



**GÖZENEKLİ VE GÖZENEKSİZ HİDROFOBİK GAZ
TRANSFER HOLLOW FİBER MEMBRANLARIN
ÜRETİMİ VE UYGULAMASI**

DOKTORA TEZİ
Yük. Müh. Yunus AKSOY
(121112202)

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği
Programı: Çevre Teknolojisi
Danışman: Prof. Dr. Halil HASAR

TEMMUZ - 2018

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ






GÖZENEKLİ VE GÖZENEKSİZ HİDROFOBİK GAZ TRANSFER HOLLOW
FİBER MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE UYGULAMASI

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Yunus AKSOY

(121112202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.06.2018
Tezin Savunulduğu Tarih : 23.07.2018

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halil HASAR (F.Ü) 
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail KOYUNCU (İ.T.Ü) 
: Doç. Dr. Özge HANAY (F.Ü) 
: Dr. Öğr.Üyesi Mehtap TANYOL (Munzur Ü) 
: Dr. Öğr.Üyesi Şule TATAR (Munzur Ü) 

TEMMUZ - 2018

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam süresince bana değerli görüş ve katkılarıyla yol gösteren, çalışmamın her kademesinde büyük bir özveri göstererek bana yardımcı olan danışman hocam Prof. Dr. Halil HASAR'a,

Membran üretimi ve karakterizasyonu hakkında yaptığı tavsiyeler ve değerlendirmeler için Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya

Deneysel çalışmalarımda yardımcı olan Araştırma Görevlileri Türker TÜRKEN, Gülsüm Melike ÜRPER, Aytekin Çelik, Yük. Müh. Ekrem AYDIN, Tekniker Hakan BALCI, değerli kardeşim Birdal ÖZCAN ve Lisans Öğrencisi Orhan AYDIN'a

Destekleri, moral motivasyonları ve dostukları için başta Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer NACAR KOÇER, Doç. Dr. Gülşad ŞENEL USLU, Arş. Gör. Barbaros DURMUŞ ve diğer değerli bölüm hocalarım, Doktora Öğrencisi Hande TÜRK, bölüm çalışmamız İhsan İNCİ ve Arş. Gör. Sevda AYAR'a

Hayatım boyunca aldığım kararlarda beni destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda sonuna kadar devam etme cesareti veren sevgili aileme,

Ayrıca, 115Y106 nolu "Gözenekli ve Gözeneksiz Hidrofik Gaz Transfer Hollow Fiber Membranların Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı proje kapsamında doktora çalışmamın yürütülmesi için maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a

Ve emeği geçen herkese,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yunus AKSOY
ELAZIĞ-2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
TABLolar LİSTESİ	XVI
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVII
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Anlam ve Önemi.....	1
1.2. Tezin Amaç ve Kapsamı.....	2
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İnce Boşluklu (Hollow Fiber) Membranların Üretim Prosesi	3
2.2. İnce Boşluklu Membranların Üretim Teknikleri.....	4
2.3. İnce Boşluklu Membranların Üretiminde Etkili Olan Parametreler	5
2.3.1 Polimer tipi ve miktarı	6
2.3.2 Çözücü ve polimer çözeltisindeki katkı madde tipi ve konsantrasyonu.....	6
2.3.3 Polimer çözeltisinin akış oranı	8
2.3.4 İç koagülant türü	9
2.3.5 Çekme (sardırma) hızı	10
2.3.6 Hava boşluğu	11
2.3.7 Koagülasyon banyosunun içeriği ve sıcaklığı	12
2.4. Faz Ayrım Membranlarının Oluşum Mekanizması	13
2.5. Gaz Transfer Membranları	15
2.6. Membran Biyofilm Reaktör	16
2.6.1 O ₂ 'e dayalı membran biyofilm reaktör	18
2.6.2 H ₂ 'e dayalı membran biyofilm reaktör	19
2.6.3 Membran biyofilm reaktörlerinde azot giderimine yönelik yapılan çalışmalar	21
3. MATERYAL VE METOD	28

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler.....	28
3.2. İnce Boşluklu Membranların Polimer Çözeltisi Hazırlama Prosedürü.....	28
3.2.1 Polimer çözeltisinin hazırlanması	28
3.2.2 İç koagülant çözeltisinin hazırlanması	29
3.3. İnce Boşluklu Membranların Üretimi	29
3.3.1 İnce boşluklu membranların üretimi sonrası işlemler	30
3.3.2 Gaz transfer performansları için test modüllerinin hazırlanması	31
3.4. İnce Boşluklu Membranların Karakterizasyonu	32
3.4.1 Membran çözeltisi karakterizasyonu	32
3.4.2 Yüzey temas açısı ölçümleri.....	32
3.4.3 Stereo mikroskop görüntüleme.....	33
3.4.4 Taramalı elektron mikroskop görüntüleme	34
3.4.5 FTIR-ATR analizleri	34
3.4.6 Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri	35
3.4.7 Mekanik dayanım testleri	35
3.4.8 Gaz transfer performanslarının belirlenmesi	36
3.5. Membran Biyofilm Reaktörler	37
3.6. Membran Biyofilm Reaktörlerin İşletime Alınması	39
3.7. Sentetik Atık Su Karakteristikleri	39
3.8. İşletme Şartları	40
3.9. Analitik Metotlar	41
3.10. Akı Hesapları.....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1. İnce Boşluklu Membran Üretimi için Ön Çalışmalar	43
4.2. İnce Boşluklu Membranların Üretim Parametreleri.....	43
4.3. Stereo Mikroskop ve SEM Görüntülerinin Analizi.....	46
4.4. Polimer Çözeltisinin Viskozite Değerleri	51
4.5. Temas Açısı Sonuçları	52
4.6. Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçları.....	55
4.7. FTIR-ATR Sonuçları	57
4.8. Mekanik Dayanım Analiz Sonuçları	59
4.9. İnce Boşluklu Membranların Oksijen Difüzyon Katsayılarının Sonuçları	60
4.10. Hidrojene Dayalı Membran Biyofilm Reaktör (H ₂ -MBfR) Sonuçları.....	61
4.11. Oksijene Dayalı Membran Biyofilm Reaktör (O ₂ -MBfR) Sonuçları.....	66

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
6. KAYNAKLAR	73
7. EK-A	85
ÖZGEÇMİŞ	111



ÖZET

Gözenekli ve Gözeneksiz Hidrofobik Gaz Transfer Hollow Fiber Membranların Üretimi ve Uygulaması

Bu doktora tezi kapsamında, kuru ve ıslak faz ayrımı metoduyla gözenekli ve gözeneksiz hidrofobik gaz transfer ince boşluklu membranların üretimi ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca karakterizasyon sonuçlarına göre en iyi gaz transfer performansı gösteren ince boşluklu membran laboratuvar ölçekli O₂ ve H₂'e dayalı membran biyofilm reaktörlerde kullanılabilirliği test edilmiştir.

İnce boşluklu membranların üretim ve karakterizasyon çalışmaları Prof. Dr. Dinçer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri ve Araştırma (MEM-TEK) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Pilot ölçekli ince boşluklu membran üretim cihazı kullanılarak kuru ve ıslak faz ayrımı metoduyla ince boşluklu membranlar üretilmiştir. Üretim çalışmalarında membran morfolojisi ve performansına etki eden parametrelerden çekme ve iç koagülant çözeltilerinin içeriği ve hava boşluğu mesafesi değiştirilerek denenmiştir. Çekme çözeltilerinde ağırlıkça %20-30 PVDF (Poliviniliden Florid), ağırlıkça %2,5-5 PA (Propiyonik Asit) ya da PVP K10 (Polivinilpirolidon) ve NMP (N Metil Prolidon) karışımları, iç koagülant sıvısı olarak ya tamamen su ya da %70 ve 90 oranlarında NMP ile su karışımları kullanılmıştır. Üretimler 0 ve 10 cm'lik hava boşluğu mesafelerinde gerçekleştirilmiştir. Her üretim prosesi öncesi çekme çözeltilerinden alınan numunelerin viskozite değerleri ölçülmüştür. Üretilen bütün membranların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. İnce boşluklu membranların karakterizasyon çalışmaları Stereo ve SEM görüntülerinin alınması, yüzey temas açılarının tespiti, gerçekleştirilen FTIR-ATR analizleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, mekanik dayanım testleri ve gaz transfer performanslarının belirlenmesiyle tamamlanmıştır. SEM görüntülerinin ışığında tez kapsamında hedeflenen gözenekli ve gözeneksiz ince boşluklu membranların üretildiği sonucuna varılmıştır. Gaz transfer performans testleri sonucu çekme çözelti kompozisyonu ağırlıkça %25 PVDF / 70 NMP / 5 PVP K10, iç koagülant sıvısının ise tamamen su olduğu ve 10 cm'lik hava boşluğu mesafesinde gerçekleştirilerek üretilen ince boşluklu membranın en yüksek oksijen transfer katsayısına sahip olduğu tespit edilmiştir. FTIR-

ATR analizleriyle PA'nın membran matriksinde tutulmadığı görülmüştür. Bu nedenle gaz transfer performansını arttıracakları öngörülen PA'nın bu anlamda bir etkisi olmamıştır.

Üretim ve karakterizasyon çalışmalarının devamında en iyi gaz transfer özelliğine sahip ince boşluklu membran O₂'e ve H₂'e dayalı membran biyofilm reaktörlerde gaz transferi ve destek tabakası görmesi amacıyla kullanılmıştır. Çalışmanın bu kısmında hidrojene ve oksijene dayalı membran biyofilm reaktörlerinde (MBfR) nitrat indirgenmesi ve amonyum oksidasyonu incelenmiştir. Farklı hidrolik bekletme süreleri (HRT) ve farklı gaz basınç şartları denenmiştir. Her iki sistemde reaktörlerin ilk çalışma şartları dikkate alınmadığında H₂'e dayalı membran biyofilm reaktöründe en yüksek nitrat azotu giderimi hidrolik bekletme süresinin 12 st, hidrojen gaz basıncının 4 psi ve 10 mg/L giriş nitrat azotu beslemesinin yapıldığı işletme şartlarında %74 şeklinde gerçekleşmiştir. O₂'e dayalı membran biyofilm reaktöründe en yüksek amonyum oksidasyonu hidrolik bekletme süresinin 7,5 st, oksijen gaz basıncının 4 psi ve 15 mg/L giriş amonyum azotu beslemesinin yapıldığı işletme şartlarında %83 şeklinde gerçekleşmiştir. Reaktör işletimi sırasında ince boşluklu membran gaz transfer görevini kabarcıksız bir şekilde gerçekleştirmiştir.

Anahtar kelimeler: gaz transfer, hidrofobik, faz ayrımı, MBfR

SUMMARY

Preparation and Application of Porous and Nonporous Hydrophobic Gas Transfer Hollow Fiber Membranes

In this doctoral thesis, production and characterization studies of porous and nonporous hydrophobic hollow fiber membranes were carried out by dry/jet wet phase inversion method. In addition, the hollow fiber which exhibits the best gas transfer performance according to characterization results has been tested for its utility in laboratory scaled O₂ and H₂ based membrane biofilm reactors.

Production and characterization studies of hollow fiber membranes were carried out in Prof. Dr. Dinçer TOPACIK National Research Center on Membrane Technologies laboratories. Hollow fiber membranes were produced by dry/jet wet phase inversion method using a pilot-scale hollow fiber production device. In the production studies, parameters such as dope and bore liquid contents and air gap distance which affect the membrane morphology and performance were tested by varying. In the spinning solution, 20-30% wt. PVDF (Polyvinylidene fluoride), 2.5-5% wt. PA (Propionic acid) or PVP K10 (Polyvinylpyrrolidone) and NMP (N methyl pyrrolidone) mixtures, fully water or mixtures of water with NMP at either 70% or 90% as a bore liquid were used. The productions were carried out at 0 and 10 cm air gap distances. Viscosity values of samples taken from spinning solutions before each production process were tested. Characterization studies of all produced membranes have been carried out. Characterization studies of hollow fiber membranes have been completed by taking Stereo and SEM images, detecting surface contact angles, progressing FTIR-ATR analyzes, surface roughness measurements, mechanical strength tests and determining gas transfer performances. In the light of SEM images, it has been concluded that porous and nonporous hollow fiber membranes could be produced in the scope of the thesis. The gas transfer performance tests have been found to have the highest oxygen transfer coefficient the hollow fiber membrane with a spinning solution composition 20% wt. PVDF / 70% wt. NMP / 5% PVP K10, the bore liquid being completely water and produced at 10 cm air gap distance. FTIR-ATR analyzes showed that

PA was not retained in the membrane matrix. For this reason, the PA which is supposed to increase the gas transfer performance has no effect in this sense.

In the continuation of the production and characterization studies, the hollow fiber membrane which has the best gas transfer performance was used to provide gas transfer and support layer in O₂ and H₂ based membrane biofilm reactors. In this part of the study, the reduction of nitrate and ammonium oxidation in hydrogen and oxygen based membrane biofilm reactors (MBfR_S) were investigated. Different hydraulic retention times (HRT) and gas pressure conditions have been tried. In both systems, when the initial operating conditions were not taken into consideration, the highest nitrate nitrogen removal in the H₂-based membrane biofilm reactor was 74% at 12 h of HRT, 4 psi of hydrogen gas pressure and 10 mg/L of influent nitrate nitrogen. The highest ammonium oxidation in the O₂-based membrane biofilm reactor was 83% at 7.5 h HRT, 4 psi O₂ pressure and 15 mg/L of influent ammonium nitrogen. The hollow fiber membrane performed the gas transfer function without bubble during the operation of reactor.

Keywords: gas transfer, hydrophobic, phase inversion, MBfR

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Nozulun şematik gösterimi	3
Şekil 2.2. İnce boşluklu membran üretim prosesinin şematik gösterimi	4
Şekil 2.3. Döküm çözeltisinin daldırma sonrası ($t < 1$ sn) izlediği yollar (a) ani ayırım ve (b) gecikmeli ayırım	14
Şekil 2.4. (a) Eş-difüzyonel biyofilm (b) ters-difüzyonel biyofilm.	17
Şekil 3.1. Çözelti hazırlama düzeneği	29
Şekil 3.2. İnce boşluklu membran üretim cihazı	30
Şekil 3.3. İnce boşluklu membran üretim akış diyagramı	30
Şekil 3.4. Membranların etiketlenmesi ve saf suda bekletilmesi	31
Şekil 3.5. Membran test modülleri	31
Şekil 3.6. Viskozimetre cihazı	32
Şekil 3.7. Temas açısı ölçüm cihazı	33
Şekil 3.8. Stereo mikroskop	33
Şekil 3.9. (A) Taramalı elektron mikroskobu ve (B) Au-Pd kaplama cihazı	34
Şekil 3.10. Perkin Elmer FTIR-ATR cihazı	34
Şekil 3.11. Optik profilometre cihazı	35
Şekil 3.12. Mekanik dayanım ölçme cihazı	36
Şekil 3.13. Oksijen difüzyon hızlarının belirlenmesi için kurulan test düzeneği	37
Şekil 3.14. Tam karışımli ince boşluklu membran biyofilm reaktörlerin şematik gösterimi	38
Şekil 3.15. Laboratuvar ölçekli membran biyofilm reaktör sistemi	38
Şekil 4.1. A) 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PVP K10/ 100 Su/ 10 cm membrana ait kesit görüntüsü B) 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PA/ 100 Su/ 10 cm membrana ait kesit görüntüsü C) 30 PVDF+ 70 NMP/ 100 Su/ 0 cm membrana ait kesit görüntüsü	47
Şekil 4.2. 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PVP K10/ 100 Su/ 10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	48
Şekil 4.3. 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PA / 100 Su/ 10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	49

Şekil 4.4. 30 PVDF+ 70 NMP/ 100 Su/ 0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	50
Şekil 4.5. Polimer çözeltilerinin viskozite değerleri	51
Şekil 4.6. Katkısız ve PVP K10 katkılı membranlara ait temas açısı değerleri	53
Şekil 4.7. Katkısız ve PA katkılı membranlara ait temas açısı değerleri	54
Şekil 4.8. A) 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PVP K10/ 100 Su/ 10 cm membrana ait optik profilometre görüntüsü B) 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PA/ 100 Su/ 10 cm membrana ait optik profilometre görüntüsü C) 30 PVDF+ 70 NMP/ 100 Su/ 0 cm membrana ait optik profilometre görüntüsü	55
Şekil 4.9. 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PVP K10/ 100 Su/ 10 cm membrana ait FTIR-ATR grafiği	57
Şekil 4.10. 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PA/ 100 Su/ 10 cm membrana ait FTIR-ATR grafiği	57
Şekil 4.11. 30 PVDF+ 70 NMP/ 100 Su/ 0 cm membrana ait FTIR-ATR grafiği.....	58
Şekil 4.12. Gaz geçirgen ince boşluklu membranların Young's Modulus değerleri	59
Şekil 4.13. Gaz geçirgen ince boşluklu membranların 2 psi basınçta difüzyon katsayıları	60
Şekil 4.14. H ₂ -MBfR sisteminde ortalama denitrifikasyon verimi, nitrat azotu ve nitrit azotu çıkış konsantrasyonları.....	64
Şekil 4.15. H ₂ -MBfR sisteminde farklı hidrolik bekletme süreleri ve H ₂ gaz basınçlarına bağlı olarak ortalama denitrifikasyon verimi ve azotlu bileşiklerin çıkış konsantrasyonları	65
Şekil 4.16. H ₂ -MBfR sisteminde değişen NO ₃ -N akıları ve NO ₃ -N, H ₂ eşdeğer akıları.....	65
Şekil 4.17. H ₂ -MBfR sisteminde farklı hidrolik bekletme süreleri ve H ₂ gaz basınçlarında ortalama NO ₃ -N, H ₂ eşdeğer akıları.....	66
Şekil 4.18. O ₂ -MBfR sisteminde ortalama giriş ve çıkış amonyum azotu, nitrat azotu ve nitrit azotu çıkış konsantrasyonları	68
Şekil 4.19. O ₂ -MBfR sisteminde farklı hidrolik bekletme süreleri ve O ₂ gaz basınçlarına bağlı olarak ortalama nitrifikasyon verimi ile giriş ve çıkış amonyum azotu, nitrat azotu ve nitrit azotu çıkış konsantrasyonları.....	69
Şekil 4.20. O ₂ -MBfR sisteminde değişen NH ₄ -N akıları ve NH ₄ -N, O ₂ eşdeğer akıları.....	69
Şekil 4.21. O ₂ -MBfR sisteminde farklı hidrolik bekletme süreleri ve O ₂ gaz basınçlarında ortalama NH ₄ -N, O ₂ eşdeğer akıları.....	70
Şekil A.1. 20 PVDF+ 80 NMP/ 100 Su/ 0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	85

Şekil A.2. 20 PVDF+ 80 NMP/ 100 Su/ 10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	85
Şekil A.3. 20 PVDF+ 80 NMP/ 70NMP+30Su/ 0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	86
Şekil A.4. 20 PVDF+ 80 NMP/ 70NMP+30Su/ 10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	86
Şekil A.5. 20 PVDF+ 80 NMP/ 90NMP+10Su/ 0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	87
Şekil A.6. 20 PVDF+ 80 NMP/ 90NMP+10Su/ 10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	87
Şekil A.7. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PVP K10/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	88
Şekil A.8. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PVP K10/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	88
Şekil A.9. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PVP K10/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	89
Şekil A.10. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PVP K10/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	89
Şekil A.11. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PA/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	90
Şekil A.12. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PA/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	90
Şekil A.13. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PA/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	91
Şekil A.14. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PA/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	91
Şekil A.15. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PVP K10/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	92
Şekil A.16. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PVP K10/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	92
Şekil A.17. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PVP K10/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	93

Şekil A.18. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PVP K10/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	93
Şekil A.19. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PA/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	94
Şekil A.20. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PA/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	94
Şekil A.21. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PA/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	95
Şekil A.22. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PA/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	95
Şekil A.23. 25 PVDF+ 75NMP/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	96
Şekil A.24. 25 PVDF+ 75NMP/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	96
Şekil A.25. 25 PVDF+ 75NMP/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	97
Şekil A.26. 25 PVDF+ 75NMP/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	97
Şekil A.27. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PVP K10/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	98
Şekil A.28. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PVP K10/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	98
Şekil A.29. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PVP K10/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	99
Şekil A.30. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PVP K10/70NMP+30Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	99
Şekil A.31. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PVP K10/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	100
Şekil A.32. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PA/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	100
Şekil A.33. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PA/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	101

Şekil A.34. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PA/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	101
Şekil A.35. 25 PVDF+ 70NMP+5PVP K10/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	102
Şekil A.36. 25 PVDF+ 70NMP+5PVP K10/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	102
Şekil A.37. 25 PVDF+ 70NMP+5PVP K10/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	103
Şekil A.38. 25 PVDF+ 70NMP+5PVP K10/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	103
Şekil A.39. 25 PVDF+ 70NMP+5PA/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	104
Şekil A.40. 25 PVDF+ 70NMP+5PA/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	104
Şekil A.41. 25 PVDF+ 70NMP+5PA/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	105
Şekil A.42. 25 PVDF+ 70NMP+5PA/70NMP+30Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	105
Şekil A.43. 25 PVDF+ 70NMP+5PA/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	106
Şekil A.44. 30 PVDF+ 70NMP/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	106
Şekil A.45. 30 PVDF+ 70NMP/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü	107
Şekil A.46. 30 PVDF+ 70NMP/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	107
Şekil A.47. 30 PVDF+ 70NMP/70NMP+30Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	108
Şekil A.48. 30 PVDF+ 70NMP/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	108
Şekil A.49. 30 PVDF+ 67,5NMP+2,5PA/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	109

Şekil A.50. 30 PVDF+ 67,5NMP+2,5PA/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	109
Şekil A.51. 30 PVDF+ 67,5NMP+2,5PA/70NMP+30Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	110
Şekil A.52. 30 PVDF+ 67,5NMP+2,5PA/90NMP+10Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü.....	110



TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. Membran biyofilm reaktörlerin fiziksel özellikleri	39
Tablo 3.2. Sentetik atık su içeriği	40
Tablo 3.3. Eser mineral çözelti bileşimi	40
Tablo 3.4. Denitrifikasyon HF-MBfR işletme şartları.....	41
Tablo 3.5. Nitrifikasyon HF-MBfR işletme şartları.....	41
Tablo 4.1. İnce boşluklu membranların çözelti içerikleri, hava boşlukları ve üretilme durumları	44
Tablo 4.1. (Devam) İnce boşluklu membranların çözelti içerikleri, hava boşlukları ve üretilme durumları	45
Tablo 4.2. İnce boşluklu membranların üretimi için işletim parametreleri	46
Tablo 4.3. Gaz geçirgen ince boşluklu membranların optik profilometre analizinde ölçülen membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması (rms) değerleri.....	56
Tablo 4.4. Bu çalışma ile önceki denitrifikasyon çalışmalarının performans karşılaştırması	64
Tablo 4.5. Bu çalışma ile önceki nitrifikasyon çalışmalarının performans karşılaştırması	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

AA: Asetik asit

DGGE: Denature gradyan jel elektroforezi

DMAc: Dimetilasetamid

DMF: Dimetilformamid

DMSO: Dimetil sülfoksit

FTIR-ATR: Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre

HMBP: Hibrid membran biyofilm prosesi

H₂-MBFR: Hidrojene dayalı membran biyofilm reaktör

HRT: Hidrolik bekletme süresi

Hollow: İnce boşluk

kDA: Kilodalton

K_La: Kütle transfer katsayısı

MPa: Megapascal

NH₄-N: Amonyum azotu

NMP: N Metil Prolidon

NO₂-N: Nitrit azotu

NO₃-N: Nitrat azotu

O₂-MBFR: Oksijene dayalı membran biyofilm reaktör

PA: Propiyonik asit

Pa.s: Pascal.saniye

PEG: Polietilen glikol

ppm: Milyonda bir ölçü birimi

PSf: Polisülfon

psi: İnç kareye pound olarak uygulanan basınç

PVDF: Poliviniliden florid

PVA: Polivinil alkol

PVP : Polivinilpirolidon

rms: Kuadratik ortalama pürüzlülük

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

μ: Mikrogram

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Anlam ve Önemi

Temiz su yaşam için hayati önem taşır ve içilebilir su kaynakları yeryüzünde sınırlı miktardadır. Ayrıca gitgide zorlayıcı su kalitesi standartları ve bitmek bilmeyen su ihtiyaçlarını karşılamakta mevcut konvansiyonel sistemler zorlanmaktadır. Bu nedenle membran prosesleri gibi özel su arıtma teknolojilerine odaklanmamız gerekir. Membran teknolojileri konvansiyonel su arıtma proseslerinden çok daha az yer kaplayarak daha iyi bir çıkış suyu kalitesi sağlamaktadır. Membran endüstrisi; içme suyu, atık su ve endüstriyel atık su arıtımının yanı sıra tuzsuzlaştırma prosesleri için modifiye sistemler sağlayarak günden güne hızla gelişmektedir.

Membran temel olarak iki fazı ayıran ve çeşitli bileşenlerin seçici bir şekilde geçişini sınırlayan ince bir bariyer olarak tanımlanmaktadır. 1960'dan beri membran teknolojisi bilim insanlarının artarak devam eden laboratuvar çalışmalarından endüstriyel uygulamalara dönüştürülmüştür. Günümüzde membranlar deniz suyu ve acı suların tuzdan arındırılması, içme suyu üretimi, evsel ve endüstriyel atık suların arıtılması, su geri kazanımı ve yeniden kullanımı amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca membranlar hemodiyaliz üniteleri, kan oksijenatörleri ve kontrollü ilaç verme sistemleri gibi tıbbi cihazlarda da kullanılmaktadır. Membran ayırma prosesleri, enerji tüketimini düşürmek ve çevresel etkileri azaltmak için hibrit membran sistemleri gibi geleneksel arıtma sistemlerine giderek daha fazla entegre olmaktadır.

Bir membranın endüstriyel ayırma prosesleri için faydalı olabilmesi için yüksek akı, yüksek seçicilik, mekanik stabilite ve kirlenmeye karşı direnç, sıcaklık değişimlerini tolere etme yeteneği, üretim tekrarlanabilirliği, düşük üretim masrafları ve yüksek yüzey alanlı modüllere montajlanma kabiliyeti göstermelidir. Son 20 yıl içinde mevcut ticari membran malzemelerinden daha yüksek seçicilik ve geçirgenliğe sahip olan polimerlerin hazırlanmasında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir.

Geçmişte polimerik membranlar su ve atık su arıtımında daha çok katı/sıvı ayırımında kullanılmaktaydı. Gazın elektron alıcı ya da elektron verici olarak kullanıldığı ve membranların bu substratları hem su ortamına transferini sağlayan hem de

mikroorganizmalar için bir destek malzemesi görevini gören yeni ve gelişmekte olan MBfR'lerde hidrofobik gözenekli, yoğun ve kompozit polimerik membranlar kullanılmaya başlanmıştır. Laboratuvar ölçekli akademik çalışmalarda elde edilen sonuçlarda su ortamına transfer edilecek gazların bu tip membranlarla neredeyse tamamının transferinin gerçekleştiği, arıtma verimliliği konusunda da birçok yüksek hızda çalışan proseslere üstünlük sağladığı ortaya konmuştur. Aynı zamanda ters difüzyon mekanizmasıyla klasik biyofilm sistemlerinden daha avantajlı gözükmektedir.

Bu bağlamda MBfR teknolojisinin gelişiminde gaz transfer membranların üretimi önemli potansiyele sahiptir, keza bunların üretimi oldukça zordur. Çoğu ticari olarak temin edilen gaz transfer ince boşluklu membranlar yüksek sıcaklıklar altında termal uyarılma faz dönüşümüyle eriyik eğirme işlemi akabinde gerdirme yapılmaya yöntemiyle üretilmektedir. İnce boşluklu membranların çözelti çekme yönteminin kuru ve ıslak faz ayrımı çeşidiyle üretimi literatürde bulunmaması nedeniyle mevcut üretim tekniğine yeni bir alternatif oluşturacağı göz önünde tutulduğunda MBfR teknolojisinin gelişimi açısından önem arz etmektedir.

1.2. Tezin Amaç ve Kapsamı

Bu tez farklı üretim parametreleriyle ve değişen miktarlarda katkı maddeleri kullanarak gözenekli ve gözeneksiz hidrofobik gaz transfer ince boşluklu membranların kuru ve ıslak faz ayrımı metoduyla üretimi, karakterizasyonu ve üretim sonrası en iyi gaz transfer performansı veren ince boşluklu membran türüyle O₂ ve H₂'e dayalı MBfR sistemlerinde denenmesini amaçlamaktadır.

Birinci bölümde çalışmanın anlam ve önemi vurgulanmış, amaç ve kapsamı belirtilmiştir.

İkinci bölümde ince boşluklu membranların üretim teknikleri, membran biyofilm reaktörler ve uygulamaları ile ilgili literatür araştırması verilmiştir.

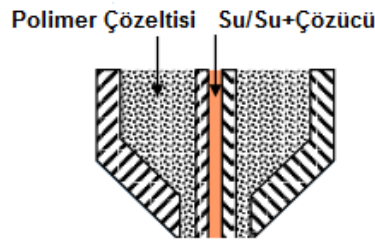
Üçüncü bölümde üretilen ve karakterizasyonu yapılan ince boşluklu membranların üretim ve karakterizasyon çalışmaları hakkındaki tüm bilgiler ve kurulup işletilen O₂ ve H₂'e dayalı MBfR reaktörlerin işletim şartları ile analitik metodlar verilmiştir.

Dördüncü bölümde çalışmanın amacı ve kapsamı çerçevesinde elde edilen deneysel sonuçlar verilmiştir. Beşinci bölümde ise tez çalışmasının sonuçları sunulmuştur.

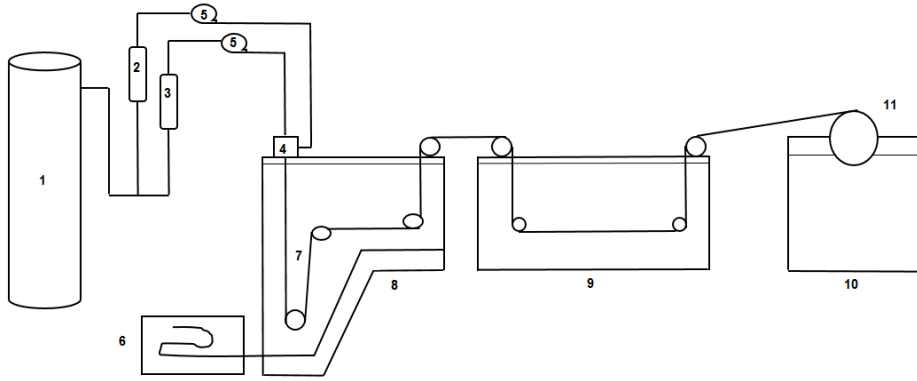
2. GENEL BİLGİLER

2.1. İnce Boşluklu (Hollow Fiber) Membranların Üretim Prosesi

İstenen morfolojiye sahip ince boşluklu membranların üretilmesi membran üretim prosesinin çeşitli akışkanlardan ve aynı zamanda çok bileşenli kütle transferinden oluşması nedeniyle zordur. Polimerik membranların ilk oluşumu polimer/çözücü/çözücü olmayan (yardımcı çözücü) karışımları içeren sıvı haldeki homojen polimer çözeltisidir. Polimer çözeltisi ince boşluklu membranları oluşturmak için bir iç koagülant sıvısı (çözücü/çözücü olmayan madde karışımı) ile halka şeklindeki bir nozul içinden geçirilir (Şekil 2.1). İnce boşluklu membran üretiminde nozul ekipmanı, üretim hammadde ve karışımlarına yön veren ve membran iç çapını belirleyen anahtar ekipmandır. Şekil 2.1’de de görüldüğü gibi polimer çözeltisi bir çember içine dökülmekte ve tam merkezden de su/su+çözücü akışı sağlanmaktadır. Nozul ekipmanının su banyosundan yüksekliği veya koagülant banyosundan uzaklığı ise membranın dış cidar kalınlığını etkilemektedir. Nozuldan geçişten sonra polimer çözeltisi çözücü olmayan banyoyla temas ettikten sonra faz ayrımı gerçekleşir. Diğer bir deyişle sıvı polimer çözeltisi katı haldeki ince boşluklu membranlara dönüşür ve oluşan fiberler çekme hattının sonunda döner bir tambur tarafından toplanır. Şekil 2.2’de ince boşluklu membran üretim prosesinin şematik gösterimi verilmiştir. Çekme prosesinde iki noktada faz ayrımı gerçekleşir: (i) polimer çözeltisi ile iç koagülant sıvısı arayüzeyinde yavaş faz ayrımı, (ii) polimer çözeltisi ile çözücü olmayan banyo arasındaki arayüzeyde daha hızlı faz ayrımı meydana gelir. Bu faz ayrılma prosesleri arasındaki kinetik fark, istenen asimetric membran yapılarının oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Oh, 2014).



Şekil 2.1. Nozulun şematik gösterimi



1) Azot gazı, 2) Çözelti tankı, 3) İç koagülant tankı, 4) Nozul, 5) Pompa, 6) Isıtıcı, 7) Fiber, 8) I. koagülasyon banyosu, 9) II. koagülasyon banyosu, 10) Yıkama haznesi, 11) Son sarım silindiri

Şekil 2.2. İnce boşluklu membran üretim prosesinin şematik gösterimi

2.2. İnce Boşluklu Membranların Üretim Teknikleri

İnce boşluklu fiber membranlar yoğun ve asimetrik yapılar şeklinde üretilmektedir. Bu yapılar, sadece jel filamanı katılaştırmak için kullanılan yöntemde farklılık gösterir. Yoğun bir yapı genellikle eriyik çekme ile üretilirken, çözelti çekme (faz ayrımı) asimetrik membranları verir (Ismail ve diğ., 2015). Çoğunlukla “çekme” olarak anılan proses temelde iki genel tipe sahiptir:

- Eriyik çekme: Eriyik çekme prosesi, eriyik polimerik malzemenin küçük bir delikten (nozül) geçirildiği daha sonra soğuk hava ile soğutulduğu ve nihayetinde bir sarma ünitesi vasıtasıyla bir silindir üzerine çekildiği prosestir (Mylläri ve diğ., 2012).
- Çözelti çekme: Çözelti çekme prosesi, fiberin katılaşması için ek adımlar gerektiğinden eriyik çekme prosesinden daha karmaşıktır. Fiber oluşturan malzeme bir çözücü içinde çözünmüş veya dağılmış şekilde tutulmaktadır. Fiber katılaştıktan sonra çözücünün çekme sonrası uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle, çözelti çekme prosesi tipik olarak erime noktasına ulaşmadan çözünen veya kararlı fiber oluşumu için uygun bir viskoziteye sahip olmayan malzemelerden fiber üretmek için kullanılır. Çözelti çekme prosesi dört aşamalı bir süreç olarak düşünebilir: (i) fiber malzemenin bir çözücü içinde dispersiyonu veya çözünmesi, (ii)

dispersiyonun karıştırılması ve çekilmesi, (iii) koagülasyon ve katı fiberin sarılması, (iv) yıkama, kurutma veya tavlama adımları (Schulz ve diğ., 2005). Çözelti çekme prosesleri faz ayrımı tekniğine dayanır ve genellikle kendi içinde kuru çekme, ıslak çekme ve kuru-jet ıslak çekme olmak üzere üçe ayrılır.

- Kuru çekme: Kuru çekme prosesi, polimerin organik bir çözücü içinde çözülmesiyle başlar. Polimer döküm çözeltisi olarak adlandırılan bu viskoz çözelti nozulun içinden filamanlar şeklinde ısıtılmış gaz veya buhar bölgesine geçiş yaparak fiberlerin katılaşmasıyla sonuç bulur (Aghanouri ve diğ., 2009).
- Islak çekme: Nozul, polimer çözeltisindeki çözücü ile karışabilen ancak polimeri çözemeyen bir sıvı içeren çekme banyosuna yerleştirilir. Çekme sırasında polimer çözeltisi nozuldan çekme banyosuna geçer ve polimer katı fiberler oluşturmak üzere çökeltir. Polimer çözeltisi içindeki çözücü, ters difüzyon mekanizmasıyla çekme banyosunda uzaklaştırılır (Zhang, 2014).
- Kuru-jet ıslak çekme: Islak çekme prosesinin bir modifikasyonu olan kuru-jet ıslak çekme teknolojisi yüksek performanslı fiberlerin üretilmesinde kullanılabilen hem eriyik çekme hem de ıslak çekmenin avantajlarının kombinasyonudur. Kuru-jet ıslak çekme prosesi genellikle hava bölgesinde uzamsal akış ve koagülasyon banyosundaki çift difüzyon olmak üzere iki ayrı bölümden oluşur. Koagülasyon banyosundaki dinamikler ıslak çekme dinamikleri olarak kabul edilebilirken, hava bölgesindeki uzamsal akış genellikle eriyik çekme veya kuru çekme dinamiğinin bir modeli olarak ifade edilir. Bu yöntemde polimer, fiber çözeltisini hazırlamak için uygun bir çözücü içinde çözülür. Bu çözelti daha sonra bir koagülasyon banyosuna girmeden önce ısı ve basınç altında bir hava boşluğundan geçirilir. Üretilen fiber daha sonra ısı işleminden geçirilme ve gerilmeden önce yıkanır ve kurutulur (Liu ve diğ., 2017).

2.3. İnce Boşluklu Membranların Üretiminde Etkili Olan Parametreler

Polimerik ince boşluklu membranların üretimi için çekme parametreleri, membranların hazırlanması esnasında kontrol edilmesi gereken önemli faktörlerdir. Bu parametreler arasında polimer çözeltisinin içerisinde karışım halinde olan polimerlerin, çözücülerin, katkı maddelerinin miktarı ve tipi, polimer çözeltisi ve iç koagülantın akış

oranı, türü, çekme (son sarım) hızı, hava boşluğu mesafesi (ıslak çekme kullanılmadıkça) ve koagülasyon banyosunun sıcaklığı ve türü yer almaktadır (Feng ve diğ., 2013).

2.3.1 Polimer tipi ve miktarı

İdeal polimer, beklenen kullanım sıcaklığının 50°C üzerinde bir camsı geçiş sıcaklığına sahip, dayanıklı, amorf, fakat kırılğan olmayan bir termoplastiktir. Yüksek moleküler ağırlık önemlidir. Polimer ayrıca su ile karışabilir uygun bir çözücü içinde de çözülebilir olmalıdır. Bu özellikleri karşılayan polimerler arasında selüloz asetat, polisülfon, polivinilidin florid, polieterimid ve aromatik poliamidler bulunur (Baker, 2004).

Gözenekli (ultrafiltrasyon/mikrofiltrasyon) membranlarda membran performansı esas olarak membranların gözenek büyüklüğü ile belirlenir. Membran materyali seçimi tıkanmaya (adsorpsiyon etkileri; hifrofilik/hidrofobik karakter), termal ve kimyasal stabiliteye bağlı olarak önemli hale gelir. Buna karşılık, gözeneksiz membranlarda polimer seçimi doğrudan membran performansını etkiler, çünkü membran ayırma özellikleri (çözünme ve difüzyon) kimyasal yapıya ve dolayısıyla polimer seçimine bağlıdır (Mulder, 2003).

Katı konsantrasyonu, genellikle fiber morfolojisi ve geçirgenliği üzerinde önemli bir rol oynayan önemli bir parametredir. Genellikle, gaz ayırımı ya da pervaporasyon için oluşturulan ince boşluklu membranlarda gerekli katı konsantrasyonu, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi su ile ilgili ayırma uygulamaları için oluşturulan ince boşluklu membranlardan daha yüksektir. Daha yüksek katı konsantrasyonuna sahip polimer çözeltileri genellikle daha yüksek bir viskoziteye sahip olup bu da membran matrisindeki mikro-kusurlara ve geçirgenliği azaltıcı bir eğilime sebebiyet vermektedir (Peng ve diğ., 2012).

2.3.2 Çözücü ve polimer çözeltisindeki katkı madde tipi ve konsantrasyonu

Dimetilformamid, N-metilpirolidon ve dimetilasetamid gibi aprotik çözücüler genel anlamda en iyi polimer çözücüleridir. Bu çözücüler çok sayıda polimeri çözmektedir. Bu çözücülerle oluşturulan polimer çözeltisi suya daldırıldığı zaman hızlıca çökerek gözenek meydana geldiğinden anizotropik membranlar oluşur. Diğer taraftan, tetrahidrofuron, aseton, dioksan ve etil format gibi düşük çözünürlüklü çözücülerin su filtrasyonunda

kullanılan gözenekli membran üretiminde kullanılması genellikle uygun değildir. Bu tip polimer çözeltileri yavaşça çöktüğünden daha ziyade gözeneksiz membranların meydana gelmesinde etkindirler (Baker, 2004).

Membran özellikleri genellikle polimer çözeltilisine ufak miktarlarda tamamlayıcı bileşenlerin eklenmesiyle uygun hale getirilir. Çözelti sadece ağırlıkça %5-20 arasında tamamlayıcı bileşen içerse dahi bu tamamlayıcı bileşenler membran performansını önemli biçimde değiştirebilmektedir. Aseton, tetrahidrofuran veya dioksan gibi düşük çözünürlüklü çözücülerin ilavesi normal olarak daha yoğun ve daha fazla suyu tutan membranları üretecektir. Çinko klorür ve lityum klorür gibi tuzların ilavesi genellikle gözenek aralığı daha açık membranları meydana getirir. Yaygın olarak, polivinilpirolidon ve polietilen glikol gibi polimerik katkı maddeleri de ayrıca kullanılmaktadır ve genellikle bu polimerler membranı daha gözenekli yapar. Aynı zamanda bu suda çözünebilir polimerler ve tuzların birçoğu membranın çökme ve yıkanması sırasında giderilmesine rağmen bir kısmı tutulmakta, bu da nihai membranı daha hidrofilik yapmaktadır (Baker, 2004).

Yoo ve diğ. (2004) yaptıkları çalışmada polimer çözeltilerine farklı moleküler ağırlıklara sahip PVP ekleyerek önemli ölçüde farklı morfolojilere sahip membranlar ürettiklerini açıklamışlardır. Çalışmada daha düşük moleküler ağırlığa sahip PVP (40 kDA) eklenmesinin makro-boşlukların oluşumunu arttırdığı, bununla birlikte daha yüksek moleküler ağırlığa sahip PVP (360 kDA) eklenmesiyle parmaklı makro-boşlukların oluşumunu engellediği gözlemlenmiştir. Yazarlar sonuç olarak, PVP ilavesiyle ortaya çıkan polimer çözeltinin viskozitesindeki değişikliklerin membran morfolojisindeki farklılıklara neden olan faz ayırma hızını değiştirdiğini ileri sürmektedir.

Kim ve Lee (1998) yaptıkları çalışmada PEG'in, faz ayırma yöntemiyle oluşan membranların yapısı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. PEG katkı maddesinin polimer çözeltisindeki miktarı arttıkça membran yüzey gözenek boyutlarının daha genişlediği ve üst tabakanın daha gözenekli hale geldiğini belirtmişlerdir.

Laninovic (2005), yaptığı çalışmada çözücü olmayan katkı maddeleri olarak polimer çözeltisi içine propiyonik asit, propiyonik asit anhidrit, bütirik asit ve bütirik asit anhidridinin eklenmesiyle daha az makro-boşluklu bir alt tabaka ile daha yoğun bir üst tabakaya sahip membranlar elde etmişlerdir. Ayrıca çalışmada propiyonik asit ilavesiz membranlara kıyasla propiyonik asit ilavesinin mekanik dayanımı arttırdığı, su akışını da azalttığı bildirilmiştir.

Yüzey aktif maddelerin ilavesi koagülant ve polimer çözeltisi arayüzey özelliklerini önemli ölçüde etkilediğinden membran yapısını etkileyebilmektedir (Guillen ve diğ., 2011). Fung ve diğ. (1997) belirli yüzey aktif maddelerin eklenmesinin çözücü ve koagülant arasındaki etkileşimi iyileştirebileceğini varsaymışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda faz ayırımının gecikmeliden hızlıya doğru meydana geldiğini, makro boşlukların oluşabileceğini bildirmişlerdir.

PVP, PA, PEG ve yüzey aktif maddelerinin yanı sıra bazı diğer küçük moleküller katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Guillen ve diğ., 2011). Kim ve diğ. (2001) polieterimid/NMP/su sistemine bir katkı maddesi olarak asetik asit (AA) eklemiştir. Çalışma sonunda arttırılan AA miktarıyla membran matrisinde süngerimsi yapının oluştuğunu gözlemlemiştir. Barth ve diğ. (2000) asetonu katkı maddesi olarak PSf/NMP/su, PES/DMF/su sistemlerine eklemiştir ve çalışma sonunda membran matrisinde oluşan parmaklı yapıların PES/DMF/su sisteminde daha fazla meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Bütanol, propanol ve kloroform polar ve polar olmayan katkı maddesi olarak uygulanmıştır. Chen ve diğ. (2007) yaptıkları çalışma sonucunda polar katkı maddesi ilavesinin hızlı faz ayırımına ve kusurlu üst tabakasıyla gözenekli asimetric membranları oluşturduğunu, polar olmayan katkı maddelerin ise döküm çözeltisinin faz ayırım hızını düşürdüğünü rapor etmişlerdir.

2.3.3 Polimer çözeltisinin akış oranı

Kuru/ıslak veya ıslak çekme teknikleriyle ince boşluklu membranların oluşum prosesinde polimer çözeltisinin reolojisi çok önemli bir rol oynar (Souhaimi ve Matsuura, 2011). İnce boşluklu membranın çekilmesi esnasında polimer çözeltisi nozulun orifisinden ilerlerken kesme gerilmesi meydana gelir. En yüksek kesme gerilmesi genellikle nozulun duvarında sonuçlanır. Sonuç olarak kesme, nihai membranın dış yüzeyindeki polimer molekülünün oryantasyonunu önemli ölçüde etkileyebilir. Genel olarak, polimer çözeltisinin çekme oranındaki artış kesme oranında da bir artışa sebebiyet verir, bu da ayrıca nozul duvarındaki kesme gerilmesini arttırmaktadır. Bu yüzden, kesme gerilmesinin arttırılmasıyla polimer moleküllerinin oryantasyonu etkilenmekte, polimer moleküllerinin birbirine daha yakınlaşmasını sağlayarak daha sıkı bir üst yapının oluşmasına yol açmaktadır. Sonuç olarak, daha kalın ve daha yoğun bir dış tabakaya sahip membran

üretimi mümkün olabilmektedir. Böylece, daha düşük akı ve daha yüksek reddetme özelliğine sahip membranlar üretimi sağlanabilir (Ismail ve diğ., 2006).

Aptel ve diğ. (1985) polimer döküm çözeltisinin akış hızının kuru-jet ıslak çekme yöntemiyle üretilen ince boşluklu membranlar üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonunda polimer çözeltisinin akış hızının artırılmasıyla kesme gerilmesinin arttığı, bunun da geçirgenliği azalttığını gözlemlemişlerdir.

Chung ve diğ. (2000) ince boşluklu membranların çekilmesi sırasında nozuldaki kesme gerilmesinin ultrafiltrasyon membranlarının morfolojisi, geçirgenliği, ayırma performansı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışma neticesinde nozuldaki kesme gerilmesinin artmasıyla daha büyük oryantasyon sonucu daha yoğun bir üst tabakaya ve düşük su akılı daha iyi mekanik özelliklere sahip, ince boşluklu ultrafiltrasyon membranlarının oluştuğu rapor edilmiştir.

2.3.4 İç koagülant türü

İç koagülantın birincil fonksiyonu fiberleri açık tutmak ve borumsu bir yapıya sahip olmasını sağlamaktır. Bununla birlikte iç koagülant, faz ayrımı boyunca iç yüzeyin yakınlarındaki fiber morfolojisini de kontrol etmektedir (Aroon ve diğ., 2010). Çoğunlukla, iç koagülant olarak su gibi güçlü bir koagülant kullanıldığında yoğun ve pürüzsüz bir yüzey oluşmaktadır. Oysa NMP, DMSO, DMAc ve DMF gibi çeşitli çözücüler de koagülant olarak kullanılabilir. Bunlar zayıf koagülant olup, tekil veya su karışımlarıyla kullanıldığında nispeten gözenekli ve pürüzlü bir yüzey meydana gelmektedir (Sukitpaneent ve diğ., 2015). Qin ve Chung (1999) çalışmalarında ağırlıkça %86/14 NMP/su karışımını iç koagülant olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda fiberlerin iç yüzeyinin tamamen gözenekli olduğunu belirtmişlerdir.

Tasseli ve Drioli (2007) yaptıkları çalışmada hem su hem de su/n-alkil alkol karışımını iç koagülant olarak denemişlerdir. İç koagülant olarak sadece su kullanıldığında düşük su geçirgenliğine ve yüksek dekstrin reddine sahip tipik ultrafiltrasyon membranı elde etmişlerdir. Diğer yandan su/n-alkil iç koagülant olarak kullanıldığında daha yüksek su geçirgenliğine sahip mikrofiltrasyon membranları ürettiklerini belirtmişlerdir.

Sukitpaneent ve Chung (2011) NMP/su karışımına sahip iç koagülantın ince boşluklu PVDF membran yapısı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Ağırlıkça %90/10 NMP/su bileşimindeki iç koagülant uygulandığında membranın tüm kesiti boyunca

parmaksı yapıdaki makro-boşlukların oluştuğunu, diğer taraftan nispeten daha düşük NMP içerikli iç koagülant kullanıldığında fiberin boşluk tarafına yakın kısmındaki parmaksı yapının tamamen süngerimsi bir yapıya dönüştüğünü gözlemlemişlerdir.

Rahbari-Sisakht ve diğ. (2012) ıslak çekme yöntemiyle gözenekli asimetrik polisülfon ince boşluklu membranlar üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada farklı iç koagülant içerikleri denemişlerdir. İç koagülant olarak distile su kullanıldığında iç ve dış yüzeyinden orta kısma kadar uzanan parmaksı makro-boşluklu bir yapı meydana gelmiş, distile su ve NMP karışımı iç koagülant kullanıldığında ise iç yüzeydeki parmaksı yapılar süngerimsi yapıya dönüşmüştür. İç koagülanttaki NMP konsantrasyonunun artmasıyla membranların ortalama gözenek çapının ve geçirgenliğin arttığı, N₂ gazı geçirgenliğinin önemli ölçüde azaldığı rapor edilmiştir.

2.3.5 Çekme (sardırma) hızı

Endüstriyel ölçekte ince boşluklu membranların imalatında üretimin en üst düzeye çıkarılması ve üretim maliyetinin en aza indirilmesi için tercihen yüksek çekme (sardırma) hızı uygulanmaktadır. Genel olarak, çekme hızı arttırıldığında, ince boşluklu membranların çapı azalmıştır. Yüksek çekme hızları ile üretimde polimer zinciri istiflenmesi ve iç koagülantın koagülasyon banyosundaki sıvı (genellikle su) ile etkileşiminin gecikmesi sonucu makro-boşlukların giderilmesi sağlanmaktadır. Böylece faz ayırım hızı yavaşladığından daha süngerimsi bir yapı meydana gelmesiyle birlikte su akısı azalır (Peng ve diğ., 2008; Peng ve diğ., 2012).

Chou ve Yang (2005) yaptıkları çalışmada çekme hızının ince boşluklu membranların mekanik özellikleri, morfolojisi, saf su geçirgenliği, tutulması ve yüzey karakterizasyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada ince boşluklu membranların iç ve dış çaplarının, nihai çekme gerilmesinin, hidrolik geçirgenliğin, yüzey pürüzlülüğün çekme hızının artmasıyla arttığı, kopma uzamasının ise artan çekme hızıyla azaldığı, çekilen ince boşluklu membranların iç yüzeyinde makro-boşluklar gözlemlendiği rapor edilmiştir.

Wu ve diğ. (2007) vakum membran distilasyon prosesi için çekme hızının PVDF ince boşluklu membran üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada çekme hızı, gerilme etkisinden kaçınmak için koagülasyon banyosunda oluşmaya başlayan ince boşluklu membranın serbest düşme hızı ile aynı tutulmuştur. PVDF ince boşluklu

membranın kalınlığının çekme hızından etkilendiği bulunmuştur. Ayrıca, çekme hızının artırılmasıyla birlikte saf su akışı azalmıştır. Bununla birlikte, aksine yüksek çekme hızı yeni oluşmaya başlayan ince boşluklu membranların viskoelastik bölgesinin ötesinde uygulandığında membran özelliklerini etkileyen çekme gerilmesine neden olarak zincirlerin birbirinden ayrılmasıyla akının artmasını sağlamaktadır. Shen ve diğ. (2013) çekme hızının artmasıyla ince boşluklu membranların iç ve dış çaplarının azaldığını ve saf su geçirgenlik akışının arttığını rapor etmişlerdir.

2.3.6 Hava boşluğu

Hava boşluğu uzunluğu, polimer çözeltisi ve iç koagülantın birleştiği nozulun çıkış noktasından koagülasyon banyosundaki su yüzeyine olan mesafedir. Hava boşluğu uzunluğundaki varyasyonlar çekilmekte olan ince boşluklu membranın suya girdiği zamanı etkiler. İnce boşluklu membranların yapısının yeniden şekillendirilmesine neden olur ve daha fazlası performansını etkiler (Adila ve diğ., 2015). Genel olarak, uzun bir hava boşluğu ile çekilen ince boşluklu membranlar, daha büyük moleküler yönlenme ve daha sıkı moleküler sarmalanmaya sahiptir, çünkü yüksek yerçekimi kuvveti kısa bir hava boşluğunda tetiklenecek uzama gerilmesinden daha fazladır. Bu etki dış yüzeyde iç yüzeye nazaran daha güçlüdür (Hilal ve diğ., 2015).

Wang ve diğ. (1999) ve Khayet (2003) hava boşluğu uzunluğunun ince boşluklu PVDF membran morfolojisi ve performansı üzerindeki etkisini araştırmıştır. Wang ve diğ. (1999) saf su akışının artan hava boşluğu uzunluğu ile azaldığını, ayırım özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir. Khayet (2003), hava boşluğu mesafesinin ince boşluklu PVDF membranların hem iç hem de dış morfolojisi üzerindeki etkisini daha derinlemesine araştırmıştır. Yapılan çalışmada 1 cm'lik bir hava boşluğu ile ince boşluklu PVDF membranların çapları ve duvar kalınlığının, makro moleküllerin şişmesinden dolayı daha uzun hava boşluğuna sahip olan diğer membranlardan daha büyük olduğu bulunmuştur. Polimer ara zincirinin hava boşluğu ile birbirine dolanması nedeniyle ince boşluklu membranların dış ve iç yüzeylerindeki pürüzlülüğün artan hava boşluğu ile arttığı bildirilmiştir.

2.3.7 Koagülasyon banyosunun içeriği ve sıcaklığı

İnce boşluklu membranın dış yüzey morfolojisi, dış koagülasyon kimyasının ve şartlarının kontrol edilmesiyle yapılandırılabilir. Koagülasyon banyosunda güçlü bir koagülant olarak su kullanıldığında ince boşluklu membranların dış yüzeyinde gözeneksiz, yoğun ve pürüzsüz bir yüzey oluşurken, metanol veya etanol gibi çözücüler koagülasyon banyosuna karıştırıldığında membranların dış yüzeyinde gözenek meydana gelir (Drioli ve diğ., 2017).

Çözücü olmayan faz ayrımı prosesiyle üretimde polimerin çökeltme hızına bağlı olarak iki temel farklı yapı oluşmaktadır. Yapılan çalışmalar yavaş çöktürme hızlarında üretilen membranların süngersi yapıya sahip olduğunu, hızlı çöktürme hızlarında üretilen membranların ise parmaksı yapıya sahip olduğunu göstermiştir (Guillen ve diğ., 2011).

Faz ayırma tekniğinde, membran oluşturucu sistemin kompozisyonu ve koagülasyon ortamı membranın gözenekliliğini, gözenek yapısını ve gözenek çap dağılımını kontrol etmektedir (Lalia ve diğ., 2013). Deshmukh ve Li (1998) etanol içeren koagülasyon banyosunun ince boşluklu PVDF membran morfolojisi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Koagülasyon banyosundaki etanol konsantrasyonunun artmasıyla membran morfolojisinin kademeli olarak parmaksı yapılardan süngerimsi yapılara değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Sukitpaneent ve Chung (2009) metanol/su içerikli koagülasyon banyosunun ince boşluklu PVDF membran morfolojisi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Koagülasyon banyosunda metanol muhtevası olmadan yalnızca su kullanıldığında tüm kesit alanında geniş parmaksı makro boşluklar oluşurken, ağırlıkça %10 ve 20 metanol/su karışımı koagülasyon banyosu olarak kullanıldığında parmaksı makro-boşlukların boyutlarının azaldığı, ağırlıkça %50 metanol/su karışımı koagülasyon banyosu olarak uygulandığında ise tüm kesitin süngerimsi yapıdan oluştuğu rapor edilmiştir. Araştırmacılar, membran morfolojisindeki bu önemli farklılığı çökeltme sırasında kristalizasyona eşlik eden gecikmeli faz ayrımına neden olan farklı koagülantların gücü ve miktarı ile açıklamaktadır.

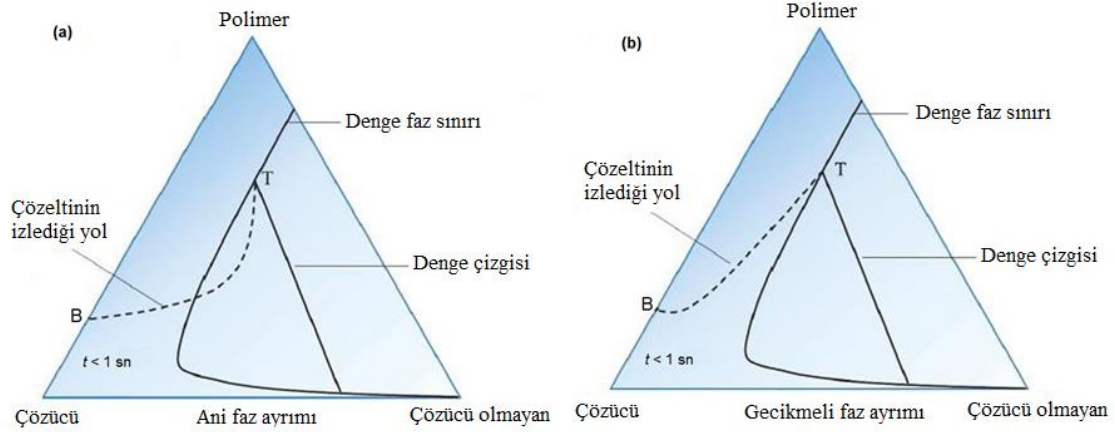
Koagülasyon banyosunun sıcaklığı da ince boşluklu membranların membran yapısını ve kristalliğini belirlemek için önemli bir parametredir. Düşük sıcaklıklı bir koagülasyon banyosu süngerimsi yapılara yol açarken, yüksek sıcaklıklı koagülasyon banyosu parmaksı yapıları meydana getirir (Drioli ve diğ., 2017).

Araştırılan birçok üretim parametresi (çözelti viskozitesi, çözünürlük parametresi ve koagülasyon hızı) sıcaklığın bir fonksiyonudur. Koagülasyon banyosu sıcaklığı fiber morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan parametredir. Koagülasyon banyosundaki sıcaklık artışı solvent değişim hızında ve çözünürlükte artışa neden olacaktır (Peng ve diğ., 2012). Yeow ve diğ. (2005) koagülasyon banyosu sıcaklığının nihai membranların geçirgenlik özellikleri ve gözenek dağılımı üzerine etkilerini araştırmıştır. Bu çalışmanın sonucu olarak koagülasyon banyosu sıcaklığındaki artışın daha yüksek geçirgenlik oranı sağlayarak sıcaklığın bir avantaj sağladığı anlaşılmıştır. Aynı zamanda daha düşük koagülasyon sıcaklığında üretilen membranlara göre daha yüksek ortalama gözenek çapı dağılımı göstermişlerdir. Pang ve diğ. (2008) koagülasyon banyosunun sıcaklığının etkilerini araştırmış ve koagülasyon banyosunun sıcaklığının artmasıyla gözenek çaplarının arttığını, fiber morfolojisinin parmaklı yapıdan süngerimsi yapıya değiştiğini gözlemlemişlerdir. Choi ve diğ. (2010) koagülasyon banyosu sıcaklığının yoğun bir üst tabakalı asimetrik ince boşluklu PVDF membranlarının oluşumu üzerindeki etkisini araştırmıştır. Yüksek sıcaklıktaki koagülasyon banyosu ile çeşitli gazların seçici geçirgenliği artarken genel geçirgenliğin azaldığı, bununla birlikte düşük koagülasyon banyosu sıcaklığının ise karşı eğilim göstermiş olduğunu bildirmişlerdir.

2.4. Faz Ayrım Membranlarının Oluşum Mekanizması

Çok ince, yoğun bir üst tabakaya sahip bir asimetrik membran çözücü buharlaştırma, buhar fazından çöktürme, kontrollü buharlaştırmayla çöktürme, ısı çöktürme ve daldırma çöktürmesi gibi kuru veya ıslak faz ayrımı prosesleriyle hazırlanabilir (Mulder, 2003). Tüm bu tekniklerden daldırma çöktürmesi ticari olarak ilk keşfedildiğinden ve birçok membran morfolojisinin hazırlanmasına fırsat verdiğinden en popüler membran oluşturma yöntemlerinden biridir (Guillen ve diğ., 2011).

Strathmann ve Kock (1977) farklı tipte membran yapılarına yol açan ani ve gecikmeli faz ayrım proseslerinin termodinamik yönlerini ortaya koymak için üçlü faz diyagramını ilk kez kullanmışlardır. Bu faz diyagramı, membran çöktürme prosesinin termodinamiğini çözümlmek için pratik olarak kullanılabilir. Tipik faz diyagramları şematik olarak Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Döküm çözeltisinin daldırma sonrası ($t < 1$ sn) izlediği yollar (a) ani ayırım ve (b) gecikmeli ayırım (Guillen ve diğ., 2011)

Üçgen içindeki herhangi bir nokta üç bileşenin bir karışımını temsil ederken, üçgenin köşeleri üç bileşeni (polimer, çözücü ve çözücü olmayan) temsil etmektedir. Sistem iki bölgeden oluşmaktadır.

- (i) tüm bileşenlerin karışabilir olduğu tek fazlı bir bölge
- (ii) sistemin polimerce zengin ve polimerce fakir fazlara ayrıldığı iki fazlı bir bölge.

Faz diyagramında bir çift denge bileşimlerini bağlayan çizgi, denge çizgisi olarak adlandırılır. Sıvı-sıvı faz sınırı denge faz sınırı (binodal) olarak adlandırılır. Denge faz sınırı içindeki her bileşim, bileşim olarak farklılık gösteren fakat birbiriyle termodinamik denge içinde olan iki sıvı faza ayrılacaktır (Guillen ve diğ., 2011). Wijmans ve diğ. (1985) bulanma noktasını ölçmek yoluyla denge faz sınırını belirlemek için hızlı titrasyon metodu ve bulanıklık ölçme metodunu kapsayan iki yöntem üzerinde durmuşlardır. Bu üçlü faz diyagramını kullanarak, bir polimer filmin bileşim yolu çözücü olmayan bir banyoya daldırmanın belirli bir zamanında şematik olarak ifade edilebilir (Mulder, 2003).

Şekil 2.3 (a)'da görüldüğü gibi $t < 1$ sn'de bileşim yolu denge faz sınırını geçmektedir, bu da sıvı-sıvı ayırımının daldırmadan hemen sonra başladığı anlamına gelmektedir. Şekil 2.3 (b) tüm bileşimlerin tek fazlı bölgede üst tabakanın altında kaldığını ve hala karışabilir olduğunu yani daldırmanın hemen sonrasında hiçbir ayrılmanın meydana gelmediğini gösterir. Daha uzun bir zaman aralığından sonra, üst tabakanın altındaki bileşimler denge faz sınırını geçecek ve bu durumda da ayrılma başlayacaktır. Böylece, belirgin biçimde farklı iki ayırım prosesi ayırt edilebilir ve ortaya çıkan membran

morfolojileri de tamamen farklıdır (Smolders ve diğ., 1992; Mulder, 2003). Strathmann ve diğ. (1975) esasen bu iki farklı yapıyı çözücü olmayan faz ayrımı ile polimer çöktürme hızına bağlı olarak gözlemlenmişlerdir. Çalışmada çöktürme hızı polimer çözeltisinin çöktürme banyosuna daldırılması ile bu çözeltinin opaklaştığı zaman arasındaki zaman olarak ölçülmüştür. Araştırma bulguları yavaş çöktürme hızlarında süngerimsi morfolojileri olan membranların üretildiğini göstermektedir. Bu membranlar ters osmoz membranları olarak test edildiğinde, genellikle yüksek tuz reddi ve düşük su akılarına sahip olduğu, hızlı çöktürme hızlarında ise geniş parmaksı makro boşluklara sahip membranların üretildiği ve bu membranların düşük tuz reddi ve yüksek su akılarına sahip oldukları bildirilmiştir.

2.5. Gaz Transfer Membranları

Gaz transferinde genellikle dış çapları 100 µm'den fazla ve 1 cm'den az olan hidrofobik, gözenekli, yoğun ve kompozit membranlar kullanılmaktadır. Mikrogözenekli membranlar, gazla dolu gözeneklerde difüzyon yoğun malzemelerden önemli ölçüde daha fazla gerçekleştiğinden en yüksek gaz transfer hızlarını sağlamaktadırlar. Bununla birlikte, biyofilm destek malzemesi olarak mikrogözenekli membranlar, kabarcık oluşumunu ve neticesinde gaz ve biyofilm kaybını önlemek için düşük membran içi gaz basınçlarında işletilmelidir. Gözenekleri şartlandırılarak hidrofilik hale getirilen gözenekli malzemeler ayrıca tıkanmaya ve ıslanmaya karşı hassastırlar (Semmens, 2005). Biyofilm destek malzemesi olarak kullanılan membranlar hidrofobik olmalı ve kesinlikle su filtrasyonu için kullanılan membranlar olmamalıdır. Aksi takdirde gaz tarafına su düfüzyonu gerçekleşerek ilave bir direç ortamı oluşturacağından sistemin gaz transferini olumsuz yönde etkileyecektir (Hasar ve İpek, 2010). Literatürdeki çalışmalarda yaygın bir şekilde kullanılan membranların, polietilen (Hasar ve diğ., 2008), polivinilklorür (Zhang ve diğ., 2009), polipropilen ve polisülfon (Shin ve diğ., 2008) gibi hidrofobik polimerlerden üretildiği görülmektedir.

Kompozit (mikrogözenekli/yoğun) membranlar yüksek bir kabarcık noktasında hızlı gaz transferine olanak sağlar. Bu, mikrogözenekli bir membran tabakasına ince yoğun bir membran tabakasının eklenmesiyle elde edilir. Yoğun tabaka çok ince ise kabarcık noktası difüzif dirençte önemli artışlar olmadan yükseltilir. Yoğun tabaka, mikrogözenekli

bir polietilen/poliüretan kompozit olan Mitsubishi Rayon MHF200 fiberinde olduğu gibi gözenekli membran tabakaları arasında “sıkışmış” olabilir (Ahmed ve diğ., 2004). Alternatif olarak, yoğun tabaka mikrogözenekli bir malzemenin dış yüzeyinde bir üst tabaka olarak kaplanabilir (Motlagh ve diğ., 2006). Ne yazık ki, bu şekildeki kompozit membranlar geleneksel membranlardan önemli ölçüde daha pahalı olma eğilimindedir.

Yoğun membranlar bazı uygulamalar için daha iyi bir seçenek sunar. Tıkanma ve ıslanma problemleri yoktur ve difüzyon direnci yüksek membran-ıçi basınçlarla aşılabılır. Silikonun nispeten yüksek geçirgenliği onu popüler bir yoğun membran seçeneği haline getirmiştir (Casey ve diğ., 1999; McLamore ve diğ., 2007; Wang ve diğ., 2009), ancak silikon, yalnızca dış çaplarda belirli bir yüzey alanını sınırlayan milimetre mertebesinde mevcuttur.

2.6. Membran Biyofilm Reaktör

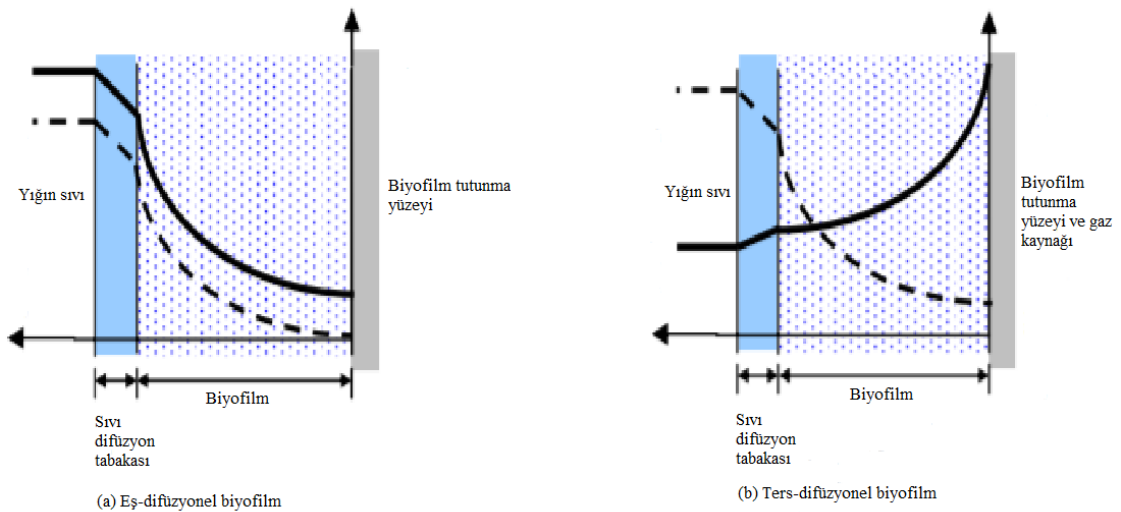
Membran biyofilm reaktör (MBfR), membranın dış yüzeyinde oluşan biyofilm için basınç altında membran kesiti boyunca herhangi bir gaz substratı tedarik ederek su ve atık su arıtımında etkin, kompakt ve sürdürülebilir bir teknoloji sunmaktadır (Lee ve Rittmann, 2000; Hasar ve diğ., 2008; Martin ve Nerenberg, 2012).

Substrat bir gaz olduğu sürece bir elektron verici veya bir elektron alıcı olabilir. MBfR'nin en önemli avantajı, iletilen substrat bir elektron verici olarak hidrojen gazı (H_2) olduğunda, bir veya daha fazla oksitlenmiş kirleticinin çok çeşitli bakteriler tarafından indirgenmesidir. Oksijen gazı (O_2) ayrıca organik ve azotlu BOİ'yi oksitlemek için kullanılan bir elektron alıcı olarak da verilebilir. Kirletici özelinde gaz substrat değiştirilerek elektron alıcı ve verici mekanizması konvansiyonel arıtma sistemlerine nazaran daha kolay kontrol edilebilmektedir. Örneğin, oksidasyon proseslerinde O_2 direkt olarak kullanılmış ve verimli proses performansları elde edilebilmiştir. Bu amaçla, spesifik uygulamalar örnek olarak verilebilir. Şahinkaya ve diğ. (2011), sülfidin arıtma sistemlerindeki inhibisyonunun giderilmesini ve elementel kükürtün geri kazanımını başarılı bir şekilde gerçekleştirirken, Hanay ve diğ. (2014) fenol degradasyonu için oksijene dayalı MBfR sistemini uygulamışlardır. Özellikle okside olmuş kirleticiler için indirgenme prosesi olarak H_2 'e dayalı MBfR sistemi kullanılmıştır ve çok çeşitli spesifik kirletici gideriminde başarılı uygulamalar mevcuttur. Özellikle kanserojen olan ve mevcut

arıtma teknolojisiyle giderilmesi sorunlu olan halojenli organiklerin gideriminde elektron verici olarak H_2 'in kullanıldığı MBfR sistemiyle spesifik mikrobiyal ekolojinin oluşturularak başarılı bir dehalojenasyon prosesinin mümkün olması MBfR teknolojisine olan ilgiyi arttırmaktadır (Karataş ve diğ., 2014). Diğer gaz halindeki substratlar MBfR'da kullanılabilir: örneğin, elektron verici olarak metan (CH_4) ve amonyak (NH_3), elektron alıcı olarak karbondioksit (CO_2). Çok ilginç bir örnek, trikloroetenin (TCE) ve tetrakloroetenin (PCE) metanotroflar tarafından kometabolik oksidasyonudur; burada CH_4 ve O_2 birlikte verilir (Rittmann, 2007).

MBfR'in avantajları; (1) gazın neredeyse %100'ü kullanılır, bunun anlamı atık suya iletilen verimsiz gaz kaybının olmaması, (2) MBfR, gaz tedarik hızını kirletici yüküne göre kendi kendine düzenleyen isteğe bağlı olarak çalışır, (3) membranlar, biyofilm birikimi için geniş bir spesifik yüzey alanı sağlar, (4) reaktör için alıkonma süresi kısadır, (5) yatırım maliyetlerini ve sistemin kapladığı alanı en aza indirir (Nerenberg, 2005).

Mevcut biyofilm proseslerinin çoğu taş, pomza taşı, yoğun plastik veya plastik köpükler gibi inert tutunma yüzeylerine dayanmaktadır. Bunlar hem elektron verici hem de elektron alıcı substratları yığın sıvıdan sağladığından "eş-difüzyonel" biyofilmler olarak adlandırılabilir (Şekil 2.4 (a)). Bununla birlikte, biyofilmler biyofilm içine bir elektron verici veya alıcı substrat salan reaktif yüzeylerde de gelişebilir (Şekil 2.4 (b)). Elektron verici ve alıcı karşı taraflardan biyofilme girdiğinden bunlar ters-difüzyonel biyofilmler olarak bilinirler.



Şekil 2.4. (a) Eş-difüzyonel biyofilm (b) ters-difüzyonel biyofilm. Kalın çizgi çözünmüş gaz konsentrasyonudur, noktalı çizgi ise yığın sıvıdan gelen substrattır (Nerenberg, 2005)

Eş difüzyonel biyofilmlerde biyofilmin metabolik olarak en aktif bölgesi genellikle elektron verici ve alıcı substratların en yüksek konsantrasyonlarında olduğu dış kısımdır. Ters difüzyonel biyofilmlerde, aksine, iki substrattan biri alttan biyofilm içine dağılırken tamamlayıcı substrat yığın sıvıdan dağılır (Nerenberg, 2016).

2.6.1 O₂'e dayalı membran biyofilm reaktör

O₂'e dayalı membran biyofilm reaktörünün performans analizini yapmak için nitrifikasyon prosesi kolay bir şekilde kullanılabilen bir yaklaşımdır. Bu amaçla bu tez kapsamında üretilen gaz transfer membranlarının oksidasyon performansını değerlendirmek için nitrifikasyon kapasitesi detaylıca tartışılmıştır. Nitrifikasyon, amonyumun (NH₄⁺-N), nitrite (NO₂⁻-N) oksitlenmesi ve nitritin nitrate (NO₃⁻-N) okside edildiği iki aşamalı biyolojik prosesi tanımlamak için kullanılan terimdir (Tchobanoglus ve diğ., 2003).

Nitrifikasyon, yukarıda belirtildiği gibi iki adımlı bir prostestir. Birinci aşamada, NH₄⁺ NO₂⁻ 'e yükseltgenir:



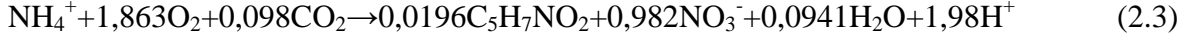
Birinci aşamayı gerçekleştiren bakteri türlerinin yaygın olarak kabul gören türü *Nitrosomonas*'tır; bununla birlikte, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosovibrio* ve *Nitrosolobus* da NH₄⁺'u NO₂⁻'e oksitleyebilir. Tümü *Nitroso* tür ön ekine sahip olan amonyum oksitleyeci nitrifiyeler genetik olarak çeşitlidir, ancak proteobakterilerin beta alt grubunda birbirleriyle ilişkilidirler.

Nitrifikasyon reaksiyonunun ikinci aşaması NO₂⁻'in NO₃⁻'a oksidasyonudur:



Nitrospira, *Nitrospina*, *Nitrococcus* ve *Nitrocystis* ikinci aşama reaksiyonunu kendilerinin sürdürdüğü bilinmelerine rağmen, *Nitrobacter* NO₂⁻ oksitleyicilerinin en tanınan türüdür. *Nitrobacter* türü içinde birkaç alt tür farklıdır, ancak proteobakterilerin alfa alt grubu içinde genetik olarak yakından ilişkilidir (Bruce ve Perry, 2001).

Aşağıdaki denklem nitrifiyeler tarafından NH_4^+ 'un NO_3^- -N'a tam oksidasyonu için denkleştirilmiş genel reaksiyonudur:



Yukarıdaki denklemlerden dönüştürülen her amonyum azotu gramı için 4,25 g O_2 kullanıldığı, 0,16 g yeni hücrenin oluştuğu, CaCO_3 olarak 7,07 g alkalinitenin harcandığı ve 0,08 g inorganik karbonun yeni hücrelerin oluşturulmasında kullanıldığı görülür.

2.6.2 H_2 'e dayalı membran biyofilm reaktör

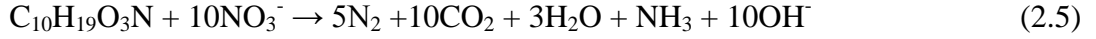
H_2 'e dayalı membran biyofilm reaktörünün performans analizini yapmak için denitrifikasyon prosesi kolay bir şekilde kullanılabilen bir yaklaşımdır. Bu amaçla bu tez kapsamında üretilen gaz transfer membranlarının indirgeme performansını değerlendirmek için denitrifikasyon kapasitesi detaylıca tartılmıştır. Biyolojik denitrifikasyon denitrifiye bakterilerinin oksijen yokluğunda kendi solunum sürecinde nitratı son elektron alıcısı olarak kullandıkları bir mekanizmadır. Denitrifiye bakterileri bu yöntemde nitrit ve nitrat gibi inorganik azot bileşiklerini zararsız elementel azot gazına indirger ve böylece başka bir arıtmaya maruz bırakılmazlar. Dört ardışık adımı içeren nitratın (NO_3^-) azot gazına (N_2) tam indirgenmesinin öngörülen yolu aşağıda gösterilmektedir (Ghafari ve diğ., 2008). Her maddedeki azot atomlarının yükseltgenme basamağı parantez içinde gösterilmiştir:



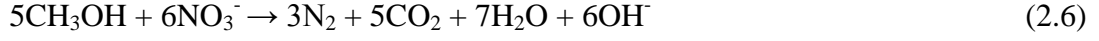
Ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon olmak üzere iki çeşit biyolojik denitrifikasyon vardır. Heterotrofik denitrifikasyon etanol, metanol, asetat veya buğday samanı gibi çözünmeyen karbon kaynağı olarak çeşitli karbon bileşiklerini enerji ve elektron kaynağı olarak kullanan bir prostestir (Karanasios ve diğ., 2010).

Farklı elektron vericileri için tepkime stokiyometrisi aşağıdaki gibi gösterilmektedir (Tchobanoglous ve diğ., 2003). $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ terimi, atık suyun içinde biyolojik olarak parçalanabilir organik maddelerin ifade edilmesi için sıklıkla kullanılır.

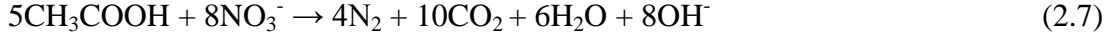
Atık su:



Metanol:



Asetat:



H₂'e dayalı membran biyofilm reaktörün başlıca avantajları, yüksek denitrifikasyon hızı ve arıtma kapasitesidir. Bununla birlikte, ilave edilen organik madde stokiyometrik olarak yetersiz kaldığında, nitrit üretilecek ve suda birikecektir. Aksine, ilave edilen organik madde aşırı olduğunda kalıntı organik madde artılmış suyu kirletecektir (Liu ve diğ., 2009).

Düşük BOİ/N oranına sahip su ve atık su için, ototrofik denitrifikasyon iki önemli avantajından dolayı heterotrofik olana göre ilginç bir alternatiftir: (1) maliyet ve ikincil kirlenme riskini azaltan harici bir organik kaynağa (metanol, etanol veya asetat) ihtiyaç yoktur ve (2) ototrofik bakterilerin daha düşük büyüme hızları ve böylece çamurun işlenmesini en aza indiren daha az çamur üretimidir. Ototrofik denitrifikasyon mikroorganizmaları için enerji, hidrojen veya çeşitli kükürt bileşikleri (H₂S, S, S₂O₃) gibi inorganik elementlerin oksidasyon reaksiyonlarından sağlanır. Ototrofik denitrifiyeler karbon kaynağı olarak inorganik karbon bileşiklerini (örn., CO₂, HCO₃⁻) kullanırlar (Zhou ve diğ., 2011). Nitrat giderme prosesindeki ototrofik mikroorganizmalar çok az türe sahiptir ve düşük çamur üretimi ve düşük verimlilikle sonuçlanan yavaş büyümeyle karakterize edilirler (Mohseni-Bandpi ve diğ., 2013).

H₂ elektron verici olarak kullanıldığında sistem otohijrojenotrofik olarak adlandırılır. Elektron verici olarak eklenen H₂ dört önemli avantaja sahiptir. İlk olarak, tedarik edilen elektronların eşdeğeri başına en ucuz elektron vericidir. İkincisi, insanlar için toksik değildir. Üçüncüsü, açık bir yüzeye sahip olan sudan uzaklaşır ve böylece biyolojik kararsızlığa veya içme suyunda dezenfeksiyon yan ürünlerine neden olabilecek bir kalıntıyı ortadan kaldırır. Son olarak, hiçbir organik karbon kaynağına ihtiyaç duymayan ve az miktarda biyokütle oluşturan ototrofik bakterilerin büyümesine destek olur (Rittmann ve diğ., 2004).

Bununla birlikte H₂, oksijen ile yanıcı ve patlayıcı karışımlar oluşturmaktadır ve sudaki çözünürlüğü (20°C’de 1,6 mg/L) düşüktür (Soares, 2000). Hidrojenin üretim ve taşıma maliyetinin pahalı olduğu kabul edilir ve hidrojenin düşük çözünürlüğü toplam tepkime hızını sınırlayabilir ve CaCO₃ çökmesi uzun süreli bir işletimde bir problem teşkil edebilir (Park ve Yoo, 2009). Ayrıca, denitrifikasyon için uygun bir pH sağlamak için düzenli olarak inorganik asit veya karbondioksit eklenmelidir, çünkü pH’daki bir artış denitrifikasyon hızında bir azalmaya ve nitrit birikimine neden olur (Ho ve diğ., 2001).

Elektron verici olarak H₂’in kullanıldığı denitrifikasyon reaksiyonlarının stokiyometrisi aşağıda verilmiştir (Lee ve Rittmann, 2002).

(Nitrat indirgenmesi)



(Nitrit indirgenmesi)



(Nitrit oksit indirgenmesi)



(Nitroz oksit indirgenmesi)



(NO₃⁻’dan N₂’a tam denitrifikasyon reaksiyonu)



(e⁻ verici, e⁻ alıcı, ve biyokütle arasındaki stokiyometrik reaksiyon)



Yukarıdaki denklemlere göre, 1 g nitratın azot gazına indirgenmesi için 0,43 g hidrojen gazı gerekirken, indirgenen nitrat azotu başına 3,57 g alkalinite (CaCO₃ olarak) üretilir.

2.6.3 Membran biyofilm reaktörlerinde azot giderimine yönelik yapılan çalışmalar

Bu bölüm başlıca membran biyofilm reaktörlerin kullanıldığı uygulamalar ve vaka çalışmaları üzerine odaklanan araştırma makalelerini içerir. MBfR kullanarak azot giderme çalışmaları incelendiğinde 4 alt kategoride olduklarını görmekteyiz. Bunlar; aynı anda organik madde ve azotun giderildiği (heterotrofik denitrifikasyonu içeren), sadece

nitritifikasyonun olduğu, hidrojen kullanılarak sadece ototrofik denitritifikasyonun gerçekleştiği ve son olarak sadece ototrofik bakterilerle toplam azot gideriminin olduğu çalışmalardır.

Membran havalandırmalı reaktör, konvansiyonel biyofilm teknolojileri üzerinde birçok avantaja sahiptir. Bunlardan biri, eş zamanlı nitritifikasyon, denitritifikasyon ve KOİ'nin benzersiz mikrobiyal topluluk tabakalaşması nedeniyle göreceli olarak yüksek oranlarda giderimi elde edilebilmesidir (Syron ve Casey, 2008).

Pankhania ve diğ. (1994) kabarcıksız membran havalandırma kullanılan laboratuvar ölçekli bir ince boşluklu (hollow fiber) membran biyoreaktörünü, sentetik atık suyun arıtılabilirliği için 5 ay boyunca test etmişlerdir. İnce boşluklu biyoreaktörde 8,94 kg/m³/gün'lük yüksek bir hacimsel KOİ yükleme ve 36 dakikalık kısa bir hidrolik alıkonma süresinde %86'lık KOİ giderimine ulaştıklarını, reaktör performansının bozulması nedeniyle günlük geri yıkama ihtiyacı doğduğunu ve çalışma boyunca düşük konsantrasyonlarda nitrat ve nitrit tespit ettiklerini rapor etmişlerdir.

Chang ve Tseng (1999) eş zamanlı nitritifikasyon ve denitritifikasyonu tek bir tankta gerçekleştirmek için iki tip membran modülü ihtiva eden yeni bir biyolojik arıtma sistemi geliştirmişlerdir. Çalışmada bir modülün denitritifikasyon için metanol ile diğerinin nitritifikasyon için saf oksijen ile beslenildiğini, oluşan difüzyon bariyerlerinin (biyofilmler) organik karbonun nitritifikasyona ve oksijenin denitritifikasyona karışmasını engelleyerek nitritifiyelerin ve denitritifiyelerin tek bir tankta bir arada farklı görevleri yerine getirebildiğini rapor etmişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda, kaplanan alan ve nitritifikasyon için gereken alkalinite tasarrufunun sağlanmasının yanı sıra sistemin aynı zamanda az kalıntı KOİ ve yüksek azot giderim değerlerine (2,9-3,4 gN/m².gün) ulaştığını bildirmişlerdir.

Semmens ve diğ. (2003) biyofilm büyümesini dahili bir gaz döngüsüyle kontrol etmeye çalışmışlardır. Çalışmada, yaklaşık 190 gün boyunca hem KOİ hem de azot içerikli sentetik atık suyun eş zamanlı olarak tek-kademeli membran havalandırmalı biyoreaktörde giderilebilirliği test edilmiştir. Reaktörün yaklaşık 3 aylık işletiminden sonra hem KOİ'nin hem de inorganik azotun mükemmel bir şekilde giderildiğini, ancak aşırı biyofilm birikmesinin proses performansının devam ettirilmesine engel olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmanın sonucunda, 1 kg/m³.gün veya 2 g/m².gün kadar yüksek azot giderme hızları elde edilirken KOİ giderme hızlarının 4,5 kg/m³.gün ya da 10 g/m².gün olduğunu rapor etmişlerdir.

Downing ve Nerenberg (2007) eş zamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyonu gerçekleştirmek için aktif çamur içinde hava sağlayan ince boşluklu membranlarla donatılan, ismine hibrid membran biyofilm prosesi (HMBP) verdikleri yeni bir proses geliştirmişlerdir. Araştırmacılar membranlar üzerinde nitrifiye edici bir biyofilm oluşacağını ve düşük BOİ konsantrasyonlarının heterotrofik denitrifiye bakterilerin askıda büyümesini teşkil edeceği varsayımında bulunmuşlardır. Askıdaki heterotrofik biyokütle, nitrifiye edici bir biyofilme ince boşluklu membranlardan oksijen sağlarken, anoksik koşullar altında tutulmuştur. Denature gradyan jel elektroforezi (DGGE) ve işletme verileriyle heterotrofik bakterilerin çoğunun askıda oldukları desteklenmiştir. Maksimum %75'lik toplam azot giderim verimi elde edilirken nitrifikasyon verimi ve BOİ oksidasyon verimi sırasıyla %80 ve %99 olarak, tutunan biyokütle ile 0,85 gN/m².gün'lük bir nitrifikasyon hızına ulaştıkları rapor edilmiştir. HMBP'nin düşük bir SRT (5 gün) ve dışsal bir elektron verici ilavesi yapılmadan eş zamanlı olarak denitrifikasyon gerçekleştirirken, yüksek seviyelerde nitrifikasyona ulaşılacağı sonucuna varmışlardır. Bu yeni sistemle evsel atık sulardan toplam azot giderimi sağlanabileceği ve özellikle nitrifikasyon veya denitrifikasyon için tasarlanmamış mevcut aktif çamur atık su arıtma tesislerinin iyileştirilmesi için uygun olabileceği bildirilmiştir.

Terada ve diğ. (2006) atık sudan eş zamanlı karbon, azot ve fosfor giderimi için bir ardışık kesikli membran biyofilm reaktör (SBMBfR) geliştirmişlerdir. Bu reaktör iki fonksiyonel kısımdan oluşmaktadır: (1) nitrifiye biyofilmin olduğu gaz geçirgen bir membran ve (2) askı halindeki çoğunlukla denitrifiye polifosfat depolayan organizmaların (DNPAOs) bulunduğu yığın sıvı. Reaktör sırayla anaerobik şart ve daha sonra membran havalandırılmalı şart altında bir döngüde işletilmiştir. Reaktörde gerçekleşen mekanizmayı; anaerobik periyod sırasında organik karbonun DNPAO'lar tarafından tüketildiği ve fosfat salınımı meydana geldiği, sonraki membran havalandırma periyodu süresi boyunca da nitrifiye bakterilerin doğrudan membran içinden onlara sağlanan oksijeni kullandıkları, nitrit ve nitratın DNPAO'lar tarafından fosfat alımı için elektron alıcısı olarak kullanıldığı yığın sıvıya yayıldığı şeklinde açıklamışlardır. Uzun süreli ardışık kesikli işletimde, kararlı durum şartları altında ortalama toplam organik karbon (TOK), toplam azot (TN) ve toplam fosfor (TP) giderim verimlerini sırasıyla %99, %96 ve %90 olarak rapor etmişlerdir.

Birçok araştırmacı organiklerin giderimi ya da denitrifikasyonu eş zamanlı olarak gerçekleştirmeyi amaçlamış olmasından dolayı tek başına nitrifikasyonu hedefleyen çalışmalar nispeten az sayıdadır.

Brindle ve diğ. (1998) deneysel süreç boyunca ortalama %98 nitrifikasyon verimliliği ile $5,4 \text{ g NH}_4\text{-N m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ lük bir spesifik nitrifikasyon hızına karşılık gelen $0,98 \text{ kg NH}_4\text{-N m}^{-3} \text{ gün}^{-1}$ lük bir maksimum nitrifikasyon hızına ulaştıkları laboratuvar ölçekli membran havalandırmalı biyoreaktörü (MABR) işletmişlerdir. Ayrıca aşırı biyokütle oluşumuna rastlanmadığı için ters yıkama yapılmadığını ve son derece yüksek oksijen kullanım verimlerine ulaşıldığını bildirmişlerdir. Arayüzey oksijen kütle transferinin MABR'nin düşük oksijen tedarik hızlarındaki mükemmel performansına katkıda bulunduğu önerilmiştir.

Hsieh ve diğ. (2002) atık sudaki $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un arıtılması için hücre immobilizasyonu ve membran havalandırma yaklaşımlarının kombinasyonunu bir biyolojik reaktörde denemişlerdir. Çalışmada araştırmacılar polivinil-alkol (PVA) ile hareketsiz hale getirilmiş ve bir silikon membran tüpünün yüzeyine tutturulan nitrifiye mikroorganizmalar tarafından $1,94 \text{ g N m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ lük bir yükleme hızında %95'lik nitrifikasyon verimine ulaştıklarını bildirmişlerdir.

Membran fiberlerin hidrojeni verimli bir şekilde transfer etme yeteneği ile birlikte ototrofik denitrifikasyonda düşük çamur üretiminin oluşması MBfR'de ototrofik denitrifikasyonu klasik heterotrofik denitrifikasyona karşı ilginç bir alternatif oluşturmaktadır.

Ergas ve Reuss (2001) ince boşluklu bir membran biyoreaktörünü (HFMB) hidrojenotrofik denitrifikasyon için 4 aylık bir süre boyunca işletmişlerdir. Çalışmada başlangıç periyodundan sonra, denitrifikasyon hızının $145 \text{ mg NO}_3^- \text{-N L}^{-1}$ giriş konsantrasyonu ve 4,1 saatlik hidrolik alıkonma süresinde $770 \text{ g NO}_3^- \text{-N m}^{-3} \text{ gün}^{-1}$ e ulaştığı ve elde edilen biyofilm için maksimum NO_3^- akısının $2,2 \text{ g NO}_3^- \text{-N m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ olduğunu, nitrit konsantrasyonunun başlangıç periyodunun başında $1 \text{ mg NO}_2^- \text{-N L}^{-1}$ e kadar çıktığını çalışmanın geri kalan kısmında ise $1,5 \text{ } \mu\text{g NO}_2^- \text{-N L}^{-1}$ 'nin altına kadar düştüğünü bildirmişlerdir. Membranların yüzeyi üzerinde kalın bir biyofilm tabakası oluşması nedeniyle denitrifikasyon hızının önemli ölçüde azaldığını ve hidrojen kullanım verimliliklerinin ortalama %40 olduğunu rapor etmişlerdir.

Ho ve diğ. (2001) nitratın içme suyundan uzaklaştırılması için laboratuvar ölçekli bir ototrofik membran havalandırmalı biyofilm reaktör geliştirmişlerdir. Çalışmada, hidrojen ve karbondioksit, bir gaz geçirgen silikon tüpün lümen tarafına birlikte verilmiştir. Karbondioksit hem karbon kaynağı olarak hem de denitrifikasyon sırasında alkalinite oluşumunun neden olduğu sorunun çözümü için kullanılmıştır. Biyoreaktörde farklı

karbondioksit miktarları denenerak pH değeri 7 civarında tutulmuş olup nitrit oluşumu engellenerek azot giderim hızında artış sağlanmıştır. Silikon tüpündeki optimum karbondioksit konsantrasyonunun %20 ila %50 arasında olduğunu ve 1,6 ila 5,4 g N/m².gün arasında değişen yüksek spesifik azot giderme hızları elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Lee ve Rittmann (2003) ince boşluklu membran biyoreaktörde (HFMBR) giriş atık suundaki tamponun türünü ve miktarını kontrol ederek, giriş atık suyunun pH'ının ototrofik denitrifikasyon verimliliği üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. HFMBR'de gerçekleştirilen deneylerde ototrofik denitrifikasyon için optimum pH'nın 7,7-8,6 aralığında olduğunu, maksimum verimliliğinin ise pH 8,4'te gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar pH değerinin 8,6'nın üzerine çıktığı durumlarda nitrat giderme hızında belirgin bir düşüşe ve nitrit birikiminde çarpıcı bir artışa neden olduğunu rapor etmişlerdir.

Rezania ve diğ. (2005) ardışık kesikli iki reaktörde (SBR) hidrojene dayalı ototrofik denitrifiye bakterileri ile nitrat ve nitritin indirgenmesi ve asetojeniklerin muhtemel rolünü, değişen pH ve sıcaklık koşulları altında incelemişlerdir. Nitrat ve nitritin indirgenmesinin pH 7'de hem 12±1°C hem de 25±1°C sıcaklıklarda inhibisyona uğradığını, optimum pH koşullarının 25±1°C'de 9,5 ve 12±1°C'de 8,5 olduğunu tespit etmişlerdir. 25±1°C'de 7,5 ila 9,5 arasında değişen pH'da 0,38-0,74 g NO₃-N g/VSS.gün ve 0,57-1,70 g NO₂-N g/VSS.gün arasındaki nitrat ve nitrit indirgeme hızları, 12±1°C'de ise 0,21-0,28 g NO₃-N g/VSS.gün ve 0,25-0,51 g NO₂-N g/VSS.gün arasındaki nitrat ve nitrit indirgeme hızları elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Celmer ve diğ. (2008) hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörde (MBfR) biyofilm yapısı ve denitrifikasyon hızları üzerinde karıştırma ve azot püskürtmenin sebep olduğu farklı seviyelerde kesme gerilmesinin etkilerini araştırmışlardır. Yüksek kesme kuvveti uygulanmasıyla biyofilm kalınlığını azaltarak denitrifikasyon hızlarının iyileştirilmesinde etkili olduğunu kanıtlamışlardır. Şiddetli karıştırma ile yaklaşık 800 µm'lik bir biyofilm kalınlığı korunurken ilave azot püskürtme ile biyofilm kalınlığını yaklaşık 300 µm'ye kadar düşürebildiklerini bildirmişlerdir. En yüksek denitrifikasyon hızını (0,93 g N/m².gün) biyofilm kalınlığı 500 µm'den düşük olduğunda elde ettiklerini ve ince biyofilmlerde gözlenen düşük hücre dışı polimerik maddelerin (EPS) birikimi ve karbonhidrat protein oranı ile sistemde daha yüksek nitrat giderimi sağladıklarını rapor etmişlerdir.

Terada ve diğ. (2006) hidrojene dayalı membran biyofilm reaktörde (MBfR) otohijrojenotrofik denitrifikasyon prosesinin başlangıç süresini kısaltmak, hızlı ve kararlı denitrifikasyon sağlamak amacıyla bakteriyel hareketsizleştirmeyi arttırmak için gaz geçirgen membranın etrafına ferro-nikel cüruf sarmışlardır. 70 günlük işletmeden sonra 50 kPa'lık bir hidrojen basıncında %99 ortalama denitrifikasyon verimi ve 6,58 g N/m².gün'lük denitrifikasyon hızına ulaştıklarını bildirmişlerdir. Bununla birlikte, hidrojen kullanım verimliliğinin (HUE) yaklaşık %40 olduğunu rapor etmişlerdir.

Birçok MBfR çalışması ayrı ayrı işletildiğinde başarılı nitrifikasyon veya denitrifikasyon performansları göstermiştir. Bununla birlikte MBfR sistemlerinde, nitrifikasyon ve ardışık hidrojenotrofik denitrifikasyon gerçekleştirilmeye çalışılan çalışmalar da mevcuttur.

Shin ve diğ. (2005) bir nitrifikasyon HF-MBfR ve denitrifikasyon HF-MBfR'den oluşan hibrit HF-MBfR sisteminde, organik karbon yokluğunda, sentetik atık sudan toplam azot giderme performansını araştırmışlardır. Ardışık nitrifikasyon ve denitrifikasyon gerçekleştirildiği çalışmada 2,48 kg/m³gün'lük hacimsel nitrifikasyon ve 1,43 g N/m²gün'lük spesifik nitrifikasyon hızlarına ulaştıklarını, 1,20 kgN/m³gün'lük volumetrik azot yükleme hızında toplam azot giderim veriminin %99 olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, 0,6 mg/L gibi düşük çözünmüş oksijen (ÇO) koşullarında bile neredeyse tamamen nitrifikasyon gerçekleştirdiklerini, 8,3'ten yüksek pH değerlerinde denitrifikasyon veriminde düşmenin olduğunu rapor etmişlerdir. Shin ve diğ. (2008) başka çalışmalarında sürekli karıştırılmalı tank reaktör tipi kompozit membranların kullanıldığı ince boşluklu membran biyofilm reaktörde (HF-MBfR) sentetik atık sudan azot giderimini araştırmışlardır. Yavaş büyüyen nitrifiye bakteriler ve hidrojenotrofik denitrifiye bakteriler ile bir önceki çalışmalarından daha yüksek spesifik nitrifikasyon (2,06 g N/m²gün) ve denitrifikasyon hızları (1,72 g N/m²gün) elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Cowman ve diğ. (2005) eş zamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyonun gerçekleştirildiği prototip bir aerobik/anoksik MBfR sisteminde optimal gaz basıncını belirlemek için farklı gaz basınçlarını test etmişlerdir. Nitrifikasyonun, sınırlı O₂ kaynağı nedeniyle düşük O₂ basıncında büyük ölçüde inhibe olduğu oksitlenmemiş NH₄-N'un akabindeki denitrifikasyon reaktörü ve nihai çıkış atık suyuna taşınmasına sebebiyet verdiğini bildirmişlerdir. Toplam azot giderimine düşük ve yüksek O₂ basıncının doğrudan etki ettiğini, H₂ basıncının ise sistem verimliliğine önemli derecede etki etmediğini gözlemlemişlerdir. Çalışma sonunda, H₂ ve O₂ basınçlarının benzer olduğunda, yaklaşık 2-

2,5 psi (0,14-0,17 atm), en iyi toplam azot giderimine ulaştıklarını, bununla birlikte tamamen ototrofik bir MBfR sisteminde 2 mg/L'den az çıkış toplam azot konsantrasyonu elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Ho ve diğ. (2002) içme suyundan azotu gidermek için laboratuvar ölçekli bir ototrofik membran hareketsiz biyofilm reaktör geliştirmişlerdir. Biyofilmi gclendirmek için bir hareketsizleştirme ajan olarak performans göstermesinin yanı sıra, sodyum nitratla çapraz bağlanmış polivinil alkol (PVA) aerobik şartlar altında znmüş oksijenin denitrifiye mikroorganizmaların inhibisyonunu azalttığını gözlemlemişlerdir. Denitrifikasyon hızının sadece znmüş oksijen konsantrasyonunun 2 mg/L'nin altına dştğğinde %8 azaldığını gözlemlemişlerdir.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Bu çalışmada polimer malzemesi olarak kullanılan polivinilidin florür (Solef 6010 homopolimer) Solvay, gözenek oluşturucu yardımcı polimer polivinilprolidon (PVP K10) ISP, çözücü olarak kullanılan 1-Metil 2 piroolidon (NMP) Asland, katkı malzemesi olarak kullanılan propiyonik asit ise Merck firmasından temin edilmiştir. Polivinilidin florür dışında kullanılan kimyasallar herhangi bir ön işlemde geçirilmemiştir. Polivinilidin florür kullanılmadan önce 60 °C sıcaklıkta 1 gün boyunca bekletilmek suretiyle nemden arındırılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2. İnce Boşluklu Membranların Polimer Çözeltisi Hazırlama Prosedürü

3.2.1 Polimer çözeltisinin hazırlanması

Polivinilidin florür (PVDF) polimeri kullanım öncesi 60 °C'de 1 gün boyunca kurutulmuştur. Çözeltiyi hazırlamak için çözücü olarak 1-Metil 2 piroolidon (NMP) kullanılmıştır. Saf membran çözeltisinin hazırlanmasında ilk aşamada belirli miktarda PVDF polimeri çözücünün içerisine eklenmiş ve 70 °C'de 48 saat boyunca homojenizatör yardımıyla karıştırılmıştır. PVP K10 eklentili polimer çözeltilerinde belirli miktar PVDF polimeri çözücünün içerisine eklenmiş, ardından PVP K10 çözeltiye yavaş yavaş eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 70 °C'de 48 saat boyunca homojenizatör yardımıyla karıştırılmıştır. Propiyonik asit katkılı polimer çözeltilerinde ise belirli miktar PVDF polimeri çözücünün içerisine eklenmiş, polimer çözücüde iyice çözüldükten sonra propiyonik asit çözeltinin içerisine yavaş yavaş ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 70 °C'de 48 saat boyunca homojenizatör yardımıyla karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılmadan önce oda sıcaklığına getirildikten sonra içerisindeki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması amacıyla gece boyunca vakum altında bırakılmıştır. Şekil 3.1'de çözelti hazırlamak için kullanılan düzenek gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Çözelti hazırlama düzeneği

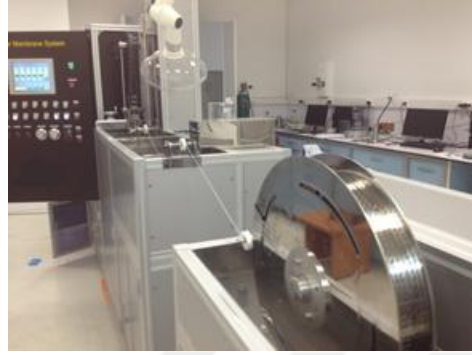
3.2.2 İç koagülant çözeltisinin hazırlanması

İç koagülant çözeltisi olarak ultra saf su ile, değişen % ağırlıklarda 1-Metil 2 piroolidon (NMP) karışımı kullanılmıştır. Tam bir karışım sağlanması için 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Hazırlanan iç koagülant çözeltileri kullanılmadan önce içerisindeki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması amacıyla gece boyunca vakum altında bırakılmıştır.

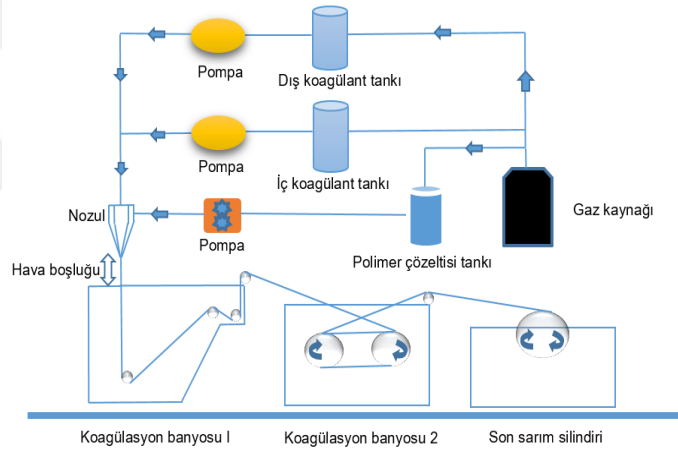
3.3. İnce Boşluklu Membranların Üretimi

İnce boşluklu membranlar çözelti çekme yöntemi ile üretilmiştir. Fiberlerin üretilmesinde kullanılan membran üretim cihazı Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Membran üretim cihazı; basınç kaynağı, polimer çözelti, iç ve dış koagülant çözelti tankları, pompalar, nozul ve koagülasyon banyolarından oluşmaktadır (Şekil 3.3). Polimer çözeltisi ve iç koagülant akış oranları pompalar vasıtasıyla ayarlanmaktadır. Polimer çözeltisi ve iç koagülant aynı anda nozula doğru pompalanmaktadır. Bu çalışmada herhangi bir dış koagülant kullanılmamıştır. Nozuldan çıkan polimer çözeltisi ve iç koagülant birlikte, ya herhangi bir hava boşluğu olmadan ya da belirli mesafelerde hava boşluğundan geçtikten sonra koagülasyon banyosuna girmektedir. Koagülasyon banyosundan sonra fiber içerisinde tutulmuş olan çözücünün yıkanması için fiberler ikinci bir havuza geçmektedir.

İkinci koagülasyon banyosunda fiberlerin sarılması devam etmektedir. Son sarım ile ikinci koagülasyon banyosundaki silindirler arasında ki hız kontrol edilerek fiberlerin gözenek ve çapları istenilen boyutlara getirilmektedir.



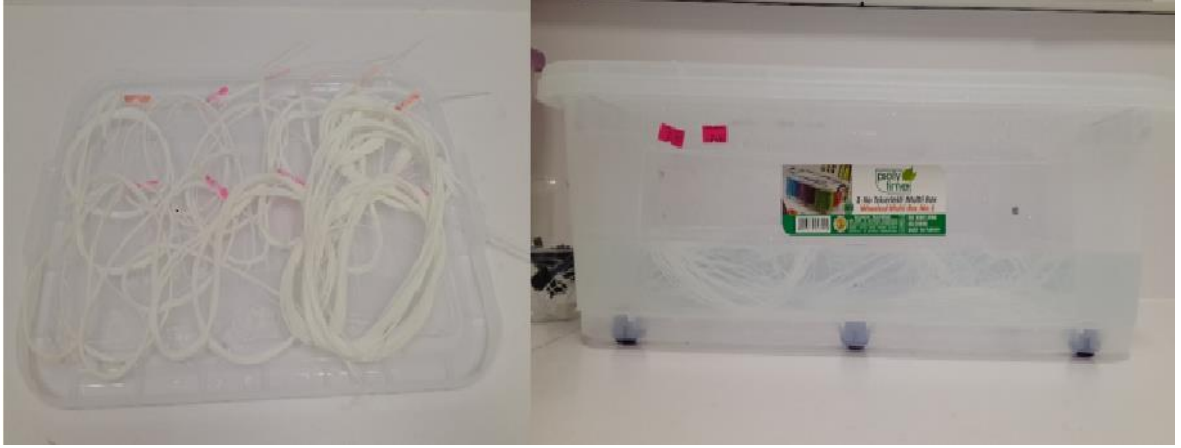
Şekil 3.2. İnce boşluklu membran üretim cihazı



Şekil 3.3. İnce boşluklu membran üretim akış diyagramı

3.3.1 İnce boşluklu membranların üretimi sonrası işlemler

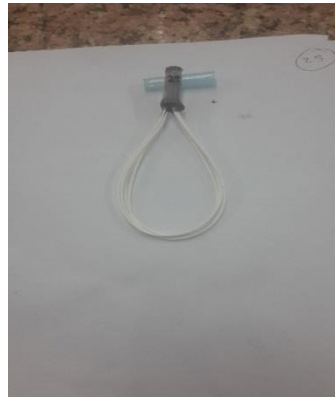
Değişen üretim parametreleriyle üretilen membranlar son sarım silindirinde etiketlenip çözücü ve katkı maddelerinden giderilmesi için 3 gün boyunca bir kaptaki saf su içerisinde bekletilmiştir (Şekil 3.4). Bu işlemin ardından membranlar kurutma kâğıdı üzerinde oda sıcaklığında kurularak karakterizasyon ve gaz transfer katsayılarının belirlenmesinde kullanılacak modül yapımı için hazır hale getirilmiştir. Membranların saf suda bekletilmesi dışında herhangi bir son işlem uygulanmamıştır.



Şekil 3.4. Membranların etiketlenmesi ve saf suda bekletilmesi

3.3.2 Gaz transfer performansları için test modüllerinin hazırlanması

Membranların üretilmesi, saf suda bekletilmesi ve kurutma işlemlerinden sonra membranların gaz transfer performans testleri için modül yapımına geçilmiştir. Bu amaçla membranlardan Şekil 3.5’de gösterildiği gibi u biçiminde test modülleri hazırlanmıştır. Fiberler 20-30 cm uzunluğunda kesilerek orta kısımlarından membrana zarar vermeyecek şekilde ikiye kıvrılmıştır. Fiberler modül görevi görmesi amacıyla uç noktalarına doğru borular içerisine yerleştirilerek yapıştırıcı ile beslenmiştir. Performans testlerine geçilmeden yapıştırıcının tam olarak kuruması ve sertleşmesi için 24 saat boyunca bekletilmiştir.

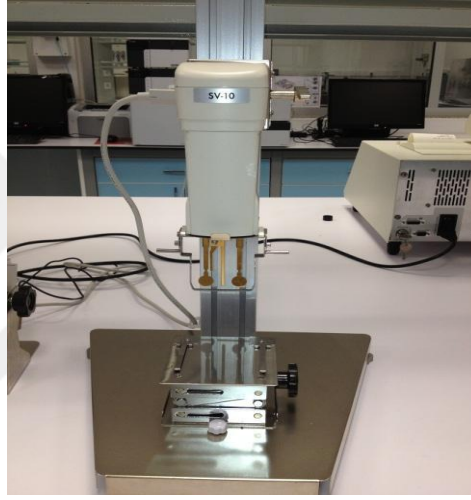


Şekil 3.5. Membran test modülleri

3.4. İnce Boşluklu Membranların Karakterizasyonu

3.4.1 Membran çözeltisi karakterizasyonu

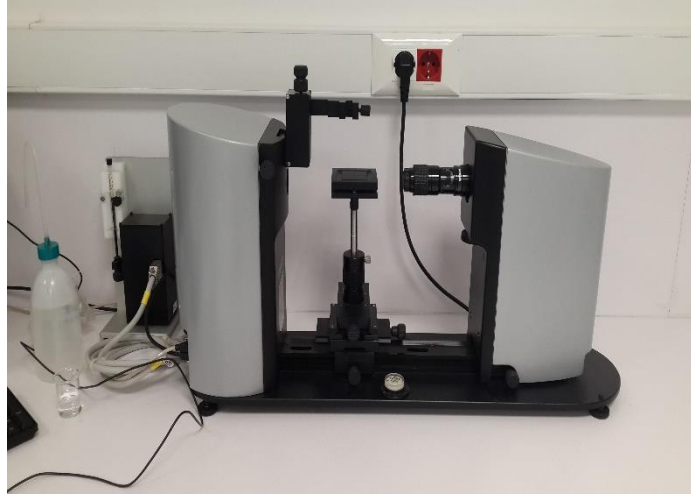
Farklı membran çekme çözeltisi içeriğine sahip çözeltilerin membran çekme prosesi öncesi viskozite değerleri ses dalgası kullanılarak ölçüm yapan AND marka Vibro Viscometer-SV10 model viskozimetre cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 3.6). Viskozite ölçümleri oda sıcaklığında yaklaşık 30 mL çözelti hacmi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz her ölçümden önce saf su ile kalibre edilmiştir.



Şekil 3.6. Viskozimetre cihazı

3.4.2 Yüzey temas açısı ölçümleri

Üretilen membranların yüzey hidrofilitliği ölçümü damlatma yöntemi ile Attension Theta marka temas açısı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Membran yüzeyine bir şırınga vasıtasıyla 2-3 μL hacmindeki su damlası bırakılarak su damlasının membran yüzeyi ile yaptığı açı ölçülmüştür. Ölçümler her fiber için 3 farklı noktadan yapılarak ortalamaları alınmıştır.



Şekil 3.7. Temas açısı ölçüm cihazı

3.4.3 Stereo mikroskop görüntüleme

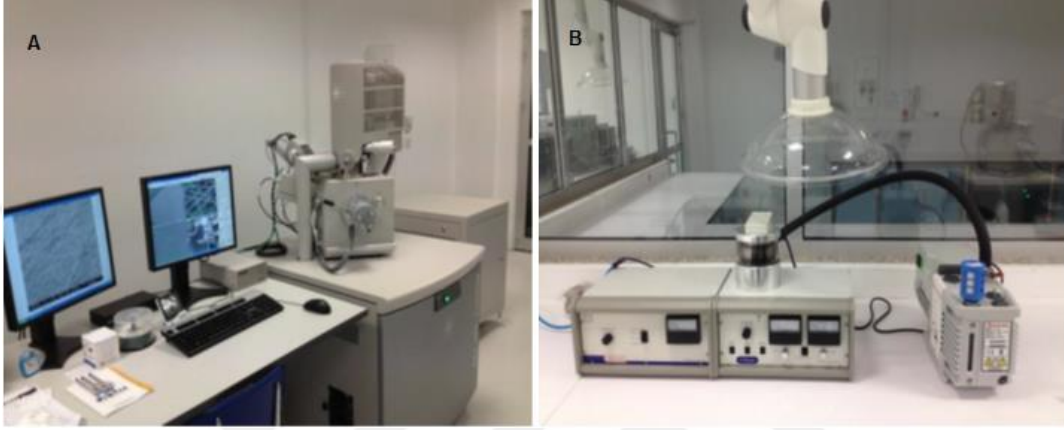
Membranların üretimi sonrası morfolojik yapıları hakkında ön bilgi vermesi adına Şekil 3.8’de gösterilmiş olan Leica S8APO marka stereo mikroskop cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Stereo mikroskop

3.4.4 Taramalı elektron mikroskop görüntüleme

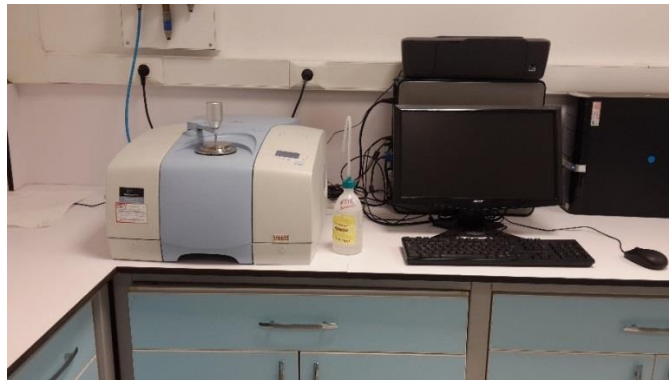
Üretilen membranların kesit, iç ve dış yüzey görüntülerinin alınması, membran morfolojisinin ortaya konulması için FEI Quanta FEG 250 SEM cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.9-A). Membranlar görüntülenmeden önce üzerleri Quorum SC7620 model sputter kaplama cihazıyla (Şekil 3.9-B) 3-4 nm kadar altın-paladyum (Au-Pd) ile kaplanmıştır.



Şekil 3.9. (A) Taramalı elektron mikroskobu ve (B) Au-Pd kaplama cihazı

3.4.5 FTIR-ATR analizleri

Üretilen membranların yüzeyinde hangi fonksiyonel grupların olduğu Perkin Elmer FTIR-ATR cihazıyla tespit edilmiştir (Şekil 3.10). İnce boşluklu membranların FTIR-ATR ölçümleri öncesi bir arkaplan spektrumu enstrümental ve atmosferik iştiraki minimum bir seviyeye indirilerek yapılmıştır.



Şekil 3.10. Perkin Elmer FTIR-ATR cihazı

3.4.6 Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri

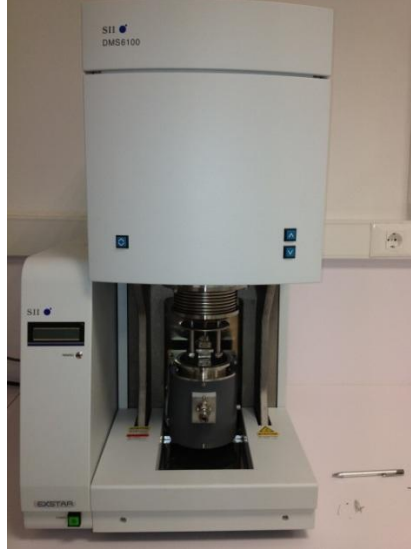
Üretilen membranların yüzey pürüzlülüğü Zygo New View 7100 marka optik profilometre cihazı ile tespit edilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Optik profilometre cihazı

3.4.7 Mekanik dayanım testleri

SII DMS 6100 Exstar cihazı, üretilen ince boşluklu membranların mekanik dayanımlarını test etmek için kullanılmıştır (Şekil 3.12). Cihazda bulunan iki sıkıştırma haznesinin arasına ince boşluklu membranlar sıkıştırılmış ve uygulanan çok küçük miktarda çekme kuvveti ile membranların kopana kadar uzadığı miktar, uygulanan kuvvet ve kopma anındaki toplam kuvvet verileri cihaz tarafından kaydedilmiştir. Her membran 3 adet teste tabi tutularak ortalamaları alınmıştır.



Şekil 3.12. Mekanik dayanım ölçme cihazı

3.4.8 Gaz transfer performanslarının belirlenmesi

Farklı üretim parametrelerinde üretilen membranlar modül olarak hazırlandıktan sonra gaz transfer performansı deneylerine tabi tutulmuştur. Bu deneyler için laboratuvar ölçekte reaktör kurulduktan sonra, saf su kullanılarak fiber yüzeyleri temiz iken farklı O₂ basınçlarında fiberler teste tabi tutulmuştur (Şekil 3.13). Yapılan testlerde, üretilen fiberlerin 2 psi'in çok üzerindeki basınç değerlerine dayanıksız oldukları ve projede amaçlanan kabarcıksız gaz transferinden ziyade fibere zarar vererek fiberlerin çeşitli yerlerinden gaz kaçağı oluşturdukları tespit edilmiştir. Bu tespitten sonra fiberler tekrardan modül haline getirilmiş ve sabit O₂ basıncında tekrar teste tabi tutulmuş, oksijen difüzyon hızları (ODH) belirlenmiştir. Saf su ile doldurulan deney reaktöründe çözünmüş oksijen konsantrasyonunun sıfırlanması için sülfite ve kobalt ilave edilmiş ve Şekil 3.13'de sağ taraftaki YSI Model 55 marka çözünmüş oksijen metre ile reaktörde oksijen olmadığı kontrol edilmiştir. Daha sonra oksijen tüpü açılarak basınç regülatörü ile 2 psi oksijen basıncı altında reaktördeki çözünmüş oksijen konsantrasyon değeri 6 mg/L oluncaya kadar zamana karşılık kaydedilmiştir. Elde edilen verilere dayalı olarak oksijen transfer katsayıları belirlenmiştir.



Şekil 3.13. Oksijen difüzyon hızlarının belirlenmesi için kurulan test düzeneği

Oksijen transfer katsayıları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$K_{La} = - (1/t) \times (\ln C_s - C_e / \ln C_s - C_0) \quad (3.1)$$

K_{La} : Oksijen transfer katsayısı (saat⁻¹)

t: zaman (saat)

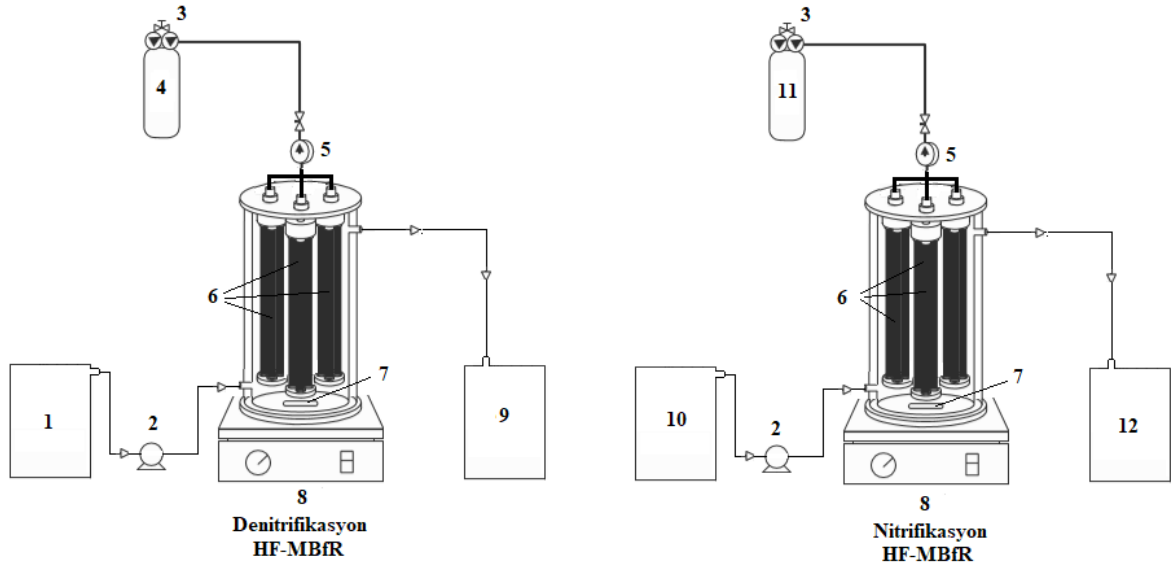
C_s : Doygunluk anındaki çözülmüş oksijen konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Herhangi zamandaki çözülmüş oksijen konsantrasyonu (mg/L)

C_0 : t=0 anındaki çözülmüş oksijen konsantrasyonu (mg/L)

3.5. Membran Biyofilm Reaktörler

Çalışmada kullanılan sistem, birbirinden bağımsız nitrat giderimi ve amonyum oksidasyonu amaçlı 2 adet tam karışimli ince boşluklu membran biyofilm reaktöründen (HF-MBfR) oluşmaktadır. Kurulan sistemin şematik diyagramı ve laboratuvar ölçekli membran biyofilm reaktörlerin resmi sırasıyla Şekil 3.14 ve Şekil 3.15’de gösterilmiştir.



1) Nitrat-azotu içerikli sentetik atık su besleme haznesi, 2) Peristaltik pompa, 3) Regülatör, 4) Hidrojen gaz tüpü, 5) Manometre, 6) İnce boşluklu membran modülleri, 7) Manyetik balık, 8) Manyetik karıştırıcı, 9) Denitrifikasyon HF-MBfR çıkış suyu, 10) Amonyum-azotu içerikli sentetik atık su besleme haznesi, 11) Oksijen gaz tüpü, 12) Nitrifikasyon HF-MBfR çıkış suyu

Şekil 3.14. Tam karışimli ince boşluklu membran biyofilm reaktörlerin şematik gösterimi



Şekil 3.15. Laboratuvar ölçekli membran biyofilm reaktör sistemi

Reaktörlerin içerisinde tam karışım şartları, reaktörlerin tabanına yerleştirilmiş manyetik bir karıştırıcı ile sağlanmıştır. Her iki sistemde gaz transferini sağlayan ince boşluklu membranlar Prof. Dr. Dinçer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma (MEM-TEK) laboratuvarlarında üretilmiştir. Her bir reaktör 3'er adet membran modülünden, her modülün içinde de 5 adet ince boşluklu membrandan müteşekkildir. Membran biyofilm reaktörlerin fiziksel özellikleri birebir aynı olup Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Membran biyofilm reaktörlerin fiziksel özellikleri

Özellik	Değeri
Reaktör uzunluğu, cm	22
Reaktör çapı, cm	9,5
Fiber dış çapı, cm	0,1338
Reaktördeki fiber sayısı, adet	15
Membran aktif uzunluğu, cm	16
Tek membranın yüzey alanı, cm ²	6,726
Toplam membran yüzey alanı, cm ²	100,89
Reaktör hacmi, mL	1130

3.6. Membran Biyofilm Reaktörlerin İşletime Alınması

H₂'e dayalı membran biyofilm reaktör ilk etapta giriş ve çıkışı kapalı bir şekilde 25 mg/L nitrat azotu içeren sentetik atık suya, Malatya İleri Biyolojik Atık Su Arıtma Tesisinin anoksik kısmından alınan çöktürülmüş üst sıvısından 100 mL aşı yapılarak 2,5 psi gaz basınç beslemesiyle 48 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. O₂'e dayalı membran biyofilm reaktörde ise yine aynı şartlar altında 30 mg/L amonyum azotu içeren sentetik atık suya Malatya İleri Biyolojik Atık Su Arıtma Tesisinin oksik kısmından alınan çöktürülmüş üst sıvısından 100 mL aşı yapılarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Membran yüzeylerinde biyofilm oluşumu gözlemlendikten sonra sürekli beslemeye geçilmiştir. Reaktörlerde olası fotokatalitik parçalanmalara önlem olarak reaktörler alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

3.7. Sentetik Atık Su Karakteristikleri

Denitrifikasyon HF-MBfR (ince boşluklu membran biyofilm reaktör) nitrat, nitrifikasyon HF-MBfR ise amonyum içerikli sentetik atık su ile beslenmiştir. Sentetik atık sular günlük olarak ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'te sırasıyla ana sentetik atık su içerikleri ve eser mineral çözeltisinin bileşimi verilmektedir. Hazırlanan sentetik atık sular, 2,5 litrelik amber şişelerden peristaltik pompalar (Watson Marlow 205S) vasıtasıyla değişen hidrolik alıkonma sürelerine göre reaktörlerin alt kısmından beslenmiştir. Çalışma boyunca değişen kirletici konsantrasyonlarında

çalışılmıştır. Tabloda verilen nitrat azotu konsantrasyonu 25 mg/L, amonyum azotu konsantrasyonu 30 mg/L'ye göre hesaplanılmıştır. Hazırlanan 1 L'lik sentetik atık suya yine hazırlanan 1 L'lik eser mineral çözeltisinden 1 mL ilave edilmiştir.

Tablo 3.2. Sentetik atık su içeriği

Nitrifikasyon HF-MBfR		Denitrifikasyon HF-MBfR	
Kimyasal bileşen	Konsantrasyon (mg/L)	Kimyasal bileşen	Konsantrasyon (mg/L)
NH ₄ Cl	114,6	NaNO ₃	151,8
Na ₂ CO ₃	100	NaHCO ₃	300
NaHCO ₃	600	MgSO ₄ .7H ₂ O	12,5
MgSO ₄ .7H ₂ O	12,5	CaCl ₂ .2H ₂ O	4
CaCl ₂ .2H ₂ O	4	KCl	7
KCl	7	KH ₂ PO ₄	325
KH ₂ PO ₄	175	K ₂ HPO ₄	225
K ₂ HPO ₄	275		

Tablo 3.3. Eser mineral çözelti bileşimi

Kimyasal bileşen	Konsantrasyon, mg/L
ZnSO ₄ .7H ₂ O	100
MnCl ₂ .4H ₂ O	30
H ₃ BO ₃	300
CoCl ₂ .6H ₂ O	200
CuCl ₂ .2H ₂ O	10
NiCl ₂ .6H ₂ O	10
Na ₂ SeO ₃	30

3.8. İşletme Şartları

Denitrifikasyon HF-MBfR'de elektron verici olarak H₂, elektron alıcı olarak ise nitrat kullanılmıştır. Çalışma boyunca nitrat konsantrasyonunda değişiklikler yapılmış olup konsantrasyon aralığı 10-25 mg/l aralığındadır. Nitrifikasyon HF-MBfR'de elektron alıcı olarak O₂, elektron verici olarak amonyum kullanılmıştır. Bu reaktörde ise çalışma boyunca 15 ile 30 mg/L olmak üzere iki farklı amonyum konsantrasyonu denenmiştir. Her

iki reaktör de oda sıcaklığında işletilmiştir. Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'te sırasıyla denitrifikasyon HF-MBfR ve nitrifikasyon HF-MBfR'e ait işletme şartları verilmiştir.

Tablo 3.4. Denitrifikasyon HF-MBfR işletme şartları

Gaz basıncı, psi	Nitrat Azotu Konsantrasyonu, mg/L	HRT, saat
2,5 psi (0-99 gün)	25 mg/L (0-38 gün)	24 st (0-5 gün)
4 psi (100-138 gün)	20 mg/L (39-83 gün)	18 st (6-9 gün)
	10 mg/L (84-138 gün)	15 st (10-95 gün)
		12 st (96-116 gün)
		7,5 st (117-131 gün)
		2,5 st (132-138 gün)

Tablo 3.5. Nitrifikasyon HF-MBfR işletme şartları

Amonyum Azotu Konsantrasyonu, mg/L	Gaz basıncı, psi	HRT, saat
30 mg/L (0-72 gün)	2,5 psi (0-84 gün)	48 st (0-79 gün)
15 mg/L (73-123 gün)	4 psi (85-123 gün)	12 st (80-101 gün)
		7,5 st (102-116 gün)
		2,5 st (117-123 gün)

3.9. Analitik Metotlar

HF-MBfR'lerin performanslarını gözlemlemek amacıyla her iki reaktörün girişinden anlık, çıkışından ise iki saatlik kompozit numuneler alınarak pH, amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitrat azotu ($\text{NO}_3\text{-N}$) ve nitrit azotu ($\text{NO}_2\text{-N}$) analizleri yapılmıştır. Thermo Scientific marka pH metre ile pH değerleri, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonları ölçüm aralıkları sırasıyla 2-150 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, 0,1-25 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ ve 0,002-1 mg $\text{NO}_2\text{-N/L}$ olan Merck test kitleriyle Merck Spectroquant Nova 60 cihazı ile tespit edilmiştir.

3.10. Akı Hesapları

Kirletici akısı biyofilm tarafından hedef kirleticinin giderilme kapasitesi hakkında nicel bilgi vermektedir. Denklem 3.2 akı için hesaplamayı göstermektedir.

$$J_S = Q \times (S_0 - S) / A \quad (3.2)$$

Burada; J_S kirletici akısı ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$), Q giriş akış hızı ($\text{L}/\text{gün}$), S_0 giriş kirletici konsantrasyonu (mg/L), S çıkış kirletici konsantrasyonu (mg/L) ve A membran yüzey alanıdır (m^2).

Her hedef kirletici için yüzey yükleme hesapları Denklem 3.3'e göre hesaplanmıştır.

$$SL = Q \times S_0 / A \quad (3.3)$$

Tam nitrifikasyon prosesinin gerçekleştiği varsayılarak, nitrifikasyon için tüketilen maksimum oksijen aşağıda verilen eşitlik gereği Denklem 3.4'den hesaplanmıştır.



NO_3^- 'in N_2 'a indirgendiği varsayılarak, hedef kirletici için hidrojen eşdeğer akısı aşağıda verilen eşitlik gereği Denklem 3.5'ten hesaplanmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. İnce Boşluklu Membran Üretimi için Ön Çalışmalar

Literatürde gaz transferi amacıyla ince boşluklu membranların çözelti çekme yöntemiyle üretimi hakkında örnek bir çalışmaya rastlanılmaması bu çalışmayı bir reçete oluşturma çalışmasına dönüştürmüştür. Bu amaçla, ince boşluklu membranların çözelti çekme yöntemiyle üretilmesinde membran morfolojisini önemli ölçüde etkileyen parametreler olan polimer çekme çözeltisinin içeriği, iç koagülantın içeriği, hava boşluğu mesafesi gibi parametreler seçilen değerlerde değiştirilerek gaz transferini en iyi sağlayan membranların reçetesi oluşturulmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmalara başlamadan önce seçilen farklı polimer çekme çözeltisi içeriğine sahip çözeltiler, farklı polimer çekme çözeltisi ve iç koagülant çekme hızlarında çekme yapılıp yapılamadığı tespit edilmiş ve polimer çekme çözeltisi ve iç koagülant çekme hızları belirlenmiştir.

4.2. İnce Boşluklu Membranların Üretim Parametreleri

Gaz transferi amacıyla üretilen ince boşluklu membranların üretim parametreleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Polimer çekme çözeltisinin içeriğinde bulunan PVDF’in miktarı ağırlıkça %20-30 arasında, gözenek oluşturması amacıyla kullanılan PVP K10’un miktarı ağırlıkça %2,5 ve 5, gaz geçirgenliğine pozitif etki yapabileceği düşünülen propiyonik asitin (PA) miktarı ağırlıkça %2,5 ve 5 olarak seçilmiştir. Planlanan çalışmada PA ve PVP K10’un miktarı ağırlıkça yüzde %2,5, 5 ve 10 düşünülmüştür. Ancak yapılan ön çalışmalarda PA’in ağırlıkça %5’in üzerindeki miktarları polimer çekme çözeltisinde jelleşmeye sebep olduğundan ve çekim uygun olmadığından, ayrıca PVP K10 ile kıyaslama yapılabilmesi için PA ve PVP’in miktarı ağırlıkça %2,5 ve 5 olarak değiştirilmiştir.

Özellikle membranın iç yüzeyinin morfolojisini önemli ölçüde etkileyen ve membranda iç boşluğun oluşmasını sağlayan iç koagülant çözeltisinin içeriği değiştirilerek denenmiştir. Bu bağlamda ince boşluklu membranların iç koagülant çözeltisinin içeriği ya ağırlıkça %100 saf su ya da farklı ağırlıkça yüzdelerde NMP eklenerek denenmiştir.

Eklenen NMP'in ağırlıkça yüzdesi 70 ve 90 oranındadır. Bilindiği üzere ince boşluklu membranların üretiminde hava boşluğu mesafesi membran morfolojisini etkilemektedir. Yapılan üretimlerde ya herhangi bir hava boşluğu mesafesi olmadan viskoz çözelti koagülasyon banyosuna daldırılmıştır ya da 10 cm'lik bir hava boşluğu mesafesinden koagülasyon banyosuna daldırılmıştır. Üretim esnasında özellikle iç koagülant çözeltisindeki NMP oranı artırıldığında 10 cm'lik hava boşluğunda fiberlerin sardırılması sırasında kopmalar meydana geldiği ve üretimin gerçekleşmediği görülmüştür. Koagülasyon banyosunun içeriği ve sıcaklığı ince boşluklu fiberlerin üretiminde önemli parametrelerdir. Yapılan çalışmada koagülasyon banyosunun sıcaklığıyla ilgili herhangi bir değişiklik yapılmamıştır. Üretimler oda sıcaklığında yaklaşık 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Çalışmada koagülasyon banyosunun kompozisyonunda değişiklikler yapılması planlanmıştır, ancak koagülasyon banyosunun hacminin büyüklüğü ve etanolün uçucu özelliğinden dolayı vazgeçilmiş, koagülasyon banyosunun içeriği %100 su olarak seçilmiştir.

Tablo 4.1. İnce boşluklu membranların çözelti içerikleri, hava boşlukları ve üretilme durumları

Membran Numarası	Çözelti İçeriği						Hava Boşluğu Mesafesi (cm)	Üretilme Durumu (+, -)
	Polimer Çözeltisi				İç Koagülant			
	PVDF (%wt)	NMP (%wt)	PVP K10 (%wt)	PA (%wt)	NMP (%wt)	Su (%wt)		
1	20	80	-	-	0	100	0	+
2	20	80	-	-	0	100	10	+
3	20	80	-	-	70	30	0	+
4	20	80	-	-	70	30	10	+
5	20	80	-	-	90	10	0	+
6	20	80	-	-	90	10	10	+
7	20	75	5	-	0	100	0	+
8	20	75	5	-	0	100	10	+
9	20	75	5	-	70	30	0	+
10	20	75	5	-	70	30	10	-
11	20	75	5	-	90	10	0	+
12	20	75	5	-	90	10	10	-
13	20	75	-	5	0	100	0	+
14	20	75	-	5	0	100	10	+
15	20	75	-	5	70	30	0	+
16	20	75	-	5	70	30	10	-
17	20	75	-	5	90	10	0	+
18	20	75	-	5	90	10	10	-
19	20	77,5	2,5	-	0	100	0	+
20	20	77,5	2,5	-	0	100	10	+
21	20	77,5	2,5	-	70	30	0	+
22	20	77,5	2,5	-	70	30	10	-
23	20	77,5	2,5	-	90	10	0	+
24	20	77,5	2,5	-	90	10	10	-

Tablo 4.1. (Devam) İnce boşluklu membranların çözelti içerikleri, hava boşlukları ve üretilme durumları

Membran Numarası	Çözelti İçeriği						Hava Boşluğu Mesafesi (cm)	Üretilme Durumu (+,-)
	Polimer Çözeltisi				İç Koagülant			
	PVDF (%wt)	NMP (%wt)	PVP K10 (%wt)	PA (%wt)	NMP (%wt)	Su (%wt)		
25	20	77,5	-	2,5	0	100	0	+
26	20	77,5	-	2,5	0	100	10	+
27	20	77,5	-	2,5	70	30	0	+
28	20	77,5	-	2,5	70	30	10	-
29	20	77,5	-	2,5	90	10	0	+
30	20	77,5	-	2,5	90	10	10	-
31	25	75	-	-	0	100	0	+
32	25	75	-	-	0	100	10	+
33	25	75	-	-	70	30	0	+
34	25	75	-	-	70	30	10	-
35	25	75	-	-	90	10	0	+
36	25	75	-	-	90	10	10	-
37	25	72,5	2,5	-	0	100	0	+
38	25	72,5	2,5	-	0	100	10	+
39	25	72,5	2,5	-	70	30	0	+
40	25	72,5	2,5	-	70	30	10	+
41	25	72,5	2,5	-	90	10	0	+
42	25	72,5	2,5	-	90	10	10	-
43	25	72,5	-	2,5	0	100	0	+
44	25	72,5	-	2,5	0	100	10	+
45	25	72,5	-	2,5	70	30	0	+
46	25	72,5	-	2,5	70	30	10	-
47	25	72,5	-	2,5	90	10	0	-
48	25	72,5	-	2,5	90	10	10	-
49	25	70	5	-	0	100	0	+
50	25	70	5	-	0	100	10	+
51	25	70	5	-	70	30	0	+
52	25	70	5	-	70	30	10	-
53	25	70	5	-	90	10	0	+
54	25	70	5	-	90	10	10	-
55	25	70	-	5	0	100	0	+
56	25	70	-	5	0	100	10	+
57	25	70	-	5	70	30	0	+
58	25	70	-	5	70	30	10	+
59	25	70	-	5	90	10	0	+
60	25	70	-	5	90	10	10	-
61	30	70	-	-	0	100	0	+
62	30	70	-	-	0	100	10	+
63	30	70	-	-	70	30	0	+
64	30	70	-	-	70	30	10	+
65	30	70	-	-	90	10	0	+
66	30	70	-	-	90	10	10	-
67	30	67,5	-	2,5	0	100	0	+
68	30	67,5	-	2,5	0	100	10	+
69	30	67,5	-	2,5	70	30	0	+
70	30	67,5	-	2,5	70	30	10	-
71	30	67,5	-	2,5	90	10	0	+
72	30	67,5	-	2,5	90	10	10	-

Tablo 4.1’de ince boşluklu membranların çözelti içerikleri, hava boşlukları ve üretilme durumları, Tablo 4.2’de ise ince boşluklu membranların üretimi için seçilen işletim parametreleri verilmiştir. Tüm üretim boyunca Tablo 4.2’deki işletim parametreleri sabit tutulmuştur.

Tablo 4.2. İnce boşluklu membranların üretimi için işletim parametreleri

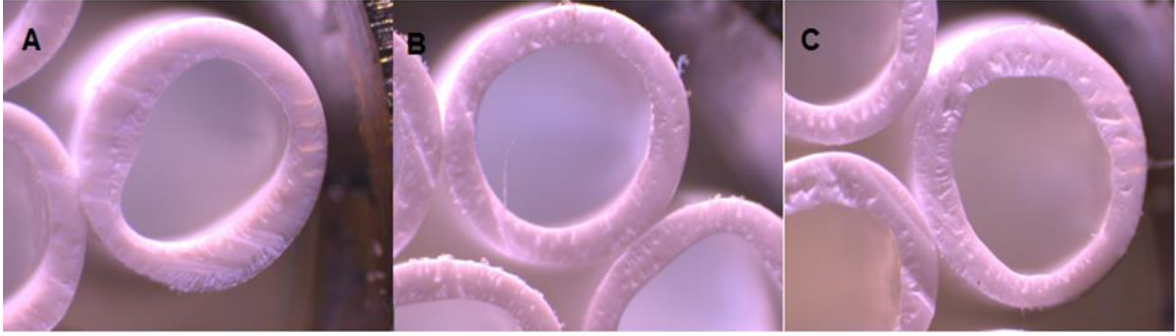
Parametreler			
Polimer Çözeltisi Çekme Hızı (mL/dk)	İç Koagülant Hızı (mL/dk)	Son Sarım Hızı (m/sn)	Koagülasyon Banyosu Sıcaklığı (°C)
6	3	0,1	25

Deneysel sonuçların açıklanması bölümünde öncelikle polimer çözeltisinin içeriği, daha sonra iç koagülantın içeriği, daha sonra ise hava boşluğu mesafesi verilerek yapılacaktır. Örneğin 20 PVDF+75 NMP+ 5 PVP K10/ 70 NMP+30 Su/ 0 cm kodlu membran 9 nolu işletme şartlarına göre üretildiğini göstermektedir.

4.3. Stereo Mikroskop ve SEM Görüntülerinin Analizi

Tablo 4.1’de görüldüğü üzere 72 farklı ince boşluklu membran üretilmesi amaçlanmıştır. Ancak üretim esnasında özellikle iç koagülant çözeltisindeki NMP oranı arttırıldığında 10 cm’lik hava boşluğunda fiberlerin sardırılması sırasında kopmalar meydana geldiği ve üretimin gerçekleşmediği görülmüştür. Sonuç olarak 52 farklı membran üretilmiştir. Bunların da gaz transfer performanslarının belirlenmesi sırasında bazılarının gaz transfer membran özelliğinde olmadığı ortaya çıkmıştır. Bu bölümde yalnızca katkısız ve PVP K10 ve PA katkılı olan membranlardan gaz transfer özelliği en iyi olan membranların Stereo Mikroskop ve SEM görüntüleri irdelenecektir. Üretilen ve gaz transfer özelliği taşıyan tüm ince boşluklu membranların SEM görüntüleri EK-A’da verilmiştir.

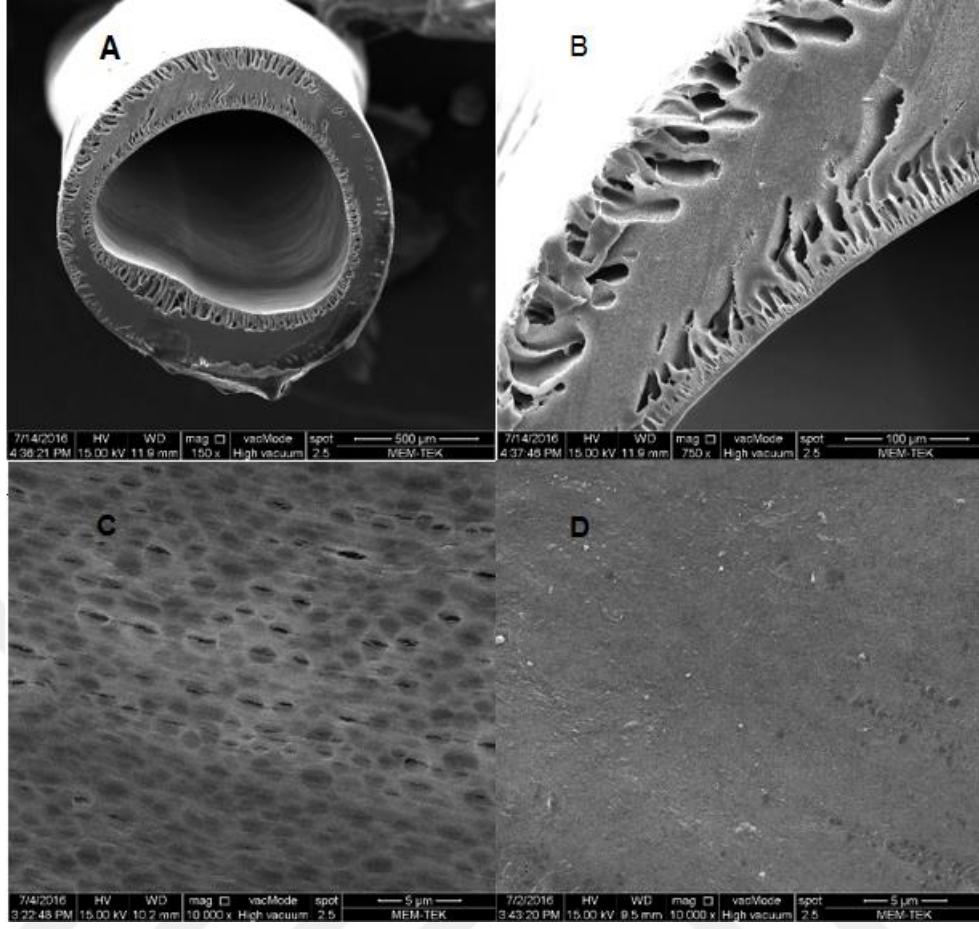
Membranların üretimi sonrası morfolojik yapılarının hızlı bir şekilde görüntülenebilmesi için stereo mikroskop görüntülerinden yararlanılmıştır. Şekil 4.1’de 50, 56 ve 61 numaralı membranlara ait stereo mikroskop görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.1. A) 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PVP K10/ 100 Su/ 10 cm membrana ait kesit görüntüsü B) 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PA/ 100 Su/ 10 cm membrana ait kesit görüntüsü C) 30 PVDF+ 70 NMP/ 100 Su/ 0 cm membrana ait kesit görüntüsü

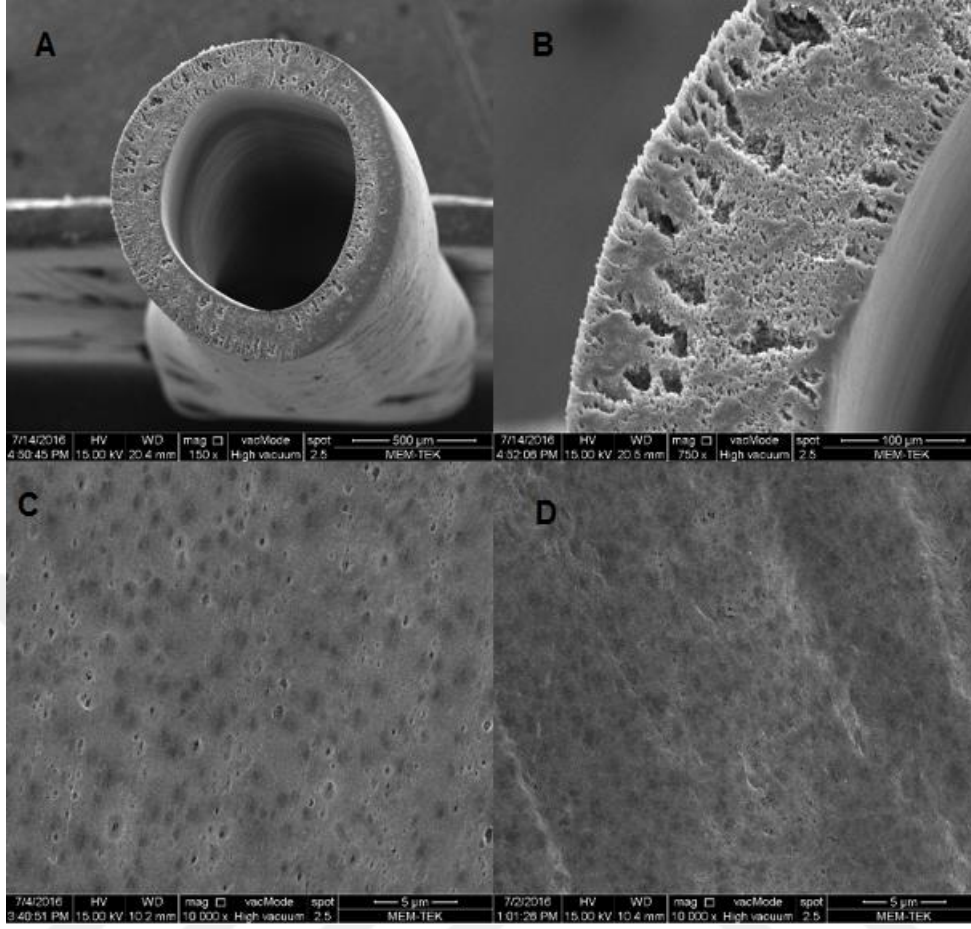
Şekil 4.1’de görüldüğü üzere stereo mikroskop görüntülerinden fiberlerin morfolojisini tam olarak anlamak bir hayli zor olmaktadır. Yine de bu görüntülerden 50 numaralı membranın iç ve dış yüzeyine yakın yerlerde uzayan parmaklı yapının, orta kısmının yoğun bir tabakaya sahip olduğu görülmektedir. 56 numaralı membranın ise kesit boyunca süngerimsi bir yapıda olduğu ve bazı boşlukların varlığı görülmektedir. 61 numaralı membranda ise özellikle iç yüzeye yakın olan bölgelerde büyük boşlukların olduğu görülmektedir.

Fiberlerin morfolojisini daha iyi görmek ve yorumlamak amacıyla SEM görüntülerinden yararlanılmıştır. Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de sırasıyla 50, 56 ve 61 numaralı membranlara ait SEM görüntüleri verilmiştir.



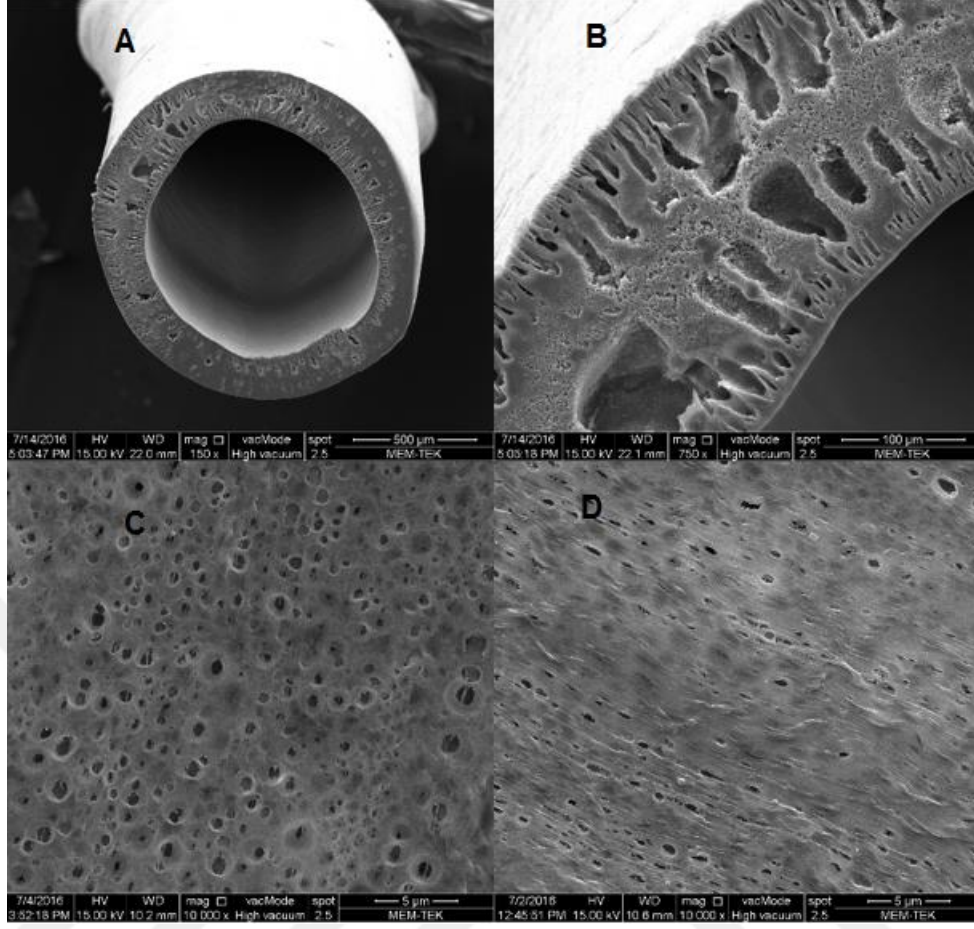
Şekil 4.2. 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PVP K10/ 100 Su/ 10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü

Şekil 4.2’de SEM görüntüleri verilen membranın polimer çözeltisinin içeriğinde ağırlıkça %25 oranında PVDF ve ağırlıkça %5 oranında PVP K10 bulunmaktadır. İç koagülant çözeltisi tamamen sudur ve hava boşluğu 10 cm’dir. Bu membrana ait SEM görüntülerine bakıldığında kesitin orta kısmının yoğun bir yapıya sahip olduğu, iç ve dış yüzeyden orta kısma doğru uzayan ince kanalların olduğu görülmektedir. İç ve dış yüzey SEM görüntülerine bakıldığında iç yüzeyin gözenekli, dış yüzeyin ise gözeneksiz olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PA / 100 Su/ 10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü

Şekil 4.3'te SEM görüntüleri verilen membranın polimer çözeltisinin içeriğinde ağırlıkça %25 oranında PVDF ve ağırlıkça %5 oranında PA bulunmaktadır. İç koagülant çözeltisi tamamen sudur ve hava boşluğu 10 cm'dir. Bu membrana ait SEM görüntülerine bakıldığında süngerimsi bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda kesitin bazı bölgelerinde makro-boşluklar bulunmaktadır. İç ve dış yüzey SEM görüntülerine bakıldığında iç yüzeyin gözenekli, dış yüzeyin ise gözeneksiz ve pürüzlü olduğu görülmektedir.

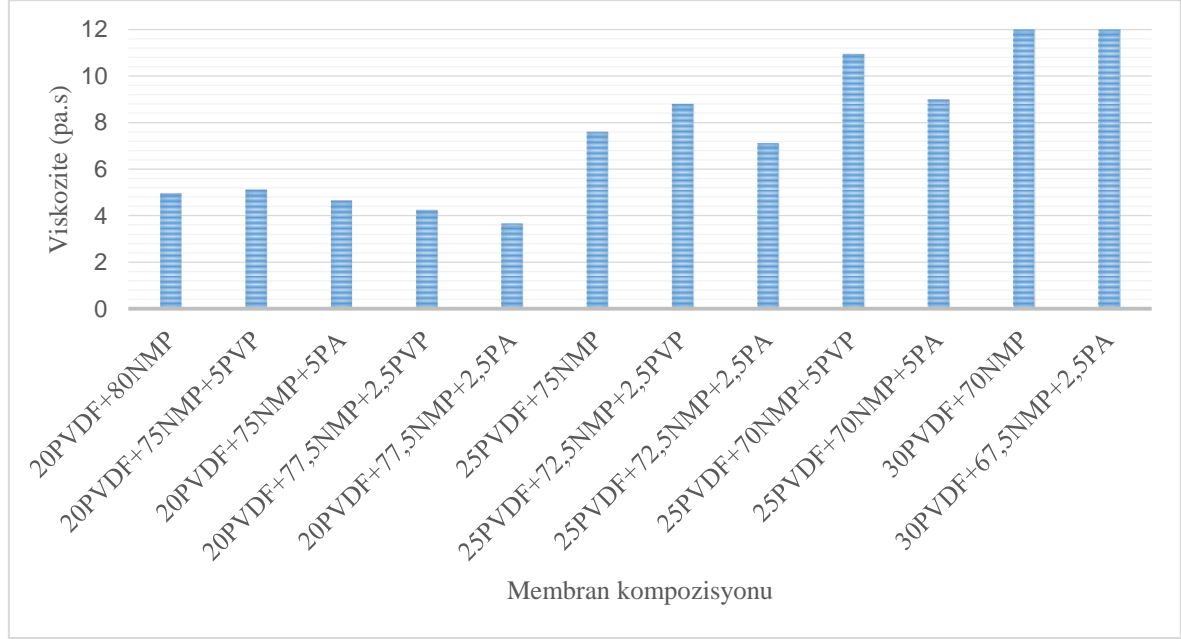


Şekil 4.4. 30 PVDF+ 70 NMP/ 100 Su/ 0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü

Şekil 4.4’de SEM görüntüleri verilen membranın polimer çözeltisinin içeriğinde ağırlıkça %30 oranında PVDF bulunmakta herhangi bir katkı maddesi bulunmamaktadır. İç koagülant çözeltisi tamamen sudur ve hava boşluğu 0 cm’dir. Bu membrana ait SEM görüntülerine bakıldığında kesitin orta kısmının süngerimsi bir morfolojiye sahip olduğunu, kesitin bazı bölgelerinde oldukça büyük boşlukların varlığını, detay görüntüsünden ziyade membranın tüm kesitine baktığımızda yoğun bölgelerin de olduğu iç ve dış yüzeyden orta bölgeye doğru ince kanalların olduğunu görmekteyiz. İç ve dış yüzey SEM görüntülerine bakıldığında iç yüzeyin oldukça gözenekli, dış yüzeyin ise pürüzlü ve gözenekli olduğu görülmektedir.

4.4. Polimer Çözeltisinin Viskozite Değerleri

Üretilen ince boşluklu membranların değişen polimer çözeltisi içeriğine göre viskozite değerleri Şekil 4.5'te verilmektedir.



Şekil 4.5. Polimer çözeltilerinin viskozite değerleri

Yüksek polimer konsantrasyonuna sahip polimer çözeltileri genellikle yüksek viskoziteye sahiptir, bu da membran matrisindeki bağların birbirine dolanmasına sebebiyet vererek mikro kusurları ve poroziteyi azaltır (Peng ve diğ., 2012). Araştırmacılar PVP'nin polimer çözeltisine eklenmesiyle polimer çözeltisinin viskozitesini değiştireceğini, bunun da faz ayırma hızını değiştireceğini, en sonunda da membran morfolojisinde farklılıklara sebebiyet vereceğini öne sürmektedirler (Guillen ve diğ., 2011). Katkısız membranlarda artan polimer konsantrasyonuyla birlikte polimer çözeltisinin viskozite değerleri artmıştır. 30PVDF+70NMP içerikli polimer çözeltisinin viskozite değeri, viskozimetre cihazının maksimum okuma değeri olan 11,99 pa.s değerinin üzerinde çıkmıştır.

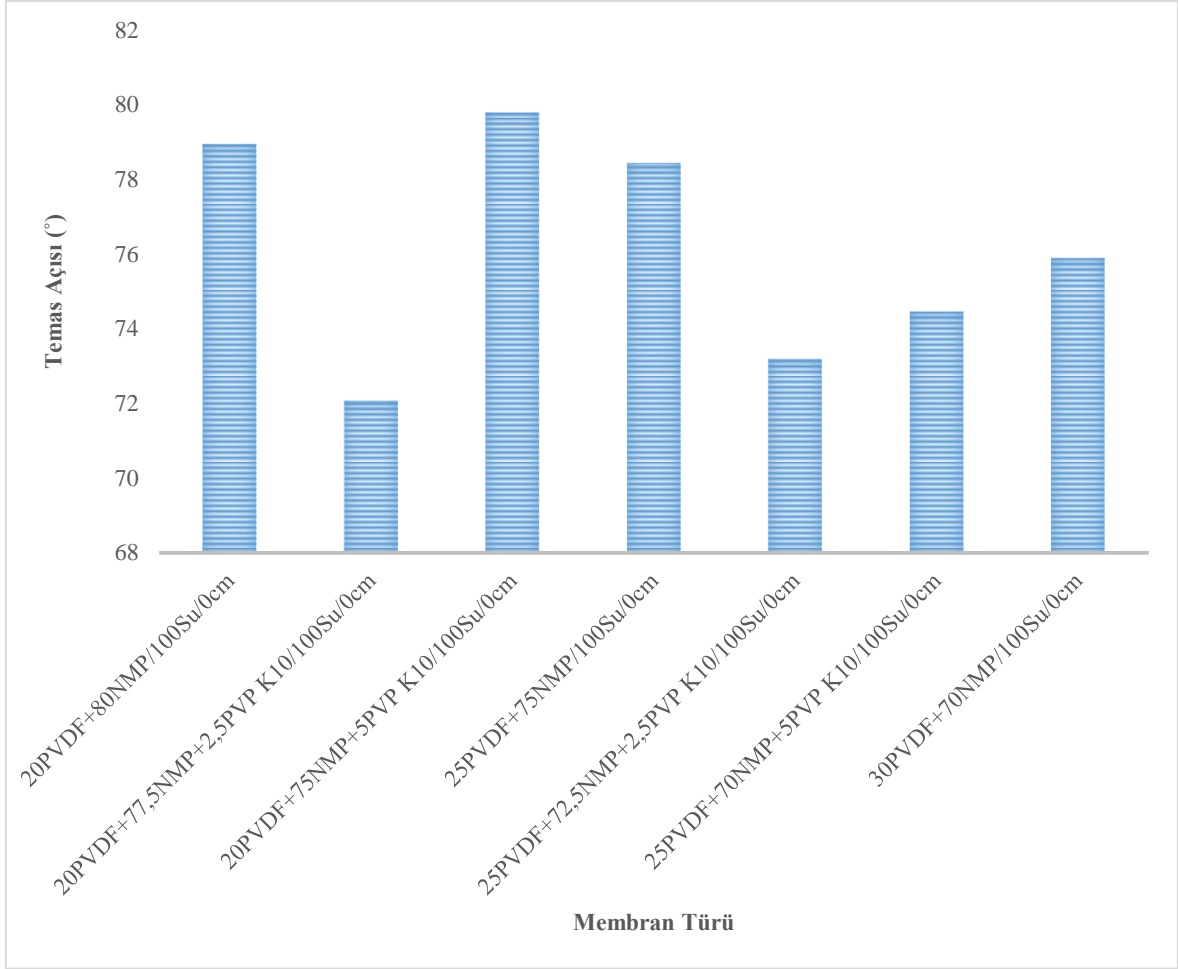
Polimer çözeltisinin içeriğinde ağırlıkça %20 polimer olan membranlarda propiyonik asidin miktarının artmasıyla viskozite değerleri önce azalmış sonra artmıştır, en yüksek viskozite değerinin katkısız membranda olduğu belirlenmiştir. Polimer çözeltisinin

içeriğinde ağırlıkça %25 polimer olan membranlarda propiyonik asiti miktarının artmasıyla viskozite değerleri önce azalmış sonra artmıştır ve en yüksek viskozite değerinin ağırlıkça %5 PA eklentili membranda olduğu tespit edilmiştir.

Polimer çözeltisinin içeriğinde ağırlıkça %20 polimer olan membranlarda PVP K10 miktarının artmasıyla viskozite değerleri önce azalmış sonra artmıştır, en yüksek viskozite değerinin ağırlıkça %5 PVP K10 olan membranda olduğu belirlenmiştir. Polimer çözeltisinin içeriğinde ağırlıkça %25 polimer olan membranlarda ilave edilen PVP K10 miktarının artmasıyla viskozite değerleri giderek artmıştır ve en yüksek viskozite değeri ağırlıkça %5 PVP K10 eklentili membranda olduğu belirlenmiştir.

4.5. Temas Açısı Sonuçları

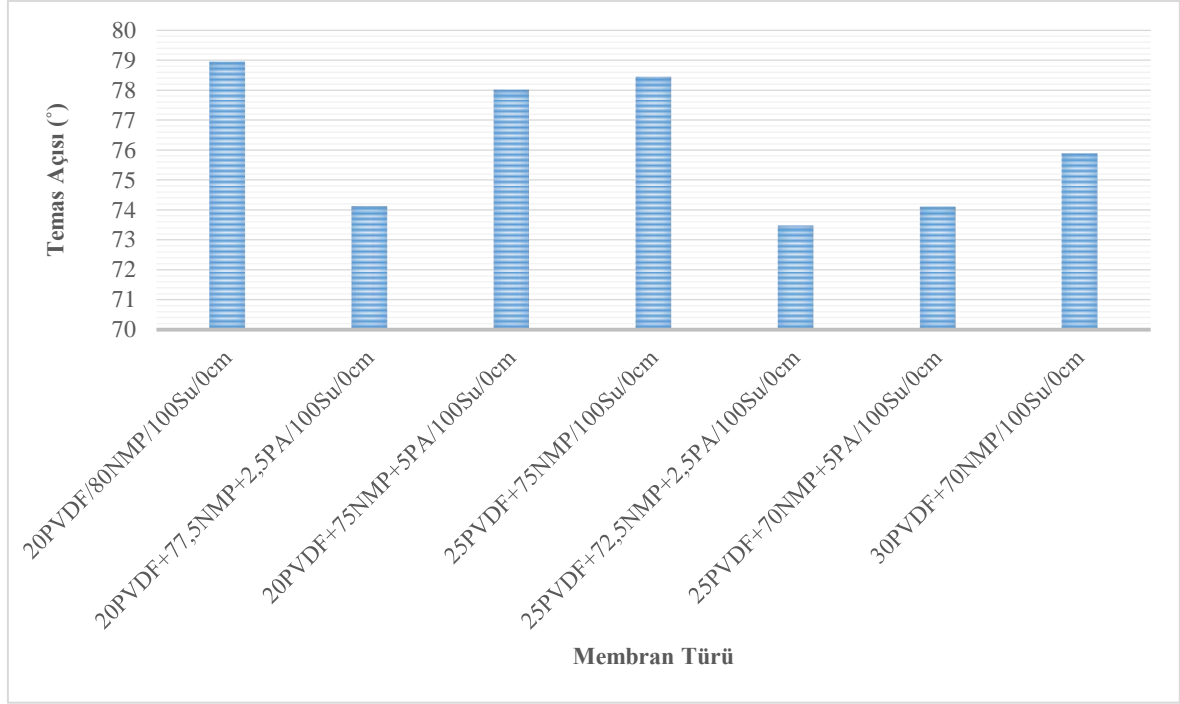
Temas açısı değeri membranların hidrofobik (suyu sevmeyen) ya da hidrofilik (suyu seven) özelliklerini ortaya koymada bir ölçüttür. PVP hidrofilik özelliği ile bilinen bir yardımcı polimerdir. Üretim sonrası uygulanabilecek bazı kimyasal işlemlerle membran bünyesinden uzaklaştırılabilir. Temas açısı değerleri daha çok yüzey özelliği olduğundan dolayı membranın yüzey pürüzlülüğü ile yakından ilişkilidir. Çok fazla sayıda membran üretimi gerçekleştirildiğinden, bunların hepsinin bir grafikte gösteriminden ziyade özellikle üretiminde hiçbir sorunla karşılaşılmayan iç koagülant çözeltisinin %100 su ve hava boşluğu mesafesi 0 cm olan membranlara ait temas açısı grafikleri verilmiştir (Şekil 4.6, Şekil 4.7). Yine de üretilen tüm membranların içinde en yüksek temas açısı değeri olan $88,86^{\circ} \pm 3,62^{\circ}$ ile 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PA/ 90 NMP+ 10 Su/ 0 cm kodlu membrana en düşük temas açısı değeri olan $70,58^{\circ} \pm 0,19^{\circ}$ ile 25 PVDF+72,5 NMP+ 2,5 PVP K10/ 70 NMP+ 30 Su/ 10 cm kodlu membrana aittir.



Şekil 4.6. Katkısız ve PVP K10 katkılı membranlara ait temas açısı değerleri

Şekil 4.6’da da görüldüğü üzere beklenildiği gibi hidrofilik özelliğe sahip PVP katkısız membranların temas açılarını düşürmüştür. 20 PVDF+ 80 NMP/ 100Su/0cm kodlu membranın temas açısı $78,94^{\circ} \pm 1,70^{\circ}$ iken polimer çözeltisinin içeriğine ağırlıkça %2,5 PVP K10 ilave edildiğinde temas açısı değeri $72,07^{\circ} \pm 0,73^{\circ}$ ’ye düşmüştür. Aynı ağırlıkça % polimer içeriğine sahip membrana ağırlıkça %5 PVP K10 eklenildiğinde beklenenin aksine membranın temas açısı katkısız membrana göre çok az da olsa artmıştır. Bunun sebebini membranın üretim sonrası su içerisinde bekletildiği sırada bünyesinden PVP’nin büyük bir kısmının uzaklaşmış olabileceğiyle açıklayabiliriz. Yine aynı şekilde ağırlıkça %25 polimer içeriğine sahip olan 25 PVDF/75 NMP/100 Su/0 cm kodlu membranın temas açısı $78,44^{\circ} \pm 0,24^{\circ}$ iken polimer çözeltisinin içeriğine ağırlıkça %2,5 PVP K10 ilave edildiğinde temas açısı değeri $73,19^{\circ} \pm 0,33^{\circ}$ ’ye düşmüştür. Aynı ağırlıkça % polimer içeriğine sahip membrana ağırlıkça %5 PVP K10 eklenildiğinde katkısız membrana göre

temas açısı değeri düşmüş, ağırlıkça %2,5 PVP K10 eklentili membrana göre temas açısı değeri artmıştır. Bunun sebebini ilerleyen kısımda verilecek olan pürüzlülük değerleriyle açıklayabiliriz. Ağırlıkça %5 PVP K10 ilaveli membranın yüzeyi ağırlıkça %2,5 PVP K10 ilaveli membranın yüzeyinden daha pürüzsüzdür.



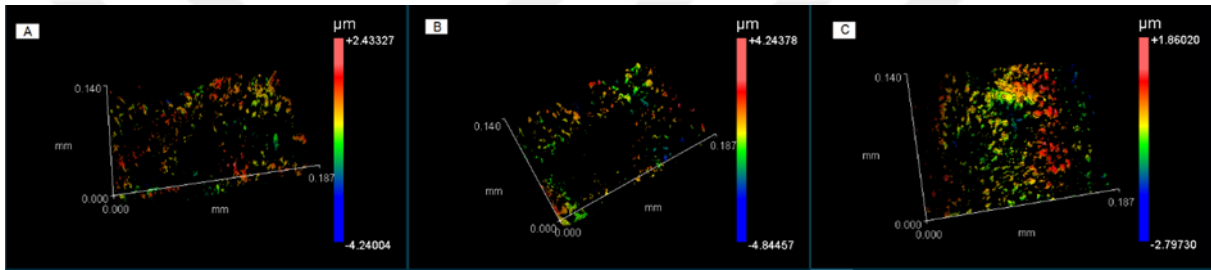
Şekil 4.7. Katkısız ve PA katkılı membranlara ait temas açısı değerleri

Polimer çözeltisine propiyonik asit ilavesinin membranların temas açısı değerleri üzerine etkisini Şekil 4.7’de görülmüştür. PVP K10’un etkisinin aynısını PA eklenmesinde de görülmüştür. 20 PVDF+80 NMP/100 Su/0 cm kodlu membranın temas açısı $78,94^{\circ} \pm 1,70^{\circ}$ iken polimer çözeltisinin içeriğine ağırlıkça %2,5 PA ilave edildiğinde temas açısı değeri $74,14^{\circ} \pm 0,27^{\circ}$ ’ye düşmüştür. Aynı ağırlıkça % polimer içeriğine sahip membrana ağırlıkça %5 PA eklenildiğinde temas açısı katkısız membrana göre azalmış, ağırlıkça %2,5 PA eklentili membrana göre artmıştır. Aynı şekilde ağırlıkça %25 polimer içeriğine sahip olan 25 PVDF/75 NMP/100 Su/0 cm kodlu membranın temas açısı $78,44^{\circ} \pm 0,24^{\circ}$ iken polimer çözeltisinin içeriğine ağırlıkça %2,5 PA ilave edildiğinde temas açısı değeri $73,48^{\circ} \pm 0,27^{\circ}$ ’ye düşmüştür. Aynı ağırlıkça % polimer içeriğine sahip membrana ağırlıkça %5 PA eklenildiğinde katkısız membrana göre temas açısı değeri düşmüş, ağırlıkça %2,5 PA eklentili membrana göre temas açısı değeri artmıştır. Yine aynı şekilde yüzey

pürüzlülüğü, ağırlıkça %2,5 PA olan membranın ağırlıkça %5 PA olan membrana göre fazladır.

4.6. Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçları

Üretilen bütün ince boşluklu fiber membranların yüzey pürüzlülüğü değerleri optik profilometre cihazı ile tespit edilmiştir. Stereo mikroskop ve SEM görüntülerinde olduğu gibi bu bölümde de yalnızca katkısız, PVP K10 ve PA katkılı olan membranlardan gaz transfer özelliği en iyi olan membranların optik profilometre görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. A) 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PVP K10/ 100 Su/ 10 cm membrana ait optik profilometre görüntüsü B) 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PA/ 100 Su/ 10 cm membrana ait optik profilometre görüntüsü C) 30 PVDF+ 70 NMP/ 100 Su/ 0 cm membrana ait optik profilometre görüntüsü

En düşük pürüzlülüğe sahip membran 30 PVDF+67,5 NMP+2,5 PA/ 100 Su/ 10 cm kodlu iken en yüksek pürüzlülüğe sahip membran 20 PVDF+77,5 NMP+2,5 PVP K10/ 100 Su/ 0 cm kodlu membrana aittir ve rms değerleri sırasıyla 0,23 µm ve 1,622 µm'dir. Şekil 4.8'de optik profilometre görüntüleri verilen membranların sırasıyla rms değerleri 0,759, 0,984 ve 0,525 µm'dir. İç koagülant içeriği ağırlıkça %100 su olan ve hava boşluğu mesafesi 0 cm olan döküm şartlarında değişen polimer çözeltisinin her birinde döküm gerçekleştirilebildiğinden yüzey pürüzlülüğü değerleri bu şartlarda üretilen membranlar karşılaştırılacaktır.

Herhangi bir PVP K10 ya da PA katkısı olmayan membranlarda polimer çözeltisindeki polimer konsantrasyonunun artmasıyla yüzey pürüzlülük değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca PA'in yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı tespit edilmiştir. Bir genelleme yapamazsak da yüzey pürüzlülüğü fazla olan membranların temas açısı değerleri düşmüştür.

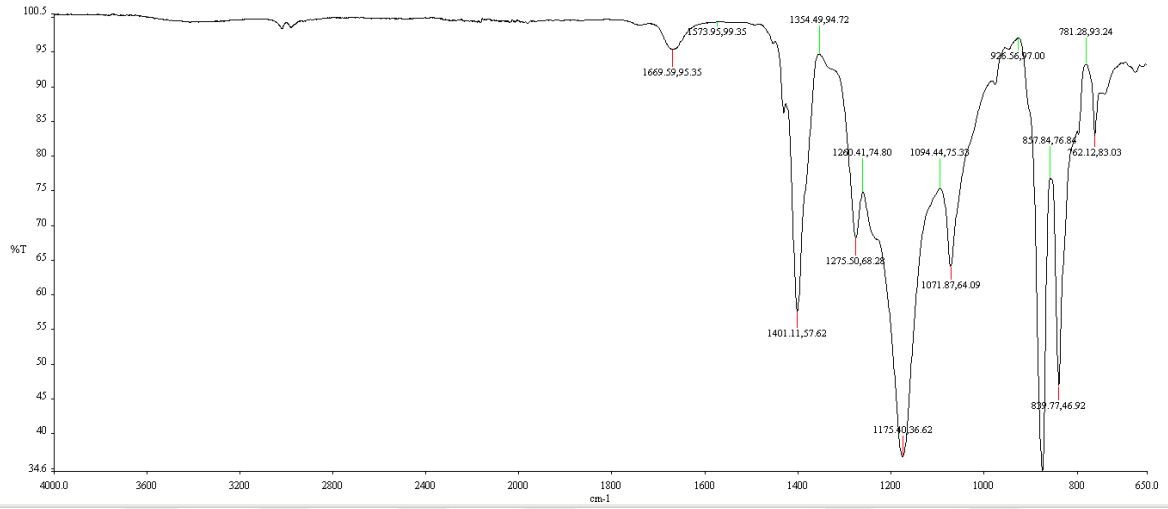
Ayrıca gaz geçirgen özelliği gösteren membranların optik profilometre analizinde ölçülen membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması (rms) değerleri ise Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Gaz geçirgen ince boşluklu membranların optik profilometre analizinde ölçülen membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması (rms) değerleri

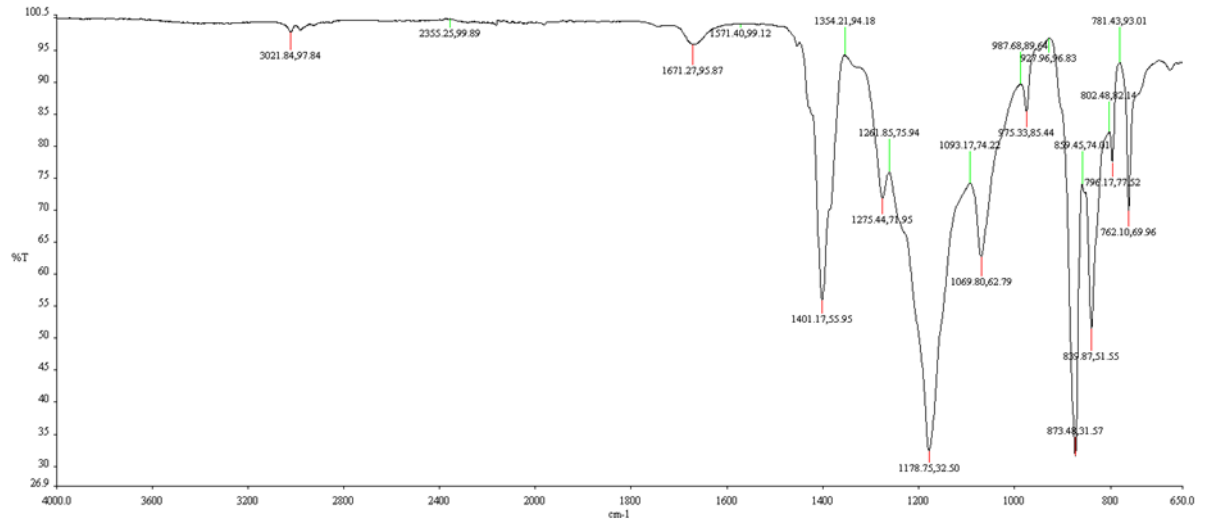
Membran Kompozisyonu	Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması (rms)
20PVDF+80NMP/100Su/0cm	0,669
20PVDF+80NMP/100Su/10 cm	0,716
20PVDF+80NMP/70NMP+30Su/0cm	0,594
20PVDF+80NMP/90NMP+10Su/0cm	0,417
20PVDF+75NMP+5PVP K10/100Su/0cm	0,662
20PVDF+75NMP+5PVP K10/70NMP+30Su/0cm	0,613
20PVDF+75NMP+5PVP K10/90NMP+10Su/0cm	0,467
20PVDF+75NMP+5PA/90NMP+10Su/0cm	0,519
20PVDF+77,5NMP+2,5PVP K10/70NMP+30Su/0cm	0,721
20PVDF+77,5NMP+2,5PVP K10/90NMP+10Su/0cm	0,733
20PVDF+77,5NMP+2,5PA/100Su/10cm	0,728
20PVDF+77,5NMP+2,5PA/70NMP+30Su/0cm	0,954
20PVDF+77,5NMP+2,5PA/90NMP+10Su/0cm	1,16
25PVDF+75NMP/100Su/0cm	0,611
25PVDF+75NMP/100Su/10 cm	0,617
25PVDF+75NMP/70NMP+30Su/0cm	0,469
25PVDF+75NMP/90NMP+10Su/0cm	0,765
25PVDF+72,5NMP+2,5PVP K10/100Su/0cm	0,607
25PVDF+72,5NMP+2,5PVP K10/100Su/0cm	0,555
25PVDF+72,5NMP+2,5PVP K10/70NMP+30Su/0cm	0,518
25PVDF+72,5NMP+2,5PVP K10/70NMP+30Su/10cm	0,609
25PVDF+72,5NMP+2,5PVP K10/90NMP+10Su/0cm	0,657
25PVDF+70NMP+5PVP K10/100Su/0 cm	0,536
25PVDF+70NMP+5PVP K10/100Su/10 cm	0,759
25PVDF+70NMP+5PVP K10/70NMP+30Su/0 cm	0,502
25PVDF+70NMP+5PVP K10/90NMP+10Su/0 cm	1,047
25PVDF+70NMP+5PA/100Su/0 cm	0,805
25PVDF+70NMP+5PA/100Su/10 cm	0,984
25PVDF+70NMP+5PA/70NMP+30Su/0 cm	0,499
25PVDF+70NMP+5PA/70NMP+30Su/10 cm	0,598
25PVDF+70NMP+5PA/90NMP+10Su/0cm	0,539
30PVDF+70NMP/100Su/0cm	0,525
30PVDF+70NMP/100Su/10cm	0,648
30PVDF+70NMP/70NMP+30Su/0cm	0,636
30PVDF+70NMP/70NMP+30Su/10cm	0,42
30PVDF+70NMP/90NMP+10Su/0cm	0,466
30PVDF+67,5NMP+2,5PA/100Su/0cm	0,617
30PVDF+67,5NMP+2,5PA/100Su/10cm	0,23
30PVDF+67,5NMP+2,5PA/70NMP+30Su/0cm	0,543
30PVDF+67,5NMP+2,5PA/90NMP+10Su/0cm	0,36

4.7. FTIR-ATR Sonuçları

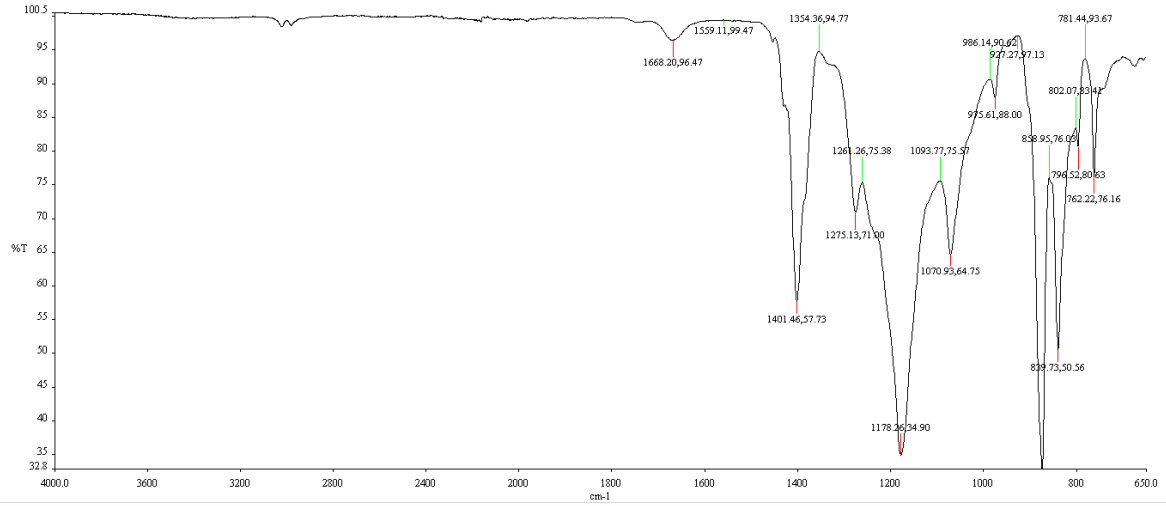
Üretilen bütün ince boşluklu fiber membranların FTIR-ATR ölçüleriyle yüzeylerinde hangi fonksiyonel grupların olduğu tespit edilmiştir. Stereo mikroskop ve SEM görüntülerinde olduğu gibi bu bölümde de yalnızca katkısız, PVP K10 ve PA katkılı olan membranlardan gaz transfer özelliği en iyi olan membranların FTIR-ATR görüntüleri Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.9. 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PVP K10/ 100 Su/ 10 cm membrana ait FTIR-ATR grafiği



Şekil 4.10. 25 PVDF+ 70 NMP+ 5 PA/ 100 Su/ 10 cm membrana ait FTIR-ATR grafiği



Şekil 4.11. 30 PVDF+ 70 NMP/ 100 Su/ 0 cm membrana ait FTIR-ATR grafiği

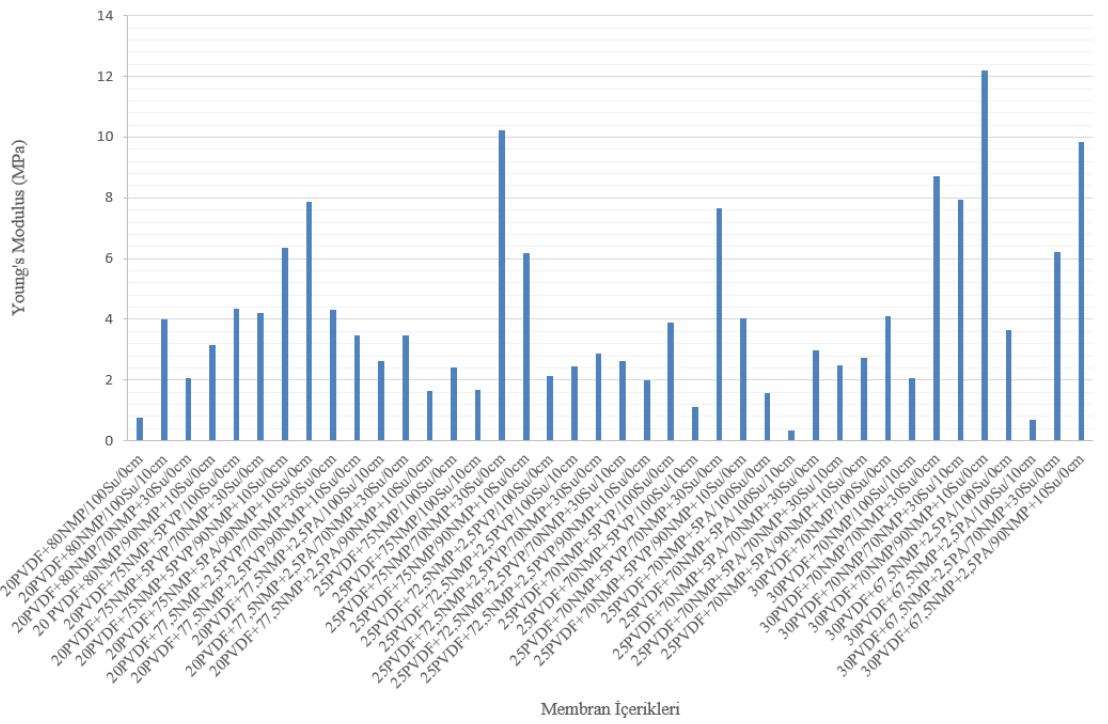
Hashim ve diğ. (2011) yaptıkları çalışmada bu projede kullanılan polimer çeşidinin aynısını kullanmışlardır ve saf Solef 6010 PVDF polimerinin FTIR-ATR grafiğini çekmişlerdir. FTIR-ATR sonuçlarında karakteristik piklerin 765, 796, 859, 874, 976, 1070, 1148, 1180, 1206, 1383 ve 1423 cm^{-1} 'lerde olduğu ve bu pikleri α - fazında, diğer gözlenen 840, 1275 ve 1404 cm^{-1} β -fazında olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada da 762, 796, 858, 975, 1070, 1178 cm^{-1} piklerine (α - faz) ve 839, 1275 ve 1401 cm^{-1} piklerine (β -faz) rastlanılmıştır.

Propiyonik asit (PA) katkılı membranların FTIR-ATR grafiği incelendiğinde PA'in en belirgin bandı olan C=O gerilmesi 1785 cm^{-1} bandı görülememiştir. Bunu PA'in membrana tutulmadığı şeklinde yorumlayabiliriz. Ayrıca propiyonik asitin en karakteristik pikleri 3580 cm^{-1} (O-H gerilimi), 1785 cm^{-1} (C=O gerilimi) ve 1150 cm^{-1} (C-O gerilimi)' dir.

NMP için amit karbonili 1700-1800 cm^{-1} aralığında çok şiddetli band vermesi gerekir. Ancak bu bölgede çok çok zayıf bir bandın görülmesi NMP'nin, üretim sonrası membranların suda bekletilmesi sırasında ve döküm sırasında suyla yer değiştirmesi sırasında suya geçtiğini göstermektedir. Diğer taraftan aynı yapı için 2800-3000 cm^{-1} aralığında C-H gerilme titreşimlerinin olmaması da bu açıklamayı desteklemektedir. 1670 cm^{-1} 'deki bandın şiddetinin olmadığı PVP'nun da büyük bir kısmının suya geçtiğini göstermektedir. Sonuç olarak hem PVP hem de PA membran tarafından tutulmamıştır.

4.8. Mekanik Dayanım Analiz Sonuçları

Üretilen her membranın mekanik dayanım testleri yapılmış olup bu bölümde sadece gaz transfer özelliğine sahip ince boşluklu membranların Şekil 4.12’te verilen Young’s Modulus değerleri değerlendirilecektir.

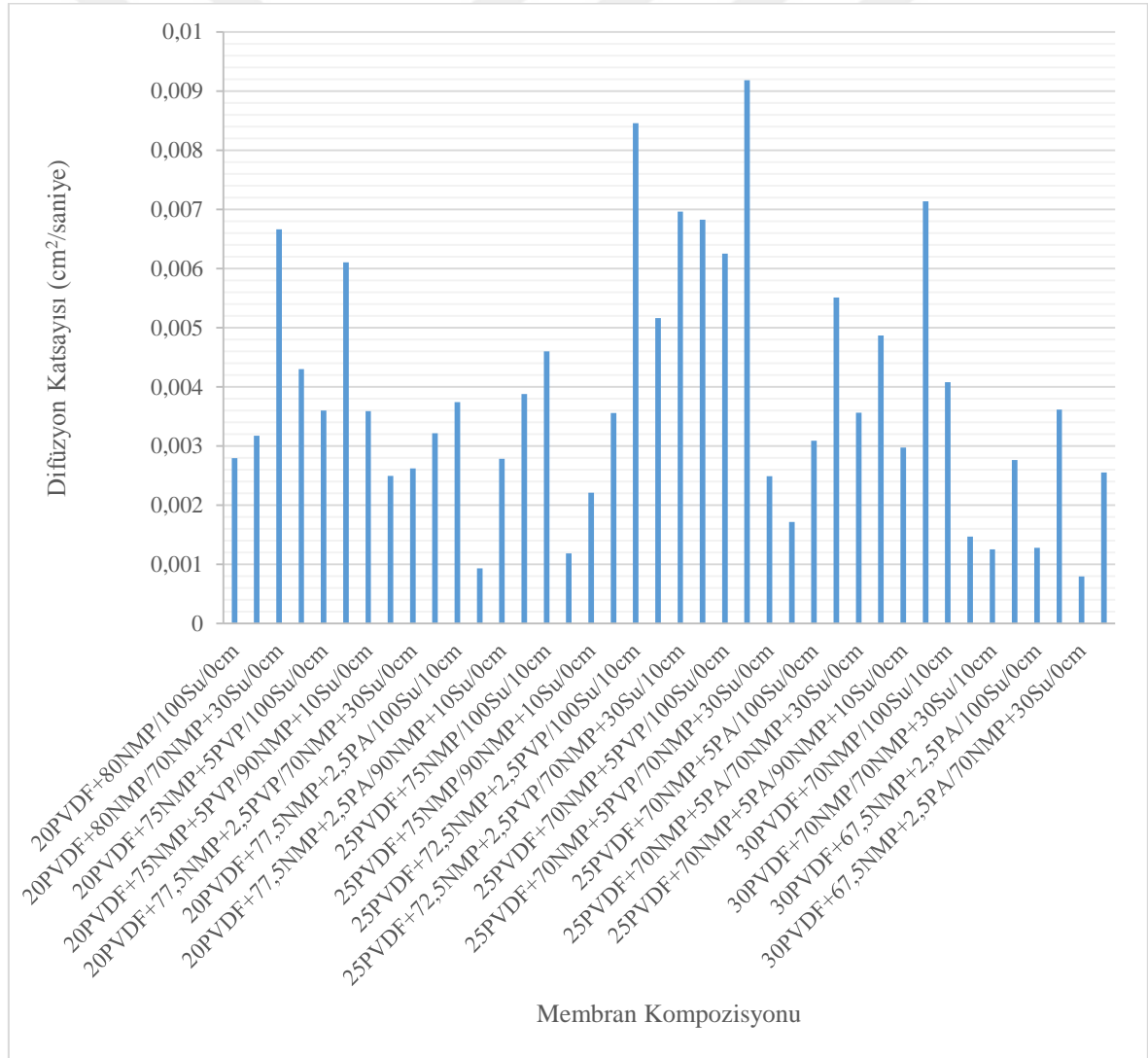


Şekil 4.12. Gaz geçirgen ince boşluklu membranların Young’s Modulus değerleri

Katkısız olarak üretilen ince boşluklu membranlarda mekanik dayanımla ilgili genel eğilim, hava boşluğunun olmadığı üretimlerde iç koagülant içeriğinde NMP miktarının artmasıyla mekanik dayanımın arttığı yönündedir. PVP K10 ya da PA katkılı ince boşluklu membranlarda ise elde edilen verilerle bir genelleme yapılamamaktadır. Bunun yanısıra hava boşluğu arttıkça mekanik dayanımın azaldığı, katkısız, hava boşluğunun olmadığı ve iç koagülantın içeriğinin tamamen su olduğu ince boşluklu membranlarda polimer çekme çözeltisinin içeriğindeki polimer konsantrasyonunun artmasıyla mekanik dayanımın arttığı sonucuna varılmıştır. En yüksek Young’s Modulus değerine sahip ince boşluklu membran 65 kodlu ve en düşük Young’s Modulus değerine sahip ince boşluklu membran 56 kodlu olup Young’s Modulus değerleri sırasıyla 12,195 MPa ve 0,3515 MPa’dır.

4.9. İnce Boşluklu Membranların Oksijen Difüzyon Katsayılarının Sonuçları

Doktora çalışması sırasında planlanan 72 farklı ince boşluklu membrandan özellikle yüksek hava boşluğu mesafelerinde yaşanan fiber kopmalarından dolayı ancak 52 tanesi üretilmiştir. Üretilen ince boşluklu membranların hepsi modül haline getirilmiştir. Zamana karşı 2 psi sabit oksijen basıncında oksijen konsantrasyonu değerleri kaydedilerek oksijen transfer katsayıları belirlenmiştir. Elde edilen $K_{L,a}$ değerleri bulunarak oksijen difüzyon katsayı değerlerine ulaşılmıştır. Yapılan gaz transfer performansı deneylerinde 52 farklı ince boşluklu membrandan 40 tanesi verilen gazı kabarcıksız transfer etmiştir. Şekil 4.13'te bu membranların sabit 2 psi basınçta oksijen difüzyon katsayı değerleri verilmiştir.



Şekil 4.13. Gaz geçirgen ince boşluklu membranların 2 psi basınçta difüzyon katsayıları

PVP K10 ya da PA eklentisi olmayan, iç koagülant sıvısının tamamen su ve hava boşluğu olmadan üretilen ince boşluklu membranlarda polimer çekme çözeltisindeki polimer konsantrasyonunun artmasıyla membranların gaz transfer performansında artış gözlenmiştir.

Ağırlıkça %20PVDF+72,5NMP+2,5PVP K10 içeriğine sahip polimer çekme çözeltisi ile üretim setinde iç koagülant sıvısındaki NMP miktarının artmasıyla ince boşluklu membranların gaz performanslarında artış tespit edilmiştir.

Polimer çekme çözeltisinin içeriğinde ağırlıkça %25 PVDF, iç koagülantın ise tamamen su olduğu 10 cm'lik hava boşluğu ile gerçekleştirilen üretimlerde polimer çekme çözeltisindeki PVP K10 miktarlarındaki artış ince boşluklu membranların gaz performanslarına pozitif etki yapmıştır.

Ağırlıkça %25PVDF+70NMP+5PVP K10 içeriğine sahip polimer çekme çözeltisi ile üretim setinde iç koagülant sıvısındaki NMP miktarının artmasıyla ince boşluklu membranların gaz performansları düşmüştür.

Polimer konsantrasyonu ağırlıkça %20 PVDF, iç koagülantın içeriğinde ağırlıkça %90 NMP olan ve hava boşluğu olmadan gerçekleştirilen üretimlerde polimer çekme çözeltisindeki PA miktarlarındaki artış ince boşluklu membranların gaz performanslarına olumsuz etki yapmıştır.

Gerçekleştirilen gaz transfer performans testleri sonucu en yüksek oksijen difüzyon katsayısına sahip ince boşluklu membran polimer çekme çözeltisi içeriği ağırlıkça %25PVDF+70NMP+5PVP K10, iç koagülant sıvısının tamamen su ve hava boşluğunun 10 cm olduğu membrandır.

4.10. Hidrojene Dayalı Membran Biyofilm Reaktör (H₂-MBfR) Sonuçları

Nitrat azotu (NO₃-N) ile beslenen H₂'e dayalı MBfR'ün işletimi sırasında yapılan analizler sonucu elde edilen sistemin denitrifikasyon kapasite değerleri dikkate alınarak giriş nitrat konsantrasyonlarında değişikliklere gidilmiştir. Çalışmanın ilk 38 günlük periyodunda giriş nitrat azotu konsantrasyonu 25 mg/L iken devam eden süreçte 45 gün boyunca konsantrasyon 20 mg/L'ye düşürülmüş, son 56 gün ise reaktör giriş nitrat azotu konsantrasyonu 10 mg/L olacak şekilde işletilmiştir. Aynı zamanda hidrojene dayalı

membran biyofilm reaktöründe çalışma boyunca farklı H₂ gaz basınçları ve hidrolik bekletme süreleri (HRT) denenmiştir. Reaktör işletim sürecinin ilk 99 gününde 2,5 psi H₂ gaz basıncı ile, çalışmanın sonuna kadar ise 4 psi H₂ gaz basıncında çalıştırılmıştır. H₂-MBfR'ü aklımasyon süreci olarak baz aldığımız ilk 9 günün 5 gününde hidrolik bekletme süresi 24 saat sonraki 4 gün 18 st'lik hidrolik bekletme süresinde işletilmiştir. Daha sonraki süreçlerde reaktörde HRT'ler kademeli olarak düşürülerek 86 gün 15 st, 21 gün 12 st, 15 gün 7,5 st ve son olarak 8 gün 2,5 st hidrolik bekletme sürelerinde çalıştırılmıştır.

9. günün sonunda ince boşluklu membranlar üzerinde biyofilm oluşmaya başlamış ve bunu destekleyen şekilde denitrifikasyonun gerçekleştiği gözlenmiştir. Aklımasyon süresinden sonra reaktörde HRT 15 st'e düşürülmüş hidrojen gaz basıncı (2,5 psi) aynı olacak şekilde işleme devam edilmiştir. Bu süreçte çıkış nitrat ve nitrit azotu konsantrasyonları sürekli ölçülerek reaktör verimliliği kontrol edilmiştir. Bu işletim şartlarında reaktörde ortalama 21,4 mg/L giriş nitrat konsantrasyonuna karşılık ortalama çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonları sırasıyla 8,88 ve 0,88 mg/L olarak ölçülmüştür. Yaklaşık 30 günlük bu işletim şartlarında ortalama NO₃⁻ akısı 2,98 g NO₃⁻-N m⁻² gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

15 st'lik HRT, 2,5 psi H₂ gaz basıncı ve 25 mg/L nitrat azotu konsantrasyonu beslemesinde sistemde nitrit birikimi gözlenmiş, H₂ gaz basıncının yetersiz kaldığı görülmüştür. Üretilen ince boşluklu membranların artan gaz basıncıyla kabarcık oluşturma ihtimalinden dolayı gaz basıncının artırılması yerine giriş nitrat azotu konsantrasyonu 25 mg/L'den 20 mg/L'ye düşürülerek aynı hidrojen gaz basıncında (2,5 psi) işletilmeye devam edilmiştir. Sisteme verilen nitrat yükünün azaltılmasına bağlı olarak ortalama NO₃⁻ akısı 2,98 g NO₃⁻-N m⁻² gün⁻¹'den 1,8 g NO₃⁻-N m⁻² gün⁻¹'e düşmüştür. Bununla birlikte çıkış nitrit konsantrasyonlarında farkedilir düşme gözlenmiş olup, nitrit konsantrasyonları 1 mg/L'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu periyotta elde edilen düşük çıkış nitrit konsantrasyonlarına rağmen ortalama denitrifikasyon verimi yaklaşık %47 olması nedeniyle ikinci kez giriş nitrat azotu konsantrasyonu düşürülmesine gidilerek giriş nitrat azotu konsantrasyonu 20 mg/L'den 10 mg/L'ye düşürülmüştür. 15 st'lik HRT işletim süresi boyunca değişen nitrat yüklemesine bağlı olarak ortalama nitrat azotu hidrojen eşdeğer akılarında düşme, Şekil 4.16'da da görülmektedir.

Giriş nitrat azot konsantrasyonunun 10 mg/L'ye çekilmesiyle birlikte sistemde denitrifikasyon veriminin arttığı gözlenmiş, devamında HRT 12 st'e düşürülmüştür. Bu kısa işletim şartı (HRT 12 st, 2,5 psi gaz basıncı) periyodunda bir önceki işletim şartına

(HRT 15 st, 2,5 psi gaz basıncı) kıyasla denitrifikasyon veriminde kayda değer bir artış gözlenmediğinden dolayı aynı hidrolik bekletme süresinde (HRT 12 st) sisteme verilen H₂ gaz basıncı çalışmanın 100. günü itibarıyla 2,5 psi'den 4 psi'ye çıkarılmıştır. Hidrojen gazı basıncının artmasıyla denitrifikasyon veriminde önemli ölçüde artma tespit edilmiştir. Böylelikle reaktörde ortalama nitrat giderimi %65,72 ile gerçekleşmiştir.

Çalışmanın 117. gününde aynı gaz basıncında (4 psi) nitrat yükünün arttırımına gidilerek HRT 12 st'den 7,5 st'e düşürülmüştür. Hidrolik bekletme süresindeki bu değişimle birlikte Şekil 4.15'de görüldüğü üzere denitrifikasyon veriminde ciddi bir düşüş gerçekleşmiştir. Bu işletme periyodunda elde edilen ortalama denitrifikasyon verimi %54,7 iken sistemde oluşan ortalama nitrit konsantrasyonu 0,2 mg/L, ortalama NO₃⁻ akısı 2,03 g NO₃⁻N m⁻² gün⁻¹'dür.

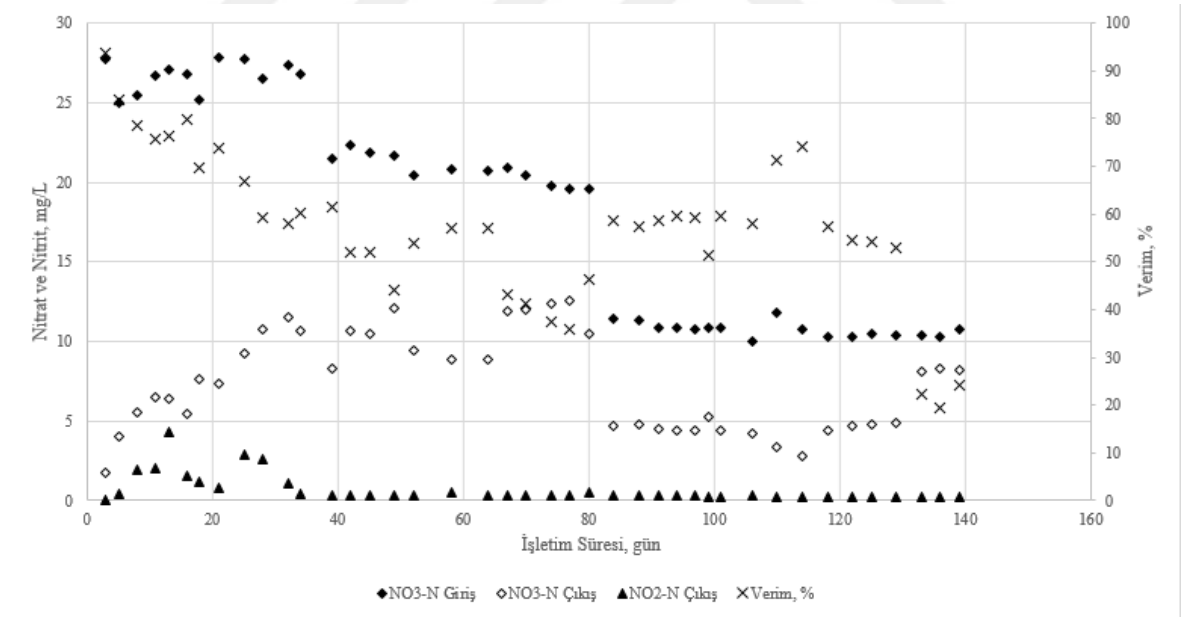
Çalışma kapsamında aynı giriş nitrat azotu konsantrasyonu ve hidrojen gaz basıncında (10 mg/L, 4 psi) daha da düşük hidrolik bekletme sürelerinde sistemin denitrifikasyon verimini gözlemlemek için HRT 2,5 st'e düşürülmüştür. 8 günlük bu işletme şartlarında tüm çalışma göz önünde bulundurularak en düşük denitrifikasyon verimleri elde edilmiştir. Hidrolik bekletme süresi 2,5 saatte reaktörde ortalama denitrifikasyon verimi ve oluşan nitrit konsantrasyonu sırasıyla %21,9 ve 0,2 mg/L'dir. Bu reaktör işletme şartlarıyla elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında düşük denitrifikasyon verimini yetersiz H₂ gaz basıncına bağlayabiliriz. Tez kapsamı dışında reaktör işletilmesine devam edilerek daha yüksek gaz basınçlarında denitrifikasyon veriminin artacağı öngörülmektedir. Bu çalışmanın denitrifikasyon performansı, Tablo 4.4'te daha önceki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

H₂'e dayalı MBfR sisteminde çalışma boyunca elde edilen ortalama denitrifikasyon verimi, nitrat azotu ve nitrit azotu çıkış konsantrasyonları Şekil 4.14'te, farklı hidrolik bekletme süreleri ve H₂ gaz basınçlarına bağlı olarak ortalama denitrifikasyon verimi ve azotlu bileşiklerin çıkış konsantrasyonları Şekil 4.15'de, hesaplanan nitrat azotu akıları ve H₂ eşdeğer akıları Şekil 4.16'da ve farklı hidrolik bekletme süreleri ve H₂ gaz basınçlarında ortalama nitrat azotu hidrojen eşdeğer akıları Şekil 4.17'de verilmektedir.

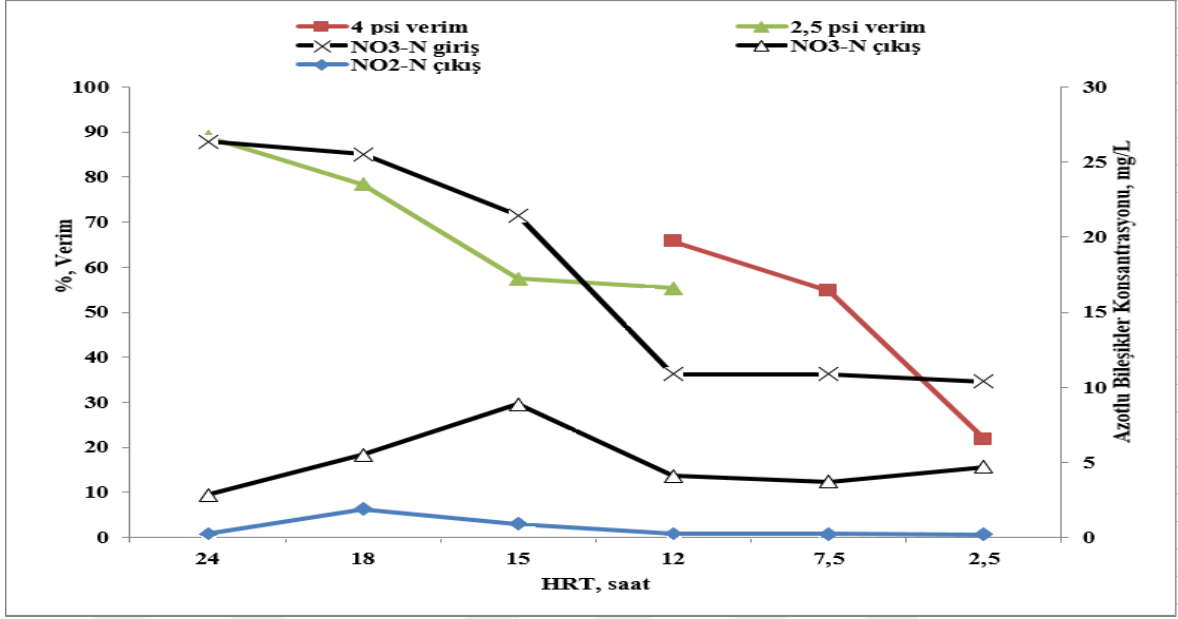
Tablo 4.4. Bu çalışma ile önceki denitrifikasyon çalışmalarının performans karşılaştırması

Reaktör hacmi (L)	Yüzey alanı (cm ²)	H ₂ basıncı (psi)	Giriş nitrat azotu (mg/L)	HRT (st)	Karbon kaynağı	Denit. hızı (g/m ² .gün)	Referans
0,42	750	4,56-6,17 psi	10-12,5	0,7	NaHCO ₃	1,29-2,07	Lee ve Rittmann 2000
1,5	589	20 mL/dk	120	8,3	CO ₂	1,53-5,35	Ho ve diğ. 2001
0,42	750	2,94-6,61 psi	5-15	4,1	CO ₂	1,29-2,86	Lee ve Rittmann 2002
0,075	1300	*	50-150	6	NaHCO ₃	0,48-1,43	Shin ve diğ. 2005
14	36,4x10 ⁴	24,98-35,27 psi	13,4	0,06	CO ₂	2,77	Tang ve diğ. 2010
0,92	1781	5,73 psi	10	15,4	CO ₂	0,10	Xia ve diğ. 2015
1,13	100,89	2,5 psi	25	15	NaHCO ₃	3,83	Bu çalışma

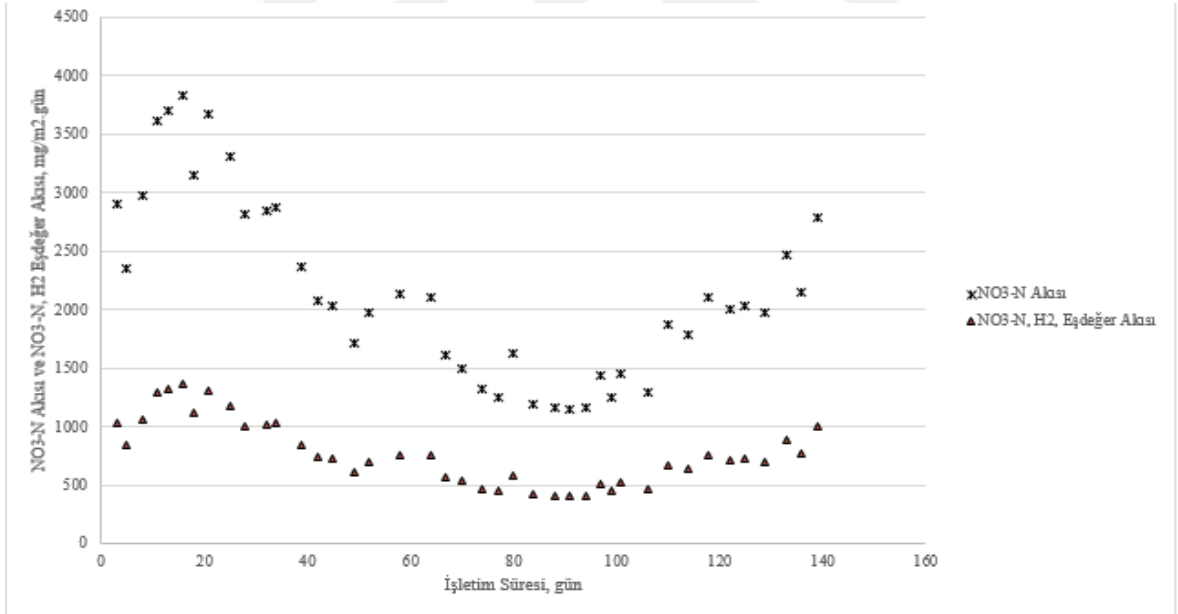
*: Belirtilmemiştir.



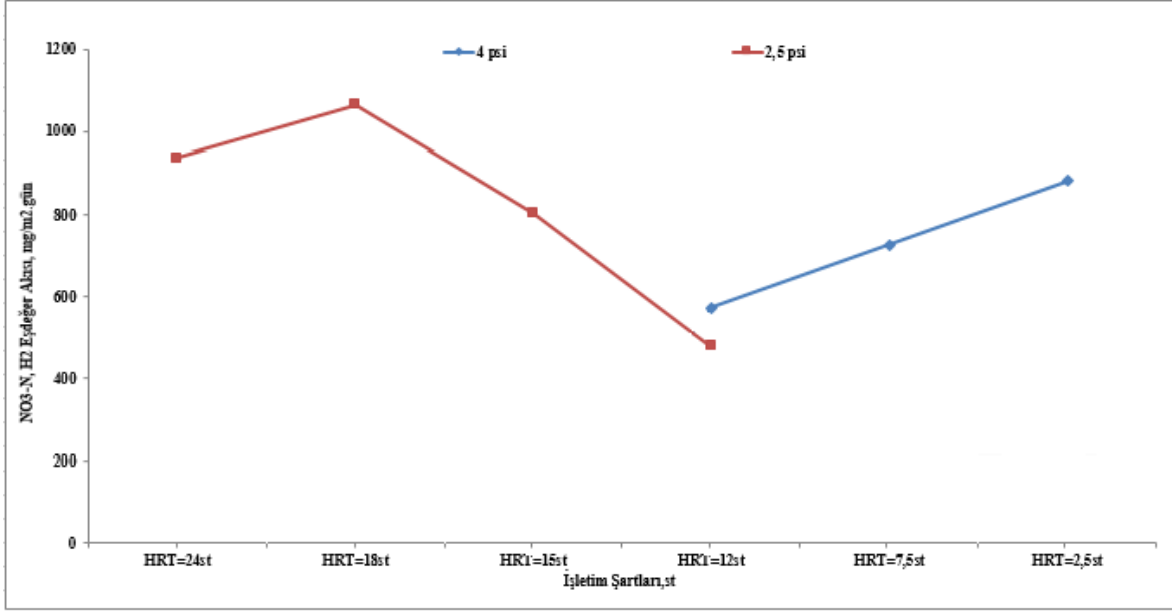
Şekil 4.14. H₂-MBfR sisteminde ortalama denitrifikasyon verimi, nitrat azotu ve nitrit azotu çıkış konsantrasyonları



Şekil 4.15. H₂-MBfR sisteminde farklı hidrolik bekleme süreleri ve H₂ gaz basınçlarına bağlı olarak ortalama denitrifikasyon verimi ve azotlu bileşiklerin çıkış konsantrasyonları



Şekil 4.16. H₂-MBfR sisteminde değişen NO₃-N akıları ve NO₃-N, H₂ eşdeğer akıları



Şekil 4.17. H₂-MBfR sisteminde farklı hidrolik bekleme süreleri ve H₂ gaz basınçlarında ortalama NO₃-N, H₂ eşdeğer akıları

4.11. Oksijene Dayalı Membran Biyofilm Reaktör (O₂-MBfR) Sonuçları

O₂'e dayalı MBfR sistemi işletim sürecinin ilk 79 günün 72 gününde 48 st'lik HRT, 30 mg/L giriş amonyum azotu konsantrasyonu ve 2,5 psi O₂ gaz basıncında işletilmiştir. Nitrifikasyonun gerçekleşme hızını arttırmak için reaktöre beslenen amonyum azotu konsantrasyonu 30 mg/L'den 15 mg/L'ye düşürülerek aynı gaz basıncı ve hidrolik bekleme süresinde (HRT 48 st, 2,5 psi gaz basıncı) aklımasyon sürecine devam edilmiştir. Giriş amonyum azotu 15 mg/L'ye düşürülmesiyle birlikte 1 haftalık işletme periyodunda nitrifikasyon verimi %79 civarında gerçekleşmiştir. 3,5 mg/L'nin üzerindeki ortalama çıkış nitrit konsantrasyon değerleri 0,6 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür. Amonyum yükünün azaltılmasına bağlı olarak ortalama NH₄⁺ akısı 0,81 g NH₄⁻N m⁻² gün⁻¹'den 0,7 g NH₄⁻N m⁻² gün⁻¹'e düşmüştür.

Reaktör işletiminin 79. gününden sonra O₂ gaz basıncı sabit tutularak (2,5 psi) HRT 12 st'e düşürülmüş ve 5 gün bu şartlarda çalışılmıştır. Bu periyotta nitrifikasyon sürecinin olumsuz etkilendiği gözlenmiş olup amonyum oksidasyonunun %69 civarında olduğu belirlenmiştir. Sistemde nitrit azotu birikimi tespit edilmiştir. Bu durumun sistemde O₂ gaz basıncının yetersizliğinden kaynaklandığı düşünüldüğü için aynı giriş amonyum azotu

konsantrasyonu ve hidrolik bekletme süresinde (15 mg/L, 12 st) gaz basıncı 2,5 psi'den 4 psi'ye çıkarılmıştır. 17 günlük bu süreçte, ortalama çıkış suyu nitrat azotu konsantrasyonu, ortalama çıkış suyu amonyum azotu konsantrasyonu ve ortalama NH_4^+ akışı sırasıyla 10,25 mg/L, 3,12 mg/L ve $2,57 \text{ g NH}_4^-\text{N m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ 'dür.

Daha sonraki işletim sürecinde HRT 7,5 st'e düşürülerek aynı O_2 gaz basıncında (4 psi) amonyum yükünün arttırılmasına gidilmiştir. Reaktör 2 hafta bu işletme şartlarında çalıştırılmış, sistemin nitrifikasyon veriminde önemli ölçüde bir değişim gözlenmemiştir. Sistemin nitrifikasyon verimi ortalama %77,3 olarak tespit edilmiştir.

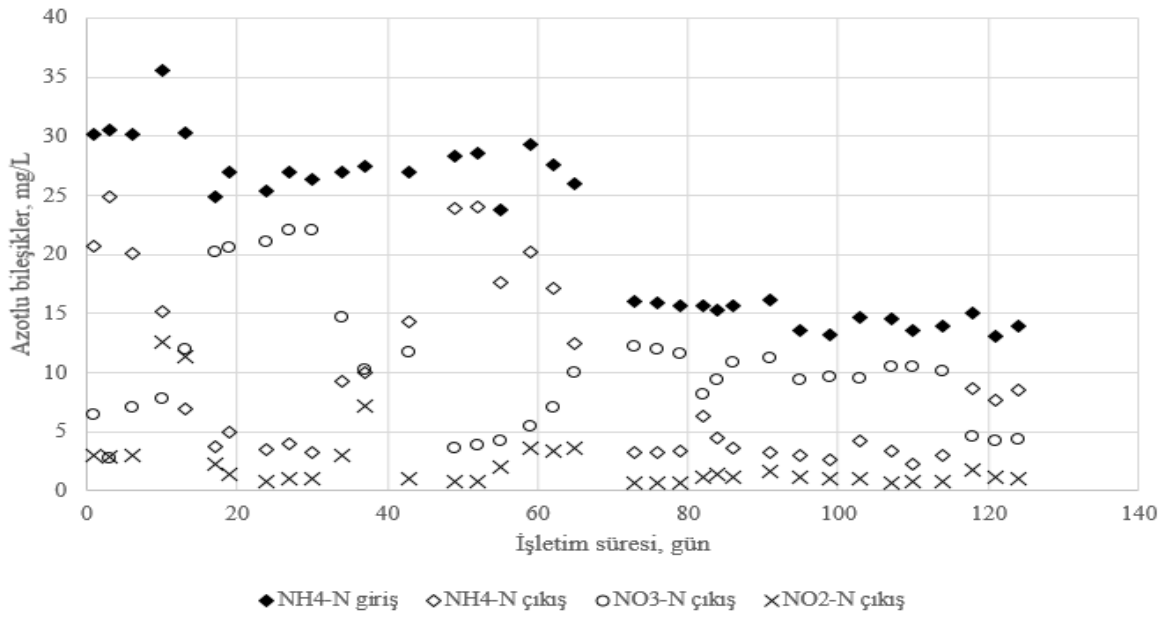
Sistemin daha düşük HRT'lerde nitrifikasyon verimlerini tespit etmek için gaz basıncı ve giriş amonyum azotu konsantrasyonu (4 psi, 15 mg/L) sabit tutularak hidrolik bekletme süresi 2,5 st'e indirilmiştir. Bu işletme şartlarında reaktör 8 gün işletilmiş, sistemin nitrifikasyon verimi ortalama %40,9 seviyelerine düştüğü tespit edilmiştir. Bu duruma sistemde artan amonyum yüklemesine karşılık yetersiz O_2 gaz basıncının sebebiyet verdiği düşünülmektedir. Ayrıca işletilen tüm şartlarda olduğu gibi hidrolik bekletme sürelerinin düşürülmesiyle birlikte sistemde ortalama nitrit azotu konsantrasyonlarının (>1 mg/L) yükseldiği gözlenmiştir. Tez kapsamı dışında reaktör işletilmesine devam edilerek çalışma boyunca elde edilen veriler ışığında daha yüksek gaz basınçlarında nitrifikasyon veriminin artacağı öngörülmektedir.

Literatürde sadece nitrifikasyonu amaçlayan geçmiş çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bu çalışmadan elde edilen nitrifikasyon performansı Tablo 4.5'de verilen önceki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

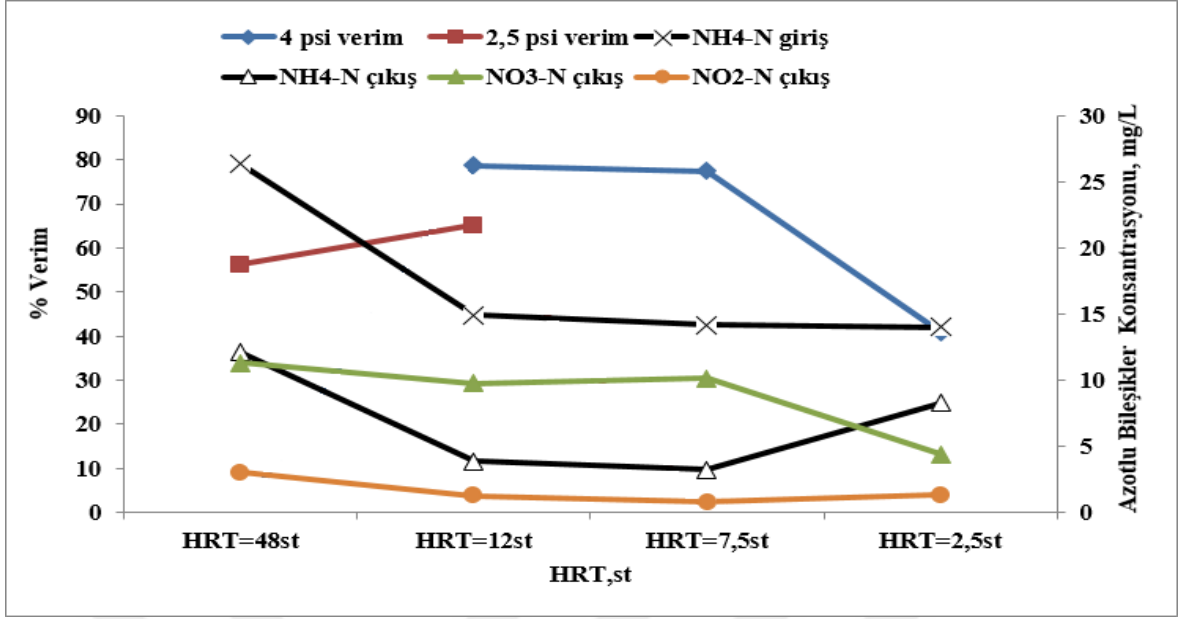
Tablo 4.5. Bu çalışma ile önceki nitrifikasyon çalışmalarının performans karşılaştırması

Nitrifikasyon hızı ($\text{g/m}^2 \cdot \text{gün}$)	Referans
5,4	Brindle ve diğ. 1998
2,2	Suzuki ve diğ. 2000
2,3	Hsieh ve diğ. 2002
1,4	Shin ve diğ. 2005
0,5	Terada ve diğ. 2006
4,05	Bu çalışma

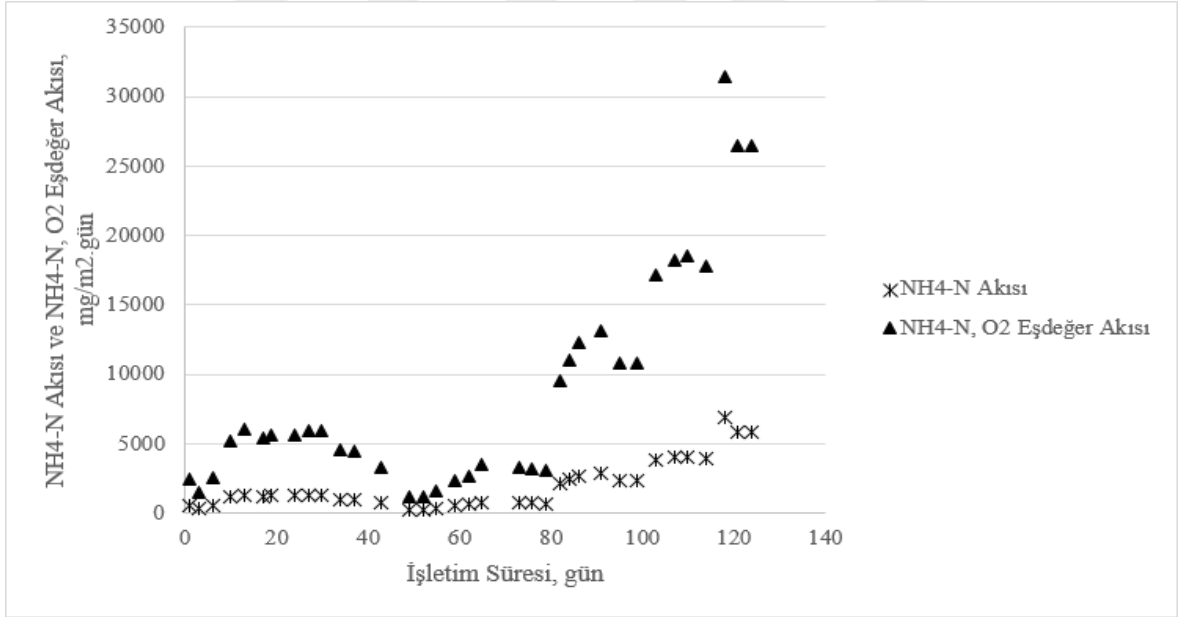
O₂'e dayalı MBfR sisteminde çalışma boyunca elde edilen ortalama giriş ve çıkış amonyum azotu, nitrat azotu ve nitrit azotu çıkış konsantrasyonları Şekil 4.18'de, farklı hidrolik bekletme süreleri ve O₂ gaz basınçlarına bağlı olarak ortalama nitrifikasyon verimi ile giriş ve çıkış amonyum azotu, nitrat azotu ve nitrit azotu çıkış konsantrasyonları Şekil 4.19'da, hesaplanan amonyum azotu akıları ve O₂ eşdeğer akıları Şekil 4.20'de ve farklı hidrolik bekletme süreleri ve O₂ gaz basınçlarında ortalama amonyum azotu oksijen eşdeğer akıları Şekil 4.21'de verilmiştir.



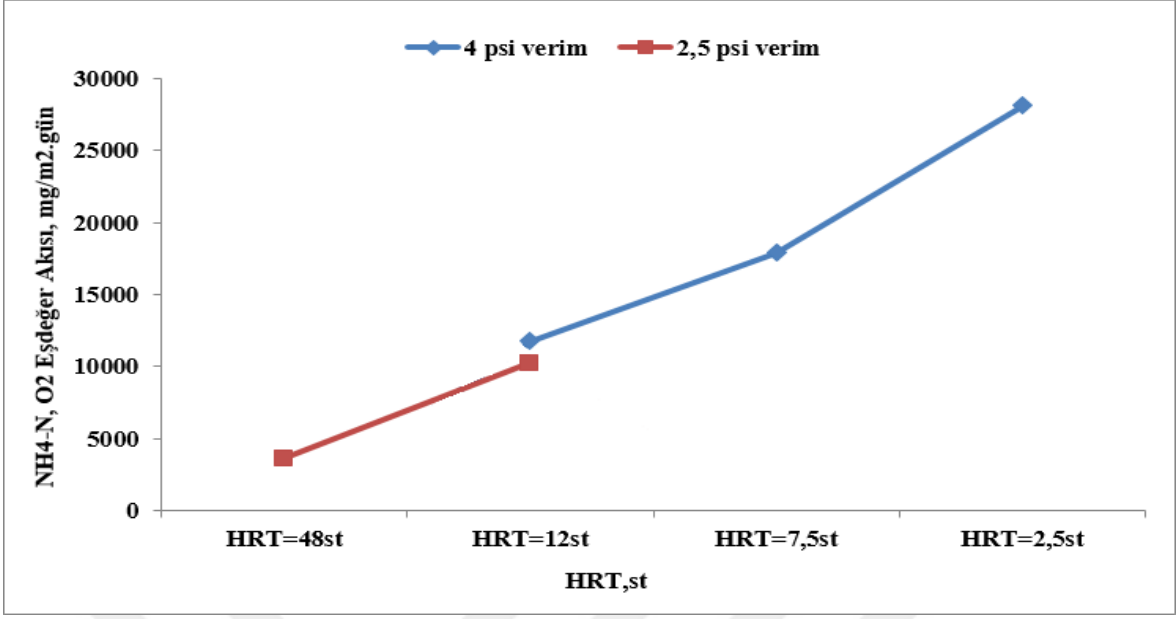
Şekil 4.18. O₂-MBfR sisteminde ortalama giriş ve çıkış amonyum azotu, nitrat azotu ve nitrit azotu çıkış konsantrasyonları



Şekil 4.19. O₂-MBfR sisteminde farklı hidrolik bekleme süreleri ve O₂ gaz basınçlarına bağlı olarak ortalama nitrifikasyon verimi ile giriş ve çıkış amonyum azotu, nitrat azotu ve nitrit azotu çıkış konsantrasyonları



Şekil 4.20. O₂-MBfR sisteminde değişen NH₄-N akıları ve NH₄-N, O₂ eşdeğer akıları



Şekil 4.21. O₂-MBfR sisteminde farklı hidrolik bekletme süreleri ve O₂ gaz basınçlarında ortalama NH₄-N, O₂ eşdeğer akıları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında kuru/ıslak faz ayrımı prosesiyle özellikle MBfR sistemlerinde kullanılabilen gözenekli ve gözeneksiz olarak hidrofobik özellikte gaz transferi sağlayacak ince boşluklu membranların üretilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla çekme çözeltisi içeriğinde ağırlıkça %20-30 arasında değişen miktarlarda polimer malzemesi olarak PVDF, ağırlıkça %2,5 ve 5 miktarlarında PVP K10 ve PA katkı maddesi olarak denenmiştir. İç koagülant sıvısı olarak ya tamamen su ya da ağırlıkça %70 ve 90 oranında NMP eklentili su karışımı kullanılmıştır. İnce boşluklu membranların üretimi 0 ve 10 cm'lik hava boşluğu mesafelerinde gerçekleştirilmiştir. İnce boşluklu membranların üretim ve karakterizasyon çalışmalarından sonra gaz transfer özelliği en iyi olan ince boşluklu membranın H₂ ve O₂'e dayalı MBfR'lerde denenmesi yapılmıştır. Bu çalışmada varılan sonuçlar değerlendirilerek aşağıda özetlenmiştir:

- İç koagülant sıvısında NMP konsantrasyonu artırıldığında 10 cm'lik hava boşluğunda oluşan fiberlerin sardırılması esnasında kopmalar meydana gelmiştir. Artan NMP nozulda birleşen toplam akışkanın viskozitesini düşürmüş, bu hava boşluğu mesafesindeki üretimlerin gerçekleşmemesine neden olmuştur.
- Gerçekleştirilen gaz transfer performans testleri sonucu en yüksek oksijen difüzyon katsayısına sahip ince boşluklu membran polimer çekme çözeltisi içeriği ağırlıkça %25 PVDF+70 NMP+5 PVP K10, iç koagülant sıvısının tamamen su ve hava boşluğunun 10 cm olduğu membrandır.
- PVP K10 ya da PA eklentisi olmayan, iç koagülant sıvısının tamamen su ve hava boşluğu olmadan üretilen ince boşluklu membranlarda polimer çekme çözeltisindeki polimer konsantrasyonunun artmasıyla membranların gaz transfer performansında artış gözlenmiştir.
- FTIR-ATR analiz sonuçları hem PVP hem de PA'nın membran tarafından tutulmadığını göstermiştir.
- En yüksek temas açısı değeri olan 88,86° ±3,62° ile 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PA/ 90 NMP+ 10 Su/ 0 cm kodlu membrana en düşük temas açısı değeri olan 70,58° ±0,19° ile 25 PVDF+72,5 NMP+ 2,5 PVP K10/ 70 NMP+ 30 Su/ 10 cm kodlu membrana aittir. PVP K10 ilavesi membranların temas açılarını düşürmüştür.

- Yüzey pürüzlülüğü sonuçları birbiriyle kıyaslandığında genelleme yapmak çok doğru olmasa da yüzey pürüzlülüğü fazla olan ince boşluklu membranların su temas açıları düşmüştür.
- Katkısız olarak üretilen ince boşluklu membranlarda mekanik dayanımla ilgili genel eğilim, hava boşluğunun olmadığı üretimlerde iç koagülant içeriğinde NMP miktarının artmasıyla mekanik dayanımın arttığı yönündedir.
- EK-A'da verilen SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi tez kapsamında amaçlanan gözenekli ve gözeneksiz yapılarda kabarcıksız gaz transferini sağlayan ince boşluklu membranların üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
- Kabarcıksız gaz transferi özelliğinde üretilen ince boşluklu membranların temas açısı ve mekanik dayanımları yeni yaklaşımlar üretilerek iyileştirilebilir.
- Islak/kuru faz ayrımı metodu ile gaz transfer membranların üretilebileceği ortaya konmakla birlikte uygulanan çekme yöntemi TIPS yöntemine göre hem daha ucuz hem de daha kolay olması sebebiyle iyi bir alternatif olacağı düşünülmektedir.
- Bu çalışmada polimer çekme çözeltisinde çözücü olarak kullanılan NMP yerine tetrahidrofuron, aseton, dioksan ve etil format gibi düşük çözünürlüklü çözücüler denenebilir. Polimer çökme hızı yavaşlatılarak daha gözeneksiz membranların meydana gelebileceği düşünülmektedir.
- Daha yüksek polimer çözeltisi akış oranları ve yüksek germe hızları denenerek daha yoğun morfolojilere sahip membranlar elde edilebileceği öngörülmektedir. Ayrıca farklı miktarlarda metanol, etanol gibi çözücülerin su ile karışımları koagülasyon banyosu olarak kullanıldığında üretilen membranların özellikle dış yüzeye yakın kısımlardaki parmaklı yapıların giderileceği düşünülmektedir.
- H₂'e dayalı membran biyofilm reaktöründe en yüksek nitrat azotu giderimi hidrolik bekletme süresinin 12 st, hidrojen gaz basıncının 4 psi ve 10 mg/L giriş nitrat azotu beslemesinin yapıldığı işletme şartlarında %74 şeklinde gerçekleşmiştir.
- O₂'e dayalı membran biyofilm reaktöründe en yüksek amonyum oksidasyonu hidrolik bekletme süresinin 7,5 st, oksijen gaz basıncının 4 psi ve 15 mg/L giriş amonyum azotu beslemesinin yapıldığı işletme şartlarında %83 şeklinde gerçekleşmiştir.
- Reaktör işletimi sırasında ince boşluklu membran gaz transfer görevini kabarcıksız bir şekilde gerçekleştirmiştir.

6. KAYNAKLAR

Adila, A.N., Noordin, M.Y., Wong, K.Y. and Izman, S., 2015. Modeling of spinning process for efficient production of hollow fiber membranes used in wastewater treatment. *Procedia CIRP*, 26, pp.775-780.

Aghanouri, A., Zadhoush, A. and Haghigat, M., 2009. Effect of dry/wet spinning on the photooxidative degradation of acrylic fibers. *Journal of applied polymer science*, 111(2), pp.945-952.

Ahmed, T., Semmens, M.J. and Voss, M.A., 2004. Oxygen transfer characteristics of hollow-fiber, composite membranes. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), pp.637-646.

Aptel, P., Abidine, N., Ivaldi, F. and Lafaille, J.P., 1985. Polysulfone hollow fibers—effect of spinning conditions on ultrafiltration properties. *Journal of Membrane Science*, 22(2-3), pp.199-215.

Aroon, M.A., Ismail, A.F., Montazer-Rahmati, M.M. and Matsuura, T., 2010. A mathematical analysis of hollow fiber spinning: Bore and dope velocity profiles in the air gap. *Journal of Membrane Science*, 348(1-2), pp.13-20.

Baker, R.W., 2004. Membrane technology and applications. *Membrane Technology*.

Barth, C., Goncalves, M.C., Pires, A.T.N., Roeder, J. and Wolf, B.A., 2000. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. *Journal of Membrane Science*, 169(2), pp.287-299.

Brindle, K., Stephenson, T. and Semmens, M.J., 1998. Nitrification and oxygen utilisation in a membrane aeration bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 144(1-2), pp.197-209.

Bruce, E.R. and Perry, L.M., 2001. Environmental biotechnology: principles and applications. *New York: McGrawHill*, 400.

Casey, E., Glennon, B. and Hamer, G., 1999. Oxygen mass transfer characteristics in a membrane-aerated biofilm reactor. *Biotechnology and bioengineering*, 62(2), pp.183-192.

Celmer, D., Oleszkiewicz, J.A. and Cicek, N., 2008. Impact of shear force on the biofilm structure and performance of a membrane biofilm reactor for tertiary hydrogen-driven denitrification of municipal wastewater. *Water research*, 42(12), pp.3057-3065.

Chang, Y.J. and Tseng, S.K., 1999. A novel double-membrane system for simultaneous nitrification and denitrification in a single tank. *Letters in applied microbiology*, 28(6), pp.453-456.

Chen, S.H., Liou, R.M., Lai, J.Y. and Lai, C.L., 2007. Effect of the polarity of additional solvent on membrane formation in polysulfone/N-methyl-2-pyrrolidone/water ternary system. *European Polymer Journal*, 43(9), pp.3997-4007.

Chou, W.L. and Yang, M.C., 2005. Effect of take-up speed on physical properties and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers. *Journal of membrane science*, 250(1-2), pp.259-267.

Choi, S.H., Tasselli, F., Jansen, J.C., Barbieri, G. and Drioli, E., 2010. Effect of the preparation conditions on the formation of asymmetric poly (vinylidene fluoride) hollow fibre membranes with a dense skin. *European Polymer Journal*, 46(8), pp.1713-1725.

Chung, T.S., Qin, J.J. and Gu, J., 2000. Effect of shear rate within the spinneret on morphology, separation performance and mechanical properties of ultrafiltration polyethersulfone hollow fiber membranes. *Chemical Engineering Science*, 55(6), pp.1077-1091.

Cowman, J., Torres, C.I. and Rittmann, B.E., 2005. Total nitrogen removal in an aerobic/anoxic membrane biofilm reactor system. *Water science and technology*, 52(7), pp.115-120.

Deshmukh, S.P. and Li, K., 1998. Effect of ethanol composition in water coagulation bath on morphology of PVDF hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science*, 150(1), pp.75-85.

Downing, L.S. and Nerenberg, R., 2007. Performance and microbial ecology of the hybrid membrane biofilm process for concurrent nitrification and denitrification of wastewater. *Water science and technology*, 55(8-9), pp.355-362.

Drioli, E., Giorno, L. and Fontananova, E. eds., 2017. *Comprehensive membrane science and engineering*. Elsevier.

Ergas, S.J. and Reuss, A.F., 2001. Hydrogenotrophic denitrification of drinking water using a hollow fibre membrane bioreactor. *Journal of water supply: research and technology-Aqua*, 50(3), pp.161-171.

Feng, C.Y., Khulbe, K.C., Matsuura, T. and Ismail, A.F., 2013. Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications. *Separation and Purification Technology*, 111, pp.43-71.

Fung-Ching, L., Da-Ming, W., Cheng-Lee, L. and Juin-Yih, L., 1997. Effect of surfactants on the structure of PMMA membranes. *Journal of membrane science*, 123(2), pp.281-291.

Ghafari, S., Hasan, M. and Aroua, M.K., 2008. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—a review. *Bioresource Technology*, 99(10), pp.3965-3974.

Guillen, G.R., Pan, Y., Li, M. and Hoek, E.M., 2011. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(7), pp.3798-3817.

Hanay, Ö., Taşkan, E., Yıldız, B., Hasar, H. and Casey, E., 2014. Gas/substrate fluxes and microbial community in phenol biodegradation using an O₂-based membrane biofilm reactor. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 42(1), pp.36-42.

Hasar, H., Xia, S., Ahn, C.H. and Rittmann, B.E., 2008. Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds by an aerobic/anoxic membrane biofilm reactor. *water research*, 42(15), pp.4109-4116.

Hasar, H. and Ipek, U., 2010. Gas permeable-membrane for hydrogenotrophic denitrification. *Clean–Soil, Air, Water*, 38(1), pp.23-26.

Hashim, N.A., Liu, Y. and Li, K., 2011. Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution. *Chemical Engineering Science*, 66(8), pp.1565-1575.

Hilal, N., Ismail, A.F. and Wright, C., 2015. *Membrane fabrication*. CRC Press.

Ho, C.M., Tseng, S.K. and Chang, Y.J., 2001. Autotrophic denitrification via a novel membrane-attached biofilm reactor. *Letters in applied microbiology*, 33(3), pp.201-205.

Ho, C.M., Tseng, S.K. and Chang, Y.J., 2002. Simultaneous nitrification and denitrification using an autotrophic membrane-immobilized biofilm reactor. *Letters in applied microbiology*, 35(6), pp.481-485.

Hsieh, Y.L., Tseng, S.K. and Chang, Y.J., 2002. Nitrification using polyvinyl alcohol-immobilized nitrifying biofilm on an O₂-enriching membrane. *Biotechnology Letters*, 24(4), pp.315-319.

Ismail, A.F., Mustaffar, M.I., Illias, R.M. and Abdullah, M.S., 2006. Effect of dope extrusion rate on morphology and performance of hollow fibers membrane for ultrafiltration. *Separation and purification technology*, 49(1), pp.10-19.

Ismail, A.F., Khulbe, K.C. and Matsuura, T., 2015. *Gas separation membranes* (Vol. 7). Switzerland: Springer.

Karanasios, K.A., Vasiliadou, I.A., Pavlou, S. and Vayenas, D.V., 2010. Hydrogenotrophic denitrification of potable water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), pp.20-37.

Karataş, S., Hasar, H., Taşkan, E., Özkaya, B. and Şahinkaya, E., 2014. Bio-reduction of tetrachloroethen using a H₂-based membrane biofilm reactor and community fingerprinting. *Water research*, 58, pp.21-28.

Khayet, M., 2003. The effects of air gap length on the internal and external morphology of hollow fiber membranes. *Chemical engineering science*, 58(14), pp.3091-3104.

Kim, J.H. and Lee, K.H., 1998. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion. *Journal of Membrane Science*, 138(2), pp.153-163.

Kim, I.C., Lee, K.H. and Tak, T.M., 2001. Preparation and characterization of integrally skinned uncharged polyetherimide asymmetric nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 183(2), pp.235-247.

Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hashaiekeh, R. and Hilal, N., 2013. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination*, 326, pp.77-95.

Laninovic, V., 2005. Structure of flat sheet membranes obtained from the system polyethersulfone-dimethylacetamide-nonsolvent additive-water. *Polymer science. Series A, Chemistry, physics*, 47(7), pp.744-749.

Lee, K. C., & Rittmann, B. E. (2000). A novel hollow-fibre membrane biofilm reactor for autohydrogenotrophic denitrification of drinking water. *Water science and technology*, 41(4-5), 219-226.

Lee, K.C. and Rittmann, B.E., 2002. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water. *Water Research*, 36(8), pp.2040-2052.

Lee, K.C. and Rittmann, B.E., 2003. Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor. *Water Research*, 37(7), pp.1551-1556.

Liu, H., Jiang, W., Wan, D. and Qu, J., 2009. Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), pp.23-28.

Liu, H.Y., Li, Z.M., Yao, Y.J. and Ko, F.K., 2017. Analytical Modelling of Dry-Jet Wet Spinning. *Thermal Science*, 21(4), pp.1807-1812.

Martin, K.J. and Nerenberg, R., 2012. The membrane biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment: principles, applications, and recent developments. *Bioresource technology*, 122, pp.83-94.

McLamore, E., Jackson, W.A. and Morse, A., 2007. Abiotic transport in a membrane aerated bioreactor. *Journal of membrane science*, 298(1-2), pp.110-116.

Mohseni-Bandpi, A., Elliott, D.J. and Zazouli, M.A., 2013. Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review. *Journal of environmental health science and engineering*, 11(1), p.35.

Motlagh, A.R.A., Voller, V.R. and Semmens, M.J., 2006. Advective flow through membrane-aerated biofilms: Modeling results. *Journal of Membrane Science*, 273(1-2), pp.143-151.

Mulder, J. 2003. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.

Mylläri, V., Skrifvars, M., Syrjälä, S. and Järvelä, P., 2012. The effect of melt spinning process parameters on the spinnability of polyetheretherketone. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(5), pp.1564-1571.

Nerenberg, R., 2005. Membrane biofilm reactors for water and wastewater treatment. In *A Seminar on Advances in Water and Wastewater Treatment. Borchardt Conference, Ann Arbor, MI.*

Nerenberg, R., 2016. The membrane-biofilm reactor (MBfR) as a counter-diffusional biofilm process. *Current opinion in biotechnology*, 38, pp.131-136.

Oh, K.H., 2014. *Effect of shear, elongation and phase separation in hollow fiber membrane spinning* (Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology).

Pang, D.X., Lü, S.L., Wei, X.Z., Zhu, B.K. and Xu, Y.Y., 2008. Effect of Coagulation Bath Temperature on the Structure and Performance of Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes by dry/wet Process. *Journal of clinical rehabilitative tissue engineering research*, 12(27), pp. 5381-5384.

Pankhania, M., Stephenson, T. and Semmens, M.J., 1994. Hollow fibre bioreactor for wastewater treatment using bubbleless membrane aeration. *Water research*, 28(10), pp.2233-2236.

Park, J.Y. and Yoo, Y.J., 2009. Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: which electron donor we can choose. *Applied microbiology and biotechnology*, 82(3), pp.415-429.

Peng, N., Chung, T.S. and Wang, K.Y., 2008. Macrovoid evolution and critical factors to form macrovoid-free hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 318(1-2), pp.363-372.

Peng, N., Widjojo, N., Sukitpaneelit, P., Teoh, M.M., Lipscomb, G.G., Chung, T.S. and Lai, J.Y., 2012. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: past, present, and future. *Progress in Polymer Science*, 37(10), pp.1401-1424.

Qin, J. and Chung, T.S., 1999. Effect of dope flow rate on the morphology, separation performance, thermal and mechanical properties of ultrafiltration hollow fibre membranes. *Journal of membrane science*, 157(1), pp.35-51.

Rahbari-Sisakht, M., Ismail, A.F. and Matsuura, T., 2012. Effect of bore fluid composition on structure and performance of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor for CO₂ absorption. *Separation and purification technology*, 88, pp.99-106.

Rezania, B., Cicek, N. and Oleszkiewicz, J.A., 2005. Kinetics of hydrogen-dependent denitrification under varying pH and temperature conditions. *Biotechnology and bioengineering*, 92(7), pp.900-906.

Rittmann, B.E., Nerenberg, R., Lee, K.C., Najm, I., Gillogly, T.E., Lehman, G.E. and Adham, S.S., 2004. Hydrogen-based hollow-fiber membrane biofilm reactor (MBfR) for removing oxidized contaminants. *Water Science and Technology: Water Supply*, 4(1), pp.127-133.

Rittmann, B.E., 2007. The Membrane Biofilm Reactor Is A Versa Tile Platform For Water And Wastewater Treatment. *Environmental Engineering Research*, 12(4), pp.157-175.

Sahinkaya, E., Hasar, H., Kaksonen, A.H. and Rittmann, B.E., 2011. Performance of a sulfide-oxidizing, sulfur-producing membrane biofilm reactor treating sulfide-containing bioreactor effluent. *Environmental science & technology*, 45(9), pp.4080-4087.

Semmens, M.J., Dahm, K., Shanahan, J. and Christianson, A., 2003. COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes. *Water Research*, 37(18), pp.4343-4350.

Semmens, M.J., 2005. *Membrane technology: pilot studies of membrane-aerated bioreactors*. Alexandria, VA: Water Environment Research Foundation.

Shen, X., Zhao, Y., Chen, L., Feng, X., Yang, D., Zhang, Q. and Su, D., 2013. Structure and performance of temperature-sensitive poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membrane fabricated at different take-up speeds. *Polymer Engineering & Science*, 53(3), pp.571-579.

Shin, J.H., Sang, B.I., Chung, Y.C. and Choung, Y.K., 2005. The removal of nitrogen using an autotrophic hybrid hollow-fiber membrane biofilm reactor. *Desalination*, 183(1-3), pp.447-454.

Shin, J.H., Sang, B.I., Chung, Y.C. and Choung, Y.K., 2008. A novel CSTR-type of hollow fiber membrane biofilm reactor for consecutive nitrification and denitrification. *Desalination*, 221(1-3), pp.526-533.

Schulz, M.J., Kelkar, A.D. and Sundaresan, M.J. eds., 2005. *Nanoengineering of structural, functional and smart materials*. CRC Press.

Smolders, C.A., Reuvers, A.J., Boom, R.M. and Wienk, I.M., 1992. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. *Journal of Membrane Science*, 73(2-3), pp.259-275.

Strathmann, H., Kock, K., Amar, P. and Baker, R.W., 1975. The formation mechanism of asymmetric membranes. *Desalination*, 16(2), pp.179-203.

Strathmann, H. and Kock, K., 1977. The formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination*, 21(3), pp.241-255.

Soares, M.I.M., 2000. Biological denitrification of groundwater. *Water, Air, and Soil Pollution*, 123(1-4), pp.183-193.

Souhaimi, M.K. and Matsuura, T., 2011. *Membrane distillation: principles and applications*. Elsevier.

Sukitpaneelit, P. and Chung, T.S., 2009. Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology. *Journal of Membrane Science*, 340(1-2), pp.192-205.

Sukitpaneelit, P. and Chung, T.S., 2011. Molecular design of the morphology and pore size of PVDF hollow fiber membranes for ethanol–water separation employing the modified pore-flow concept. *Journal of membrane science*, 374(1-2), pp.67-82.

Sukitpaneelit, P., Ong, Y.K. and Chung, T.S., 2015. PVDF hollow fiber membrane formation and production. *Membrane Fabrication, CRC Press, Boca Raton*, pp.215-248.

Suzuki, Y., Hatano, N., Ito, S., & Ikeda, H. (2000). Performance of nitrogen removal and biofilm structure of porous gas permeable membrane reactor. *Water science and technology*, 41(4-5), 211-217.

Syron, E. and Casey, E., 2008. Membrane-aerated biofilms for high rate biotreatment: performance appraisal, engineering principles, scale-up, and development requirements. *Environmental science & technology*, 42(6), pp.1833-1844.

Tang, Y., Ziv-El, M., Zhou, C., Shin, J. H., Ahn, C. H., Meyer, K., ... & Rittmann, B. E. 2010. Bioreduction of nitrate in groundwater using a pilot-scale hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 4(3), 280-285.

Tasselli, F. and Drioli, E., 2007. Tuning of hollow fiber membrane properties using different bore fluids. *Journal of Membrane Science*, 301(1-2), pp.11-18.

Tchobanoglus, G., Burton, F., & Stensel, H. D. (2003). Wastewater engineering: Treatment and reuse. *American Water Works Association. Journal*, 95(5), 201.

Terada, A., Yamamoto, T., Tsuneda, S. and Hirata, A., 2006. Sequencing batch membrane biofilm reactor for simultaneous nitrogen and phosphorus removal: Novel

application of membrane-aerated biofilm. *Biotechnology and bioengineering*, 94(4), pp.730-739.

Terada, A., Kaku, S., Matsumoto, S. and Tsuneda, S., 2006. Rapid autohydrogenotrophic denitrification by a membrane biofilm reactor equipped with a fibrous support around a gas-permeable membrane. *Biochemical Engineering Journal*, 31(1), pp.84-91.

Wang, D., Li, K. and Teo, W.K., 1999. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes. *Journal of membrane science*, 163(2), pp.211-220.

Wang, R., Terada, A., Lackner, S., Smets, B.F., Henze, M., Xia, S. and Zhao, J., 2009. Nitrification performance and biofilm development of co-and counter-diffusion biofilm reactors: modeling and experimental comparison. *Water research*, 43(10), pp.2699-2709.

Wijmans, J.G., Kant, J., Mulder, M.H.V. and Smolders, C.A., 1985. Phase separation phenomena in solutions of polysulfone in mixtures of a solvent and a nonsolvent: relationship with membrane formation. *Polymer*, 26(10), pp.1539-1545.

Wu, B., Li, K. and Teo, W.K., 2007. Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for vacuum membrane distillation. *Journal of applied polymer science*, 106(3), pp.1482-1495.

Xia, S., Wang, C., Xu, X., Tang, Y., Wang, Z., Gu, Z., & Zhou, Y. 2015. Bioreduction of nitrate in a hydrogen-based membrane biofilm reactor using CO₂ for pH control and as carbon source. *Chemical Engineering Journal*, 276, 59-64.

Yeow, M.L., Liu, Y. and Li, K., 2005. Preparation of porous PVDF hollow fibre membrane via a phase inversion method using lithium perchlorate (LiClO₄) as an additive. *Journal of membrane science*, 258(1-2), pp.16-22.

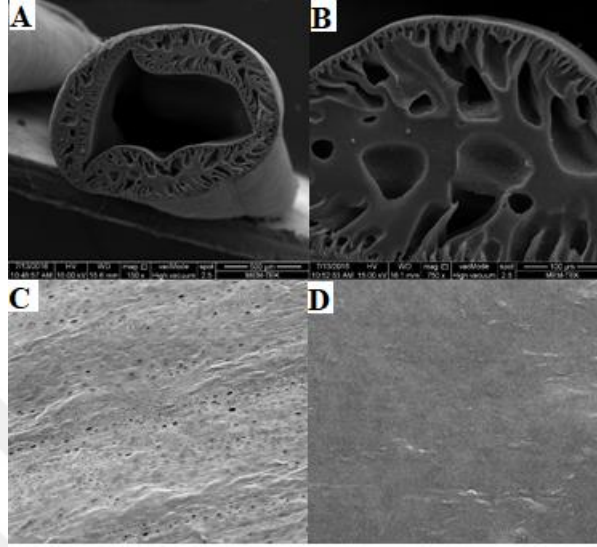
Yoo, S.H., Kim, J.H., Jho, J.Y., Won, J. and Kang, Y.S., 2004. Influence of the addition of PVP on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes: effect of PVP molecular weight. *Journal of membrane science*, 236(1-2), pp.203-207.

Zhang, Y., Zhong, F., Xia, S., Wang, X. and Li, J., 2009. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), pp.203-209.

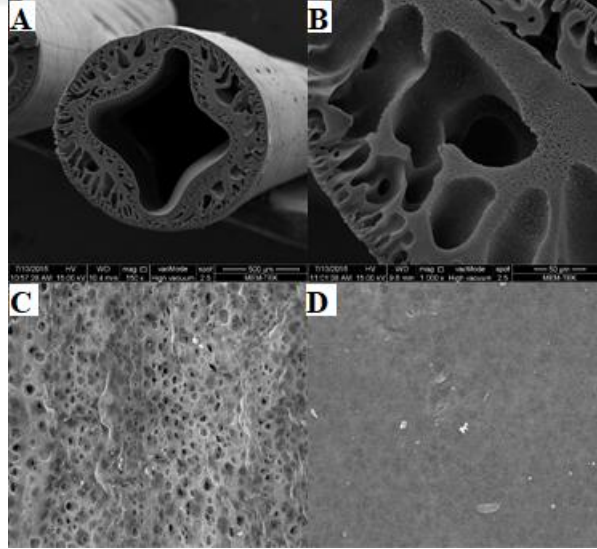
Zhang, X., 2014. *Fundamentals of fiber science*. DEStech Publications, Inc.

Zhou, W., Sun, Y., Wu, B., Zhang, Y., Huang, M., Miyanaga, T. and Zhang, Z., 2011. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone. *Journal of Environmental Sciences*, 23(11), pp.1761-1769.

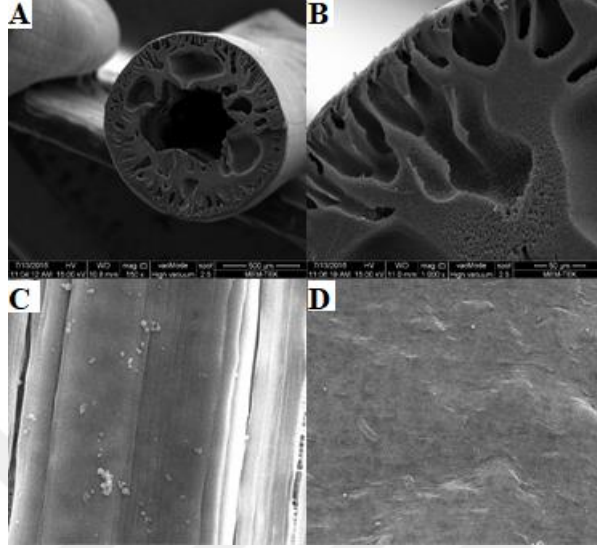
7. EK-A



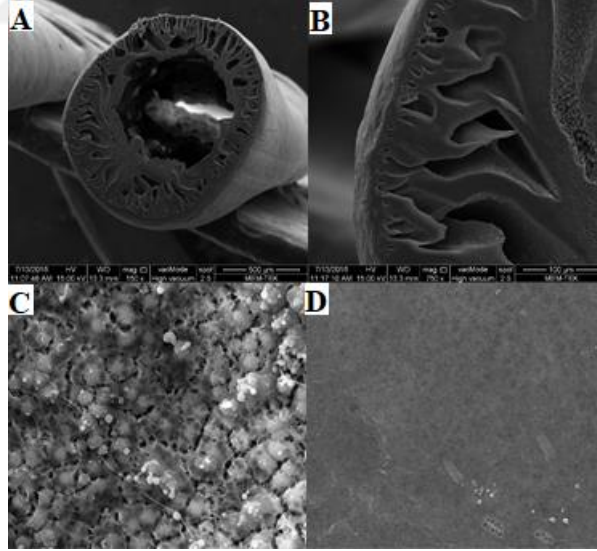
Şekil A.1. 20 PVDF+ 80 NMP/ 100 Su/ 0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



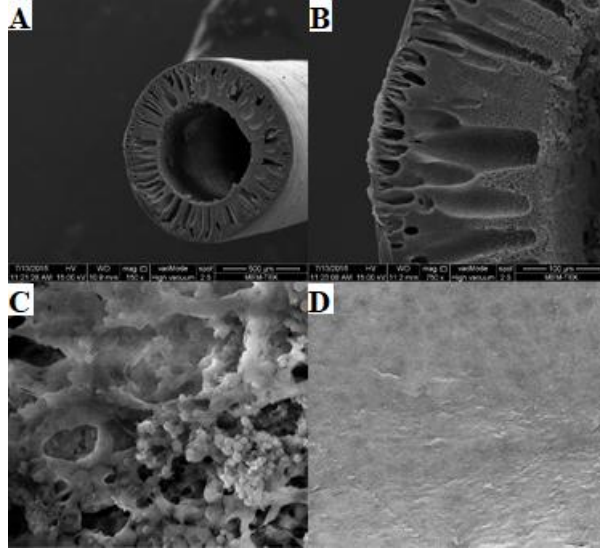
Şekil A.2. 20 PVDF+ 80 NMP/ 100 Su/ 10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



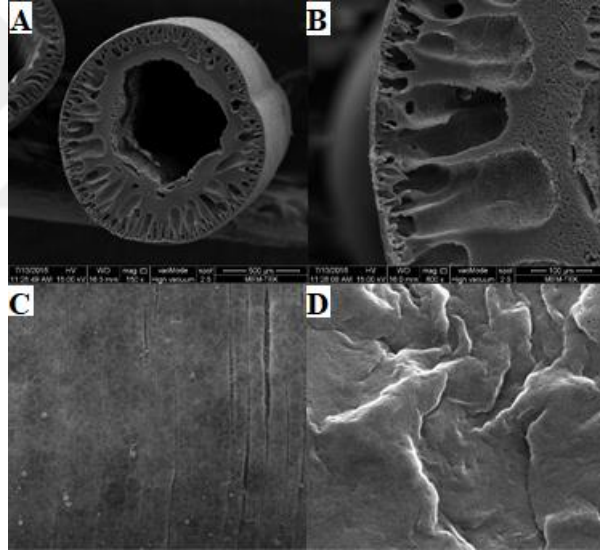
Şekil A.3. 20 PVDF+ 80 NMP/ 70NMP+30Su/ 0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



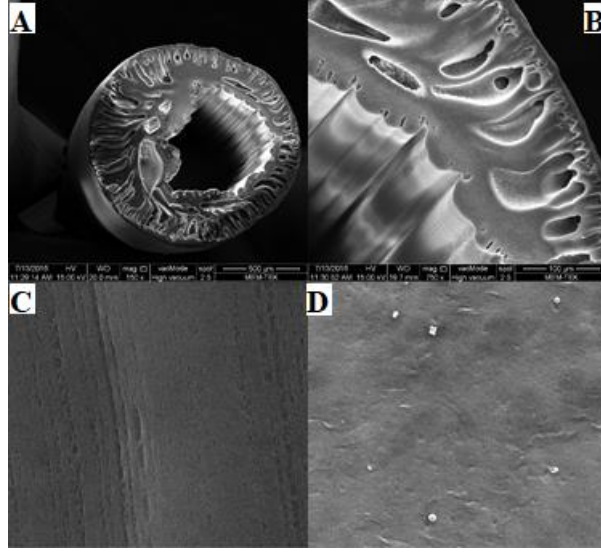
Şekil A.4. 20 PVDF+ 80 NMP/ 70NMP+30Su/ 10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



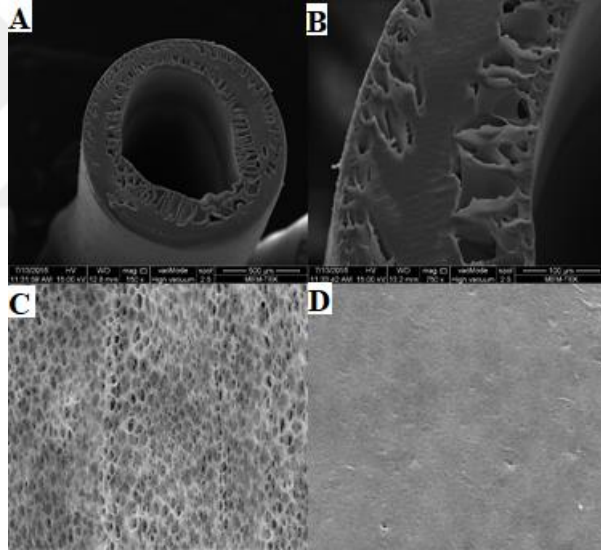
Şekil A.5. 20 PVDF+ 80 NMP/ 90NMP+10Su/ 0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



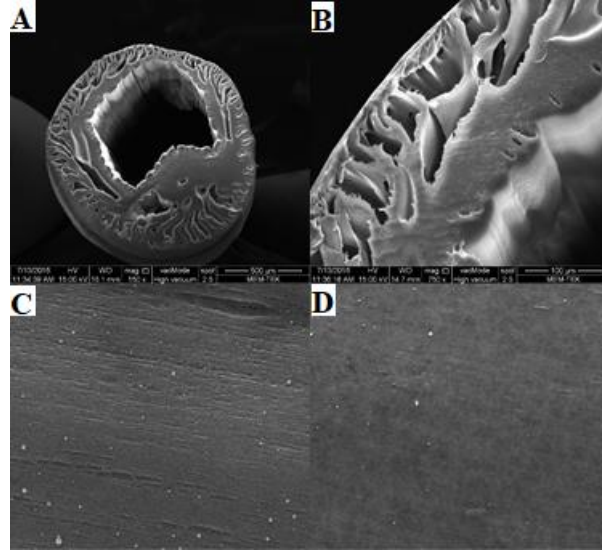
Şekil A.6. 20 PVDF+ 80 NMP/ 90NMP+10Su/ 10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



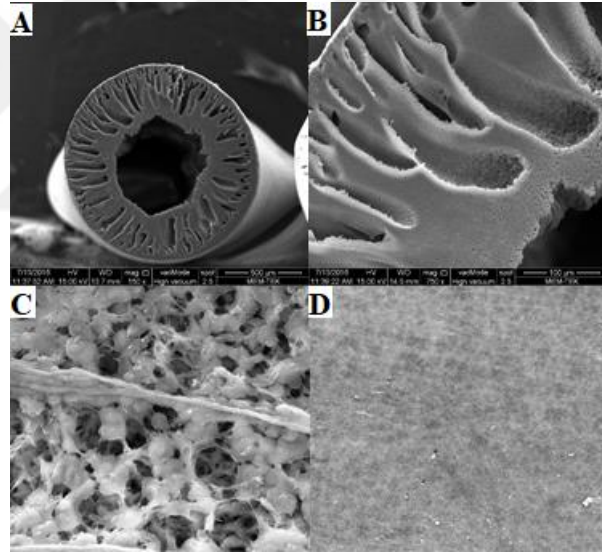
Şekil A.7. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PVP K10/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



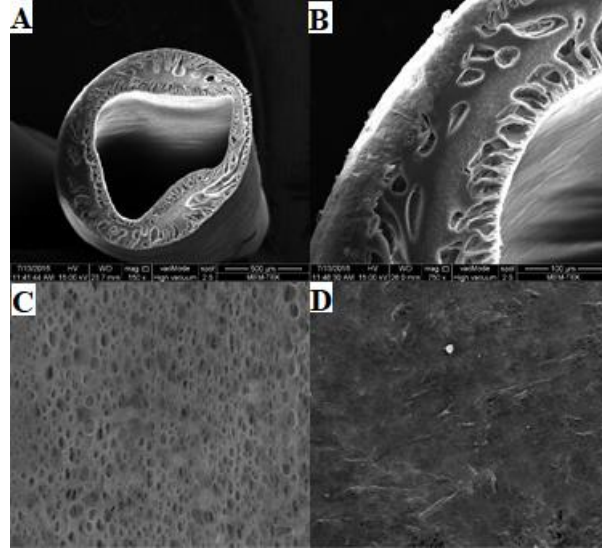
Şekil A.8. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PVP K10/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



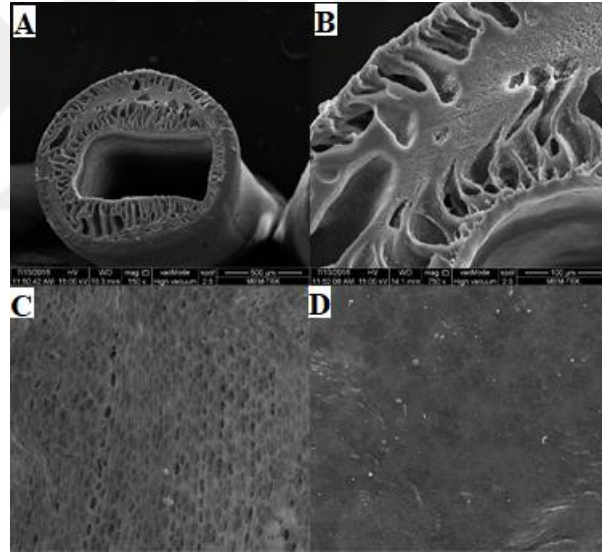
Şekil A.9. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PVP K10/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



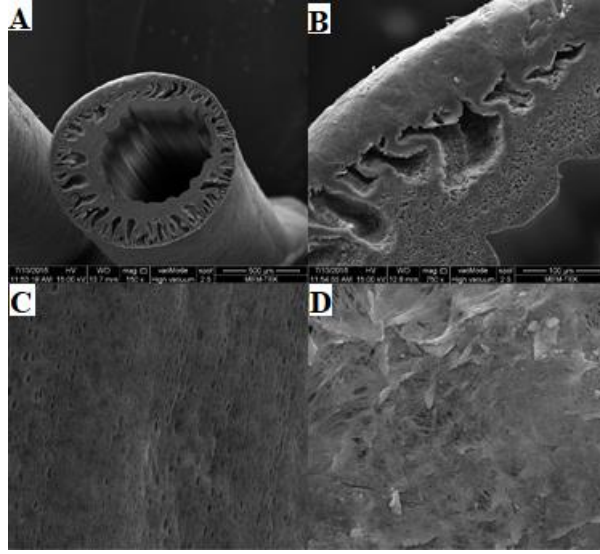
Şekil A.10. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PVP K10/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



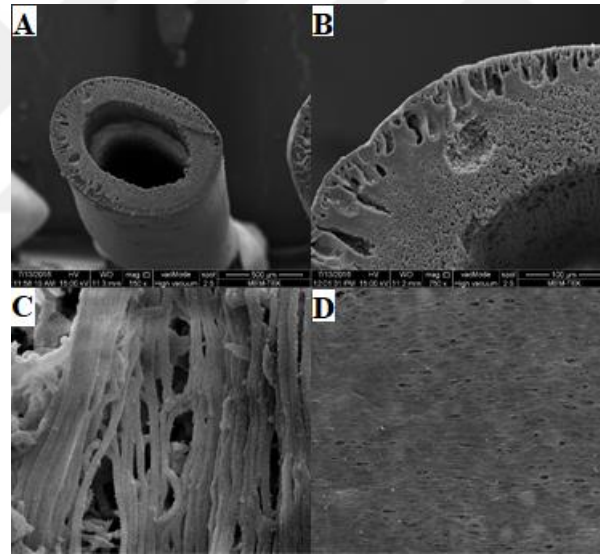
Şekil A.11. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PA/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



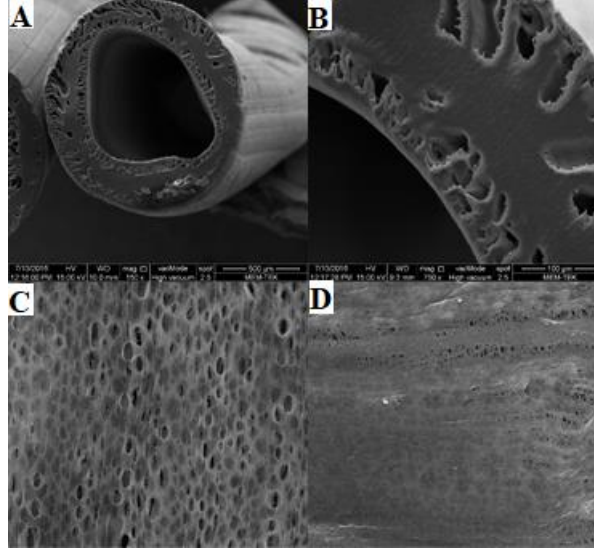
Şekil A.12. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PA/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



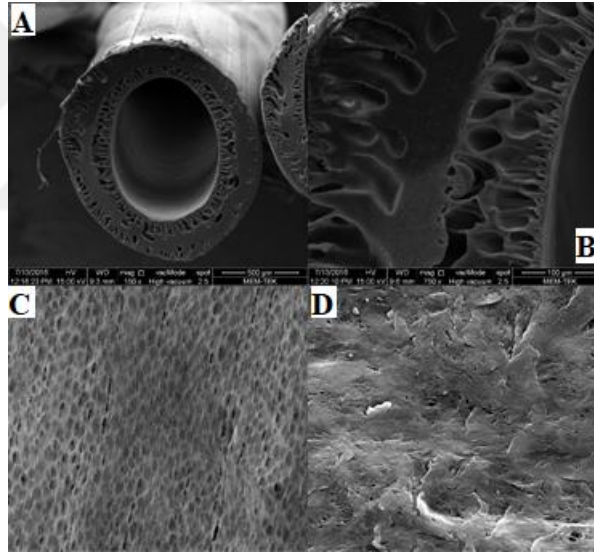
Şekil A.13. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PA/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



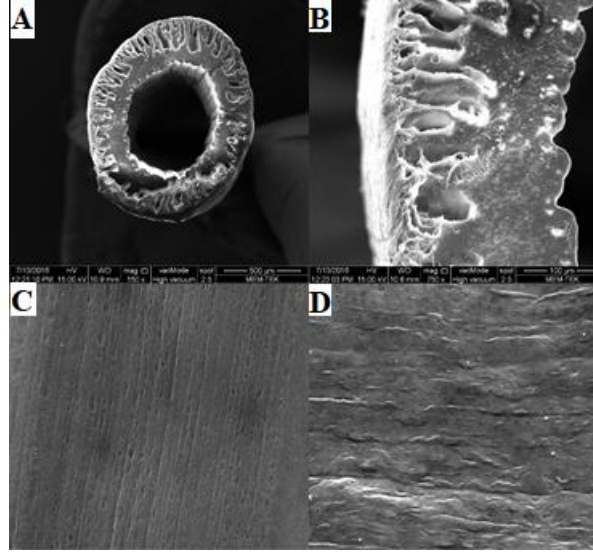
Şekil A.14. 20 PVDF+ 75 NMP+ 5 PA/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



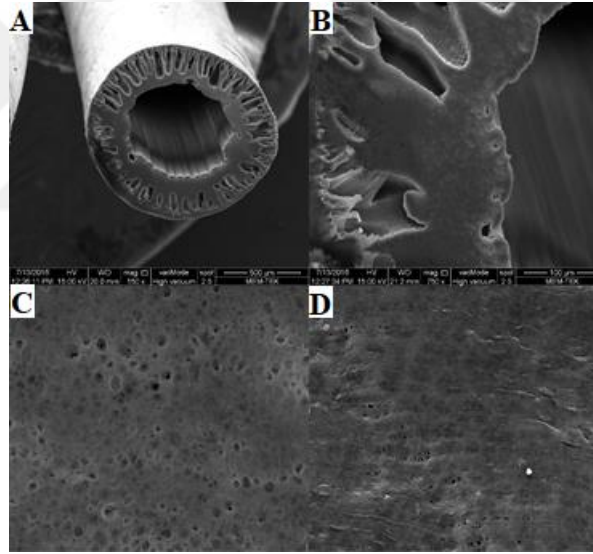
Şekil A.15. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PVP K10/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



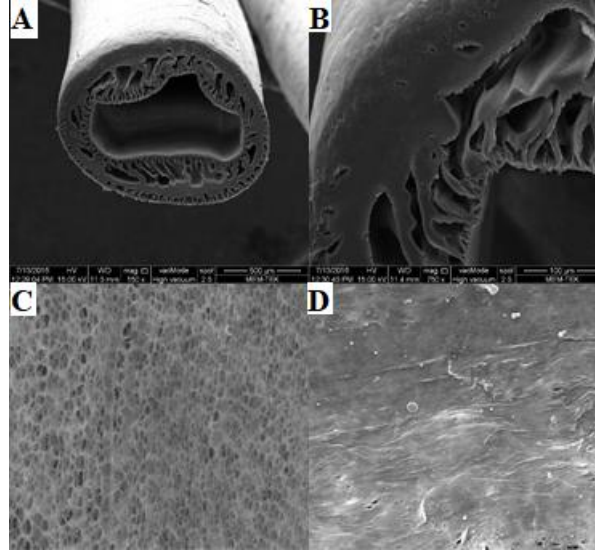
Şekil A.16. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PVP K10/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



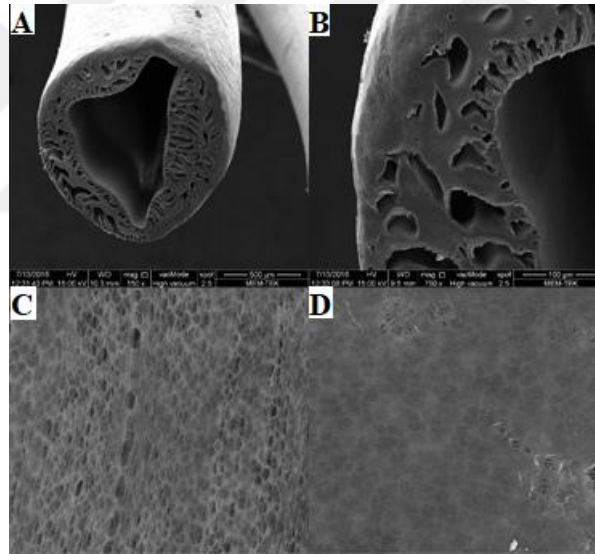
Şekil A.17. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PVP K10/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



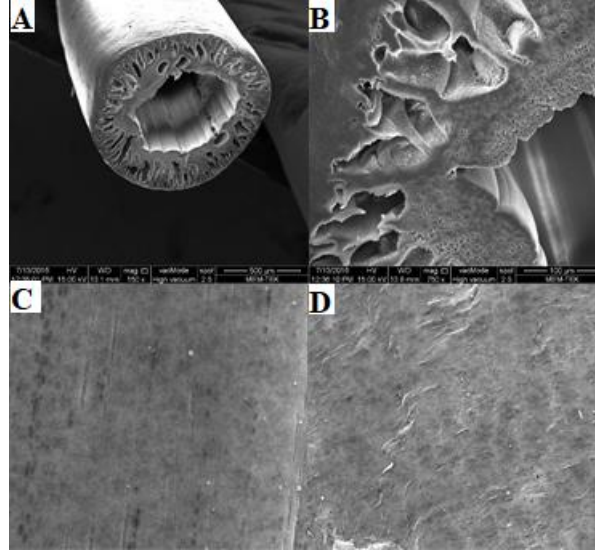
Şekil A.18. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PVP K10/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



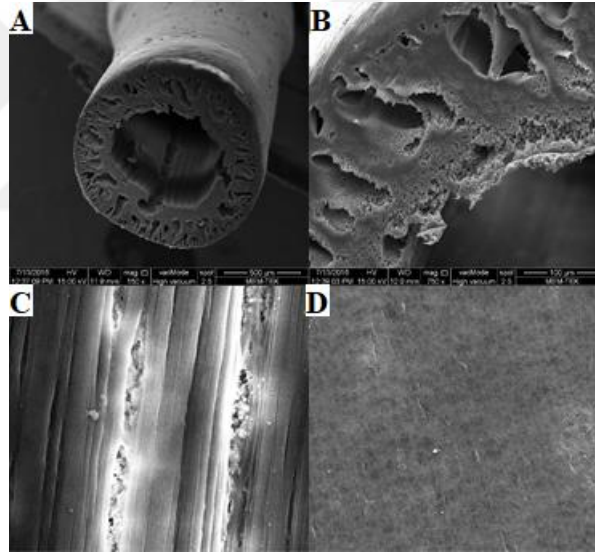
Şekil A.19. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PA/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



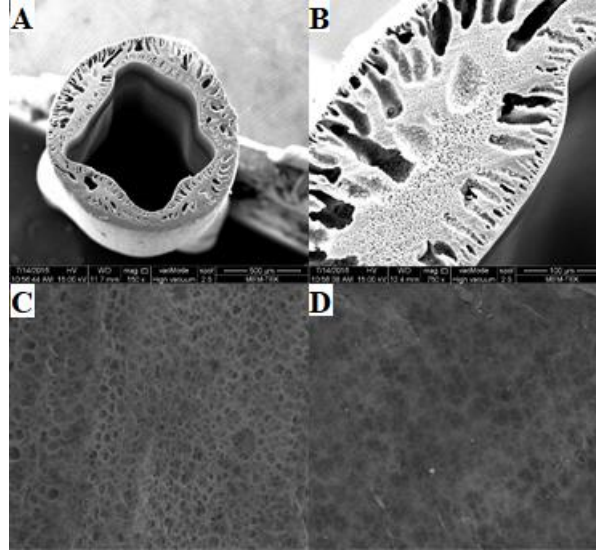
Şekil A.20. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PA/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



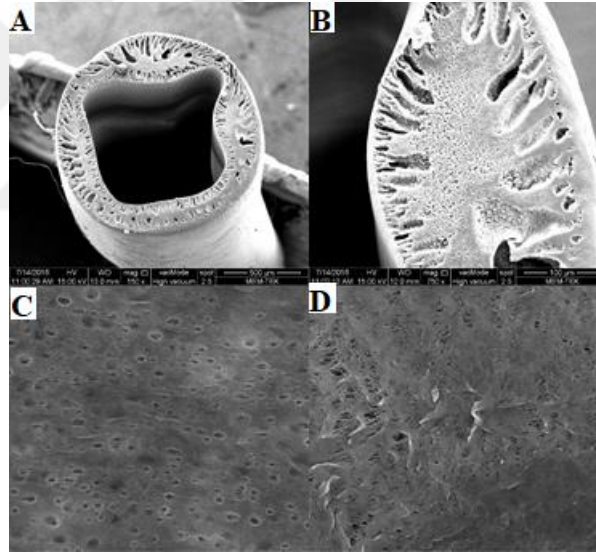
Şekil A.21. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PA/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



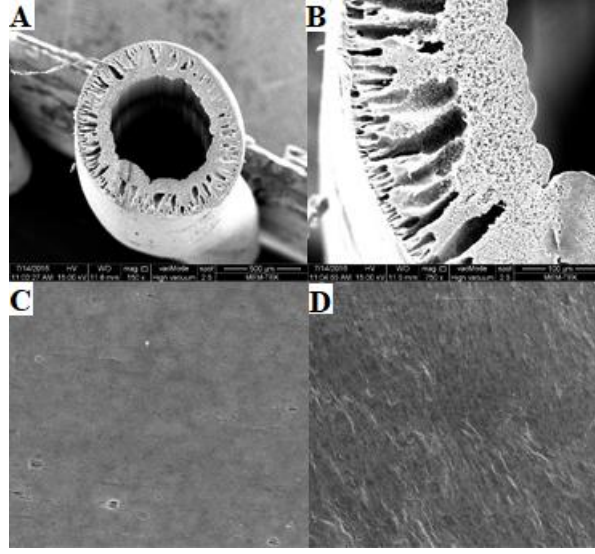
Şekil A.22. 20 PVDF+ 77,5 NMP+ 2,5 PA/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



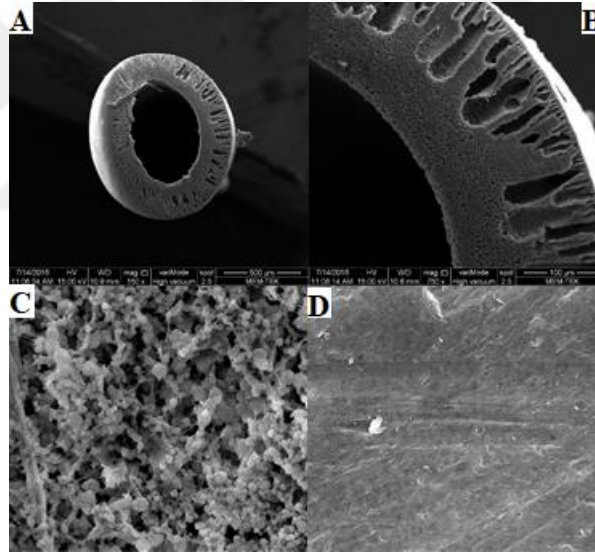
Şekil A.23. 25 PVDF+ 75NMP/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



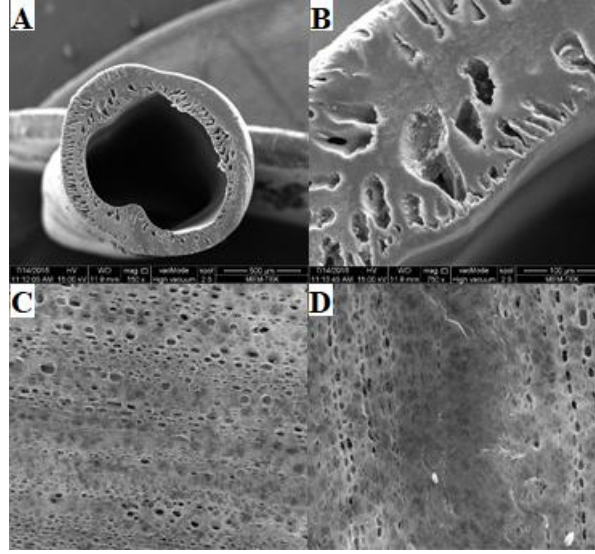
Şekil A.24. 25 PVDF+ 75NMP/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



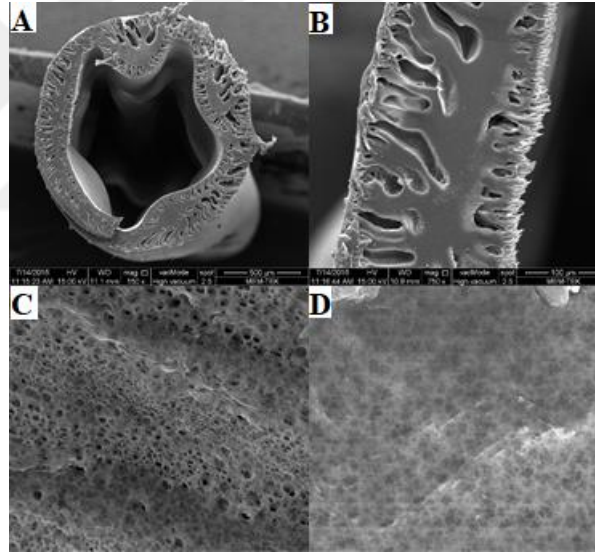
Şekil A.25. 25 PVDF+ 75NMP/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



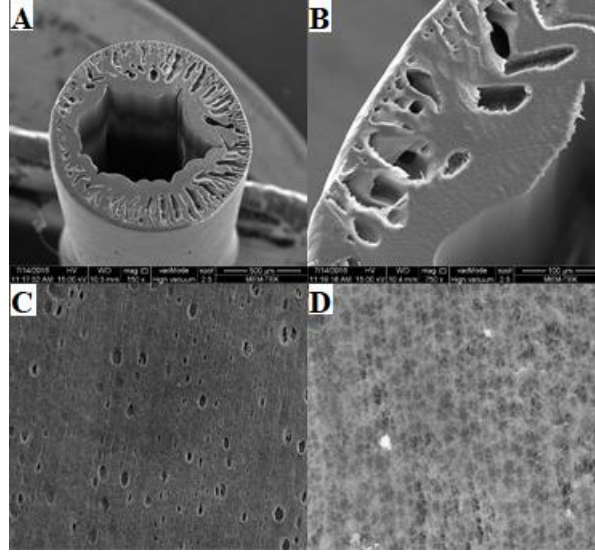
Şekil A.26. 25 PVDF+ 75NMP/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



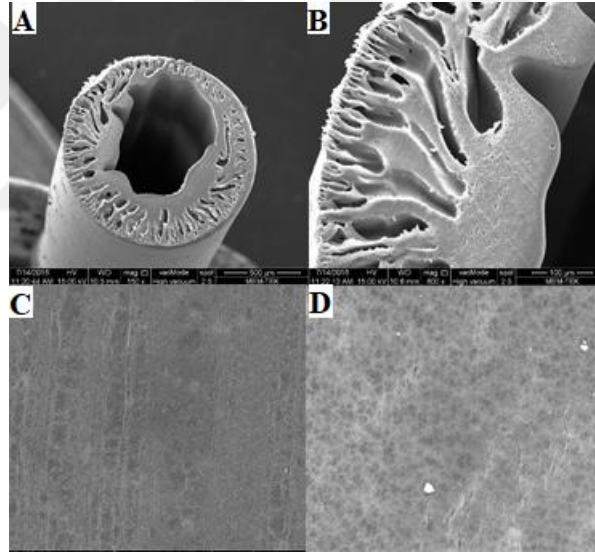
Şekil A.27. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PVP K10/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



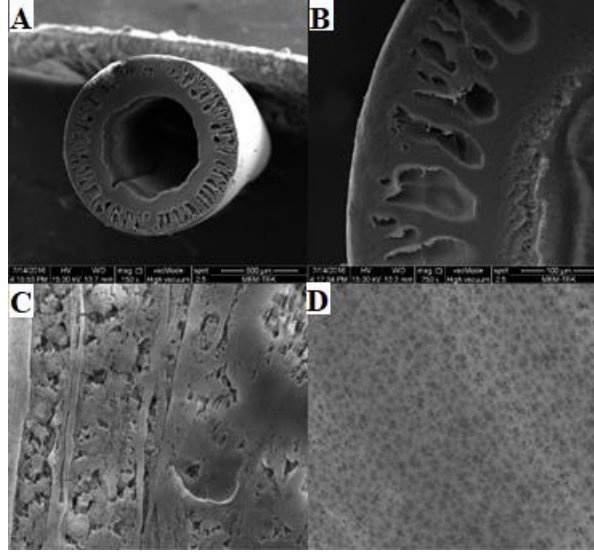
Şekil A.28. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PVP K10/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



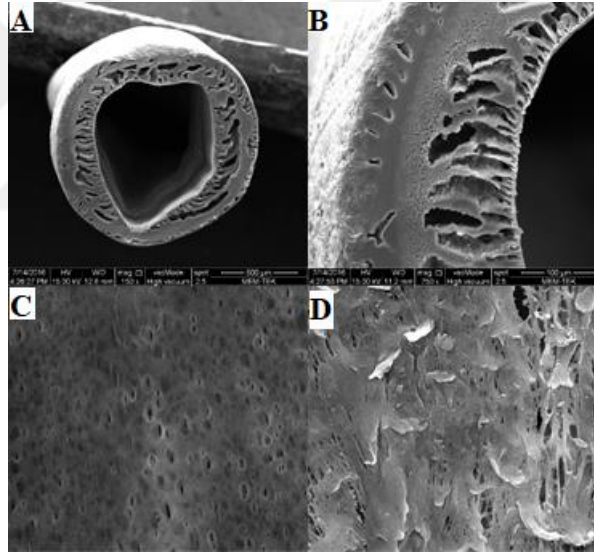
Şekil A.29. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PVP K10/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



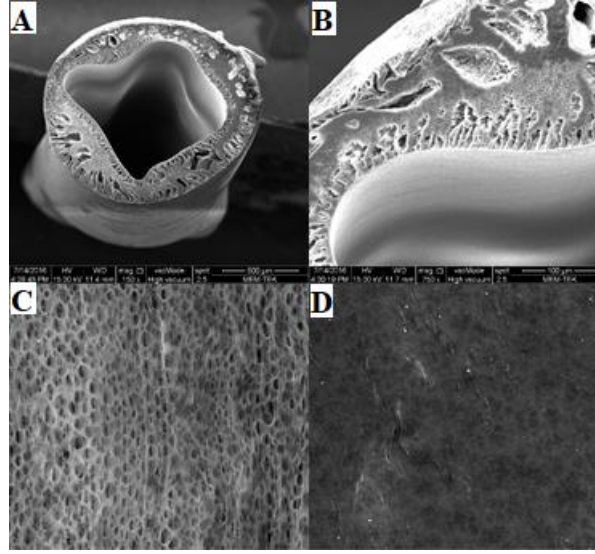
Şekil A.30. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PVP K10/70NMP+30Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



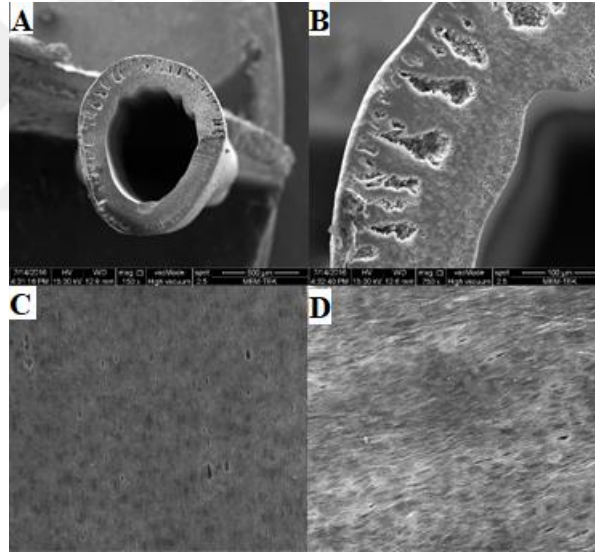
Şekil A.31. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PVP K10/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



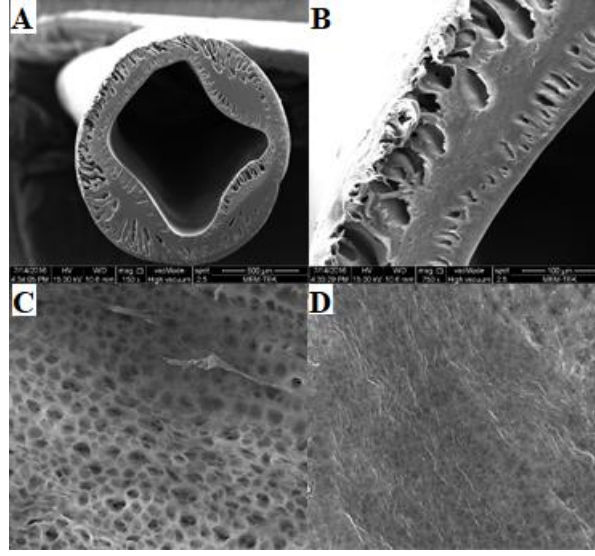
Şekil A.32. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PA/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



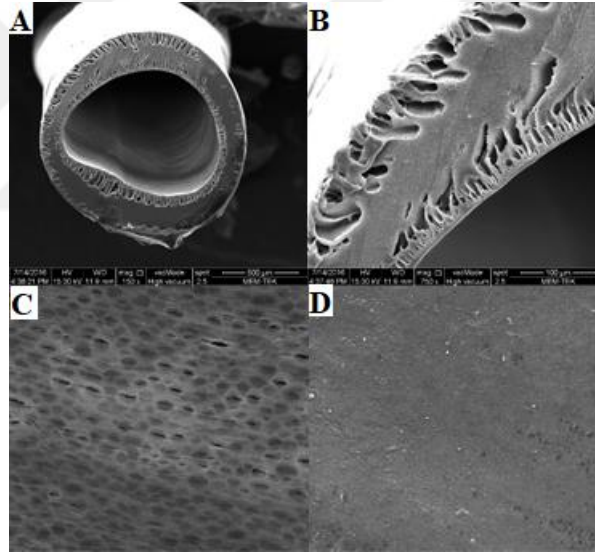
Şekil A.33. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PA/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



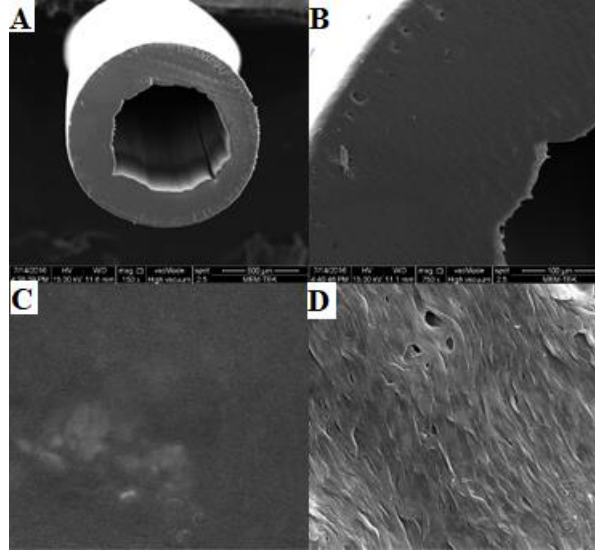
Şekil A.34. 25 PVDF+ 72,5NMP+2,5PA/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



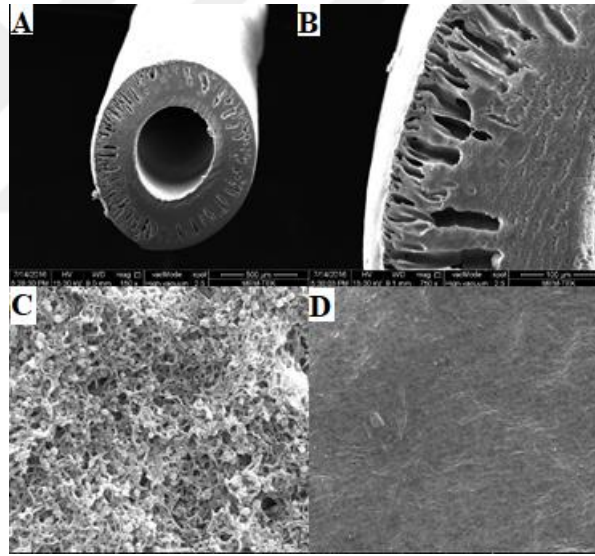
Şekil A.35. 25 PVDF+ 70NMP+5PVP K10/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



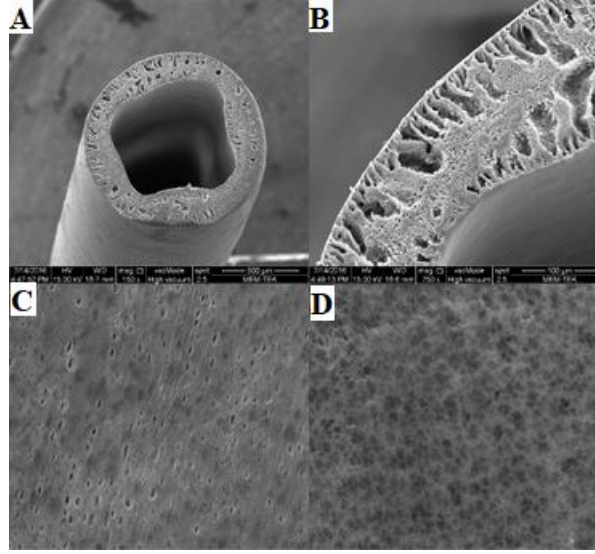
Şekil A.36. 25 PVDF+ 70NMP+5PVP K10/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



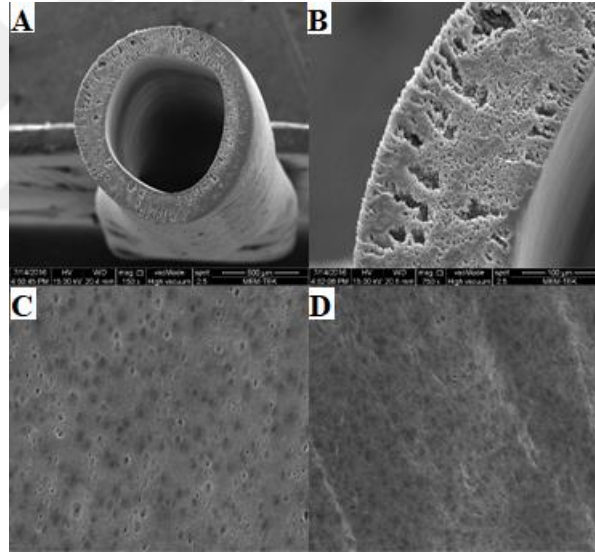
Şekil A.37. 25 PVDF+ 70NMP+5PVP K10/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



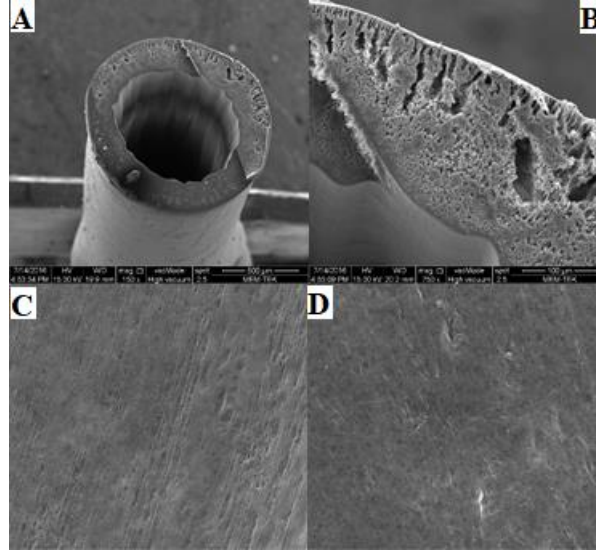
Şekil A.38. 25 PVDF+ 70NMP+5PVP K10/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



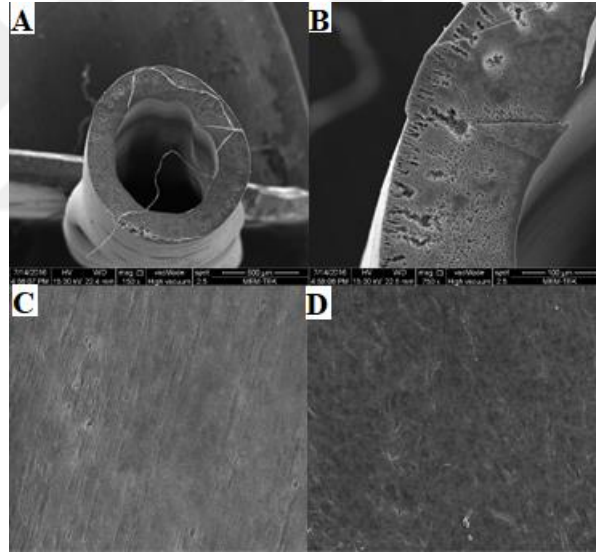
Şekil A.39. 25 PVDF+ 70NMP+5PA/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



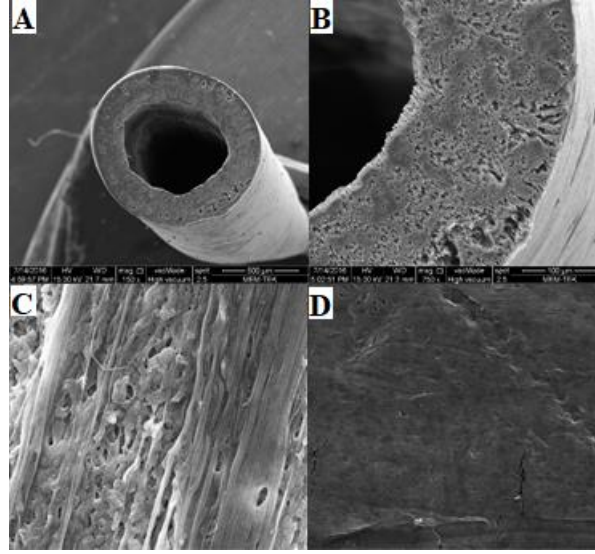
Şekil A.40. 25 PVDF+ 70NMP+5PA/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



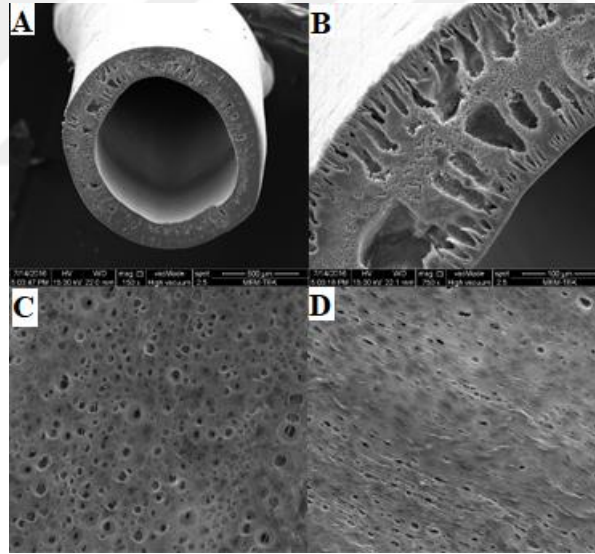
Şekil A.41. 25 PVDF+ 70NMP+5PA/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



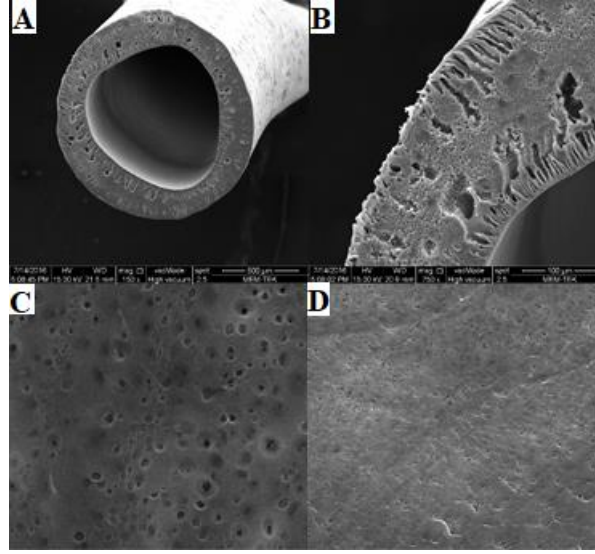
Şekil A.42. 25 PVDF+ 70NMP+5PA/70NMP+30Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



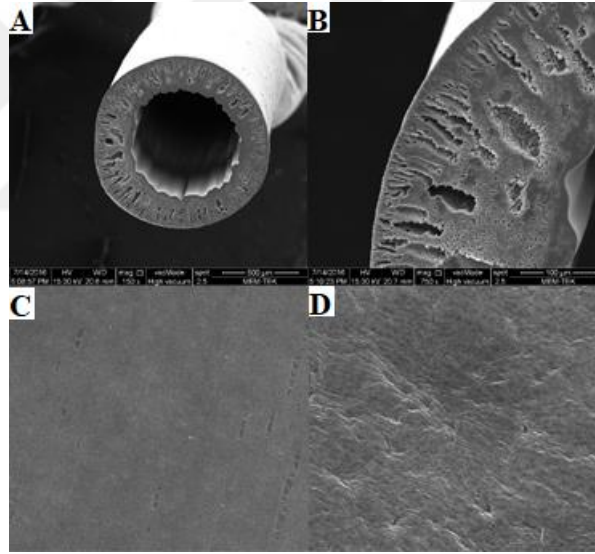
Şekil A.43. 25 PVDF+ 70NMP+5PA/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



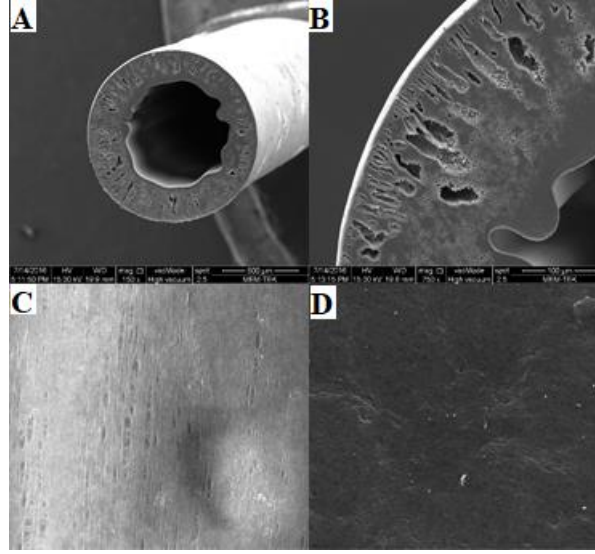
Şekil A.44. 30 PVDF+ 70NMP/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



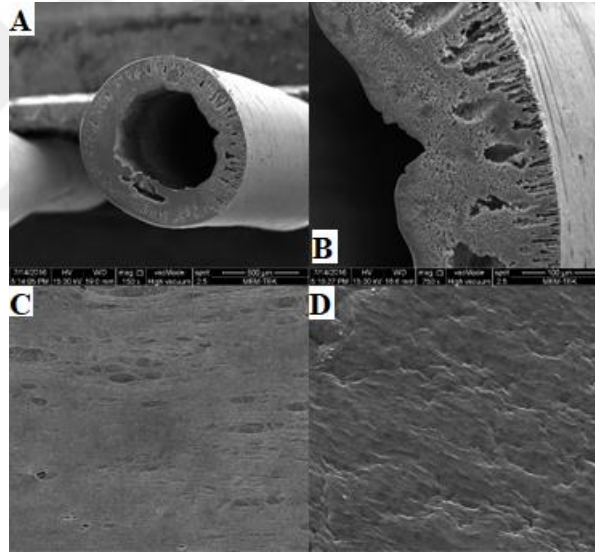
Şekil A.45. 30 PVDF+ 70NMP/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



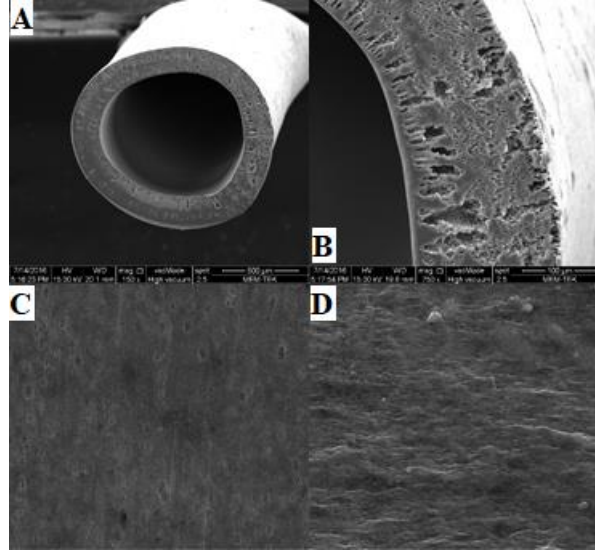
Şekil A.46. 30 PVDF+ 70NMP/70NMP+30Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



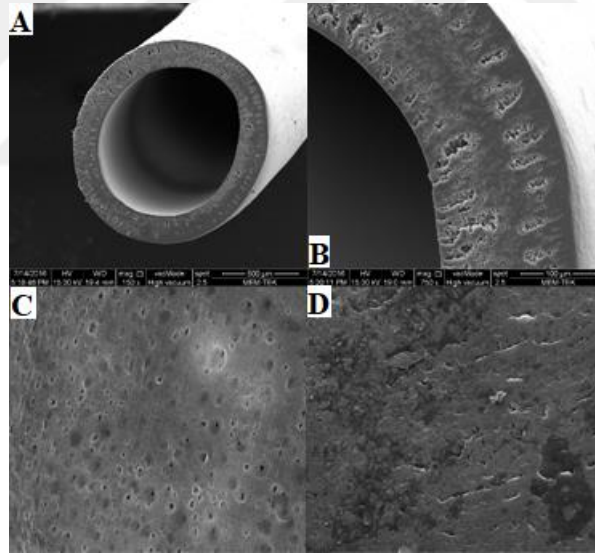
Şekil A.47. 30 PVDF+ 70NMP/70NMP+30Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



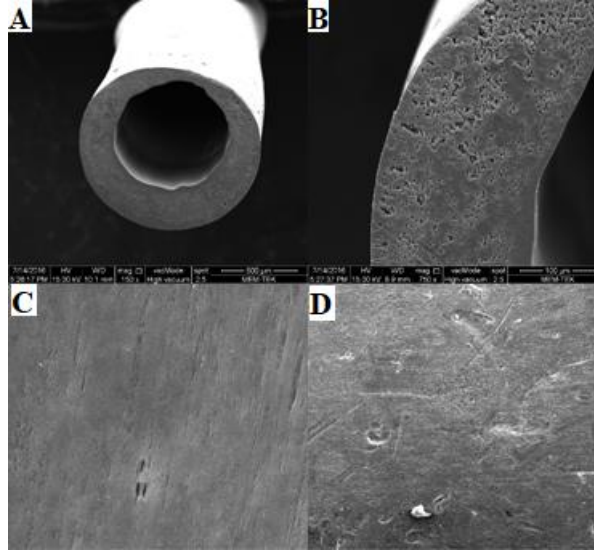
Şekil A.48. 30 PVDF+ 70NMP/90NMP+10Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



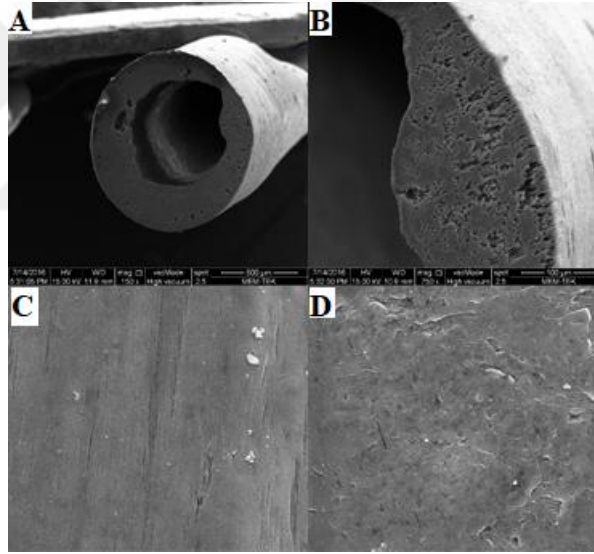
Şekil A.49. 30 PVDF+ 67,5NMP+2,5PA/100Su/0 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



Şekil A.50. 30 PVDF+ 67,5NMP+2,5PA/100Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



Şekil A.51. 30 PVDF+ 67,5NMP+2,5PA/70NMP+30Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü



Şekil A.52. 30 PVDF+ 67,5NMP+2,5PA/90NMP+10Su/10 cm membrana ait SEM görüntüleri A) kesiti B) detayı C) iç yüzeyi D) dış yüzey görüntüsü

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Yeri ve Yılı:	Aydın-1985
Yazışma Adresi:	Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 23119 Elazığ/Türkiye
Telefon:	424-2370000/5614
e-posta:	yaksoy@firat.edu.tr

Eğitim Bilgileri

Ülke	Üniversite	Fakülte/Enstitü	Öğrenim Alanı	Derece	Mezuniyet Yılı
Türkiye	Dokuz Eylül Üniversitesi	Fen Bilimleri	Çevre Mühendisliği	Yüksek Lisans	2012
Türkiye	Cumhuriyet Üniversitesi	Mühendislik Fakültesi	Çevre Mühendisliği	Lisans	2009