük gözenek boyutuna sahip olmasından dolayı beklenen bir durumdur.

Tablo 4.9: Ortalama akılar ve direnç değerleri (PES 0.05 μm).

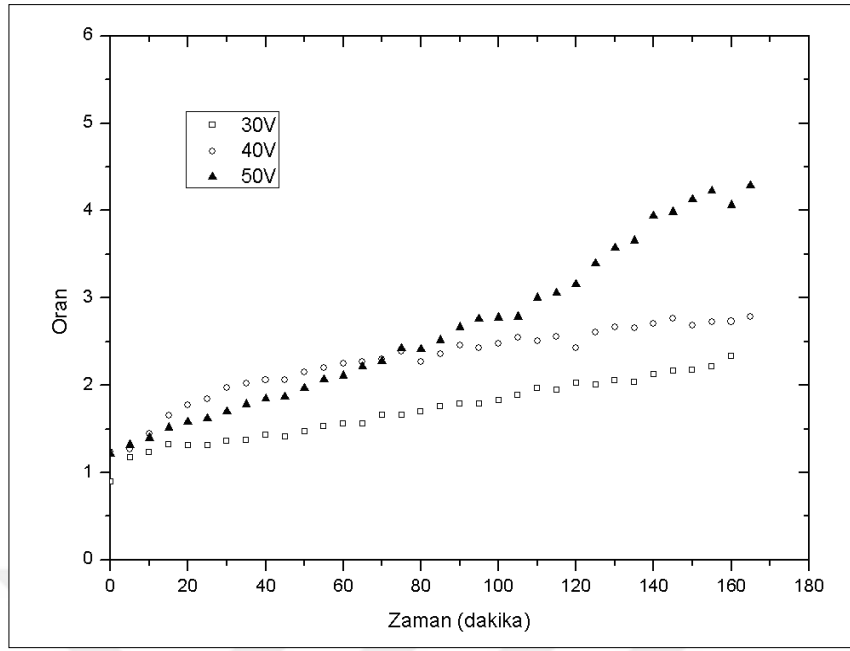
PES 0.05 μm		Voltaj (V)				
		0	30	0	40	50
Aktif Çamur	$J_{\text{aktif}}^{\text{t}}$ ($\text{L}/\text{m}^2/\text{sa}$)	55.22 ± 1.41	114.37 ± 2.36	66.74 ± 0.01	175.97 ± 8.85	238.19 ± 10.22
	R_{c}^{t} (m^{-1})	2.01×10^{12} $\pm 4.95 \times 10^{10}$	9.67×10^{11} $\pm 2.05 \times 10^{10}$	1.66×10^{12} $\pm 7.07 \times 10^8$	6.29×10^{11} $\pm 3.18 \times 10^{10}$	4.28×10^{11} $\pm 1.70 \times 10^{10}$
	$J_{\text{aktif}}^{\text{w}}$ ($\text{L}/\text{m}^2/\text{sa}$)	76.85 ± 8.55	106.56 ± 5.15	71.14 ± 6.43	147.24 ± 6.80	157.77
Yüzey Temizlenmeden Su	R_{w}^{t} (m^{-1})	1.45×10^{12} $\pm 1.63 \times 10^{11}$	1.05×10^{12} $\pm 1.47 \times 10^{11}$	1.58×10^{12} $\pm 1.63 \times 10^{11}$	7.52×10^{11} $\pm 3.46 \times 10^{10}$	7.01×10^{11}
	$J_{\text{aktif}}^{\text{w,p}}$ ($\text{L}/\text{m}^2/\text{sa}$)	339.55 ± 16.05	278.59 ± 11.32	315.12 ± 19.62	283.81 ± 14.16	166.14
Yüzey temizlendikten Sonra Su	$R_{\text{aktif}}^{\text{w,p}}$ (m^{-1})	3.44×10^{11} $\pm 4.10 \times 10^{10}$	3.97×10^{11} $\pm 1.56 \times 10^{10}$	3.52×10^{11} $\pm 2.19 \times 10^{10}$	3.90×10^{11} $\pm 1.98 \times 10^{10}$	4.57×10^{11}

Tablo 4.10: Ortalama akılar ve direnç değerleri (PES 0.22 μm).

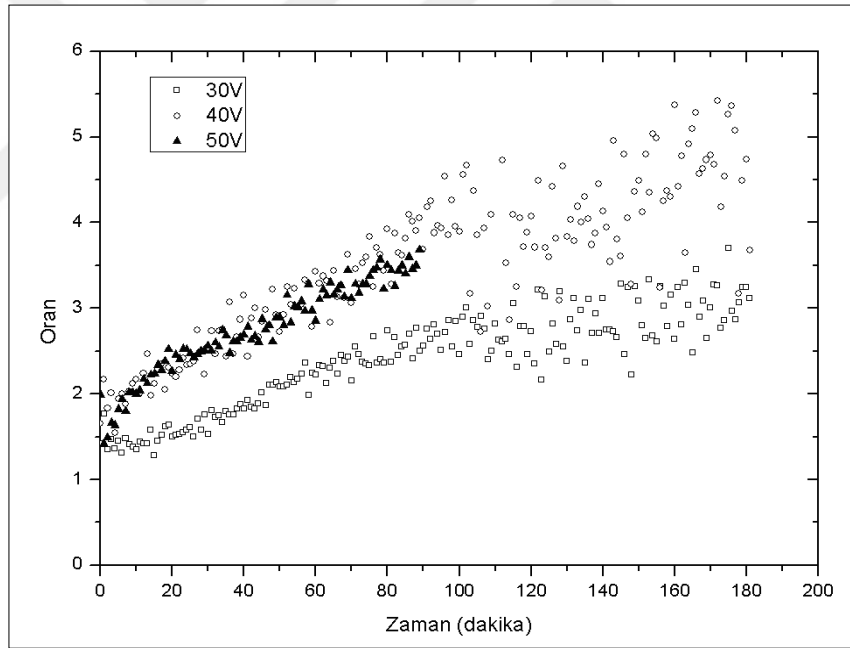
PES 0.05 μm		Voltaj (V)				
		0	30	0	40	50
Aktif Çamur	$J_{\text{aktif}}^{\text{t}}$ ($\text{L}/\text{m}^2/\text{sa}$)	43.78 ± 1.27	124.42 ± 10.08	43.78 ± 1.27	165.03	202.06 ± 8.59
	R_{c}^{t} (m^{-1})	2.53×10^{12} $\pm 7.78 \times 10^{10}$	8.91×10^{11} $\pm 7.21 \times 10^{10}$	2.53×10^{12} $\pm 7.78 \times 10^{10}$	6.70×10^{11} $\pm 2.83 \times 10^{10}$	5.48×10^{11} $\pm 2.33 \times 10^{10}$
	$J_{\text{aktif}}^{\text{w}}$ ($\text{L}/\text{m}^2/\text{sa}$)	42.71 ± 3.02	123.46 ± 1.14	42.71 ± 3.02	167.87 ± 3.12	250.31 ± 19.44
Yüzey Temizlenmeden Su	R_{w}^{t} (m^{-1})	2.79×10^{12} $\pm 2.12 \times 10^{11}$	9.02×10^{11} $\pm 1.10 \times 10^{10}$	2.79×10^{12} $\pm 2.12 \times 10^{11}$	6.58×10^{11} $\pm 5.37 \times 10^{11}$	4.43×10^{11} $\pm 3.39 \times 10^{10}$
	$J_{\text{aktif}}^{\text{w,p}}$ ($\text{L}/\text{m}^2/\text{sa}$)	980.95 ± 135.74	523.20 ± 21.64	980.95 ± 135.74	634.85	600.29
Yüzey temizlendikten Sonra Su	$R_{\text{aktif}}^{\text{w,p}}$ (m^{-1})	1.44×10^{11} $\pm 1.56 \times 10^{10}$	2.12×10^{11} $\pm 9.19 \times 10^9$	1.14×10^{11} $\pm 1.56 \times 10^{10}$	1.74×10^{11} $\pm 2.16 \times 10^9$	1.85×10^{11} $\pm 1.34 \times 10^{10}$



Şekil 4. 22:Farklı voltaj uygulamalarında elde edilen akı zaman grafikleri (PES 0.22 μm).



a)

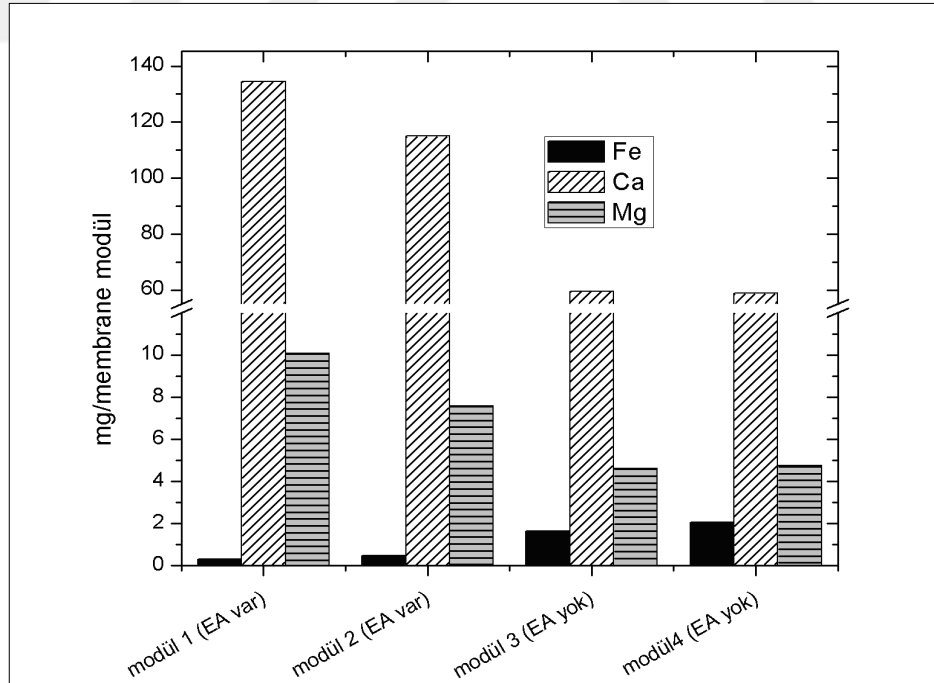


b)

Şekil 4.23: Elektriksel alan altında elde edilen akıların elektriksel alan olmayan membran akılarına oranı a. PES 0.05 μm , b. PES 0.22

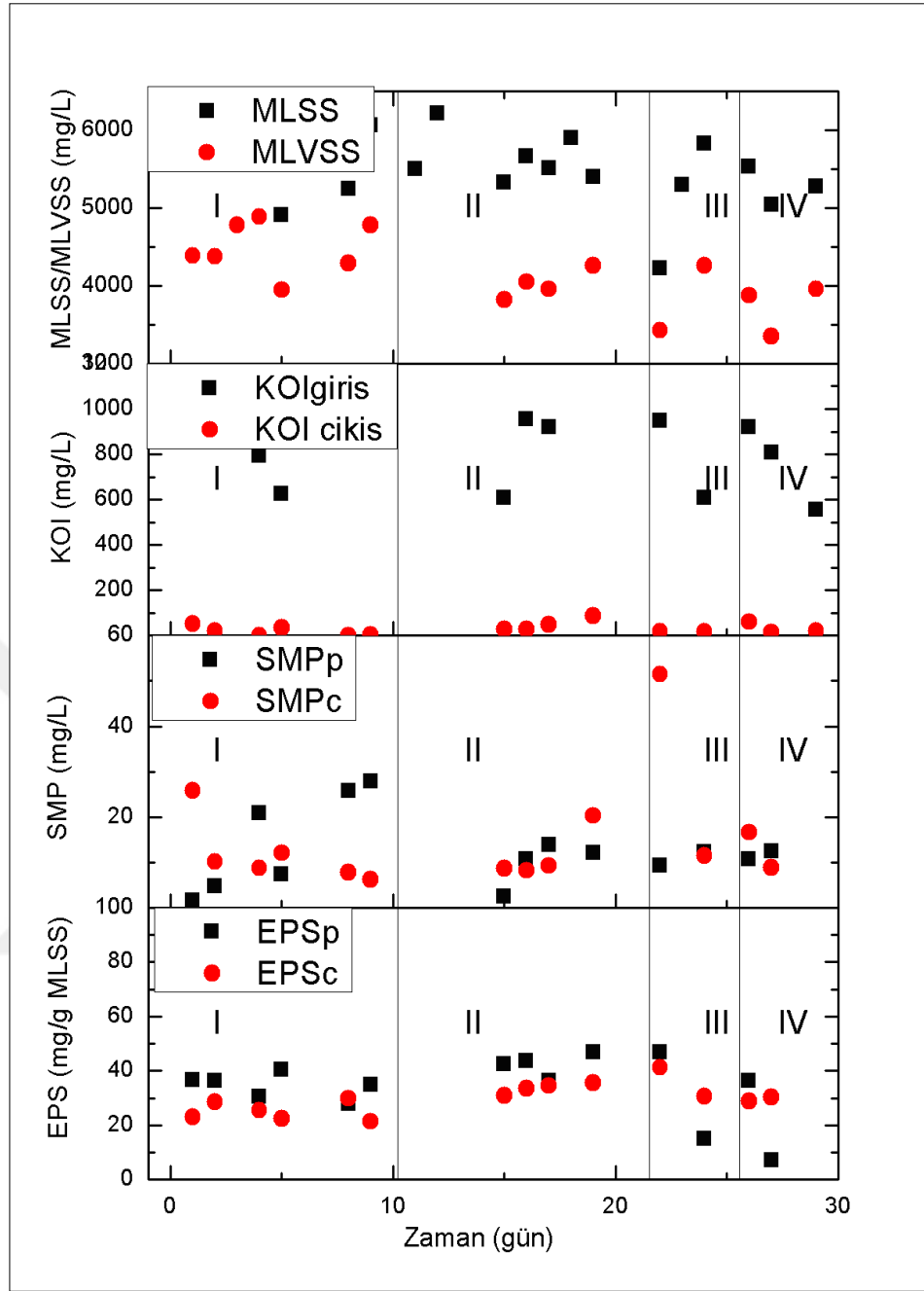
Elektriksel alan altında elde edilen akıların elektriksel alan olmayan membran modüllerinden elde edilen akılara oranları PES 0.05 μm ve PES 0.22 μm membranlar için Şekil 4.23’de verilmektedir. Başlangıçta kirlenme daha düşük olduğu için PES 0.05 μm membranda bu oran 30, 40 ve 50 V’ da sırasıyla 1.17, 1.27 ve 1.31 iken, zaman artıkça bu oran 2.3, 2.7 ve 4.1 kat seviyelerine yükselmiştir. PES 0.22 μm membranlarda ise başlangıç akılarındaki oran 1.41, 1.66 ve 1.99 iken, deney sonunda 30 V, 3 kat ve 40 V ise 5 kat oranlarında bulunmuştur. 50 V ile yapılan deney daha kısa sürmüş ancak 90 dakikalık sürede görülen eğilim 40 V ile benzerlik göstermiştir.

Membran yüzeyi temizlendikten sonra elde edilen akılar incelendiğinde ise elektriksel alan uygulanan modüllerde akının diğerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum inorganik kirlenme kaynaklıdır. Proje kapsamında demir anot kullanılarak yapılan elektriksel alan deneylerinde membran yüzeyindeki inorganik kirliliğin tespiti amacıyla kirlenmenin en fazla olduğu 10 V deneylerin bitiminde PES 0.22 μm membran modüllerinden pH’sı 3.0 ayarlanmış 1 L su geçirilmiş ve toplanan suda toplam demir, toplam kalsiyum ve magnezyum analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4. 24 de verilmektedir.

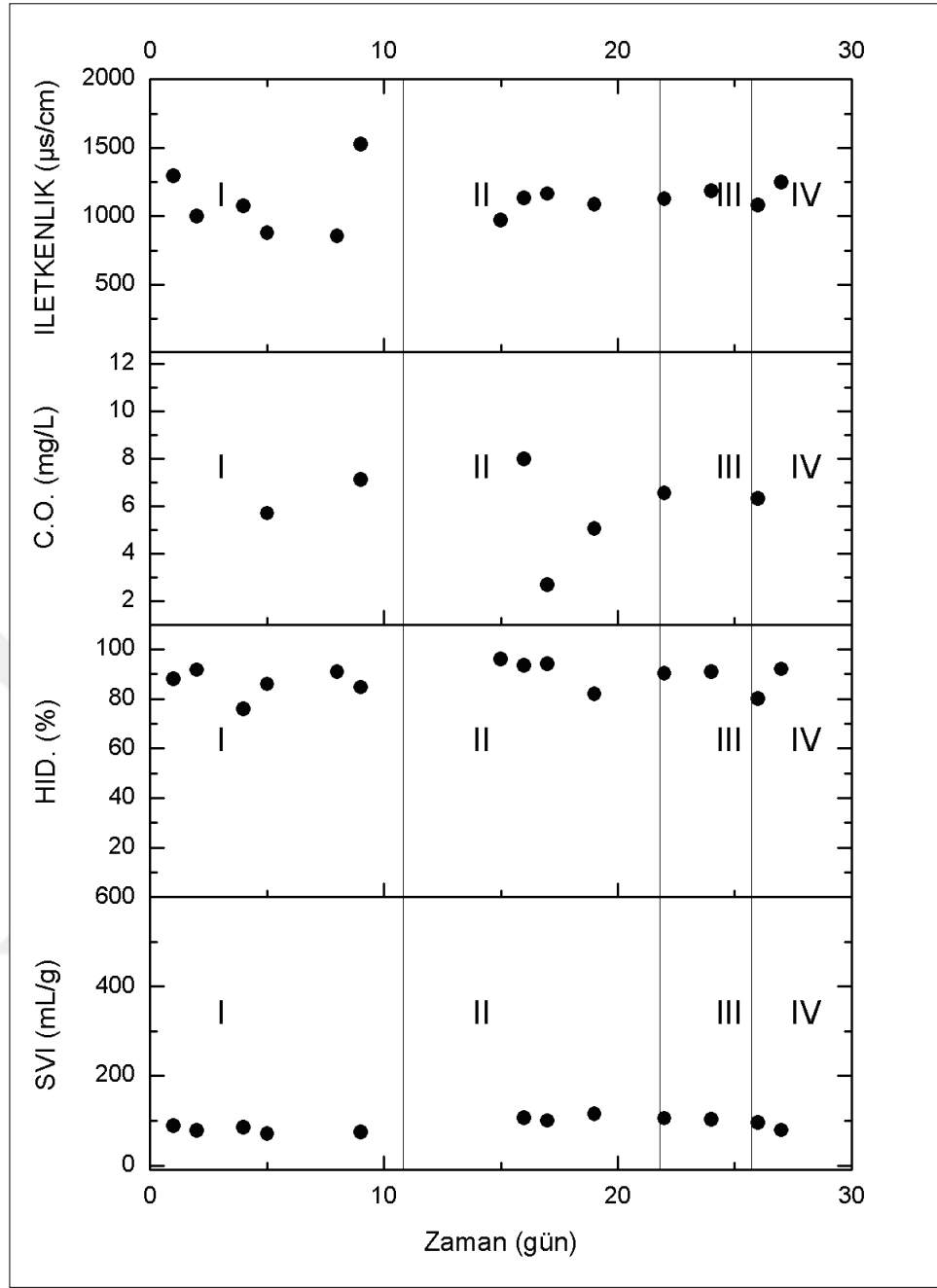


Şekil 4.24: PES 0.22 μm membranları ile 10 V ile yapılan deney sonucunda membran yüzeyindeki demir, kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonları.

Elektriksel alan uygulanan modüllerin katot tarafında (membranın arkasında ve membranla temas halinde) pH 10 ve üzerine çıkmaktadır. Toplam kalsiyum miktarı elektriksel alan uygulanan modüllerde 110-130 mg seviyesinde iken elektriksel alan uygulanmayan modüllerde bu değer 60 mg seviyelerinde kalmaktadır. Benzer şekilde magnezyum konsantrasyonu da elektriksel alan uygulanan modüllerde iki kat daha yüksek (10 mg) çıkmıştır. Demir konsantrasyonu bütün membranlarda düşük olmakla birlikte elektriksel alan uygulanan membranlarda diğerlerine oranla dört kat daha düşük (yaklaşık 0.5 mg) çıkmıştır. Bu demirin artan pH (~10) ile çözünürlüğünün azalmasından kaynaklanmaktadır. Membran yüzeyindeki temel inorganik kirletici kalsiyum çökelekleridir. Katot bölgesinde artan pH nedeniyle membran yüzeyinde kalsiyum çökelekleri oluşmakta ve bu da ek bir direnç oluşturmaktadır. 50 V' da yapılan deney incelendiğinde gözenek direncinin dominant olduğu kek direncinin neredeyse ihmal edilebilir seviyede olduğu görülmektedir.



Şekil 4.25: Platin elektrotla yüksek voltaj uygulamalarında reaktördeki MLSS, MLVSS, KOI_{giris} , KOI_{cikis} , SMP ve EPS değişimleri (I: PES 0.05 μm sürekli, II: PES 0.05 μm ON/OFF, III: PES 0.22 μm ON/OFF, IV: PES 0.22 μm sürekli).



Şekil 4.26: Platin elektrotla gerçekleştirilen yüksek voltaj uygulamalarında reaktördeki iletkenlik, çözünmüş oksijen, hidrofobisite ve Ç.H.İ. değişimleri (I:PES 0.05 µm sürekli, II:PES 0.05 µm ON/OFF, III:PES 0.22 µm ON/OFF, IV: PES 0.22 µm sürekli).

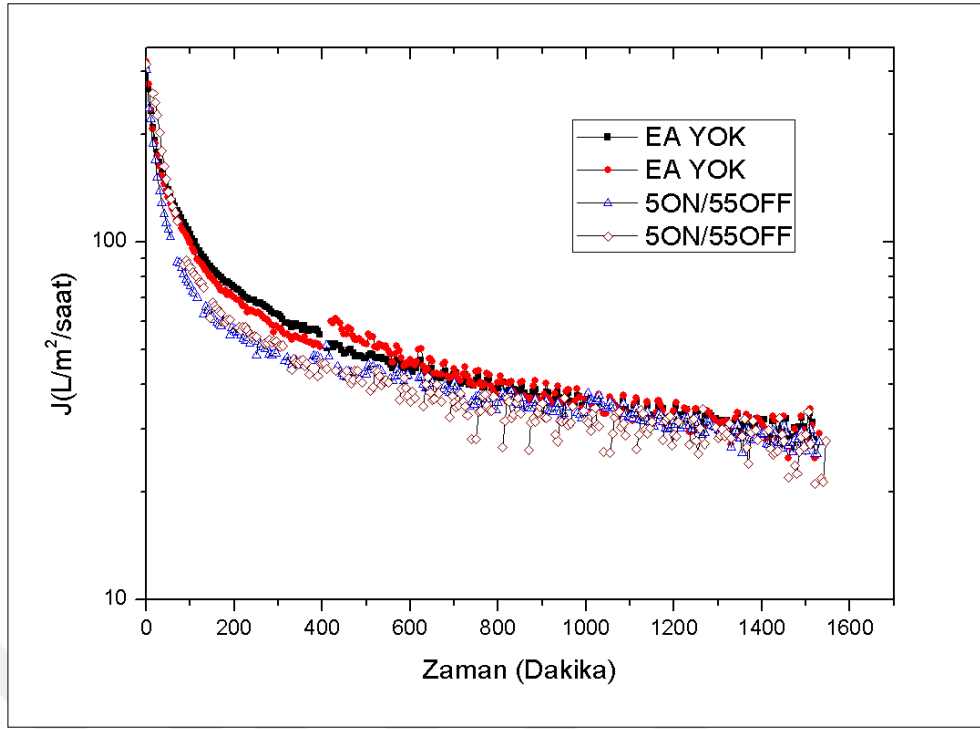
4.3. Aralıklı Filtrasyon Çalışmaları

7 numaralı deney setinde aralıklı filtrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneyler, belli bir süre modüllere elektrik akımı verilip (ON) belli bir süre ise kesilerek (OFF) gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar, öncelikle PES 0.05 μm membran farklı aralıklarda ve voltajlarda gerçekleştirilmiştir. Daha sonra benzer deneyler PES 0.22 μm membran kullanılarak tekrarlanmıştır. Reaktör işletim parametreleri Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir. Atıksuyun karışık sıvı askıda katı konsantrasyonu ortalama olarak 5300 ± 380 mg/L seviyelerinde ayarlanmıştır. Uçucu askıda katı konsantrasyonu ise 3750 ± 450 mg/L'dir.

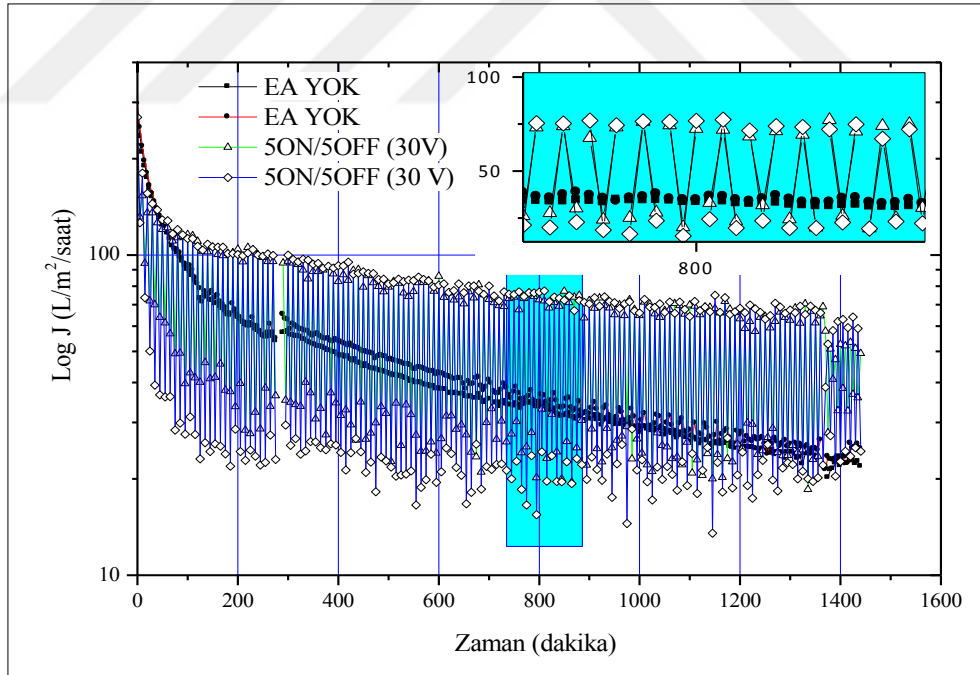
PES 0.05 μm membran ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen akı zaman grafikleri Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da verilmiştir. Ortalama süzüntü akıları ve elde edilen dirençler ise Tablo 4.11'de yer almaktadır. Öncelikle düşük elektrik tüketimi sağlaması amacı ile 5 dakika ON ve 55 dakika OFF (5ON-55OFF) çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.27). Genel olarak akı zaman profilleri benzerlik göstermekle birlikte elektriksel alan uygulanan modüllerde biraz daha düşük akılar elde edilmiştir. Elektriksel alan uygulanmayan iki modülde ortalama son akı 30 L/m²/sa. seviyelerindeyken, elektriksel alan uygulanan modüllerde 25.8 L/m²/sa. olarak hesaplanmıştır. Daha sonra kirli membranlar ile saf su deneyleri yapılmıştır. Elde edilen süzüntü akılarının voltaj uygulanan ve uygulanmayan membranlarda da arttığı görülmüştür. Hatta elektriksel alan uygulanmış membranlarda bu artış çok daha yüksek olmuştur. Gözenek dirençlerini belirlemek için yapılan deneylerde de, daha önceki deneylerde olduğu gibi voltaj uygulamasının PES 0.05 μm 'da yüksek olduğu görülmüştür. 5 dakika ON 55 dakika OFF deneylerde beklenen akı artışı elde edilemediğinden deneylere 5 dakika ON 5 dakika OFF modunda devam edilmiştir. Şekil 4.28' de 30 V elektriksel alan altında iki adet membran modülünden ve iki adet elektriksel alan uygulanmayan membran modüllerinden elde edilen akılar verilmiştir. Elektriksel alan varlığında, akılarda ani zıplamalar gerçekleşmiş olup elektriksel alanı kesildiğinde ise ani düşüşler gözlemlenmiştir. Maksimum ve minimum akılar arasındaki fark yaklaşık 70 L/m²/sa.' dir. Çoklu data ortalaması alındığında (10 data veya fazlası), elektriksel alan uygulanan modüllerde akı, diğer modüllere göre filtrasyon başlangıcında bir miktar daha düşük olmasına rağmen 800. dakika sonrasında elektriksel alan uygulanan datalar daha yüksek çıkmışlardır. Elektriksel alan uygulamasının neden olduğu farkın daha net ortaya konulması için kümülatif

hacim zaman grafikleri çizilmiş ve Şekil 4.30'da sunulmuştur. Hacim zaman grafiklerinin eğimleri incelendiğinde 250. dakikadan sonra elektriksel alan altında elde edilen eğrilerin eğimlerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu yaklaşık 800. dakikada toplanan toplam hacimlerin eşitlendiği ve daha sonrasında elektriksel alan uygulamasının akıdaki artışlardan dolayı daha fazla süzüntü sağladığı görülmektedir. Tablo 4.11'de ortalama akılar incelendiğinde elektriksel alan altında 30 V ile işletilen modüllerde ortalama süzüntü akısı 42.90 ± 1.80 L/m²/sa. iken, elektriksel alan uygulanmayan modüllerde akı 22.84 ± 0.59 L/m²/sa. mertebesinde bulunmuştur. Saf su ile yapılan deneylerdeki akılara bakıldığında voltaj uygulanmayan membranlardaki akıların 22.84 ± 0.59 L/m²/sa.' ten 28.36 ± 3.13 L/m²/sa. seviyesine, elektriksel alan uygulanan modüllerde ise akıların 42.90 ± 1.80 L/m²/sa.' ten 61.51 ± 5.52 L/m²/sa. değerlerine çıktığı görülmektedir. Saf su ile yapılan deneylerde elektriksel alanı uygulanmadığından bu akı değeri tamamen membran yüzeyinde oluşan kek, gözenek direnci ve membran direncinden kaynaklanmaktadır. 40V altında yapılan deneyde elde edilen akı zaman grafikleri Şekil 4.29'da verilmektedir. Bu deneyde her bir dakikada bir akı belirlenmişken bir önceki deneyde her beş dakikada bir akı belirlenmişti. Bu nedenle akılarda daha dağınık bir görüntü söz konusudur. Ancak ani yükselmeler ve ani düşüşler bu voltaj seviyesinde de tespit edilmiştir.

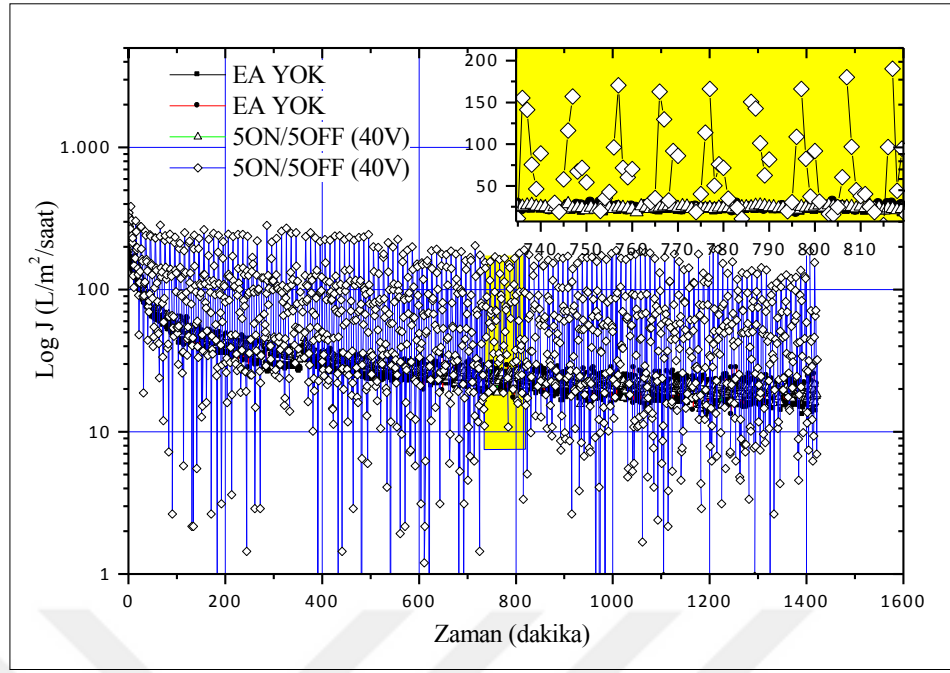
Şekil 4.30'daki kümülatif hacim zaman grafikleri incelendiğinde elektriksel alan uygulamasının neden olduğu fark çok net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Deneyin başlangıcından itibaren akılar çok daha yüksek seviyelerde olmuş, bir gün sonunda ise toplanan toplam hacim elektriksel alan uygulanan modülde diğerlerinden iki kat daha fazla çıkmıştır. Ortalama süzüntü akıları incelendiğinde elektriksel alan uygulanmayan modüllerde akı 19.60 ± 2.57 L/m²/sa. iken elektriksel alan uygulanan modülde bu değer 40 V için 52.77 L/m²/sa. seviyesine çıkmıştır.



Şekil 4.27: Akı zaman grafikleri (PES 0.05 μm , 5 dakika ON 55 dakika OFF, 30 V).



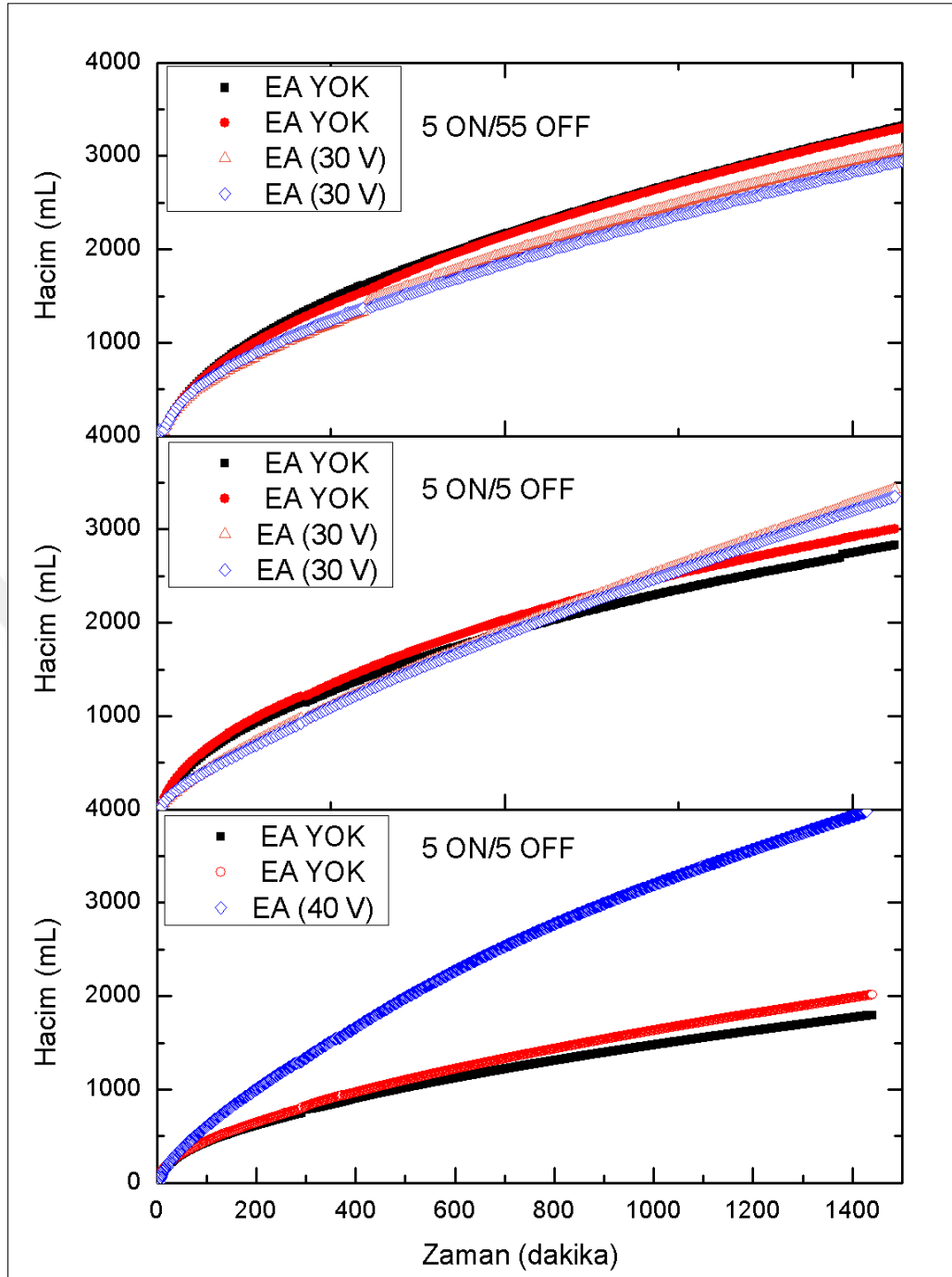
Şekil 4.28: Akı zaman grafikleri (PES 0.05 μm , 5 dakika ON 5 dakika OFF, 30 V).



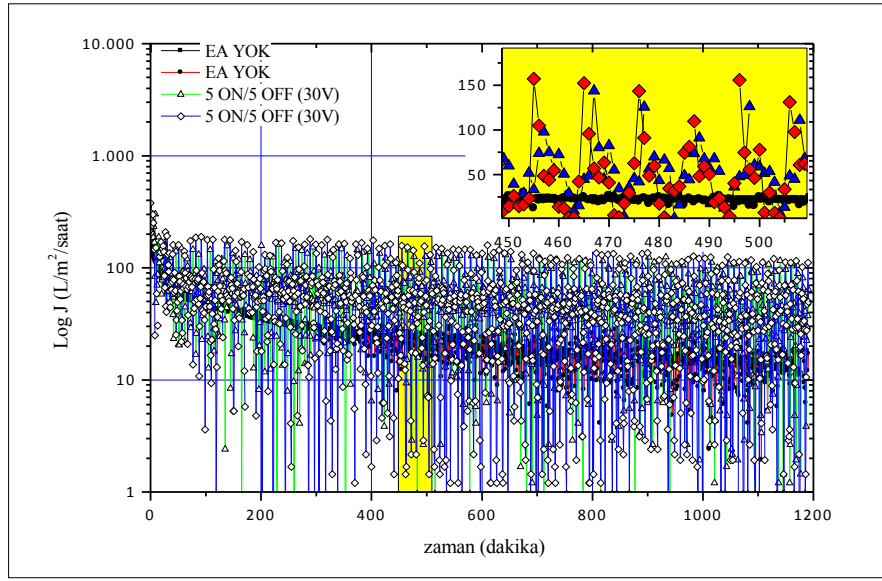
Şekil 4.29: Akı zaman grafikleri (PES 0.05 μm , 5 dakika ON/5 dakika OFF, 40 V).

Tablo 4.11: Aralıklı deneylerde elde edilen ortalama akılar ve dirençler (PES 0.05 μm).

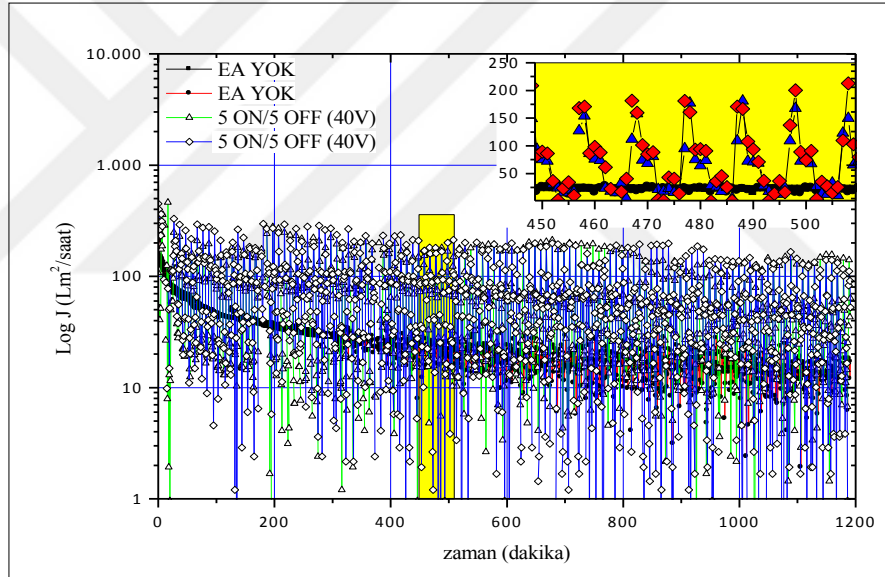
PES 0.05 μm		Aktif Çamur		Yüzey Temizlenmeden Su		Yüzey Temizlendikten Sonra Su	
Voltaj (V)	Voltaj süresi (dak.)	$J_{t,ort}$ (L/m ² /sa.)	R_t (m ⁻¹)	$J_{cp,ort}$ (L/m ² /sa.)	R_{cp} (m ⁻¹)	$J_{m+p,ort}$ (L/m ² /sa.)	R_{m+p} (m ⁻¹)
0	5-ON	30.41±0.54	3.64×10^{12} $\pm 6.36 \times 10^{10}$	33.55±2.38	3.52×10^{12} $\pm 2.62 \times 10^{11}$	254.11±43.37	4.42×10^{11} $\pm 7.57 \times 10^{10}$
30	55-OFF	25.79±4.00	4.35×10^{12} $\pm 6.58 \times 10^{11}$	55.41±1.75	2.00×10^{12} $\pm 6.36 \times 10^{10}$	244.25±13.19	4.31×10^{11} $\pm 2.26 \times 10^{10}$
0	5-ON	22.84±0.59	4.84×10^{12} $\pm 1.27 \times 10^{11}$	28.36±3.13	3.93×10^{12} $\pm 4.31 \times 10^{11}$	282.64±20.17	3.92×10^{11} $\pm 2.80 \times 10^{10}$
30	5-OFF	42.90±1.80	2.58×10^{12} $\pm 1.06 \times 10^{11}$	61.51±5.52	1.81×10^{12} $\pm 1.63 \times 10^{11}$	151.30±14.77	7.34×10^{11} $\pm 7.19 \times 10^{10}$
0	5-ON	19.60±2.57	5.69×10^{12} $\pm 7.50 \times 10^{11}$	55.06±1.87	2.01×10^{12} $\pm 7.07 \times 10^{10}$	253.02±17.94	4.38×10^{11} $\pm 3.11 \times 10^{10}$
40	5-OFF	52.77	2.09×10^{12}	41.29	2.68×10^{12}	429.37	2.57×10^{12}



Şekil 4.30: Kümülatif hacim zaman grafikleri (PES 0.05 μm).



Şekil 4.31: Akı zaman grafikleri (PES 0.22 μm , 5 dakika on/5 dakika off, 30 V).



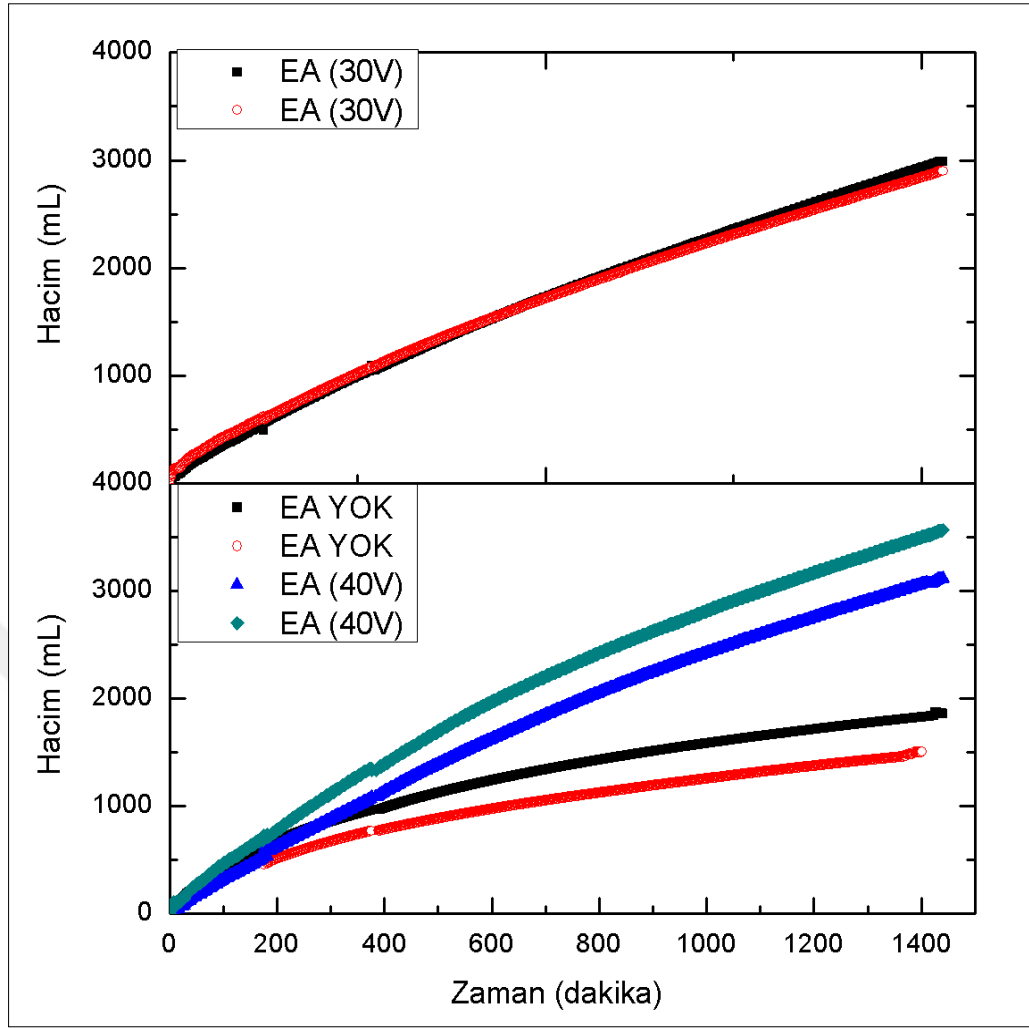
Şekil 4.32: Akı zaman grafikleri (PES 0.22 μm , 5 dakika on/5 dakika off, 40 V).

Pes 0.22 μm ile yağılan deneylerde elde edilen akı zaman grafikleri Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de verilmiştir. Tablo 4.12’de ise ortalama akılar ve dirençler özetlenmiştir. Sonuçlar PES 0.05 μm membranı ile yapılan deneylere benzerlik göstermektedir. Ani akı artışları ve ani akı düşüşleri elektriksel alan uygulaması ve kesilmesi ile gerçekleşmektedir. 30 V elektriksel alan uygulandığında ortalama akılar 37.40 ± 2.75 L/m²/sa. iken 40 V uygulamasında 40.61 ± 3.26 L/m²/sa. olarak tespit edilmiştir. Her iki voltaj için uygulamasında elektriksel alan uygulanmayan modülde ortalama membran süzüntü akısı ise 14.55 ± 0.58 L/m²/sa. olarak hesaplanmıştır. Saf

su ile yapılan deneylerdeki süzüntü akıları incelendiğinde voltaj uygulanmayan modüllerde konsantrasyon polarizasyonunun olmadığı görülmektedir; atıksu filtrasyonu süzüntü akısı $14.55 \text{ L/m}^2/\text{sa.}$ iken saf su ile bu değer $11.96 \text{ L/m}^2/\text{sa.}$ 'tir. Elektriksel alan uygulanan modüllerde saf su ile yapılan deneylerde ise elde edilen süzüntü akıları, atıksu ile yapılan deneylerden daha yüksek akılar vererek konsantrasyon polarizasyonuna işaret etmektedir. Ancak daha önce PES $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ membranı ile yapılan deneylerde olduğu gibi bu deneyde de membran üzerindeki kek yapısı PES $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ membranına göre daha kalın bir tabaka ve geçirgen özelliktedir. Kümülatif hacim zaman grafikleri ise Şekil 4.33'de sunulmuştur. Bir günde toplanan hacim kıyaslandığında, elektriksel alan uygulamasının hem 30V hem de 40V 'da elektriksel alan uygulaması yapılmayan membranlardan yaklaşık iki kat daha fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 4.12: Aralıklı deneylerde elde edilen ortalama akılar ve dirençler (PES $0.22 \text{ }\mu\text{m}$).

		Aktif Çamur		Yüzey Temizlenmeden Su		Yüzey Temizlendikten Sonra Su	
Volta j (V)	Voltaj süresi (dak.)	J_{ort} ($\text{L/m}^2/\text{sa.}$)	R_t	J_{ort} ($\text{L/m}^2/\text{sa.}$)	R_w	J_{ort} ($\text{L/m}^2/\text{sa.}$)	R_{m+p}
0	5-ON 5-OFF	14.55 ± 0.58	$7.61 \times 10^{12} \pm 3.04 \times 10^{11}$	11.96 ± 1.97	$9.39 \times 10^{12} \pm 1.57 \times 10^{12}$	885.65 ± 32.82	$1.25 \times 10^{11} \pm 4.24 \times 10^{09}$
30		37.40 ± 2.75	$2.97 \times 10^{12} \pm 2.19 \times 10^{11}$	47.76 ± 3.69	$2.32 \times 10^{12} \pm 1.84 \times 10^{11}$	366.22 ± 46.10	$3.04 \times 10^{11} \pm 3.82 \times 10^{10}$
0		14.55 ± 0.58	$7.61 \times 10^{12} \pm 3.04 \times 10^{11}$	11.96 ± 1.97	$9.39 \times 10^{12} \pm 1.57 \times 10^{12}$	885.65 ± 32.82	$1.25 \times 10^{11} \pm 4.24 \times 10^{09}$
40		40.61 ± 3.26	$2.74 \times 10^{12} \pm 2.19 \times 10^{11}$	63.26 ± 17.88	$1.82 \times 10^{12} \pm 5.09 \times 10^{11}$	294.64 ± 11.46	$4.79 \times 10^{11} \pm 1.61 \times 10^{11}$



Şekil 4.33: Kümülatif hacim zaman grafikleri (PES 0.22 μm).

4.4. Farklı MLSS Konsantrasyonlarının Elektriksel Alan Altında Membran Kirlenmesine ve Süzüntü Akılarına Olan Etkisi

Bu deney aşamasında (8 numaralı deney seti) PES 0.05 μm membran ile 40 V voltaj uygulanarak sırası ile 1260 mg/L, 6500 mg/L ve 12650 mg/L karışık sıvı askıda katı (MLSS) konsantrasyonlarına sahip atık suda kirlenme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı MLSS konsantrasyonlarında elektriksel alan varlığında ve yokluğunda membran elde edilen süzüntü akı dataları ile ortalama akı ve direnç değerleri hesaplanarak, farklı MLSS konsantrasyonları için karşılaştırılmıştır. Bunun için ilk olarak atık su ile 0 ve 40 V altında 180 dakika filtrasyon gerçekleştirilmiştir. Atık su ile yapılan filtrasyon sonunda, membran yüzeyinde oluşan biyofilmden SMP ve EPS analizleri yapılmak üzere numune alınmıştır. Bu analiz sonuçları,

karbonhidrat ve protein konsantrasyonları üzerinden kıyaslanmıştır. Ek olarak membran filtrasyonu sırasında elektriksel alan uygulanan ve uygulanmayan modüllerden elde edilen süzüntülerden de numune alınarak SMP analizleri protein ve karbonhidrat konsantrasyonları açısından değerlendirilmiştir. Devamında membranlar temizlenmeden saf su ile filtrasyon yapılarak konsantrasyon polarizasyon dirençleri hesaplanmıştır. Son aşamada membranlar fiziksel olarak temizlenerek saf su ile filtrasyon tekrarlanmış ve por dirençleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.13 ve 4.14’de sırasıyla de her üç MLSS konsantrasyonunda atıksu özellikleri, kirlenme direnç değerleri, Tablo 4.15 ve 4.16’da ise reaktör ve süzöntü içeriğindeki karbonhidrat-protein konsantrasyonları yer almaktadır.

Tablo 4.13. 3 farklı karışık sıvı askıda katı konsantrasyonlardaki atıksu özellikleri.

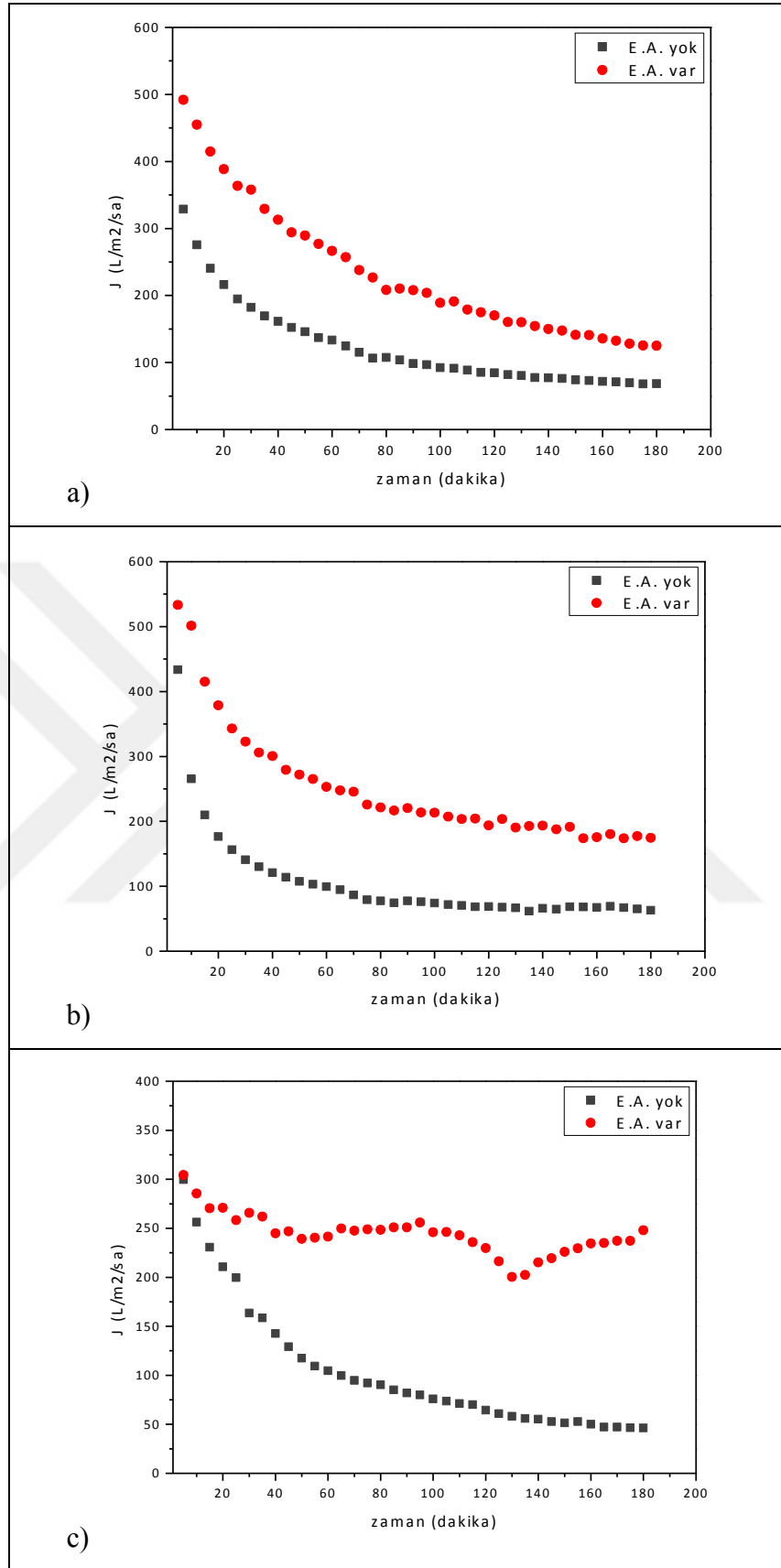
MLSS (mg/L)	KOI giderim verimi (%)	pH	İletkenlik (μ s/cm)	Hidrofobisite (%)	SVI (mL/g)
1260	95.9	7,70	743	88.7	59.5
6500	95.2	7,21	934	92.7	85.4
12650	95.3	7,46	912	96.0	65.2

Her üç MLSS konsantrasyonunda KOİ giderim verimi %95 seviyelerinde oldukça etkin bir verim gösterirken çamur çökebilme özellikleri de çamur hacim indeks değerlerine göre oldukça iyi niteliktedir. İletkenlik 1260 mg/L konsantrasyonda 743 μ s/cm ile en düşük değerde iken diğer iki konsantrasyonda 900 μ s/cm seviyelerine çıkmıştır. Bu iletkenlik değerleri uygulanan voltaj değerinde (40 V) elde edilen elektrik akımına etki etmektedir. Nitekim 743, 934 ve 912 μ s/cm değerlerinde elektrik akımları sırasıyla 0.655 ± 0.07 , 0.936 ± 0.06 ve 0.933 ± 0.02 mA şeklindedir.

Tablo 4.14: 3 farklı karışık sıvı askıda katı konsantrasyonlarında 0 ve 40 V altında direnç ve akıdaki değişimler.

MLSS Kons. (mg/L)	Voltaj (V)	Jort (L/m ² /s)	Rt (m ⁻¹)	Rm+Rp (m ⁻¹)	Rc (m ⁻¹)	Rp (m ⁻¹)	Rc /Rt	Rp /Rt
1260	0	79.4 ±5.1	1.4×10 ¹²	2.5×10 ¹¹	1.1×10 ¹²	1.95×10 ¹⁰	0.82	0.01
	40	153.6 ±10.5	7.2×10 ¹¹	2.8×10 ¹¹	4.4×10 ¹¹	4.30×10 ¹⁰	0.62	0.06
6500	0	70.9 ±5.1	1.6×10 ¹²	2.4×10 ¹¹	1.3×10 ¹²	4.00×10 ⁹	0.85	0.00 3
	40	189.5 ±11.3	5.8×10 ¹¹	2.4×10 ¹¹	3.5×10 ¹¹	4.00×10 ⁹	0.59	0.00 7
12650	0	64.3 ±5.5	1.7×10 ¹²	2.73×10 ¹¹	1.5×10 ¹²	0.39×10 ¹¹	0.84	0.02
	40	220.58 ±5.4	5.0×10 ¹¹	3.43×10 ¹¹	1.6×10 ¹¹	1.09×10 ¹¹	0.32	0.22

Atık su ile yapılan filtrasyon deneylerinde elektriksel alanın uygulanmadığı modüllerden elde edilen süzüntü akı değerleri artan MLSS konsantrasyonuna göre sırası ile 79.42, 70.88 ve 64.34 L/m²/sa. şeklindedir. MLSS konsantrasyonu arttıkça ortalama akı değerlerinde azalma olmaktadır. Bu durum elektriksel alan varlığında ise tam tersi etki yaratarak artan MLSS konsantrasyonu ile ortalama süzüntü akı değerleri sırasıyla 153.61, 189.5 ve 220.58 L/m²/sa. şeklinde artış göstermiştir. Toplam kirlenme direnç değerleri süzüntü akılarına paralel olarak elektriksel alan olmadığında artan MLSS konsantrasyonu ile sırasıyla 1.4×10¹², 1.56×10¹² ve 1.73×10¹² m⁻¹ değerlerini alırken elektriksel alan varlığında 7.21×10¹¹, 5.83×10¹¹ ve 5.02×10¹¹ m⁻¹ şeklinde azalmıştır.



Şekil 4.34: 3 farklı MLSS konsantrasyonunda süzüntü akı değişimleri, a) 1260 mg/L, b) 6500 mg/L ve c) 12650 mg/L.

Tablo 4.15: 3 farklı MLSS konsantrasyonunda reaktördeki atık suyun protein ve karbonhidrat konsantrasyonları.

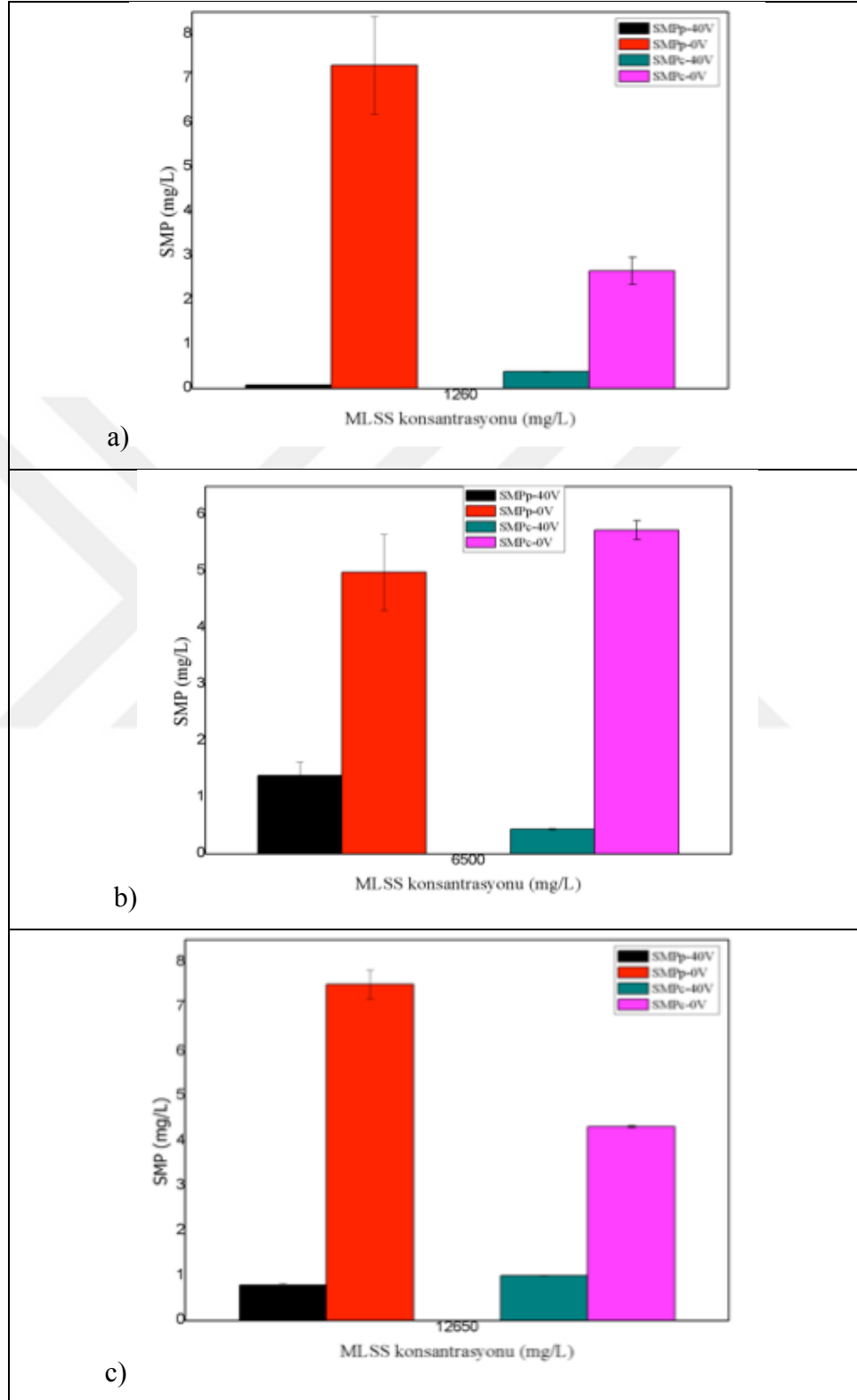
	Reaktör			
MLSS kons (mg/L)	SMP _p (mg/L)	SMP _c (mg/L)	EPSP (mg/L)	EPSC (mg/L)
1260	3.00±0.3	5.2±0.7	37.9±0.5	79.8±0.3
6500	13.58±0.5	5.7±0.5	169.5±9.8	101.9±6.4
12650	13.5±0.8	8.2±0.5	138.3±1.9	282.5±13.4

Tablo 4.16: 3 farklı MLSS konsantrasyonunda 0 ve 40 V altında süzüntüdeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonları.

MLSS kons. (mg/L)	Süzüntü				
	SMP _p (mg/L)	SMP _c (mg/L)	pH	iletkenlik µs/cm	Voltaj (V)
1260	4.94±0.11	10.00±0.69	7.47	692	0
	2.59±0.31	4.85±0.98	11.68	2880	40
6500	6.73±0.87	3.64±0.57	7.06	874	0
	5.86±0.91	4.39±0.42	11.98	4000	40
12650	12.35±0.99	5.44±0.21	7.64	887	0
	21.67±1.96	4.23±0.20	11.69	3660	40

Deney sonunda farklı MLSS konsantrasyonlarda membranlar üzerinde oluşan biofilmden alınan numunelerdeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonlarını belirlemek üzere SMP_{p-c} analizleri yapılmıştır. 1260 mg/L MLSS konsantrasyona sahip olan atıksu ile yapılan deneylerdeki biyofilm analizlerinde SMP_p ve SMP_c değerleri elektriksel alan uygulanmayan modüllerde, uygulanan modüllere göre oldukça yüksek olduğu, bu oranın SMP_p'de ortalama 105 kat SMP_c'de ise 7 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. İkinci deney olan 6500 mg/L konsantrasyonda ise elektriksel alan uygulanan modüllerdeki biyofilm içeriğindeki karbonhidrat ve protein değerleri elektriksel alanın uygulanmadığı modüllere göre kayda değer seviyelerde düşük olduğu görülmüştür. Voltajın uygulanmadığı modüllerdeki SMP_p, SMP_c, voltaj uygulanan modüllere kıyasla sırasıyla; 3.60 ve 13.25 kat daha fazla protein ve karbonhidrat konsantrasyonu gözlenmiştir. Son olarak 12650 mg/L MLSS

konsantrasyonundaki biyofilmlerde elektriksel alan uygulanan modüllerde de SMP_p ve SMP_c sırasıyla, 9.49 ve 4.31 oranlarında daha düşük değerlerde yer almıştır.



Şekil 4.35: 3 farklı konsantrasyonda biyofilmdaki EPS_p , EPS_c , SMP_p ve SMP_c konsantrasyon grafikleri, a) 1260 mg/L, b) 6500 mg/L ve c) 12650 mg/L.

4.5.Farklı Membran Tipinin Elektriksel Alan Uygulamasında Membran Kirlenmesine Etkisi

Daha önce farklı voltajlarda PES 0.05 μm membran ile yapılan deneylerde 20 V'tan itibaren ortalama akılarda bir artış ve toplam membran direnci, R_t 'de azalma olduğu görülmüştür. Bu bilgi ışığında 9 numaralı deney setinde farklı membran tiplerine ait çalışmalar için karışık ester (ME 0.10 μm), polikarbonat (PC 0.10 μm) ve polietersülfon (PES0.10 μm) membranları seçilmiştir. Çalışılan 30 V'luk voltaj, önceki 5 farklı voltaj çalışmalarında gösterdiği gözle görülür net akı artışı (ortalama 2.5 kat) sağladığı için seçilmiştir. Daha yüksek voltajlar enerji maliyetleri düşünülerek uygulanmamıştır.

Çalışılan atıksuyun MLSS ve MLVSS değeri sırasıyla 4670 ± 210 ve 3065 ± 105 mg/L dir. Hidrofobisite, vizkozite ve iletkenlik değerleri $\%78.6 \pm 2.1$, 1.25 ± 0.13 mPa.s ve 1045 ± 25 $\mu\text{s/cm}$ olarak ölçülmüştür. Reaktörde analizlenen SMP_p 3.8 ± 0.7 mg/L iken EPS_p 130.4 ± 8.6 mg/L mertebesindedir. SMP_c ve EPS_c değerleri sırasıyla 10.0 ± 1.2 mg/L ve 165.5 ± 17.6 mg/L olarak ölçülmüştür. Reaktörde KOİ giderim verimi $\% 90$ 'ın üzerinde olup $\text{KOİ}_{\text{giriş}}$ ve $\text{KOİ}_{\text{çıkış}}$ değerleri de sırası ile 943.5 ± 12.5 ve 56.8 ± 1.2 mg/L şeklindedir.

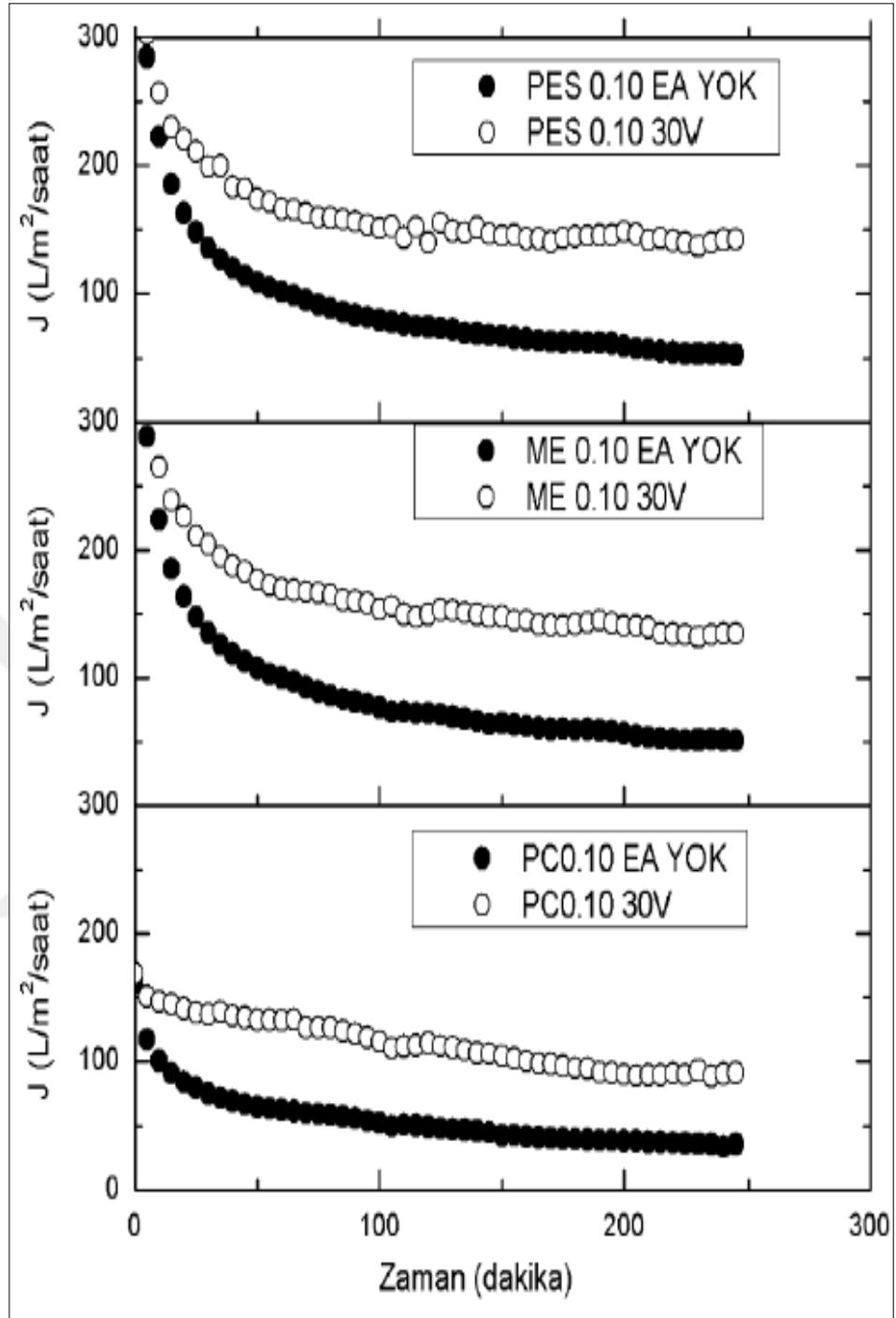
Bu çalışmada elde edilen akı zaman grafikleri Şekil 4.36'da verilmektedir. Tablo 4.17'de ise ortalama akılar ve direnç değerleri sunulmuştur. Aynı gözenek boyutundaki PES, ME ve PC 0.10 μm 'lik membranların elektriksel alan altında ortalama akı değerleri sırasıyla 142.8, 136.9 ve 90.5 L/m²saat'dir. Her bir membranın elektriksel alanın uygulanmadığı şartlarda gösterdikleri ortalama akılar ile kıyaslandığında elektriksel alan varlığında PES ve ME membranlar 2.55 kat artış gösterirken PC membran ise 2.47 kat şeklinde bir artış göstermiştir. Yine toplam direnç değerleri (R_t) her üç membranda da elektriksel alan uygulanan modüllerde $\%60.36 \pm 0.80$ oranında azalmıştır. 30 V ile yaratılmış kuvvetli bir elektriksel alan altında kirleticilerin membran yüzeyinden uzaklaştırılmasına, gözenek ve kek direncinde azalmaya ve buna bağlı olarak da akılarda belirgin bir artışa sebep olduğu söylenebilir. Aynı zamanda elektroozmotik akı değerleri akılardaki artışın önemli nedenlerinden birisidir. Elektroozmotik akı da en iyi performansı ME gösterirken en düşük değeri PC membranı göstermiştir. Elektriksel alan altında en düşük performansı PC membranın göstermesine ozmotik akının bu membranda düşük değerde olması etkin olabilir.

Tablo 4.17’de membranların temas açıları verilmektedir. Temiz membranlara bakıldığında en hidrofilik özelliği ME membranı ($21.8^{\circ} \pm 4.7^{\circ}$) gösterirken bunu sırası ile PES ve PC ($35.3^{\circ} \pm 8.4^{\circ}$ ve $66.5^{\circ} \pm 1.6^{\circ}$) membranları takip etmiştir. ME membran PES membrana göre biraz daha hidrofilik özellik göstermesine rağmen her iki koşulda da ortalama süzüntü akıları birbirine çok yakın olup, voltaj altındaki akılar ile bu akıların elektriksel alan uygulanmamış membrandaki süzüntü akılarına oranı ise aynıdır (2.55).

Farklı membran tiplerini için elde edilen elektroozmotik akım değerleri Şekil 4.37’de verilmektedir. ME membranından elde edilen ozmotik akı daha yüksek seviyelerde seyrederken bunu PES membranı izlemiştir. En düşük ozmotik akı ise PC membranında görülmektedir. Voltaj uygulanmayan şartlarda ME membranın ortalama süzüntü akısı PES membranından daha düşük olmasına rağmen elektriksel alan altındaki akılar ile oranlandığında aynı oranlara sahip olmasının nedeni aradaki elektroozmotik akı farkıdır.

Tablo 4.17: Temas açısı değerleri.

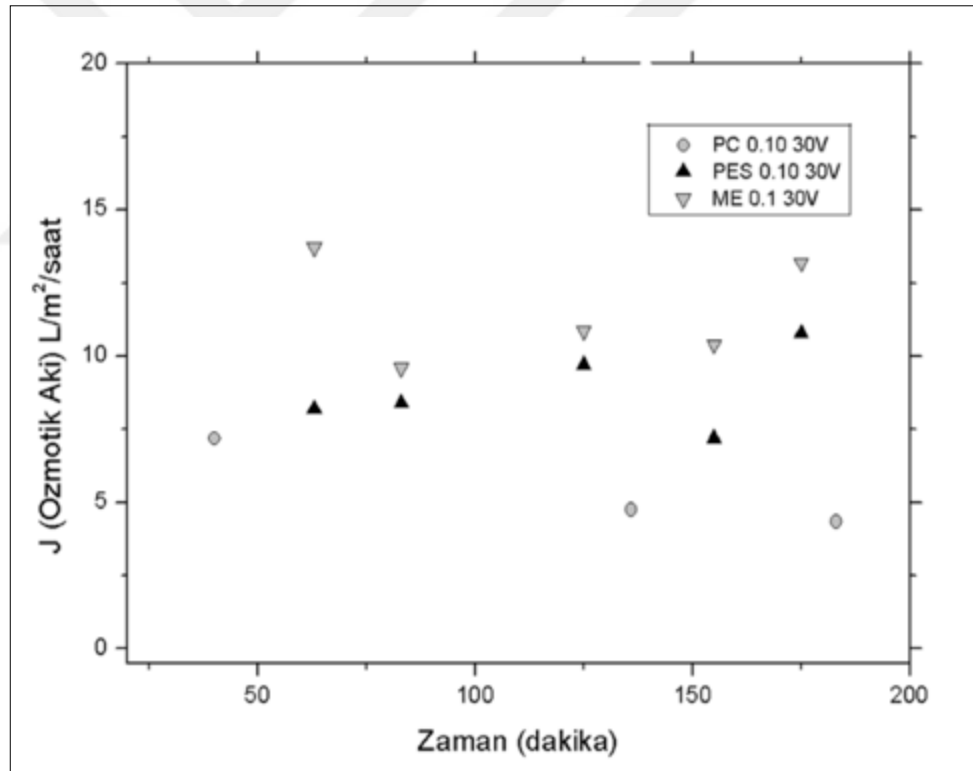
Membran Tipleri	Temas Açısı ($^{\circ}$)
Temiz PES 0.10 Membran	35.3 ± 8.4
30V PES 0.10 Membran (4 saat)	9.5 ± 7.6
Temiz PC 0.10 Membran	66.5 ± 1.6
30V PC 0.10 Membran (4 saat)	74.8 ± 2.8
Temiz ME 0.10 Membran	21.8 ± 4.7
30V ME 0.10 Membran (4 saat)	36.0 ± 6.4



Şekil 4.36. PES, ME ve PC (0.10 μm) membranların zamana karşı akı grafikleri.

Tablo 4.18: PES, ME ve PES 0.10 µm membranlara ait direnç ve ortalama akı değerleri.

Membran	PES 0.10 (0 V)	PES 0.10 (30V)	ME 0.10 (0V)	ME 0.10 (30 V)	PC 0.10 (0 V)	PC 0.10 (30 V)
J_o , Ort. akı (L/m ² saat)	56.0	142.8	53.6	136.9	36.6	90.5
R_t (m ⁻¹)	1.84×10^{12}	7.21×10^{11}	1.92×10^{12}	7.52×10^{11}	2.81×10^{12}	1.14×10^{12}
J_{cp} , Ort. akı (L/m ² saat)	62.8	202.9	59.5	241.6	301.7	713.2
R_{cp} (m ⁻¹)	1.64×10^{12}	5.08×10^{11}	1.73×10^{12}	4.26×10^{11}	3.39×10^{11}	1.44×10^{11}
$R_m + R_p$ (m ⁻¹)	1.42×10^{11}	1.60×10^{11}	2.90×10^{11}	1.53×10^{11}	2.69×10^{11}	1.53×10^{11}
R_c (m ⁻¹)	1.70×10^{12}	5.61×10^{11}	1.63×10^{12}	5.99×10^{11}	2.54×10^{12}	9.87×10^{11}



Şekil 4.37: PES, ME, PC 0.10 µm membranların elektroozmotik akım grafikleri.

4.6. Araştırma Bulgularının Değerlendirilmesi

1 numaralı deney setinde organik maddenin parçalanma hızı ve aktif çamurun filtre edilebilirliğine elektriksel alanın etkisi üzerine yapılan bu deneylerde; demir elektrot uygulamalarında 0.5 ve 2.5 V/cm değerlerinde KOİ parçalanma hızında bir artış ve giderim veriminin de %90 civarında olduğu görülmüştür. Ancak 5 V/cm elektriksel alan altında giderim verimi %70 oranlarına kadar düşmüştür ki bu, çözünen demirin mikrobiyal aktiviteyi inhibe ettiğini göstermektedir. Aynı zamanda 2.5 ve 5 V/cm değerlerinde filtrasyon özellikleri de titanyum ve kontrol reaktörleri ile kıyaslandığında gittikçe artan bir performans gözlenmiştir. Çünkü demir çökeltileri, membran kirleticileri süzerek ortamdan uzaklaştırmış ve yüksek dirençli kek tabakasının oluşumunu önlemiştir. Böylece filtrasyon verimi gittikçe artış göstermiştir. Filtrasyon özellikleri elektriksel alanın artışı ile yükselmiş olsa da aynı zamanda KOİ parçalanma hızında da azalmaya sebep olmaktadır. Bu yüzden optimum dizayn için kritik bir voltaj değerinin belirlenmesi önemlidir.

2 numaralı deney setinde yapılan düşük voltaj deneylerinde elektriksel alan uygulanacak ve uygulanmayacak modüller ilk 3 gün voltaj uygulanmadan denenmiş ve bu süre sonunda ortalama akı değerlerinde $6.76 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ bir fark görülmüştür. Değerlendirmeler bu fark gözeterek yapılmıştır. Kalan 4 günlük süreçte voltaj altında olan ve olmayan modüller arasındaki fark 4, 8, 12 ve 0 V altında sırasıyla 6.72 , 7.11 , 3.96 ve $4.27 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ şeklinde hesaplanmıştır. Başlangıçtaki akı farkı 4 ve 8 V değerlerinde kayda değer bir değişim göstermezken 12 V altında %41.42 oranında azalmıştır. Elektriksel alan uygulanmayan modüllerdeki ortalama akı değerleri sırasıyla 20.98 ± 1.62 , 22.49 ± 0.06 , 19.06 ± 1.93 , 17.37 ± 1.63 ve $13.79 \pm 0.35 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ şeklinde azalma gösterirken, elektriksel alan altındaki modüllerdeki ortalama süzüntü akıları 0, 4, 8, 12 ve 12 V' da sırasıyla 14.22 ± 1.35 , 15.77 ± 1.82 , 11.95 ± 0.13 , 13.41 ± 0.32 ve $9.52 \pm 0.50 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ şeklindedir. Voltaj uygulanan modüllerde karşılaşılan bu sonuçlar 12 volt gibi bir değer iyileştirici bir özelliği olduğunu vurgularken elektriksel alanın yaratmış olduğu inorganik kirlenmenin daha verimli bir sonuç için engel teşkil ettiğini göstermektedir. Nitekim 12 V uygulamanın sonunda elektriksel alan altında olan ve olmayan modüllerin membran yüzeyleri karşılaştırıldığında gözle görülür şekilde elektriksel alan atındaki membran yüzeyinin oluşan biyofilm tabakasının beyaz bir tabaka ile kaplandığı gözlenmiştir. Başka bir

deneyde Pes 0.22 μm kullanılarak 10 V ile yapılan deney sonunda membran yüzeyinden yapılan analizde (Şekil 4.2) kalsiyum miktarı 110-130 mg seviyesinde olup bu miktar elektriksel alan uygulanmayan modüllerde 60 mg seviyelerinde kalmıştır. Voltaj uygulandığında katot tarafında (membran arkasında) pH'nın 10 ve üzerine çıkması kalsiyum çökmesine sebep olacak ortamı sağlamıştır. Bu tür bir inorganik kirlenme düşük voltajda baskın bir parametre olarak karşımıza çıkmış olup aynı zamanda elektriksel alan altındaki membranlarda gözeneklerin de daha fazla kirlenmesine sebep olarak, bunu gözenek direnci (R_p) olarak karşımıza çıkarmaktadır. 7 günün sonunda kirlenme potansiyelleri karşılaştırılırken, gözenek + membran direnci hesaplamalarında (R_m+R_p) kullanılan ortalama akı (J_{m+p}) değerleri elektriksel alan altında $103.63\pm3.09 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ iken bu değer voltaj uygulaması olmayan modüllerde $296.47\pm13.92 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ şeklinde hesaplanmıştır. Bu fark gözenek direncine (R_p) sırasıyla $4.02\times10^{11}\pm8.34\times10^{10}$ ve $2.95\times10^{10}\pm1.48\times10^{10} (\text{m}^{-1})$ şeklinde yansımıştır.

3 numaralı deney setinde ilk 90 dakikada, gerek voltaj uygulanan ve gerekse de uygulanmayan membran modüllerinde yüksek akı düşüşleri gerçekleşmiştir. İlk akılar $250 \text{ L/m}^2/\text{sa}$. seviyelerinden $55-65 \text{ L/m}^2/\text{sa}$. seviyelerine inmiştir. 5 V ile elde edilen elektriksel alan uygulamasının membran akılarında önemli bir değişime neden olmadığı akı artışın % 15 seviyesinde kaldığı görülmektedir. Membran modüllerinin fiziksel yıkanmasının ardından akım 30 V' a çıkarılınca gerek voltaj uygulanmayan modüller ile kıyaslandığında ilk akı ve gerekse de 1 saatlik süre sonunda elde edilen son akılar arasında önemli farklılıklar görülmüştür. 30 V elektriksel alan uygulaması akıyı önemli oranda artırırken, membran kirlenmesini azaltma eğilimi göstermektedir. 30 V elektriksel alan uygulamasında membran akılarında 2.5 kat mertebesinde bir artış elde edilmiştir. Son akı değeri elektriksel alan uygulanmayan membran modüllerinde $50 \text{ L/m}^2/\text{sa}$. seviyesinde iken, 30 V uygulanan membranlarda $135 \text{ L/m}^2/\text{sa}$. seviyelerine ulaşmıştır. Elektriksel alanın kesilmesi sonucu 2 saat içinde membran akıları dört membranda da benzer değerlere ulaşmıştır. Daha sonra membran modülleri fiziksel olarak yıkanmış ve voltaj 50 V değerine çıkarılmıştır. Ortalama süzüntü akıları karşılaştırıldığında 50 V ile elde edilen süzüntü akısı seviyelerinde kalarak 30 V ile elde edilen orandan daha düşük çıkmıştır ki bunun sebebi sürekli aynı membranın kullanılmasından dolayı gittikçe daha fazla kirlenmesi olarak düşünülebilir. Son bir 50 V çalışması ise membran

yüzeyi temizlenmeden sadece elektriksel alan uygulanarak yüzeyde oluşan kekin elektroforetik kuvvetler ile uzaklaştırılıp uzaklaştırılamayacağını test edilmesi amacıyla yapılmıştır. membran modülleri 170 dakika elektriksel alan olmadan çalıştırılmasını takiben temizlemeden 30 dakikalık elektriksel alanın uygulanması şeklinde çalıştırılmıştır. Voltaj uygulanmayan modüllere ait süzüntü akısı 52.97 L/m²/sa. iken, elektriksel alan altında bu değer 99.79 L/m²/sa. olarak hesaplanmış ve 1.9 oranında bir artışı sağlamıştır. bulunurken, modül 4' de (COM7) akı 76.6 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak yüksek voltajda elektroforetik kuvvetlerin membran yüzeyinde oluşan keki uzaklaştırabildiğini söyleyebiliriz.

4 numaralı deney seti PES 0.05 µm hiçbir fiziksel temizleme yapılmadan 10 V ile başlanıp 50 V ile son bulmuştur. 10-0 V, 20-0 V, 30-0 V, 40-0 V ve 50-0 V sırası ile deney gerçekleştirilmiştir. İki modül her bir voltaj sonunda uygulanan elektriksel alan süresi kadar voltaj uygulanmadan çalıştırılırken karşılaştırma yapabilmek amacı ile de iki modüle hiç elektriksel alan uygulanmamıştır. Voltaj uygulaması sırasında elde edilen ortalama süzüntü akıları uygulanmayan modüllerinkine oranla sırası ile 1.21, 1.55, 2.22, 3.55 ve son olarak 4.72 şeklinde olmuştur. Membranlarda herhangi bir temizleme yapılmadan da 30 V ile birlikte kayda değer bir akı artışının olduğu görülmüştür. Herbir voltaj sonunda elektriksel alansız çalıştırılan modüllerin ortalama akıları, hiç voltaj uygulanmayan modüller ile kıyaslandığında da sırasıyla 1.21, 1.15, 1.22, 1.58 ve 1.93 şeklinde bir fark göstermiştir. Bu veriler elektriksel alanın etkisi altında gerçekleşen iki olayın; elektroforetik etkinin ve elektroozmotik akışın süzüntü akılarında özellikle de 30 V itibari ile kayda değer bir şekilde artışa sebep olduğunu gösterirken elektroforetik kuvvetin membran yüzeyinden uzaklaştırmış olduğu kirleticiler sayesinde voltaj uygulanmadığı süreçte dahi elektriksel alansız çalıştırılan diğer iki modüle göre ortalama süzüntü akıları yüksek olmuştur. Elektriksel alan uygulanan modüller ani voltaj kesimi bir miktar akı düşüşüne sebep olurken her yeni voltaj uygulamaya geçişte de hızlı bir akı artışı olmuştur. Voltaj geçişleri sırasında akılardaki bu azalma ve artış şeklindeki değişim elektroozmotik akının süzüntü akısındaki etkinliği açısından önemlidir. Akı, 40 V'a geçişte 35.6 L/m²/sa artarken 0 V'a geçişte 33.8 L/m²/sa seviyelerinde azalmıştır. 50 V'a geçişte ise artış 53.9 L/m²/sa. ve 0 V'a geçişte de bu değer aynı şekilde 53.9 L/m²/sa değerlerinde hesaplanmıştır. 50 V süresince elde edilen ortalama akı değeri 102.42 L/m²/sa. olarak hesaplanmış bu voltajda başlangıç akısı (J_{ilk}) 91.20 L/m²/sa. ve son akı (J_{son}) 103.25 L/m²/sa.

gittikçe artan bir çizgi izlemiştir. Voltaj süresince süzüntü akısında diğer voltajların aksine gittikçe azalan değil artan bir trend gözlenmiştir ki bu değer 19.2 L/m²/sa seviyelerindedir. Sabit bir elektroozmotik akış etkisi (53.9 L/m²/sa) devam ederken yüksek voltaj daha yüksek bir foretik kuvvet etkisi yaratmış ve membran yüzeyinden kirleticileri uzaklaştırarak süzüntü akısının voltaj süresince artan bir şekilde davranmasını sağlamıştır. Herhangi bir temizleme prosesi ile müdahale edilmeyen bu membranların, gittikçe kirlenebilme potansiyeline rağmen voltaj altında yüksek verimlerde seyredebilmesi elektriksel alanın etkinliğini göstermektedir.

5 numaralı deney setinde daha önceki deney setlerinin sonuçları da göz önüne alındığında, laboratuvar ölçekli çalıştırmış olduğumuz batık membran elektro-biyoreaktörler de kuvvetli bir elektriksel alanı yaratabilecek voltaj uygulaması yapıldığında membran kirlenmesini azaltacak ve buna bağlı olarak ortalama denge akılarında artış sağlayacak sonuçlara ulaşmak mümkün olmaktadır. 6 numaralı deney setinden farklı olarak bu deney setinde her voltaj değişiminde fiziksel temizleme uygulanmıştır ve bu, akı oranlarına yansımıştır. Nitekim, 6 numaralı deney setinde 20 V itibari ile elektriksel alan altında elde edilen süzüntü akılarının kontrol gurubu (0 V) süzüntü akılarına oranı sırasıyla, 1.55, 2.22, 3.55 ve 4.72 şeklinde iken 7 numaralı deney setinde bu oranlar 2.24, 2.74, 4.02 ve 5.31 şeklindedir. Bu deney setinde voltaj uygulanmadan çalıştırılan süre (700 dakika) bir önceki deney setine oranla (125 dakika) çok daha yüksek olmasının rağmen fiziksel temizlemenin de bir miktar artışa sebep olduğu görülmektedir.

Kirlenme dirençlerine baktığımızda ise gözenek kirlenmesinin her voltaj artışında elektriksel alan uygulanan membranlardaki belirgin artışı dikkat çekmektedir. Bu değer elektriksel alanlı membranlar için %11.8'den başlayıp %45.4 seviyelerine ulaşırken elektriksel alan uygulanmayan membranlarda ise ortalama %5.15 olarak kalmıştır. Bu fark çok yüksek olup gözenek kirlenmesindeki artışların azaltılması gerekliliğini de ortaya koymaktadır. Gözenek kirlenmesinin önlenmesi için kısa süreli anot katot değişiklikleri yapılarak katot bölgesinin pH'sının düşmesi ve çökeleklerin membran yüzeyinden uzaklaştırılması uygulamaları yapılabilir.

6 numaralı deney seti iki farklı gözenek boyutundaki (00.5 ve 022 µm) PES membranı ile sırası ile 30, 40 ve 50 V için yapılmıştır. Voltaj uygulanmayan modüllerin ortalama süzüntü akıları kıyaslandığında PES 0.22 µm membrandan elde edilen değerlerin PES 0.05 µm membranlarına kıyasla daha düşük olduğu

görülmüştür. Bu değerler PES 0.22 μm için 43-61 L/m²/sa. seviyelerinde iken PES 0.05 μm de ise 55-74 L/m²/sa. aralığında hesaplanmıştır. Elektriksel alan uygulandığında her iki gözenek boyutunda voltaj uygulanmayan modüllere göre önemli oranda artışlar olmuştur. PES 0.05 μm membranda 30 V itibari ile sırasıyla 2.07, 2.64 ve 3.60 şeklinde sıralanırken PES 0.22 μm membranlarında bu oranlar 2.84, 3.76 ve 3.30 şeklindedir. Son değer PES 0.22 μm ile yapılan 50 V deneyinin 90. dakika da kesilmesi sebebi ile düşük kaldığı düşünülmektedir. Daha önce yapılan deneylerde voltaj artışı ile oranların gittikçe arttığı zaten bu tez kapsamında ortaya konmuştur. 30 ve 40 V göz önüne alındığında PES 0.22 membranları ile elde edilen oranların çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Gözenek kirlenmesinin daha düşük olması ve konsantrasyon polarizasyonunun olmaması süzöntü akılarına daha yüksek oranlarda artışlara neden olmuştur.

30 ve 40 V için yapılan elektroozmotik akıların ortalama değerleri sırasıyla 9.86 ± 1.12 L/m²/sa. ve 32.52 ± 6.39 L/m²/sa.. Özellikle deneyin ilerleyen zamanlarında elektroozmotik akıdaki artışlar görülmektedir. 30 V'da elektroozmotik akı çok yüksek değilken voltaj arttıkça bu değer oldukça önemli seviyelere ulaşmıştır. Bu durum elektroozmotik akının oldukça etkin olduğunu göstermektedir. Ancak elektriksel alan uygulamasının akılardaki önemli artışlara neden olması sadece elektroozmotik akımla açıklanamaz. Elektroozmotik akımın özellikle yüksek voltajlarda yüksek seviyelerde olduğu görülmekle birlikte, elde edilen akı artışlarının bağımsız olarak belirlenen elektroozmotik akıların çok daha üzerinde olduğu görülmektedir.

7 numaralı deney setinde PES 0.05 μm ile ilk olarak 5ON-55OFF dakikalık periyot ile 30 V altında atık su ile filtrasyon gerçekleştirilmiş, bunu 5ON-5OFF aralıklı 30 V ve 40 V deneyleri takip etmiştir. Ortalama süzöntü akıları kıyaslandığında 5ON-55OFF periyodu, elektriksel alan altında çalıştırılan modüllere (25.79 ± 4.00 L/m²/sa.) negatif etkide bulunmuş ve voltaj uygulanmayan modüllerden (30.41 ± 0.54 L/m²/sa.) daha düşük seviyelerde seyretmesine sebep olmuştur. Kirli membran ile yapılan saf su deneylerinde ise elektriksel alan altındaki modüllerden elde edilen akılar daha yüksek akılar vererek yine konsantrasyon polarizasyonuna işaret etmektedir. Gözenek direnci deneylerinden de elde edilen ortalama süzöntü akılar, elektriksel alan uygulanmayan membran modüllerinden yüksek çıkmıştır. Bu şekilde uzun OFF aralığının kullanımı elektriksel alan uygulamasını avantaja

çevirmekten oldukça uzaktır. Gerek gözeneklerdeki kirlenmeyi arttırması gerek konsantrasyon polarizasyonunda etkinliğini kaybetmesi düşük seviyede süzüntü akılarına sebep olmuştur. Ancak sürenin değişimi, 5ON-5OFF periyodu, 30 V ve 40 V altında elektriksel alan uygulanmayan modüller ile kıyaslandığında sırasıyla 1.88 ve 2.69 oranlarında bir artışa sebep olmuştur. Konsantrasyon polarizasyondaki azalış ise 40 V ile sağlanabilmiştir. PES 0.22 µm membranlar ile yapılan deneylerde daha önce deneylerde de olduğu gibi konsantrasyon polarizasyonu gözlenmemiştir. 5ON-5OFF elektriksel alan uygulaması 30 V ve 40 V için tekrarlanmış ve voltaj uygulanmayan membranlar ile kıyaslandığında sırasıyla, 2.57 ve 2.79 oranlarında ortalama süzüntü akısı artışı gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar ışığında PES 0.22 µm membranlarında konsantrasyon polarizasyonunun oluşmamasının aralıklı voltaj altında daha yüksek akı oranlarına sebep olabileceğini söyleyebiliriz.

Aralıklı akım uygulaması sürekli çalışmalarını önemli akı artışlarına neden olmaktadır. Ancak elektrik maliyetleri de göz önüne alınarak ekonomik optimizasyon yapılması gerekmektedir.

8 numaralı deney setinde 3 farklı karışık sıvı askıda konsantrasyonlarında (1260, 6500, 12650 mg/L) yapılan deneyde, elektriksel alan uygulanmayan modüllerde artan konsantrasyona paralel olarak ortalama süzüntü akıları sırasıyla 79.42, 70.88 ve 64.34 L/m²/sa. şeklinde bir azalma göstermiştir. Ancak elektriksel alan uygulanan modüllerden elde edilen ortalama süzüntü akıları artan askıda katı konsantrasyonuna rağmen 153.61, 189.5 ve 220.58 L/m²/sa. seviyelerinde değerler almıştır. Askıda katı katı konsantrasyonunun artışının elektriksel alan uygulamasına negatif bir etkisi olmadığı gibi, konsantrasyon artışı ile birlikte voltaj uygulanan modüllerin uygulanmayan modüllere ortalama süzüntü akıları oranlandığında sırasıyla, 1.93, 2.67 ve 3.43 şeklinde hesaplanmıştır. Kirlenme dirençleri incelendiğinde, 3 farklı askıda konsantrasyonunda kek direncinin toplam kirlenmeye etkisi elektriksel alan uygulanmayan modüllerde sırasıyla, %82, %85, ve %84 oranlarında iken elektriksel alan uygulanan modüllerde bu oran yine artan konsantrasyon ile birlikte sırasıyla, %65, %59 ve %32 şeklinde azalmıştır. Gözenek kirlenme direncinin elektriksel alan altındaki modüllerde toplam kirlenmeye katkısı ise en çok 12650 mg/L konsantrasyonda %22 gibi bir oranda gerçekleşmiştir. Diğer modüllerde ise bu oran %0.01 ile %0.06 arasında değişim göstermiştir. Bu sonuçlar ışığında elektriksel alanın süzüntü akı artışında ve membran kirlenmesinin azalmasında kayda değer bir şekilde etkin olduğu görülmektedir. Uygulanan

elektriksel alan altında elektroforez kuvvetleri partikül ve kolloidleri membrandan uzaklaştırarak toplam kirlenme direncini azaltırken buna ozmotik akımın etkisi de eklenerek belirgin bir akı artışı gözlenmiştir. Daha önceki deney sonuçları da bu iki parametrenin etkinliğini ortaya koymaktadır. Bu deney de elektriksel alanın, artan MLSS konsantrasyonu ile beraber daha etkin olduğu görülmüştür. Farklı konsantrasyonlarda membran yüzeyindeki biyofilmden alınan örneklerde ise elektriksel alanın 3 farklı askıda katı konsantrasyonunda protein ve karbonhidrat içerikli çözünmüş mikrobiyal ürün konsantrasyonunda kayda değer bir şekilde azalma sağladığı görülmektedir. Reaktör ve süzüntü konsantrasyonlarını kıyasladığımızda ise elde edilen süzüntülerde genel olarak elektriksel alan altındaki modüllerde, gerek protein gerekse karbonhidat konsantrasyonunun voltaj uygulanmayan modüllere göre azaldığı görülmüştür. Bir diğer dikkat çeken nokta ise reaktörde ölçülen değerler göz önüne alındığında gerek süzüntü gerekse biyofilm konsantrasyonlarının toplamının reaktördeki konsantrasyondan daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi elektriksel alan altında voltaja maruz kalan mikroorganizmaların bir kısmının zarar görerek parçalanması ve ortama olduğundan daha fazla protein ve karbonhidrat içeriği bırakması olarak düşünülmektedir.

9 numaralı deney seti elektriksel alanın farklı membranlar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Voltaj uygulanmayan modüllerde en düşük ortalama süzüntü akısı PC membranda gözlenirken PES ve ME membranlar birbirine çok yakın değerler vermiştir. Elektriksel alan uygulanan ve uygulanmayan modüllerin ortalama akı oranları kıyaslandığında ise oranlar birbirine çok yakın olup bu oranlar ME, PES ve PC membranlarında sırası ile 2.55, 2.55 ve 2.47 şeklindedir. Toplam kirlenme dirençleri göz önüne alındığında da elektriksel alanın toplam kirlenmenin azaltılmasında her üç membranda da birbirine çok yakın ve 60.36 ± 0.80 oranlarında bir katkısı olmuştur. Kirli membranların safsu ile yapılan deney sonuçlarına göre her 3 membranın konsantrasyon polarizasyon gösterirken, voltaj uygulaması da kayda değer bir şekilde arttırmıştır(niyeeee?). Elektriksel alanın 0.10 μm gözenek boyutunda ve üç farklı membran tipinde konsantrasyon polarizasyonu önleyici bir etkisi olmadığı görülmüştür (sebept?). Ozmotik akı deneylerinde en düşük verim PC membranında olurken ME membranında daha yüksek akılarda seyretmiştir ki bu durum voltaj uygulanmayan şarlarda daha düşük ortalama süzüntü akısına sahip ME membranın elektriksel alan altında oransal olarak PES membranı ile aynı olmasını sağlamıştır.

5. SONUÇLAR

Elektriksel alan ve elektrokoagülasyon uygulamaları belirli bir voltaj seviyesine kadar organik madde giderimine pozitif katkı sağlamaktadır.

Organik madde gideriminin yanında elektrokoagülasyon filtrasyon performansını önemli oranda arttırmaktadır.

Belli bir voltaj değerinin üzerinde özellikle çözünmeyen elektrotlar, hücre parçalanmasına neden olduğunda protein miktarındaki artıştan kaynaklı filtrasyon performansının düşmesine neden olabilmektedir.

Elektriksel alan altında gerçekleşen elektroozmoz ve elektroforez prosesleri filtrasyonda önemli oranda artışa sebep olmaktadır.

Elektroozmoz akının artan voltaj ile birlikte doğrusal olarak yükseldiği görülmüştür.

Basıncın varlığı daha fazla negatif kirleticilerin membran yüzeyinde birikmesine neden olduğundan elektroozmotik akımı artırıcı bir etkidir.

Elektriksel alanın kalsiyum ve magnezyum çökmesine bağlı olarak gözenek kirlenmesini artırıcı bir etken olduğu bulunmuştur.

Elektrofiltrasyon özellikle yüksek voltajlarda yüzeyi temizlerken membran kirlenmesini önleyici bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

Airmar P., Meireles M., Bacchin P., Sanchez V., (1994), "Membrane processes in separation and purification", 1th Edition, Kluwer Academic Publishers.

Akdağlı M., Arslan S., (2008), "Ters Osmoz İleri Arıtma Sistemleri ile Çok Amaçlı Su Arıtımında Proses Tasarımı", Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Al-Halbouni D., Traber J., Lyko S., Wintgens T., Melin T., Tacke, D., Janot A., Dott W., Hollender J., (2008), "Correlation of EPS content in activated sludge at different sludge retention times with membrane fouling phenomena", Water Research, 42, 1475-1488.

American Public Health Association (APHA), (1995), "Standard Methods for Examination for Water and Wastewater", 19th Edition, American Public Health Association Publication.

Baker R. W., (2004), "Membrane Technology and Applications", 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd Publishers.

Bani-Melhem K., Elektorowicz M., (2011), "Performance of submerged membrane bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction", Journal of Membrane Science, 284 (87-94), 434-439.

Bani-Melhem K., Elektrowicz M., (2010), "Development of a novel submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR): Performance for fouling reduction", Environmental Science and Technology, 44, 3298-3304.

Bani-Melhem K., Smith E. (2012), "Impact of applying electrocoagulation pre-treatment step on grey water treatment by submerged membrane bioreactor", Proceedings of the Water Environment Federation, 10, 5238-5249.

Bolto B., Gregory J., (2007), "Organic polyelectrolytes in water treatment", Water Research, 41 (11), 2301-2324.

Chang I.S., Lee C.H., (1998), "Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system-the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling", 120 (3), 221-233.

Chen V., Fane A. G., Madaeni S., Wenten I. G., (1997), "Particle deposition during membrane filtration of colloids: Transition between concentration polarization and cake formation", Journal of Membrane Science, 125, 109-122.

Comte S., Guibaud G., Baudu, M., (2006), "Relations between extraction protocols for activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and EPS complexation properties Part I. Comparison of the efficiency of eight EPS extraction methods", *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 237-245.

Elektorowicz M., Bani-Melhem K., Oleszkiewicz J., (2009), "Submerged Membrane Electro-bioreactor (SMEBR)", US Patent, 8,147,700.

Fang H. H. P., and Shi X., (2005), "Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge", *Journal of Membrane Science*, 264, 161-166.

Field R., Peinenmann K. V., Nunes S. P., (2010), "Membranes for water treatment", 4th Edition, Wiley-VCH.

Flemming H. C., Wingender J., Mayer C., K rstgens V., Borchard W., (2000), "Cohesiveness in Biofilm Matrix Polymers", In: D. Allison, P. Gilbert, H. M. Lappin Scott, M. Wilson, Editors, "Community Structure and Cooperation in Biofilms", Cambridge University Press.

Hasan S. W., Elektorowicz M., Oleszkiewicz J. A., (2012), "Correlations between trans-membrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR)", *Bioresource Technology*, 120, 199-205.

Hwang B. K., Lee W. N., Park P. K., Lee C. H., Chang I. S., (2007), "Effect of membrane fouling reducer on cake structure and membrane permeability in membrane bioreactor", *Journal of Membrane Science*, 288 (1-2), 149-156.

Jang N., Ren X., Cho, J., Kim I.S., (2006), "Steady-state modeling of bio-fouling potentials with respect to the biological kinetics in the submerged membrane bioreactor (SMBR)", *Journal of Membrane Science*, 284, 352-360.

Jang N., Ren X., Kim G., Ahn C., Cho J., Kim I. S., (2007), "Characteristics of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in the membrane bioreactor for water reuse", *Desalination*, 202, 90-98.

Ji L., Zhou J., (2006), "Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors", *Journal of Membrane Science*, 276, (1-2), 168-177.

Jin L., Ong S. L., Ng H. Y., (2010), "Comparison of fouling characteristics in different pore-sized submerged ceramic membrane bioreactors", *Water Research*, 44 (20), 5907-5918.

Judd S., Jefferson B., (2003), "Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use", 1th Edition, Elsevier.

Kondoh S. Hiraoka M., (1990), "Commercialization of pressurized electro-osmotic dehydrator (PED)", *Water Science Technology*, 22 (12), 259-268.

Koseoglu-Imer D. Y., Dizge N., Karagunduz A., (2011), "Influence of membrane fouling reducers (MFRs) on filterability of disperse mixed liquor of jet loop bioreactors", *Bioresource Technology*, 102 (13), 6843-6849.

Koseoglu H., Yigit N. O., Iversen V., Drews A., Kitis M., Lesjean B., Kraume M., (2008), "Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors", *Journal of Membrane Science*, 320 (1-2), 57-64.

Koyuncu İ., (2001), "Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Le-Clech P., Chen V., Fane T. A. G., (2006), "Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment", *Journal of Membrane Science*, 284 (1-2), 17-53.

Lee W. N., Chang I. S., Hwang B. K., Park P. K., Lee C. H., Huang X., (2007), "Changes in biofilm architecture with addition of membrane fouling reducer in a membrane bioreactor", *Process Biochemistry*, 42 (4), 655-661.

Liao B. Q., Allen D. G., Droppo I. G., Leppard G. G., Liss S. N., (2001), "Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability", *Water Research*, 35 (2), 339-350.

Lin Y. T., Sung M., Sanders P. F., Marinucci A., Huang C. P., (2007), "Separation of nano-sized colloidal particles using cross-flowvelectro-filtration", *Separation and Purification Technology*, 120, 199-205.

Liu H., Fang H. H. P., (2002), "Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludge", *Journal of Biotechnology*, 95, 249-256.

Masse A., Sperandio M., Cabassud C., (2006), "Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time", *Water Research*, 40 (12), 2405-2415.

Matsuura T., (1994), "Synthetic membranes and membrane separation processing", 1th Edition, CRC Press.

Meng F., Shi B., Yang F., Zhang H., (2007), "Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors", *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 30, 359-367.

Meng F., Yang F., Xiao J., Zhang H., Gong Z., (2006), "A new insight into membrane fouling mechanism during membrane filtration of bulking and normal sludge suspension", *Journal of Membrane Science*, 285, 159-165.

Moreno-Casillas H. A., Cocke D. L., Gomes J. A. G., Markov-sky P., Parga J. R., Peterson E., (2007), "Electrochemical mechanism for COD Removal", *Separation Purification Technology* 56, 204-211.

Mulder M. H. V., Edited by Noble R. D., Stern S. A., (1995), "Membrane separations technology: principles and applications", 1th Edition, Elsevier

Mulder M., (1996), "Basic Principles of Menbrane Technology", 1th Edition, Kluwer Academic Publishers.

Musale D. A., Kulkarni S. S., (1998), "Effect of membrane-solute interactions on ultrafiltration performance", Polymer Reviews, 38 (4), 615-636.

Nataraj S., Schomacker R., Kraume M., Mishra I. M., Drews A., (2008), "Analyses of polysaccharide fouling mechanisms during crossflow membrane filtration", Journal of Membrane Science, 308, 152-161.

Nath K., (2008), "Membrane separation processes", 1th Edition, Prentice Hall of India Lerning.

Prasad N. K., (2010), "Downstream Process Technology: A new horizon in biotechnology", 1th Edition, Prentice Hall of India Learning.

Ramesh A., Lee D. J., Hong S. G., (2006), "Soluble microbial products (SMP) and soluble extracellular polymeric substances (EPS) from wastewater sludge", Application Microbiol Biotechnology, 73, 219-225.

Ramesh R. B., Vogel H. C., Todaro C. L., (1997), "Fermentation and Biochemical Engineering Handbook: Principles, Process Design, and Equipment", 1th Edition, Noyes Publications.

Rautenbach R., (1997), "Membranverfahren Grundlagen der Modul und Anlagenauslegung", Springer, 3, 540-615.

Reynolds T. D., Richards P., (1996), "Unit operations and processese in environmental Engineering" , 2nd Edition, Cengage Learning Engineering.

Ridgway H. F., Flemming H. C., (1996), "Membrane Biofouling". In: J. Mallevalle, P. E. Odendaal, M. R. Wiesner, Editors, "Water Treatment Membrane Processes", McGraw-Hill.

Ripperger S., Altmann J., (2002), "Crossflow microfiltration-state of the art", Separation Purification Technology, 26, 19-31.

Sanin S., Sanin D., Bryers J.D., (2003), "Effect of starvation on the adhesive properties of xenobiotic degrading bacteria", Process Biochemistry, 38 (6), 909-914.

Sasson B., Adin A., (2010 (a)), "Fouling mitigation by iron-based electroflocculation in microfiltration: Mechanisms and energy minimization", Water Research, 44 (13), 3973-3981.

Sasson B., Adin A., (2010 (b)), "Fouling mechanisms and energy appraisal in microfiltration pretreated by aluminum-based electroflocculation", Journal of Membrane Science, 352 (1-2), 86-94.

Scott K., (2006), "Handbook of Industrial Membranes", 2nd Edition, Elsevier.

Shirato M., Kobayashi K., Iwata M., (1998), "Recent developments in solid-liquid separation technology in Japan", Proc 10th Anniversary International Symposium, Recent Advances in Papermaking Technology, Chunchon, October 20 (21), 141-150.

Sombatsompop K., Visvanathan C., and Aim B. R., (2006), "Evaluation of biofouling phenomenon in suspended and attached growth membrane bioreactor systems", Desalination, 201, 138-149.

Song K. G., Kim Y., Ahn K. H., (2008), "Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor", Desalination, 221 (1-3), 467-474.

Tansel B., Sager J., Garland J., Xu S., Levine L., Bisbe P., (2006), "Deposition of extracellular polymeric substances (EPS) and microtopographical changes on membrane surfaces during intermittent filtration conditions", Journal of Membrane Science, 285, 225-231.

Tinggang L., Renbi B., Junxin L., (2008), "Distribution and composition of extracellular polymeric substances in membrane-aerated biofilm", Journal of Biotechnology, 135, 52-57.

Todaro C. L., Vogel H. C., (1997), "Fermentation and Biochemical Engineering Handbook: Principles, Process Design, and Equipment", 15th Edition, Noyes Publications.

Wakeman R. J., (1998), "Electrically enhanced microfiltration of Albumin suspension" Chemical Engineering Research & Design, 76, 53-59.

Wang L. K., Hong Y. T., Shammash N. K., (2005), "Physicochemical Treatment Processes", 3th Edition, Humana Press.

Wang Z., and Wu Z., (2009), "A review of membrane fouling in MBRs: Characteristics and role of sludge cake formed on membrane surfaces", Separation Science and Technology, 44 (15), 3571-3596.

Wang Z., Wu Z., Mai S., Yang C., Wang X., An Y., Zhou Z., (2008), "Research and applications of membrane bioreactors in China: Progress and Prospect", Separation and Purification Technology, 62, 249-263.

Wang Z., Wu Z., Yu G., Liu J., Zhou Z., (2006), "Relationship between sludge characteristics and membrane flux determination in submerged membrane bioreactors", Journal of Membrane Science, 284, 87-94.

Wiesmann U., Choi I. S., Dombrowski E. M., (2007), "Fundamentals of biological wastewater treatment", 1th Edition, Wiley-VCH.

Wu Z., Wang Z., Zhou Z., Yu G., Gu G., (2007), "Sludge rheological and physiological characteristics in a pilot-scale submerged membrane bioreactors", *Desalination*, 212, 152-164.

Yamato N., Kimura K., Miyoshi T., Watanabe Y., (2006), "Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials", *Journal of Membrane Science*, 280 (1-2), 911-919.

Zaidi A., Simms K., Kok S., (1992), "The use of microfiltration and ultrafiltration for the removal of oil and suspended solids from oilfield brine", *Water Science Technology*, 25, 163-176.

Zhang G., Ji S., Gao X., Liu Z., (2008), "Adsorptive fouling of extracellular polymeric substances with polymeric ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 309 (1-2), 28-35.



ÖZGEÇMİŞ

22.01.1977 tarihinde İstanbul'un Üsküdar ilçesinde doğan Seçil BAYAR 2001 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. 2007 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans programına başlamıştır. “Biyolojik Arıtma Çamur Özelliklerinin Klasik Membran Filtrasyonuna Etkileri” başlıklı tezini başarılı olarak bitirerek 2010 yılında yüksek lisansını tamamlayıp aynı yıl doktora eğitimine başlamıştır. Doktora aşamasında Tübitak bursu ile 6 aylık süre için Amerika’da Duke Üniversitesi’nde ziyaretçi araştırmacı olarak elektriksel iletken membran üretimi üzerine çalışmak amacı ile yer almıştır



