

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÜMÜŞ NANOPARÇACIK (AgNP) İÇEREN POLİMERİK  
NANOKOMPOZİT DÜZ PLAKA MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ VE  
MEMBRAN BİYOREAKTÖR (MBR) SİSTEMİNDE UZUN SÜRELİ  
BİYOKİRLENME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Benan YAZICI**

**Danışman  
Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ**

**II. Danışman  
Doç. Dr. Derya Yüksel İMER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2015**

© 2015 [Benan YAZICI]

## TEZ ONAYI

Benan YAZICI tarafından hazırlanan "**Gümüş Nanoparçacık (AgNP) İçeren Polimerik Nanokompozit Düz Plaka Membranların Üretilmesi ve Membran Biyoreaktör (MBR) Sisteminde Uzun Süreli Biyokirlenme Davranışlarının İncelenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**                      **Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ**                      .....

Süleyman Demirel Üniversitesi

**II. Danışman**                      **Doç. Dr. Derya Yüksel İMER**                      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyesi**                      **Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**                      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyesi**                      **Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT**                      .....

Süleyman Demirel Üniversitesi

**Jüri Üyesi**                      **Doç. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU**                      .....

Süleyman Demirel Üniversitesi

**Enstitü Müdürü**                      **Prof. Dr. Ahmet ŞAHİNER**                      .....

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Benan YAZICI**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Genel Membran Tanımları.....	3
2.2. Membran Sınıflandırmaları.....	4
2.3. Membran Proseslerinin Sınıflandırılması .....	8
2.3.1. Mikrofiltrasyon (MF).....	9
2.3.2. Ultrafiltrasyon (UF).....	9
2.3.3. Nanofiltrasyon (NF) .....	9
2.3.4. Ters osmoz (TO).....	10
2.4. Membran İşletim Mekanizması .....	12
2.5. Membran Üretim Yöntemleri .....	13
2.5.1. Membran üretiminde kullanılan malzemeler .....	13
2.5.2. Membran üretim teknikleri .....	15
2.6. Membran Modifikasyon Yöntemleri.....	17
2.7. Membran Biyoreaktör Sistemleri (MBR) ve Biyokirlenme Problemi.....	20
2.7.1. MBR teknolojisi.....	20
2.7.2. MBR sistemlerindeki biyolojik olan membran kirlenmesi problemi ..	20
2.8. Gümüş Nanoparçacığın Membran Kirlenmesini Azaltmak Amacıyla Membran Üretiminde Kullanımı.....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	30
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	30
3.2. Saf ve Nanopartiküllü Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması .....	30
3.3. Saf ve Nanokompozit Düz Plaka Membranların Laboratuvar Ölçeğinde Dökümü .....	32
3.4. Saf ve Nanokompozit Düz Plaka Membranların Pilot Ölçekli Dökümü ....	34
3.5. Membran Karakterizasyon Teknikleri.....	36
3.5.1. Filtrasyon sistemi .....	36
3.5.1.1. Geçirgenlik değerinin bulunması.....	38
3.5.1.2. Aktif çamur filtrasyon deneyi.....	38
3.5.2. Temas açısı ölçümü .....	39
3.5.3. Yüzey yükü ölçümü .....	40
3.5.5. Porometre .....	41
3.5.6. SEM ve optik profilometre ölçümü .....	42
3.5.7. Kullanılan analiz yöntemleri.....	43
3.5.7.1. AKM analizi.....	43
3.5.7.2. Gümüş analizi .....	44
3.6. Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemi .....	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	48
4.1. Geçirgenlik Deneyi Sonuçları .....	48

4.2. Porometre Sonuçları.....	50
4.3. Temas Açısı Sonuçları .....	51
4.4. Yüzey Yükü Sonuçları.....	53
4.5. Mekanik Dayanımlılık Sonuçları .....	54
4.6. Optik Profilometre Sonuçları .....	55
4.7. SEM Sonuçları.....	58
4.8. Gümüş Salınım Analizi .....	64
4.9. Klasik Filtrasyon Sitemindeki Filtrasyon Deneyi Sonuçları.....	65
4.9.1. Model EPS ile yapılan filtrasyon deneyi sonuçları .....	65
4.9.2. Aktif çamur ile yapılan filtrasyon deneyi sonuçları.....	68
4.10. MBR Sisteminden Elde Edilen Sonuçlar .....	70
4.10.1. AKM analiz sonuçları (günlük).....	70
4.10.2. Süzüntü hacmi ölçüm sonuçları (günlük) .....	71
4.10.3. Basınç grafiği (günlük) .....	73
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	76
6. KAYNAKLAR .....	81
EKLER.....	86
EK A. Grafikler .....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	91

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

# GÜMÜŞ NANOPARÇACIK (AgNP) İÇEREN POLİMERİK NANOKOMPOZİT DÜZ PLAKA MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ VE MEMBRAN BİYOREAKTÖR (MBR) SİSTEMİNDE UZUN SÜRELİ BİYOKİRLENME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Benan YAZICI

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ

II. Danışman: Doç. Dr. Derya Yüksel İMER

Bu tez kapsamında, literatür bilgilerinden edinilen öngörü ve nanoteknoloji alanındaki gelişmelere bağlı olarak membranların gümüş (AgNP) nanoparçacık ilavesiyle üretilmesi, membranların ayrıntılı karakterizasyonu ve üretilen bu membranların laboratuvar ölçekli sistemlerde uzun süreli filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler üç aşamada yapılmıştır. İlk olarak, literatürde membran biyoreaktörlerde en çok kullanılan membran polimerlerinden olan polietersülfon (PES) ve polivinilidenflorid (PVDF) polimeri seçilerek membran dökümü gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada yine bu polimerler ile aynı şartlarda farklı oranlarda gümüş nanoparçacık (AgNP, %0.4, %0.8 ve %1.2) ile de membran üretimi optimize edilmiş ve en uygun AgNP oranı seçilmiştir. İkinci aşamada, seçilen AgNP oranında üretilmiş nanokompozit membranların laboratuvar ölçekli klasik filtrasyon sisteminde gerçek aktif çamur ortamında performansları belirlenmiştir. Tez çalışmasının son aşamasında ise seçilen en uygun AgNP oranındaki PES ve PVDF düz plaka membranlar büyük ölçekte üretilmiş ve filtrasyon performansları laboratuvar ölçekli membran biyoreaktör (MBR) sisteminde uzun süreli test edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokirlenme, gümüş nano-parçacık, membran biyoreaktör (MBR), membran sentezi.

2015, 91 sayfa

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **PRODUCTION OF POLYMERIC NANOCOMPOSITE FLAT SHEET MEMBRANES CONTAINING SILVER NANO-PARTICLES (AgNP) AND EXAMINATION OF LONG TERM BIOFOULING BEHAVIOURS IN MEMBRANE BIOREACTOR SYSTEM (MBR)**

**Benan YAZICI**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ**

**Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Derya Yüksel İMER**

In this thesis, production of the membranes with silver (AgNP) nanoparticles, detailed characterization of the membranes and long-term filtration experiments were performed at lab-scale membrane system. The experiments were performed at three stages. Initially, the most commonly used polymers of polyethersulfone (PES) and polyvinylidene fluoride (PVDF) at the membrane bioreactors were selected and the membrane casting was performed. In this stage, also membrane production was optimized with the same polymers and conditions but different silver nanoparticle ratio (AgNP, 0.4%, 0.8% and 1.2%) and the optimum silver nanoparticle ratio was selected. At the second stage, the nanocomposite membranes produced with optimum AgNP ratio were tested with real activated sludge at the lab-scale conventional filtration system. At the final stage of the thesis, PES and PVDF flat sheet membranes having the optimum AgNP ratio produced in large-scale and filtration performances examined in lab-scale membrane bioreactor system (MBR).

**Keywords:** Biofouling, silver nano-particles, membrane bioreactor (MBR), membrane synthesis.

**2015, 91 pages**

## TEŞEKKÜR

Deneyimleri ve engin bilgi birikimiyle daima bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ'e, çalışmalarımnda benden yardımını hiçbir zaman esirgemeyen, her durum ve koşulda yanımda olan eş danışmanım Sayın Doç. Dr. Derya Yüksel İMER'e, İTÜ-MEMTEK (Prof. Dr. Dinçer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi)'nde laboratuvar çalışmalarımı yürütmeme olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda bana destek olan ve yol gösteren Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT'e ve üzerimde emeği olan Arş. Gör. Dr. Evrim ÇELİK'e de ayrıca teşekkür ederim.

MEMTEK'te bana tez analizlerimi gerçekleştirmemde yardımcı olan değerli arkadaşlarım Elif Buket PARLAK, Reyhan ŞENGÜR, Mehmet Emin PAŞAOĞLU, Türker TÜRKEN, Serkan GÜÇLÜ, Yusuf KESKİN, Recep KAYA, Meltem AĞTAŞ ve Börte KÖSE MUTLU'ya teşekkür ederim.

Benden maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. M. İrfan YEŞİLNACAR'a, görevlendirmelerim konusunda bana her zaman yardımcı olan bölüm başkanımız Prof. Dr. Sinan UYANIK'a, Harran Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölüm hocalarım ve arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Şanlıurfa'dan İstanbul'a gidiş gelişlerimde maddi ve manevi desteğiyle varlığını her zaman hissettiren Onur RIZVANOĞLU'na yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca meslektaşlarım ve can arkadaşlarım Beyhan İPEKYÜZ, Fatma Zuhul SAĞI ve Fatma Didem ÖĞRETMEN'e de her koşulda yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK-ÇAYDAG 111Y095 numaralı "Biyokirlenmeye Dirençli Nanomateryaller ile Üretilen Polimerik Membranların Geliştirilmesi ve Membran Biyoreaktörlerde (MBR) Uygulanması" isimli proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Maddi destekleri için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hayatıma anlam katan, beni bugünlere getiren, varlıklarıyla hayat bulduğum, her konuda benden gerek maddi gerekse manevi desteklerini esirgemeyen, aldığım her kararda yanımda olan, her zaman en iyiyi yapmam konusunda beni teşvik ve takdir eden ve bu hayattaki olmazsa olmazlarım sevgili babam İsmail YAZICI, annem Aysel YAZICI ve kardeşim Gülsüm Seval YAZICI'ya da bu zorlu süreçte ve attığım her adımda benimle oldukları için canı gönülden teşekkür ederim. İyi ki varsınız ve benimlesiniz.

Benan YAZICI  
ISPARTA, 2015

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Membran ile ayrılmış iki fazlı bir sistemin gösterimi .....	3
Şekil 2.2. Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki .....	8
Şekil 2.3. Membran akım türlerinin şematik gösterimi .....	13
Şekil 2.4 Membranların yapıları, üretim teknikleri ve uygulama alanlarına göre sınıflandırması. ....	15
Şekil 2.5. Membranlarda tıkanmayı etkileyen faktörler .....	23
Şekil 3.1. Nanokompozit membranlar için çözelti hazırlama aşamaları.....	31
Şekil 3.2. Düz plaka membranların döküm aşamaları.....	33
Şekil 3.3. Pilot ölçekli sistemde düz plaka saf membranların döküm aşamaları.....	35
Şekil 3.4. Pilot ölçekli sistemde düz plaka gümüş nanoparçacıklı membranların döküm aşamaları.....	35
Şekil 3.5. Membran kalınlıklarının ölçülmesi. ....	36
Şekil 3.6. Filtrasyon hücresinin deneye hazırlanması.....	37
Şekil 3.7. Temas açısı ölçüm cihazı ve ölçüm aşamaları .....	39
Şekil 3.8. Yüzey yükü ölçüm aparatları ve cihazı.....	40
Şekil 3.9. Mekanik dayanımlılık ölçüm cihazı .....	41
Şekil 3.10. Porometre ölçüm cihazı .....	42
Şekil 3.11. SEM cihazı ve kullanılan numuneler .....	43
Şekil 3.12. Optik profilometre cihazı.....	43
Şekil 3.13. Ag salınımı ölçüm numuneleri.....	45
Şekil 3.14. MBR sisteminde kullanılan deneysel sistem .....	46
Şekil 3.15. (a) Membran modülü (b) Sistemin arka plandan görünümü (c-d) Sistemin ön plandan görünümü.....	46
Şekil 4.1. AgNP içeren PES membranların geçirgenlik değerleri .....	48
Şekil 4.2. AgNP içeren PVDF membranların geçirgenlik değerleri .....	49
Şekil 4.3. PES membranlar için gözenek boyutu değerleri.....	50
Şekil 4.4. PVDF membranlar için gözenek boyutu değerleri .....	51
Şekil 4.5. AgNP içeren PES membranların temas açısı değerleri .....	52
Şekil 4.6. AgNP içeren PVDF membranların temas açısı değerleri.....	53
Şekil 4.7. AgNP içeren PES membranların yüzey yükü ölçüm sonuçları .....	53
Şekil 4.8. AgNP içeren PVDF membranların yüzey yükü ölçüm sonuçları .....	54
Şekil 4.9. AgNP içeren PES membranların young modül değerleri.....	54
Şekil 4.10. AgNP içeren PVDF membranların young modül değerleri.....	55
Şekil 4.11. Saf ve AgNP içeren membranların pürüzlülük görüntüleri (a) Saf PES (b) 0.4AgNP-PES (c) 0.8AgNP-PES (d) 1.2AgNP PES (e) Saf PVDF (f) 0.4AgNP-PVDF (g) 0.8AgNP-PVDF (h) 1.2AgNP-PVDF.....	56
Şekil 4.12. AgNP içeren PES membranların pürüzlülük değerleri .....	57
Şekil 4.13. AgNP içeren PVDF membranların pürüzlülük değerleri .....	58
Şekil 4.14. Saf ve AgNP içeren membranların SEM görüntüleri (a) Saf PES (b) 0.4AgNP PES (c) 0.8AgNP PES (d) 1.2AgNP PES (e) Saf PVDF (f) 0.4AgNP PVDF (g) 0.8AgNP PVDF (h) 1.2AgNP PVDF .....	59
Şekil 4.15. Saf ve AgNP içeren membranların Kesit-BS görüntüleri (a) Saf PES (b) 0.4AgNP PES (c) 0.8AgNP PES (d) 1.2AgNP PES (e) Saf PVDF (f) 0.4AgNP PVDF (g) 0.8AgNP PVDF (h) 1.2AgNP PVDF .....	61

Şekil 4.16. AgNP içeren membranların Kesit-EDS görüntüleri (a-b) 0.4AgNP PES (c-d) 0.8AgNP PES (e-f) 1.2AgNP PES (g-h) 0.4AgNP PVDF (ı-i) 0.8AgNP PVDF (j-k) 1.2AgNP PVDF .....	63
Şekil 4.17. Ag salınımı deney sonuçları.....	66
Şekil 4.18. PES membranların EPS süspansiyonu filtrasyon akı grafikleri .....	66
Şekil 4.19. PVDF membranların EPS süspansiyonu filtrasyon akı grafikleri .....	67
Şekil 4.20. PES membranların aktif çamur süspansiyonu filtrasyon grafikleri ..	68
Şekil 4.21. PVDF membranların aktif çamur süspansiyonu filtrasyon grafikleri.....	69
Şekil 4.22. (a-b) PES ve PVDF membranlarda günlük AKM değişimi.....	71
Şekil 4.23. (a-b) Saf PES ve AgNP-PES membranlara ait günlük süzöntü hacim değerleri.....	72
Şekil 4.24. (a-b) Saf PVDF ve AgNP-PVDF membranlara ait günlük süzöntü hacim değerleri.....	73
Şekil 4.25. (a-b) Saf PES ve AgNP-PES membranlara ait günlük basınç değerleri.....	74
Şekil 4.26. (a-b) Saf PVDF ve AgNP-PVDF membranlara ait günlük basınç değerleri .....	75
Şekil A.1. Saf PES membrana ait gözenek boyutu dağılımı.....	87
Şekil A.2. 0.4AgNP-PES membrana ait gözenek boyutu dağılımı.....	87
Şekil A.3. 0.8AgNP-PES membrana ait gözenek boyutu dağılımı.....	88
Şekil A.4. 1.2AgNP-PES membrana ait gözenek boyutu dağılımı.....	88
Şekil A.5. Saf PVDF membrana ait gözenek boyutu dağılımı. ....	89
Şekil A.6. 0.4AgNP-PVDF membrana ait gözenek boyutu dağılımı. ....	89
Şekil A.7. 0.8AgNP-PVDF membrana ait gözenek boyutu dağılımı. ....	90
Şekil A.8. 1.2AgNP-PVDF membrana ait gözenek boyutu dağılımı. ....	90

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Membran sınıflandırma yöntemleri ve açıklamaları .....	5
Çizelge 2.2. Membranların yapısal özellikleri, akıya olan etkisi ve önemleri.....	6
Çizelge 2.3. Membran proseslerinin özellikleri .....	11
Çizelge 2.4. Membran yapılarının karşılaştırılması.....	12
Çizelge 2.5. Membran yapımında kullanılan polimerik maddeler ve kullanıldıkları membran prosesleri .....	14
Çizelge 2.6. Membran modifikasyon metotları .....	18
Çizelge 2.7. Membran tıkanma türleri ve esasları.....	21
Çizelge 2.8. Literatürde Ag nanoparçacık ile hazırlanmış örnek membran çalışmaları .....	28
Çizelge 3.1. Deneilerde kullanılan kimyasalların marka ve kodları.....	30
Çizelge 3.2. Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri. ....	37
Çizelge 3.3. Sentetik atıksuyun içeriği .....	47
Çizelge 4.1. PES membranların EPS filtrasyonu sonrasında hesaplanan denge akı değerleri (ilk akı, ort. akı) .....	66
Çizelge 4.2. PVDF membranların EPS filtrasyonu sonrasında hesaplanan denge akı değerleri (ilk akı, ort. akı) .....	67
Çizelge 4.3. PES membranların aktif çamur filtrasyonu sonrasında hesaplanan denge akı değerleri (ilk akı, ort. akı).....	68
Çizelge 4.4. PVDF membranların aktif çamur filtrasyonu sonrasında hesaplanan denge akı değerleri (ilk akı, ort. akı).....	69

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ag	Gümüş
AgNP	Gümüş nanoparçacık
AKM	Askıda katı madde
DMF	Dimetilformamid
KCl	Potasyum klorür
MBR	Membran biyoreaktör
PAN	Poliakrilonitril
PES	Polietersülfon
PVDF	Polivinilidenflorid
PVP	Polivinilprolidon
SEM	Scanning electron microscope
UV	Ultraviyole
Å	Angstrom
Da	Dalton
dak.	Dakika
g/L	Litrede gram olarak
µm	Mikrometre
nm	Dalga boyu olarak nanometre
ppm	Milyonda bir birim
psi	İnçkareye etki eden pound
sa.	Saat

## 1. GİRİŞ

Arıtma sistemlerinde membran proseslerinin kullanılmasındaki en büyük sorun membran kirlenmesidir. Son 20 yılda literatürde membran sistemleri ile ilgili olarak birçok çalışma yapılmıştır. Kirlenme, membran yüzeyinin veya gözeneklerinin askıda katı maddeler, partiküller veya kolloidler tarafından kontrolsüz bir şekilde tıkanmasıdır. Membranlardaki tıkanma membran filtrasyon performansını sınırlandırır. Dolayısıyla, birim transmembran basıncına karşılık membrandan geçen akının, dolayısıyla da, birim membran alanı başına arıtılmış temiz su üretiminin azalmasına neden olur. İçme suyu veya doğal sularda kullanılan membran sistemlerinde, kirlenmeye kolloidal maddeler sebep olurken, atıksu arıtımında özellikle aktif çamur sistemine entegre edilen membran sistemlerinde (membran biyoreaktör-MBR) kirlenmeye hem bakteriyel hücreler hem de hücre dışına salgılanan kolloidal maddeler sebep olur. MBR sistemlerinde ayırımı gerçekleştirilecek olan süspansiyonun canlı materyaller içermesi kirlenme problemini daha da zorlaştırır. Membranların biyolojik olarak kirlenmesinin incelendiği birçok çalışmada, kirlenme problemini etkileyen faktörler, besi-biyokütle özellikleri, işletme şartları ve membran özellikleri olmak üzere üç ana başlık altında toplanmıştır. Biyokütle ve besi özelliklerinin etkisinin incelendiği çalışmalarda özellikle bakteriler tarafından üretilen hücre dışı çözünmüş (SMP veya sEPS) veya bağlı (bEPS) polimerik materyallerin ana kirleticiler olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu başlık altında yürütülen çalışmalar, genellikle giriş atıksuyunun özellikleri ile bakterinin ürettiği bu ürünler arasındaki ilişkiyi temel almıştır. İşletme şartlarının incelendiği çalışmalarda ise çamur yaşı (SRT), havalandırma hızı veya hidrolik bekletme süresinin (HRT) etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalar kirlenme mekanizmasının belirlenmesi açısından önemli bilgiler vermiştir. Ancak kesin sonuçlara varmak zordur. Çünkü değişen reaktör şartlarında kirlenmeye neden olan parametreler de değişiklik gösterir. Bunun yanında büyük ölçekli kullanımlarda özellikle işletme şartlarını değiştirmek diğer başka problemlere sebep olmaktadır. Membran özelliklerinin incelendiği çalışmalar bu iki başlık altında gerçekleştirilen çalışmaların yanında oldukça az sayıdadır. Çünkü ticari olarak MBR sistemlerinde kullanılacak olan membran

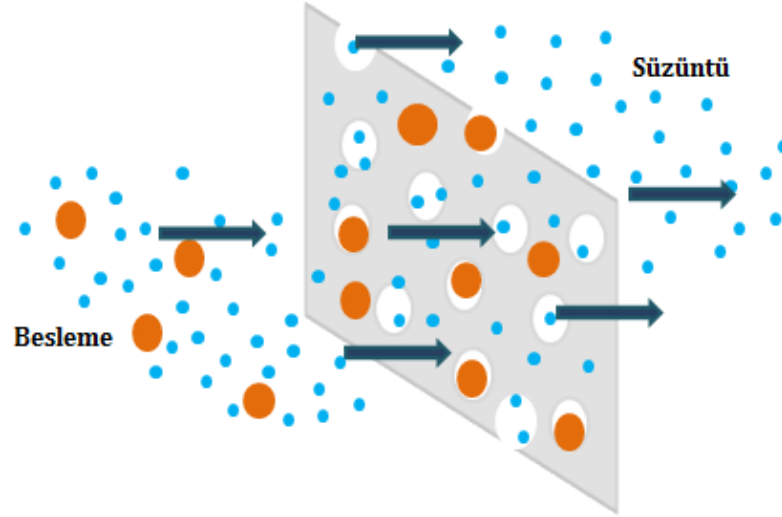
tipleri oldukça kısıtlıdır ve bu membran tipleri ile de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Son 1-2 yılda kirlenme ile ilgili çalışmalar membran materyalinin özelliklerinin kirlenmeyi önleyecek şekilde modifiye edilmesine doğru yönelmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalarda kendi içinde bölümlere ayrılmıştır. Bunlar, ticari membranların yüzey özelliklerinin fiziksel veya kimyasal yöntemler ile değiştirilmesi ve membran yüzeyinin çeşitli ara malzemeler ile kaplanması ve çeşitli ek maddeler ile membran üretimidir. Şu ana kadar membran özelliklerinin değiştirilmesi ile ilgili yapılan bu çalışmalar olumlu sonuçlar vermiştir.

Yapılan bu yüksek lisans tez çalışmasının temel amacı, gümüş nanoparçacığı (AgNP) ile üretilmiş polimerik nanokompozit membranların membran biyoreaktörlerin en büyük işletim problemlerden biri olan membranların biyolojik materyaller tarafından kirlenmesini engelleyici yönde rol alıp almadığının bir deney sistemi içerisinde belirlenmesidir. Üretilen nanokompozit membranların yüzeylerinde veya gözeneklerinde biyokirlenmeye neden olan biyolojik materyallerin birikiminin azaltılması hedeflenmiştir. Tez kapsamında üretilmiş nanokompozit membranların ayrıntılı karakterizasyonu (temas açısı, geçirgenlik, gözenek boyutu, yüzey yükü, pürüzlülük, mekanik dayanım ve SEM) ve aktif çamur ile filtrasyon performanslarının belirlenmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Bu aşamadaki deneyler en az üç kere tekrar edilmiş ve deneyler sonunda geçirgenlik değeri ultrafiltrasyona yakın, hidrofiliği yüksek ve pürüzlülüğü düşük membranlardaki AgNP oranları seçilmiştir. Karakterizasyon ve ön çalışmalardan sonra uzun süreli MBR sistemindeki deneylere geçilmiş ve üretilmiş membranların bu sistemlerde uzun süreli kullanılabilirliklerinin belirlenmesi aşamasında literatüre katkı sağlayacak sonuçlar elde edilmiştir. Bu aşamadaki deneylerden, membranların akı değerleri karşılaştırılmış ve en yüksek akı değerlerine sahip olan ve kirlenme potansiyeli en az olan nanokompozit membranlar belirlenmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Genel Membran Tanımları

Membran iki faz arasında yarı geçirgen veya seçici bariyer olarak rol oynayan bir ara yüzey olarak tanımlanır (Ulbricht, 2006; Ersöz vd., 2010; Ng vd., 2013). Diğer bir tanıma göre ise membranlar saflaştırma ve ayırma işlemleri için kullanılan yarı geçirgen ince zarlardır (Fane vd., 2011). Membran ayırımının temel prensip mekanizması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Membran ile ayrılmış iki fazlı bir sistemin gösterimi

Membranlarda temel olarak besleme ve süzüntü akımları vardır. Besleme akımı filtre edilecek su ortamını ve süzüntü ise arıtılmış veya filtre edilmiş su ortamını ifade etmektedir.

Membran sistemlerinin ana bileşeni olan membranlar, yarı geçirgen bir yapıya sahiptirler. Dolayısıyla membranın ve çalışılan çözeltinin özelliğine göre, partiküllerin bazıları membrandan geçer, bazıları ise yüzeyde tutunur. Bu süreç, çözünme-difüzyon ve gözenek-akış modeli olmak üzere iki model ile açıklanır. Çözünme-difüzyon modeli, süzülecek olan maddelerin membran materyalinde çözünmesi ve konsantrasyon değişimiyle de membrandan geçmesi olarak

açıklanır. Difüzyon hızlarının ve çözünürlüklerinin farklı olması ile maddeler birbirlerinden ayrılır. Gözenek-akış modelinde ise maddelerin basınç sürücülü konvektif akış ile gözeneklerden taşındığı kabul edilir. Ayırım burada süzülecek maddelerin bazısının gözeneklerden geçmesi, bazısının ise gözeneklerde kalması ile gerçekleşir. Günümüzde membran sistemlerinin birçoğunda gözenek-akış modeli kullanılmaktadır. Çözünme-difüzyon modeli daha çok ters osmoz, pervaporasyon ve gazların polimerik filmlerde taşınmasında tercih edilir (Baker, 2004).

Membranın performansı seçicilik ve akı olmak üzere iki parametre ile ifade edilir. Akı, birim alan ve zamanda membrandan geçen hacim olarak tanımlanır. Hacimsel olarak ifade edilen akının birimi genellikle  $L/m^2sa$ ,  $L/m^2gün$  ve  $cm^3/cm^2sa$  olarak verilir. Akı genel olarak basınca, sıcaklığa, çapraz akış hızına, filtre edilecek ortamın içeriğine ve çözültideki partikül madde miktarına bağlıdır (Koyuncu vd., 2004).

## **2.2. Membran Sınıflandırmaları**

Membranların genel sınıflandırılması ve açıklamaları Çizelge 2.1'de verilmiştir (Ng vd., 2013).

Çizelge 2.1. Membran sınıflandırma yöntemleri ve açıklamaları

<b>Sınıflandırma yöntemi</b>	<b>Açıklamalar</b>
<b>Membran malzemeleri</b>	Organik polimerler
	İnorganik malzemeler (oksitler,seramikler, metaller)
	Karışık matrisler
	Kompozit malzemeler
<b>Membran yapısı</b>	İzotropik (simetrik)
	Bütünleşik anizotropik (asimetrik)
	İki ya da çok katmanlı
	İnce katmanlı
	Kompozit
<b>Hazırlama yöntemi</b>	Evre dönüşümü (phase inversion)
	Sol-gel prosesi
	Arayüzey polimerizasyonu
	Uzatma
	İz dağlama (etching)
<b>Membran modül konfigürasyonu</b>	Düz plaka
	Tübüler
	İnce boşluklu

Membranlar genel olarak malzemelerine, yapılarına, hazırlama yöntemlerine ve modül konfigürasyonlarına göre sınıflandırılırlar. Su ve atıksu arıtımında genellikle kullanılan membran malzemeleri organik polimer veya seramik yapıda olur. Yapısal olarak ise en çok asimetrik yapıdaki membranlar tercih edilir. Membran döküm veya üretim yöntemlerinde evre dönüşümü yöntemi en çok kullanılan yöntemdir. Membran modül konfigürasyonlarına bakıldığında ise membran biyoreaktör (MBR) uygulamalarında çoğunlukla düz-plaka ve ince boşluklu membranlar tercih edilir.

Membran malzemesinin yapısal özellikleri, filtrasyon sistemlerinin dizaynında ve işletmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Membranların ayırma performansını

ve işletim parametrelerini etkileyen, membranın yapısına bağlı olan özellikler ve bu parametrelerin filtrasyon performansına etkileri Çizelge 2.2'de özetlenmiştir (Todaro, 1997).

Çizelge 2.2. Membranların yapısal özellikleri, akıya olan etkisi ve önemleri (Todaro, 1997)

Özellik	Akıya olan etkisi	Önemi
<b>Membran yapısı</b>	Asimetrik	Akı değerleri simetrik membran ile karşılaştırıldığında yüksektir.
	Simetrik	Partiküllerin tutunması geridönüşsüz kirlenmeye sebep olabilir.
<b>Gözenek boyutu ve dağılımı</b>	Gözenek boyutu	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 boşluk oranına sahip membran, yüksek geçirgenliğe sahiptir. Buda doğal olarak akının artmasına sebep olur.

Çizelge 2.2. Membranların yapısal özellikleri, akıya olan etkisi ve önemleri (Todaro, 1997) (Devam)

Yüzey yükü	Düşük	Membran yüzey yükleri, adsorpsiyon nedeniyle oluşan kirlenmeyi etkiler.
Hidrofobik/hidrofilik özellikleri	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.

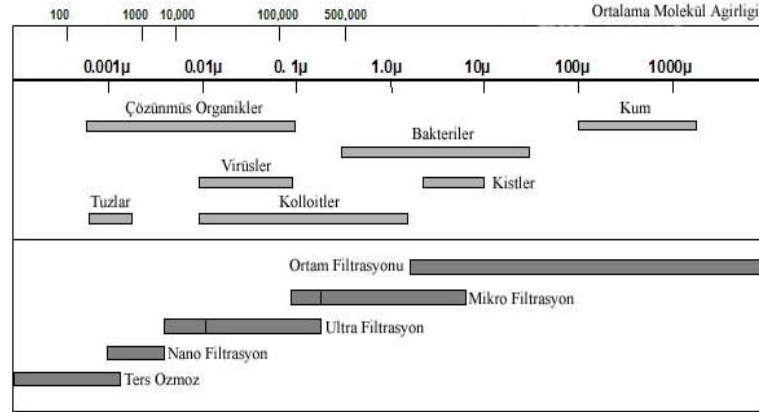
Çizelge 2.2’de de gösterildiği gibi filtrasyon performansına etki eden birçok yapısal özellik vardır. Bu özellikler filtrasyon sırasında performansı etkiledikleri gibi fiziksel veya kimyasal temizleme prosesi sırasında temizleme verimini de etkiler.

Membran sistemlerinde iyi ayırım yapan bir membranın genellikle aşağıdaki özelliklere sahip olması istenir;

- 1) Yüksek akı
- 2) Yüksek seçicilik
- 3) Yüksek mekanik dayanıklılık
- 4) Kirlenmeye karşı dirençli
- 5) Sıcaklık değişimlerine dayanıklı
- 6) Yeniden ve kolay üretilebilen
- 7) Düşük üretim maliyetli
- 8) Yüksek yüzey alanlı modüllerin içine paketlenbilme.

### 2.3. Membran Proseslerinin Sınıflandırılması

Membran prosesler bakımından uygulamada yapısı ve fonksiyonları farklı olan pek çok membran çeşidi bulunmaktadır. Şekil 2.2’de gözenek çapı, membran ayırma işlemi ve süzülen maddelerin büyüklüğü arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 2.2. Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki (Köseoğlu, 2006)

Membran prosesleri proses sırasında uygulanan sürücü kuvvetler bakımından sınıflandırılabilir. Genelde uygulanan sürücü kuvvetler basınç ve elektriksel potansiyel kuvvetlerdir. Bunun yanı sıra hava sıyırması ve pervaporasyon gibi kuvvetler de uygulanabilir.

Membranlar seçici bariyer görevi yaparlar. Filtrasyon sırasında membranın özelliğine bağlı olarak, arıtılacak su içerisinde bulunan bazı maddeler membrandan geçebilirken bazıları membran yüzeyi veya gözenekleri tarafından tutulur. Suyun membrandan geçişini sağlamak için bir sürücü kuvvete ihtiyaç vardır. Su arıtımında genellikle bu kuvvet basınçtır. Membran sistemleri, ayırma mekanizması (sieving mechanism) ile membranın gözenek boyutu temel alınarak askıda veya kolloidal partiküllerin ayrılmasına göre sınıflandırılırlar. Gözenek boyutu genel olarak µm birimi ile ifade edilir. Çevre mühendisliğinde atık veya içme suyu filtrasyonunda en çok kullanılan membran sistemleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur (İmer, 2011).

Bu membranların seçiciliği gözenek boyutuna ve molekül ağırlık kesme değerine (MWCO) bağlıdır. MF ve UF tipik olarak partiküler ve mikrobiyal içeriklerin giderilmesinde kullanılır. Bunlar düşük basınçla çalışan membran sistemleridir. Ayrıca bu proseslerde negatif ya da pozitif basınçlar kullanılabilir. NF ve TO sistemleri ise genellikle içinde organik ve inorganik çözünmüş maddeler olan içme sularında kullanılır. Buradaki işletme basıncı MF ve UF'ye göre daha yüksektir. Bu proseslerin ayrıntılı incelemesi aşağıda sunulmuştur.

### **2.3.1. Mikrofiltrasyon (MF)**

Uzaklaştırılan partiküller yaklaşık 0.1-10 µm boyut aralığındadır. Bu membran sistemlerinde genelde askıda katı maddeler ve büyük kolloidler tutulurken makro moleküller ve çözünmüş maddeler membrandan geçer. Mikrofiltrasyon uygulamaları arasında bakterilerin, flok yapılarının veya askıda katı maddelerin uzaklaştırılması sayılabilir. Membrandaki uygulama basıncı ortalama 0.5-1 bar aralığındadır.

### **2.3.2. Ultrafiltrasyon (UF)**

Bu sistemlerde genellikle 0.001-0.1 µm aralığındaki partiküller ve makromoleküller giderilirler. Su içerisindeki çözünmüş tuzlar ve küçük moleküller membrandan geçer. Uzaklaştırılan maddeler arasında kolloidler, proteinler, mikrobiyolojik kirleticiler ve büyük organik moleküller vardır. Ultrafiltrasyon sistemlerinde molekül ağırlığı 1000-100000 Da'dan büyük moleküller giderilir. Membrandaki uygulama basıncı ortalama 1-7 bar aralığındadır (15-100 psi).

### **2.3.3. Nanofiltrasyon (NF)**

Nanofiltrasyon sistemlerinde su ortamındaki ortalama 1 nm (10 Å) büyüklüğündeki partiküller uzaklaştırır. Nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz arasında çalışır. Molekül ağırlığı 200-400 Da'dan büyük organik moleküller giderilir. Aynı zamanda çözünmüş tuzların %20-98'i uzaklaştırılır.

Tek değerklikli anyonları olan (monovalent) tuzlar (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) %20-80 oranında uzaklaştırılırken çift değerklikli anyonları olan (divalent) tuzlar %90-98 oranında arıtılır. Tipik uygulamalar arasında yüzey sularından renk ve toplam organik karbonun uzaklaştırılması, kuyu suyundan sertlik ve radyumun uzaklaştırılması, gıda ve atıksu uygulamalarında organik maddelerin anorganik kısımdan ayrılması gibi prosesler sayılabilir. Membrandaki uygulama basıncı ortalama 3.5-16 bar (50-225 psi) aralığındadır.

#### **2.3.4. Ters osmoz (TO)**

Ters osmoz, uygulama basıncı ve ayırım performansı olarak en yüksek seviyedeki filtrasyon sistemidir. Ters osmoz membranları, çözünmüş bütün tuzlara, anorganik moleküllere ve molekül ağırlığı 100 Da'dan büyük olan organik moleküllere karşı bir bariyer görevi yapar. Öte yandan su molekülleri membrandan serbestçe geçerek süzüntü akımını oluştururlar. Çözünmüş tuzların giderimi %95-99 arasındadır. Ters osmozun genel uygulama alanları deniz suyundan içme suyu eldesi (desalinasyon), atıksudan su geri kazanımı, gıda ve meyve suyu işleme, biyomedikal ayırmalar, evlerdeki içme suyunun ve endüstriyel proses suyunun saflaştırılmasıdır. Ayrıca ters osmoz, yarı iletken sektörü, güç üretimi (kazan besi suyu hazırlanması) endüstrisi ve laboratuvar/medikal uygulamaları için ultra saf su üretiminde yaygın olarak kullanılır. Membrandaki uygulama basıncı ortalama 14-69 bar (200-1000 psi) aralığındadır.

Farklı ayırma prensiplerine ve mekanizmalarına dayanan membran prosesleri Çizelge 2.3'de özetlenmiştir (Ersöz vd., 2010).

Çizelge 2.3. Membran proseslerinin özellikleri (Ersöz vd., 2010)

<b>Membran prosesi</b>	<b>Sürücü kuvvet</b>	<b>Süzüntü</b>	<b>Tutulan</b>
Osmoz	Kimyasal potansiyel	Çözünenler, su	Su
Diyaliz	Konsantrasyon farkı	Büyük moleküller, su	Küçük moleküller, su
Mikrofiltrasyon	Basınç	Asılı parçacıklar, su	Çözünmüş sıvılar, su
Ultrafiltrasyon	Basınç	Büyük moleküller, su	Küçük moleküller, su
Nanofiltrasyon	Basınç	Küçük moleküller, divalent tuzlar, çözünmüş asitler, su	Monovalent iyonlar, Çözünmemiş asitler, su
Ters osmoz	Basınç	Tüm çözünenler, su	Su
Elektrodiyaliz	Voltaj/akım	İyonik olmayan çözünenler, su	İyonik çözünenler, su
Pervaporasyon	Basınç	Uçucu olmayan moleküller, su	Uçucu küçük moleküller, su

Çizelge 2.4’de ise sırasıyla membran yapılarının ve kullanılan membran malzemelerinin özellikleri filtrasyon mekanizmasıyla birlikte verilmiştir (Ersöz vd., 2010).

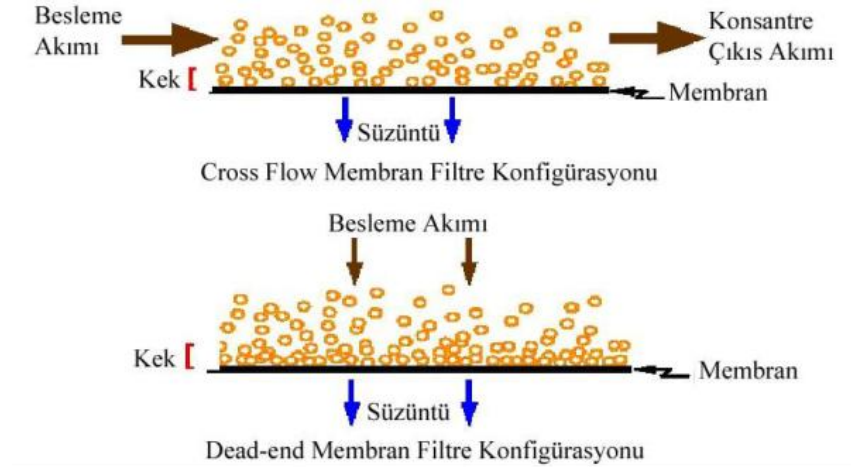
Çizelge 2.4. Membran yapılarının karşılaştırılması (Ersöz vd., 2010)

<b>Membran sistemi</b>	<b>Yapı</b>	<b>Membran Materyalleri</b>	<b>Filtrasyon Mekanizması</b>
Mikrofiltrasyon	Simetrik mikro gözenekli (0.02-10 µm)	Polietilen Poli propilen Poli karbonat Seramik	Süzme
Ultrafiltrasyon	Asimetrik mikro gözenekli (1-20 nm)	Polisülfon Selüloz Asetat	Süzme
Nanofiltrasyon	Asimetrik mikro gözenekli(0.01-5 nm)	Polivinilidien Florid	Süzme
Ters osmoz	Homojen yüzeyli asimetrik ve mikro gözenekli destek	Selüloz asetat Poliamid Naylon	Çözünme difüzyon

#### 2.4. Membran İşletim Mekanizması

Mevcut filtrasyon teknolojileri besleme akımından uzaklaştırılan partiküllerin büyüklüğü temel alınarak iki kategoride sınıflandırılabilir. Birinci sınıflandırmada, besleme akımındaki askıda katı maddelerin membran yüzeyine dik yönde (dead-end) hareket ettirilmesidir. Bütün çözelti membrandan geçer ve sadece bir süzüntü akımı oluşur. Bu tür süzme sistemine örnek olarak kartuş filtre, torba filtreler, kum filtreleri ve multimedya filtreleri verilebilir. Bu filtrasyon sistemi uygulamada 1 µm’den büyük partiküllerle sınırlıdır. İkinci sınıflandırma ise küçük partiküller ve çözülmüş tuzların uzaklaştırılmasında kullanılan çapraz akış filtrasyon sistemidir. Bu sınıflandırmada membran yüzeyine paralel olarak akan basınçlı bir besleme akımı vardır. Besleme akımının bir kısmı membrandan geçerken, filtre edilmeden kalan kısım membran yüzeyinin üst akımında kalır. Membran yüzeyi üzerinden sürekli bir

akış olduğu için tutulan partiküller membran yüzeyi üzerinde birikim yapmaz. Klasik (Dead-end) filtrasyon ve çapraz akışlı filtrasyon sistemi Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Membran akım türlerinin şematik gösterimi (Köseoğlu, 2006)

Klasik filtrasyon proseslerinde direnç, membran üzerinde oluşan kek tabakasının kalınlığı ile doğru orantılıdır. Bu kalınlıkta akı ve katı konsantrasyonu ile orantılıdır. Çapraz akış ile işletimde ise bu tabakayı tetikleyen adezif kuvvetler ile sökücü/tarayıcı etkiler getiren sıvı veya sıvı/hava karışımları bir denge noktası oluştururlar. Bu denge noktasında, derecesini konsantrasyon polarizasyonunun belirlediği bir kararlı hal oluşur. Pratikte ise sadece psödo kararlı hal ya da stabil hale ulaşılabilir. Sonuçta sürekli madde birikimi veya adsorbsiyonu kaçınılmazdır.

## 2.5. Membran Üretim Yöntemleri

Bu başlık altında membran üretiminde kullanılan malzemeler ve üretim teknikleri hakkında kısaca bilgi verilecektir.

### 2.5.1. Membran üretiminde kullanılan malzemeler

Araştırmacılar, inorganik malzemelere göre daha iyi gözenek yapısı kontrolü ve daha düşük maliyete sahip olduğu için polimerik membranlar üzerindeki çalışmalara daha çok yoğunlaşmışlardır. Polimerik malzemeler farklı özelliklere

sahip membran üretiminde kullanılabilir. Her bir polimerik malzeme onları farklı ayırma proseslerinde kullanıma uygun hale getirecek belirli özelliklere sahiptir (Ng vd., 2010).

Membran üretiminde birçok farklı malzeme kullanılır. Çoğunlukla sentetik polimerler tercih edilmekle birlikte, inorganik membranlar olarak isimlendirilen seramik membranlar da kullanılabilir (Nath, 2008). Günümüzde ticari membranların çoğu polimerlerden yapılır. En yaygın kullanılan polimerlerden bazıları Çizelge 2.5’de listelenmiştir.

Çizelge 2.5. Membran yapımında kullanılan polimerik maddeler ve kullandıkları membran prosesleri

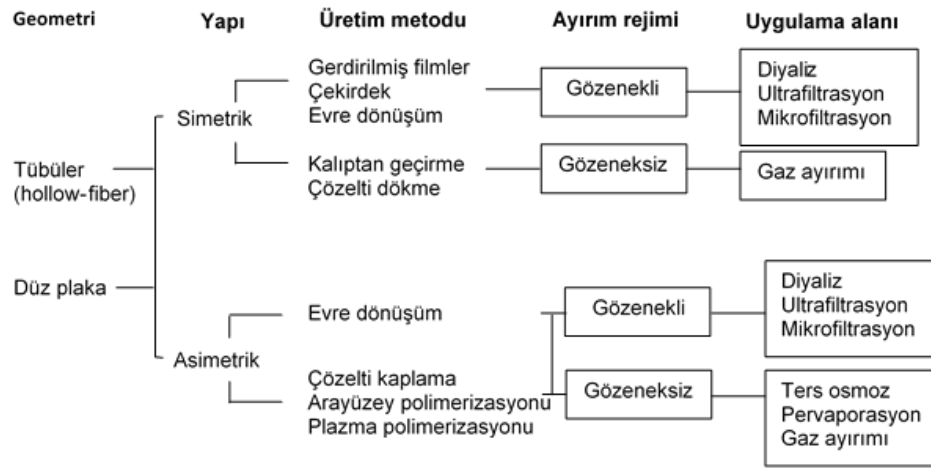
<b>Polimerik materyal</b>	<b>Membran prosesi</b>
Selüloz nitrat (SN)	MF
Selüloz asetat (SA)	GA, TO, D, UF, MF
Poliamid (PA)	TO, NF, D, UF, MF
Polisülfon (PS)	GA, UF, MF
Polietersülfon (PES)	UF, MF
Polikarbonat (PC)	GA, D, UF, MF
Polieterimid (PEI)	UF, MF
Poliimid (PI)	GA
Polivinilidenflorid (PVDF)	UF, MF
Politetrafloretillen (PTFE)	MF
Polipropilen (PP)	MF
Poliakrilonitril (PAN)	D, UF, MF
Polivinilalkol (PVA)	PV
Polidimetilsilikon (PMS)	PV, GA

MF: Mikrofiltrasyon, UF: Ultrafiltrasyon, NF: Nanofiltrasyon, TO: Ters osmoz, D: Dyaliz, GA: Gaz ayırımı, PV: Pervaporasyon

Polimerik membranlar kolay şekle giren yapıları, kimyasal türlerin taşınımındaki seçicilikleri ve çoğu zaman kullanımda ucuz malzeme olmaları gibi birçok avantaja sahiptirler. Polimerik membranların kullanımı onların geniş kullanım alanlarına sahip olmasından dolayı, son zamanlarda popülerlikleri artmıştır (Ng vd., 2010).

## 2.5.2. Membran üretim teknikleri

Membranlar genel olarak geometrik form, yapısal özellik, üretim metotları, ayırım rejimleri ve uygulamalarına göre Şekil 2.4'de gösterildiği gibi sınıflandırılabilirler. Membranlar çoğunlukla düz levha ya da tübüler bir geometride üretilirler. Düz levha membranlar plaka-çerçeve ya da spiral sargılı modüller içinde paketlenirken, tübüler membranlar boşluklu fiber modüllerde paketlenirler. Boşluklu fiber modüller modül hacmi başına yüksek membran paketleme yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, spiral sargılı ve plaka-çerçeve modüller çoğunlukla büyük ölçekli ayırım proseslerinde daha çok tercih edilirler (Pinnau ve Freeman, 1999).



Şekil 2.4. Membranların yapıları, üretim teknikleri ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılması (Pinnau ve Freeman, 1999).

Simetrik gözenekli membranlar, silindirik, süngersi, ağsı ya da kesik gibi yapıya sahiptirler ve çok çeşitli tekniklerle üretilirler. En önemli simetrik porlu membran üretim metotları; ışınlama, eritilmiş yarı kristal polimer filmlerin gerdirilmesi, buharla uyarılan evre dönüşümü ve sıcaklıkla uyarılan evre dönüşümüdür. Silindirik gözenekli simetrik membranlar ise en çok kimyasal aşındırma ve ışın tekniği ile üretilirler. Bu membranların oluşumunun ilk adımı polikarbonat gibi yoğun bir polimer filmin yüklü partiküllere maruz bırakılmasıdır. Bu adım polimer zincirlerini kırar. İkinci adımda, film aşındırıcı ara bir maddeden geçirilir, bu genel olarak sodyum hidroksit çözeltisidir. Bu

metotla yapılmış membranlar çok düzenli gözenek boyutlarına sahiptirler. Gözeneklilik ve gözenek boyutları sırasıyla ışınlama ve aşındırmanın zamanlarıyla kontrol edilebilir.

Asimetrik gözenekli membranlar genellikle daldırma-çöktürme (immersion-precipitation) yöntemiyle üretilirler. Asimetrik membranlar en basit şekliyle polimer ve solvent içeren ikili bir çözeltiden yapılırlar. Membran çözeltisi solvent olmayan bir sıvının içine daldırıldığında gözenekli veya gözeneksiz üst tabakaya sahip asimetrik bir yapı oluşur. Daldırma-çöktürme işleminde, evre dönüşümü solventin buharlaşması ve/veya solvent/nonsolvent değişimi ile gerçekleşir. Tipik olarak, daldırma-çöktürme işleminde membran oluşumu birkaç saniye gibi çok kısa bir zaman ölçeği içinde gerçekleşir. Daldırma-çöktürme işlemindeki termodinamik ve kinetik değişkenlerin kontrol edilmesiyle farklı membran yapıları elde edilir. Karışık termodinamik ve kinetik süreçlerin modellenmesinde ilerlemeler kaydedilmiştir. Fakat bu modellerin öngörü yetenekleri sınırlıdır ve bu nedenle daldırma-çöktürme ile yapılan membranların optimizasyonu hala öncelikli olarak deneysel protokollere dayanır.

Daldırma-çöktürme yöntemi ile üretilen ticari membranların çoğu polimer, solvent, nonsolvent ve/veya katkı maddeleri içeren çok-bileşenli çözeltilerinden oluşur. Birçok durumda, döküm çözeltisine nonsolventlerin (alkoller, karboksilik asitler, yüzey aktif maddeler vb.), inorganik tuzların ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiCl}$  vb.) veya polimerlerin (polivinilpirolidon, polietilen glikol vb.) eklenmesiyle gözeneklilik, gözenek boyutu ve üst tabakanın kalınlığı değiştirilebilir. Bu çözeltilerin çok az miktarının eklenmesi bile membran yapısında dolayısıyla da ayırma performansında önemli değişikliklere yol açar. Daldırma-çöktürme prosesi ile membran üretimi malzemeye ve prosese özel birçok parametreye bağlıdır. Bu parametreler aşağıda özetlenmiştir (Pinnau ve Freeman, 1999);

- Polimerin seçimi (molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı)
- Solventlerin seçimi
- Katkı maddelerinin seçimi

- Dökme çözeltisinin bileşimi
- Dökme çözeltisinin sıcaklığı
- Daldırma ortamınının seçimi
- Daldırma ortamının sıcaklığı
- Döküm havasının bileşimi
- Döküm havasının sıcaklığı
- Buharlaştırma şartları
- Dökme kalınlığı
- Dökme hızı
- Membran destek malzemesinin tipi
- Kurutma şartlar

## **2.6. Membran Modifikasyon Yöntemleri**

Yüksek performanslı membranların geliştirilmesi, uygun membran malzemesinin seçimi ve bu malzemenin istenilen membran yapısını oluşturmasının sağlanmasıyla gerçekleşir. Bununla birlikte, çoğu zaman membran performansını arttırmak için membran malzemesinin veya yapısının değiştirilmesi gerekir. Genel olarak, modifiye edilen membranların modifikasyonlarındaki amaçlar; akı ve/veya seçiciliğin artırılması ve kimyasal direncinin (solvent direnci, şişme veya kirlenme direnci) artırılmasıdır. En yaygın olarak uygulanan membran modifikasyon yöntemleri Çizelge 2.6'da gösterilmiştir (Pinnau ve Freeman, 1999).

Çizelge 2.6. Membran modifikasyon metotları (Pinnau ve Freeman, 1999)

Modifikasyon metotları	Amaç	Uygulama alanı
Tavlama	Membran kusurlarının giderilmesi	TO, GA, UF
<ul style="list-style-type: none"> <li>Isıl işlem</li> <li>Solvent işlemi</li> </ul>	Gözenek boyutunun kontrolü	
Solvent değişimi	Membran kusurlarının giderilmesi	GA, UF
Yüzey kaplama	Membran kusurlarının giderilmesi	GA
	Kirlenme direncinin arttırılması	TO, NF, UF
Kimyasal işlem		
<ul style="list-style-type: none"> <li>Florlama</li> <li>Çapraz bağlama</li> <li>Piroliz</li> </ul>	Akı ve seçiciliğin arttırılması	GA
	Kimyasal direncin arttırılması	UF
	Akı ve seçiciliğin arttırılması	TO, GA, PV

TO: Ters osmoz, UF: Ultrafiltrasyon, MF: Mikrofiltrasyon, NF: Nanofiltrasyon, GA: Gaz ayırımı, PV: Pervaporasyon.

İlk yayınlanan membran modifikasyon metodu ısıl işlemle gözenekli membranların tavlama işlemidir. Özellikle gaz ayırma membranlarının ısıl işlem görmesi tipik olarak seçiciliğinin artmasına yol açar çünkü ince ayırma tabakasındaki mikro kusurlar bu yöntemle giderilebilir.

Gözenekli asimetric membranların kurutulmaları sırasında ince gözenekli yapının içindeki güçlü kılcal kuvvetlerden dolayı membran yapısında çökmeler meydana gelir. Bu olay bilinen Young-Laplace ilişkisi ile tarif edilebilir ( $\Delta P = 2\gamma/r$ , gözenekler içinde sıvının mükemmel ıslanması durumunda). Bu formülde, kılcal basınç sıvı yüzey gerilimi ( $\gamma$ ) ile doğrudan orantılı, fakat gözenek çapı ( $r$ ) ile ters orantılıdır. Suyla ıslatılmış membranların suyun yüksek yüzey gerilimine sahip olması nedeniyle membran yapısının çökmeden kurutulması genellikle zordur. Bu membran kusurunun giderilmesinde solvent değişim yöntemi kullanılabilir. Alkoller veya alifatik hidrokarbonlar ile suyun

yer değiştirmesi yzzey gerilimini azaltacağından kurutma sonrası orjinal membran yapısının korunması sağlanabilir. Tipik bir solvent değişimi yzntemleri zncelikle izo-propanol ve daha sonra n-hegzan'ın su ile yer değiştirmesini iğerir. Membran yzzeyinin kaplanması genellikle ultrafiltrasyon ya da nanofiltrasyon uygulamaları için membranların kirlenme direncini iyileştirmede kullanılır.

Gaz ayırım membranlarının kimyasal yzzey modifikasyon yzntemleri, flor, brom, klor veya ozon ile yapılan işlemleri iğerir. Tipik olarak bu işlemler, akının azalmasıyla beraber seğiciliğin artmasına neden olurlar. Polimerlerin ęapraz bağlanması genellikle ters osmoz, pervaporasyon ve gaz ayırma membranlarında kimyasal stabiliteyi ve seğiciliği arttırmak için uygulanır. Piroliz oldukęa yeni bir modifikasyon yzntemidir ve sentetik membranların ayırma performansının iyileştirilmesinde zncemli rol oynar. Ancak bu membranların endzstriyel zlcekte kullanımı yzksk zretim maliyeti, kirliliğe olan yatkınlığı ve yetersiz mekanik sağlamlığı yzunden sınırlıdır (Pinnau ve Freeman, 1999).

## **2.7. Membran Biyoreaktör Sistemleri (MBR) ve Biyokirlenme Problemi**

### **2.7.1. MBR teknolojisi**

Membran biyoreaktörler (MBR), biyolojik parçalanma ve membran ayırma işlemi şeklindeki iki temel prosesin biraraya gelmesi olarak tanımlanabilir (Hasar, 2001). Bu sistemler biyolojik olarak atıksuların arıtılması ve fiziksel olarak katı ve sıvıların ayrılmasını kapsayan bir biyolojik arıtım prosesidir (Choi vd., 2008).

Klasik MBR biyokütleyi tutmak için bir membran ünitesinden ve bir konvansiyonel aktif çamur sisteminden oluşur. Bu sistemlerde kullanılan membranların etkin por çapı 0.1 µm'nin altında bile olabileceğinden sistem çıkış suyunun kalitesi oldukça iyidir. Ayrıca sistemdeki biyokütle konsantrasyonunun arttırılabileceğinden hem gerekli olan tank hacmi azalmakta hem de proses verimi artar. Bu yüzden, atıksu içerisindeki organik madde ve amonyak gibi çözünmüş bileşenler dikkate alındığında MBR'ler ile yüksek kalitede arıtma sağlanabilir. MBR'lerde aktif çamur sisteminden farklı olarak atıksuyun membran içindeki akış hızı, çıkış suyu kalitesini etkilemez (Engin vd., 2007).

Son yıllarda, MBR teknolojisi hızlı bir gelişim sürecine girmiştir. Geçmişte MBR'lerin işletme, bakım ve maliyet açısından potansiyelini gösteren çok az tesis bulunurken günümüzde bu durum MBR'ler lehine değişmiştir; evsel ve endüstriyel olarak işletilen çok sayıda MBR tesisleri mevcuttur. Ayrıca gelişen membran teknolojisi ile birkaç yıl boyunca sürekli olarak kaliteli çıkış suyu almak mümkündür. Hatta bazen bu verim düşük maliyetle bile sağlanabilir (Engin vd., 2007).

### **2.7.2. MBR sistemlerindeki biyolojik olan membran kirlenmesi problemi**

Membranlarda tıkanma, besleme suyunda bulunan çözünmüş maddeler, kolloidler ve süspansiyon maddelerin membran yüzeyinde birikmesi, adsorpsiyon vs. gibi etkilerle membran gözeneklerini kapatması sonucu oluşan bir problemdir (Kaleli, 2006). Membran tıkanması membran uygulamalarındaki

en önemli kısıtlamalardan bir tanesidir (Celik, 2011). Membran tıkanmaları mekanik anlamda geri dönüşümlü (yüzeyde oluşan jel ve kek tabakasının havalandırma veya fiziksel geri yıkama ile giderilmesi) ve geri dönüşümsüz (çözünmüş veya kolloidal maddelerin adsorbsiyon sonucu gözenek için de birikimi ve gözeneği tıkanmasının kimyasal temizleme ile giderilmesi) olmak üzere kabaca ikiye ayrılır. Geri dönüşümsüz tıkanmalarda, azalan süzöntü suyu akısı tekrar orjinal miktarlara yükseltilemez (ZENON Env. Inc, 2002; Huyskens vd., 2008). Besleme akımındaki ya da membran yüzeyindeki çeşitli bileşenler arasındaki belirli kimyasal ya da fiziksel etkileşimler membran tıkanmasına neden olur (Guo vd., 2012). Temel membran tıkanma çeşitleri organik tıkanma, kolloid ya da partikül tıkanması ve mikrobiyal tıkanma olarak Çizelge 2.7'deki gibi gösterilebilir (Kwak vd., 2001).

Çizelge 2.7. Membran tıkanma türleri ve esasları (Kwak vd., 2001)

<b>Tıkanma türü</b>	<b>Sebebi</b>
Organik tıkanma	Hüyük asit, yağ, gres gibi maddelerin birikimi
Koloidal tıkanma	Kil, silt, partiküler hüyük maddeler, artık maddeler(moloz gibi) ve silika birikimi
Kristal tıkanma	Mineral kireçlenme ya da minerallerin birikimi
Mikrobiyal tıkanma	Biyolojik tıkanma, tutunma ve mikroorganizmaların birikimi

MBR'lerde membranların işletim sırasında biyolojik materyaller ile tıkanması, MBR'lerin hem kentsel hem de endüstriyel atıksu arıtımında yaygın olarak kullanımlarındaki en önemli engellerden biri olarak karşımıza çıkar. Membranlardaki tıkanma membran filtrasyon performansını sınırlandırır. Diğer bir deyişle, birim transmembran basıncına karşılık membrandan geçen akının, dolayısıyla da, birim membran alanı başına arıtılmış temiz su üretiminin azalmasına neden olur (Stephenson vd., 2000; Chang vd., 2001; Judd, 2001; Water Environment Federation, 2001; Cho ve Fane, 2002; Hong vd., 2002; Le-Clech vd., 2006; Yang vd., 2006; Yun vd., 2006).

MBR'lerdeki membran tıkanmaları fiziksel, inorganik, organik veya biyolojik kökenli olabilir. Fiziksel tıkanma membran gözeneklerinin koloidal partiküllerin tıkanması ile ilgilidir. Böylece membran yüzeyinin belli bir kısmı kaplanıp etkisiz hale gelir. İnorganik ve organik tıkanma genellikle sırasıyla tortu oluşturuculara (scalants) ve makromoleküllere bağlıdır. Literatürde tortu oluşturucular yüzünden meydana gelen inorganik tıkanma üzerine birkaç bilimsel çalışma olsa da, genelde, MBR'lerde tortu oluşumunun ancak bazı endüstriyel atıksuların arıtımında önemli olabileceği düşünülebilir (Judd, 2001). MBR'lerdeki inorganik tıkanmanın daha çok anaerobik sistemlerde (sütrivitten dolayı) söz konusu olduğu tespit edilmiştir (Choo ve Lee, 1996; Cicek vd., 1999; Yoon vd., 1999; Judd, 2001; Chua vd., 2002; Le-Clech vd., 2006; Yang vd., 2006). Konvansiyonel aerobik proseslerde mikrofiltrasyon membranlarının kalsiyum karbonat tortusu ile tıkanması, hem düz tabakalı hem de gözenekli fiber MBR'lerde gözlenmiştir. Bu tür tortuların kontrolü ve giderimi oldukça zordur. Tortu kontrolü için asit dozlama çok tercih edilmeyebilir, çünkü pH ayarlaması sistem mikrobiyolojisine zarar verip, hücre dışı polimerik makromoleküllerin oluşmasını artırabilir. Presipitasyon yöntemi de problemlidir çünkü atıksu karakteristiğindeki varyasyonlar, kimyasal heterojenlik ve kalsiyum karbonat tortusunun kompleks kimyasal doğası hepsi birden kimyasal dozlama kontrolünü ve optimizasyonunu zorlaştırır. Aslında tortu tıkanmaları için kabul edilmiş stratejiler henüz yoktur. Pratik çözümler membranların sistemden çıkartılıp harici olarak asitle temizlenmesi ya da giriş suyundaki tortu oluşturma potansiyelini tespit edip önceki arıtma prosesleriyle bu problemin çözülmesidir.

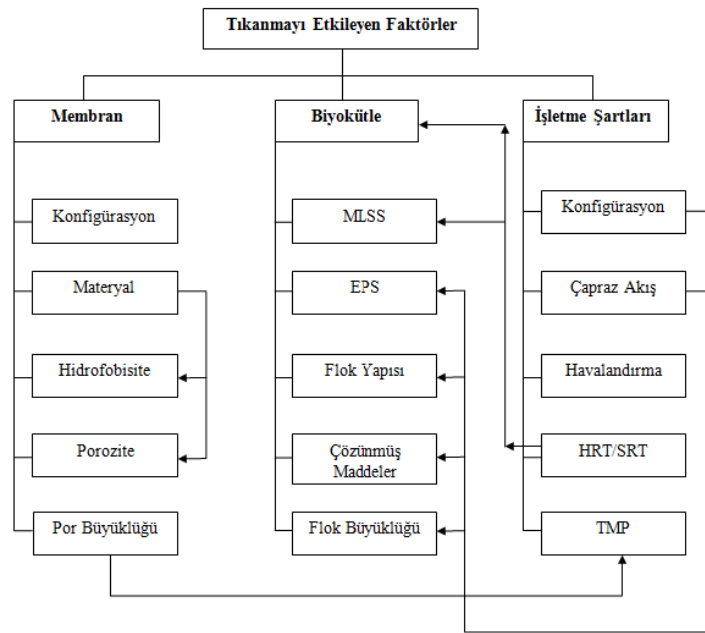
MBR'lerdeki organik ve biyolojik tıkanma inorganik tıkanmanın aksine daha fazla çalışılıp karakterize edilmiştir. MBR sistemlerinde gerçekleşen tıkanmaların hemen hemen yarısının biyofilmlerden kaynaklandığı tahmin edilebilir. Aslında biyofilmlerin canlı kalabilmeleri için çok az miktarlarda nütriente ihtiyaç duymaları sonucu bunlar ultra saf su sistemlerinde bile varlıklarını sürdürebilirler. Biyofilmler membranların 8-18 g/L'lik biyokütle konsantrasyonları ile temas halinde olduğu yüzeylerde kolayca oluşabilirler (Chang vd., 2001; Judd, 2001). Diğer taraftan ise membran yüzeylerinde oluşan biyofilmler özellikle batık proseslerde membranları koruyabilirler. Bunun

nedeni biyofilmler membranın kendisine göre daha çok seçici olup daha geniş bir spektrumdaki kirleticilerin membrandan geçişini engellerler.

MBR'de biyolojik tıkanma üzerine etkili olan dört ana faktör vardır (Chang vd., 2001, 2002; Judd, 2001; Le-Clech vd., 2006):

- Proses konfigürasyonu
- Membran malzemesi ve konfigürasyonu (geometrisi)
- Proses işletimi (sistem hidrodinamiği)
- Biyokütle konsantrasyonu ve kompozisyonu

Membran tıkanmalarına direkt etki eden 3 ana faktör; biyokütle özellikleri, işletim şartları ve membran fizikokimyasal karakterleridir. Şekil 2.5'de MBR'lerde tıkanmayı etkileyen faktörler şematik olarak gösterilmiştir (Chang vd., 2002; Le-Clech vd., 2003). Genel olarak proses performansı ana kirleticilerin giderimi ve enerji talebi ile belirlenir. Tıkanma, membranın hidrolik performansını (permeabilite) düşürerek enerji masraflarını direkt olarak etkiler. Ana kirleticilerin gideriminde ise fazla etkisi yoktur (Yiğit, 2007).



Şekil 2.5. Membranlarda tıkanmayı etkileyen faktörler (Yiğit, 2007)

MBR'de arıtma prosesi tek bir havuzda gerçekleştiği için sistem mekanik ve kontrol açısından konvansiyonel sistemlere göre daha komplekstir. Ancak %100 otomasyon sayesinde işletim kolaylaşır. İşletim sırasında zamanla membran gözenekleri tıkanır ve arıtılmış su çekimi (akı) azalır. Tıkanmayı azaltmak ve/veya önlemek için birçok metot kullanılır (Wisniewski ve Grasmick, 1998; Cicek vd., 1999; Defrance vd., 2000; Chang vd., 2001,2002; Cho ve Fane, 2002). Bazı sistemlerde membranlar, tıkanmayı önlemek ve azaltmak amacıyla, otomatik düzende, üretilen süzüntü suyu kullanılarak her 10-15 dak.'da bir düzenli olarak geri yıkanılır. Bu işlemle tıkanan membran gözenekleri temizlenmeye çalışılır. Esas amaç, membran yüzeylerine gevşek olarak tutunmuş materyallerin uzaklaştırılmasıdır. Geri yıkama prosesinde önce yıkanacak modüldeki arıtım durdurulur sonra basınçla bu sefer dıştan içe doğru membranlara içten dışa doğru saniyeler mertebesinde (yaklaşık 10-20 sn) kademeli olarak su basılır. Burada kullanılan su, ayrı tanklarda bu amaç için biriktirilen sistem süzüntü suyudur (Zenon Env. Inc., 2002). Dolayısıyla, birinci temizleme metodu olan bu geri yıkamada her 10-15 dak.'da bir üretim durdurulup, toplam yaklaşık 1 dak.'lık bir geri yıkama ile zaman kaybı olur. Her üretici firmanın kendine özgü geri yıkama metodu olsa da ana hatlarıyla metotlar birbirine benzerdir (Yiğit, 2007).

## **2.8. Gümüş Nanoparçacığın Membran Kirlenmesini Azaltmak Amacıyla Membran Üretiminde Kullanımı**

Tezin temel amacını oluşturan gümüş nanoparçacığın (AgNP) membran kirlenmesini azaltmak amacıyla membran üretiminde kullanımı konusunda ilgili literatürdeki örnek çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Membranlarda biyokirlenme, nanoparçacıkların antibakteriyel özellikleri kullanılarak önlenir. Polimerik membranlarda tıkanmanın azaltılması amaçlı kullanılan Ag nanoparçacığı antibakteriyellere tipik bir örnektir. Bununla birlikte Ag nanoparçacığının bir dezavantajı yalnızca iyonik formunun antibakteriyel özellik göstermesidir, bu nedenle membranın yapısına bağlı olan gümüş salınımı mekanizması çok belli olmadığından verimli filtrasyon süresinin

önceden belirlenememesidir. Ag nanoparçacıklı selüloz asetat (CA) membranların antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesinde Chou vd. (2005), test organizmaları olarak *E. coli* ve *Staphylococcus aureus* kullanmışlardır. Diğer çalışmalarla da uyumlu olan yüksek antibakteriyel aktivite gözlemlemişlerdir. Ancak membrandan önemli miktarda gümüş kaybı olduğuna da dikkat çekmişlerdir. Ag'li membranları 180 gün suya daldırılmışlar sonrasında yaptıkları ölçümlerde gümüşün yalnızca %10'luk bir kısmının membran yüzeyinde olduğunu bulmuşlardır. Ancak antibakteriyel aktivitenin yine de devam ettiğini belirtmişlerdir. İyonik gümüş suya geçtiğinde ise antibakteriyel aktivitenin 5 gün sonra kaybolduğunu gözlemlemişlerdir.

Son vd. (2006)'nin yapmış olduğu çalışmanın ilk aşamasında yüzeyinde Ag nanoparçacığı içeren polimer nanofiberler, az miktarda AgNO<sub>3</sub> ile elektrospun edilerek UV ışınlama yöntemiyle üretilmiştir. %0,5 AgNO<sub>3</sub> içeren CA çözeltiden CA nanofiberler elektrospun edildiğinde 245 nm UV ışınlama yapılmış ve Ag nanoparçacıkları ağırlıklı olarak CA nanofiberlerin yüzeyinde oluşmuştur. Ag nanoparçacıkların sayısı ve boyutu 240 dak.'da sürekli olarak artış göstermiştir. Ag<sup>+</sup> iyonları ve Ag grupları (yığınları) UV ışınlama boyunca CA nanofiberlerin yüzeyine nüfus etmiş ve orada toplanmıştır. Ortalama 21 nm boyutundaki Ag nanoparçacıklar güçlü bir antimikrobiyal etki göstermiştir.

Hamouda vd. (2007)'nin yapmış olduğu çalışmada yerinde oluşmuş Ag nanoparçacıkları içeren polimer membranlar AgBF<sub>4</sub> ve poli-(amid 12)-poli(tetrametilenoksit) blok eşpolimeri (PA12-co-PTMO (PebaxTM)) karışımı ile organik ortamda çözülerek ardından da çözücü ortamı buharlaştırılarak hazırlanmıştır. Gümüş nanoparçacık yapıları PebaxTM/AgBF<sub>4</sub> çözelti aralığındaki UV-vis içinde değiştirilerek geliştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilere Ag tuzu ilavesi ile hibrid madde içindeki gümüş nanoparçacıkların sayı, boyut ve dağılımlarının değişimi gözlenmiştir. Membranların 10 gün boyunca gün ışığına maruz bırakılması nanoparçacıkların sayı ve dağılımlarını değiştirmemiştir; fakat nanoparçacıkların boyutlarını irileştirmiştir. PebaxTM 2533-gümüş nanoparçacıklarda su buharlaşma izoterminin olarak BET II kullanılmıştır.

İzotermeler, Henry, Langmuir sorpsiyonu ve su gruplarının sorpsiyonu ile hesaplanabilir.

Taurozzi vd. (2008)'nin yapmış olduğu bir çalışmada, dökme karışım çözeltisinin ve nanoparçacık bileşiminin, dolgu maddesi olarak gümüş kullanımının hazırlanan gözenekli nanokompozit membranların morfolojik ve ayırma özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Polimer çözeltisinin başında veya faz ayırma prosesi boyunca iyonik gümüş miktarının azalması gümüş-polimer nanokompozitlerin sentezinin gözenek oranlarını ve nanoölçekli gümüş dağılımını etkilemiştir. Nanoparçacıkların bileşimlerinin doğal yeri dışında ve içinde yer alması farklı nanokompozit yapılarının oluşmasıyla sonuçlanmıştır. İki yöntemde de matris enkesitlerinde verim farklılıkları mevcuttur. Daha az gözenekli membranlar için dolgu malzemesi bileşimlerinin etkisi daha baskındır. Düşük poroziteye sahip membranlarda yüzey por boyutu ve yoğunluğunun artması gibi morfolojik değişimlere sebep olmuştur. Ayrıca iyonik gümüş nanoparçacıklarının membran yüzeyinde antibakteriyel bir etkiye sahip olmasıyla membran yüzeyindeki biyofilm büyümelerinin azaltılmasında da kullanılmışlardır. Nanokompozit yapılar dizayn edilirken membran matrisi içinde bulunan nanoparçacıkların bileşimi membran yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.

Zodrow vd. (2009) tarafından Ag nanoparçacığı ile üretilmiş polisülfon membranlarda, *E. coli* K12, *Pseudomonas mendocina* KR1 ve MS2 bakteriyofajların filtrasyonu gerçekleştirilmiştir. %10 gibi küçük oranda membrandan gümüş salınımı olduğunu belirtmişler buna rağmen antibakteriyel aktivitenin çok yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Ancak araştırmacılar yaptıkları çalışma sonucunda bu aktivitenin gümüşe dirençli bakteri türleri üzerinde etkili olmayacağı konusunda uyarıda bulunmuşlardır. Antibakteriyel etkiye ek olarak membran yüzeyinde bakteri oluşumunun engellendiğini ve biyofilm oluşumunun azaldığını gözlemişlerdir. Bu çalışmanın sonuçları, Taurozzi vd. (2008) tarafından yapılan, gümüş kaybının biyofilm (*E. coli* test organizmalarının kullanılmasıyla) oluşumunu engellemedeki potansiyel avantajını keşfettikleri araştırmayı doğrular niteliktedir.

Gümüş nanoparçacıkları genellikle PS membranlar ile birlikte kullanılmıştır. Taurozzi vd. (2008) gümüş nanoparçacıklarını polimer ile birleştirmek için iki farklı yol izlemiştir; biri nanoparçacıkları dışarıda sentezleyip polimer solüsyonu içerisine katmak, diğeri de iyonik gümüşü polimer çözeltisi içerisinde yerinde indirgemektir. Dışarıda sentezleme metodunda, Ag nanoparçacıkları Ag-DMF organosol oluşturacak şekilde polimer solüsyonuna eklenmiştir. AgNO<sub>3</sub>, gümüş için indirgeyici olan 5 ml DMF içine eklenmiş ve nanoparçacık formasyonu oluşana kadar sıcaklık altında karıştırılmıştır. Bu solüsyon sonradan, polimer solüsyonu olan DMF-PS-porojen karışımına eklenmiştir. SEM resimlerinin gösterdiğine göre, parçacık çapı yüzey alanında 50-500 nm aralığında değişmekte, farklı alanlarda bakılan kesitlerde ise daha küçük (50 nm altında) çaplar gözlenmiştir. Benzer bir çalışma, Zodrow vd. (2009) tarafından çapı 1-70 nm aralığında değişen ticari Ag nanoparçacık kullanılarak yapılmıştır. Diğer yaklaşım, AgNO<sub>3</sub>'ün DMF içerisinde oda sıcaklığında çözülerek karıştırılması ve ısıtılmış polimer solüsyonuna eklenmesi şeklindedir. Membran dökülmeden önce 1 dak. indirgenmenin gerçekleşmesi için beklenmiştir. Bu metodlar poliamid membranlarda (Lee vd., 2007), hem AgNO<sub>3</sub>'ün fotoindirgenmesi (Chou vd., 2005) hem de DMF içinde çözerek (Son vd., 2004) ve selüloz asetat (CA) ve PAN membranları üzerinde yine DMF ile çözerek de (Yu vd., 2003) uygulanmıştır.

Literatürde nanoteknolojik yöntemler kullanılarak geliştirilen yeni membran malzemelerinin üretiminde genellikle evre dönüşümü yönteminin tercih edildiği görülmüştür. Son 2-3 yıl içerisinde kirlenmeyi önleyici özelliğe sahip gümüş nanoparçacıklar ile hazırlanan polimerik membranlar ile yapılan çalışmalar. Çizelge 2.8'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 2.8. Literatürde Ag nanoparçacık ile hazırlanmış örnek membran çalışmaları

Membran malzemesi	Nanoparçacık türü	Yöntemin Amacı	Sonuç
PVDF (Li vd., 2015)	Ag/TiO <sub>2</sub>	Hidrofilikliğin artırılması ve görünür ışık etkinliğinin ölçülmesi	Hidrofiliklik artmıştır. Nanokompozit membranın metilen mavisi (MB) çözünürlüğü üzerinde çok iyi bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca görünür ışık altında bakteriyel inaktivasyon başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.
PES (Ananth vd., 2014)	n-Ag	Bakteri kaynaklı membran tıkanmasının önlenmesi	Hidrofiliklik artmış, tıkanma azalmıştır.
PES (Zhang vd., 2014)	Biyojenik gümüş (Bio-Ag <sup>0</sup> -6)	Disk dağıtma metodu ile filtrasyon performansının belirlenmesi	Biyolojik tıkanma oranı azalmıştır. Bakteri bağlanması ve büyümesi önlenerek biyofilm oluşumunun önüne geçilmiştir.
PES (Huang vd., 2014)	Ag-SiO <sub>2</sub>	Biyolojik tıkanma giderimi ve filtrasyon performansının iyileştirilmesi	Hazırlanan Ag-SiO <sub>2</sub> /PES membranların filtrasyon performansını arttırdığı ve çok iyi antibakteriyel ve anti biyolojik tıkanma özelliği gösterdiği görülmüştür.
PVDF (Chen vd., 2013)	Gümüş nanoparçacık (AgNP)	Gümüş tuzlarını azaltarak membranların antibakteriyel etkinliğini belirlenen metot ile ölçülmesi	Membranların hidrofilikliğı artmıştır. Ayrıca mekanik dayanımları ve yapıları üzerinde güçlü bir etkiye sebep olmuştur.

Çizelge 2.8. Literatürde Ag nanoparçacık ile hazırlanmış örnek membran çalışmaları (Devam)

---

PVDF (Li vd., 2013)	Ag <sup>+</sup> , AgNO <sub>3</sub>	Yeni teknikler ile birleştirilmiş batık membran sisteminde bovin serum albumin (BSA) ve <i>E. coli</i> kullanılarak organik ve bakteriyel tıkanma özelliklerinin belirlenmesi	Ag nanoparçacıkların immobilizasyonu ile PVDF UF membranlarda organik ve biyolojik tıkanma potansiyelini azalttığı görülmüştür.
PES (Basri vd., 2011)	Gümüş nitrat (AgNO <sub>3</sub> )	Sulardan bakteri giderimi ve dezenfeksiyonunun sağlanması	Gümüşlü PES nanokompozit membranların bakteri giderimi ve dezenfeksiyonunda daha yüksek potansiyele sahip olduğu görülmüştür.
PVDF (De Gusseme vd., 2011)	<i>Lactobacillus fermentum</i> bakterisinin ürettiği biyojenik gümüş (bio-Ag <sup>0</sup> )	İçme suyunda virüs dezenfeksiyonu	Batık membran filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Kısa süreli işletimde içme suyundaki virüslerin çoğalmaları azalırken uzun süreli işletimde membrandan gümüş kaybı olmasıyla verimin düştüğü görülmüştür.

---

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyleer sırasında kullanılan solvent, polimer ve nanoparçacık marka ve kodları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Kullanılan kimyasallarda ekstra saflaştırma işlemleri yapılmamıştır.

Çizelge 3.1. Deneyleerde kullanılan kimyasalların marka ve kodları

Kimyasal adı	Marka	Kod
Polietersülfon (PES, Mw=55000 Da)	BASF	1/13/392941
Polivinilidenflorid (PVDF, Mw=300000 Da)	Solvay	6020/1001
Polivinilpirolidon (PVP, Mw=40000 Da)	Sigma-Aldrich	101080228
1-Metil 2-pirolidon (NMP)	Sigma-Aldrich	328634
Gümüş nanoparçacık (Ag, 35 nm)	NanoAmor	0476JY
Glikoz	Merck	1.08337.1000
Üre	Merck	1.08487.1000
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Merck	1.04873.1000
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	1.01217.1000
MgSO <sub>4</sub>	Tekkim	TK.120310.05000
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	1.06392.1000
NaCl	Merck	1.06404.1000
CaCl <sub>2</sub>	Tekkim	TK.800200.05000

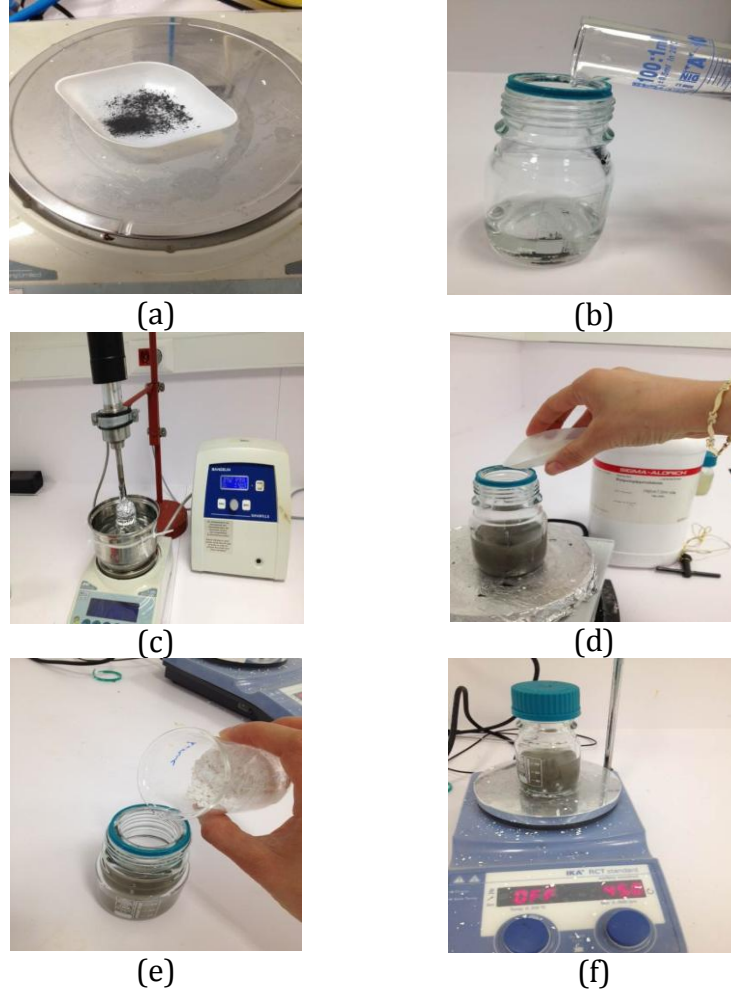
#### 3.2. Saf ve Nanopartiküllü Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması

Saf membran çözeltileri; polimer, PVP (gözenek oluşturucu kimyasal) ve solventten oluşur. Üçlü kimyasalın oranları 14/8/78 (% m/m) olarak sabit tutulmuştur. Saf membran çözeltilerinin hazırlanmasında, ilk olarak PVP kimyasal solvent içerisine konulmuş ve manyetik karıştırıcıda yaklaşık 20 dak. karıştırılarak tamamen çözülmesi sağlanmıştır. Membran çözeltileri oda sıcaklığında hazırlanmıştır. PVP'nin solvent içerisinde tamamen çözünmesinin ardından polimerler eklenmiş ve tamamen homojen bir karışım elde etmek için 24 sa. manyetik karıştırıcıda karıştırılmaları sağlanmıştır. Membran dökümü

yapılmadan önce bu çözeltiler 20 dak. ultrasonikasyon banyosunda bekletilmişlerdir.

AgNP katkılı nanokompozit membranların çözeltilerinin hazırlanmasında AgNP oranları ağırlıkça yüzde olarak (% ağırlık) hesaplanmıştır. AgNP oranları tüm membranlarda %0.4, 0.8 ve 1.2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Membran çözeltilerinin hazırlanmasında polimer, PVP ve solvent oranları sabit tutulmuş, AgNP miktarları değiştirilmiştir.

Nanoparçacıklı membran çözeltilerinin hazırlanmasına ait örnek fotoğraflar Şekil 3.1'de verilmiştir.



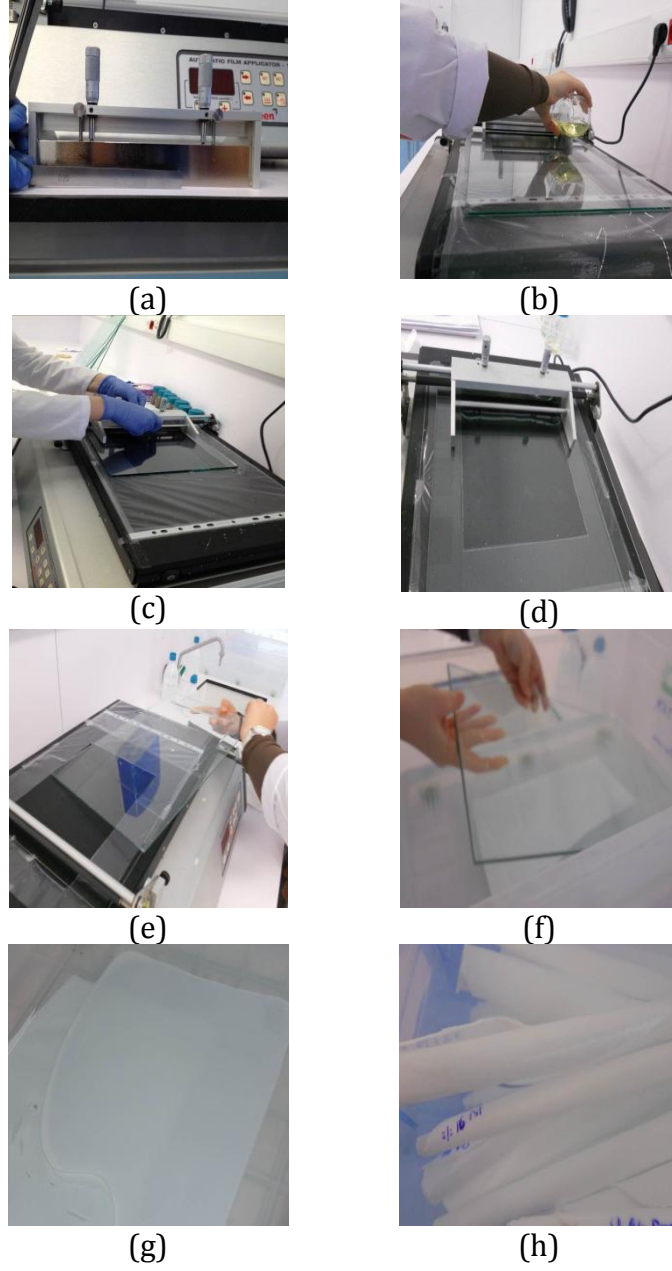
Şekil 3.1. Nanokompozit membranlar için çözelti hazırlama aşamaları

Çözeltilerin hazırlanmasında, ilk olarak AgNP solvent içerisine konulmuş ve sonikasyon probu ile 20 dak. nanoparçacığın tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Nanokompozit membranların birbirleriyle karşılaştırılabilmesi için membran çözeltilerin hazırlanmasında bütün nanoparçacıklar aynı miktarlar da seçilmiştir. AgNP çözündükten sonra, PVP eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda yaklaşık 20 dak. karıştırılarak PVP'nin de tamamen çözülmesi sağlanmıştır. PVP ve nanoparçacık solvent içerisinde tamamen çözünmesinin ardından polimerler eklenmiş ve tamamen homojen bir karışım elde etmek için 24 sa. manyetik karıştırıcıda karıştırılmaları sağlanmıştır. Membran dökümü yapılmadan önce bu çözeltiler de saf membranların çözeltilerine benzer şekilde 20 dak. ultrasonikasyon banyosunda bekletilmişlerdir.

### **3.3. Saf ve Nanokompozit Düz Plaka Membranların Laboratuvar Ölçeğinde Dökümü**

Düz plaka halinde saf ve nanokompozit membranların dökümünde evre dönüşüm (phase inversion) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre gerçekleştirilmiş membran döküm aşamaları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Saf ve nanokompozit membranların döküm işlemleri aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Membran dökümünde ilk olarak homojen dağılımı sağlanmış membran çözeltisi cam yüzey üzerine belirli hacimde dökülmüş (3.2-a) ve dökme bıçağı (casting knife, Sheen marka) sabit kalınlığa ayarlanarak bu çözeltinin üzerine yerleştirilmiştir (3.2-b, 3.2-c). Ardından laboratuvar ölçekli dökme makinesinin (Sheen, Automatic film applicator) gerekli ayarlamaları yapılarak sabit hızda (100 mm/s) cam yüzeyinde polimer film oluşturulmuştur (3.2-d). Bu esnada oluşturulmak istenen membranın özelliğine bağlı olarak polimer filmler belirli bir solvent buharlaşma süresinde bekletilmişlerdir (3.2-e). Bu çalışmada buharlaşma süresi 10 sn. olarak sabit tutulmuştur. Buharlaşmanın ardından polimer filmlerinin olduğu camlar destile suyun bulunduğu koagülasyon banyosuna daldırılmışlardır (3.2-f). Bu esnada en az 5 dak. membranın oluşması beklenmiş ve ardından oluşan membranlar destile suyun bulunduğu temiz bir kaba aktarılmışlardır (3.2-g, 3.2-h). Biyolojik büyümenin olmaması ve reaksiyona girmeyen polimer veya solventin

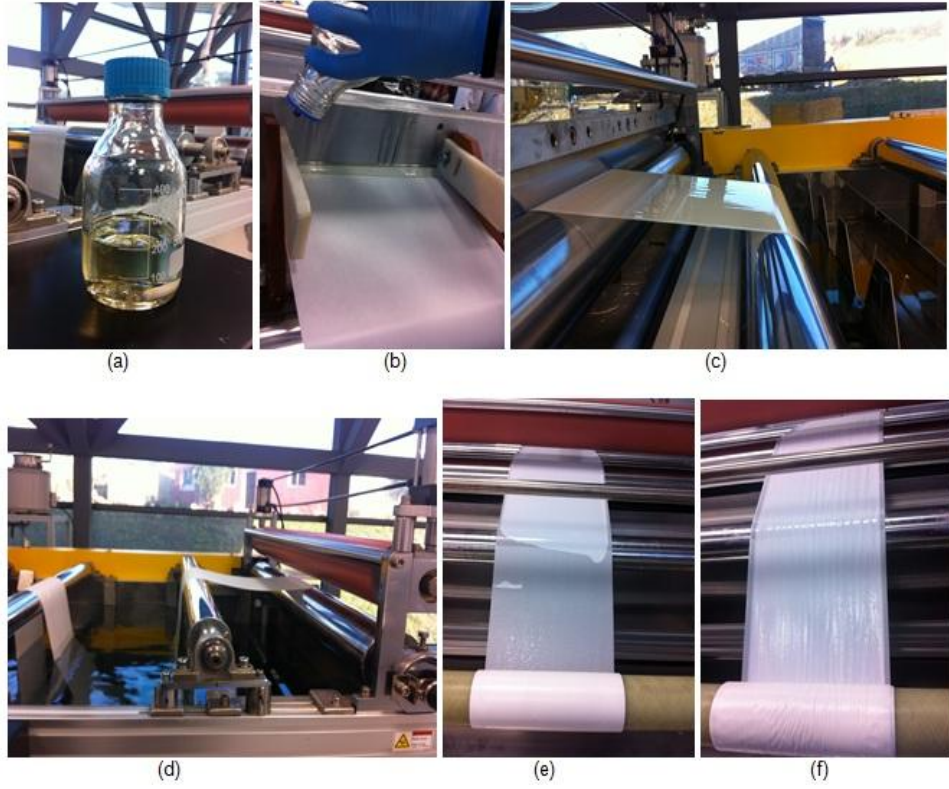
membrandan uzaklaşması için üretilen membranlar en az 1 hafta süre ile +4 °C'de soğuk odada saklanmışlardır.



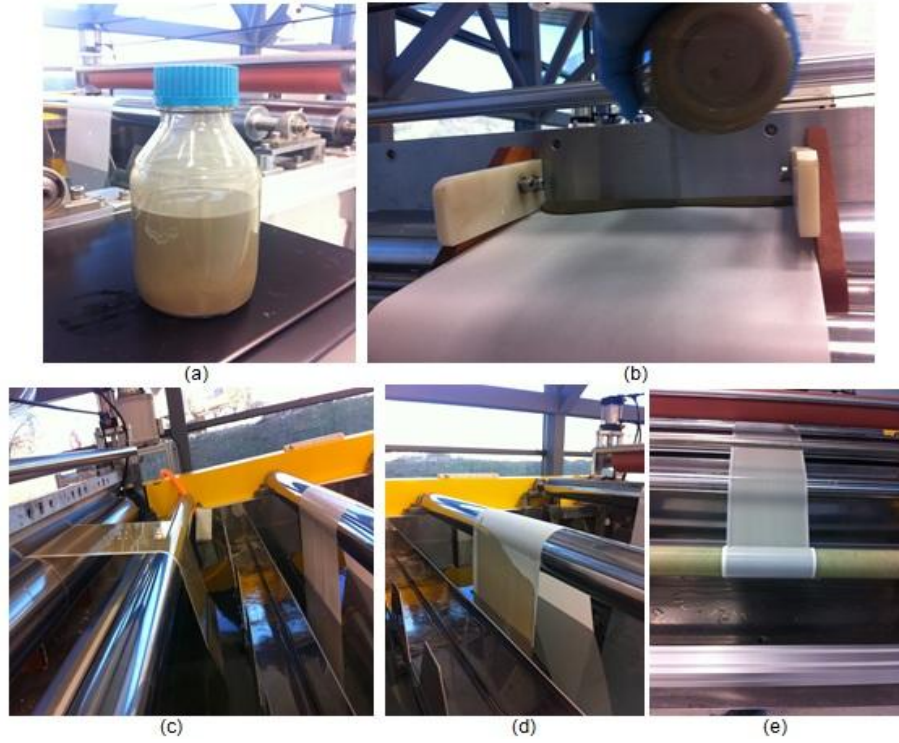
Şekil 3.2. Düz plaka membranların döküm aşamaları

### 3.4. Saf ve Nanokompozit Düz Plaka Membranların Pilot Ölçekli Dökümü

Pilot ölçekli düz plaka halinde saf polimerli ve nanoparçacıklı membranların dökümünde yine evre dönüşüm (phase inversion) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde göre gerçekleştirilmiş saf membran dökümüne ait aşamalar Şekil 3.3'de ve AgNP'li membranın dökümünde izlenen adımlar ise Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Nanoparçacıklı ve saf polimerli membranların döküm işlemleri aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Membran dökümünde ilk olarak homojen dağılımı sağlanmış membran çözeltisi hazırlanmış (3.3-a) ve dökme bıçağı (casting knife, Sheen marka) sabit kalınlığa ayarlanarak bu çözelti belirli hacimde nonwoven üzerine dökülmüştür (3.3-b). Ardından MEMTEK (Prof. Dr. Dinçer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi) laboratuvarında bulunan büyük ölçekli dökme makinesinin gerekli ayarlamaları yapılarak sabit hızda (100 mm/s) nonwoven yüzeyinde polimer film oluşturulmuştur. Bu esnada oluşturulmak istenen membranın özelliğine bağlı olarak polimer filmler belirli bir solvent buharlaşma süresinde bekletilmişlerdir (3.3-c). Bu çalışmada buharlaşma süresi 10 sn. olarak sabit tutulmuştur. Buharlaşmanın ardından polimer filmlerinin olduğu nonwovenlar sistem içerisindeki destile suyun bulunduğu koagülasyon banyosuna daldırılmışlardır (3.3-d). Bu esnada en az 5 dak. membranın oluşması beklenmiş ve ardından oluşan membranlar destile suyun bulunduğu temiz bir kaba aktarılmışlardır (3.3-e, 3.3-f). Oluşan membranlar daha sonra ayrı bir yıkama haznesinde fazla solvent ve PVP'nin uzaklaştırılması için suyla yıkanmışlardır. Biyolojik büyümenin olmaması için üretilen membranlar en az 1 hafta süre ile +4 °C'de soğuk odada saklanmışlardır.



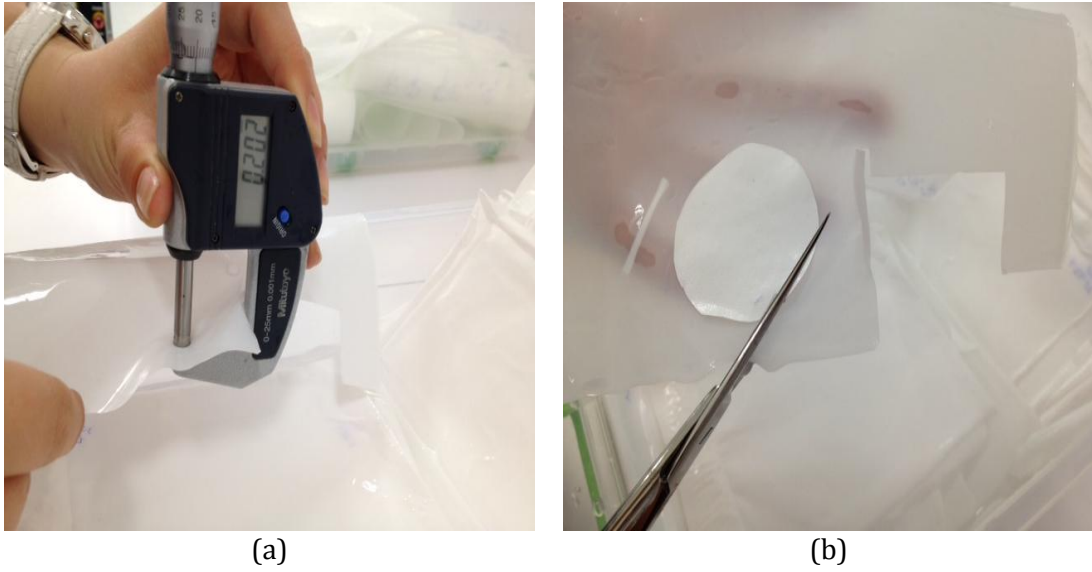
Şekil 3.3. Pilot ölçekli sistemde düz plaka saf membranların döküm aşamaları



Şekil 3.4. Pilot ölçekli sistemde düz plaka gümüş nanoparçacıklı membranların döküm aşamaları

### 3.5. Membran Karakterizasyon Teknikleri

Üretilen saf ve nanoparçacıklı membranlar yaklaşık 1 hafta soğuk odada bekletildikten sonra karakterizasyon deneylerine başlanmıştır. Karakterizasyon deneylerinden önce Şekil 3.5’de görülebileceği gibi membranların kalınlıkları mikrometre yardımı ile hassas bir şekilde ölçülmüş kalınlığı yaklaşık 180-200  $\mu\text{m}$  aralığında olan membranlar deneylerde kullanılmak üzere seçilmiştir.



Şekil 3.5. Membran kalınlıklarının ölçülmesi

Karakterizasyon deneylerinde Sterlitech HP4750 marka manyetik karıştırıcı klasik filtrasyon hücresi kullanılarak geçirgenlik ve aktif çamur performansları belirlenmiştir. Cihazlar kullanılarak yapılan analizler temas açısı, yüzey yükü, mekanik dayanımlılık, porometre, SEM ve optik profilometre ölçümleri olarak belirlenmiştir. Aşağıda yapılan işlemler ayrıntılı olarak verilmiştir.

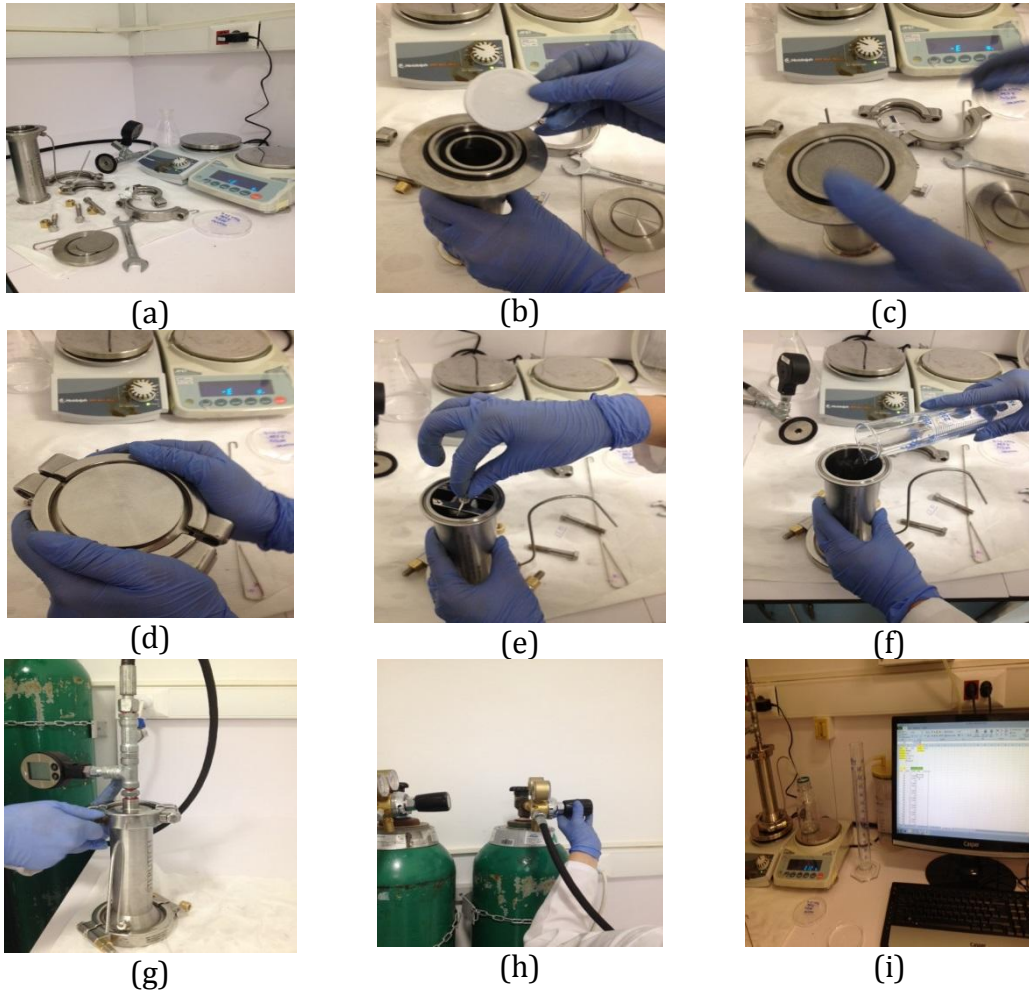
#### 3.5.1. Filtrasyon sistemi

Filtrasyon deneylerinde azot gazı ile işletme basıncının ayarlandığı Sterlitech HP4750 marka manyetik karıştırıcı (membran yüzeyinde çapraz akış yaratmak amacıyla) klasik filtrasyon hücresi kullanılmıştır. Kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen özellikleri Çizelge 3.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri

Parametre	Değer
Membran çapı	49 mm
Aktif membran alanı	14.6 cm <sup>2</sup>
Hacim	300 ml
Maksimum basınç	69 bar
Maksimum sıcaklık	121°C

Filtrasyon sisteminin deneye hazırlanma aşamaları Şekil 3.6'da verilmiştir. Filtrasyon hücresinde gerçekleştirilen deneyler ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.6. Filtrasyon hücresinin deneye hazırlanması

### 3.5.1.1. Geçirgenlik değerin bulunması

Membranların geçirgenlik değeri (R) birim basınç ve zamanda, birim membran alanında geçen su miktarı olarak tanımlanmaktadır. Aşağıdaki formüle göre hesaplanır;

$$R = \frac{J}{\Delta P} \quad (3.1)$$

R: Geçirgenlik, L/m<sup>2</sup>sa.bar

J: Akı, L/m<sup>2</sup>sa

$\Delta P$ : Basınç, bar

Geçirgenlik deneyinden önce membranların yıkanması ve gözeneklerin açılması için membranlar en az 1 sa. yüksek basınç altında saf su filtrasyonu ile sıkıştırma olarak ifade edilen işleme tabi tutulmuşlardır. Bu işlemde filtrasyon hücresine membran yerleştirilir, hazneye yaklaşık 300 ml destile su doldurulur, basınç ayarlanır ve 1 sa. süreyle suyun akışı sağlanır. Bu esnada akı değeri kaydedilmez. Bu işlemin ardından hücreye tekrar destile su eklenir ve üç farklı basınç altında 10 dak. süreyle filtrasyon gerçekleştirilir ve her basınç için akı değeri kaydedilir. Daha sonra Microsoft Excel kullanılarak basınç değerlerine karşılık akı değeri grafiğe yerleştirilir ve doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi membranın geçirgenlik değerini verir. Bu işlem her bir membran türü için en az 3 farklı bölgeden kesilmiş membranlarda tekrar edilmiş ve ayrı ayrı geçirgenlik değeri hesaplanmıştır. Böylelikle her bir membran için bulunan geçirgenlik değerlerinin ortalaması alınmış ve sonuçlar ortalama ve standart sapma değeri ile birlikte verilmiştir.

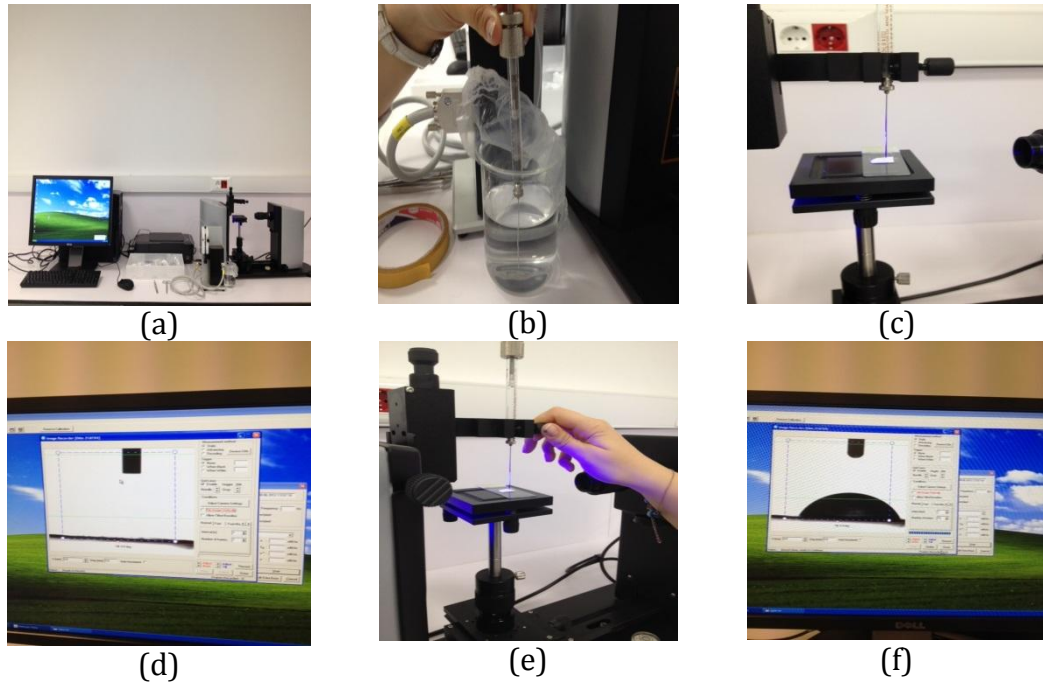
### 3.5.1.2. Aktif çamur filtrasyon deneyi

MBR sisteminde aşı olarak da kullanılacak olan aktif çamurun üretilen membranlardaki performanslarının belirlenmesi için İstanbul bölgesinde bulunan Ataköy İleri Biyolojik Arıtma Tesisi geri devir hattından yaklaşık 10 L.

aktif çamur alınmış ve filtrasyon hücresinde steril şartlar altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler 100 ml aktif çamur süspansiyonuyla 1 bar basınç altında 60 dak. süreyle gerçekleştirilmiş ve zamanla akı değerleri kaydedilmiştir.

### 3.5.2. Temas açısı ölçümü

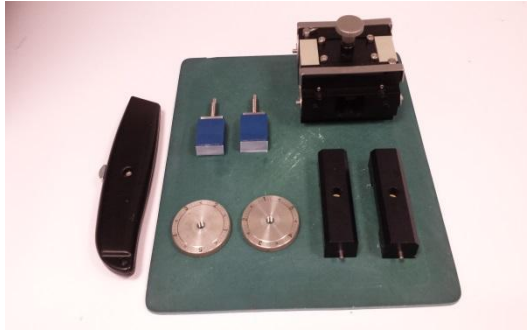
Membranların ıslanabilirliğinin bir göstergesi olan hidrofilik veya hidrofobik özelliğin ölçümü için MEMTEK’de bulunan KSV Attension marka Theta model temas açısı cihazı kullanılmış ve damlatma yöntemi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde kullanılan cihazın fotoğrafı ve ölçüm aşamaları Şekil 3.7’de verilmiştir. Temas açısı ölçümleri en az üç membranda gerçekleştirilmiş sonuçlar ortalama olarak standart sapma değerleri ile birlikte verilmiştir.



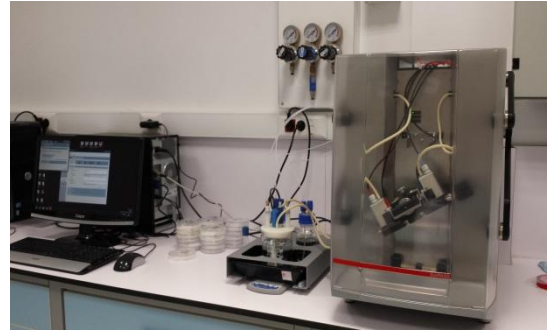
Şekil 3.7. Temas açısı ölçüm cihazı ve ölçüm aşamaları

### 3.5.3. Yüzey yükü ölçümü

Saf ve nanoparçacıklı membranların yüzey yükleri, Şekil 3.8'de gösterilen MEMTEK'de bulunan Anton Paar marka Surpass model elektrokinetik ölçer ile ölçülmüştür. Ölçümler sabit pH'de (6.0-6.5 aralığında) KCl tampon çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz iki ara yüzeye sabitlenmiş membran parçalarının karşılıklı zeta potansiyeli ölçüm prensibine dayanır.



(a)



(b)

Şekil 3.8. Yüzey yükü ölçüm aparatları ve cihazı

### 3.5.4. Mekanik dayanımlılık testi (DMA)

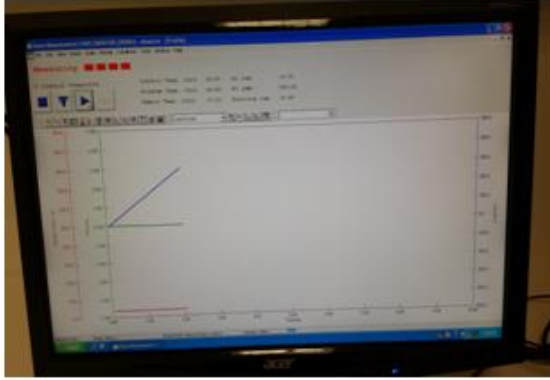
MEMTEK'de bulunan DMS6100 Dynamic Mechanical Spectrometer (200 Hz) Module cihazı kullanılarak membranların mekanik dayanımlılığı ölçülmüştür. Öncelikle membran kalınlığı belirlenip değer kullanılan programa girilmiştir. Kurutulup destek tabakasından ayrılan membranlar dikdörtgen boyutunda kesilerek cihaza yerleştirilmiştir. Bunun ardından ölçüm başlatılmıştır ve membran kopuncaya kadar devam etmiştir. Ölçüm bittikten sonra veriler bilgisayar ortamından alınmıştır. Ölçümlerde kullanılan cihaz ve numune hazırlama aşamaları Şekil 3.9'da verilmiştir.



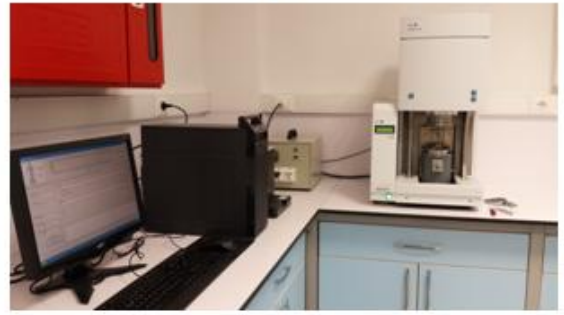
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.9. Mekanik dayanımlılık ölçüm cihazı

### 3.5.5. Porometre

Ölçümlerde MEMTEK’de bulunan Quantachrome Enstruments Porometer 3G zh cihazı kullanılmıştır. Kurutulan membranlar küçük daireler şeklinde kesilerek cihaza yerleştirilmiştir. Gerekli veriler girilerek ölçüm yapılmıştır. Ölçüm sonucu veriler bilgisayar ortamından alınmıştır. Ölçümlerde kullanılan cihaz Şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10. Porometre ölçüm cihazı

### 3.5.6. SEM ve optik profilometre ölçümü

Membranların yüzey özelliklerinin gözlenmesi amacıyla MEMTEK’de bulunan FEI marka Quanta Feg250 model SEM cihazında ve pürüzlülük değerinin belirlenmesi için de yine MEMTEK’de bulunan Zygo New View 7100 optik profilometre cihazında analizler gerçekleştirilmiştir. SEM ölçümünde kullanılan cihaz Şekil 3.11’de ve optik profilometre için kullanılan cihaz ise Şekil 3.12’de verilmiştir. Numuneler analiz öncesinde etanol ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuşlardır. SEM analizi öncesi numuneler altın ile kaplanmıştır.



(a)

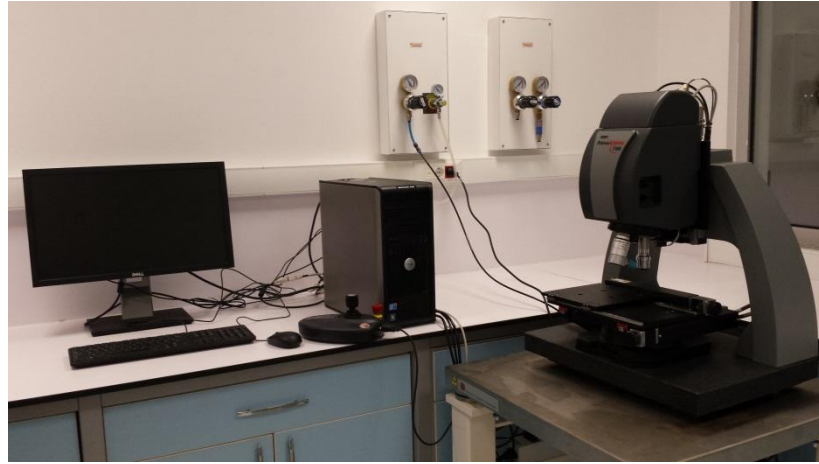


(b)



(c)

Şekil 3.11. SEM cihazı ne kullanılan numuneler



Şekil 3.12. Optik profilometre cihazı

### 3.5.7. Kullanılan analiz yöntemleri

#### 3.5.7.1. AKM analizi

Günlük olarak havalandırılan aktif çamurdan besleme yapılmadan önce 5 ml numune alınarak günlük AKM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Analizde ilk olarak boş AKM filtresinin tartımı ( $m_1$ ) alınmış daha sonra aktif çamur numunesi AKM

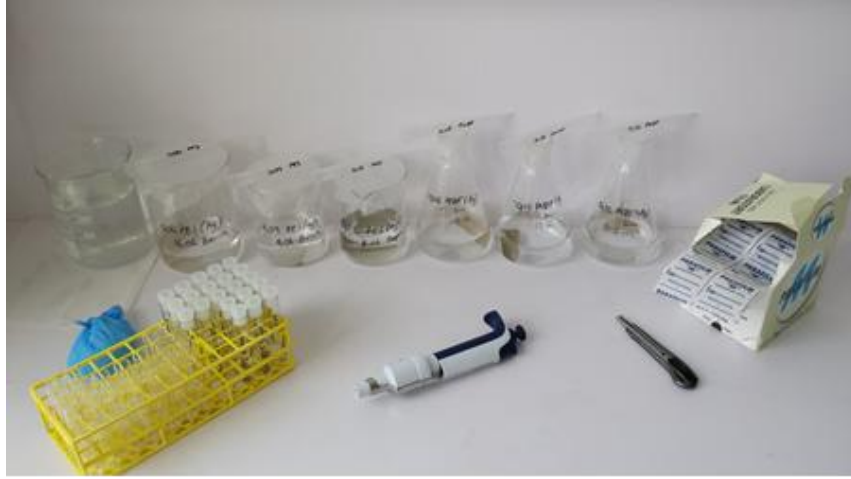
süzme setinden vakum altında bu filtreden süzölmüştür. Bütün çamur süzöldükten sonra filtre alüminyum folyonun üzerine konularak etövde 105°'de 1 sa. bekletilmiştir. 1 sa. sonunda filtre soğutulmuş ve tekrar tartım alınmıştır (m2). AKM hesabı aşğıdaki gibi yapılmıştır;

$$AKM \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(m_2 - m_1)}{ml \text{ numune hacmi}} \times 1000 \quad (3.2)$$

### 3.5.7.2. Gümüş analizi

Numunelerdeki toplam gümüş konsantrasyonunu belirlemek için ICP cihazı kullanılmıştır. Toplam konsantrasyon değerleri, Perkin-Elmer (Norwalk, CT) Optima 3000 DV Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) marka ICP cihazı kullanılarak belirlenir. Tüm ölçümler ekstenel yöntemle gerçekleştirilir. Cihaz kalibrasyonu için, dahili standart olarak inorganik girişimlerden gümüş, su ve %5 oranında HNO<sub>3</sub> (v/v) içeren 999±0.2 µg/ml standart çözeltisi, korelasyon katsayısı olarak ise 0.9998 değerinin kullanılması, ICP imalatçı firmaları tarafından önerilir. Gümüşün ICP için belirlenen limitleri 0.01 mg/L'dir.

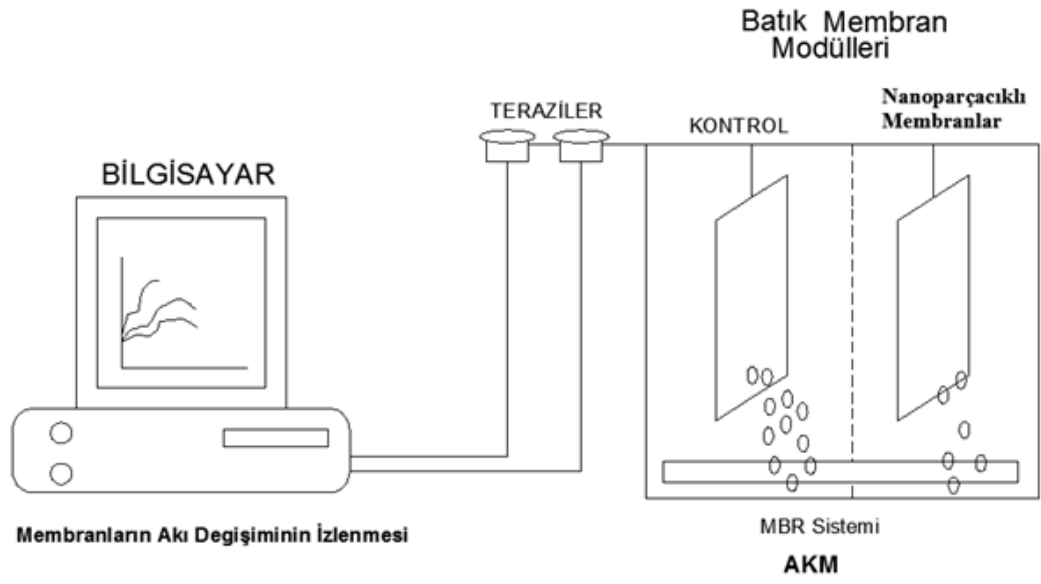
Tez çalışması kapsamında ICP ölçümleri İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında yapılmıştır. Günlük olarak nanokompozit membranlardan (Saf PES ve PVDF ile %0.4, 0.8 ve 1.2 oranlarındaki AgNP PES ve PVDF) 15 ml'lik alınan numunelerin ICP analizleri gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç, günlük gümüş salınım değerlerinin bulunmasıdır. Ag salınımını ölçmek amacıyla kullanılan deney seti Şekil 3.13'de verilmiştir.



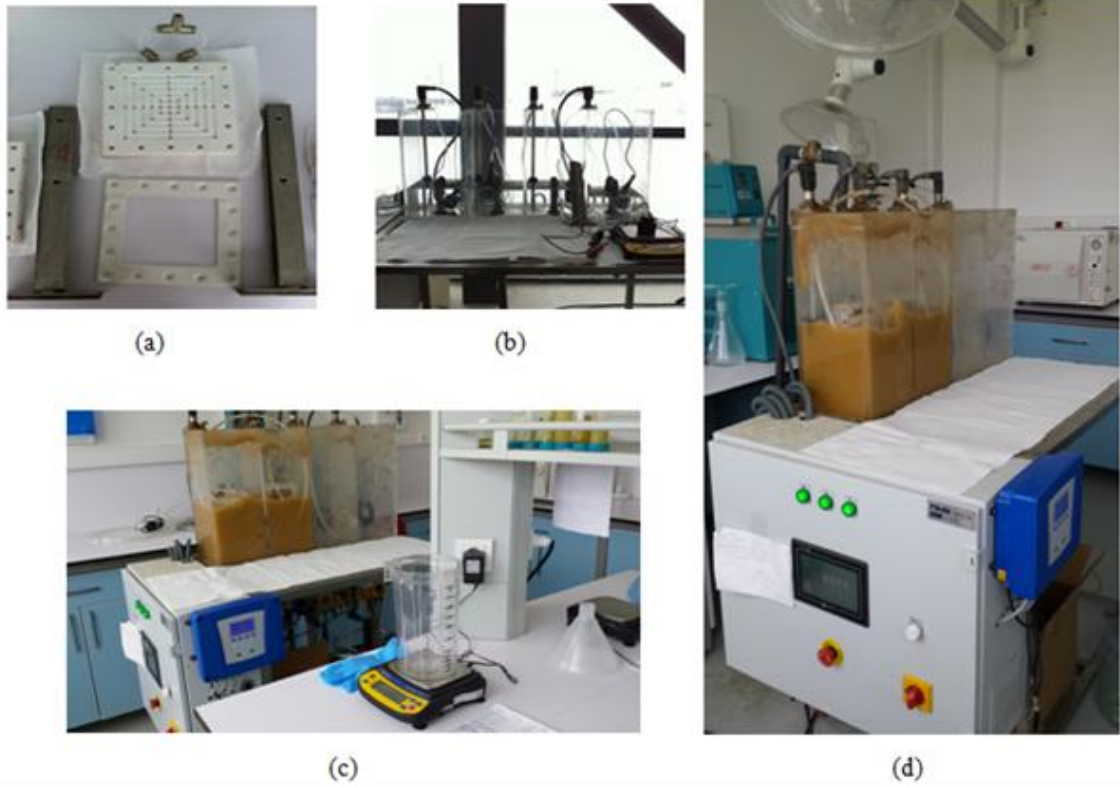
Şekil 3.13. Ag salınımı ölçüm numuneleri

### 3.6. Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemi

Üretilen saf ve nanokompozit membranların uzun süreli laboratuvar ölçeğindeki MBR sisteminde denenmesi amacıyla modellenen deneysel sistem Şekil 3.14’de verilmiştir. Ayrıca modellenen bu sistemin gerçek görüntüleri Şekil 3.15’de verilmiştir. Sistemin ana elemanları; iki hazneli pleksiden imal edilmiş filtrasyon tankları, iki adet çift taraflı membran modülleri, sentetik evsel atıksu besleme tankı, blower, besleme ve çekiş pompaları ile PLC sistemidir. Filtrasyon tanklarındaki seviye sensörleri yardımıyla sistem 10-30 L arası çalıştırılabilir. Fakat deneylerde membran modülleri yaklaşık 10-15 L’de çalıştırılmıştır. İki adet membran türünün eş zamanlı olarak filtrasyon performansları karşılaştırılabilmektedir.



Şekil 3.14. MBR sisteminde kullanılan deneysel sistem



Şekil 3.15. (a) Membran modülü (b) Sistemin arka planından görünümü (c-d) Sistemin ön planından görünümü

MBR deneylerinde, ilk olarak evsel atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzundan aktif çamur numuneleri alınmış ve 1 hafta süreyle laboratuvar ortamına alışması için difüzör ile havalandırılmış ve sentetik atıksu ile beslenmiştir. Bu sürenin sonunda bu aktif çamur numunesi MBR sisteminin iki haznesine yerleştirilmiş ve kesikli şartlarda sistem başlatılmıştır. AKM değerinin yükselmesi için sistem ilk günlerde yüksek besin konsantrasyonlarında beslenmiş istenilen değerlere ulaşıldıktan sonra normal değerlere dönmüştür. Sistemin beslenmesinde kullanılan sentetik atıksuyun içeriği Çizelge 3.3'de verilmiştir. Sistemde ilk olarak saf ve AgNP içeren PES membranlar denenmiştir. Kullanılacak AgNP içeren nanokompozit membranların seçiminde, ön denemelerde en iyi performansa sahip olan AgNP oranları seçilmiştir. Sistemde ikinci periyotta Saf ve AgNP içeren PVDF membranların eş zamanlı filtrasyonları gerçekleştirilmiştir. Her iki periyotta da membranlar 6 hafta süreyle işletilmiştir. Membran süzüntüleri beherlerde toplanarak belirli süre aralıklarında toplanan hacimlerden Microsoft Excel kullanılarak akı değerleri hesaplanmıştır. Membranların fiziksel yıkamaları sırasında membran modülleri aktif çamur süspansiyonundan çıkarılmış yüzeyleri sünger ve destile su kullanılarak temizlendikten sonra tekrar çamura daldırılmışlardır.

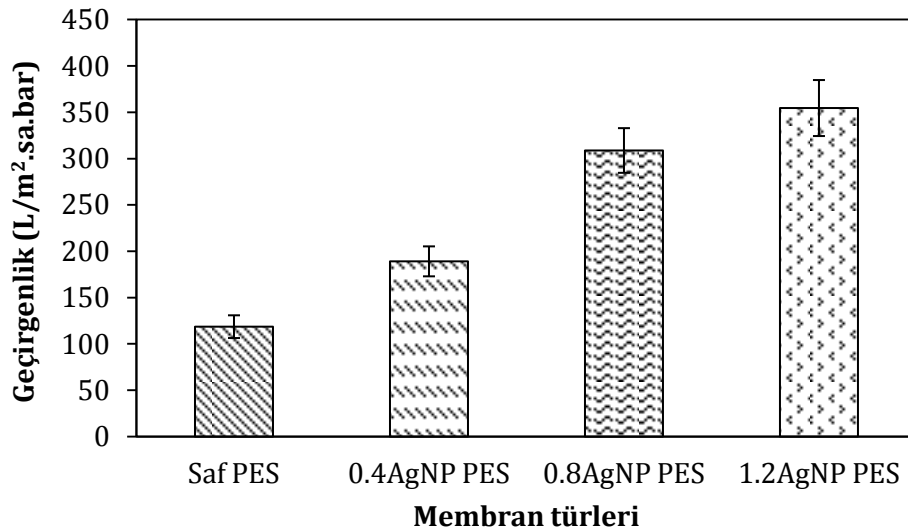
Çizelge 3.3. Sentetik atıksuyun içeriği

<b>Kimyasal adı</b>	<b>Miktar (100L için)</b>
Glikoz	100
Üre	20
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10
MgSO <sub>4</sub>	5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10
NaCl	5
CaCl <sub>2</sub>	1

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

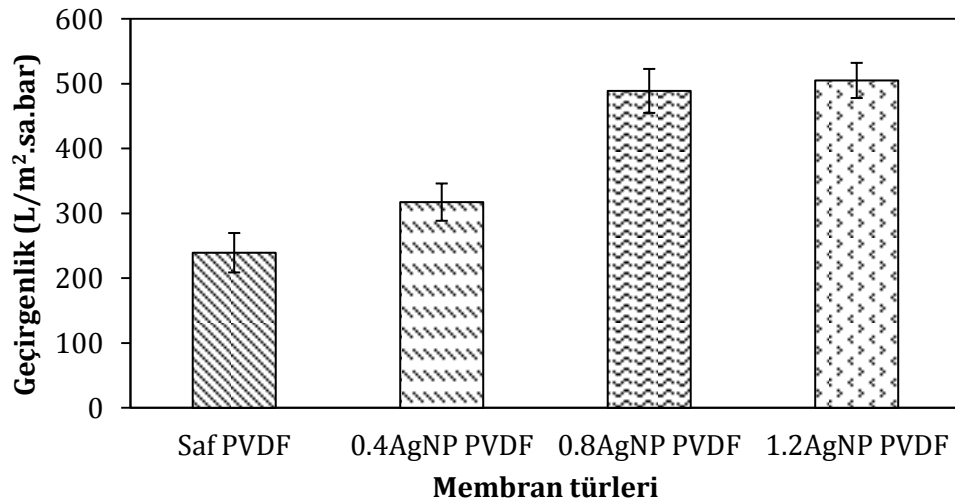
### 4.1. Geçirgenlik Deneyi Sonuçları

Membranların geçirgenlik değeri farklı basınçlarda elde edilen saf su akılarından hesaplanmıştır. Saf ve nanokompozit PES ve PVDF membranların geçirgenlik değerleri en az üç membranda ölçülmüş ve sonuçlar grafiksel olarak ortalama ve standart sapma değerleri ile verilmiştir. Saf ve nanokompozit PES membranların geçirgenlik değerleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Saf PES membranın geçirgenlik değeri  $118 \pm 12$  L/m<sup>2</sup>sa.bar olarak bulunmuş iken AgNP eklenmesinin ardından geçirgenlik değerleri AgNP oranına bağlı olarak, 0.4AgNP için  $189 \pm 16$  L/m<sup>2</sup>sa.bar, 0.8AgNP için  $308 \pm 24$  L/m<sup>2</sup>sa.bar ve 1.2AgNP için ise  $354 \pm 30$  L/m<sup>2</sup>sa.bar olarak bulunmuştur. AgNP eklenmesi ve oranının artırılması ile Saf PES membranın geçirgenlik değeri önemli oranda artmıştır. AgNP eklenmesiyle Saf PES membranların saf su akılarındaki artış Huang vd. tarafından da belirtilmiştir (Huang vd., 2014). Benzer şekilde Zhang vd. (2014)’de AgNP ile PES-UF membran üretimi yapmışlar ve saf su akılarının AgNP eklenmesiyle ve artan AgNP oranlarında arttığını gözlemlemişler ve bunu membranların hidrofiliğinin artmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.1. AgNP içeren PES membranların geçirgenlik değerleri

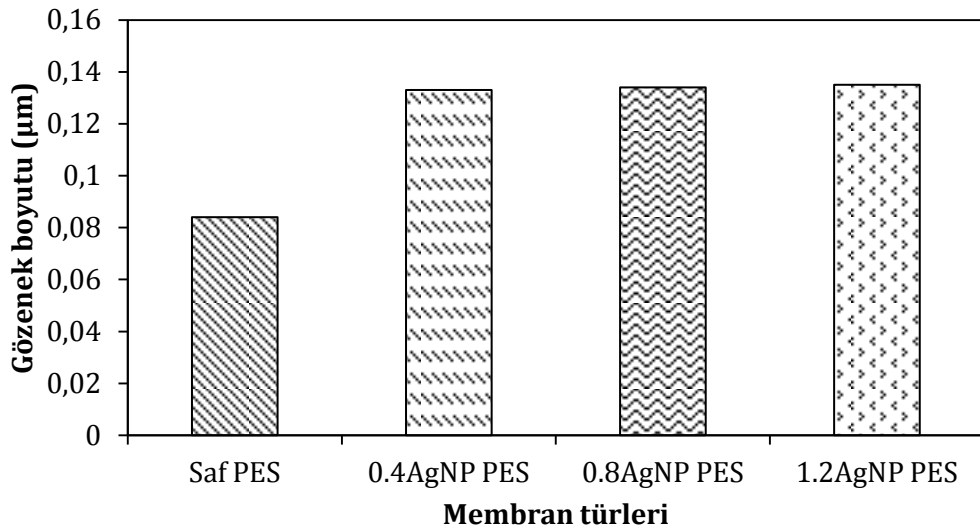
Saf ve nanokompozit PVDF membranların geçirgenlik değerleri ise Şekil 4.2’de verilmiştir. Saf PVDF membranın geçirgenlik değeri  $239 \pm 30$  L/m<sup>2</sup>sa.bar olarak bulunmuş iken AgNP eklenmesinin ardından geçirgenlik değerleri AgNP oranına bağlı olarak, 0.4AgNP için  $317 \pm 29$  L/m<sup>2</sup>sa.bar, 0.8AgNP için  $489 \pm 34$  L/m<sup>2</sup>sa.bar ve 1.2AgNP için ise  $505 \pm 27$  L/m<sup>2</sup>sa.bar olarak bulunmuştur. AgNP eklenmesi ve artan AgNP oranlarında Saf PVDF membranın geçirgenlik değeri artmıştır. Literatürde AgNP-PVDF membran üretiminin yapıldığı yayınlardaki geçirgenlik değerlerinin değişimlerine bakıldığında, Li vd. AgNP’yi PAA (poliakrilik asit) ortamında PVDF membranın yüzeyine tutuklamışlar ve geçirgenlik değerlerinin bu işlem sonrasında azaldığını bulmuşlardır (Li vd, 2013). Yapılan bir diğer çalışmada ise yine AgNP’yi PVDF membranın yüzeyine tutuklamışlar ve 1 barda ölçtükleri saf su akı değerlerinin Saf PVDF membranda  $36.4 \pm 0.9$  L/m<sup>2</sup>sa olduğunu, AgNP eklenmesiyle bu değerlerin  $54.0 \pm 0.8$ ,  $82.4 \pm 0.6$  ve  $108.6 \pm 0.7$  L/m<sup>2</sup>sa’ya çıktığını gözlemlemişlerdir. Bu artışı membran hidrofiliğinin artmasının membran yapısı içerisindeki su moleküllerinin hareketini arttırdığını ve bununla suyun geçirgenliğini arttırmasıyla açıklamışlardır (Li vd., 2013).



Şekil 4.2. AgNP içeren PVDF membranların geçirgenlik değerleri

## 4.2. Porometre Sonuçları

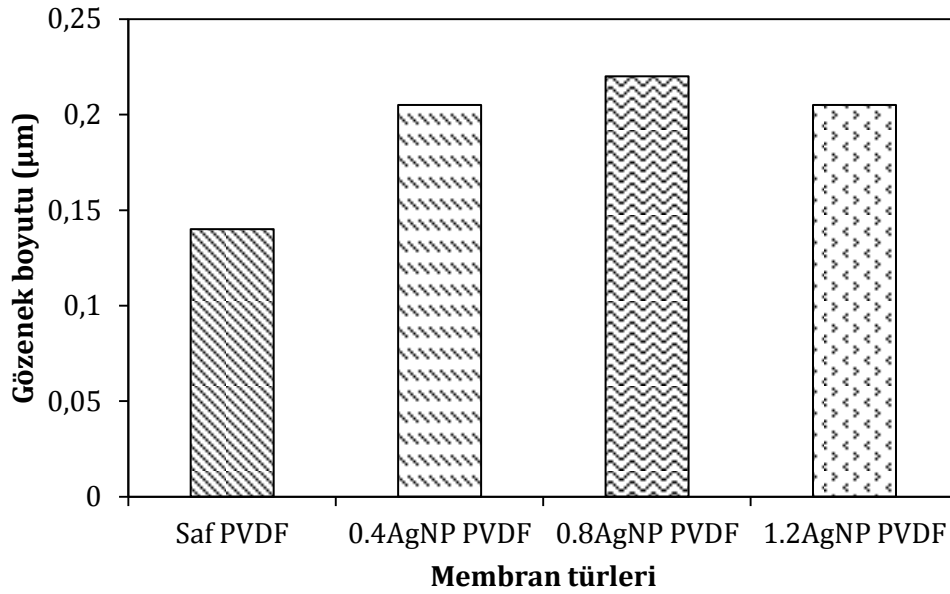
Orjinal grafikte kümülatif gözenek sayısının %50'lik değerine denk gelen yerdeki gözenek çapı dikkate alınarak membranların gözenek boyutu değerleri bulunur. Saf ve nanokompozit PES membranlardaki gözenek boyutu değişimi Şekil 4.3'de verilmiştir. Buna bağlı olarak Saf PES membranlardaki gözenek boyutu değeri  $\sim 0.082 \mu\text{m}$  bulunmuş olup diğer nanokompozit PES membranlara göre daha düşük bir değere sahip olmuştur. Bunun sebebi ise PES membranlara AgNP eklenmesinin gözenek boyutu değerinin artmasında olumlu bir etkiye sahip olmasıdır. Nanokompozit PES membranlar arasında ise AgNP oranının artması gözenek boyutu değerinde çok fazla bir değişikliğe sebep olmamıştır. Gözenek boyutu değerleri, 0.4AgNP için  $\sim 0.133 \mu\text{m}$ , 0.8AgNP için  $\sim 0.134 \mu\text{m}$ , 1.2AgNP için ise  $\sim 0.135 \mu\text{m}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. PES membranlar için gözenek boyutu değerleri

Saf ve nanokompozit PVDF membranlardaki gözenek boyutu değişimi Şekil 4.4'de verilmiştir. Buna bağlı olarak Saf PVDF membranlardaki gözenek boyutu değeri  $\sim 0.14 \mu\text{m}$  bulunmuş olup diğer nanokompozit PVDF membranlara göre daha düşük bir değere sahip olmuştur. Bunun sebebi ise PVDF membranlara AgNP eklenmesinin gözenek boyutu değerinin artmasında olumlu bir etkiye sahip olmasıdır. Nanokompozit PVDF membranlar arasında ise AgNP oranının

artması gözenek boyutu değerinde önce bir artışa 1.2AgNP içeren membranda ise azalışa neden olmuştur. Bu durumda AgNP'nin membran yüzeyindeki dağılımının eşit olmaması nedeniyle olabilmektedir. Ancak AgNP eklenmiş membranlar, Saf PVDF membran ile kıyaslandığında grafikten de görüleceği üzere ciddi bir artış söz konusudur. Gözenek boyutu değerleri, 0.4AgNP için  $\sim 0.205 \mu\text{m}$ , 0.8AgNP için  $\sim 0.22 \mu\text{m}$ , 1.2AgNP için ise  $\sim 0.205 \mu\text{m}$  olarak bulunmuştur.



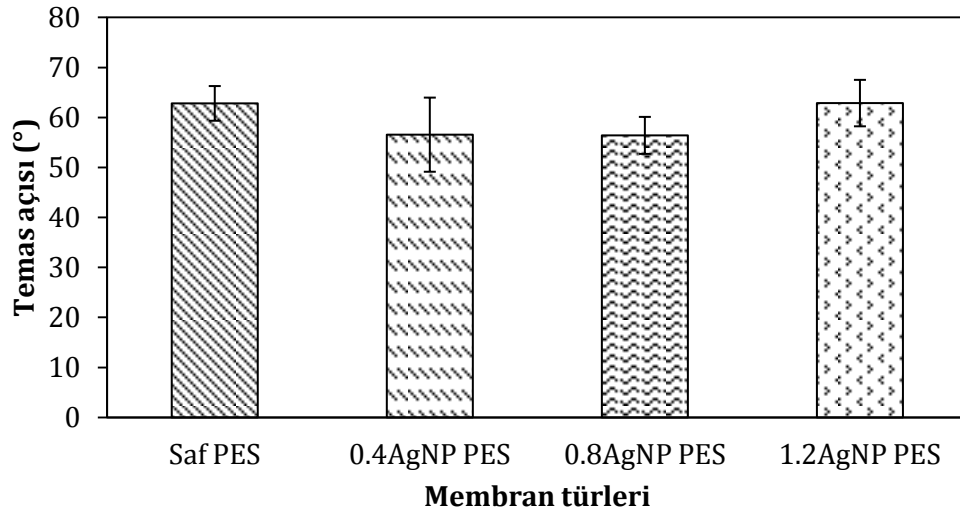
Şekil 4.4. PVDF membranlar için gözenek boyutu değerleri

### 4.3. Temas Açısı Sonuçları

Üretilen PES ve PVDF polimerli saf ve nanokompozit membranların temas açısı ölçüm sonuçları ayrı ayrı Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da grafiksel olarak verilmiştir.

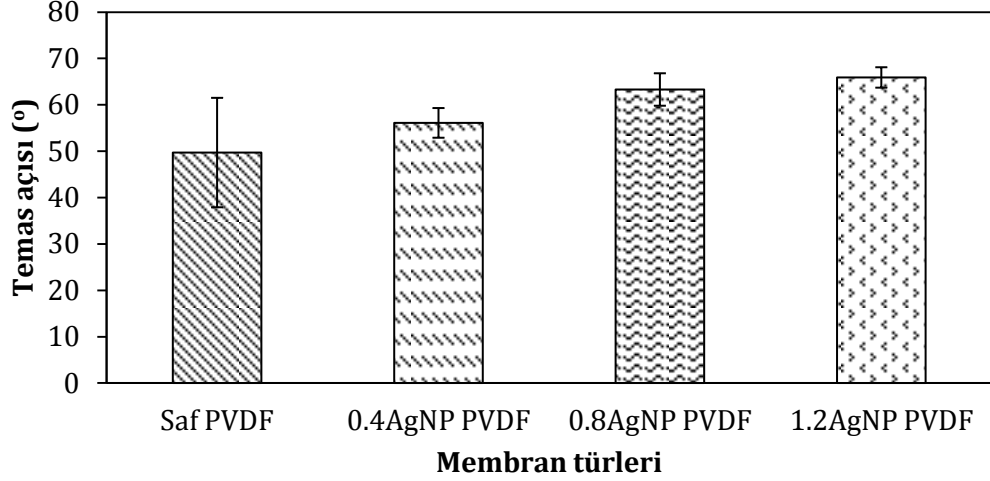
Temas açısı değerlerine bakıldığında Saf PES membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranlarının artırılması temas açısı değerlerini değiştirmemiştir. Basri vd. (2011)'nin AgNP-PES nanokompozit membranlar üzerine yapmış oldukları çalışmada AgNP'nin membranların hidrofiliğini arttırdığını ve bu artışı, Ag nanopartiküllerinin Saf PES membranın yüzey gerilimini azaltarak suyun membran yüzeyinde daha iyi yayılmasını sağlamasıyla açıklamışlardır.

Benzer şekilde Ananth vd.'nin yapmış oldukları çalışmada PES membrana Ag eklenmesinin temas açısı üzerine olan etkilerini incelemişler ve Ag eklenmesiyle membran hidrofiliğinin arttığını görmüşlerdir. Bunun sebebinin ise Ag'nin su molekülleri ile olan çekim kuvvetinin artması olarak açıklamışlardır (Ananth vd., 2014).



Şekil 4.5. AgNP içeren PES membranların temas açısı değerleri

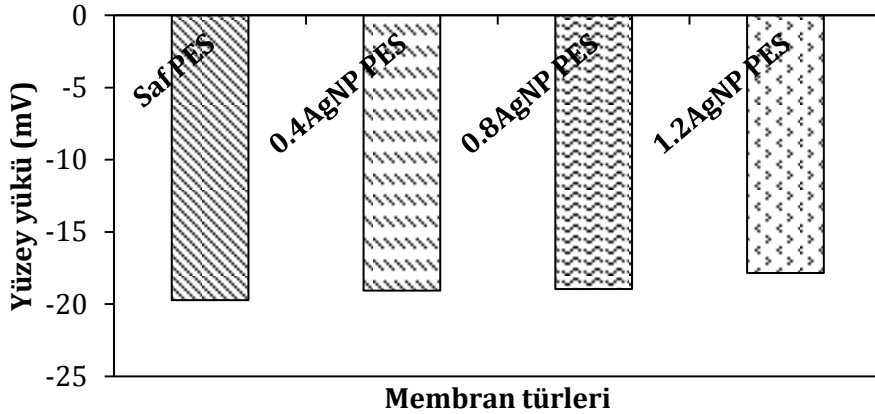
PVDF polimerli membranların temas açısı değerlerine bakıldığında AgNP'nin Saf PVDF membrana oranla AgNP içeren membranların temas açısı değerlerini arttırdığı gözlenmiştir. Artan AgNP oranlarında temas açısı değerlerinin artması dolayısıyla hidrofobik özelliğinin arttığı şeklinde yorumlanabilir. Literatürde AgNP-PVDF membran üretiminin yapıldığı yayınlardaki temas açısı değerlerinin değişimlerine bakıldığında, De Gusseme vd.'nin yaptığı çalışmada PVDF membranların temas açısı değerlerine bakılmış ve membranlara eklenen Ag miktarının artmasıyla membran hidrofobikliğinin arttığı, bu sayede de temas açısı değerlerinin giderek artış gösterdiği görülmüştür (De Gusseme vd., 2011).



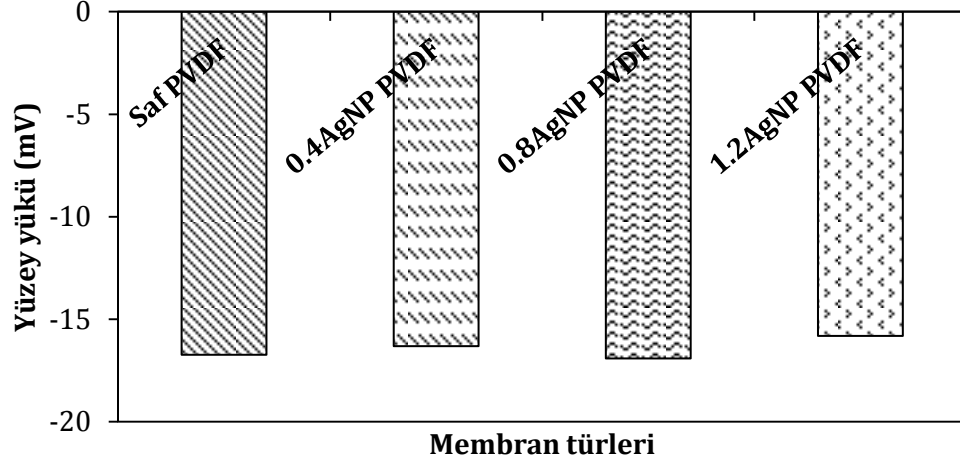
Şekil 4.6. AgNP içeren PVDF membranların temas açısı değerleri

#### 4.4. Yüzey Yükü Sonuçları

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de AgNP içeren membranların yüzey yükü ölçüm sonuçları verilmiştir. Saf PES ve PVDF membranlara AgNP eklenmesi ve membranlardaki AgNP oranlarının artırılması membranların yüzey yükü üzerinde bir etkiye sahip değildir. AgNP normal şartlarda 0 değerlidir. Polimer içerisine girdiğinde ve suyla temas ettiğinde ise  $Ag^+$  olarak iyonlaşabilir. PES membranlarda bu iyonlaşmanın meydana gelmesi bu membranlarda yüzey yükünün azalmasına diğer bir deyişle pozitif yönde doğru gidişe neden olmuştur.



Şekil 4.7. AgNP içeren PES membranların yüzey yükü ölçüm sonuçları

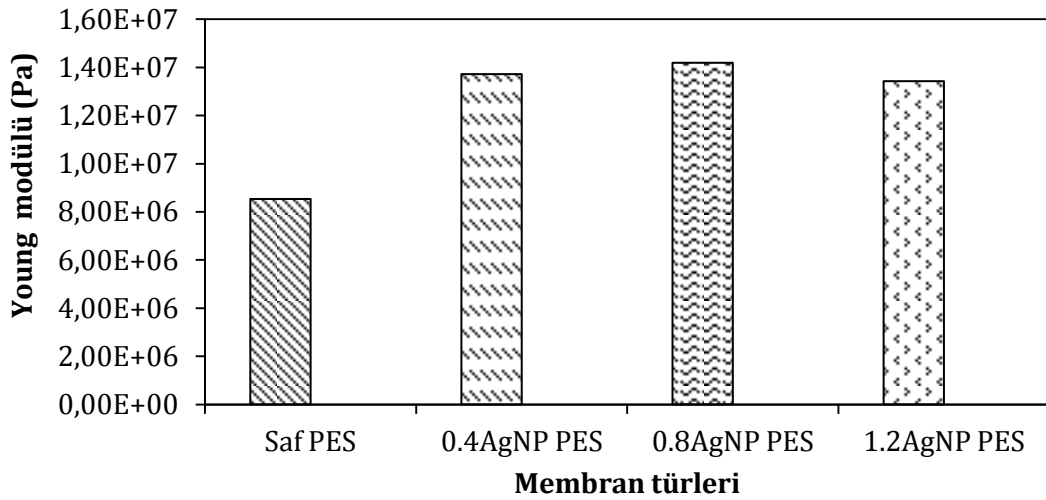


Şekil 4.8. AgNP içeren PVDF membranların yüzey yükü ölçüm sonuçları

#### 4.5. Mekanik Dayanımlılık Sonuçları

Polimerik membranlara gümüş eklenmesinin membran yapıları ve mekanik dayanımları üzerinde oldukça güçlü bir etkiye sahip olduğu da literatür bilgisi tarafından desteklenmektedir (Chen vd., 2013).

Şekil 4.9'da AgNP içeren PES membranların young modül değerleri verilmiştir. AgNP eklenmesi ile PES membranların young modül değerleri artmıştır. Artan AgNP oralarında ise young modül değerinde çok fazla bir değişim olmamıştır.

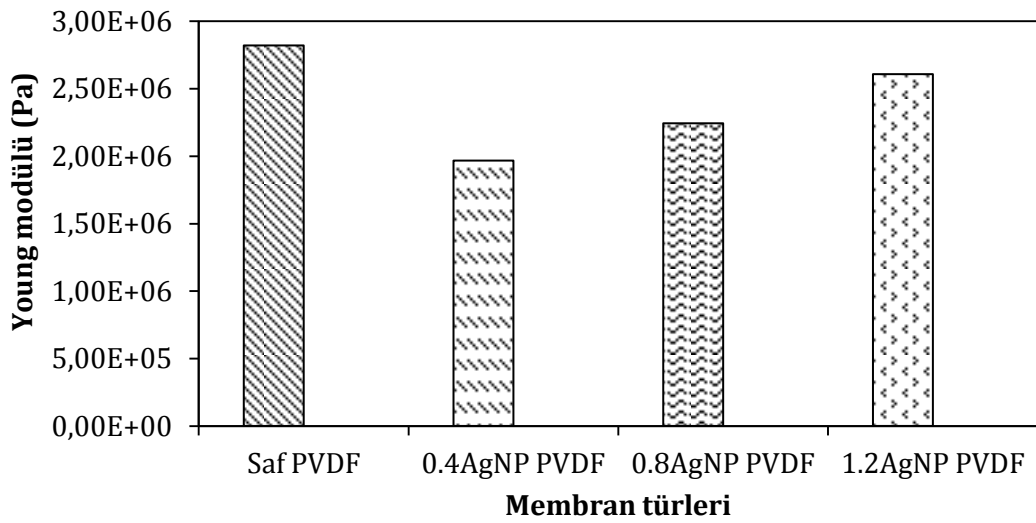


Şekil 4.9. AgNP içeren PES membranların young modül değerleri

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere AgNP eklenmesi ile PVDF membranların young modül değerleri ilk AgNP oranında önce bir miktar azalışa sonra ise artışa sebep olmuştur. Bu farklılık AgNP'nin PVDF membranlarda diğer membranlara göre daha farklı konumlandığını gösterir.

Polimerler ile hazırlanmış tüm gümüş içeren membranlar Saf PVDF membranlara göre daha yüksek mekanik dayanıma ve uzama oranına sahiptir. Genellikle, PVDF ile üretilen membranlarda mekanik dayanımın azalması, PVDF'in kristallik derecesindeki azalışa fayda sağlaması içindir.

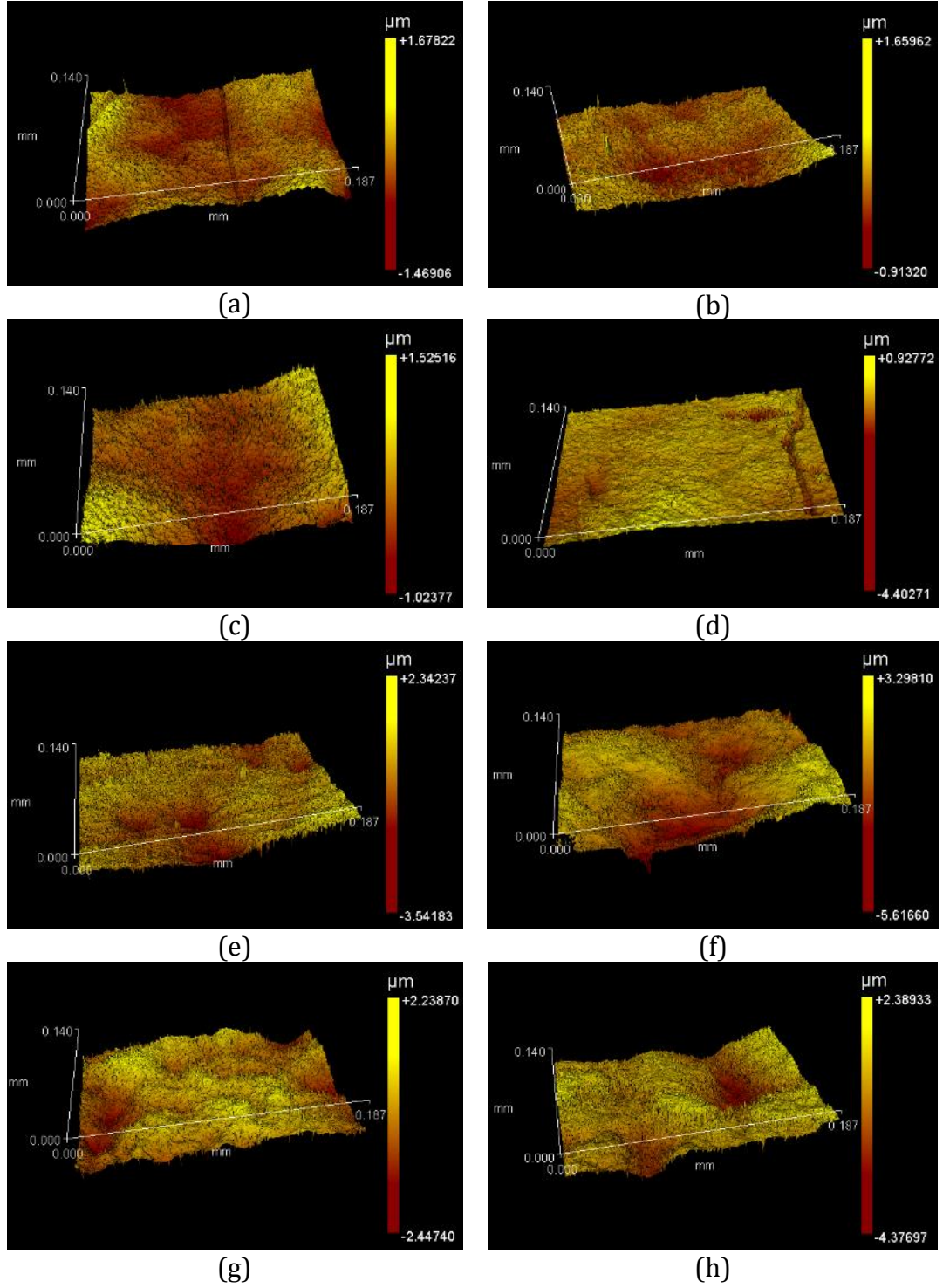
Polimerler ile üretilmiş membranlarda çapraz bağlama ile oluşan birbirine geçmiş yapılar membranın mekanik dayanımlılığını artırır. Gümüşün de membranların mekanik dayanım özelliği üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. %1 oranında gümüş içeren bir membranın mekanik dayanımı oldukça fazladır (Chen vd., 2013)



Şekil 4.10. AgNP içeren PVDF membranların young modül değerleri

#### 4.6. Optik Profilometre Sonuçları

Saf ve AgNP içeren PES ve PVDF membranların pürüzlülük değerlerinin hesaplanmasında kullanılan ve optik profilometre ölçüm cihazından alınan görüntüler Şekil 4.11'de verilmiştir.

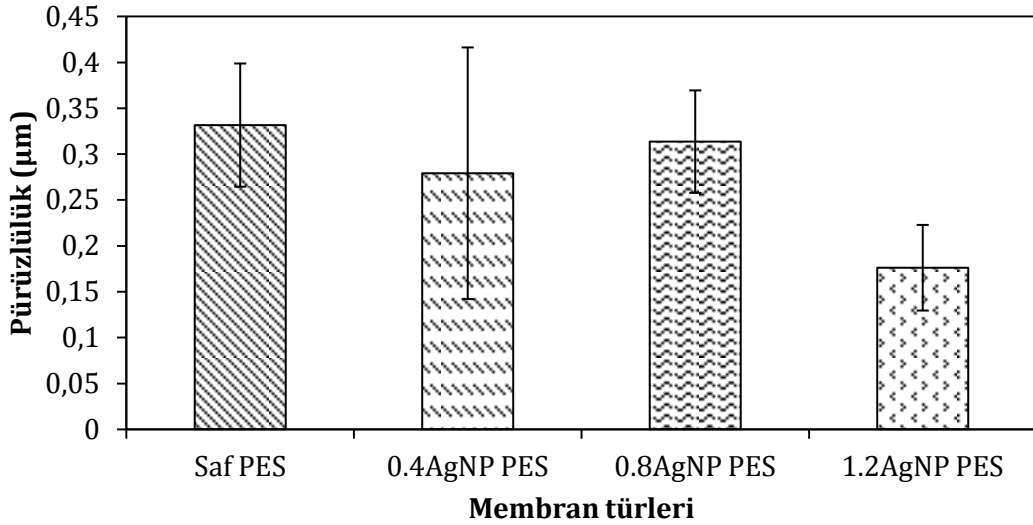


Şekil 4.11. Saf ve AgNP içeren membranların pürüzlülük görüntüleri (a) Saf PES (b) 0.4AgNP-PES (c) 0.8AgNP-PES (d) 1.2AgNP-PES (e) Saf PVDF (f) 0.4AgNP-PVDF (g) 0.8AgNP-PVDF (h) 1.2AgNP-PVDF

Literatürde polimer matrikse AgNP eklenmesinin membran yüzey pürüzlülüğüne etkileri polimer türüne, membran türüne (hollow-fiber, düz plaka) ve gümüşün polimer içerisindeki yerleşimine bağlı olarak değiştiği

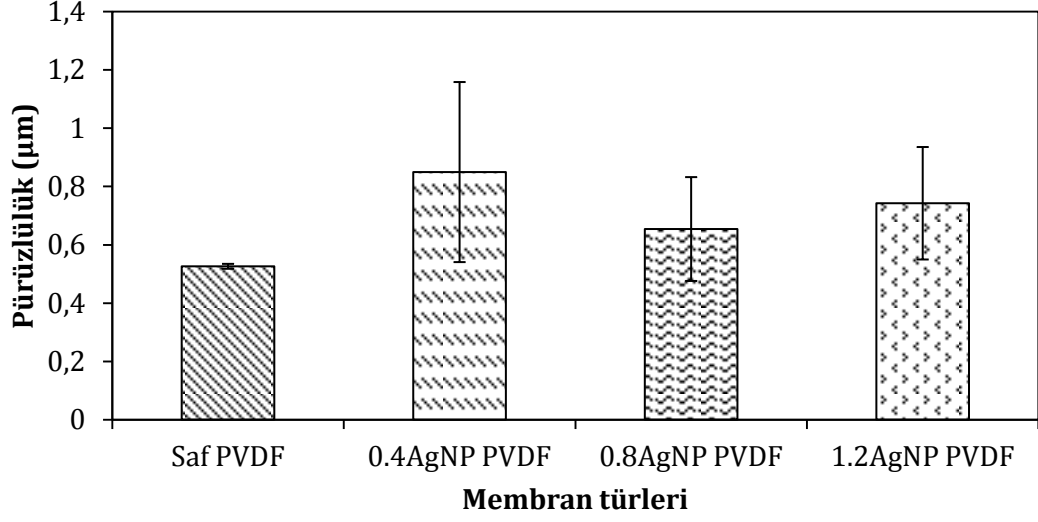
belirtmiştir (Alpatova vd., 2013). Yüzey pürüzlülüğündeki değişimler, AgNP'nin membranın hangi tabakasında biriktiğini de gösterebilir. Bunun yanında yüzey pürüzlülüğünün değişmesinin kirlenme dengesi üzerinde de etkisi vardır.

Saf PES membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranlarının arttırılmasının yüzey pürüzlülüğü üzerinde etkisi olmamıştır. Bunun sebebi olarak AgNP'nin yüzeyde değil de farklı tabakalarda birikmiş olması gösterilebilir. Yapılan analiz sonuçları Şekil 4.12'de verilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Zhang vd.'nin yapmış olduğu çalışmada PES UF membranların yüzey pürüzlülüğüne bakılmış ve membranlara eklenen Ag oranının artmasıyla yüzey pürüzlülüğü değerlerinin Saf PES membrana göre daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak Ag eklenmesi ile kesme çözeltisinin viskozitesinin değişmesi ile membran yüzeyinin daha yumuşak bir hal alması gösterilmiştir (Zhang vd., 2014).



Şekil 4.12. AgNP içeren PES membranların pürüzlülük değerleri

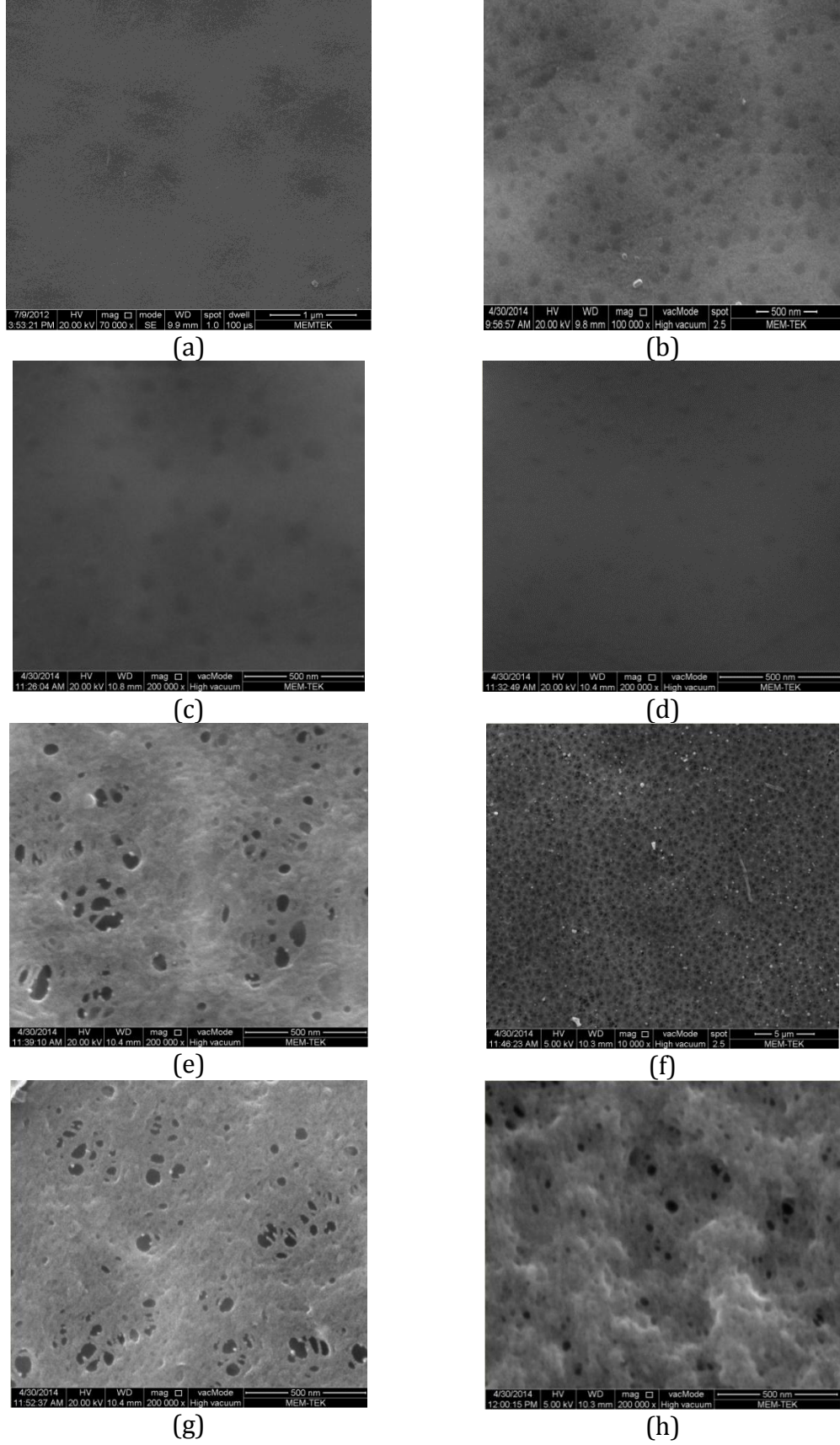
Saf PVDF membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranının arttırılmasının yüzey pürüzlülüğü üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğu Şekil 4.13'de verilmiştir. En yüksek pürüzlülük oranı 0.4AgNP içeren PVDF membranda olmuştur. Bu durum, AgNP'nin yüzeye daha yakın konumlandığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.13. AgNP içeren PVDF membranların pürüzlülük değerleri

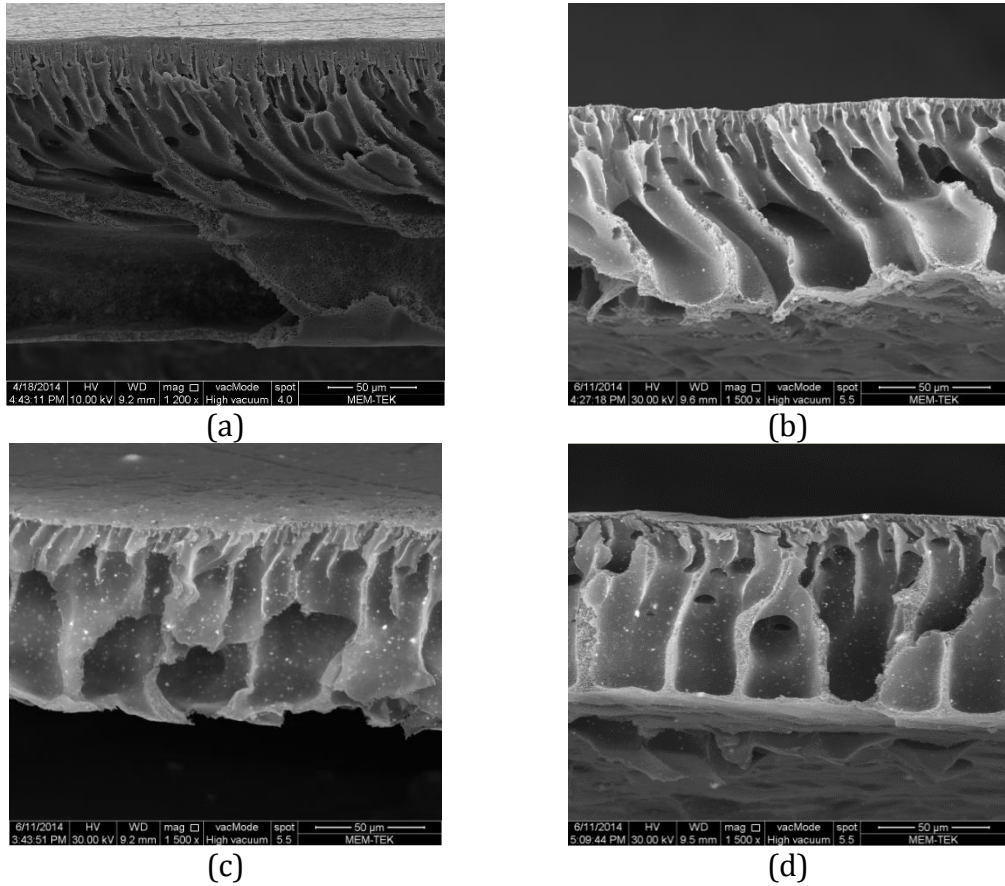
#### 4.7. SEM Sonuçları

Saf ve AgNP içeren nanokompozit PES ve PVDF membranların SEM görüntüleri Şekil 4.14'de gösterildiği gibidir. Yüzey görüntülerine bakıldığında PVDF membran yüzeyinde gözenekliliğin PES membran yüzeyinden daha fazla olduğu görülür. AgNP eklenmesiyle yüzey görüntülerinde çok fazla değişim olmamıştır.

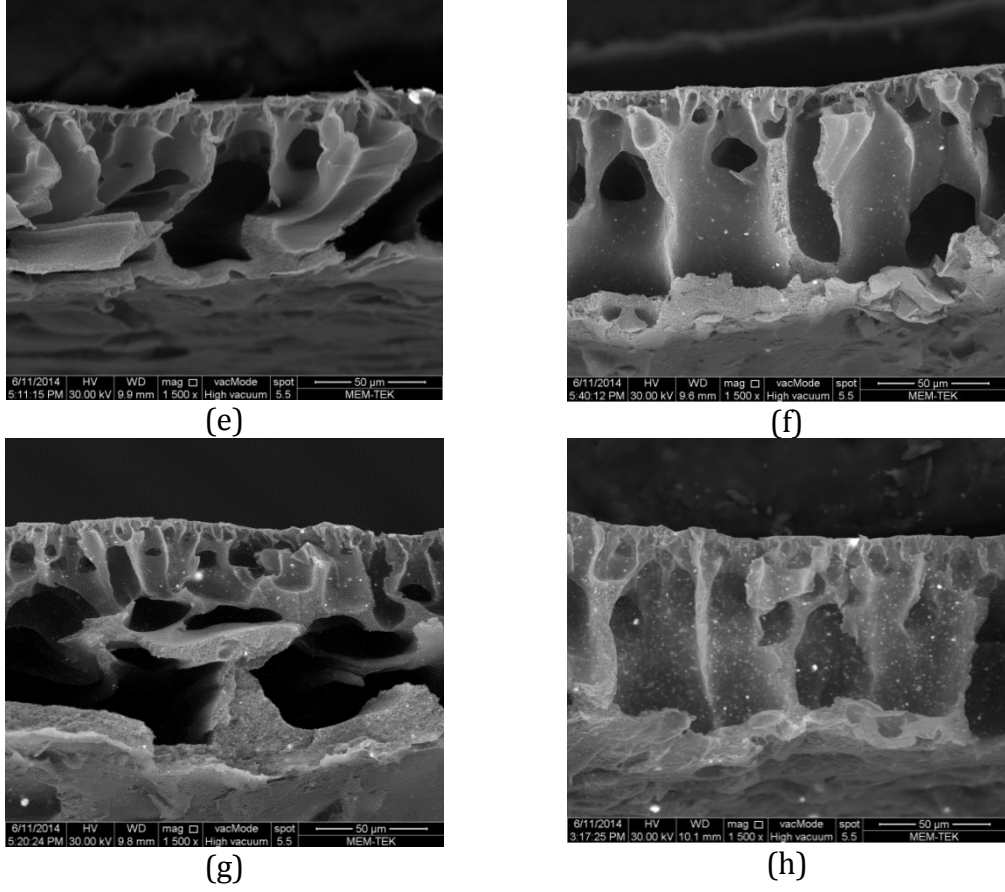


Şekil 4.14. Saf ve AgNP içeren membranların SEM görüntüleri (a) Saf PES (b) 0.4AgNP-PES (c) 0.8AgNP-PES (d) 1.2AgNP-PES (e) Saf PVDF (f) 0.4AgNP-PVDF (g) 0.8AgNP-PVDF (h) 1.2AgNP-PVDF

Saf ve AgNP içeren PES ve PVDF membranların Kesit back scattering (BS) görüntüleri Şekil 4.15'de gösterildiği gibidir. PES membranlarda AgNP eklenmesiyle kesitteki asimetrik yapı artmıştır. Su kanalları olarak ifade edilebilecek yapıların genişlediği görülmüştür. Kesitte görülen beyaz noktalar AgNP'leri göstermektedir. Oran arttıkça bu noktaların arttığı ve membran gözeneklerinde AgNP'lerin biriktiği görülmektedir. Şekil 4.15 (e) Saf PVDF membranın kesitini göstermektedir. Bu membranların asimetrik yapısının PES membranlardan daha farklı olduğu görülebilmektedir. PES membranlarda olduğu gibi bu membranlarda da AgNP eklenmesiyle kesitteki gözenek kanallarının genişlediği görülmektedir. Aynı zamanda artan AgNP oranlarında back scattering modunda AgNP'yi temsil eden beyaz noktaların miktarının arttığı da görülebilmektedir.

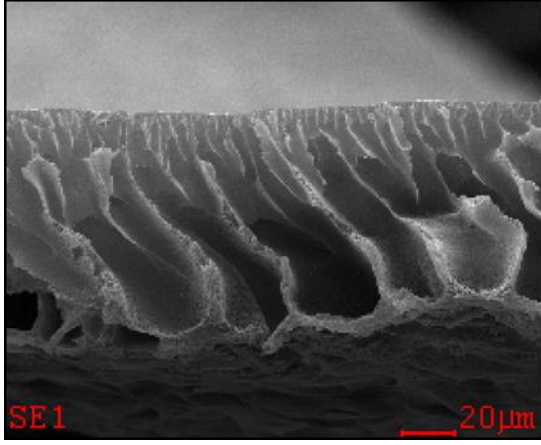


Şekil 4.15. Saf ve AgNP içeren membranların Kesit-BS görüntüleri (a) Saf PES (b) 0.4AgNP-PES (c) 0.8AgNP-PES (d) 1.2AgNP-PES (e) Saf PVDF (f) 0.4AgNP-PVDF (g) 0.8AgNP-PVDF (h) 1.2AgNP-PVDF

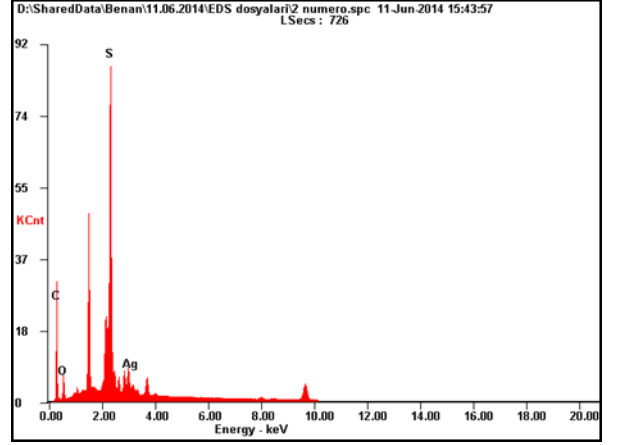


Şekil 4.15. Saf ve AgNP içeren membranların Kesit-BS görüntüleri (a) Saf PES (b) 0.4AgNP-PES (c) 0.8AgNP-PES (d) 1.2AgNP-PES (e) Saf PVDF (f) 0.4AgNP-PVDF (g) 0.8AgNP-PVDF (h) 1.2AgNP-PVDF (Devam)

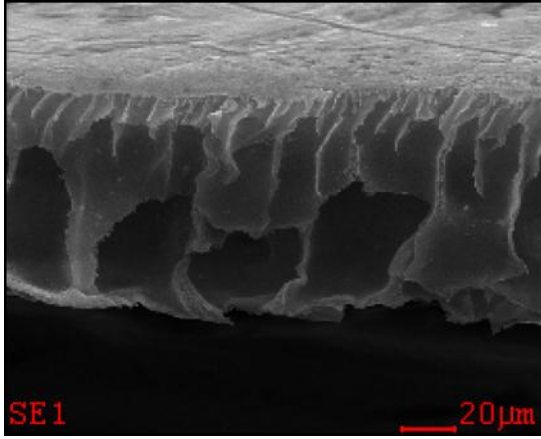
AgNP içeren PES ve PVDF membranların Kesit EDS görüntüleri Şekil 4.16'da gösterildiği gibidir. PVDF membranlarda EDS'de Ag pikinin şiddet değerinin PES membranlarından daha fazla olduğu görülmektedir ve bu sonuç yapılan BS analizlerini de doğrulamaktadır.



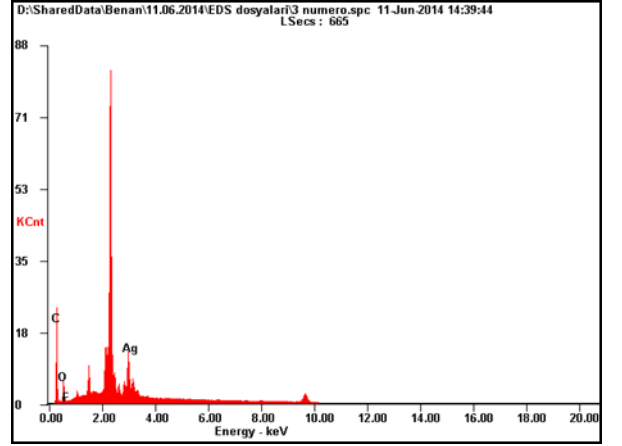
(a)



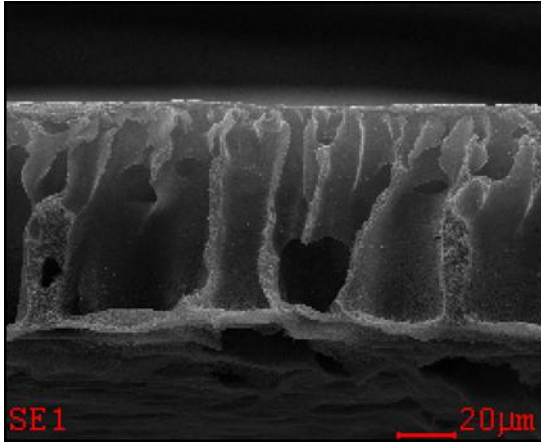
(b)



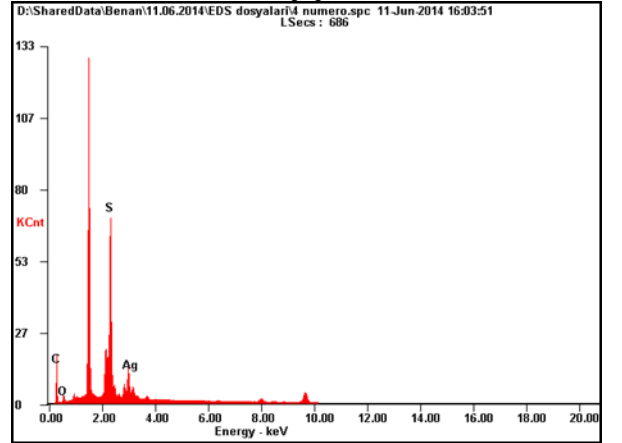
(c)



(d)

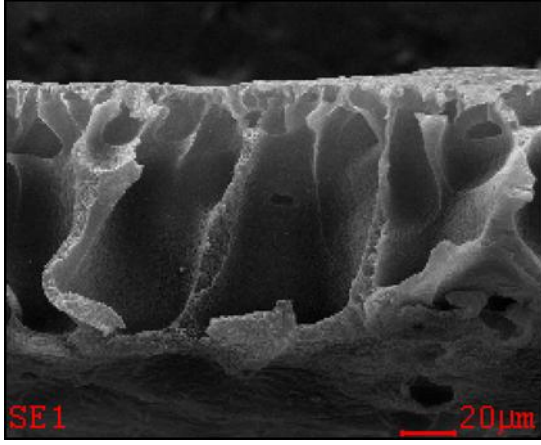


(e)

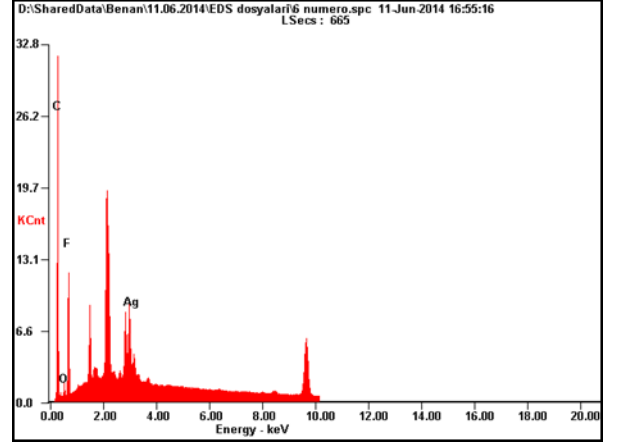


(f)

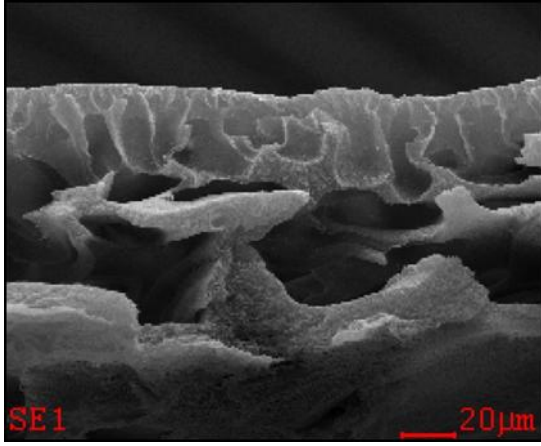
Şekil 4.16. AgNP içeren membranların Kesit-EDS görüntüleri (a-b) 0.4AgNP-PES (c-d) 0.8AgNP-PES (e-f) 1.2AgNP-PES (g-h) 0.4AgNP-PVDF (i-i) 0.8AgNP-PVDF (j-k) 1.2AgNP-PVDF



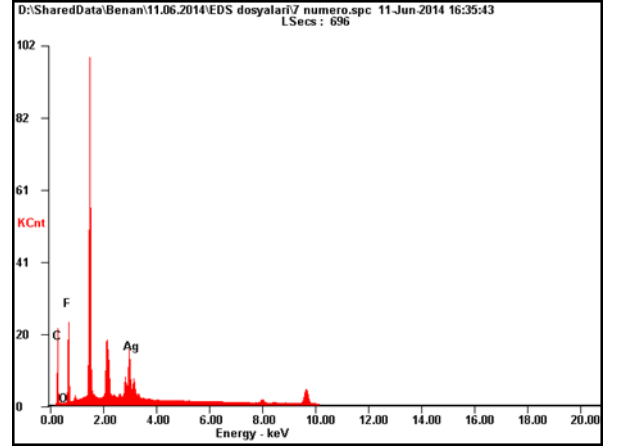
(g)



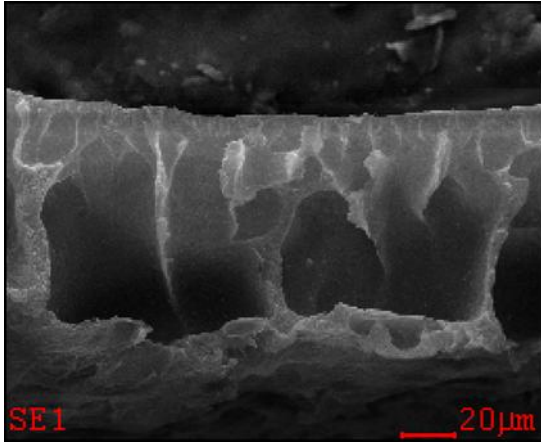
(h)



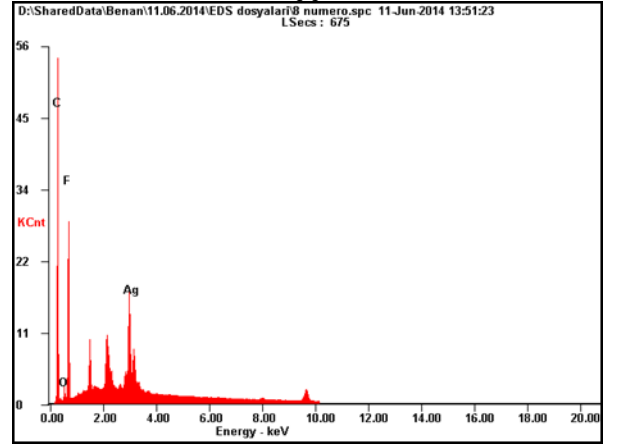
(i)



(i)



(j)



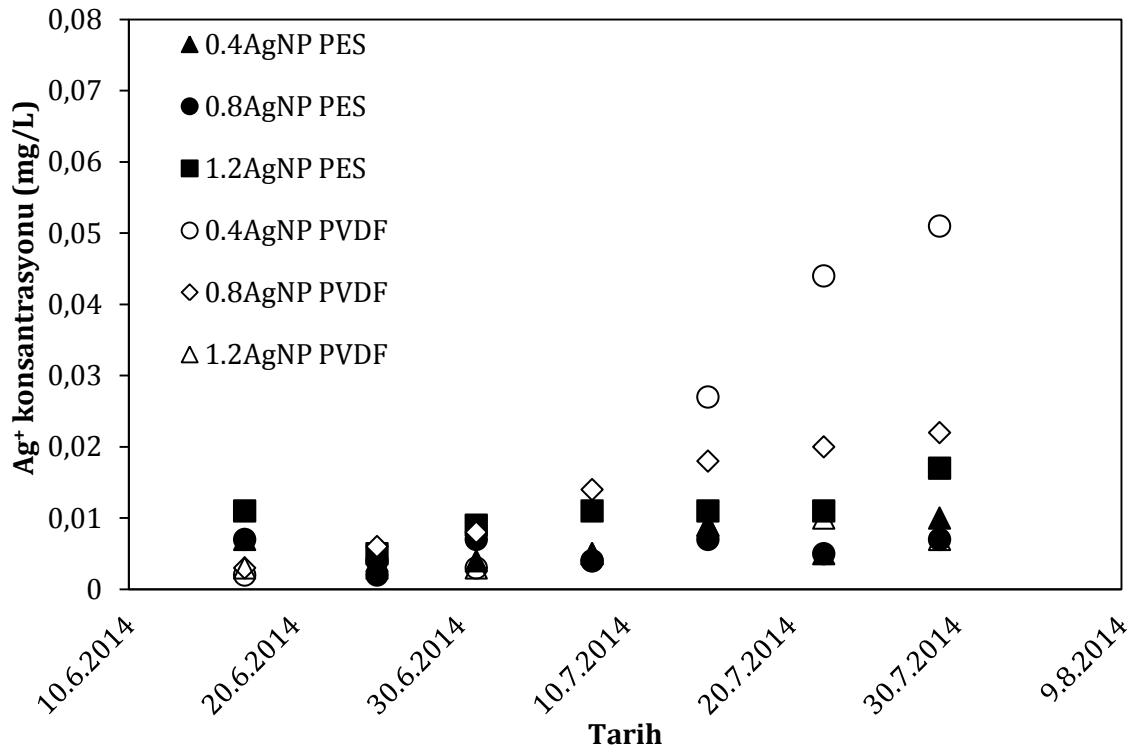
(k)

Şekil 4.16. AgNP içeren membranların Kesit-EDS görüntüleri (a-b) 0.4AgNP-PES (c-d) 0.8AgNP-PES (e-f) 1.2AgNP-PES (g-h) 0.4AgNP-PVDF (i-i) 0.8AgNP-PVDF (j-k) 1.2AgNP-PVDF (Devam)

#### 4.8. Gümüş Salınım Analizi

17.06.2014 ile 29.07.2014 tarihleri arasında haftada bir her bir membran türünden 10 ml numune alınarak ölçümler yapılmıştır.

Şekil 4.17'de de görüldüğü üzere, gümüş salınım ölçümünde PES ve PVDF membranlar içerisinde  $Ag^+$  konsantrasyonunun en yüksek 0.4AgNP oranına sahip PVDF nanokompozit membran olduğu gözlenmiştir. Bu durum, bu membranda gümüşün daha yüzeye yakın konumlandığı ve diğer membranlara göre daha hızlı salınım yaptığı şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.17. Ag salınımı deney sonuçları

Genel olarak PES membranlarda gümüş salınımı PVDF membranlara göre daha az olmuştur. Gümüşün PES membranlarda PVDF membranlara göre yüzeyden daha uzak konumlanması ve bu durumda salınımın daha düşük olmasına sebebiyet verdiği düşünülebilir.

Literatürde düz plaka PES membranlarda plazma üzerine gümüş nanoparçacıkların birikimi ve antibakteriyel ve anti-biyolojik tıkanma üzerine olan etkilerinin incelendiği bir çalışmada süzüntü suyundaki Ag<sup>+</sup> konsantrasyonunu ölçmek amacıyla ICP ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonucun (<0.01 ppm.), WHO (2004)'ün yayınladığı içme sularında Ag<sup>+</sup> konsantrasyon değerinin (0.1 mg Ag/l) altında olduğu ve sağlık açısından herhangi bir risk taşımadığı görülmüştür (Cruz vd., 2014).

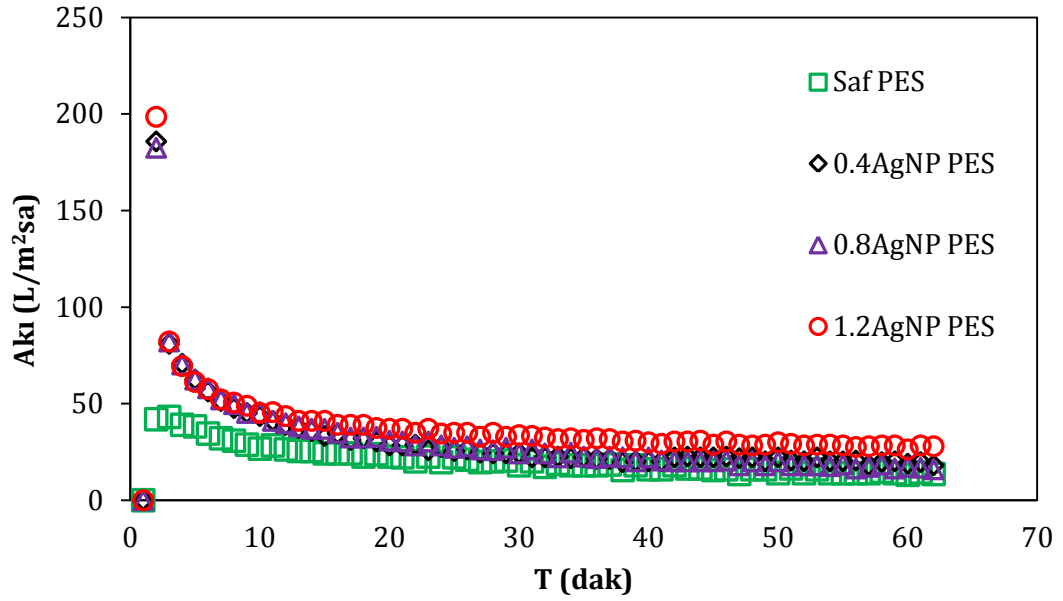
#### **4.9. Klasik Filtrasyon Sitemindeki Filtrasyon Deneyi Sonuçları**

Deneylerin ikinci aşamasında, optimum nanoparçacık/polimer/solvent/PVP oranında yine laboratuvar ölçeğinde üretilmiş membranlarda klasik filtrasyon sisteminde evsel atıksu arıtma tesisinden alınmış aktif çamur süspansiyonlarının filtrasyonu yapılmıştır. Deneyler sırasında giriş süspansiyonunda ve membran yüzeyinde analizler gerçekleştirilmiştir.

##### **4.9.1. Model EPS ile yapılan filtrasyon deneyi sonuçları**

Bu deneyler, 100 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış model EPS olarak kullanılan Xanthan Gum çözeltisinin filtrasyon hücresinde 1 bar basınç altında 1 sa. filtre edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Xanthan hücre dışı, selülozik zincirlere sahip mikrobiyal bir polisakkarittir ve gıda endüstrisinde kıvam arttırıcı olarak da kullanılan bir maddedir. Bunun yanında Xanthan Gum kimyasalının reolojik özelliklerinin yaklaşık olarak aktif çamura benzediği ve aktif çamurdaki EPS içeriğini temsil edebileceği literatürde belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılmasındaki amaç ortamda canlı bakteri olmadan sadece bakteriyel ürünlerin olduğu ortamı oluşturarak membranların davranışlarının tespit edilmesidir.

PES membranların EPS filtrasyonundan elde edilen denge durumu akı değerleri grafiksel olarak Şekil 4.18'de değersel olarak da Çizelge 4.1'de toplu olarak verilmiştir. PES membranlarda AgNP eklenmesinin ilk akı değerlerini arttırdığı fakat denge akı değerlerini azalttığı çizelgeden görülebilir.

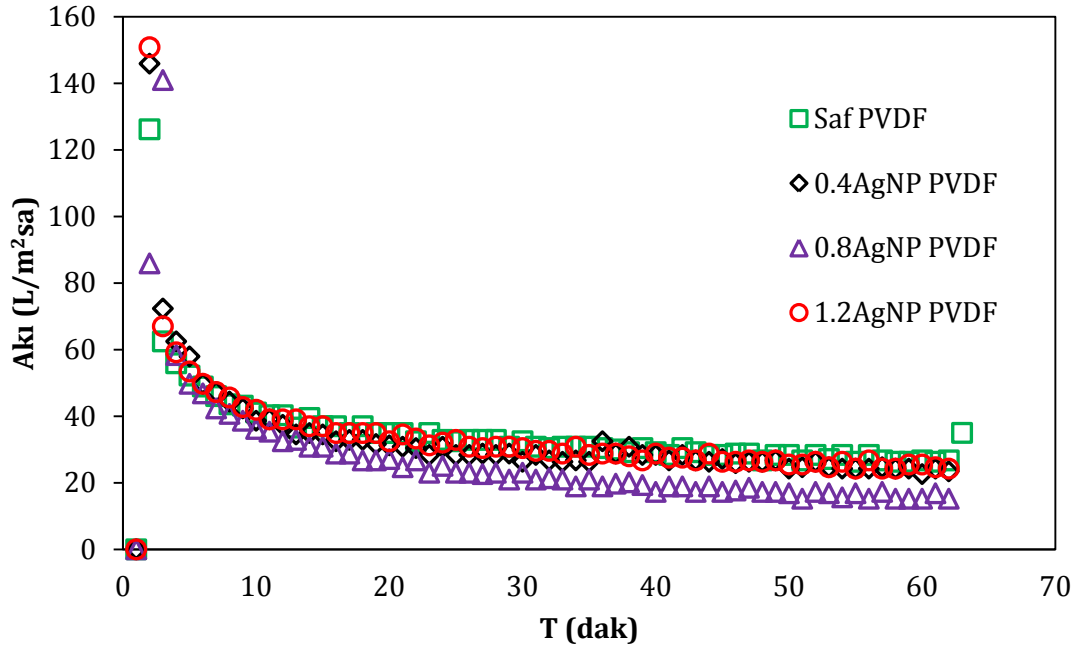


Şekil 4.18. PES membranların EPS süspansiyonu filtrasyon akı grafikleri

Çizelge 4.1. PES membranların EPS filtrasyonu sonrasında hesaplanan denge akı değerleri (ilk akı, ort. akı)

Membran Türü	İlk Akı	Ort. Akı
Saf PES	41.92	13.97
0.4AgNP PES	185.75	18.08
0.8AgNP PES	182.46	17.01
1.2AgNP PES	198.49	27.86

PVDF membranların model EPS filtrasyonundan elde edilen denge durumu akı değerleri grafiksel olarak Şekil 4.19'de değersel olarak da Çizelge 4.2'de toplu olarak verilmiştir. PVDF membranlarda nanoparçacık eklenmesinin denge durumu akı değerlerini azalttığı çizelgeden görülebilir.



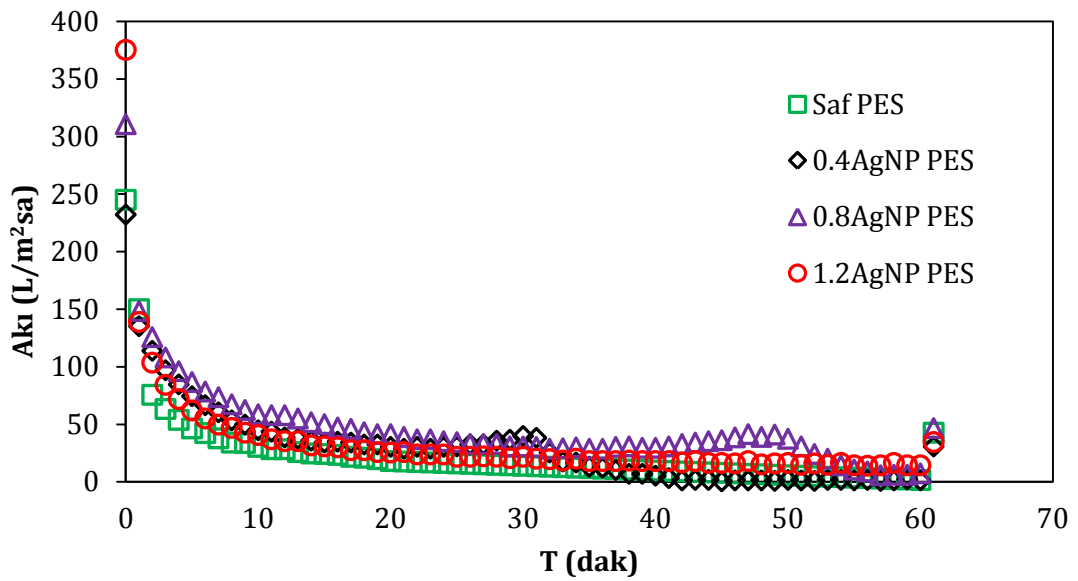
Şekil 4.19. PVDF membranların EPS süspansiyonu filtrasyon akı grafikleri

Çizelge 4.2. PVDF membranların EPS filtrasyonu sonrasında hesaplanan denge akı değerleri (ilk akı, ort. akı)

Membran Türü	İlk Akı	Ort. Akı
Saf PVDF	126.16	26.46
0.4AgNP PVDF	145.89	23.75
0.8AgNP PVDF	85.89	15.53
1.2AgNP PVDF	150.82	24.82

#### 4.9.2. Aktif çamur ile yapılan filtrasyon deneyi sonuçları

PES membranların aktif çamur filtrasyonundan elde edilen denge durumu akı değerleri grafiksel olarak Şekil 4.20’de değersel olarak da Çizelge 4.3’de toplu olarak verilmiştir. PES membranlarda nanoparçacık eklenmesinin ortalama akı değerlerini arttırdığı çizelgeden görülebilir. AgNP’li membranlarda PES polimerli membranlar en yüksek akı değerlerine sahip olmuşlardır ve akı değerleri birbirlerine yakın çıkmıştır.

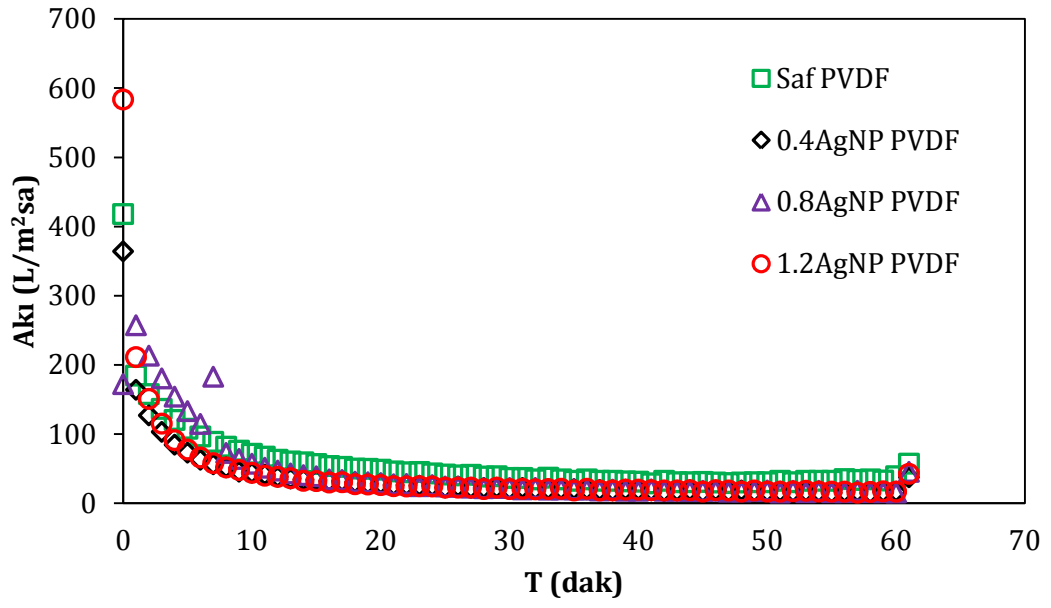


Şekil 4.20. PES membranların aktif çamur süspansiyonu filtrasyon grafikleri

Çizelge 4.3. PES membranların aktif çamur filtrasyonu sonrasında hesaplanan denge akı değerleri (ilk akı, ort. akı)

Membran Türü	İlk Akı	Ort. Akı
Saf PES	245	2.47
0.4AgNP PES	232.19	1.40
0.8AgNP PES	310.68	6.90
1.2AgNP PES	375.21	14.71

PVDF membranların aktif çamur filtrasyonundan elde edilen denge durumu akı değerleri grafiksel olarak Şekil 4.21’de değersel olarak da Çizelge 4.4’de toplu olarak verilmiştir. PVDF membranlarda AgNP eklenmesinin akı değerlerini azalttığı; ancak 1.2AgNP oranına sahip PVDF membranda ise akı değerinin artmış olduğu çizelgeden görülebilir.



Şekil 4.21. PVDF membranların aktif çamur süspansiyonu filtrasyon grafikleri

Çizelge 4.4. PVDF membranların aktif çamur filtrasyonu sonrasında hesaplanan denge akı değerleri (ilk akı, ort. akı)

Membran Türü	İlk Akı	Ort. Akı
Saf PVDF	417.94	35.01
0.4AgNP PVDF	364.11	16.27
0.8AgNP PVDF	172.19	16.36
1.2AgNP PVDF	583.56	16.52

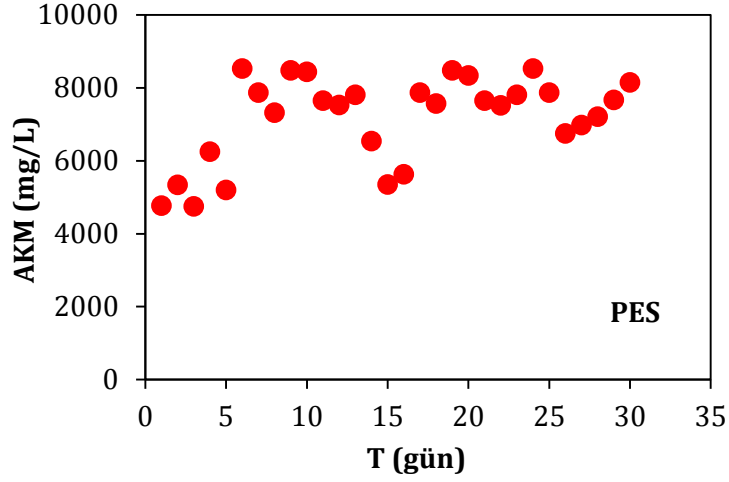
#### **4.10. MBR Sisteminden Elde Edilen Sonuçlar**

MBR çalışmalarının ilk işletim döneminde sistem içerisinde iki farklı haznede Saf PES ve AgNP-PES membranlar modül içerisine yerleştirilmiştir. Sistem günlük olarak hazırlanan sentetik evsel atıksu ile beslenmiştir. Sistemden analiz için kullanılan çamur numuneleri haricinde hiç çamur atılmamıştır. MBR bu Şekilde toplam 30 gün çalıştırılmış ve membranların akı, hacim ve basıncı değerleri kaydedilmiş ve günlük periyotta AKM analizi gerçekleştirilmiştir.

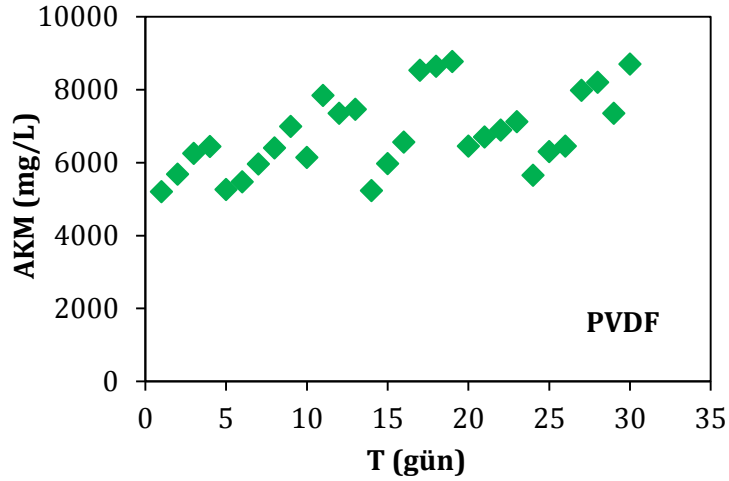
MBR'nin ikinci çalışma döneminde yine sistem içerisinde iki farklı haznede Saf PVDF ve AgNP-PVDF membranlar modül içerisine yerleştirilmiştir. MBR 30 gün çalıştırılarak ilk işletim dönemi ile aynı değerler kaydedilmiş ve aynı analizler yapılmıştır.

##### **4.10.1. AKM analiz sonuçları (günlük)**

Birinci işletim periyodunda herbir membran ayrı haznelere yerleştirilmiş böylece herbir membranın birbirlerinden bağımsız Şekilde işletilmesi sağlanmıştır. Bunun diğer bir amacı da kullanılan nanokompozit membranlardan olası bir salınımın bütüncül olarak aktif çamuru etkilemesini önlemektir. Herbir işletim periyodunda haznelerde gerçekleştirilen AKM analiz sonuçları Şekil 4.22 (a-b)'de verilmiştir.



(a)



(b)

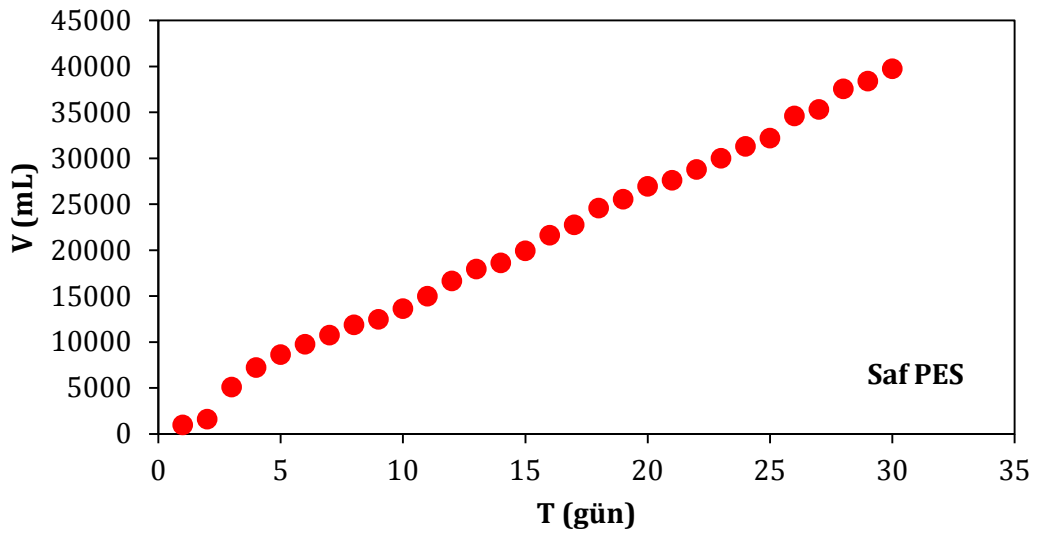
Şekil 4.22. (a-b)PES ve PVDF membranlarda günlük AKM değişimi

AKM değerlerinin her işletim periyodunda sürekli değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Bunun yanında Saf ve AgNP-PES membranlarının bulunduğu işletim sistem AKM değerlerinin Saf ve AgNP-PVDF membranlarının bulunduğu işletim sistemiyle yaklaşık olarak aynı değerlerde olduğu da yine grafikten görülebilmektedir.

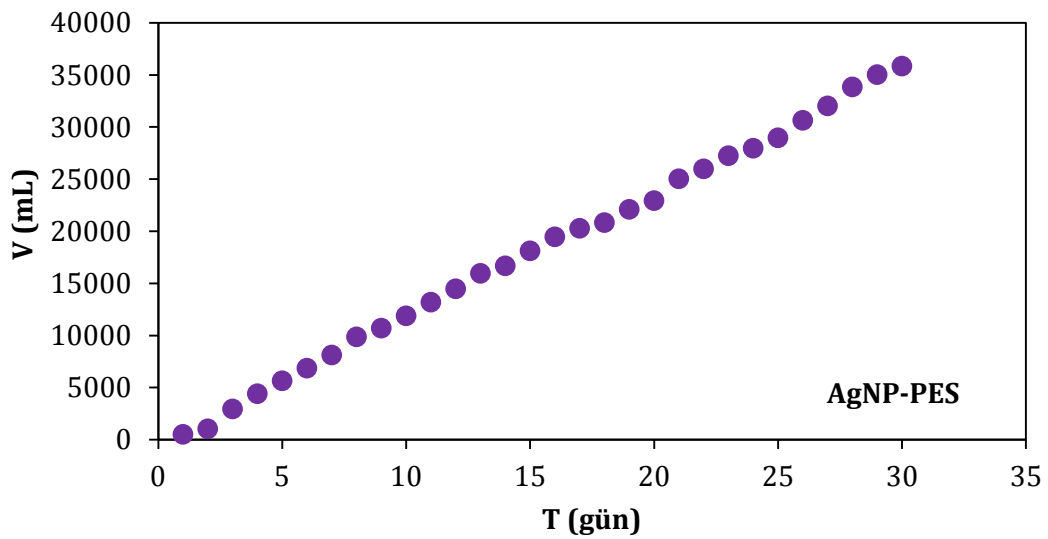
#### 4.10.2. Süzüntü hacmi ölçüm sonuçları (günlük)

MBR'nin ilk ve ikinci işletim periyodunda kullanılan Saf PES, AgNP-PES, Saf PVDF ve AgNP-PVDF membranlardan elde edilen günlük ortalama süzüntü hacim değerleri Şekil 4.23 (a-b) ve Şekil 4.24 (a-b)'de membran türlerine göre

verilmiştir. Elde edilen bu verilerden yola çıkılarak membranların ilk akı değerleri sırasıyla Saf PES, AgNP-PES, Saf PVDF ve AgNP-PVDF membranlarda 23, 13, 9 ve 10 L/m<sup>2</sup>sa. olarak bulunmuştur. Değerlerden de görülebileceği gibi membranların ilk akı değerleri Saf PES membran hariç birbirlerine çok yakın çıkmış fakat yüksek AKM ile çalışıldığından dolayı ikinci işletim periyodunda elde edilen akı değerleri, ilk işletim periyodunda elde edilen ilk akı değerlerinden daha düşük değerlere sahip olmuştur. En düşük ilk ve ortalama akı değerlerine sahip olan membran ise Saf PVDF membran olmuştur.

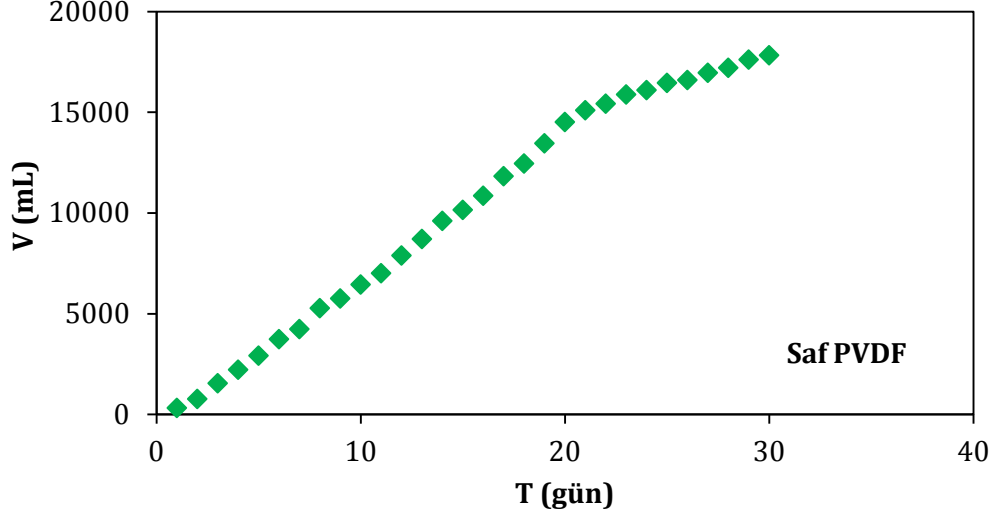


(a)

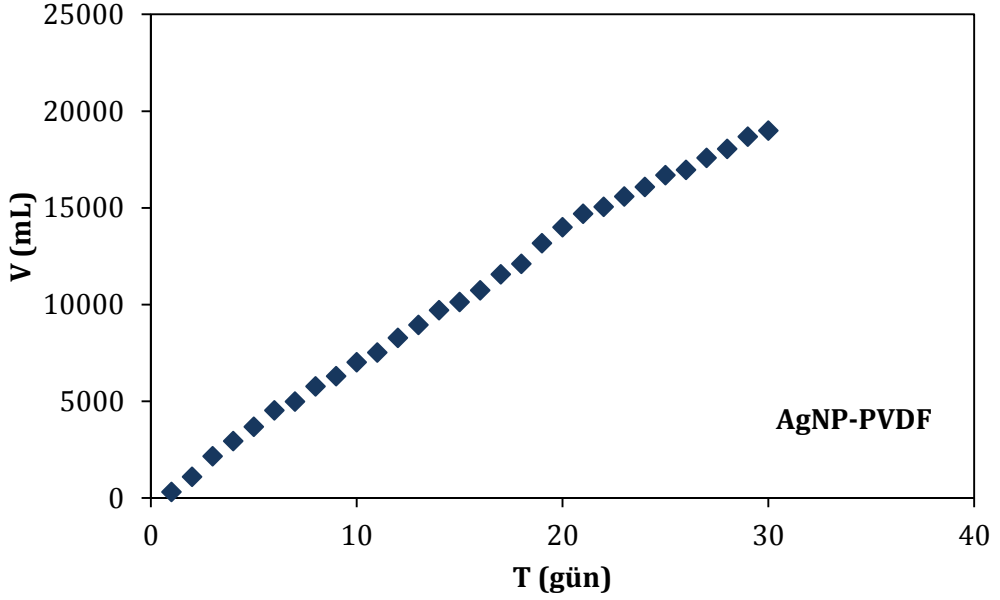


(b)

Şekil 4.23.(a-b) Saf PES ve AgNP-PES membranlara ait günlük süzüntü hacim değerleri



(a)

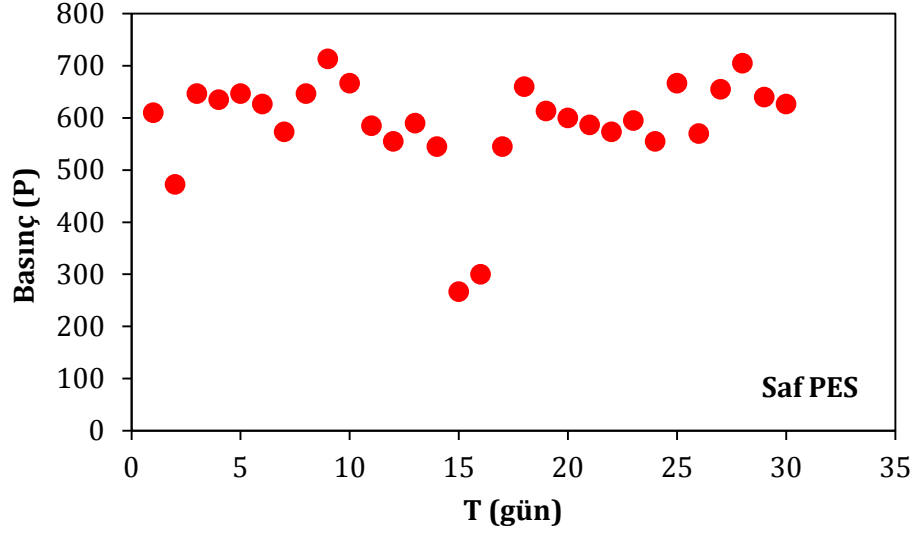


(b)

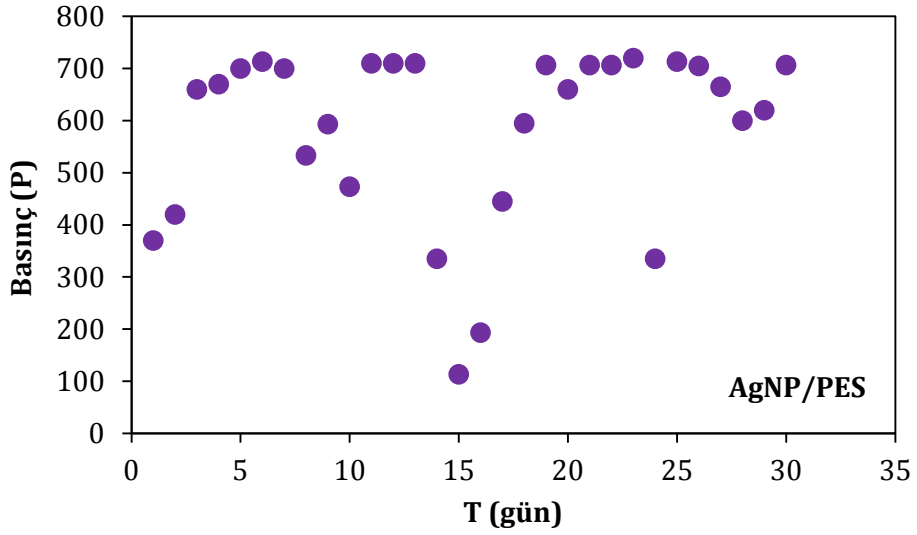
Şekil 4.24. (a-b) Saf PVDF ve AgNP-PVDF membranlara ait günlük süzüntü hacim değerleri

#### 4.10.3. Basınç grafiği (günlük)

Şekil 4.25 (a-b)'de ilk işletim periyoduna ait günlük ölçülen ortalama basınç değerleri verilmiştir. Basıncın kullanılan Saf PES ve AgNP-PES membranlarda çok fazla değişmediği ve elde edilen değerlerin deney süresince Saf PES membranda ~220-720 bar, AgNP-PES membranda ise ~100-760 arasında olduğu görülmüştür.



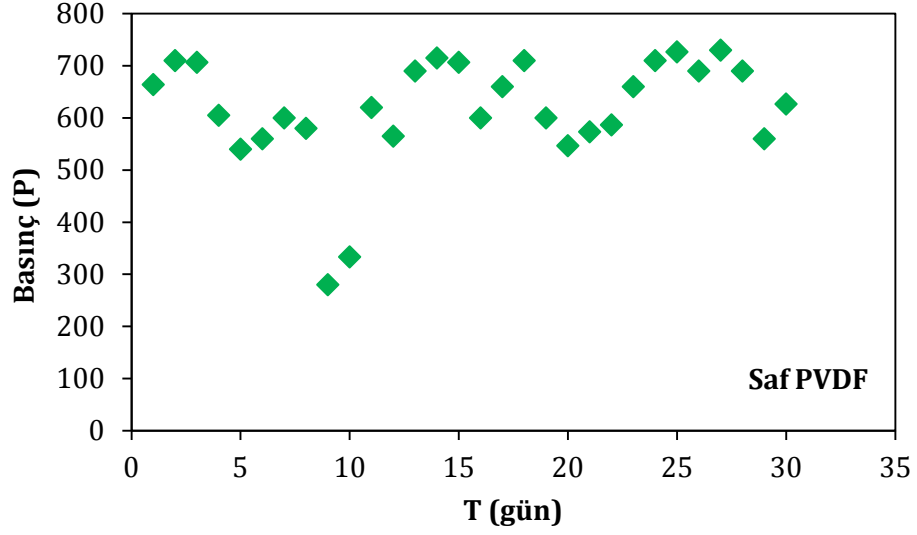
(a)



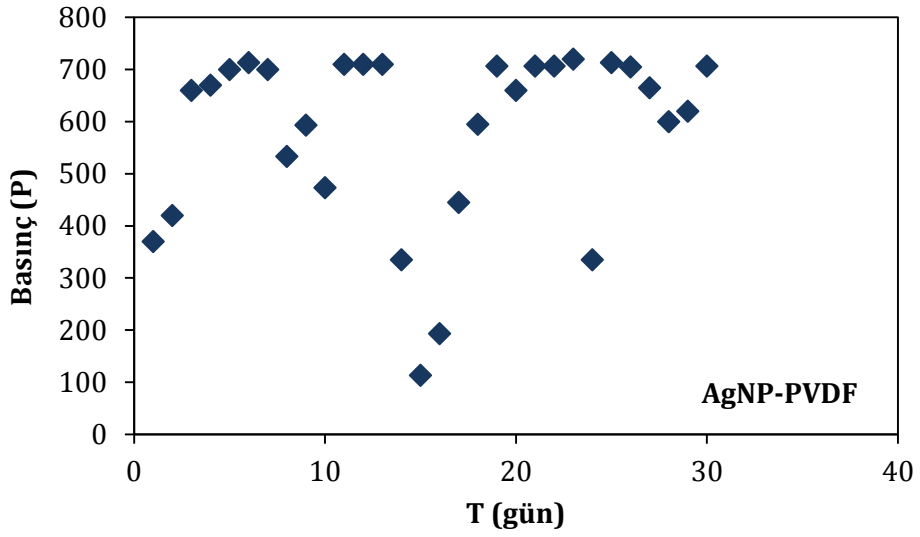
(b)

Şekil 4.25. (a-b) Saf PES ve AgNP-PES membranlara ait günlük basınç değerleri

Şekil 4.26 (a-b)'de ikinci işletim periyoduna ait günlük ölçülen ortalama basınç değerleri verilmiştir. Basıncın kullanılan Saf PVDF ve AgNP-PVDF membranlarda çok fazla değişmediği ve elde edilen değerlerin deney süresince Saf PVDF membralarda ~220-740 bar, AgNP-PVDF membranlarda ise ~140-760 arasında olduğu görülmüştür.



(a)



(b)

Şekil 4.26. (a-b) Saf PVDF ve AgNP-PVDF membranlara ait günlük basınç değerleri

İki işletim sisteminde de basınç değerleri çok fazla bir değişiklik göstermemiştir. Ölçülen basınç değerlerindeki bazı değişimler ise membran yüzeyinin kirlenmesi nedeniyle oluşmuştur.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan yüksek lisans tezi kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Membranlar evre dönüşüm metodu ile laboratuvar ve pilot ölçekli sistemlerde üretilmiş, üretilen membranların ayrıntılı karakterizasyonları yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda en uygun olan membranlar seçilerek laboratuvar ölçekli MBR sisteminde uzun süreli olarak işletilmişlerdir. Ayrıca tez çalışması kapsamında gümüş nanoparçacık kullanılarak üretilen nanokompozit membranların karakterizasyonlarında elde edilen bulgular ile sistematik olarak değerlendirmeleri yapılmıştır. Literatürde bu konuyla ilgili yapılan çalışmalarda genellikle nanoparçacık eklenmesiyle membranların filtrasyon performanslarının arttığı görülmüştür. Nanokompozit membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen Ag oranının arttırılmasıyla PES ve PVDF membranların geçirgenlik değerlerinde de artış olduğu görülmüştür.

Saf PES membranlara AgNP eklenmesinin ve bu oranın arttırılmasının gözenek boyutu değerinin artmasında olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Artan AgNP oranlarında gözenek boyutu değerleri de artış göstermiştir. Yine aynı şekilde Saf PVDF nanokompozit membranlara AgNP eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla gözenek boyutu değerleri de artmıştır.

Temas açısı değerlerine bakıldığında AgNP, Saf PES membranlarda temas açısı değerlerini değiştirmemiştir. Sadece 1.2AgNP içeren membranda daha hidrofobik bir yapı olduğu saptanmıştır. PVDF polimerli membranların temas açısı değerlerine bakıldığında ise AgNP içeren membranların Saf PVDF membrana göre temas açısı değerlerini arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum eklenen AgNP oranlarının artmasıyla membranların hidrofobik özelliğinin arttığı şeklinde yorumlanmıştır.

Saf PES ve PVDF membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranlarının arttırılması bu membranların yüzey yükü değerlerini değiştirmemiştir.

Saf PES membranlara AgNP eklenmesi ile membranların mekanik dayanımlılığının arttığı görülmüştür. Saf PVDF membranlara eklenen AgNP ile membranların mekanik dayanım değerleri azalmıştır. Bunun sebebi AgNP'nin PVDF membranlarda PES membranlara göre daha farklı konumlandığı olabilir.

Optik profilometre sonuçlarından yola çıkılarak PES membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranlarının arttırılması membranların yüzey pürüzlülüğünde bir değişim meydana getirmemiştir. Bunun sebebi olarak AgNP'nin yüzeyde değil de daha alt tabakalarda birikmiş olması gösterilebilir. PVDF membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranının arttırılmasıyla yüzey pürüzlülüğü değerinde bir artış olmuştur. Bu durum, AgNP'nin PVDF membranlarda yüzeye daha yakın konumlandığı şeklinde açıklanabilir.

SEM yüzey görüntülerine bakıldığında PVDF membran yüzeyinde gözenekliliğin PES membran yüzeyinden daha fazla olduğu görülmektedir. AgNP eklenmesiyle yüzey görüntülerinde çok fazla değişim olmamıştır. PES membranlara AgNP eklenmesiyle kesitteki asimetrik yapı artmıştır. Su kanalları olarak da ifade edilebilecek yapıların genişlediği görülmektedir. Oran arttıkça membran gözeneklerinde AgNP'lerin biriktiği görülmektedir.

PES ve PVDF membranların gümüş salınım değerlerine bakıldığında, PES membranlardaki gümüş salınımının ilk haftada olduğu sonraki haftalarda ise sabitlendiği görülmüştür. PVDF membranlarda ise en düşük AgNP oranına sahip olan 0.4AgNP-PVDF membranın diğer membranlara göre daha yüksek seviyede salınım yaptığı görülmüştür. Bu durum, bu membranda diğerlerine göre gümüşün daha yüzeyde konumlandığı şeklinde açıklanabilir.

Model EPS ile yapılan deney sonuçlarına göre, PES membranlara AgNP eklenmesinin ilk akı değerlerini arttırdığı fakat denge akı değerlerini azalttığı gözlenmiştir. Benzer şekilde, yapılan deneyler sonucunda PVDF membranlarda da AgNP eklenmesinin denge durumu akı değerlerini azalttığı görülmüştür.

Aktif çamur filtrasyonunda, PES membranlara AgNP eklenmesinin ortalama akı değerlerini arttırdığı ve bu membranların en yüksek akı değerlerine sahip olduğu görülmüştür. PVDF membranlarda ise AgNP eklenmesinin akı değerlerini azalttığı; ancak 1.2AgNP oranına sahip PVDF membranda ise akı değerinin artmış olduğu belirlenmiştir.

Yapılan filtrasyon deneyleri sonucunda MBR sisteminde kullanılmak üzere seçilen saf ve en uygun orana sahip AgNP'li PES ve PVDF membranlar farklı zamanlarda ikişerli olarak uzun süreli işletilmiştir.

MBR sistemindeki AKM ölçüm değerlerinin her işletim periyodunda sürekli değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Bunun yanında Saf ve AgNP-PES membranlarının bulunduğu işletim sistemi AKM değerlerinin Saf ve AgNP-PVDF membranlarının bulunduğu işletim sistemiyle yaklaşık olarak aynı değerlerde olduğu da yapılan analizler sonucu elde edilmiştir.

MBR'nin ilk işletim periyodunda elde edilen günlük akı değerleri sürekli bir değişiklik göstermiştir. Membranların ilk akı değerleri Saf PES membran hariç birbirlerine çok yakın çıkmış fakat yüksek AKM ile çalışıldığından dolayı ikinci işletim periyodunda elde edilen akı değerleri, ilk işletim periyodunda elde edilen ilk akı değerlerinden daha düşük değerlere sahip olmuştur. En düşük ilk ve ortalama akı değerlerine sahip olan membran ise Saf PVDF membrandır.

MBR sisteminde ölçülen basınç değerlerinin kullanılan PES ve PVDF membranlarda çok fazla değişmediği ve elde edilen değerlerin deney süresince belirli basınç aralığında olduğu görülmüştür.

Tez çalışması kapsamında yapılan tüm analizler sonucunda, üretilen her iki türdeki membranlara AgNP eklenmesi ve oranlarının değiştirilmesi membranların her özelliği üzerinde tam olarak etkili olmamıştır. Örneğin, Saf PES ve PVDF membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranlarının arttırılması membranların geçirgenlik değerlerini arttırmış olmasına rağmen PES membranların temas açısı değerlerini değiştirmemiştir. Bunun yanısıra

PVDF membranlarda ise membranların daha hidrofobik özelliğe sahip olmasına neden olmuştur. Bu durumun PVDF polimeriyle üretilen membranların yapısından kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir. Membranların yüzey yükü ölçüm değerlerine bakıldığında ise Saf PES ve PVDF membranlara AgNP eklenmesinin membranlar üzerinde bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Saf PES membranlara eklenen AgNP'nin membran yüzeyinde değil de daha alt kısımlarında olması nedeniyle membranların yüzey pürüzlülüğünü değiştirmemiştir. Ancak PVDF membranlarda yüzey pürüzlülüğü Saf PVDF membrana göre artış göstermiştir. Mekanik dayanımlılık ölçüm sonuçlarından yola çıkılarak Saf PES ve PVDF membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranının arttırılması PES membranların mekanik dayanımlılıklarını arttırmasına rağmen PVDF membranlara ait ölçüm değerlerini azaltmıştır. Bu da AgNP'nin her membranda farklı bir konuma sahip olduğu şeklinde açıklanabilir. Saf PES ve PVDF membranların gözenek boyutları, bu membranlara AgNP eklenmesi ve eklenen AgNP oranlarının artmasıyla birlikte artış göstermiştir. Gözenek boyutlarındaki bu artış, membranlar üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olmamıştır.

Yapılan tüm çalışmaların sonucunda tezin temel bulgusu özellikle membran üretimi aşamasında AgNP'nin PES ve PVDF polimeri içindeki evre dönüşümü sırasında membran yapısının neresine yerleşeceği, örneğin membran yüzeyinde mi olduğu yoksa membran tabakasının alt tabakalarına mı çöktüğü filtrasyon performanslarını oldukça fazla etkilediği görülmüştür. Yüzeğe yaklaşan AgNP'nin özellikle temas açısı, pürüzlülük ve SEM-EDS ölçümleri ile belirlenebildiği, alt tabakalara yerleşen ve gözeneklerde kalarak su geçişine engel oluşturan AgNP'nin ise geçirgenlik deneyi ile belirlenebildiği tüm elde edilen ölçümler ile de AgNP'nin membran yapısındaki yerleşim mekanizmasının çıkarılabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca AgNP'nin tam olarak hangi parametreyle membran özelliklerini iyileştirdiği ve membran üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğu da yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında ortamda canlı bakteri olmadan sadece bakteriyel ürünlerin olduğu ortam oluşturularak yapılan model EPS deneylerinin ortama

canlı bakteriler eklenerek canlı bakterilerin ve cansız bakteriyel ürünlerin (Xanthan Gum) bir arada denenmesi, buna bağlı olarak yeni bir deney düzeneği kurulması ve laboratuvar ölçekli MBR sistemine uyarlanması şeklinde bu tez çalışması da referans alınarak farklı bir çalışma yürütülebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Alpatova, A., Kim, E.S., Sun, X., Hwang, G., Liu, Y., Gamal El-Din, M., 2013. Fabrication of Porous Polymeric Nanocomposite Membranes with Enhanced Anti-Fouling Properties: Effect of Casting Composition. *Journal of Membrane Science*, 444, 449–460.
- Ananth, A., Arthanareeswaran, G., Ismail, A. F, Mok, Y. S., Matsuura, T., 2014. Effect of Bio-Mediated Route Synthesized Silver Nanoparticles Formodification of Polyethersulfone Membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 451, 151-160.
- Baker, R., 2004, *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons.
- Basri, H., Ismail, A.F., Aziz, M., 2011. Polyethersulfone (PES)-Silver Composite UF Membrane: Effect of Silver Loading and PVP Molecular Weight on Membrane Morphology and Antibacterial Activity. *Desalination*, 273, 72–80.
- Celik, E., 2011. Carbon Nanotube Blended Polyethersulfone Membranes: Synthesis, Characterization and Determination of the Fouling Characteristics. Doctor of Philosophy Thesis, 159p, Gwangju.
- Chang, I.S., Bag S.O., Lee, C. H., 2001. Effects of Membrane Fouling on Solute Rejection during Membrane Filtration of Activated Sludge. *Process Biochemistry*, 36, 855-860.
- Chang I.S., Le-Clech P., Jefferson B., Judd, S.J., 2002. Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. *Environmental Engineering Science*, 128, 1018-1029.
- Chen, Y., Liu, X., Liu, L., Zhang, Y., Wang, Z., Zhang, Q., 2013. Functional Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane Anchored with Silver Nanoparticle with Antibacterial Activity. *Synthetic Metals*, 174, 1-5.
- Cho, B.D., Fane, A.G., 2002. Fouling Transients in Nominally Sub-Critical Flux Operation of a Membrane Bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 209, 391-403.
- Choi, J.H., Ng, H.Y., 2008. Effect of Membrane Type and Material on Performance of a Submerged Membrane Bioreactor. *Chemosphere*, 71, 853–859.
- Choo, K.H., Lee, C.H., 1996. Effect of Anaerobic Digestion Broth Composition on Membrane Permeability. *Water Science and Technology*, 34, 173-179.
- Chou, W., Yu, D., Yang, M., 2005. The Preparation and Characterization of Silver-Loading Cellulose Acetate Hollow Fiber Membrane for Water Treatment. *Polymers for Advanced Technologies*, 16, 600–607.

- Chua, H.C., Arnot, T.C., Howell, J.A., 2002. Controlling Fouling in Membrane Bioreactors Operated with a Variable Throughput. *Desalination*, 149, 225-229.
- Cicek, N., Dionysiou, D., Suidan, M.T., Ginestet, P., Audic, J.M., 1999. Performance Deterioration and Structural Changes of a Ceramic Membrane Bioreactor due to Inorganic Abrasion. *Journal of Membrane Science*, 163, 19-28.
- Cruza, M.C., Ruano, G., Wolf, M., Hecker, D., Vidaurre, E.C., Schmittgens, C., Verónica, B.R., 2014. Plasma Deposition of Silver Nanoparticles on Ultrafiltration Membranes: Antibacterial and Anti-Biofouling Properties. *Chemical Engineering Research and Design*, In Press.
- De Gussemé, B., Hennebel, T., Christiaens, E., Saveyn, H., Verbeken, K., Fitts, J.P., Boon, N., Verstraete, W., 2011. Virus Disinfection in Water by Biogenic Silver Immobilized in Polyvinylidene Fluoride Membranes. *Water Research*, 45, 1856-1864.
- Defrance, L., Jaffrin, M.Y., Gupta, B., Paullier, P., Geaugey, V., 2000. Contribution of Various Constituents of Activated Sludge to Membrane Bioreactor Fouling. *Bioresource Technology*, 73, 105-112.
- Engin, G., Erhan, E., İnce, M., 2007. Kemerburgaz-Odayeri Düzenli Depo Sahası Sızıntı Sularının Yüksek Performanslı Kompakt Membran Biyoreaktörlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması. pp.34-35.
- Ersöz, M., Çengeloğlu, Y., Gezgin, S., Tor, A., Arslan, G., Özmen, M., Edebali, S., Koyuncu, H., 2010. Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderilmesi. Proje No: 106Y299.
- Fane, A.G., Tang, C.Y., Wang, R., 2011. *Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis*. Nanyang Technological University, Singapore.
- Guo, W., Ngo, H., Li, J., 2012. A Mini-Review on Membrane Fouling. *Bioresource Technology*, 122, 27-34.
- Hamouda, S.B., Nguyen, Q.T., Langevin, D., Chappey, C., Roudesli, S., 2007. Polyamide 12-Polytetramethyleneoxide Block Copolymer Membranes with Silver Nanoparticles-Synthesis and Water Permeation Properties. *Reactive & Functional Polymers*, 67, 893-904.
- Hasar, H., 2001. Batık Membran-Aktif Çamur Sistemlerinin Arıtma Kapasitesinin Geliştirilmesi Ve Modellenmesi. pp. 10-12.
- Hong, S.P., Bae, T.H., Tak, T.M., Hong, S., Randall, A., 2002. Fouling Control in Activated Sludge Submerged Hollow Fiber Membrane Bioreactors. *Desalination*, 143, 219-228.

- Huang, J., Wang, H., Zhang K., 2014. Modification of PES Membrane with Ag-SiO<sub>2</sub>: Reduction of Biofouling and Improvement of Filtration Performance. *Desalination*, 336, 8-17.
- Huyskens, C., Brauns, E., Van Hoof, E., De Wever, H., 2008. A New Method for the Evaluation of the Reversible and Irreversible Fouling Propensity of MBR Mixed Liquor. *Journal of Membrane Science*, 323, 185-192.
- İmer, D., 2011. Jet loop membran biyoreaktör (jlmbr) sisteminde mikrofiltrasyon membranlarının kirlenme özelliklerinin membran tipine ve gözenek boyutuna bağlı olarak incelenmesi.
- Judd, S.J., 2001. A Review of Fouling of Membrane Bioreactors in Sewage Treatment, School of Water Sciences. Cranfield University, UK.
- Kaleli, B., 2006, Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 83s, İstanbul.
- Koyuncu, İ., Topacik, D., Wiesner, M.R., 2004. Factors Influencing Flux Decline During Nanofiltration of Solutions Containing Dyes and Salts. *Water Research*, 38, 432-440.
- Köseoğlu, H., 2006. Hibrit Siyanürleme ve Yüksek Basıncılı Membran Prosesiyle Madencilik Atıksularından Gümüş Geri Kazanımı-Sentetik Su Deneyleri. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77s, Isparta.
- Kwak, S.Y., Kim, S., Kim, S., 2001. Hybrid Organic/Inorganic Reverse Osmosis (RO) Membrane for Bactericidal Anti-fouling. 1. Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Self-assembled Aromatic Polyamide Thin Film Composite (TFC) Membrane. *Environmental Science and Technology*, 35, 2388-2394.
- Le-Clech, P., Jefferson, B., Chang, I.S, Judd, S.J., 2003. Critical Flux Determination by the Flux-Step Method in a Submerged Membrane Bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 227, 81-93.
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G., 2006. Review: Fouling in Membrane Bioreactors Used in Wastewater Treatment. *Journal of Membrane Science*, 284, 17-53.
- Lee, S.Y., Kim, H.J., Patel, R., Im, S.J., Kim, J.H., Min, B.R., 2007. Silver Nanoparticles Immobilized on Thin Film Composite Polyamide Membrane: Characterization, Nanofiltration, Antifouling Properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 18, 562-568.

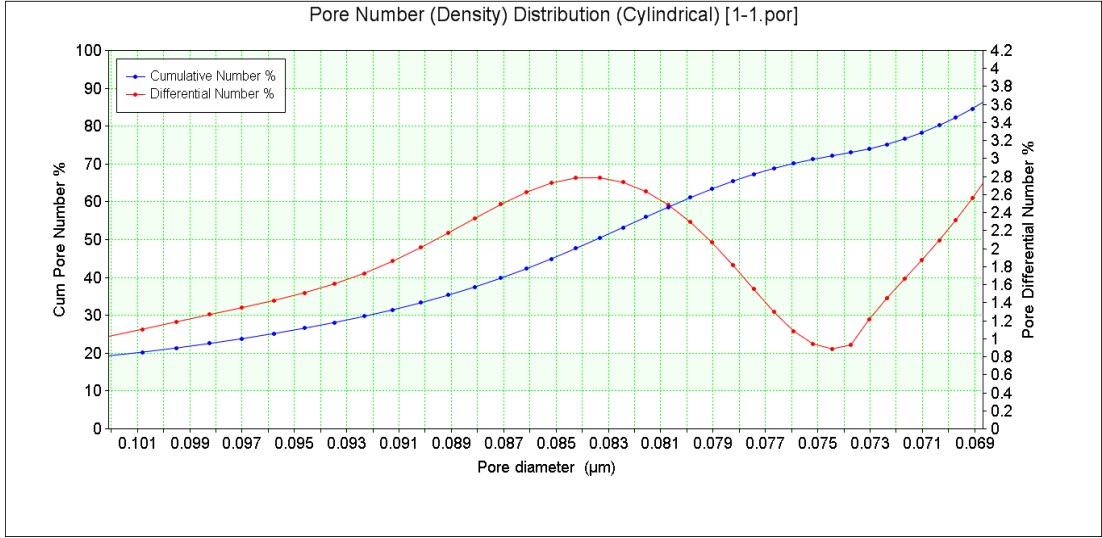
- Li, J.H., Shao, X.S., Zhou, Q., Li, M.Z., Zhang, Q.Q., 2013. The Double Effects of Silver Nanoparticles on the PVDF Membrane: Surface Hydrophilicity and Antifouling Performance. *Applied Surface Science*, 265, 663-670.
- Li, J.H., Yan, B.F., Shao, X.S., Wang, S.S., Tian, H.Y., Zhang, Q.Q., 2015. Influence of Ag/TiO<sub>2</sub> Nanoparticle on The Surface Hydrophilicity And visible-Light Response Activity of Polyvinylidene Fluoride Membrane. *Applied Surface Science*, 324, 82-89.
- Li, X., Pang, R., Li, J., Sun, X., Shen, J., Han, W., Wang, L., 2013. In Situ Formation of Ag Nanoparticles in PVDF Ultrafiltration Membrane to Mitigate Organic and Bacterial Fouling. *Desalination*, 324, 48-56.
- Nath, K., 2008. *Membrane Separation Processes*. New Delhi: Prentice-Hall of India.
- Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P., Hilal, N., 2013. Polymeric Membranes Incorporated with Metal/Metal Oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review. *Desalination* 308, 15-33.
- Pinnau, I., Freeman, B.D., 1999. Formation and Modification of Polymeric Membranes: Overview, in *Membrane Formation and Modification*. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC., 239.
- Son, W.K., Youk, J.H., Lee, T.S., Park, W.H., 2004. Preparation of Antimicrobial Ultrafine Cellulose Acetate Fibers with Silver Nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 1632-1637.
- Son, W.K., Youk, J.H., Park, W.H., 2006. Antimicrobial Cellulose Acetate Nanofibers Containing Silver Nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 65, 430-434.
- Stephenson, T., Brindle, K., Judd, S., Jefferson, B., 2000. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, ISBN 1-900222-07-8, IWA Publishing, UK.
- Taurozzi, J.S., Arul, H., Bosak, V.Z., Burban, A.F., Voice, T.C., Bruening, M.L., Tarabara, V.V., 2008. Effect of Filler Incorporation Route on the Properties of Polysulfone-Silver Nanocomposite Membranes of Different Porosities. *Journal of Membrane Science* 325, 58-68.
- Todaro, C.L., Vogel H.C., 1997. *Fermentation and Biochemical Engineering Handbook: Principles, Process Design, and Equipment*. Noyes Publications, USA, pp. 243-244.
- Ulbricht, M., 2006. Advanced Functional Polymer Membranes. *Polymer*, 47, 2217-2262.

- Water Environment Federation, 2001. Membrane Bioreactors: Feasibility and Use in Water Reclamation. ISBN 1-893664-36-8, Water Environment Research Foundation (WERF), USA.
- WHO (World Health Organization), 2004. Silver in drinking water. In: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, Geneva.
- Wisniewski, C., Grasmick, A., 1998. Floc Size Distribution in a Membrane Bioreactor and Consequences for Membrane Fouling. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 138, 403-411.
- Yang, W., Cicek, N., Ilg, J., 2006. State-of-the-Art of Membrane Bioreactors: Worldwide Research and Commercial Applications in North America. Journal of Membrane Science, 270, 201-211.
- Yiğit, N.Ö., 2007. Membran Biyoreaktörü ile (MBR) Evsel Atıksu Arıtımı. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 157s, Isparta.
- Yoon, S.H., Kang, I.J., Lee, C.H., 1999. Fouling of Inorganic Membrane and Flux Enhancement in Membrane- Coupled Anaerobic Reactor. Separation Science and Technology, 35, 709-724.
- Yu, D.G., Teng, M.Y., Chou, W.L., Yang, M.C., 2003. Characterization and Inhibitory Effect of Antibacterial PAN-Based Hollow Fiber Loaded with Silver Nitrate. Journal of Membrane Science, 225, 115-123.
- Yun, M.A., Yeon, K.M., Park, J.S., Lee, C.H., Chun, J., Lim, D.J., 2006. Characterization of Biofilm Structure and Its Effect on Membrane Permeability in MBR for Dye Wastewater Treatment. Water Research, 40, 45-52.
- ZENON Environmental Inc., 2002. [www.zenon.com](http://www.zenon.com). Oakville, Ontario, Kanada.
- Zhang, M., Field, R.W., Zhang, K., 2014. Biogenic Silver Nanocomposite Polyethersulfone UF Membranes with Antifouling Properties. Journal of Membrane Science, 471, 274-284.
- Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q., Alvarez P.J.J., 2009. Polysulfone Ultrafiltration Membranes Impregnated with Silver Nanoparticles Show Improved Biofouling Resistance and Virus Removal. Water Research, 43, 715-723.

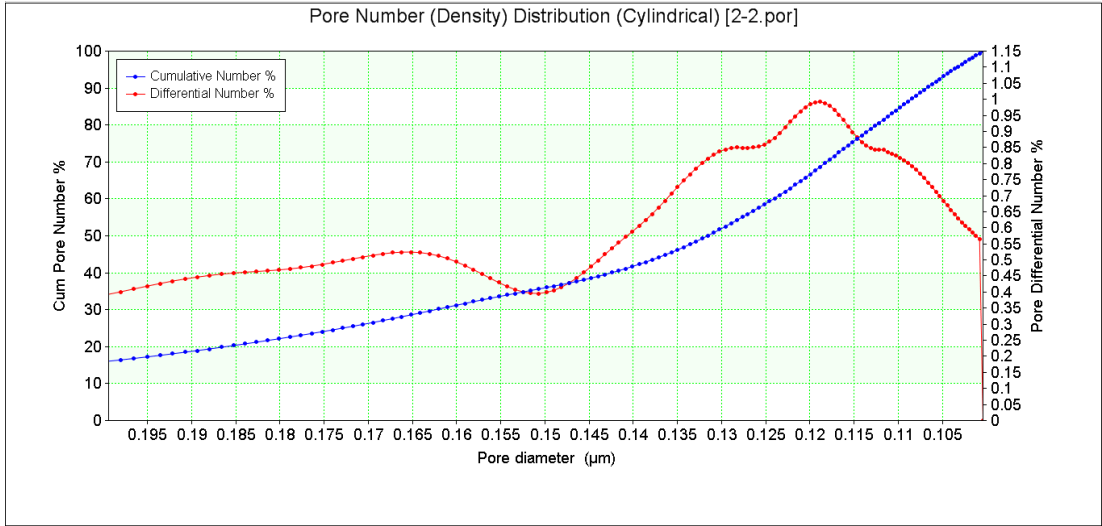
## **EKLER**

### **EK A. Grafikler**

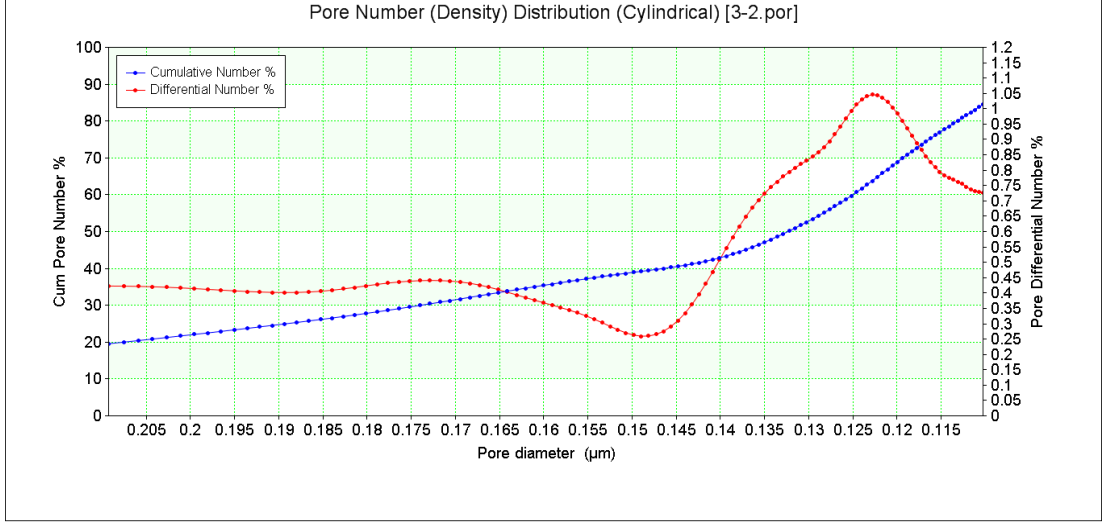
## EK A. Grafikler



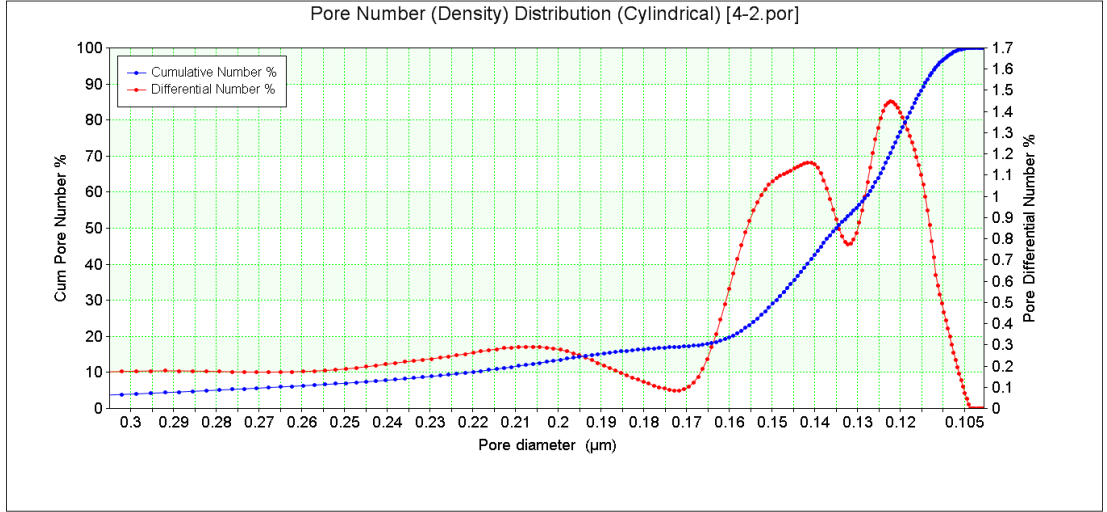
Şekil A.1. Saf PES membrana ait gözenek boyutu dağılımı



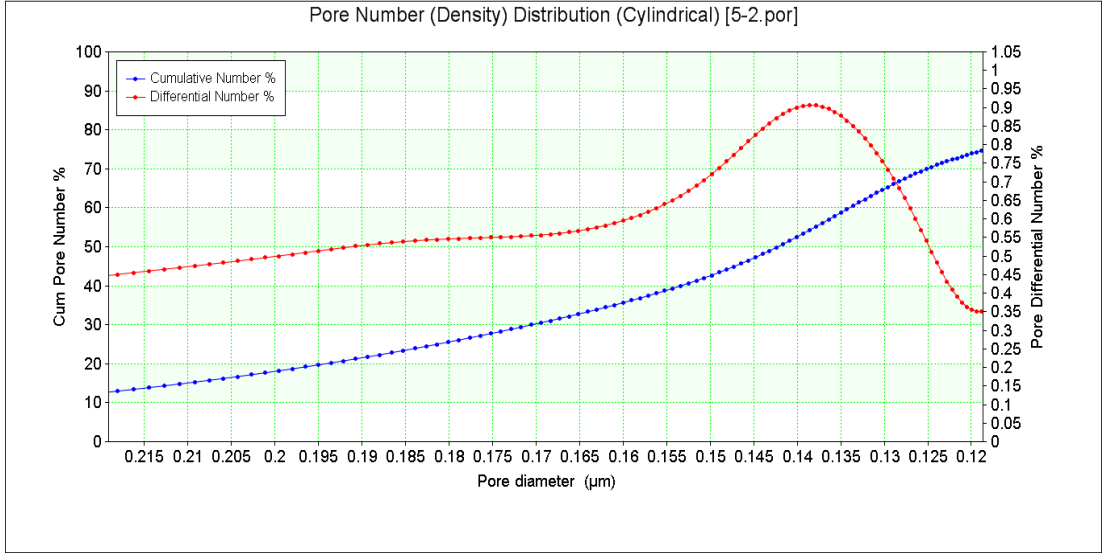
Şekil A.2. 0.4AgNP-PES membrana ait gözenek boyutu dağılımı



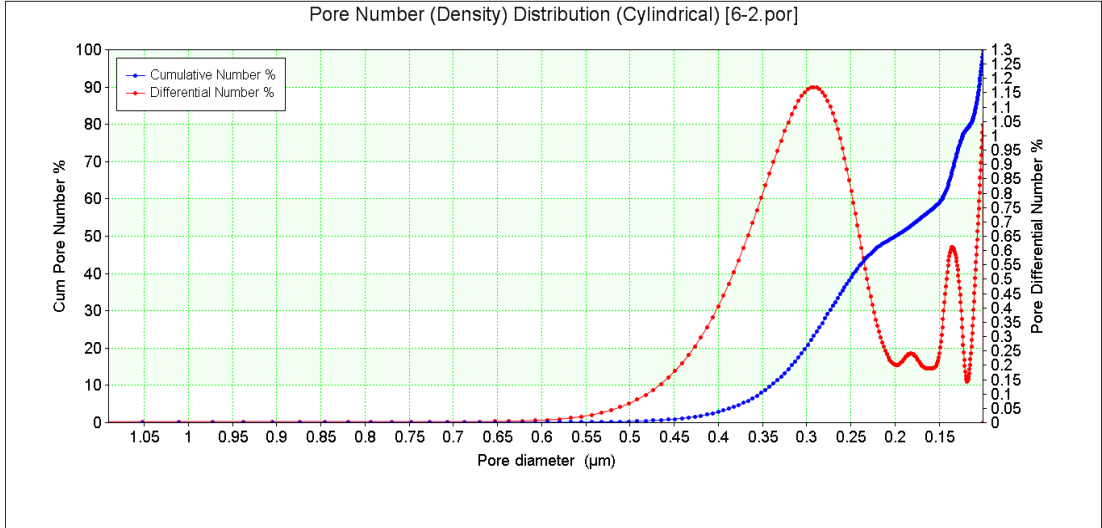
Şekil A.3. 0.8AgNP-PES membrana ait gözenek boyutu dağılımı



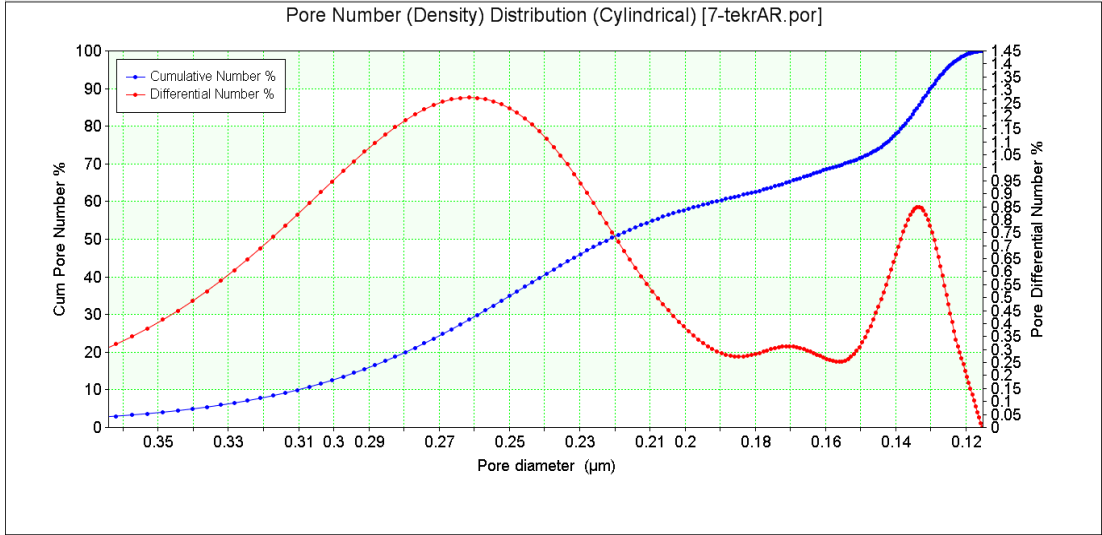
Şekil A.4. 1.2AgNP-PES membrana ait gözenek boyutu dağılımı



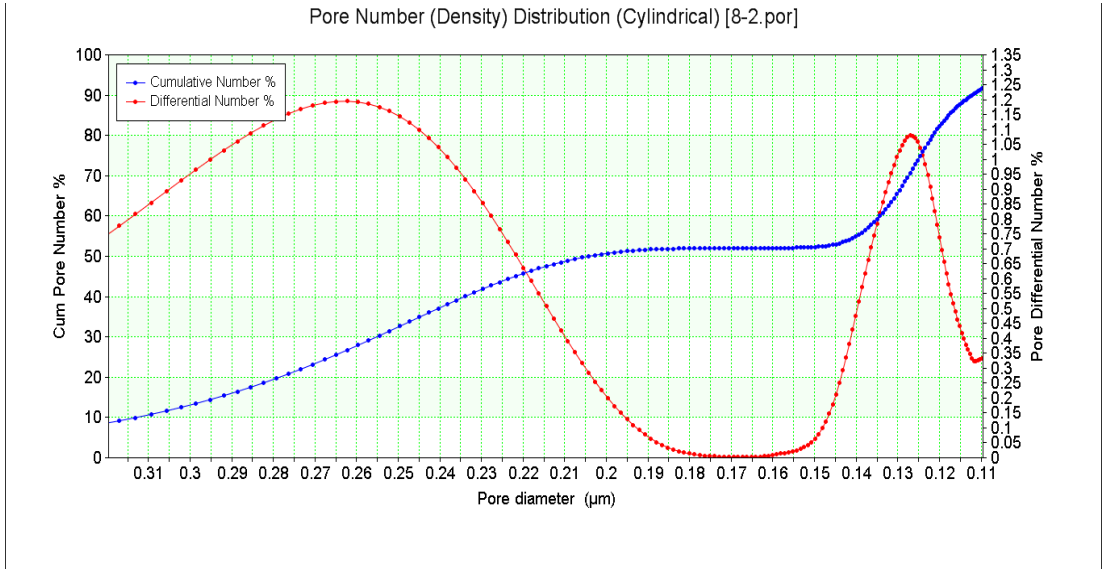
Şekil A.5. Saf PVDF membrana ait gözenek boyutu dağılımı



Şekil A.6. 0.4AgNP-PVDF membrana ait gözenek boyutu dağılımı



Şekil A.7. 0.8AgNP-PVDF membrana ait gözenek boyutu dağılımı



Şekil A.8. 1.2AgNP-PVDF membrana ait gözenek boyutu dağılımı

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Benan YAZICI  
Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1988  
Medeni Hali : Bekâr  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : benanyazici@gmail.com



## Eğitim Durumu

Lise : İzmir Karataş Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi, 2006  
Lisans : SDÜ, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği

## Mesleki Deneyim

HRÜ Mühendislik Fakültesi 2013-(halen)

## Yayınları

- Atasoy, A.D., Yeşilnacar, M.İ., Yazıcı, B., 2013. Fluoride adsorption on the raw clays. AWERProcedia Advances in Applied Sciences. Proceedings of Gobal Conference on Environmental Studies (CENVISU-2013), 24-27 April, 2013, Antalya.
- Gelener, S., Serin, Ş., Yazıcı, B., Toprak, D., Yeşilnacar, M.İ., 2013. Şanlıurfa İli Katı Atık Yönetiminin Değerlendirilmesi. V. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, 29 Mayıs-1 Haziran, 2013, Kocaeli.
- Taş, B., Şile, M., Parlak, E.B., Yazıcı, B., Keskin, Y., Köseoğlu-İmer, D.Y., Koyuncu, İ., 2013. Yenilikçi Nanokompozit Polimerik Membranların Filtrasyon Performanslarının ve Biyokirlenme Mekanizmalarının Belirlenmesi. 3. Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, 26-27 Eylül, 2013, Elazığ.
- Yazici, B., Civelekoglu, G., Isguder, Z.I., Taflan, S., Ikizoglu, B., 2013. Investigation the Effectiveness of Ultrasonic Radiation in Anaerobic Waste Activated Sludge Decomposition. AWERProcedia Advances in Applied Sciences. Proceedings of Gobal Conference on Environmental Studies (CENVISU-2013), 24-27 April, 2013, Antalya.

