



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**PLAZMA TEKNİĞİ İLE MEMBRAN YÜZEYİNİN
MODİFİKASYONU VE MEMBRAN
BİYOREAKTÖRLERDE UYGULANMASI**

Güler TÜRKOĞLU DEMİRKOL

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ

Kasım, 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 23/12/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Bülent KESKİNLER
Gebze Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Vedat UYAK
Pamukkale Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Yasemin KAYA
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 12828 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamda tezin başından sonuna kadar maddi manevi tüm desteğini gösteren, bilgi ve deneyimiyle beni yönlendiren sevgili hocam Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ'ye teşekkürlerimi bir borç bilirim. Gerek fikirlerinden gerekse tecrübelerinden yararlandığım tez adının oluşturulmasında bize yardımcı olan Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Plazma deneylerinin yapılmasında bana yardımcı olan, tüm laboratuvar imkanlarını ve bilgisini sunan Prof. Dr. Mehmet MUTLU'ya sonsuz teşekkür ederim. Deney düzenliğimin oluşturulması, deneylerimin programlaması ve işleyişinde bana yol gösteren deneyimlerini benimle paylaşan Doç. Dr. Nadir DİZGE hocama teşekkürü bir borç bilirim. Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde yol gösteren Doç. Dr. Derya Yüksel İMER'e çok teşekkür ederim. Mikrobiyoloji analizlerinde yardımcı olan hocam Prof. Dr. Süleyman ÖVEZ'e çok teşekkür ederim.

Laboratuvarında tüm imkanlarıyla yardımcı olan ve deneyimlerini benimle paylaşan hocam Doç. Dr. Yasemin KAYA'ya çok teşekkür ederim.

Laboratuvarında tez çalışmasının başından sonuna bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Sevgi GÜNEŞ DURAK'a çok teşekkür ederim. Bunun dışında laboratuvarında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım başta Türkan ORMANCI ACAR olmak üzere Ayşe Büşra ŞENGÜL, İberia AYDIN, Ahmet Murat BACAKSIZ, Uğur GÖLEBATMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bugüne kadar bana maddi ve manevi tüm desteklerini esirgemeyen sevgili aileme çok teşekkür ederim. Tezimin başından sonuna bana her türlü destek olan sabrını esirgemeyen sevgili eşim Koray DEMİRKOL'a sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca bana güç veren sevgili oğlum METE'ye teşekkür ederim

Kasım, 2014

Güler TÜRKÖĞLU DEMİRKOL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI.....	3
2. GENEL KISIMLAR	6
2.1. MEMBRAN PROSESLER	6
2.1.1. Membran Proseslerin Tarihsel Gelişimi	6
2.1.2. Membranların Ayırma Mekanizmaları	8
2.1.3. Membran Performansı	9
2.1.4. Membranların Yapısı	11
2.1.4.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma.....	11
2.1.4.2. Morfolojilerine Göre Sınıflandırma	12
2.1.4.3. Geometrilerine Göre Sınıflandırma	14
2.1.4.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma	17
2.1.5. Membran Prosesler	18
2.1.6. Basınç Sürücülü Membran Prosesler	20
2.1.6.1. Mikrofiltrasyon (MF)	20
2.1.6.2. Ultrafiltrasyon (UF).....	21
2.1.6.3. Nanofiltrasyon (NF)	21
2.1.6.4. Ters osmoz (RO).....	22
2.2. MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (MBR)	22
2.2.1. MBR'lerin tanımı ve tarihsel gelişimi	22
2.2.2. MBR'lerin Yapısı ve Çalışma Prensipleri	26

2.2.3. Tasarım ve İşletim Parametreleri	28
2.2.4. Membran konfigürasyonları.....	29
2.2.5. MBR'lerin Avantajları	31
2.2.6. MBR'lerin Dezavantajları.....	33
2.2.7. MBR'lerin Kullanım Alanları	33
2.2.8. Membran Kirlenmesi, Tanımı, Sınıflandırılması ve Kontrolü.....	33
2.2.8.1. Membranlarda geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirlenme	35
2.2.8.2. Biyokirlenme, organik kirlenme ve inorganik kirlenme	36
2.2.8.3. Kirlenme faktörleri ve kontrol yöntemleri.....	41
2.2.9. MBR performansı üzerine membran özelliklerinin etkisi	53
2.3. MEMBRAN YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ	55
2.3.1. Fiziksel Kaplama	55
2.3.2. Kimyasal Kaplama.....	55
2.3.3. Plazma Polimerizasyonun Genel Özellikleri	56
2.3.4. Plazma Polimerizasyon Mekanizması	58
2.3.5. Plazma Polimerizasyon Tekniğinin Avantajları	59
2.3.6. Plazma Polimerizasyonuna Etki Eden Parametreler.....	60
2.3.6.1. Reaktör Geometrisi	61
2.3.6.2. Monomer Akış Hızı.....	61
2.3.6.3. Sistem Basıncı	61
2.3.6.4. Boşalım Gücü	61
2.3.6.5. Süre.....	62
2.3.7. Plazma Polimerizasyonunun Uygulama Alanları	62
2.3.8. Plazma Yöntemiyle Membran Yüzey Modifikasyonu Yapılan Çalışmalar...	63
2.4. MEYVE SUYU ÜRETİMİNE GİRİŞ.....	70
2.4.1. Meyve Suyu Üretimi.....	70
2.4.2. Atıksu Özellikleri.....	72
2.4.3. Türkiye’de Meyve Suyu Endüstrisi ve Atıksularının Özellikleri	73
3. MALZEME VE YÖNTEM	76
3.1. MEYVE SUYU ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ KARAKTERİZASYONU..	76
3.2. MEMBRANLARIN PLAZMA İŞLEMİ İLE MODİFİKASYONU.....	77
3.3. MBR SİSTEMİNDE ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMALARI	82
3.3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Deney Düzeneği	83
3.3.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	89

3.3.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Membranların Genel Özellikleri	89
Deneysel Çalışma Programı	90
3.3.6. Deneylerde Yapılan Analizler	91
3.3.6.1. <i>pH</i>	91
3.3.6.2. <i>Çözünmüş Oksijen</i>	91
3.3.6.3. <i>Askıda Katı Madde (AKM)</i>	91
3.3.6.4. <i>Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)</i>	91
3.3.6.5. <i>Göreceli Hidrofobisite</i>	91
3.3.6.6. <i>BOİ₅</i>	92
3.3.6.7. <i>NH₃-N</i>	92
3.3.6.8. <i>NO₃-N</i>	92
3.3.6.9. <i>NO₂-N</i>	92
3.3.6.10. <i>TKN-N</i>	93
3.3.6.11. <i>Toplam Fosfor</i>	93
3.3.6.12. <i>Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ)</i>	93
3.3.6.13. <i>Hücre Dışı Polimerik Madde (EPS) Ekstraksiyonu</i>	93
3.3.6.15. <i>Karbonhidrat Analizi</i>	94
3.3.6.16. <i>Protein Analizi</i>	95
3.3.6.17. <i>Viskozite</i>	96
3.3.6.18. <i>Partikül boyut dağılımı</i>	96
3.3.6.19. <i>Zeta potansiyeli</i>	96
3.3.6.20. <i>AFM analizi</i>	96
3.3.6.21. <i>SEM analizi</i>	96
3.3.6.22. <i>Temas açısı analizi</i>	96
3.3.6.23. <i>Işık mikroskopi analizi</i>	97
4. BULGULAR	98
4.1. PLAZMA YÖNTEMİ İLE MODİFİYE EDİLEN MEMBRANLARA AİT SONUÇLAR	98
4.1.1. <i>Temas Açısı Ölçümleri</i>	98
4.2. FARKLI ÇAMUR YAŞLARINDA İŞLETİLEN MBR SİSTEMİNİN PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI	105
4.2.1. MBR Sisteminde Denge Şartlarındaki Değişimlerin ÇYna Bağlı Değişimi	105
4.2.1.1. <i>Sıcaklık</i>	105
4.2.1.2. <i>Çözünmüş Oksijen (ÇO)</i>	106
4.2.1.3. <i>Viskozite</i>	108

4.2.1.4. Çamur Hacim İndeksi (ÇHI)	109
4.2.1.5. Askıda Katı Madde (AKM)	111
4.2.1.6. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	114
4.2.1.7. Göreceli Hidrofobisite	116
4.2.1.8. Çözünmüş Mikrobiyal Ürünler (SMP)	118
4.2.1.9. Hücre Dışı Polimerik Maddeler (EPS)	120
4.2.1.10. Partikül boyut dağılımı	122
4.3. FARKLI ÇAMUR YAŞLARI VE FARKLI ORGANİK YÜKLEMELERDE İŞLETİLEN MBR SİSTEMİNİN PERFORMANSININ MEMBRAN TİPİ VE MODİFİYE MEMBRAN TİPİNE GÖRE İNCELENMESİ	124
4.3.1. MBR Sisteminde Plazma Modifikasyonunun Akıya Etkisi	125
4.3.2. MBR'deki Direnç Verilerinin Değerlendirilmesi	132
4.3.3. MBR Sisteminde Membran Tipi Ve Gözenek Boyutunun Süzüntüdeki SMP/EPS'ye Etkisi	142
4.3.4. AFM Analizi	147
4.3.5. FT/IR-ATR Analizi	153
4.3.6. SEM Analizi	158
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	165
KAYNAKLAR	174
ÖZGEÇMİŞ	187

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Membran ayırma prosesi	8
Şekil 2.2: Membranların Sınıflandırılması	11
Şekil 2.3: Ayırma Mekanizmalarına göre membranlar	12
Şekil 2.4: Simetrik ve asimetric membran kesitlerinin şematik görünümü ve kullanıldıkları prosesler	13
Şekil 2.5: Tübular membran modülü	15
Şekil 2.6: Boşluklu elyaf membran modülü	15
Şekil 2.7: Plaka-çerçeve tipi membran modüller.....	16
Şekil 2.8: Spiral sargılı membran modülü	17
Şekil 2.9: Basınç sürücü kuvveti altında çalışan membran proseslerdeki fonksiyon dağılımı	19
Şekil 2.10: Membran biyoreaktör kasetlerinin görüntüsü	27
Şekil 2.11: Tipik bir MBR şeması	27
Şekil 2.12: Spiral MBR konfigürasyonları	30
Şekil 2.13: MBR’lerde meydana gelen membran kirlenme prosesinin şematik gösterimi (Lin ve diğ., 2014).....	34
Şekil 2.14: Membran tıkanmasına etki eden faktörler (Khongnakorn ve diğ., 2007). ...	35
Şekil 2.15: MBR’de geri dönüştürülebilir ve geri dönüştürülemez kirlenmenin şematik gösterimi.	36
Şekil 2.16: MBR’lerde inorganik kirlenme oluşumunun şematik gösterimi (Al-Amoudi ve Lovitt, 2007).....	40
Şekil 2.17: EPS’nin bağlı EPS ve SMP fraksiyonu (Le-Clech ve diğ., 2006)	42
Şekil 2.18: MBR’lerde membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS’ nin davranışı (Nagaoka ve Akoh, 2008).....	43

Şekil 2.19: Membran yüzeyinde hidrofilik ve hidrofobik substratların adezyon mekanizması (Tansel ve diğ., 2006)	54
Şekil 2.20: Plazma işlemi mekanizması	56
Şekil 2.21: Meyve suyu üretim aşamaları	71
Şekil 2.22: Meyve suyu üretim akım şeması	74
Şekil 3.1: Plazma cihazının fotoğrafı.	78
Şekil 3.2: Plazma işlemi düzeneğinin şematik gösterimi (Mutlu ve diğ.,1989; Mutlu ve diğ., 1997; Çökeliler ve Mutlu, 2002).	79
Şekil 3.3: Plazma işlemi yapılacak numunelerin hazırlanması.	80
Şekil 3.4: Plazma işlemi sırasında oluşan reaksiyonun görünüşü.	80
Şekil 3.5: Plazma işlemi sırasında oluşan reaksiyonun karanlık ortamdaki görünüşü ...	81
Şekil 3.6: Deney Düzeneğinin şematik hali	84
Şekil 3.7: MBR tankı boş hali	84
Şekil 3.8: MBR tankı işletme hali	85
Şekil 3.9: MBR sisteminin genel görünüşü	85
Şekil 3.10: MBR sisteminin görünüşü.....	86
Şekil 3.11: Membran kasetinin boş ve membran takılmış halinin üstten görünüşü.	88
Şekil 4.1: Farklı zaman ve güçlerde su buharı ile plazma işlemi yapılan PS membranların ortalama temas açılarına bağlı üç boyutlu grafiği.	101
Şekil 4.2: Farklı zaman ve güçlerde azot gazı ile plazma işlemi yapılan PS membranların ortalama temas açılarına bağlı üç boyutlu grafiği.	101
Şekil 4.3: Farklı zaman ve güçlerde su buharı ile plazma işlemi yapılan PVDF membranların ortalama temas açılarına bağlı üç boyutlu grafiği	104
Şekil 4.4: Farklı zaman ve güçlerde azot gazı ile plazma işlemi yapılan PVDF membranların ortalama temas açılarına bağlı üç boyutlu grafiği	104
Şekil 4.5: MBR'deki İşletme Sürecinde Sıcaklığın Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün, KOİ=500,1000 ve 2000 mg/L).	106
Şekil 4.6: MBR'deki İşletme Sürecinde ÇO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L).....	107

Şekil 4.7: MBR'deki İşletme Sürecinde ÇO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün KOİ=500,1000, 2000mg/L).....	108
Şekil 4.8: MBR'deki İşletme Sürecinde Farklı Çamur Yaşlarında Viskozitenin Zamanla Değişimi.....	109
Şekil 4.9: MBR'deki İşletme Sürecinde ÇHI'nin Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L).....	110
Şekil 4.10: MBR'deki İşletme Sürecinde ÇHI'nin Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L).....	110
Şekil 4.11: MBR'deki İşletme Sürecinde AKM ve UAKM'nin Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L).....	113
Şekil 4.12: MBR'deki İşletme Sürecinde AKM ve UAKM'nin Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L).....	113
Şekil 4.13: MBR'deki İşletme Sürecinde KOİ Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L).....	114
Şekil 4.14: MBR'deki İşletme Sürecinde KOİ Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L).....	115
Şekil 4.15: MBR'deki İşletme Sürecinde KOİ Giderim Oranının Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün).....	115
Şekil 4.16: MBR'deki İşletme Sürecinde KOİ Giderim Oranının Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün).....	116
Şekil 4.17: MBR'deki İşletme Sürecinde Flok Hidrofobitesinin Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün).....	117
Şekil 4.18: MBR'deki İşletme Sürecinde Flok Hidrofobitesinin Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün).....	118
Şekil 4.19: MBR'deki İşletme Sürecinde SMP Fraksiyonlarının Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün).....	119
Şekil 4.20: MBR'deki İşletme Sürecinde SMP Fraksiyonlarının Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün).....	120
Şekil 4.21: MBR'deki İşletme Sürecinde EPS Fraksiyonlarının Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün).....	121
Şekil 4.22: MBR'deki İşletme Sürecinde EPS Fraksiyonlarının Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün).....	121
Şekil 4.23: MBR'deki İşletme Sürecinde SMP ve EPS'in P/C oranının Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün).....	122

Şekil 4.24: MBR'deki İşletme Sürecinde SMP ve EPS'in P/C oranının Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün).	122
Şekil 4.25: Çamur yaşının partikül boyut dağılımına etkisi (a. ÇY=15 gün, b. ÇY=30 gün)	123
Şekil 4.26: MBR sisteminde ÇY=15 gün, KOİ=2000 mg/L için PS ₀ , PS _{mod} , PVDF ₀ , PVDF _{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği.	129
Şekil 4.27: MBR sisteminde ÇY=15 gün, KOİ=1000 mg/L için PS ₀ , PS _{mod} , PVDF ₀ , PVDF _{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği	129
Şekil 4.28: MBR sisteminde ÇY=15 gün, KOİ=500 mg/L için PS ₀ , PS _{mod} , PVDF ₀ , PVDF _{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği.	130
Şekil 4.29: MBR sisteminde ÇY=30 gün, KOİ=500 mg/L için PS ₀ , PS _{mod} , PVDF ₀ , PVDF _{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği.	130
Şekil 4.30: MBR sisteminde ÇY=30 gün, KOİ=1000 mg/L için PS ₀ , PS _{mod} , PVDF ₀ , PVDF _{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği.	131
Şekil 4.31: Batık MBR sisteminde ÇY=30 gün, KOİ=2000 mg/L için PS ₀ , PS _{mod} , PVDF ₀ , PVDF _{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği	131
Şekil 4.32: MBR sisteminde toplam direncin (R _t) farklı ÇY ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi.	136
Şekil 4.33: MBR sisteminde membran direncinin (R _m) farklı ÇY ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi.	137
Şekil 4.34: MBR sisteminde gözenek direncinin (R _p) farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi (ÇY=15 gün)	138
Şekil 4.35: MBR sisteminde gözenek direncinin (R _p) farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi (ÇY=30 gün).	138
Şekil 4.36: MBR sisteminde gözenek direncinin (R _p) farklı ÇY ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi.	139
Şekil 4.37: MBR sisteminde kek direncinin (R _c) farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi (ÇY=15 gün).	140
Şekil 4.38: MBR sisteminde kek direncinin (R _c) farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi (ÇY=30 gün)	141
Şekil 4.39: MBR sisteminde kek direncinin (R _c) farklı ÇY ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi.	141
Şekil 4.40: MBR sisteminde ÇY=15 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerdeki SMP _c değişimi.	143

Şekil 4.41: MBR sisteminde ÇY=15 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerdeki SMP_p değişimi.	143
Şekil 4.42: MBR sisteminde ÇY=15 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerdeki P/C oranı.	144
Şekil 4.43: MBR sisteminde ÇY=15 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerin çıkış KOİ değişimleri.	144
Şekil 4.44: MBR sisteminde ÇY=30 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerdeki SMP_c değişimi.	145
Şekil 4.45: MBR sisteminde ÇY=30 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerdeki SMP_p değişimi.	146
Şekil 4.46: MBR sisteminde ÇY=30 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerin P/C oranı.	146
Şekil 4.47: MBR sisteminde ÇY=30 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerin çıkış KOİ değişimleri.	147
Şekil 4.48: Temiz ve Kirli PS_0 Membranların AFM görüntüleri.	149
Şekil 4.49: Temiz ve Kirli PS_{mod} Membranların AFM görüntüleri.	150
Şekil 4.50: Temiz ve Kirli $PVDF_{mod}$ Membranların AFM görüntüleri.	151
Şekil 4.51: Temiz ve Kirli $PVDF_{mod}$ Membranların AFM görüntüleri.	152
Şekil 4.52: Temiz PS_0 membranın FT/IR spektrumu.	153
Şekil 4.53: Temiz PS_{mod} membranın FT/IR spektrumu.	154
Şekil 4.54: Kirli PS_0 membranın FT/IR spektrumu.	155
Şekil 4.55: Kirli PS_{mod} membranın FT/IR spektrumu.	155
Şekil 4.56: Temiz $PVDF_0$ membranın FT/IR spektrumu.	156
Şekil 4.57: Temiz $PVDF_{mod}$ membranın FT/IR spektrumu.	157
Şekil 4.58: Kirli $PVDF_0$ membranın FT/IR spektrumu.	157
Şekil 4.59: Kirli $PVDF_{mod}$ membranın FT/IR spektrumu.	158
Şekil 4.60: Plazma yöntemiyle modifiye edilmiş ve edilmemiş temiz membranların SEM görüntüleri.	160
Şekil 4.61: Farklı ÇY ve farklı KOİ'lerde çalışılan kirli PS_0 membrana ait SEM görüntüleri.	161

Şekil 4.62: Farklı ÇY ve farklı KOİ'lerde çalışılan kirli PS_{mod} membrana ait SEM görüntüleri.....	162
Şekil 4.63: Farklı ÇY ve farklı KOİ'lerde çalışılan kirli $PVDF_0$ membrana ait SEM görüntüleri.....	163
Şekil 4.64: Farklı ÇY ve farklı KOİ'lerde çalışılan kirli $PVDF_{mod}$ membrana ait SEM görüntüleri.	164

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1.1: Tez amaç ve kapsamı.....	4
Tablo 2.1: Membran proseslerin sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılmaları (Mulder, 1996).....	19
Tablo 2.2: Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri	20
Tablo 2.3: Tasarım kriterlerine göre MBR'ların gelişimi (Crawford ve diğ., 2000)	23
Tablo 2.4: Dahili ve Harici MBR'lerin avantaj ve dezavantajları (Yiğit, 2007)	30
Tablo 2.5: Konvansiyonel yöntemlerle MBR'nin karşılaştırılması	32
Tablo 2.6: Değişik Endüstrilerin Analitik Şeması	75
Tablo 3.1: Atıksu Karakterizasyon Sonuçları.	77
Tablo 3.2: Meyve (Şeftali) suyu Karakterizasyon Sonuçları.	77
Tablo 3.3: Plazma işlemi yapılacak membranların güç ve süreye bağlı deney tablosu .	79
Tablo 3.4: MBR'de kullanılan işletme parametreleri ve yapılan analizler.	83
Tablo 3.5: MBR sistemine ait teknik özellikler.	86
Tablo 3.6: Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.....	88
Tablo 3.7: Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler.....	89
Tablo 3.8: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.....	89
Tablo 3.9: Kullanılan membranların özellikleri.....	90
Tablo 3.10: Haftalık analiz tablosu.	90
Tablo 3.11: PBS çözeltisinin bileşenleri.	94
Tablo 4.1: Farklı zaman ve güçlerde su buharı ile plazma işlemi yapılan PS membranların temas açıları.....	99
Tablo 4.2: Farklı zaman ve güçlerde azot gazı ile plazma işlemi yapılan PS membranların temas açıları.....	100

Tablo 4.3: Farklı zaman ve güçlerde su buharı ile plazma işlemi yapılan PVDF membranların temas açıları.....	102
Tablo 4.4: Farklı zaman ve güçlerde azot gazı ile plazma işlemi yapılan PVDF membranların temas açıları.....	103
Tablo 4.5: AKM konsantrasyonunun membran kirlenmesi üzerine etkisi	111
Tablo 4.6: MBR sisteminde süzüntü hacmi, denge ve başlangıç akılarının modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş membran tipine göre ÇY=15 günde KOİ'ye bağlı olarak değişimi	127
Tablo 4.7: MBR sisteminde süzüntü hacmi, denge ve başlangıç akılarının modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş membran tipine göre ÇY=30 günde KOİ'ye bağlı olarak değişimi.....	128
Tablo 4.8: MBR sisteminde filtrasyon dirençlerinin ÇY= 15 gün için KOİ'ye bağlı olarak değişimi.....	132
Tablo 4.9: MBR sisteminde filtrasyon dirençlerinin ÇY= 30 gün için KOİ'ye bağlı olarak değişimi.....	134
Tablo 4.10: MBR'de kullanılan plazma ile modifiye edilmiş ve edilmemiş temiz ve kirlı membranların pürüzlülük değerleri (10 µm × 10 µm yüzey alanı)	148

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C_b	: Besleme suyu konsantrasyonu
C_m	: Membran yüzeyindeki konsantrasyonu
C_s	: Süzüntü akımı konsantrasyonu
J	: Akı (L/m^2 .saat)
J_o	: Başlangıç akısı (L/m^2 .saat)
J_d	: Denge akısı(L/m^2 .saat)
K_s	: Yarı doyunluk sabiti
R_a	: Ortalama pürüzlülük
R_c	: Kek direnci (m^{-1})
R_{cp}	: Konsantrasyon polarizasyon direnci (m^{-1})
R_g	: Gerçek giderme verimi (%)
R_m	: Membran direnci (m^{-1})
R_{rms}	: Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması (nm^{-1})
R_p	: Gözenek direnci (m^{-1})
R_s	: Gözlenen giderme verimi (%)
R_t	: Toplam direnç (m^{-1})
Q_b	: Besleme suyu debisi ($m^3/gün$)
Q_k	: Konsantre kısmın debisi ($m^3/gün$)
Q_s	: Süzüntü kısmının debisi ($m^3/gün$)
y	: Membranda geri kazanım
μ	: Akışkanın dinamik viskozitesi (cp)
α	: Spesifik kek direnci
ΔC	: Konsantrasyon farkı
ΔE	: Elektriksel potansiyel farkı ($m.c^2$)
ΔP	: Membran basınç farkı (bar)
ΔT	: Sıcaklık farkı ($^{\circ}C$)
μ	: Akışkanın dinamik viskozitesi (cp)
α	: Spesifik kek direnci

Kisaltmalar	Açıklama
AA	: Akrilik Asit
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
AKM	: Askıda Katı Madde (mg/L)
BOİ ₅	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
CF ₄	: Tetraflorometan
C ₇ F ₁₆	: Perfloroheptan
ÇHİ	: Çamur Hacim İndeksi
ÇO	: Çözünmüş Oksijen (mg/L)
ÇOK	: Çözünmüş Organik Karbon (mg/L)

ÇY	: Çamur Yaşı
DACH	: Diaminosikloheksan
EPS	: Hücre Dışı Polimerik Maddeler
EPS_p	: Hücre Dışı Polimerik Maddeler Protein
EPS_c	: Hücre Dışı Polimerik Maddeler Karbonhidrat
EPS_t	: Toplam Hücre Dışı Polimerik Maddeler
F/M	: Substrat/Biyokütle (kgBOİ ₅ /kgUAKMgün)
FT/IR-ATR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi-Azaltılmış Toplam Yansıma
HMDSO	: Hekzametildisikloheksan
HRT	: Hidrolik bekletme süresi (saat)
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
LMH	: Litre/m ² /saat
ME	: Karışık ester
MBR	: Membran biyoreaktör
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
PAN	: Poliakrilonitril
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PES	: Polieter sülfon
PFSA	: Perflorosülfonik asit
PPHFMM	: Polipropilen Hollow Fiber Mikroporoz Membran
PS	: Polisülfon
PS₀	: Modifiye edilmemiş polisülfon membran
PTFE	: Politetrafloroeter
PS_{mod}	: Modifiye edilmiş polisülfon membran
PVDF	: Poliviniliden florür
PVDF₀	: Modifiye edilmemiş Poliviniliden florür membran
PVDF_{mod}	: Modifiye edilmiş Poliviniliden florür membran
RF	: Radyo frekansı
RO	: Ters osmoz
S	: Substrat konsantrasyonu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SMBR	: Batık Membran Biyoreaktör
SMP	: Çözünmüş mikrobiyal hücre ürünleri
SMP_p	: Çözünmüş Mikrobiyal Hücre Ürünleri Protein
SMP_c	: Çözünmüş mikrobiyal hücre ürünleri karbonhidrat
SMP_t	: Toplam çözünmüş mikrobiyal hücre ürünleri
SRT	: Çamur Yaşı (gün)
TMP	: Trans membran basıncı
TP	: Toplam Fosfor (mg/L)
UF	: Ultrafiltrasyon
V_t	: Toplam süzüntü hacmi
X	: Mikroorganizma konsantrasyonu

ÖZET

DOKTORA

PLAZMA TEKNİĞİ İLE MEMBRAN YÜZEYİNİN MODİFİKASYONU VE MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERDE UYGULANMASI

Güler TÜRKOĞLU DEMİRKOL

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ

Son yıllarda membran biyoreaktörlerin (MBR) atıksu arıtımında kullanımı yaygınlaşmıştır. Ancak bu yaygın kullanımı engelleyen en önemli nedenlerin başında membranların hızlı kirlenmesi neticesinde işletme maliyetlerinin yüksek olması gelmektedir. Bu maliyetleri azaltmak için farklı membran modifikasyon yöntemleri üzerine yapılan çalışmalarda hızlı bir artış görülmektedir. Bu modifikasyon yöntemlerinden biri de plazma ile membran yüzey modifikasyonudur. Bu tez çalışmasında hidrofobik yapıya sahip membranların plazma işlemiyle yüzey modifikasyonu yapılarak hidrofilik hale gelmesi ve bu membranların MBR'lerde kullanılması amaçlanmıştır.

Bu kapsamda meyve suyu endüstrisi atıksularının plazma yöntemiyle modifiye edilmiş ve edilmemiş membranlar kullanılarak farklı organik yükleme ve farklı çamur yaşlarında MBR'de arıtılması araştırılmıştır.

İlk aşamada gerçek meyve suyu atıksuyunun karakterizasyonu yapılmış ve bu atıksuyun karakterizasyonu esas alınarak deneylerde kullanılan atıksu sentetik olarak hazırlanmıştır. İkinci aşamada PS ve PVDF membranlar 1, 2.5, 5, 15 ve 30 dakika temas süresinde 20, 40, 60, 80, ve 100 W güçte ayrı ayrı azot gazı (N₂) ve su buharı ile plazma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra modifiye edilen membranlar için temas açısı ölçümleriyle en iyi plazma şartları (PS için su buharı ile 100W güçte 15 dakika durağan modda, PVDF için su buharı ile 80W güçte 30 dakika) belirlenmiştir. Laboratuvar ölçekli aerobik MBR sistemine yerleştirilen dörtlü membran modülleri ile

hem modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş iki farklı membran tipi (PS_0 , PS_{mod} , $PVDF_0$, $PVDF_{mod}$) aynı şartlarda test edilmiştir. Son bölümde, MBR sistemi iki farklı çamur yaşında ($\text{ÇY}=15$ gün ve $\text{ÇY}=30$ gün) üç farklı organik yükleme ($KOI=500$ mg/L, 1000 mg/L ve 2000 mg/L) ile çalıştırılmıştır. İşletmeye alma ve arıtılabilirlik çalışmalarında, hücre dışı polimerik madde (EPS) ve çözünmüş mikrobiyal ürün (SMP) içerikleri, mikroorganizmaların flok yapısı, yüzey özellikleri (hidrofobisite ve yüzey yükü), KOI , çözünmüş oksijen, azot, $TKN-N$, NH_3-N , NO_2-N , NO_3-N , fosfor atıksuyun viskozitesi, partikül boyut dağılımı, zeta potansiyeli ile membranların kirlenmesi arasındaki ilişki tespit edilmiştir. Membran süzöntülerinde SMP, EPS, AKM ve KOI analizleri yapılarak arıtılabilirliği incelenmiştir. Membranların plazma ile modifikasyonundan sonra hidrofobik/hidrofilik yapısı temas açısı ile analiz edilmiş ve MBR uygulamasında membranın porlarında ve yüzeyinde oluşabilecek kirlenmeler (AFM, SEM ve FT/IR-ATR analizleri) incelenerek modifiye edilmiş ve edilmemiş durumlar karşılaştırılmıştır. Bu analizler sonucunda membranların kirlenme özellikleri ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca akının modellenmesi suretiyle membran kirlenmesi mekanizmalarının incelenmesi sağlanmış ve membranlarda meydana gelebilecek kirlenme mekanizmalarına açıklık getirilmiştir. Membranlarda kirlenmeden kaynaklanan akı kayıpları hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, plazma ile modifiye edilen membranlarda yüzey hidrofilik hale gelmiş ve toplam dirençler azalmıştır. Buna bağlı olarak plazma ile modifiye edilen membranların süzöntü akılarında modifiye edilmeyen membranlara göre önemli ölçüde artış olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada en iyi sonuçlar $PVDF_{mod}$ membran ile $\text{ÇY}=30$ gün, $KOI=2000$ mg/L ($KOI=\%98$ giderim verimi, $J_d=55$ L/m².saat süzöntü akısı) işletme şartlarında elde edilmiştir.

Kasım 2014, 210 sayfa.

Anahtar kelimeler: Membran biyoreaktör, plazma, yüzey modifikasyonu, meyve suyu endüstrisi.

SUMMARY

Ph.D. THESIS

MEMBRANE SURFACE MODIFICATION BY USING PLASMA TECHNIQUES AND APPLICATION TO MEMBRANE BIOREACTORS

Güler TÜRKÖĞLU DEMİRKOL

İstanbul University

Institute for Graduate Studies in Science and Engineering

Environmental Engineering Department

Supervisor : Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ

In recent years the use of membrane bioreactors (MBR) has widespread in wastewater treatment. However, the most important reason that prevent widespread use of this comes to the high operating costs as a result of rapid contamination of the membranes. Studies on different membrane modification methods to reduce these costs has increased. One of these modification methods is the membrane surface modification with plasma treatment. In this thesis study, it is aimed to have the hydrophobic membranes become hydrophilic by the plasma surface modification method and to use these membranes in MBRs.

In this study, it is aimed to treat wastewater of fruit juice industry by using plasma treatment method with modified and non-modified membranes in different organic loading and different sludge retention time at MBR.

For this purpose, firstly the characterization of real fruit juice wastewater was made and then synthetic fruit juice wastewater was prepared. Two different UF membranes (PS and PVDF) were modified with plasma treatment methods with N₂ and water vapour at different times (1, 2.5, 5, 15 and 30 min.), dose and power (20, 40, 60, 80, and 100 W). Then the best plasma conditions of contact angle measurements for the modified membranes were determined (100W 15 min. with water vapour for PS membrane, 80W and 30 min. with water vapour for PVDF membrane). Two different types of both modified and unmodified membranes (PS₀, PS_{mod}, PVDF₀, PVDF_{mod}) were tested in the same conditions at a laboratory scale aerobic MBR system with four membrane

modules. MBR system is operated with two different sludge age (SRT=15 days ve SRT=30 days) of three different organic loading (COD=500 mg/L, 1000 mg/L ve 2000 mg/L). Operating and treatability studies showed the relationship between the contaminated membranes and contents of extracellular polymeric substances (EPS) and soluble microbial products (SMP), floc structure of microorganisms, surface properties (hydrophobicity and surface charge), COD, dissolved oxygen, nitrogen, TKN-N, NH₃-N, NO₂-N, NO₃-N, phosphorus wastewater viscosity, particle size distribution and zeta potential. Treatability of membranes were examined in permeate by performing SMP, EPS, TSS and COD analyses. After modification with plasma membranes hydrophobic / hydrophilic structure was analyzed by contact angle and the fouling which may occur in the pores and surface of the membrane during the MBR application was examined by AFM, SEM and FT/IR-ATR analyses and modified and unmodified membranes were compared. This analysis revealed a result of membrane fouling properties. In addition, the modeling of flux provided the investigation and clarify of fouling mechanisms which may occur in the membranes. Flux losses caused by membrane fouling were calculated.

As a result, surface of the membranes which are modified with plasma treatment have become hydrophilic and total resistance have decreased. Accordingly, in the modified plasma membrane permeate flux was observed to be significantly increased compared to unmodified membrane. The best results in this study has been obtained in the following operating conditions with PVDF_{mod} membrane SRT=30 days, COD=2000 mg/L (COD=98% removal efficiency, $J_d = 55 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ permeate flux).

November 2014, 210 page.

Anahtar kelimeler: Membrane bioreactor, plasma, surface modification, fruit juice industry.

1. GİRİŞ

Küresel ısınma nedeniyle azalan su kaynakları, nüfus artışı ve endüstrinin hızlı gelişimi nedeniyle yeni su kaynaklarına olan ihtiyaç gün geçtikçe artış göstermektedir. Bu nedenle atıksuların arıtılarak tekrar kullanılması bir zorunluluk haline gelmiştir. Membran prosesler atıksuların yeniden kullanılmasında umut vaadeden teknolojilerin başında gelmektedir.

Günümüzde membran üretiminin maliyeti gelişen teknolojiye bağlı olarak düştüğü için özellikle son 15 yılda atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Membranların en sık kullanıldığı alanların başında membran biyorekatörler (MBR) gelmektedir. MBR'ler konvansiyonel biyolojik arıtma prosesleri ile karşılaştırıldığı zaman birçok avantaja sahiptir. Bunların başında MBR'lerde biyolojik askıda katı madde (AKM) konsantrasyonlarının 12000–15000 mg/L değerlerine kadar ulaşması ve arıtma için gerekli hidrolik bekletme süresinin (HRT) konvansiyonel sistemlere göre daha az olması gelmektedir. Ayrıca konvansiyonel aktif çamur sistemleriyle kıyaslandığında MBR'lerde son çökeltme tankına ihtiyaç olmadığı için ilk yatırım maliyeti önemli derecede azalmaktadır. Bilindiği gibi klasik aktif çamur sistemlerinde meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi oldukça zor ve maliyetlidir. MBR'ler yüksek AKM konsantrasyonlarında sorunsuz çalıştırılabildikleri için (özellikle 20 günden fazla çamur yaşı (ÇY) ile çalıştırıldığında) oldukça yoğun tercih edilmektedirler. Yüksek ÇY iç solunumdan dolayı oluşan yeni biyokütleyi azaltır ve bertaraf edilmesi gereken çamur miktarının azalmasından dolayı maliyeti de önemli ölçüde azaltır. Konvansiyonel aktif çamur proseslerinde yüksek ÇY'ye bağlı olarak artan AKM konsantrasyonu, gerek ihtiyaç duyulan çözünmüş oksijen miktarının artmasına gerekse de çökeltme özelliğinin kötüleşmesine neden olmaktadır. Biyolojik proseslerin yüksek ÇY değerine özellikle nitrifikasyon için ihtiyaç duyulmaktadır. MBR'lerin bir diğer avantajı da sentetik toksik organik maddelerin biyolojik ayrışmasını sağlayan özel mikroorganizmaların yüksek ÇY değerlerinde daha etkin çalışmasına imkan sağlamasıdır.

Dünya genelinde yaklaşık 5000 MBR tesisi bulunmaktadır. MBR kullanımının yaygınlaşmasının önündeki en büyük engel membran kirlenmesidir. Membran kirlenmesi, efektif membran kullanımını azalttığı gibi membran temizlenmesi için ihtiyaç duyulan kimyasal maddeler nedeniyle maliyetleri önemli ölçüde arttıran bir faktördür. Günümüzde membran kirlenme mekanizmasının net olarak ortaya konması için birçok araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmaların başında membran yüzey modifikasyonu gelmektedir. Yüzey modifikasyonu başlıca fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki yöntemle yapılmaktadır. Kimyasal yöntemlerin başında ise plazma tekniği ile membran yüzey modifikasyonu gelmektedir. Plazma yöntemi bilinen eski bir teknoloji olmasına rağmen plazma tekniği ile membran yüzeyinin modifikasyonu oldukça yeni bir teknoloji olup çalışmanın özgünlüğü açısından ayrı bir öneme sahiptir. Özellikle hidrofobik kirleticilerin membran yüzeyine adsorpsiyonunu etkileyen faktör membranın yüzeyi ile hidrofobik kirletici molekülleri arasındaki yük etkileşimidir. Membran yüzeyinin ve kirletici moleküllerinin yükleri aynı zamanda besleme çözeltisinin pH'ına da yakından bağlıdır. Eğer yüklerin türü aynıysa protein molekülleri gibi kirleticiler membran yüzeyine adsorbe olamayabilirler. Bu nedenle, plazma işlemi (örneğin oksijen ile) membran yüzeyinin hidrofobiklikten hidrofiliğe modifiye edilmesinde faydalı bir metottur. Burada polar gruplar içeren oksijen, membran yüzeyi ile muamele edilerek membran yükünün türünü değiştirilebilir. Bu sayede kirlenme azaltılabilir ve buna bağlı olarak membran akısı arttırılabilir. Evsel ve endüstriyel atıksuların aerobik MBR sistemlerde arıtımına yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmasına rağmen yüksek kirliliğe sahip meyve suyu endüstrisi atıksularının MBR sistemlerinde arıtımına yönelik yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır. Yapılan çalışmalarda da membran kirlenme mekanizmaları net olarak ortaya konulmamıştır.

Meyve suyu endüstrisi atıksularının arıtılması içerdiği yüksek KOİ'den dolayı karmaşık ve maliyetlidir. İçerdiği yüksek KOİ nedeniyle hali hazırda uygulanan arıtma yöntemleri ön arıtma işlemleri gerektirmekte olup, bu işlemler endüstrinin gerek maliyetini gerekse de ön işlemlerde meydana gelen çamur miktarını etkilemektedir.

Bu tezin ana amacı, plazma ile membran yüzeyini modifiye edip, modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş membranların meyve suyu endüstrisi atıksularının arıtımında kullanarak oldukça ekonomik ve etkili bir alternatif arıtma sistemi gerçekleştirmek ve membranlarda meydana gelebilecek kirlenme mekanizmalarının incelemektir. Bu amaçla çalışma kapsamında laboratuvar ölçekli aerobik MBR sistemine yerleştirilecek olan dörtlü membran modülleri ile hem modifiye edilmiş hem de edilmemiş iki farklı membran tipi aynı şartlarda test edilmiştir. İşletmeye alma ve arıtılabilirlik çalışmalarında, hücre dışı polimerik madde (EPS) ve çözünmüş mikrobiyal ürün (SMP) içerikleri, mikroorganizmaların flok yapısı, yüzey özellikleri (hidrofobisite ve yüzey yükü), atıksuyun viskozitesi ile membranların kirlenmesi arasındaki ilişki tespit edilmiştir. Membranların plazma yöntemi ile modifikasyonundan sonra hidrofobik/hidrofilik yapısı temas açısı ile analiz edilip ve MBR uygulamasında membranın porlarında ve yüzeyinde oluşabilecek kirlenmeler (AFM, SEM ve FT/IR-ATR analizleri) incelenerek modifiye edilmiş ve edilmemiş durumlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca akının modellenmesi suretiyle membran kirlenmesi mekanizmalarının incelenmesi sağlanarak ve membranlarda meydana gelebilecek kirlenme mekanizmalarına açıklık getirilmiştir.

1.1. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Bu tez çalışmasının amacı, plazma ile membran yüzeyini modifiye edilip, modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş membranların meyve suyu endüstrisi atıksularının arıtımında kullanımı ve membranlarda meydana gelebilecek kirlenme mekanizmalarının incelenmesidir.

Bu amaçla deneysel çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar şöyledir:

- 1.Meyve endüstrisi atıksularının karakterizasyonu,
- 2.Membranların plazma işlemi ile modifikasyonu,
- 3.MBR sisteminde arıtılabilirlik çalışmaları.

Tablo 1.1: Tez amaç ve Kapsamı

	Amaç	Kapsam
1	Meyve suyu endüstrisi atıksularının karakterizasyonunun belirlenmesi.	Gerçek atıksu değerleri KOİ=1290 mg/L, NH ₃ -N=6.72 mg/L, NO ₂ -N=0.44 mg/L, NO ₃ -N=5.36 mg/L, TKN-N=8.12 mg/L, Toplam P=0.07 mg/L, orto-P=0.038 mg/L olarak bulunmuştur. Şeftali suyu değerleri KOİ=188000-190000 mg/L, NH ₃ -N=175 mg/L, TKN-N=368 mg/L, orto-P=75.2 mg/L olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerlerden sonra sentetik meyvesuyu atıksuyu hazırlanmıştır. Sentetik meyve suyu değerleri KOİ=500 mg/L, KOİ=1000 mg/L ve KOİ=2000 mg/L olarak hazırlanarak MBR sistemi işletilmiştir.
2	Membranların plazma işlemi ile modifikasyonu ve optimum plazma şartlarının belirlenmesi.	Deney seti I: PS membran, monomer=su buharı, süreler=1, 2.5, 5, 15, 30 dk., uygulanan güçler=20, 40, 60, 80 ve 100 W olarak plazma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deney seti II: PVDF membran, monomer=su buharı, süreler=1, 2.5, 5, 15, 30 dk., uygulanan güçler=20, 40, 60, 80 ve 100 W olarak plazma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deney seti III: PS membran ile monomer=su buharı, süreler=1, 2.5, 5, 15, 30 dk., uygulanan güçler=20, 40, 60, 80 ve 100 W olarak plazma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deney seti IV: PVDF membran, monomer=Azot gazı, süreler=1, 2.5, 5, 15, 30 dk., uygulanan güçler=20, 40, 60, 80 ve 100 W olarak plazma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler sonunda plazma ile modifiye edilen membranların temas açıları ölçülmüştür. Ölçülen temas açılarına göre optimum plazma şartları belirlenmiştir.
3	MBR sisteminin kararlı hale getirilmesi, modifiye edilmemiş ve plazma ile modifiye edilmiş membranlarla arıtılabilirlik çalışmalarının yapılması. Süzütüde ve membran yüzeyinde analizlerin yapılması.	Deney seti I: PS ₀ , PVDF ₀ , PS _{mod} ve PVDF _{mod} membranlarla KOİ _{giriş} =2000 mg/L organik yükleme ile ÇY= 15 gün olarak MBR sistemi işletilmiştir. Deney seti II: PS ₀ , PVDF ₀ , PS _{mod} ve PVDF _{mod} membranlarla KOİ _{giriş} =1000 mg/L organik yükleme ile ÇY= 15 gün olarak MBR sistemi işletilmiştir. Deney seti III: PS ₀ , PVDF ₀ , PS _{mod} ve PVDF _{mod} membranlarla KOİ _{giriş} =500 mg/L organik yükleme ile ÇY= 15 gün olarak MBR sistemi işletilmiştir. Deney seti IV: PS ₀ , PVDF ₀ , PS _{mod} ve PVDF _{mod} membranlarla KOİ _{giriş} =500 mg/L organik yükleme ile ÇY= 30 gün olarak MBR sistemi işletilmiştir. Deney seti V: PS ₀ , PVDF ₀ , PS _{mod} ve PVDF _{mod} membranlarla KOİ _{giriş} =1000 mg/L organik yükleme ile ÇY= 30 gün olarak MBR sistemi işletilmiştir.

	<p>Deney seti VI: PS₀, PVDF₀, PS_{mod} ve PVDF_{mod} membranlarla KOİ_{giriş}=2000 mg/L organik yükleme ile ÇY= 30 gün olarak MBR sistemi işletilmiştir.</p> <p>Tüm deney setlerinde günlük olarak MBR sisteminde ÇO, pH, sıcaklık, KOİ_{giriş} ve KOİ_{çıkış}, AKM ve UAKM ölçümleri yapılmıştır. Haftalık olarak azot, fosfor, viskozite, EPS, SMP, partikül boyut dağılımı, göreceli hidrofobisite, zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır.</p> <p>Tüm deney setleri sonunda süzöntüde KOİ, AKM ve EPS analizleri yapılmıştır.</p> <p>Tüm deney setlerinde deney sonunda kullanılan membranların temas açısı ölçümleri, AFM, FT/IR-ATR ve SEM analizleri yapılmıştır.</p>
--	--

2. GENEL KISIMLAR

2.1. MEMBRAN PROSESLER

2.1.1. Membran Proseslerin Tarihsel Gelişimi

Son yıllarda atık su arıtım prosesi olarak uygulanan ileri arıtma teknolojilerinin başında membran sistemler gelmektedir (Muslu Y. 1996). Belgeli olarak ilk membran-difüzyon deneyi Fransız Abbe Nollet tarafından 1748 yılında gerçekleştirilmiştir. Nollet bir şarap fiçisinin ağzına bir hayvan derisi germiş daha sonra fiçiyi bu haliyle suya batırılmış ve suyun fiçiyi girdiğini, buna karşılık şarabın deriden geçip dışarı çıkamadığını görmüştür. Böylece Nollet osmozu keşfetmiştir.

Günümüzde su ve atık su arıtımında membranlar alternatif bir teknoloji olarak ön plandadır ve 18. yüzyılın sonlarına doğru osmoz kavramının tanımlanmasıyla ortaya çıkmıştır. 19. ve 20. yüzyılın başlarında, membran sistemler ile sadece laboratuvar ölçekli çalışmalar gerçekleştirilmiş olup 1960'lı yıllardan itibaren laboratuvar ölçekli sistemlerden büyük ölçekli sistemlere geçiş olmuştur (Baker, 2004).

İlk membran araştırmacıları domuz mesanesi, sığır ya da balık ve sosis kılıfları üzerine araştırmalar yapmışlardır. Daha sonraları yeniden üretilebilmeleri sebebiyle nitroselüloz membranlar tercih edilmeye başlanmıştır.

İlk sentetik membran ise Fick tarafından 1855 yılında nitro selülozdan yapılmıştır. 1861 yılında Graham sentetik membranlar ile ilk elektrodializ deneylerini gerçekleştirmiştir. Sonraki 30 yıl boyunca Traube ve Pfeffer osmotik basınç ve osmoz arasındaki ilişkiyi açıklamak üzere yapay membranlar hazırlamışlardır. 1906 yılında Bechold ilk olarak

“ultrafiltrasyon” terimini kullanmıştır. Mikro gözenekli filtreler Zigmondy tarafından 1910 yılında geliştirilmiştir. İlk ticari gelişim 1927 yılında Almanya’da Sartorius firması tarafından gerçekleştirilmiştir. Ters osmoz (RO) çalışmaları ilk olarak 1920’lerde gözlenmiştir. 1945’lere kadar mikro gözenekli membranlar öncelikli olarak mikroorganizma ve partikül gideriminde kullanılmıştır. II. Dünya Savaşı sonrasında, Juda ve McRae iyon seçici membranları kullanarak elektrodialize (ED) öncelik etmişlerdir. Daha sonra ED sistemler ticari olarak tuzlu su desalinasyonunda kullanılmıştır. 1950’li yıllarda polimerik ve çok ince selüloz asetat malzemeden yapılan membranlar keşfedilmiştir. 1960’lı yıllarda ise ilk olarak tübular RO membranları daha sonrasında tübular membranlardan daha etkili spiral sargılı membran modülü geliştirilmiştir. Bu süreçte aynı zamanda bilim adamları yeni membran materyali ve modülleri dizayn etmişlerdir. 1970’li yıllarda ise hollow fiber ve ince film kompozit membran modülleri geliştirilmiştir.

Ayrıca 1980’li yıllarda organik membranların yanı sıra inorganik membran kullanımı ile nanofiltrasyon membranları da üretilmeye başlanmıştır. 1980’lerden itibaren ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ proseslerinin tümü dünya çapında yaygın olarak büyük tesislerde kurulmaya başlamıştır.

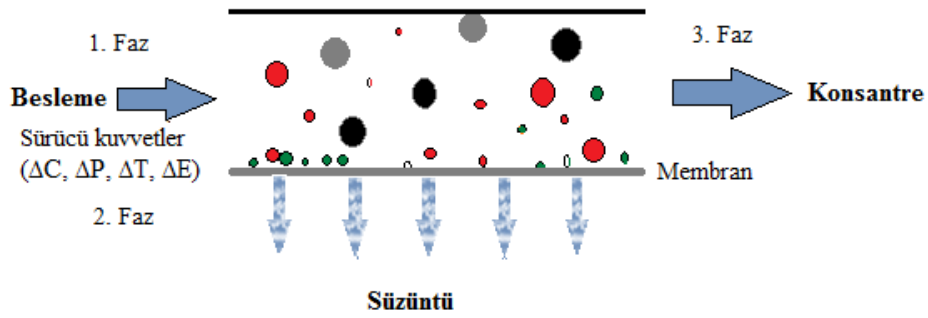
Membran sistemler daha yüksek kalitede çıkış suyu elde edilmesinde yeni bir süreç başlatmıştır. Su kaynaklarının kıtlığıyla birlikte, membranlar doğrudan su geri kazanımına olanak tanıdığı gibi onlar sadece askıda katıların giderimi için değil ayrıca çıkış suyundaki birçok bakteri ve virüsün giderimine de olanak tanımıştır.

Membran imalat teknolojisinin ve uygulamalarının ilerlemesi mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon ile üçüncül arıtma aşamalarının nihai olarak yerini alabilir. Bu gelişmeler paralelinde biyolojik arıtma süreçlerinde, mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon katı/sıvı ayırma işleminde kullanılmaktadır ve çöktürme aşaması ayrıca elimine edilebilmektedir.

Membran prosesleri fiyat ve arıtma etkisi bakımından hızlı bir şekilde su ve atık su endüstrisinde kendini kabul ettirmiştir. Günümüzde hızla gelişmekte olan polimer endüstrisi membran teknolojilerini çok daha rekabetçi hale getirmektedir. Son yıllarda polimer ve dolayısıyla membran teknolojisindeki çok hızlı gelişmeler ve üretim maliyetinin azaltılması sebebiyle gerek içme suyu gerekse de atık su arıtma alanlarında membran prosesleri (özellikle mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon) konvansiyonel sistemlerle maliyet açısından rekabet edebilir hale gelmiş ve geniş çapta uygulanmaya başlanmıştır.

2.1.2. Membranların Ayırma Mekanizmaları

Membran, iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan, partiküllerin hareketini kısıtlayan, metal, anorganik veya organik polimerlerden üretilen geçirgen veya yarı geçirgen bir malzemedir. Katı-sıvı, sıvı-sıvı ayırımı ve gaz ayırımı, gibi amaçlar için kullanılır. Şekil 2.1’de membran ayırma prosesinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1: Membran ayırma prosesi

Membran prosesler, üçfazdan oluşur. Bunlar besleme, süzüntü ve konsantre akımlarıdır. Arıtma işlemi, I. fazdaki bir bileşenin, membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanmaktadır. Membranda akım iki kısma ayrılmaktadır. Membrandan geçen akım süzüntü, geçemeyen akım ise konsantre akımı olarak adlandırılmaktadır. Membrandan süzüntü tarafına doğru bir geçişin olması için bir sürücü kuvvetin uygulanması gerekmektedir. Membrandan seçici maddelerin taşınımı veya kütle transferi; konsantrasyon farkı, sıcaklık farkı, basınç farkı ve elektriksel potansiyel farkı

gibi sürücü kuvvetler yardımıyla gerçekleşmektedir. Basınç farkı, membran proseslerde uygulanan en yaygın sürücü kuvvettir (Koyuncu, 2009).

2.1.3. Membran Performansı

Membranların performansı, akı ve giderme verimi olarak adlandırılan iki terim ile ifade edilmektedir. İdeal bir membranda, yüksek akı veya geçirimsizlik ile yüksek seçicilik veya giderme verimleri istenmektedir.

Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen, akım miktarıdır. Akı, m³/m².gün veya L/m².saat gibi birimlerle ifade edilmektedir (Mulder, 1996). Membrandan geçen akım, membrana uygulanan basınç (ΔP) ile doğru orantılıdır. İdeal bir membranda yüksek seçicilik ve yüksek akı istenir. Membrandan geçen akımın miktarı, miktarı, Darcy kanununa göre,

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

ile ifade edilmektedir (Wiesner ve Aptel, 1996). Burada,

- J : Akı,
- ΔP : Membrandaki basınç farkı,
- μ : Akışkanın viskozitesi,
- R_m : Membranın hidrolik direnci,

Akı ve basınç arasında doğrusal bir ilişki vardır. Membrana sabit bir basınç uygulandığında, kararlı hal meydana geldikten sonra sabit bir akım söz konusu olmaktadır. Bu ilişki;

$$\text{Akı (J)} = \text{Geçirimsizlik katsayısı (L}_P) \times \text{Basınç} \quad (2.2)$$

eşitliği ile ifade edilir. Geçirimsizlik katsayısı (LP), besleme çözeltisindeki bileşenlerin membrandan hangi hız ile transfer edileceğini belirler. LP, membran sisteminin fizikokimyasal yapısına bağlı olarak, sıcaklık, basınç ve çözeltinin konsantrasyonuna göre değişmektedir (Mulder, 1996).

Giderme verimi, membran tarafından alıkoyulan kısmın ölçüsüdür. Membranın giderme verimi “R” ile ifade edilmektedir. R birimsiz bir büyüklüktür ve 0–1 arasında değişmektedir. “0” değeri, bütün çözülmüş maddelerin membrandan geçtiğini, “1” değeri ise membranın hiçbir madde geçişine izin vermediğini gösterir. Membran sisteminde, gözlenen giderme verimi (R_s) ve gerçek giderme verimi (R_g) olmak üzere iki çeşit giderme verimi vardır. Gözlenen giderme verimi, süzüntü akımı konsantrasyonunun besleme akımı konsantrasyonuna oranını ifade eder (Denklem 2.3). Gerçek giderme verimi ise süzüntü akımı konsantrasyonu ile çözeltinin membran yüzeyindeki konsantrasyonundan yola çıkılarak hesaplanan giderim verimini ifade etmektedir (Denklem 2.4).

$$R_s(\%) = \frac{c_b - c_s}{c_b} = 1 - \frac{c_s}{c_b} \quad (2.3)$$

$$R_g(\%) = \frac{c_m - c_s}{c_m} = 1 - \frac{c_s}{c_m} \quad (2.4)$$

C_s : Süzüntü akımı konsantrasyonu

C_b : Besleme suyu konsantrasyonu

C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyonu

ifade etmektedir.

Membranda geri kazanım (y), süzüntü akımının besleme akımına oranıdır. Geri kazanım değeri aşağıdaki ifade ile gösterilir

$$y = \frac{Q_b - Q_k}{Q_b} = \frac{Q_s}{Q_b} \quad (2.5)$$

bağıntısı ile gösterilir. Burada,

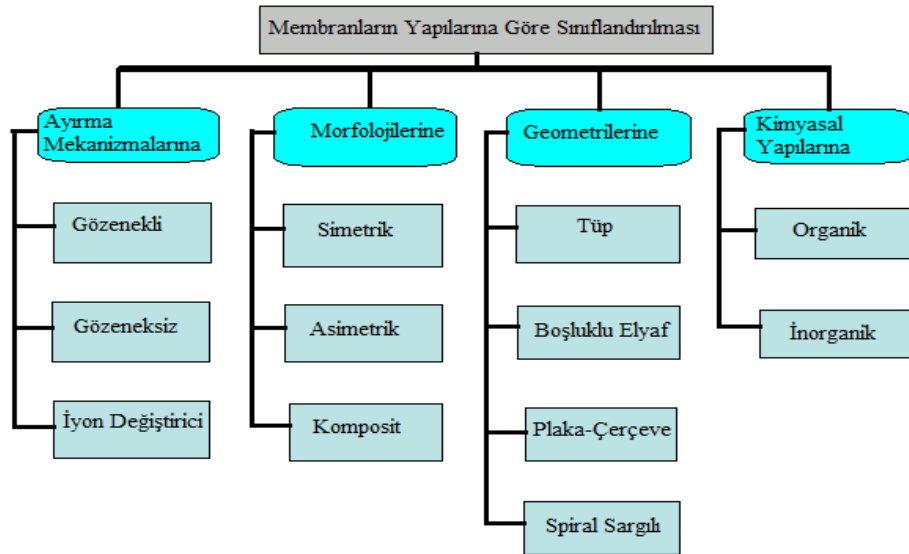
Q_b : Besleme suyu debisi

Q_k : Konsantre kısmın debisi

Q_s : Süzüntü kısmının debisi

2.1.4. Membranların Yapısı

Membran proseslerde kullanılan membranlar bazı özelliklerine göre kendi aralarında sınıflandırılmaktadır. Membranlar ayırma mekanizmalarına, morfolojilerine, geometrilerine ve kimyasal yapılarına sınıflara ayrılmaktadır. Şekil 2.2’de alt grupları görülmektedir (Mulder, 1991).

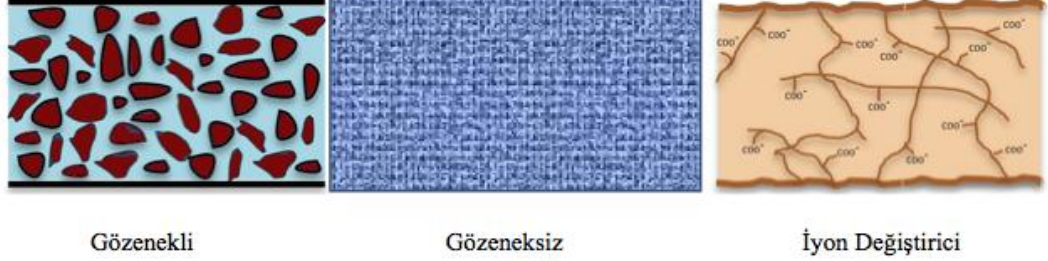


Şekil 2.2: Membranların Sınıflandırılması

2.1.4.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma

Ayrırma mekanizmalarına göre sınıflandırmada eleme, elektrokimyasal etkiler ve çözünme-difüzyon olarak üç mekanizma rol oynamaktadır. Eleme mekanizmasına göre gözenekli (boşluklu) membranlar, elektrokimyasal etkilere göre iyon değiştirici (yükü)

membranlar ve çözünme-difüzyon mekanizmasına göre de gözeneksiz (boşluksuz) membranlarla çalışılmaktadır.



Şekil 2.3: Ayırma Mekanizmalarına göre membranlar

Gözenekli membranlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve diyaliz uygulamalarında kullanılır.

Gözeneksiz membranlarda ayırma işlemi çözünme-difüzyon mekanizmasına göre çalışmaktadır. Gözeneksiz membranlar gaz ayırma, pervaporasyon ve ters ozmoz uygulamalarında kullanılmaktadır.

İyon değişirici membranlar gözeneksiz membranların özel bir türüdür. Bunlar pozitif ve negatif yük taşıyan oldukça kabarık jellerden oluşur. Pozitif yüklü membranlar anyon değişimli membran olarak adlandırılırken, katyon değişimli membranlar negatif yüke sahiptir. Genelde su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır.

2.1.4.2. Morfolojilerine Göre Sınıflandırma

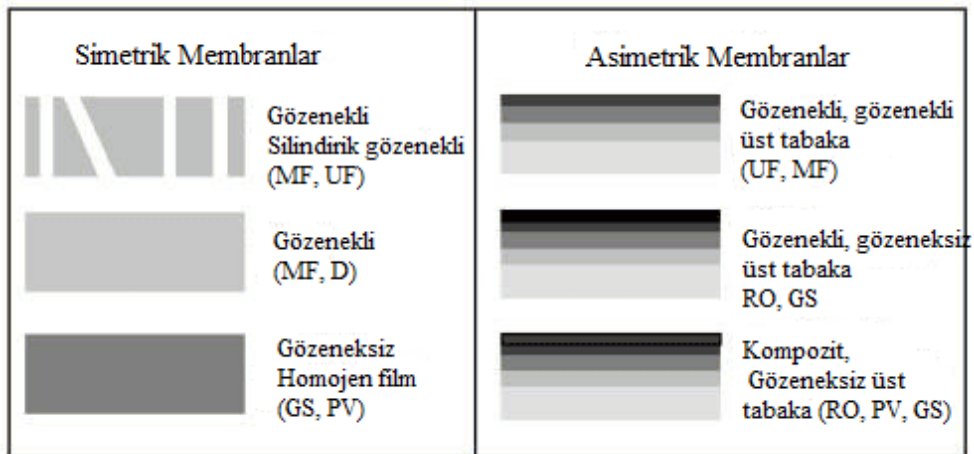
Morfolojilerine göre membranlar simetrik, asimetrik ve ince filmlili kompozit membranlar olarak üç grupta toplanmaktadır.

Simetrik membranların (boşluklu ve boşluksuz) kalınlıkları 10–200 µm arasında değişmekte olup homojen bir yapıya sahiptir.

Bir asimetrik membranın kalınlığı yaklaşık olarak 10–200 μm arasında değişmekte olup, bu membranlar 50–150 μm arasında gözenekli bir alt tabaka ile desteklenen 0.5 μm kalınlığında oldukça yoğun bir üst katmandan oluşur. Asıl ayırma işlemini gerçekleştiren bu üst tabakadır. Daha fazla özelliğine sahip olan asimetrik membranlar, endüstriyel uygulamalarda simetrik membranlara göre daha fazla kullanılmaktadır.

İnce filmlerli kompozit membranlar ise asimetrik membranların en üst kısmına, ince bir tabakanın yerleştirilmesiyle oluşturulur. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının %1'i kadardır.

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları simetrik veya asimetrik, nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları ise asimetrik veya kompozit yapıdadır. Şekil 2.4 'te simetrik ve asimetrik membran kesitlerinin şematik görünümü ve kullandıkları prosesler görülmektedir.

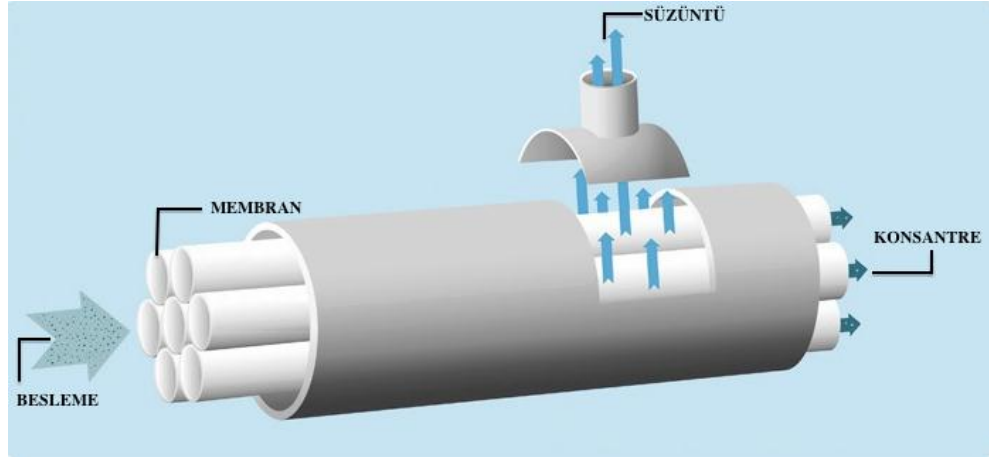


Şekil 2.4: Simetrik ve asimetrik membran kesitlerinin şematik görünümü ve kullandıkları prosesler

2.1.4.3. Geometrilerine Göre Sınıflandırma

Geometrilerine göre levha ve silindirik tipte iki tür membran vardır. Levha tipteki membranların spiral sargılı ve plak-çerçeve tipleri bulunmaktadır. Silindirik tipteki membranların ise tüp ve boşluklu elyaf türleri bulunmaktadır.

*Tübular Membranlar:*Tübular membran modülleri değişik sayılarda tüp içermekte ve uzunluk olarak 6 m'ye ulaşabilmektedirler. Tübular membran modülü gözenekli paslanmaz çelik veya plastik bir tüpe direkt olarak polimer çözeltisinin döküm yapılmasıyla hazırlanmaktadır. Bu sayede membranlar paslanmaz çelik tüpler ile desteklenmiş olurlar. Çoğu tasarımlarda tüpler seri bağlıdır. Bu sebeple besleme kanallarının çapı büyük verildiği sürece geri kazanımı maksimuma çıkarmak için bir modül çoklu geçiş konfigürasyonu şeklinde çalışabilir. Bu modül sisteminin avantajları besleme çözeltisi akış hızının kolayca ayarlanması ve besleme kanalları ve daha da önemlisi ürün kanallarının mekanik olarak kolayca temizlenebilmesidir. Bu da sık temizliğin gerekli olduğu gıda ve günlük gıda uygulamaları için uygunluk sağlamaktadır. Tübular konfigürasyon temizliğinin kolay olmasının yanında önemli bir avantajı da çoğu şartlar altında çok fazla basınç düşmesi olmadan türbülans akışı sağlayacak kadar büyük bir tüp çapına (ters osmoz uygulamaları için tipik olarak 0.5 inç) sahip olmasıdır. Bu özellik onu tıkanmaya karşı çok dirençli yapar. Bu modüllerin dezavantajı ise Geniş besleme kanallarından (ve modüller üzerinden çok miktarda suyu pompalamak için gerekli ekipmandan) dolayı yüksek enerji kullanımı ve Modüllerinin paketleme yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklanan yüksek yatırım maliyetidir.



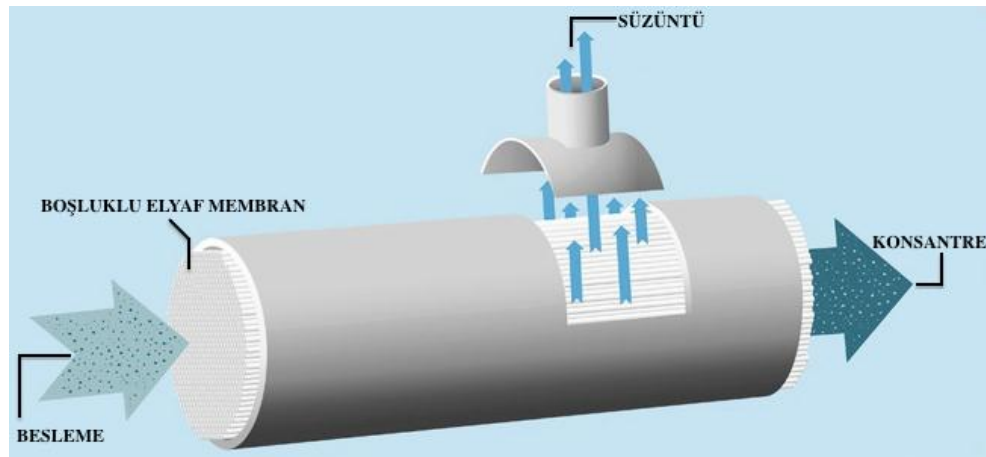
Şekil 2.5: Tübular membran modülü

Boşluklu elyaf modüller: Silindirik geometrisi olan bu membranlar iç boşluk çapına göre sınıflandırılabilirler.

- Hollow fiberler: 0.5 – 2.5 mm
- İç çapı dar olan fiberler: 3 – 8 mm
- İç çapı geniş olan fiberler: 10 – 25 mm

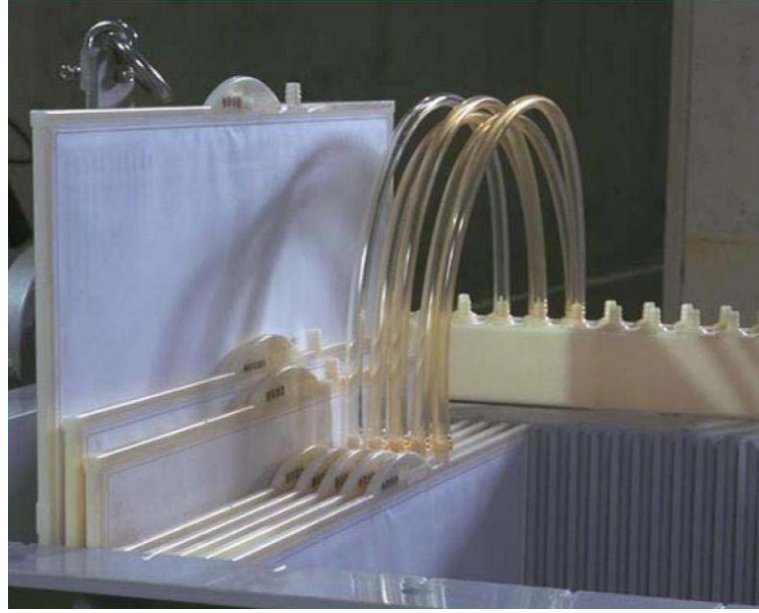
Ticari fiber modüller 3 farklı konfigürasyonda çalıştırılabilir. Bunlar:

- Beslemenin fiberin dış kısmından verildiği süzücüler: besleme ve süzüntü zıt yönde akar.
- Beslemenin fiberin dış kısmından verildiği süzücüler: besleme fibere teğet akar.
- Beslemenin fiberin iç kısmından verildiği süzücüler. Besleme ve süzüntü zıt yönlerde akar.



Şekil 2.6: Boşluklu elyaf membran modülü

Plaka-çerçeve tipi membran modüller: Bu modüllerde spiral sarım modüllerde olduğu gibi iki düz tabaka membranın aynı zamanda ürün kanalı olan bir destek tabakasıyla ayrıldığı sandviç türü bir membran kullanılır. Bazı dizaynlarda membranlar disk formundadır. Membran diskleri ayırıcılarla birbirlerinden ayrılmıştır. Bunlar besleme çözeltisinin membran halkasının bir tarafından radyal olarak içeri girmesine ve yine radyal olarak dışarı çıkmasına imkan verirler. Bu modül dizaynı yüksek geri kazanımları mümkün kılan uzun besi kanalları oluşturur.

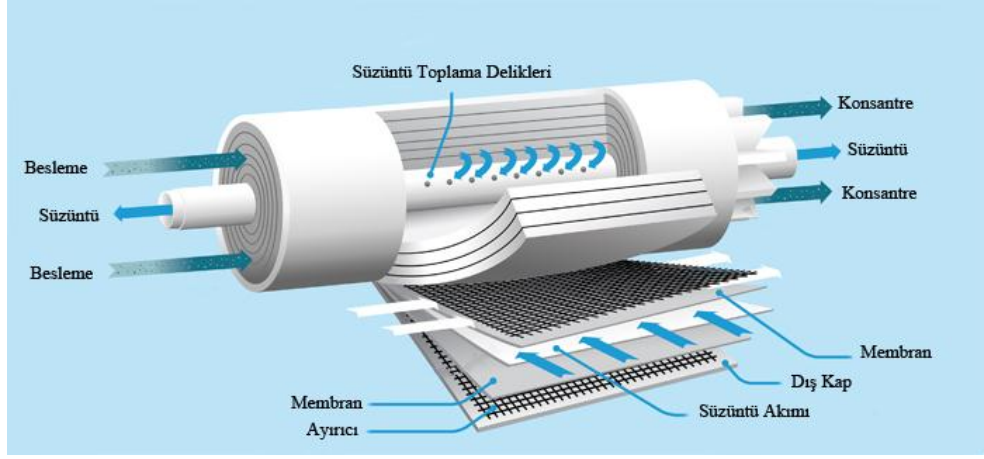


Şekil 2.7: Plaka-çerçeve tipi membran modüller

Spiral-sargılı Modüller: Düz membran filmlerinden oluşan spiral sarım bir membran modülü Şekil 2.8’de gösterildiği gibi yapılır. İki membran tabakası, arasında bir ayırıcı ile beraber delikli bir tüpe sarılır. İşlem sırasında basınçlı besleme membranın dış yüzüyle temas eder. Besleme membran üzerinden difüzlenir ve sonra sarılmış membran boyunca beslemeden daha düşük basınçlı toplama tüpüne doğru akar. Ürünün membran boyunca yolculuğu spiral bir harekete benzer ve zarfın merkezi olan perforeli tüpe kadar devam eder. Tuz ya da atıklar modülün öbür ucundan çıkarlar.

Spiral sargılı modüllerde besleme ve ürün akışı birbiriyle ne aynı yönde ne de zıt yönde akarlar. Aksine, spiralin herhangi bir noktasındaki akış yaklaşık aynı düzlemedir fakat birbirlerine diktir. Spiral sarım bir modül elde etmek için membranlar bir basınç

cihazının içine yerleştirilmelidir. Uzun, tek bir yaprağın toplama tüpü etrafına sarılması yerine her biri toplama tüpüne bağlı birden fazla zarf içeren çok zarflıya da yapraklı modüller olabilir. Üretimi kolaylaştırmak ve uzun ürün kanallarından kaynaklanan basınç düşmelerinden kurtulmak için spiral sarım modüllerin çoğu çok yapraklı tiptedir.



Şekil 2.8: Spiral sargılı membran modülü

2.1.4.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Kimyasal yapılarına göre ise membranlar organik (polimer) ve inorganik (metaller, seramik, cam) membranlar olarak sınıflandırılmaktadır. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir. Yaklaşık 130 adet polimer membran üretimi için kullanılabilir. Ancak membran ömrü ve proses ihtiyaçları düşünüldüğünde belli sayıda polimer membran üretimi için kullanılmaktadır.

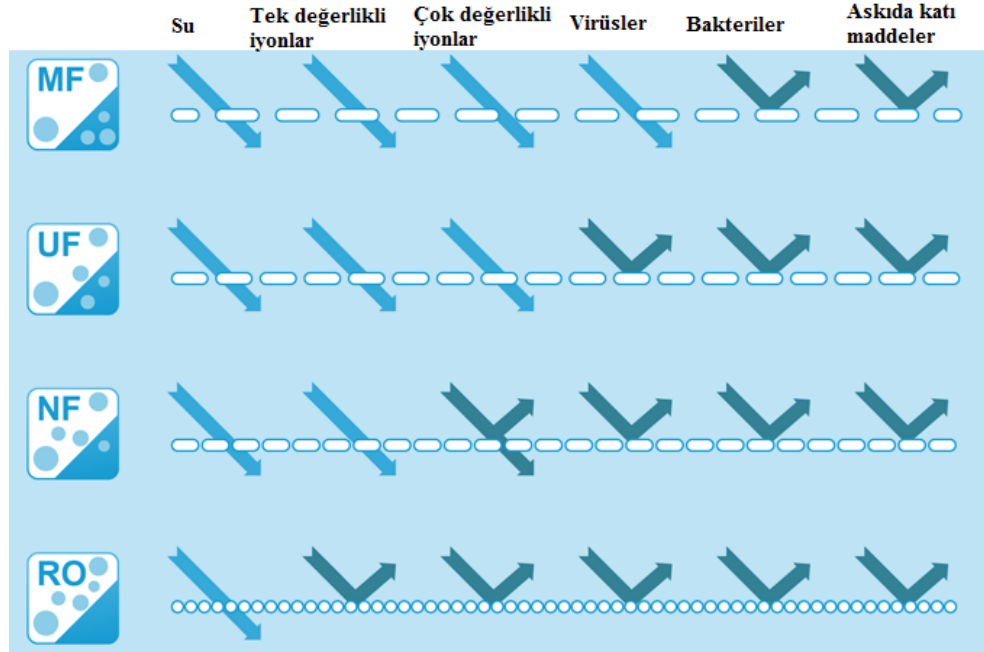
Anorganik membranlar, organik membranlara göre kimyasal ve termik olarak daha dayanıklıdır. Ana yapı maddelerine göre anorganik membranlar; seramik, cam ve metalik membranlar olarak sıralanabilir. Anorganik membranların en büyük dezavantajları organik malzemelere göre daha kolay kırılılabilmeleri ve pahalı olmalarıdır. Bu yüzden geniş kullanım alanına sahip değildir.

2.1.5. Membran Prosesler

Membran, iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan, partiküllerin hareketini kısıtlayan, metal, anorganik veya organik polimerlerden üretilen geçirgen veya yarı geçirgen bir malzemedir. Katı-sıvı, sıvı-sıvı ayırımı ve gaz ayırımı, gibi amaçlar için kullanılır.

Membran prosesler, üçfazdan oluşur. Bunlar besleme, süzüntü ve konsantre akımlarıdır. Arıtma işlemi, I. fazdaki bir bileşenin, membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanmaktadır. Membranda akım iki kısma ayrılmaktadır. Membrandan geçen akım süzüntü, geçemeyen akım ise konsantre akımı olarak adlandırılmaktadır. Membrandan süzüntü tarafına doğru bir geçişin olması için bir sürücü kuvvetin uygulanması gerekmektedir. Membrandan seçici maddelerin taşınımı veya kütle transferi; konsantrasyon farkı, sıcaklık farkı, basınç farkı ve elektriksel potansiyel farkı gibi sürücü kuvvetler yardımıyla gerçekleşmektedir. Basınç farkı, membran proseslerde uygulanan en yaygın sürücü kuvvettir (Koyuncu, 2009).

Bunlar boşluk büyüklüklerine bağlı olarak ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF)'dan oluşmaktadır. İdeal yaklaşıma göre, ters osmoz membranları ile bütün tuzlar tutulurken, ultrafiltrasyon membranlarında makromoleküller tutulmaktadır. Mikrofiltrasyon membranları, mikron büyüklüğündeki askıdaki partikülleri tutmak için tasarlanmıştır (Bilstad, 1997). Nanofiltrasyon membranları, boşluk büyüklüğü açısından ters osmoz ve ultrafiltrasyon membranları arasında yer almakta ve nanometre büyüklüğündeki iyonları tutabilmektedir. Basınç sürücü kuvveti altında çalışan membran proseslerdeki fonksiyon dağılımı şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9: Basınç sürücü kuvveti altında çalışan membran proseslerdeki fonksiyon dağılımı

Membranların sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılması Tablo 2.1’de verilmiştir (Topacık ve diğ., 2000).

Tablo 2.1: Membran proseslerin sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılmaları (Mulder, 1996)

Membran Prosesi	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon (MF) Ultrafiltrasyon (UF) Nanofiltrasyon (NF) Ters Osmoz (TO)	Basınç farkı
Pervaporasyon Diyaliz Gaz ayırma Buhar geçişi	Konsantrasyon farkı
Termo osmoz Membran distilasyonu	Sıcaklık farkı
Elektrodiyaliz	Elektriksel potansiyel Farkı

Membran filtrasyonda, doğada bir yarı geçirgen membrandan basınç farkı nedeniyle molekül taşınımında gerçekleşip duran fiziksel prensipten yararlanır. Burada moleküller veya partiküller; büyüklükleri, ağırlıkları ya da yapıları nedeniyle membranda tutulurlar. Membran; por büyüklüğü, yüzeydeki porların dağılımı, membran yüzeyinde m^2 başına porların sayısı, membran yükü ve kimyasal yapısı ile tanımlanır. Bu faktörler ve filtrasyonda oluşan örtü tabakası (kek), membran filtrasyonu sırasındaki

madde taşınımını ve verimi, kapasiteyi, geri kazanım oranını etkileyerek membran filtrasyonunun ekonomikliğini de belirler.

Basınç sürücü kuvveti ile çalışan membran proseslerin özellikleri tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri

Membran Prosesi	Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon	Nanofiltrasyon	Ters Osmoz
Membran Tipi	Poroz, asimetrik ve simetrik	Asimetrik, poroz	Asimetrik	Asimetrik, ince filmlerli kompozit
Uygulanan Basınç Türü	Hidrostatik basınç (< 2 bar)	Hidrostatik basınç (1–5 bar)	Hidrostatik basınç (10–30 bar)	Hidrostatik basınç (10–100 bar)
Arıtılan Madde Türü	Katı partiküller	Kolloidler veya makromoleküller	Küçük organik maddeler ve seçilmiş tuzlar	Küçük moleküler ağırlıklı çözülmüş maddeler
Membran Kalınlığı	10–150µm	0.1–1µm	0.1–1µm	0.1–1µm
Transfer Mekanizması	Elek mekanizması	Elek ve öncelikli adsorpsiyon	Elek ve öncelikli adsorpsiyon	Difüzyon kanunu
Transfer Kanunu	Darcy	Darcy	Darcy	Fick

2.1.6. Basınç Sürücülü Membran Prosesler

Günümüzde en fazla kullanılan membranlar MF, UF, NF ve RO membranlardır.

2.1.6.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon (MF) membranları büyüklüğü 5 µm’den büyük partikülleri tutmak için kullanılırlar. Basınç sürücü kuvveti altında çalışan membran sistemlerin en eskisidir. Membran direnci düşük olduğundan düşük basınç altında (0–2 bar) çalıştırılırlar. MF prosesleriyle bakteriler, büyük kolloidler, kil ve silt gibi maddeler giderilebilmektedir. Mikrofiltrasyonda membrandan geçemeyen konsantre kısım, membran üzerinde birikmekte ve yüzeyde direnci artırmaktadır. Bu da akının giderek azalmasına sebep

olmaktadır. Mikrofiltrasyonda akı çok azaldığında membran temizlenmeli ya da değiştirilmelidir (Scott, 1995).

MF uygulamaları genellikle alkol, gıda, meşrubat,(Van der Horst ve Hanemaaijer, 1990) ilaç endüstrisinde, metal geri kazanımında (Matis ve diğ., 2005), saf su elde etmede partikül uzaklaştırmasında, yağlı su karışımlarını ayırmada (Zaidi ve diğ., 1992) ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Son yıllarda MF prosesleri geri kazanımda UF ve NF membranların önünde ön arıtma için kullanılmaktadır (Koyuncu, 2001).

2.1.6.2. Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon (UF) prosesi 1–100 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Mikrofiltrasyonla benzer özelliktedir. Mikrofiltrasyona göre daha yüksek basınçta (1–7 bar) işletilmektedir. Maddelerin tutulma seviyeleri moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO) ile ifade edilir. Ultrafiltrasyon membranları ile moleküler ağırlıkları, 1000–1000000 arasında değişen maddeler tutulmaktadır (Scott, 1995, Koyuncu, 1997a).

Ultrafiltrasyon başlıca tekstil endüstrisinde, gıda, süt, ilaç, kimya, kağıt ve deri endüstrilerinde kullanılmaktadır.

2.1.6.3. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon son zamanlarda çok sık kullanılan proseslerden biridir. (200–2000Da) MWCO'ya sahip UF ve RO membranları arasında bir prosestir. 5–30 bar arasında basınçlarda işletilir. Özellikle +2 değerlikli iyonların ve sudaki bakiye klorun organik maddelerle birleşip oluşturduğu THM'lerin gideriminde kullanılır. Sahip oldukları gözenek boyutlarından dolayı sulardan ağır metal giderimi, pestisit ve renk gideriminde de kullanılır. Bakteri, virüs, organik kalıntı ve sertlik gideriminde de kullanılmaktadır.

NF membranları içme suyu arıtımı, değerli anyonların tutulmasında, suların yumuşatılmasında, RO öncesi ön arıtmada, süt endüstrisinde atıksuların geri

kazanılmasında, organik bileşiklerin tutulmasında, tekstil ve kağıt endüstrisi atıksularının renk gideriminde, peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin tutulmasında, sulu çözeltilerdeki düşük ve yüksek moleküllü maddelerin birbirinden ayrılmasında kullanılmaktadır (Barlas 2002).

2.1.6.4. Ters osmoz (RO)

Osmozda su osmotik basınç ile osmotik denge sağlanana kadar az yoğun olandan konsantre tarafına akar. Konsantre çözelti kısmına basınç uygulanmasında ise su konsantre çözelti kısmından az yoğun tarafa geçer. Suyun daha fazla konsantre çözeltilerden yüksek basınç ile seyreltilmiş çözeltilere akmasına ters osmoz denir.

Ters osmoz membranlarının çalışma aralığı 0,1 ile 1 nm arasında olup, RO membranlarıyla, membran prosesleri içerisinde en ileri ve en yüksek giderme verimlerinde iyon ve katyonları, tüm çözülmüş maddeleri ve metal iyonlarını sudan giderilebilmektedir. RO membranları tüm çözülmüş organik ve inorganik maddeleri ayırabilmektedir. 20–100 bar aralığındaki basınçlarda işletilmektedir. Son yıllarda ters osmoz sistemleri geliştirilerek daha düşük basınçlarda giderim yapılabilmektedir (Koyuncu, 2001).

Ters osmozlar genelde tuz gideriminde, deniz suyundan içme ve proses suyu eldesinde, proses sularından istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır (Mulder, 1996).

2.2. MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (MBR)

2.2.1. MBR'lerin tanımı ve tarihsel gelişimi

Son yıllarda membran teknolojisinin gelişmesi ve maliyetlerin önceki yıllara oranla düşmesiyle membran sistemleri daha sık atıksu arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. Membran biyoreaktörler aktif çamur sistemlerinden sonra kullanılan son çöktürme havuzuna gerek kalmadığı için evsel ve endüstriyel suların arıtılmasında sıkça kullanılmaya başlanmıştır (Benitez ve diğ., 1995; Buisson ve diğ., 1998; Cote ve diğ., 1998; Cornelissen ve diğ., 2002; Rosenberger ve diğ., 2002). MBR teknolojisi ilk olarak

1969 yılında biyolojik atıksu arıtma sisteminin son çıkış suyu ayrı olarak ultrafiltrasyona verilmiş ve çamur tekrar havalandırma tankına geri devir yapılarak kullanılmıştır (Smith ve diğ., 1969). Daha sonra MBR teknolojisi hızlı ve önemli bir ölçüde son 10 yılda gelişme göstermiştir.

Günümüze gelinceye dek MBR'lerin tasarım yaklaşımları açısından 3 temel nesli ortaya çıkmıştır ve 4. nesil de gelişme aşamasındadır (Crawford ve diğ., 2000). Tablo 2.3'te MBR'lerin tasarım kriterlerine göre gelişimi özetlenmiştir. 1. nesil MBR'ler kentsel veya evsel atıksu arıtımı için kullanılmakta olup, daha çok küçük debiler, kanalizasyona bağlı olmayan bölgeler ve atıksu geri kazanım ve kullanımı için uygulanmaktadırlar. Karavan parkları, uydu yerleşimleri, kayak merkezleri ve ofis kompleksleri örnek verilebilecek kullanım alanlarıdır. Bunlar işletim kolaylığının ve değişken yüklerin karşılanabildiği önemli tesislerdir. 1. nesil MBR'lerde 15000–25000 mg/L AKM ve 50 gün veya daha fazla SRT uygulanmaktadır. Bu sistemler çok yüksek SRT'den dolayı biyolojik arıtım açısından oldukça kararlı ve nispeten problemsizdir. Bu neslin avantajları yüksek kalitede çıkış suyu, tam nitrifikasyon, az çamur miktarları, seyrek çamur atımı ve az değişkenlikteki çıkış suyu kalitesi olmuştur (Crawford ve diğ., 2000).

Tablo 2.3: Tasarım kriterlerine göre MBR'lerin gelişimi (Crawford ve diğ., 2000)

Parametre	1. Nesil	2. Nesil	3. Nesil
SRT (gün)	50+	20+	<10 – 15
MLSS (mg/L)	20000+	20000	10000
NH ₃ giderimi	Var	Var	Var
Toplam azot giderimi	Yok	Var	Var
Fosfor giderimi	Yok	Var	Var

1. nesil uygulamaların artması ve teknolojik gelişimler sonucu 2. nesil MBR'ler devreye girmiştir. 2. nesil MBR'lerin en önemli iki özelliği MBR'lere biyolojik nütrient (azot ve fosfor) giderimi özelliğinin eklenmesi olmuştur. Tam nitrifiye eden bir tesiste, azot giderimi aerobik bölümde oluşan nitratın AKM ile anoksik bölüme geri döndürülmesi ve anoksik bölümde de denitrifikasyon sonucu nitratın azota indirgenmesi ile gerçekleşmektedir. Aynı zamanda denitrifikasyon ile alkalinite geri kazanımı da elde edilmektedir. 2. neslin diğer bir özelliği de MBR'lere kimyasal fosfor giderimi için

metal tuzlarının eklenmesidir. Tesislerden gelen sonuçlara göre çıkış fosfat konsantrasyonları 0,1 mg/L'den azdır (Crawford ve diğ., 2000).

İlk uygulamalarda, metal tuzlarının eklenmesi ile MBR AKM konsantrasyonları sabit ÇY'de 25000 mg/L gibi yüksek değerlere çıkmıştır. Dolayısıyla, sonraki uygulama veya işletme periyotlarında SRT azaltılmıştır. Bunun nedeni ise yüksek AKM konsantrasyonlarının membran kapasitesine olumsuz etkilerini azaltabilmektir. Bundan dolayı 2.nesil MBR'lerde AKM ve ÇY sırasıyla 15000–20000 mg/L ve minimum 20 gün olmuştur.

3. nesil MBR'lerde ise ana hedefler membran akısını ve kapasitesini artırabilmek, sistem SRT ve AKM'sini azaltabilmek ve toplam maliyeti optimize edebilmektir. Artık 3. nesil MBR'lerde sadece üretici firmaların değil, arıtma tesisi işletmecileri ve mühendislik-danışmanlık firmalarının da rolleri artmaya başlamıştır.

Daha düşük AKM konsantrasyonları (10000 mg/L civarı) ile çalışılması süzöntü suyu akısını da artırmıştır (Crawford ve diğ., 2000). Azaltılan AKM ve ÇY (gerekli biyolojik proses kinetiğinin yakalanması açısından) 3. nesil MBR'lerin temel özelliğidir. Ancak bu olumlu değişiklikler diğer yandan bazı proses ve tasarım olumsuzlukları da meydana getirmiştir. Azaltılan ÇY uzun süreli iç solunum ihtiyacı için gereken enerjiyi (havalandırma bağlamında) gerektirmese de, daha yakın ve etkin proses kontrolü gerektirip, günlük organik yükleme varyasyonlarının etkisi açısından problemler çıkarabilmektedir. Daha düşük AKM ile çalışmak membran ekipman maliyetini azaltmakta ve pik debileri karşılayabilme kapasitesini artırmaktadır. Ancak aynı zamanda da gerekli reaktör hacmini ve üretilen atık çamurun hacmini artırmaktadır.

Günümüzde, uygulanan sistem kapasiteleri bağlamında düşündüğümüzde artık 4. nesile girilmektedir. Son birkaç yıl içinde inşa edilen veya tasarımı yapılmakta olan MBR'lere

bakıldığında sadece toplam sayının değil, aynı zamanda çok daha büyük miktarda debileri arıtacak MBR'lerin oranının da arttığı görülmektedir. Bunun sonucu olarak satış pazarının eksponansiyel artması üretici firma sayısını artırmış ve rekabeti de geliştirmiştir (Crawford ve diğ., 2000; Judd, 2006; Chae ve Shin, 2007). Tasarım yaklaşımı açısından günümüzdeki tecrübenin geliştirilmesi gereken temel husus küçük veya orta ölçekteki uygulama tecrübelerinden büyük ölçeğe geçiştir. Örneğin, 3000 m³/gün debisindeki bir MBR makul sayıda modüler ünitelerle tasarlanabilir. Öte yandan büyük debiler için tasarımda benzer büyüklükte daha fazla modüler ünite mi, yoksa daha büyük modüllerin mi kullanılacağı seçilmek zorundadır. Büyük tesisler için şu anda az tecrübe olmasından dolayı bu seçim kriterleri halen optimize edilmektedir. Etkili temizlik için sınırlı sayıda büyük modüller tercih edilir. Öte yandan, etkili geri yıkama (backpulse) ve dengeli debi tasarımı açısından her modülün etkin büyüklüğünde sınırlamalar olabilir. Büyük tesislerdeki diğer potansiyel bir zorluk da sürekli ve periyodik temizleme mekanizmalarının tasarımıdır. Küçük tesislerde membran modüllerinin tankdan çıkartılıp, harici olarak temizlenip, tekrar tanka konumlanması etkili olsa da bu yöntem büyük tesislerde pratik olmayabilir. Dolayısıyla büyük tesislerde temizleme yönteminin etkinliği üretici firmalar arasındaki temel rekabet noktalarından bir tanesidir.

MBR'lerde tecrübenin az olduğu diğer bir husus da çamur işleme prosesleriyle ilgilidir. Günümüze kadar çoğu küçük ölçekli MBR uygulamaları atık çamurları için aerobik çamur stabilizasyonu, susuzlaştırma veya stabilizasyon sonrası direk araziye serme işlemini uygulamıştır. Büyük tesislerde ise fazla miktarlardaki çamurdan dolayı önce çamur yoğunlaştırma, sonra aerobik veya anaerobik çürütme ve susuzlaştırma kademeleri gerekmektedir. Şu ana kadar az uygulamadan dolayı MBR çamurlarının yoğunlaştırılabilirliği ve çamurların aerobik veya anaerobik olarak hızlı stabilizasyonu hakkında yeterli araştırma çalışması yoktur. MBR çamurları yönetimi için araştırma geliştirme faaliyetleri şu an 4. nesil MBR'ların temel hususlarından birisidir. Büyük ölçekli tesislerde diğer önemli tasarım hususu da membran ekipmanı tasarımının yanı sıra etkin bir biyolojik proses tasarımının da beraber yapılabilmesidir. Bu gereksinim tasarım kompleksliğini bir miktar daha artırır. Bu açıdan 4. nesil MBR'larda membran

üreticilerinin yanı sıra proje hazırlayıcılarının ve proje sahiplerinin de biyolojik proses tasarımındaki rolü ve sorumluluğu artacaktır.

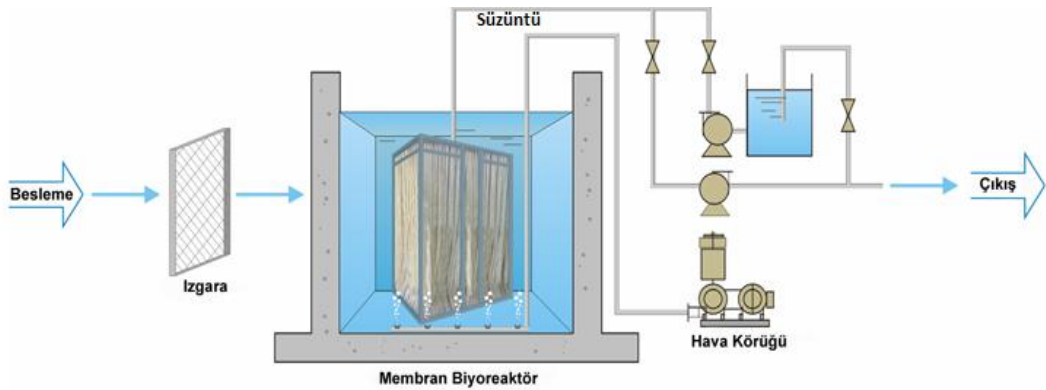
2.2.2. MBR'lerin Yapısı ve Çalışma Prensipleri

Membran biyoreaktörler, biyolojik parçalanmada rol oynayan biyokütlenin ve arıtılmış suyun fiziksel olarak ayrıldığı askıda büyüme modundaki biyokimyasal oksidasyon (aktif çamur gibi) ile filtrasyon proseslerinin birleşimi ile oluşan sistemlerdir (Adham ve Gagliardo, 1998; Buisson ve diğ., 1998; Cicek, 1998; Crawford ve diğ., 2000; Liu ve diğ., 2000; Stephenson ve diğ., 2000; Hasar, 2001). Konvansiyonel aktif çamur prosesinde iki ayrı tankta gerçekleşen biyokimyasal oksidasyon (havalandırma tankında) ve su/biyokütle ayrımı (sedimentasyon ile çökeltim tankında) MBR'lerde tek tankta gerçekleşmektedir. Bu tank içinde havalandırma ile aktif çamur oluşturulmakta, tankın içinde suda gömülü olan membran kasetlerindeki fiberlere ya da düz tabaka membranlara vakum uygulayarak gözeneklerinden arıtılmış su çekilmekte ve biyooksidasyon ile karbon giderimini yapan biyokütle tank içerisinde kalmaktadır (Yiğit,2007). Şekil 2.1'de membran fiberlerini içeren kasetler gösterilmiştir. MBR'lerde genellikle MF (yaklaşık 0.2 µm gözenek büyüklüğü) ya da UF (yaklaşık 0.01 µm gözenek büyüklüğü) membranlar kullanılmaktadır. Arıtma sırasında zamanla membran üzerinde oluşan kek/jel tabakası bu gözenekleri daha da küçültmekte ve su/biyokütle ayrımını ve arıtma verimini arttırmaktadır



Şekil 2.10: Membran biyoreaktör kasetlerinin görüntüsü

Tipik bir MBR ünitesi akım şeması Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Membranları tıkayabilecek büyük çaplı materyalleri (bez, kağıt, plastik, parçaları gibi) ayırmak için kaba ve ince ızgaradan (1–2 mm çaplı) geçen atıksu direk olarak ön çökeltim gerek olmadan MBR tankına girmektedir. Ancak bazı durumlarda giriş askıda katı madde muhtevası fazla olan atıksularda MBR ünitesinden önce ön çökeltim de uygulanabilmektedir.



Şekil 2.11: Tipik bir batık MBR şeması

MBR tankının giriş bölümü kapalı ve havalandırmaz yapılarak anoksik şartlar sağlanıp atıksu özelliklerine bağlı olarak denitrifikasyon uygulanabilir. Böylece isteğe bağlı olarak organik karbon gideriminin yanında amonyak azotu giderimi de sağlanır. Eğer proste fosfor giderimi de amaçlanıyorsa tankın ilk giriş kısmına bir anaerobik

bölüm eklenip fosfor da biyolojik olarak atıksudan giderilebilir. Bu nedenle, MBR prosesi biyolojik nutrient giderimi için de uygun bir prosestir (Judd, 2006). Bunun yanı sıra ağır metallerin giderimi istenirse koagülasyon/flokülasyon işlemi için bazı koagülantlar ilave edilebilir. Tüm bu özellikler MBR'leri oldukça esnek bir arıtma prosesi haline getirmektedir. Vakum ile membran gözeneklerinden çekilen arıtılmış su konvansiyonel sistemlere göre çok daha yüksek kalitededir (Yiğit, 2007).

2.2.3. Tasarım ve İşletim Parametreleri

Bu kısımda MBR sistemlerinin tasarım ve işletiminde kullanılan parametreler tanımlanıp tartışılacaktır.

Besleme suyu: MBR sistemine gelen giriş suyu.

Süzüntü suyu: MBR sisteminden elde edilen temiz çıkış suyu.

Süzüntü suyu akısı: Membran toplam yüzey alanına bölünmüş süzüntü suyu debisi:

$$J_t = \frac{Q_P}{A} \quad (2.6)$$

J_t = t zamanındaki anlık süzüntü suyu akısı (L/m²-saat; LMH)

Q_P = t zamanındaki süzüntü suyu debisi (L/saat)

A = toplam membran yüzey alanı (m²).

Spesifik akı (permeabilite, K): Transmembran basıncına göre normalize edilmiş süzüntü suyu akısı:

$$J_{tm} = \frac{J_t}{TMP} \quad (2.7)$$

J_{tm} = t zamanındaki spesifik akı (LMH/psi; psi=libre/inch²)

J_t = t zamanındaki süzüntü suyu akısı (LMH)

TMP= transmembran basıncı (psi).

Ortalama transmembran basıncı aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır:

$$TMP = \frac{(P_i + P_o)}{P_p} \quad (2.8)$$

P_i = membran modülü girişindeki basınç (psi)

P_o = membran modülü çıkışındaki basınç (psi)

P_p = süzüntü suyu basıncı (psi).

Sıcaklığa göre normalize edilmiş akı hesaplaması: sıcaklığa bağlı su viskozitesindeki varyasyonları dikkate almak için 20 oC deki süzüntü suyu akısı şöyle hesaplanabilir (ZENON Env. Inc, 2002):

$$J_{tm(20^\circ C)} = \frac{Q_P e^{-0.0239 \cdot (T-20)}}{A} \quad (2.9)$$

J_{tm} = t zamanındaki anlık spesifik akı (L/m²-saat)

Q_P = t zamanındaki süzüntü suyu debisi (L/saat)

T = sıcaklık (°C)

A = toplam membran yüzey alanı (m²).

Sistem su geri kazanımı (system recovery): giriş suyu debisine göre geri kazanılan temiz su (süzüntü suyu) debisinin yüzdesi sistem su geri kazanımı olarak ifade edilir:

$$\% \text{ Su Geri Kazanımı} = 100 \times \left[\frac{Q_P}{Q_f} \right] \quad (2.10)$$

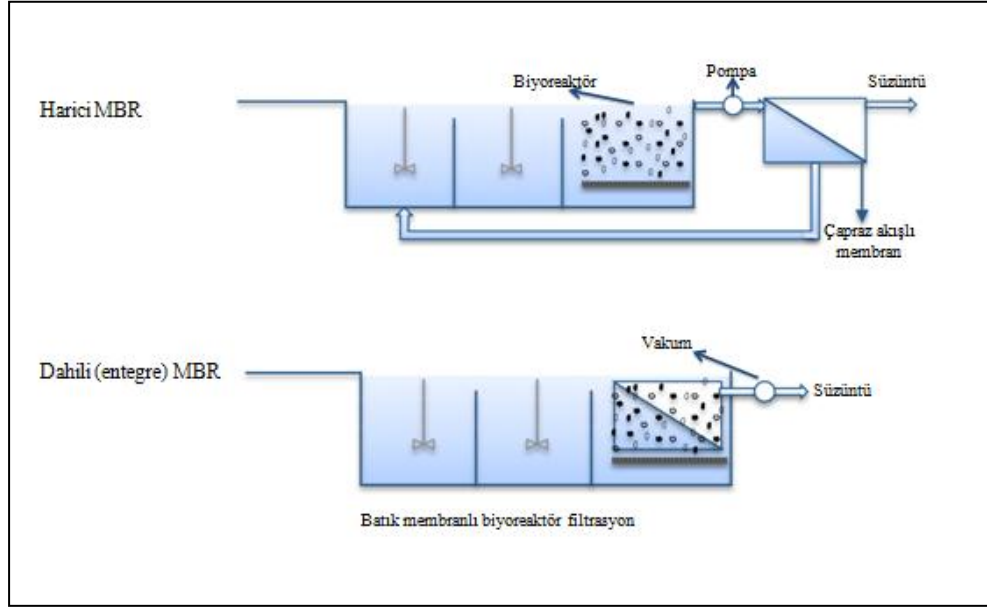
Q_P = süzüntü suyu debisi (L/saat)

Q_f = giriş suyu debisi (L/saat).

2.2.4. Membran konfigürasyonları

Günümüzde MBR sistemleri dahili-entegre ve harici olmak üzere 2 ana konfigürasyonda uygulanmaktadır. Dahili-entegre sistemlerde sıvı/biyokütle ayrımının biyoreaktör içinde batık membranlar ile gerçekleşmekte, harici sistemlerde ise

sıvı/biyokütle ayırımının çapraz akışlı membran filtrasyonu ile ayrı bir ünite de gerçekleşmektedir. Şekil 2.12’de konvansiyonel biyolojik arıtma ile harici ve dahili MBR konfigürasyonları gösterilmiştir.



Şekil 2.12: MBR konfigürasyonları

Tablo 2.4: Dahili ve Harici MBR’lerin avantaj ve dezavantajları (Yiğit, 2007)

Dahili/Entegre MBR	Harici MBR
Yüksek ilk yatırım maliyeti	Düşük ilk yatırım maliyeti
Düşük pompaj masrafı	Yüksek pompaj masrafı
Düşük akı (büyük alan gereksinimi)	Yüksek akı (küçük alan gereksinimi)
Daha seyrek temizleme ihtiyacı	Daha sık temizleme ihtiyacı
Düşük işletme maliyeti	Yüksek işletme maliyeti

Dahili MBR’lerde genelde iki tür havalandırma kullanılır. Bunlardan birincisi ile reaktör tabanına koyulan difüzörlerle biyokütlenin oksijen alması sağlanırken ikincisi ile yüzeyde ince kabarcıklı hava ile membran yüzeyinde kirlenmelerin birikmesi azaltılarak süzünümü akısının azalması engellenmeye çalışılır. Dahili MBR’ler genelde düşük akı ile çalıştırıldığından membran kirlenmesi veya tıkanması minimize edilmiş olur. Dahili membranlarda kirlenme minimize edilse de harici membranlara göre havalandırma masrafı daha fazladır. Dahili MBR’ler haricilere göre düşük akıda

çalıştırıldıkları için pompaj masrafları da daha azdır fakat daha fazla yüzey alanı gerektiğinden membran masrafı artmaktadır. Membranların tıkanması havalandırma ve pompaj masraflarını artırdığından düşük maliyetli ve kirlenmeyi azaltan özellikte membranlar üzerine çalışmalar artmaktadır. Tüm bu dezavantajlarını rağmen dahili MBR'ler daha fazla tercih edilmektedir (Judd 2002a).

2.2.5. MBR'lerin Avantajları

MBR'ler konvansiyonel biyolojik arıtma prosesleri ile karşılaştırıldığı zaman birçok avantaja sahiptir. Tablo 2.5'te Bunların başında MBR'lerde biyolojik askıda katı madde konsantrasyonlarının 12000–15000 mg/L değerlerine kadar ulaşması ve arıtma için gerekli hidrolik bekletme süresinin (HRT) konvansiyonel sistemlere göre daha az olması gelmektedir. Ayrıca konvansiyonel aktif çamur sistemleriyle kıyaslandığında MBR'lerde son çökeltme tankına ihtiyaç olmadığı için ilk yatırım maliyeti önemli derecede azalmaktadır (Judd, 2001). MBR'lerin en önemli avantajlarından bir tanesi de mevcut işletimde olan konvansiyonel aktif çamur sistemlerinin kolaylıkla MBR sistemlerine dönüştürülebilmesidir (Fane and Chang, 2002). Mevcut konvansiyonel sistemlerin havalandırma tankına batık membranlar yerleştirilerek bu işlem gerçekleştirilebilmektedir.

MBR'nin konvansiyonel sistemlere göre en önemli avantajlarından biri de arıtılan suyun kalitesindeki iyileşmedir. Çünkü bu sistem, iyi kalitede çıkış suyu elde etme yeteneğine sahiptir. Yapılan çalışmalar KOİ, BOİ ve AKM giderim yüzdelerinin sırasıyla % 95, % 98 ve % 99' dan daha büyük olduğunu göstermiştir (Manem ve diğ., 1993; Ishida ve diğ., 1993; Fan ve diğ., 1996). Deşarj standartlarından birisi olan toplam askıda katı madde (AKM) MBR'lerde genelde çok düşük olur (yaklaşık 1–3 mg/L). İyi işletilen konvansiyonel sistemlerde bu rakam 10–30 mg/L arasındadır. MBR'lerde fiziksel biyokütle ayırımı yanında yüksek kalitede bir fiziksel dezenfeksiyon da sağlanmış olur. A.B.D'de gerek pilot gerekse de gerçek tesislerde yapılan çalışmalar MBR'lerin yaklaşık tüm protozoaları giderdiğini, 5–6 log bakteri ve 1–2 log virüs giderimi sağladığını göstermiştir. Klorla dezenfeksiyona dayanıklı olan patojenik protozoalardan *Cryptosporidium* ve *Giardia*'da MBR'de rahatlıkla tutulmaktadır. Bu sayede elde edilen arıtılmış su, bulanıklılığının düşük olması yanında (<0.5 NTU) çok

düşük patojen içermesi nedeniyle de rahatlıkla zirai sulama amaçlı kullanılabilir. MBR ile arıtılmış atıksu konvansiyonel sistemlere göre çevre sağlığı, halk sağlığı ve mikrobiyal içerik yönünden çok daha güvenlidir (Anonim II, 1992, Anonim III, 2000).

Bilindiği gibi klasik aktif çamur sistemlerinde meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi oldukça zor ve maliyetlidir. MBR'ler yüksek AKM konsantrasyonlarında sorunsuz çalıştırılabildikleri için (özellikle 20 günden fazla ÇY ile çalıştırıldığında) oldukça yoğun tercih edilmektedirler. Yüksek ÇY iç solunumdan dolayı oluşan yeni biyokütleyi azaltır ve bertaraf edilmesi gereken çamur miktarının azalmasından dolayı maliyeti de önemli ölçüde azaltır. Konvansiyonel aktif çamur proseslerinde yüksek ÇY'ye bağlı olarak artan AKM konsantrasyonu, gerek ihtiyaç duyulan çözünmüş oksijen miktarının artmasına gerekse de çökeltme özelliğinin kötüleşmesine neden olmaktadır. Biyolojik proseslerin yüksek ÇY değerine özellikle nitrifikasyon için ihtiyaç duyulmaktadır.

MBR'lerin bir diğer avantajı da sentetik toksik organik maddelerin biyolojik ayrışmasını sağlayan özel mikroorganizmaların yüksek ÇY değerlerinde daha etkin çalışmasına imkan sağlamasıdır (Krauth ve Staab, 1994; Ishida ve diğ., 1993; Chaize ve Huyard, 1991).

Tablo 2.5: Konvansiyonel yöntemlerle MBR'nin karşılaştırılması

Konvansiyonel	MBR
Düşük AKM(3–5 g/L)	Yüksek AKM (8–30 g/L)
Düşük aktif ÇY	Yüksek aktif ÇY
Sadece flok form bakteri	Tüm çeşit bakteri yaşamı
Hızlı bakteri büyümesi	Düşük çamur üretimi
Özel bileşenli bakteri için düşük şans	Özel bileşenli bakteri için iyi şans
Düşük kaliteli çıkış suyu	Yüksek kaliteli çıkış suyu

2.2.6. MBR'lerin Dezavantajları

MBR proseslerin dezavantajlarının başında membran modüllerinin yüksek yatırım maliyetleri gelmektedir. MBR işletim maliyeti genellikle konvansiyonel atıksu arıtmaya göre daha yüksektir. MBR'de arıtma süreci tek bir havuzda gerçekleştiği için sistem mekanik ve kontrol açısından konvansiyonel sistemlere göre daha karmaşıktır. Ancak % 100 otomasyon sayesinde işletim kolaylaşır. İşletim sırasında zamanla membran gözenekleri tıkanır ve arıtılmış su akışı azalır, bunu engellemek için belirli aralıklarda basınçlı hava/su ve kimyasallarla (sitrik asit ve sodyum hipoklorür) gözenekler temizlenir. Yapılan tüm bu membran temizliği ise sistem maliyetine yansır. Tüm bu temizlik işlemi otomatik yapılır. Ancak bu kimyasallar için az hacimlerde de olsa biriktirme amacıyla depolama tankları gerekir. Membranların kendisi de maliyete sahiptir ve kullanım süreleri bu maliyeti direk olarak etkilemektedir. Biyokütle, kolloidler, çözünebilir organik maddeler, inorganik çözeltiler ve hücre dışı polimerik maddeler gibi çeşitli faktörler membranların çalışmalarını sınırlamaktadır. Bunlar membran yüzeyinde birikerek tıkanma ve kek oluşumuna sebep olmaktadır (Judd, 2002a).

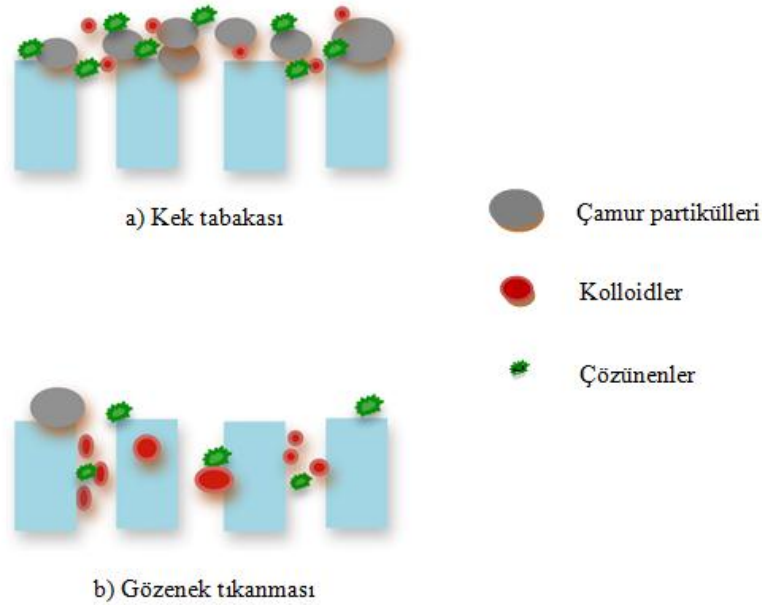
2.2.7. MBR'lerin Kullanım Alanları

- Evsel ve endüstriyel nitelikli atıksuların ileri arıtımı
- Özellikle su havzalarına deşarj limitlerinin sözkonusu olduğu durumlar
- Yüksek kirlilik içeren suların arıtımı
- Atıksulardan sulama suyu elde edilmesi ve geri kazanım projeleri
- Konvansiyel yöntemler için yerleşim alanının yetersiz kaldığı projeler
- Kapasite artışlarında atıksu arıtma tesisinin yetersiz kaldığı projeler
- Yüksek su tüketimi olan proseslerde atıksuyun geri kazanımı

2.2.8. Membran Kirlenmesi, Tanımı, Sınıflandırılması ve Kontrolü

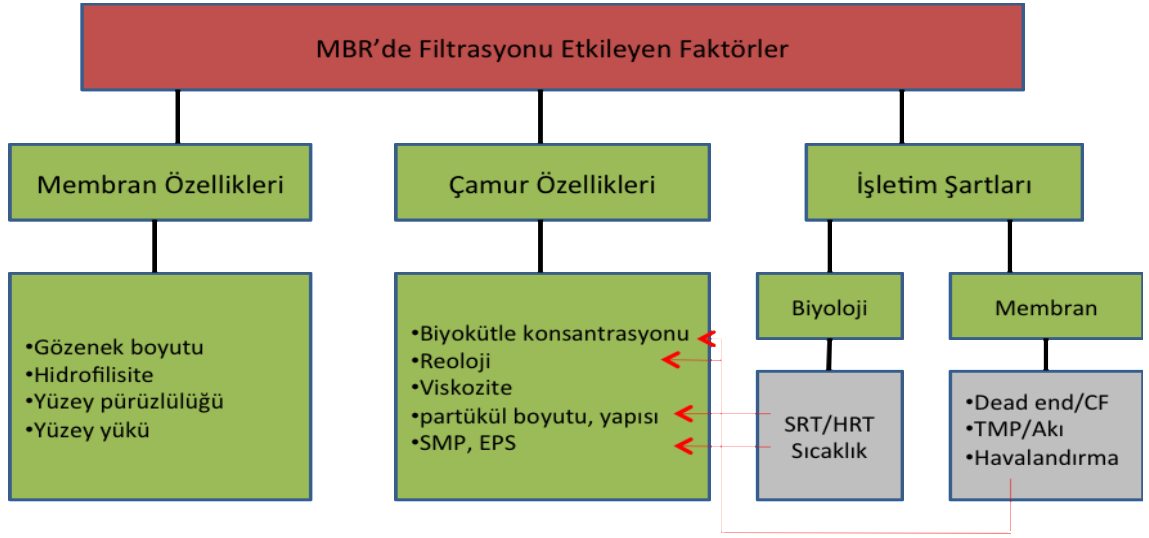
MBR'ler ile iyi bir çıkış suyu kalitesi elde edilmesine karşın geleneksel sistemlere göre daha az kullanılırlar. Bunun en önemli sebeplerinden biri membranların kirlenerek tıkanmasıdır. Kirlenme membran akısını düşürmekte, buna bağlı olarak da temizlemek için geri yıkama ve kimyasallar işletim maliyetini artırmaktadır. Kirlenme, membran yüzeyinde veya membran gözeneklerinde meydana gelebilir. Membranlarda iki tip

kirlenme olmaktadır. Bunlardan biri geri dönüşümlü kirlenmedir. Bu kirlenmede yüzeyde oluşan jel ve kek tabakası havalandırma ve fiziksel geri yıkamayla giderilmektedir. Diğer kirlenme türü de geri dönüşümsüz kirlenmedir. Bu kirlenmede ise çözünmüş ve koloidal maddeler gözeneklere adsorbe olmakta ve bu kirleticiler kimyasallarla temizlenmektedir. MBR'lerde meydana gelen membran kirlenme prosesinin şematik gösterimi şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13: MBR'lerde meydana gelen membran kirlenme prosesinin şematik gösterimi (Lin ve diğ., 2014)

Membran kirlenmesine etki eden 3 faktör şekil 2.14'te şekilde görülmektedir. Bu faktörler membran özellikleri, çamurun özellikleri ve işletim şartlarıdır. Membran özelliklerine porozite, gözenek boyutu, hidrofilitate, yüzey yükü ve yüzey pürüzlülüğü gibi parametreler etki etmektedir. Çamur özelliklerinden askıda katı madde (AKM), partikül boyut dağılımı, viskozite, hücre dışı polimerik maddeler (EPS) ve çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP) olarak sıralanabilir. İşletim şartlarından ise pH, sıcaklık, havalandırma debisi, hidrolik kalış süresi, ÇY, ön arıtma, işletim akısı, kritik akı, geri yıkama ve kimyasal yıkama ve sıklığıdır. Tüm bu parametreler göz önüne alındığında membran kirlenmesinin ne kadar kompleks olduğu görülmektedir (Dizge, 2011).



Şekil 2.14: Membran tıkanmasına etki eden faktörler (Khongnakorn ve diğ., 2007)

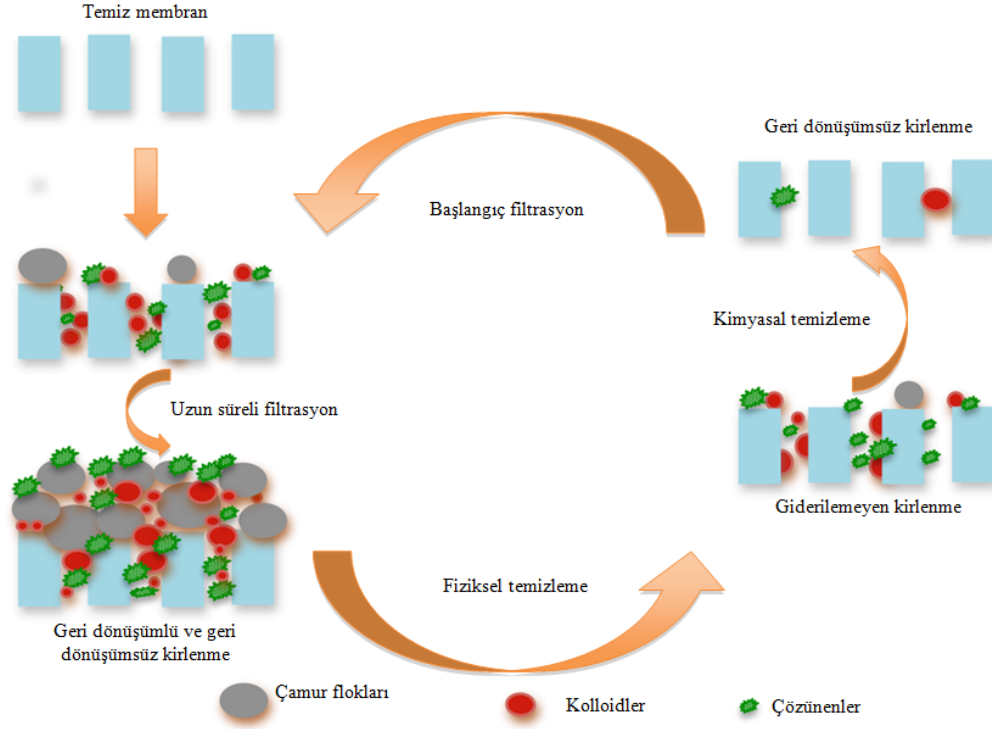
2.2.8.1. Membranlarda geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirlenme

Membran kirlenmesi çok komplekstir. Organik maddeler, kolloidler, inorganik maddeler ve bunların boyutları membran kirlenmesine etki ederler. Eğer kirleticiler membran gözeneklerinden büyükse gözenek çeperlerinde adsorpsiyon, membran gözeneklerinden küçükse (çözünmüş maddeler gibi) gözeneklerde tıkanıklığa sebep olur. Fakat floklar ve kolloidler gibi kirleticiler membran gözeneklerinden büyükse membran yüzeyinde kek tabakası oluşturma eğilimindedir. Membran kirlenmesinin genel bir tanımı olmayıp farklı araştırmacılar tarafından farklı tanımlamalar yapılmaktadır.

Membran kirlenmesinde geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirlenme vardır. Geri dönüşümlü kirlenme fiziksel ve kimyasal yöntemlerle kirleticiler membran yüzeyinden uzaklaştırılabilirler. Geri dönüşümsüz kirlenmede ise kimyasal yöntemler dahil hiçbir şekilde kirliliğin giderilemediği kirlenme türüdür.

Meng ve diğ., (2009) giderilebilen kirlenme, giderilemeyen kirlenme ve geri dönüşümsüz kirlenme olmak üzere üç tip kirlenmeden bahsetmişlerdir. Şekil 2.15'te görüldüğü gibi giderilebilen kirlenme, fiziksel temizleme (geri yıkama) ile kolayca

uzaklaştırılabilirken, giderilemeyen kirlenme kimyasal temizlemeye gereksinim duyar. Giderilebilir kirlenme ve geri dönüşümlü kirlenme aynıdır.



Şekil 2.15: MBR'de geri dönüşümlü ve geri dönüşürülemez kirlenmenin şematik gösterimi

Geri dönüşümlü kirlenmeye membran üzerinde gevşek olarak tutunan kirleticilerden kaynaklanırken geri dönüşürülemez kirlenmede güçlü tutunan kirleticilerden kaynaklanır. Geri dönüşümlü kirlenmede kek tabakası oluşumundan kaynaklanıp geçici olurken geri dönüşürülemez kirlenmede gözeneklerde tıkanıklığa neden olduğundan kalıcıdır (Dizge, 2011).

2.2.8.2. Biyokirlenme, organik kirlenme ve inorganik kirlenme

MBR'lerde kirlenme biyokirlenme, organik kirlenme ve inorganik kirlenme olmak üzere 3 ana kategoride sınıflandırılabilir. Membran kirleticilerinin oluşum mekanizmasını anlamak kirlenme kontrolü için daha etkili yaklaşımlar önermeye ve geliştirmeye yardımcı olacaktır.

Biyokirlenme: Biyokirlenme membran üzerinde birikme, büyüme ve bakteri hücreleri veya flokların metabolizması ile ilgilidir (Pang ve diğ., 2005; Wang ve diğ., 2008b). Atıksuların arıtımı için kullanılan MF ve UF gibi düşük basınçlı membranlar için biyokirlenme temel problemdir, çünkü MBR'lerdeki çoğu kirleticiler (özellikle mikrobiyal floklar) membran gözenek boyutundan çok daha büyüktür. Tek hücrelerin veya hücre kümelerinin membran yüzeyinde birikmesiyle biyokirlenme başlar ve biyokek oluşturmalarıyla devam eder. Birçok araştırmacı, bakteriler tarafından salgılanan SMP ve EPS'nin de membran yüzeyindeki biyokirlenmede ve kek tabakasının oluşumunda önemli rol oynadıklarını belirtmişlerdir (Flemming ve diğ., 1997; Liao ve diğ., 2004; Ramesh ve diğ., 2007). Bakteri hücrelerinin depolanması; taramalı elektron mikroskopi (SEM), konfokal lazer taramalı mikroskopi (CLSM), atomik kuvvet mikroskopi (AFM) ve membrandan direkt gözlem (DOTM) gibi tekniklerle görülebilmektedir. DOTM ve CLSM membran biyokirlenmesini karakterize etmek için yoğun olarak kullanılmaktadır (Li ve diğ., 2003; Jin ve diğ., 2006; Yun ve diğ., 2006; Zhang ve diğ., 2006a; Hwang ve diğ., 2007; Lee ve diğ., 2007). Ng ve diğ., (2006b) CLSM tekniğini membran yüzeyi üzerindeki bakteri dağılımını tespit etmek için uygulamış ve bakterilerin membran üzerinde oldukça fazla bulunduğunu rapor etmişlerdir. Yun ve diğ., (2006) ise yapmış oldukları çalışmada, biyofilm yapısını karakterize etmişler ve MBR'de boya atıksularının arıtımında biyofilmin membran geçirgenliği üzerine etkisini analiz etmişlerdir. Çalışma neticesinde, membran geçirgenliğinin biyofilmin yapısal parametreleriyle (porozite, biyohacim gibi) çok yakın ilişkili olduğunu bulmuşlardır. Bu tekniklerin kullanılarak biyokirlenme mekanizmasının incelenmesi, flok/hücre depolama prosesi ve mikro yapı/kek tabakasının oluşumunun anlaşılmasında yardımcı olmaktadır. Ayrıca, mikrobiyal topluluk yapıları Polymerase Chain Reaction Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (PCR-DGGE) ve Fluorescence In Situ Hybridization (FISH) gibi mikrobiyolojik metotlar kullanılarak araştırılabilmektedir.

Organik Kirlenme: MBR'lerde organik kirlenme, biyopolimerlerin (proteinler ve polisakaritler gibi) membran üzerinde depolanması olarak tanımlanır. Küçük boyutlarından dolayı biyopolimerler membran üzerinde daha çabuk depolanabilirler.

Metzger ve diğ., (2007) ise MBR'lerde depolanan biyopolimerleri karakterize etmek için kapsamlı bir çalışma yapmışlardır. Membran filtrasyonundan sonra fiziksel yıkama, geri yıkama ve kimyasal temizleme kullanılarak kirlenme tabakası üst tabaka, orta tabaka ve alt tabaka olmak üzere fraksiyonlara ayrılmıştır. Sonuçlar, üstteki kirlenme tabakasının çamur floklarına benzer kompozisyona sahip poroz ve gevşek bağlı kek tabakasından oluştuğunu göstermiştir. Ortadaki kirlenme tabakasının SMP ve bakteri kümeleri ile aynı özelliklere sahip olduğu ve yüksek konsantrasyonda polisakkarit içerdiği gözlenmiştir. Alt tabakada, giderilemeyen kirlenme fraksiyonu ve SMP'ye bağlı baskın kirlenme gözlenmiş olup yüksek konsantrasyonda bağlı proteinlere sahip olduğu bulunmuştur. FT/IR, katı ¹³C Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi (NMR) Yüksek Performanslı Boyut Eleme Kromatografisi (HP-SEC) organik kirlenmenin araştırılması için kullanılan güçlü analitik cihazlar olup MBR'lerde organik kirleticilerin tanımlanması ve karakterizasyonu için etkili yaklaşımlar sunmaktadır. FTIR spektrumlarından, biyopolimerlerin temel komponentleri proteinler ve polisakkaritler olarak tanımlanmıştır (Zhou ve diğ., 2007). Kimura ve diğ., (2005) tarafından yapılan çalışmada, organik kirleticilerin proteinler ve polisakkaritler açısından zengin olduğu ve farklı F/M oranının kirleticilerin doğasını değiştirdiği belirtilmiştir. Fakat Rosenberger ve diğ., (2006) tarafından yapılan çalışmada ise polisakkaritlerin ve molekül ağırlığı 12.000 Da'dan daha büyük diğer çökemeyen organik maddelerin membran kirlenmesi üzerinde etkili olduğu bulunmuştur. Ayrıca çamur üst sıvısında bulunan yüksek polisakkarit konsantrasyonunun yüksek kirlenme hızına neden olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmalar, SMP veya EPS'nin organik kirlenmenin kaynağı olduğunu ve MBR kirlenmesinin gelişiminde önemli rol oynadığını doğrulamaktadır. Moleküler boyuta ilaveten membran kirlenmesi, membran üzerinde biriken SMP veya EPS'nin membranlarla afinitesine sıkı sıkıya bağlıdır.

İnorganik Kirlenme: Genelde MBR'lerde membran kirlenmesinde biyokirlenme ve organik kirlenme, inorganik kirlenmeye göre daha çok önemszenmesine rağmen tüm kirletici türleri aktif çamurun membran filtrasyonu süresince eş zamanlı meydana gelmektedir. Ognier ve diğ., (2002) seramik ultrafiltrasyonlu membran modülünün kullanıldığı pilot MBR tesisinde CaCO₃ kirlenmesinin yoğun olduğunu rapor

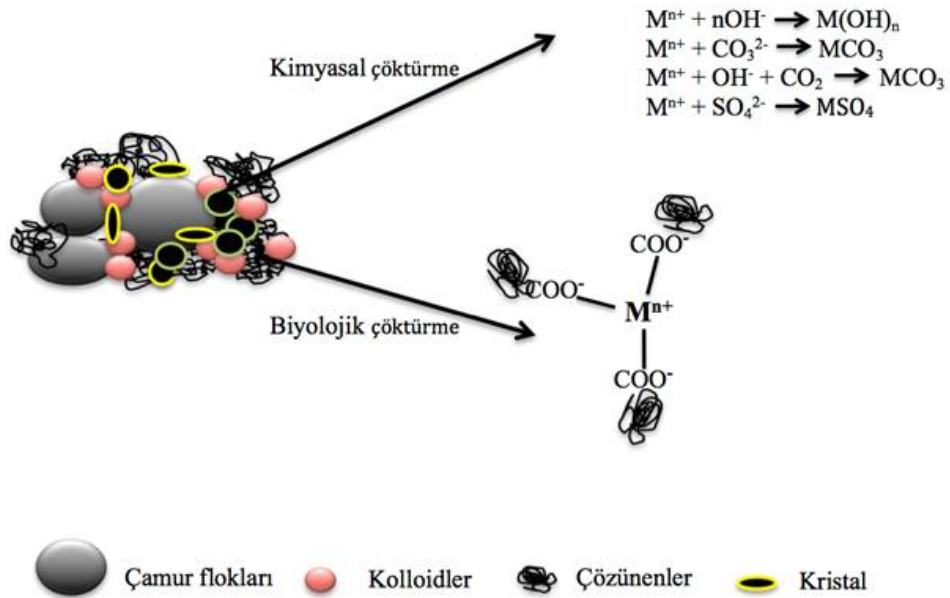
etmişlerdir. Bu çalışmada, sentetik atıksu sert musluk suyuyla hazırlanmış (Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nin konsantrasyonları sırasıyla 120 mg/L ve 8 mg/L) olup aktif çamurun yüksek alkalinitesinin (pH=8–9) CaCO_3 'ün çökmesine sebep olduğu bulunmuştur. Kang ve diğ., (2002) ve Ognier ve diğ., (2002) tarafından yapılan çalışmalarda, inorganik kirlenmenin inorganik membranlarda daha kolay meydana gelebileceği belirtilmiştir. Wang ve diğ., (2008b) kek tabakasının, organik maddeler ve Mg, Al, Fe, Ca, Si gibi inorganik elementlerden oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Lyko ve diğ., (2007) ise metalik maddelerin membran kirlenmesinde biyopolimerlere göre katkısının daha önemli olduğunu bulmuşlardır. Çünkü inorganik maddelerin neden olduğu kirlenme, kimyasal temizlemeyle bile giderilemeyecek kadar zordur (You ve diğ., 2006). Bu sonuçlar, inorganik kirlenmenin MBR'lerde gittikçe daha önemli bir yer tuttuğunu göstermektedir.

İnorganik kirlenme iki yoldan meydana gelebilir: kimyasal çökme ve biyolojik çökme (Şekil 2.16). Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , OH^- gibi kationlar ve anyonlar yüksek konsantrasyonlarda MBR'lerde bulunabilir. Konsantrasyon polarizasyonu da membran yüzeyinde tutulan tuzların daha yüksek konsantrasyonlara çıkmasına öncülük edecektir. Kimyasal çökme, konsantrasyon polarizasyonundan dolayı kimyasal türlerin konsantrasyonu doyumluk konsantrasyonunu geçtiği zaman meydana gelir. Karbonatlar inorganik kirlenmede baskın tuzlardan bir tanesidir. Havalandırma ve mikroorganizmalar tarafından üretilen CO_2 , karbonatların süper doyumluğunu ve çamur süspansiyonunun pH'ını etkileyebilir. Ca, Mg ve Fe gibi metallerin karbonatları membran kirlenme potansiyelini artırabilir (You ve diğ., 2005).

Biyolojik çökme, inorganik kirlenmeye katkıda bulunan bir diğer unsurdur. Biyopolimerler COO^- , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , OH^- gibi iyonlaşabilen gruplar içerir. Metal iyonları bu negatif iyonlar tarafından kolayca tutulabilir. Bazı durumlarda, kalsiyum ve asidik fonksiyonel gruplar (R-COOH), kompleksler ve yoğun biyo-kek tabakası veya jel tabakası oluşturabilirler (Costa ve diğ., 2006). Metal iyonları, depolanmış hücreler ve

biyopolimerlerle köprü kurarak kirlenme tabakasının oluşumunda önemli bir rol oynar ve daha sonra yoğun bir kek tabakası oluşur.

Biyokirlenme, organik kirlenme ve inorganik kirlenme arasında sinerjik bir etkileşim mevcuttur. İnorganik kirlenme MBR'lerde sorun teşkil etmesine rağmen besleme suyunun ön arıtımı ve/veya kimyasal temizleme ile inorganik kirlenmeyi önlemek veya sınırlandırmak mümkündür. Fakat kalsiyum gibi metal iyonların düşük miktarda bulunması, çamurun flokülasyon kabiliyeti üzerine olan pozitif etkisinden dolayı MBR'lerde membran geçirirliiği için yararlı olabilir (Kim ve Jang, 2006). İnorganik çökelmenin giderilmesinde kimyasal temizleme, fiziksel temizlemeden çok daha etkilidir. EDTA gibi kimyasal temizleme maddeleri membran yüzeyinden inorganiklerin gideriminde etkili olabilir. EDTA, Ca^{2+} ile güçlü bir kompleks oluşturarak Ca^{2+} iyonları ile biyopolimerler ligand değiştirme reaksiyonuyla EDTA ile yer değiştirir (Al-Amoudi ve Lovitt, 2007).

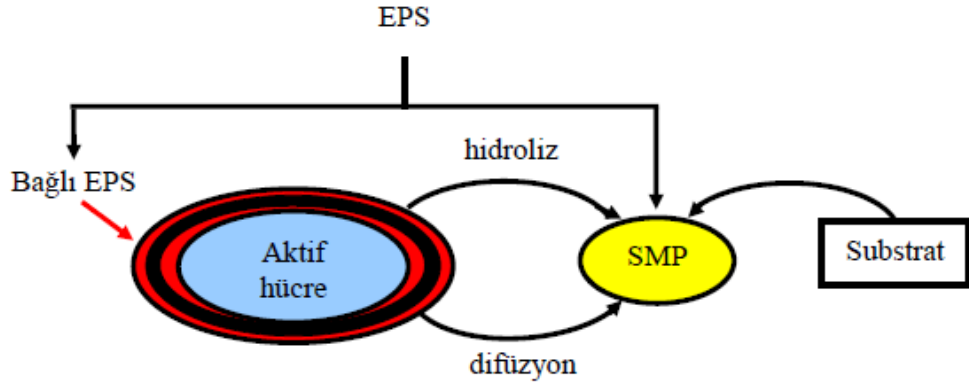


Şekil 2.16: MBR'lerde inorganik kirlenme oluşumunun şematik gösterimi (Al-Amoudi ve Lovitt, 2007)

2.2.8.3. Kirlenme faktörleri ve kontrol yöntemleri

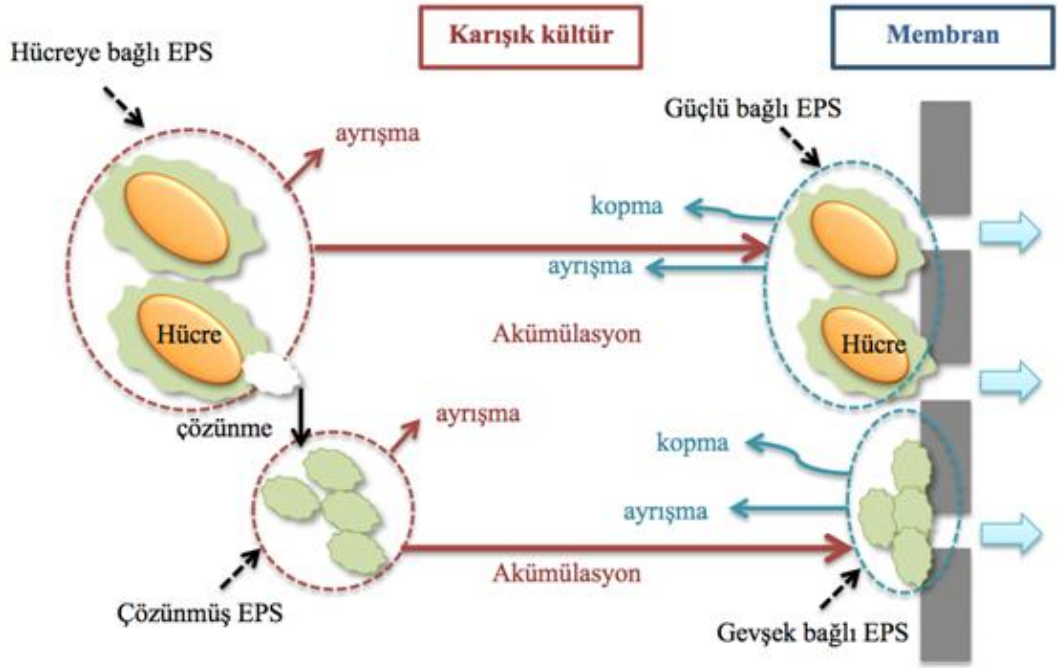
Membran kirlenmesini etkileyen temel faktörler membran malzemesi, biyokütle özellikleri, giriş suyu özellikleri ve işletme şartları olmak üzere dört grupta sınıflandırılabilir (LeClech ve diğ., 2006). Bu faktörlerin arasınada kompleks etkileşimler olmakta ve bu da membran kirlenmesinin anlaşılmasını zorlaştırmaktadır. MBR'lerde kirlenme davranışı, çamur özellikleri ve hidrodinamik şartlardan direkt etkilenir. Fakat işletme şartları (örneğin ÇY, HKS ve F/M) ve giriş suyu membran kirlenmesi üzerinde indirek etkiye sahiptir. Literatürde son yapılan araştırmalara göre membran kirlenmesine neden olan temel faktörlerin SMP, EPS ve hidrodinamik şartlar olduğu birçok araştırmacı tarafından ortaya konulmuştur.

Bağlı EPS: Bağlı EPS veya çözünmüş formdaki EPS olarak da adlandırılan SMP, MBR'lerde membran kirlenmesine neden olan temel faktörler olarak göz önüne alınmaktadır. Bağlı EPS proteinler, polisakkaritler, nükleik asitler, lipitler, hümik asitleri içerir ki bunlar hücre çeperinin dışında veya yüzeyinde bulunur. SMP, substrat metabolizması ve biyokütle parçalanmasından çözeltiye serbest bırakılan organik bileşiklerin havuzu olarak tanımlanabilir (Barker ve Stuckey, 1999). Bağlı EPS ve SMP arasındaki ilişki çok komplekstir. EPS ve SMP için Laspidou ve Rittmann (2002) tarafından önerilen teoride hücreler, aktif biyokütle oluşturmak için elektron verici substratlardan elektronları kullanır ve bağlı EPS'yi üretirler. Bağlı EPS'nin bir bölümü biyokütle ürünlerine hidroliz edilir. Bazı SMP'ler aktif biyokütle tarafından kullanılabilirken bazıları biyokütle tarafından adsorbe edilir ve daha sonra bağlı EPS oluşturur (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: EPS'nin bağılı EPS ve SMP fraksiyonu (Le-Clech ve diğ., 2006)

MBR kirlenmesine Bağılı EPS'nin etkisi; Bağılı EPS'nin hem flokları üç boyutlu matriks olarak bir arada tutan temel flok componentlerini içerdiği hem de MBR sistemlerinde anahtar membran kirleticisi olarak rol oynadığı rapor edilmektedir. Cho ve diğ., (2005b) bağılı EPS ve spesifik kek direnci arasında yakın bir ilişki olduğunu bulmuş ve fonksiyonel bir eşitlik geliştirmiştir. Çoğu çalışmalar ise bağılı EPS'nin membran kirlenmesiyle düşük bir korelasyona sahip olduğunu göstermiştir (Rosenberger ve Kraume, 2003; Yamato ve diğ., 2006). Bağılı EPS konsantrasyonu çamur hacim indeksi, floklaşma kabiliyeti, hidrofobisite, yüzey yükü ve çamur viskozitesi gibi çamur özelliklerine yakından bağlıdır. Bu nedenle, bağılı EPS ve membran kirlenmesi göz önünde bulundurulurken bağılı EPS'nin etkisini hafifletmek için çamur özellikleri kontrol edilmelidir. Şekil 2.18'de membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS'nin davranışı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.18: MBR’de membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS’nin davranışı (Nagaoka ve Akoh, 2008)

MBR’lerde bağlı EPS’nin kontrolü ve davranışı: Literatüre göre MBR’ler canlı mikroorganizmalar ve metabolitlerini içerdiği için, bağlı EPS’nin sistem içerisinde direkt olarak kontrolünü sağlayan etkili bir yöntem henüz geliştirilememiştir. Bu nedenle, özellikle son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğu çamur süspansiyonunu modifiye etmek için uygun işletme parametreleri bulmaya odaklanmıştır. ÇY, MBR performansını etkileyen en önemli işletme parametrelerinden bir tanesidir (Dizge 2011).

Cho ve diğ. (2005b), ÇY azaldıkça 5000 mg/L AKM şartlarında çamur floklarındaki bağlı EPS miktarının arttığını rapor etmişlerdir. Ng ve diğ., (2006b) yapmış oldukları çalışmada daha uzun ÇY’nin membran akısını iyileştirdiğini göstermiştir (10 gün ve 20 gün ÇY’lerdeki akı 3 gün ve 5 gün ÇY’lerden daha yüksek). Ayrıca çalışmada membran kirlenme hızının, ÇY’nin azalmasıyla artış gösteren SMP ve bağlı EPS konsantrasyonlarının yükselmesiyle arttığı gözlenmiştir. Masse ve diğ., (2006) ÇY’nin 10 günden 53 güne arttığı zaman bağlı EPS içeriğinin 45–70 mg/gVSS’den 20–40 mg/gVSS’ye azaldığını bulmuşlardır. Yukarıda bahsedilen sonuçlar, çok kısa ÇY’nin membran performansına zararlı olabileceğini, çok uzun ÇY’nin ise fazladan membran

kirlenmesine neden olabileceğini göstermektedir. Lee ve diğ., (2003) ÇY'nin 20 günden 40 ve 60 güne arttığında kirlenme direncinin arttığını rapor etmişlerdir. Han ve diğ., (2005) ise ÇY'nin artmasıyla (30, 50, 70 ve 100 gün) kirletici miktarının arttığını ve yüksek çamur viskozitesinden dolayı membran kirlenmesinin de arttığını bulmuşlardır. Rapor edilen bu sonuçlar, bağlı EPS konsantrasyonunu ve membran kirlenmesini kontrol etmek için HRT ve giriş suyuna bağlı olarak membranların optimum ÇY'de 20–50 gün aralığında kontrol edilmesi gerektiğini göstermiştir. Fakat bazı araştırmacılar bunun aksine uzun ÇY'nin membran geçirgenliğinde faydalı olacağını rapor etmişlerdir. Ahmed ve diğ., (2007) membran kirlenmesinin, ÇY 20 günden 40, 60 ve 100 güne arttığı zaman daha az olduğunu belirtmişlerdir.

ÇY, HRT ve organik yükleme hızı (OLR); biyokütle büyümesi ve parçalanmasını yönettiği için bağlı EPS'nin üretimini etkileyen temel işletme parametreleridir. Ayrıca HRT hem biyoreaktörün F/M oranını hem de AKM konsantrasyonunu etkiler. Meng ve diğ., (2007a) F/M oranının artmasıyla yüksek çamur viskozitesi ve yüksek bağlı EPS konsantrasyonları elde edildiğini rapor etmiştir. Bağlı EPS'nin oluşumu mikroorganizmaların büyümesi ile ilgili olup substrat kullanımına bağlı olarak üretilir (Laspidou ve Rittmann, 2002). Bu nedenle, organik yükleme hızı veya F/M oranının artması daha fazla bağlı EPS'nin oluşmasını teşvik edecektir. Buna ilaveten, havalandırma yoğunluğu, çözünmüş oksijen ve giriş substratları bağlı EPS'yi etkileyen önemli parametreler olarak gösterilmektedir. Örneğin havalandırma hızının artmasıyla, çamur floklarının protein/karbonhidrat oranı azalmıştır (Ji ve Zhou, 2006). Li ve Yang (2007b) yapmış oldukları çalışmada 5, 10 ve 20 gün ÇY'lerde glikoz ve sodyum asetat içeren farklı karbon kaynaklarıyla işletilen altı adet laboratuvar ölçekli aktif çamur biyoreaktörü kullanmışlardır. Glikoz ile beslenen çamurun asetat ile beslenen çamurdan daha fazla EPS ürettiği bulunmuştur. Arabi ve Nakhla (2008) yaptıkları çalışmada ise besleme suyunun protein/karbonhidrat oranı ile (P/C=2, 4, 8) bağlı EPS kompozisyonu arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermiştir. Besleme suyunun P/C oranının artmasıyla bağlı EPS'nin P/C oranının da arttığı fakat hem protein hem de karbonhidrat konsantrasyonlarının azaldığı bulunmuştur. Bu sonuçlardan, hem yalnız hem de birbirleriyle kombine olan birçok faktörün bağlı EPS'nin oluşumunda önemli rol

oynadıkları görülmektedir. Bu nedenle ÇY, HRT, F/M, ÇO gibi faktörlerin bağlı EPS'nin oluşumunda nasıl bir etkiye sahip olduklarının bilinmesi önem taşımaktadır.

Son yıllarda, filamentlerin MBR kirlenmesi üzerine güçlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Meng ve Yang, 2007c; Su ve diğ., 2007; Sun ve diğ., 2007). Filamentli bakterilerin fazla büyümesi, bağlı EPS konsantrasyonunun artmasına öncülük eder ve daha sonra çamurun viskozitesinin ve hidrofobitesinin artmasına neden olur. Ayrıca filamentli bakteriler birbirine dolanabilir ve kirleticileri membran yüzeyine sabitleyebilir. Sun ve diğ., (2007) tarafından filamentler nedeniyle çamur hacim indeksinin arttığı ve buna bağlı olarak TMP'nin ortalama artış hızının da arttığı ve stabil filtrasyon periyodunun azaldığı gözlenmiştir. Filamentler sistem içerisinde selektörler, işletme şartlarının optimizasyonu ve koagülant/klor ilavesiyle kontrol edilebilir (Chudoba ve diğ., 1973a,b; Caravelli ve diğ., 2003). Filamentlerin kontrolü için bir diğer önemli yaklaşım ise çamur için yeterli ÇO ve alkaliniteyi sağlamaktır. Çünkü düşük ÇO veya besleme suyunun düşük pH'sı gibi birçok faktör filamentlerin büyümesine neden olabilir (Liu ve Liu, 2006).

Kirlenme kontrolü için ilgi duyulan diğer bir yaklaşım, aerobik granüler çamur membran biyoreaktör (AGMBR) kullanmaktır. Büyük flok boyutu ve yoğun yapısından dolayı aerobik granüler çamur yüksek bağlı EPS konsantrasyonlarına sahip olmalarına rağmen membran üzerinde daha az depolanma özelliğine sahiptir. Li ve diğ., (2005b) AGMBR'nin membran geçirgenliğinin konvansiyonel MBR'lerden %50 daha fazla olduğunu fakat AGMBR'nin daha fazla giderilemeyen kirlenmeye sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

SMP: Kirlenme davranışı, çamur süspansiyonunun kompleks doğasından dolayı sadece bağlı EPS'den kaynaklanmamaktadır. Son zamanlarda, MBR kirlenmesinde SMP'nin etkisi daha çok önem kazanmıştır (Rosenberger ve diğ., 2005; 2006; Jeong ve diğ., 2007; Drews ve diğ., 2008; Paul ve Hartung, 2008). Membran rejeksiyonu nedeniyle

SMP, MBR'lerde çok daha kolay biriktirilir ki bu olay çamur süspansiyonunun filtrelenebilirlik kabiliyetinin kötüleşmesine neden olur. Geng ve Hall (2007) karışık kültürde SMP miktarı ve flok boyut dağılımının kirlenmeyi önemli derecede etkileyen en önemli özellikler olduğunu fakat membran kirlenmesiyle bağlı EPS içeriği arasında direk bir ilişki olmadığını belirtmiştir. Çoğu çalışma, membran kirlenmesine SMP'deki polisakkaritlerin proteinlerden daha çok katkıda bulunduğunu göstermiştir (Rosenberger ve diğ., 2006; Yigit ve diğ., 2008).

Lyko ve diğ., (2007, 2008) tam ölçekli MBR sisteminde kirli membrandan ekstrakte edilen bağlı EPS'de ve süzüntüde SMP'yi analiz etmişler ve çözülmüş hümk maddelerin, metal katyonlarla kompleks oluşturan karbonhidratların ve çözülmüş organik karbonun membran kirlenmesinde önemli etkilere sahip olduklarını bulmuşlardır. Bu araştırmalar, MBR'lerde SMP'nin varlığının membran kirlenmesini önemli ölçüde etkilediğini, SMP konsantrasyonunun ve kompozisyonunun da göz önünde bulundurulması gerektiğini göstermiştir. Ayrıca MBR çıkışında SMP varlığı, suyun geri kullanılması için ilave arıtma basamaklarına (MBR+RO prosesinde RO kirlenmesi gibi) ihtiyaç göstermesi ve SMP açısından zengin suların deşarjında ilave çevresel sorunlar yaratacağı (çözülmüş organik azot bulunması gibi) için istenmemektedir.

MBR'lerde SMP'nin kontrolü ve davranışı; SMP membranlar üzerinde birikebileceği gibi membran gözeneklerinin içine de nüfuz edebilir. Membran kirleticilerinin membran yüzeyinde birikmesi veya ayrılması, membran yüzeyine doğru partikül konveksiyonu ve membran yüzeyinden bulk çözeltiliye doğru depolanan partiküllerin geri taşınım hızı ile hesaplanır. Membran filtrasyonunda geri taşınım mekanizmaları atalet kaldırma, kesme etkili difüzyon ve Brownian difüzyonunu içerir. Kolloidlerin geri taşınımını kontrol etmek bazı kirletici maddelerin boyutlarının küçük olmasından dolayı zordur. Genelde SMP'nin kontrolü iki yaklaşımla gerçekleştirilebilir. İşletme parametrelerinin ayarlanması (ÇY, ÇO konsantrasyonu, sıcaklık, havalandırma gibi) ve SMP konsantrasyonunu azaltmak için adsorbentlerin veya koagülantların ilavesi.

İşletme parametrelerinin ayarlanmasıyla SMP'nin kontrolü; SMP'nin üretimi, birikimi ve gideriminde çeşitli proses parametrelerinin etkisi araştırmacılar ve mühendisler için ilgi odağı olmuştur. Barker ve Stuckey (1999) konvansiyonel aktif çamur proseslerinde SMP üretimini etkileyen proses parametrelerini HKS, OYH, ÇY, substrat türü, sıcaklık, biyokütle konsantrasyonu ve reaktör tipi olarak özetlemiştir. Shin ve Kang (2003) 20 gün ÇY'de, 112 mg/L çözülmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonunda ve 6 saatlik HKS'de üretilen SMP'nin 4.7 mg ÇOK/L olduğunu ve %57'sinin de membran tarafında tutulduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca uzun ÇY'de çalıştırılan MBR reaktörde ve çıkışta SMP konsantrasyonunun biraz arttığı, daha sonra stabil olduğu ve sonunda azaldığı bildirilmiştir. Lee ve diğ., (2003) ÇY'nin (20–60 gün) azalmasıyla membran kirlenmesinde SMP'nin katkısının azaldığını bulmuştur. Zhang ve diğ., (2006b) tarafından yapılan çalışmada Kubota düz tabaka membranlı batık MBR sistemi 10 günlük kısa ÇY ve 30 günlük orta ÇY'de işletilmiştir. Kararlı şartlarda işletim boyunca, üst sıvıdan ve floklardan ekstrakte edilen EPS'nin toplam miktarının aynı organik yükleme hızında iki ÇY için de aynı olduğu bulunmuştur. Ancak, çamur süspansiyonundaki çözülmüş polisakkarit konsantrasyonunun 10 günlük ÇY'de 30 günlük ÇY'den %100 daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Liang ve diğ., (2007) kolay parçalanabilen sentetik atıksu için 10, 20 ve 40 günlük farklı ÇY'lerde işletilen MBR'de SMP üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. MBR'de SMP birikiminin kısa ÇY'lerde daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Benzer bir şekilde, Rosenberger ve diğ., (2006) 8 günlük ÇY'de polisakkarit konsantrasyonunun 3–15 mg/L aralığında değişirken 15 günlük ÇY'de 3–8 mg/L aralığında değiştiğini bulmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi birçok çalışmada ÇY'nin artmasıyla SMP konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle, uygun işletim parametrelerinin seçilmesiyle MBR'lerde SMP konsantrasyonunun kontrol edilmesi mümkündür.

MBR'lerde SMP biyoparçalanma, adsorpsiyon veya diğer mekanizmalarla büyük ölçüde elimine edilir (Drews ve diğ., 2006). Drews ve diğ., (2007) yaptıkları çalışmada değişen çevre koşullarının SMP eliminasyonu üzerine olan kantitatif etkilerini kapsamlı bir çalışma ile araştırmışlardır. Çalışmada, ÇO ve nitrat konsantrasyonunun SMP

eliminasyonu üzerinde bir etkiye sahip olduğu ve düşük ÇO konsantrasyonunda SMP eliminasyonunun daha düşük olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, Min ve diğ., (2007) sınırlı ÇO şartları altında çamur süspansiyonunun, daha yüksek kek direncine neden olan daha büyük miktarlarda yüksek molekül ağırlıklı bileşikler içerdiğini gözlemlemişlerdir. Düşük ÇO konsantrasyonu, aktif çamur hücrelerinin flokülasyonunun zayıflamasına neden olur ki bu yüzden ÇO konsantrasyonunun azalması, çamur üst sıvısındaki küçük partiküllerin sayısının ve çözünmüş KOİ'nin artmasına neden olur (Kang ve diğ., 2003; Jin ve diğ., 2006). Sonuç olarak, ÇO konsantrasyonunun yüksek olması çamur süspansiyonunun filtrelenebilirliğinin artmasına neden olur (Kang ve diğ., 2003).

Ani sıcaklık değişimleri, SMP'nin serbest kalmasına ve kirlenme hızlarında artışa öncülük eder. Düşük SMP konsantrasyonlarını sağlayabilmek için biyoreaktörde yeterli oksijen sağlanmalı ve ani sıcaklık değişimlerinden kaçınılmalıdır (Drews ve diğ., 2007). Morgan-Sagastume ve Grant Allen (2005) sıcaklığın 30°C'den 45°C'ye yükseltilmesinde çamur floklarının flokülasyonunda bozulma meydana geldiği ve bunun da SMP konsantrasyonunda ve bulanıklıkta bir artışa neden olduğu bulunmuştur. Bilindiği gibi viskozite sıcaklıktan etkilenir ve sıvının viskozitesi sıcaklığın artmasıyla azalır. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda viskozite arttığı için membran direncinde bir artış gözlenir. Sıcaklığa bağlı olarak direnç artışının başlıca nedenleri aşağıdaki gibi sayılabilir:

- Düşük sıcaklıklarda biyokütlenin flok boyutunun azalmasının porların tıkanmasına sebep olması,
- Brownian difüzyon katsayısından hesaplanan partiküllerin geri taşınım hızının düşük sıcaklıklarda azalması ve bu olayın kirleticilerin membran üzerindeki kalış sürelerinin artmasına sebep olması,
- Sıcaklığın azalması ile KOİ giderim veriminin azalması ve buna bağlı olarak reaktörde çözünmüş ve partiküler KOİ konsantrasyonunun artmasına sebep olması.

Yukarıda sözü edilen tüm bu faktörlerden dolayı düşük sıcaklıklarda, kirletici maddelerin membran yüzeyinde depolanması artar ve membran filtrasyonunu olumsuz etkilenir. Ayrıca substrat tipi ve giriş suyunun kompozisyonu, SMP oluşumunu ve eliminasyonunu etkiler. McAdam ve diğ., (2007) tarafından yapılan çalışmada karbonlu substratın, floklaşma stabilitesi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Örneğin asetik asit zayıf floklaşma oluşumuna neden olduğu için yüksek konsantrasyonda küçük partiküllerin (kolloidler ve çözünmüş maddeler gibi) artmasına neden olduğu ve diğer taraftan etanolün güçlü flokların büyümesini teşvik ettiği bulunmuştur.

Adsorbent/koagülantların ilavesiyle SMP'nin kontrolü; Çamur süspansiyonuna adsorbent veya koagülantların ilavesi, kolloidler ve çözünmüş maddelerin seviyesini azaltır veya çamurun flokülasyon kabiliyetini artırır. Kirlenme kontrolü için toz aktif karbon (TAK) ilavesi basit ve etkili bir yöntemdir. TAK hem biyolojik olarak aktifleştirilmiş karbon oluşumunu sağlar hem de çamur süspansiyonunda biyopolimerleri adsorbe eder (Ng ve diğ., 2006a). MBR'lerde TAK ilavesi biyokütle gelişimi için katı bir destek sağlar ve flok kırılmalarını azaltır (Hu ve Stuckey, 2007). Ayrıca biyolojik olarak aktifleştirilmiş karbon floklarının oldukça güçlü ve yoğun yapısı membranların üzerinde partikül birikiminin önlenmesine yardımcı olur. Akram ve Stuckey (2008) batık anaerobik MBR'nin performansı üzerine TAK ilavesinin etkilerini çalışmışlardır. 1.67 g-TAK/L varlığında ince kolloidler ve çözünmüş madde adsorpsiyonunun kombine edildiği ve ince kek tabakası oluşumu nedeniyle akıda önemli bir artışın olduğu (2'den 9 L/m²/h) bulunmuştur. Ancak 3.4 g-TAK/L ilavesi, akının azalmasına (5 L/m²/h) neden olmuştur. Akı azalmasına yüksek TAK konsantrasyonlarında çamur viskozitesindeki artışın neden olabileceği sonucuna varılmıştır.

Yapılan araştırmalar optimum dozajda olan TAK ilavesinin membran akısını önemli derecede iyileştirdiğini göstermiştir. Koagülantlar, yük nötralizasyonu ve köprü kurma

yöntemleriyle SMP giderebilir (Wu ve diğ., 2006). Örneğin optimum kalsiyum konsantrasyonu ilavesi; daha düşük SMP konsantrasyonuna, daha düşük filamentli bakteri konsantrasyonuna ve daha iyi flokülasyona neden olur ki bu faktörler kek direnci ve gözenek tıkanması direncinin azalmasına neden olur (Kim ve Jang, 2006). Birçok çalışmada koagülant olarak alum, demir (III) klorür, ve kitosan kullanılmıştır (Iversen ve diğ., 2008; Ji ve diğ., 2008; Koseoglu ve diğ., 2008; Song ve diğ., 2008; Tian ve diğ., 2008; Zhang ve diğ., 2008c). Zhang ve diğ., (2008c) optimum konsantrasyonda demir (III) klorür ilavesinin hem üst sıvıda molekül ağırlığı MA>10 kDa SMP'nin azaldığını hem de 1–10 mm aralığındaki küçük partiküllerin (çamur flokları) fraksiyonunun azaldığını rapor etmişlerdir. Membran akısının veya çamur filtre edilebilirliğinin artması aynı zamanda kullanılan koagülanta da bağlıdır. Ji ve diğ., (2008) yaptıkları çalışmada, MBR'lerde membran kirlenme hızını değişik koagülantların ilavesiyle araştırmışlar ve en iyi sonuçların koagülant ilavesiz MBR > Al₂(SO₄)₃ ilaveli MBR > Kitosan ilaveli MBR > Polimerik demir (III) sülfat ilaveli MBR sırasında elde edildiğini bulmuşlardır. Adsorbent ve koagülantlara ilave olarak, katyonik polimerik kimyasallar da kirlenme kontrolünde kararlı ve başarılı performanslarından dolayı tercih edilmektedirler (Koseoglu ve diğ., 2008). Polimerik koagülantların daha fazla pozitif yük ve daha uzun zincirli moleküller sağladığı bu nedenle de çamur süspansiyonunun filtrenebilirlik kabiliyeti üzerine monomerik koagülantlardan daha iyi bir etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir (Wu ve diğ., 2006). Son zamanlarda, MBR'lerde membran kirlenmesini azaltmak için membran kirliliğini azaltıcı olarak adlandırılan modifiye katyonik polimerler geliştirilmektedir (Guo ve diğ., 2008; Koseoglu ve diğ., 2008). MBR'lerde polimer ilavesinin birçok avantajı vardır. Polimer ilavesi aktif çamurun flokülasyonunu iyileştirir. SMP de aynı zamanda flokülasyon boyunca mikrobiyal floklar tarafından tutularak bağlı EPS'nin konsantrasyonunda artışa neden olur (Hwang ve diğ., 2007). Polimer ilavesi havalandırma maliyetini %40–55 azaltabilir (Yoon ve diğ., 2007). Lee ve diğ., (2007) tarafından yapılan bir çalışmada optimum polimer dozajı 0.025 mg/mg MLSS olarak bulunmuştur. Eğer polimer ilavesi optimum polimer dozajından fazla olursa çözünmüş maddeler mikrobiyal floklardan bulk çözeltiye serbest bırakılabilir. Çoğu polimerler biyokütle aktivitesi üzerinde ya hiç ya da önemsiz bir negatif etkiye sahiptir (Iversen ve diğ., 2008). Bu araştırmalar, çamur süspansiyonuna koagülant ilavesinin SMP kontrolü veya eliminasyonu için etkili ve uygun bir metot olduğunu göstermektedir. Fakat halen

cevaplanması gereken birçok problem vardır (örneğin koagülant ilave edildikten sonra SMP komponentlerinin değişimi, SMP üretimi ve eliminasyonunun dinamik prosesi, membran üzerinde SMP'nin birikmesi ve ayrılması gibi). Dahası, koagülant veya adsorbent ilavesinin biyokütle topluluğu veya biyokütle metabolizması üzerindeki potansiyel etkilerinin göz önünde bulundurulması ve araştırılması gerekmektedir. Ayrıca koagülant veya adsorbent olarak kullanılan bazı kimyasalların deşarjı, potansiyel bir çevresel risk teşkil edebilir (Iversen ve diğ., 2009). Bu noktada biyokütle ve çevre dostu koagülant veya adsorbentlerin (toz aktif karbon, kitosan gibi) kullanımı tercih edilmelidir.

Hidrodinamik şartlar: Hidrodinamik şartların membran kirlenmesi üzerine etkileri; Bilimsel araştırmalar ve gerçek uygulamalarda batık MBR'ler çapraz akış MBR'lerden daha popüler olduğu için hidrodinamik şartlar üzerinde yapılan son zamanlardaki çalışmaların çoğu havalandırma ihtiyacını azaltmaya yönelik odaklanmıştır. Çapraz akış MBR'de, membran kirlenmesi çapraz akış hızının arttırılmasıyla kontrol edilebilir. Batık MBR'de ise havalandırma ile meydana getirilen kesme kuvveti (shear-stress) ile kontrol edilebilir. Burada havalandırma ile sadece biyokütle oksijen sağlanmakla kalmaz aynı zamanda membran kirlenmesini azaltmak için membran yüzeyi de temizlenmiş olur. Havalandırma, bir resirkülasyon pompasına ihtiyaç duymaksızın membran yüzeyinde bir kesme kuvveti oluşturmada kullanılabilir. Hong ve diğ., (2002) pilot ölçekli batık MBR kullanarak havalandırmanın kek tabakası giderimi ve vakum basıncı üzerine olan etkilerini test etmiş ve çalışma neticesinde havalandırmanın filtrasyon şartlarını yöneten oldukça önemli bir faktör olduğu sonucuna varılmıştır. Havalandırma hem çamur floklarının boyutu hem de membran filtrasyonunu veya kirlenme kontrolünü sınırlayan önemli bir parametredir. Yüksek havalandırma hızı membranlara biyokütle bağlanmasını azaltır fakat aynı zamanda biyokütle özellikleri üzerinde olumsuz bir etki yaratır. Çok fazla havalandırma, çamur floklarının kırılmasına ve SMP üretimine neden olur. Yüksek havalandırma hızında kolloidler ve çözünmüş maddeler temel membran kirleticileri olarak göz önünde bulundurulur çünkü kolloid ve çözünmüş maddelerin yarattığı dirençler kesme kuvvetinin arttırılmasıyla etkili bir şekilde giderilemez (Fan ve Zhou, 2007).

Membran kirlenmesini azaltan uygun hidrodinamik şartlar; MBR gibi düşük basınçlı membran proseslerde hava kabarcığı büyüklüğü ve akış hızı hidrodinamik şartlar ile enerji ihtiyacında önemli rol oynarlar. Fane ve diğ., (2005) hava kabarcığı büyüklüğünün membran kirlenmesine olan etkisini 0.5 ve 1.0 mm çapa sahip iki nozulu kullanarak ortaya koymuşlardır. Büyük olan nozulda küçük nozula kıyasla daha büyük hava kabarcığı üretilmiştir. Ancak, $dTMP/dt$ olarak karakterize edilen kirlenme kontrolü, daha küçük boyutta hava kabarcığı üreten küçük nozulun kullanılmasıyla fark edilir derecede iyileştirilmiştir. Prieske ve diğ., (2008) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise daha küçük boyuttaki hava kabarcığının (1 mm) büyük boyuttaki hava kabarcıklarından (2 ve 3 mm) daha az sirkülasyon hızına neden olduğu belirtilmiş ve büyük boyuttaki hava kabarcığının membran yüzeyini temizlemede daha etkili olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak membran üzerinde meydana gelen sürüklenme ve kaldırma kuvvetlerinin yüksek sirkülasyon hızlarından dolayı daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Buna ilaveten, belirli şartlar altında kesikli havalandırma ile sürekli filtrasyondan daha iyi kirlenme kontrolü sağlanabilir ve aynı zamanda enerji gereksinimleri azaltılabilir. Sonuç olarak, hava kabarcığının büyüklüğünün artmasıyla akının artışının temelde membran üzerinde meydana gelen kesme kuvvetinin artması ve gaz fazının yarattığı yüksek türbülans dolayısı ile bulunduğu bulunmuştur.

Batik düz tabaka (flat-sheet) membranlar arasındaki boşluk aralığı da kirlenme kontrolü için önemlidir. Boşluk aralığı 7 mm'den 14 mm'ye arttırıldığında kirlenme de daha fazla artmıştır (Ndinisa ve diğ., 2006a). Havalandırma şiddetine ilaveten çamur süspansiyonunun reolojik özellikleri hem oksijen transferi hem de membran yüzeyine yakın taşınım olayı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Örneğin çamur viskozitesinin artışı, membrana yakın yerlerde hidrodinamik şartları zayıflatacak ve membran yüzeyinde kesme kuvvetinde keskin bir azalmaya neden olacaktır (Meng ve diğ., 2007b). Van Kaam ve diğ., (2008) yaptıkları çalışmada, kesikli havalandırma modundaki işletim ile MBR kirlenmesinin etkili bir şekilde önlenebileceğini önermişlerdir. Hidrodinamik şartların uygunluğu MBR'lerde membran kirlenmesini azaltan etkili yaklaşımlardan birisidir. Hidrodinamik şartlar havalandırma şiddeti, hava

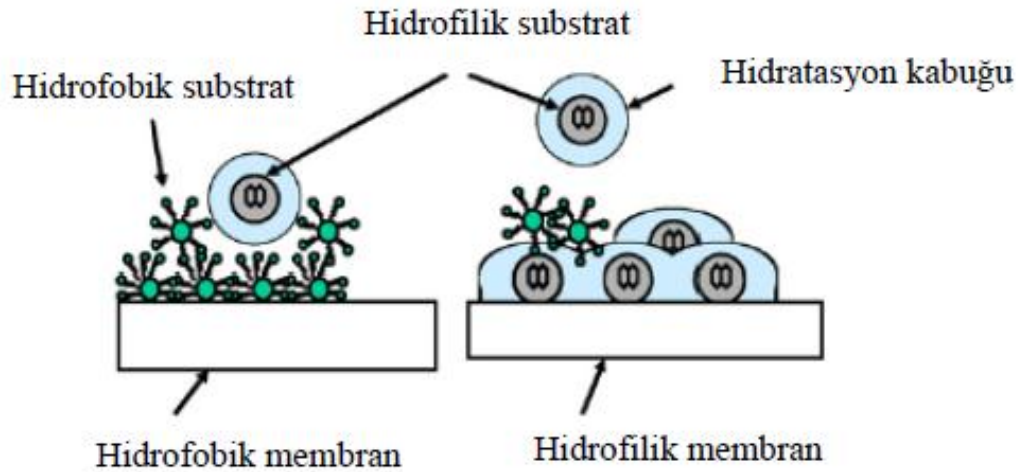
kabarcığı büyüklüğü, membran modül konfigürasyonu, MLSS konsantrasyonu ve çamur viskozitesi gibi özelliklerle oldukça yakın ilişkiye sahiptir. Bu nedenle, MBR'lerde hidrodinamik şartlar çok kompleks olup havalandırma ve membran modülünün optimizasyonu, geliştirilen çeşitli modeller ve simülasyonlar ile kombine edilerek hidrodinamik şartların geliştirilmesine katkı sağlayabilir.

Yukarıda bahsedildiği üzere bağlı EPS, SMP ve hidrodinamik şartların yanı sıra ultrasound, ozon ve elektrik alan kullanılarak çamurun modifiye edilmesi de kirlenmeyi kontrol etmek için uygulanmaktadır (Chen ve diğ., 2007; Huang ve Wu, 2008; Sui ve diğ., 2008; Wen ve diğ., 2008). Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde ultrasound'un bazı işletme şartlarında membrana zarar vermesine rağmen membran kirlenmesini etkili bir şekilde kontrol edebileceği gösterilmiştir (Wen ve diğ., 2008). Bir diğer ilgi duyulan metot ise elektrik alanının kullanılmasıdır. Bu metotta elektrik alan kolloidlerin ve çamur floklarının membran yüzeyi üzerinde depolanmasını önler. Bu yöntemlere ilave olarak, yeni filtrasyon modlarının ve/veya geri yıkama yöntemlerinin geliştirilmesi MBR kirlenmesinin kontrolünde uygulanabilir (Wu ve diğ., 2008a, b).

2.2.9. MBR performansı üzerine membran özelliklerinin etkisi

Gözenek boyutu, porozite, yüzey yükü, pürüzlülük, hidrofilitite/hidrofobisite gibi membran özellikleri MBR performansında özellikle membran kirlenmesinde önemli etkilere sahiptir. Filtrasyonda uygun gözenek boyutlarının belirlenmesi 1990'larda yoğun olarak araştırılmıştır. Gözenek boyut dağılımı membran performansını etkileyen muhtemel parametrelerden bir tanesi olmaktadır. Dar bir gözenek boyut dağılımı hem MBR prosesinde hem de konvansiyonel membran ayırma prosesinde membran kirliliğini kontrol etmek için tercih edilir. Membran malzemesi her zaman farklı gözenek boyutları, morfoloji ve hidrofobisitesinden dolayı değişik kirlenme özellikleri gösterir. Poliviniliden florid (PVDF) ve polietilen (PE) membranların evsel atıksu arıtımında kullanıldığı bir çalışmada, polietilen (PE) membranın kirlenmeyi önlemede daha üstün olduğu bulunmuştur (Yamato ve diğ., 2006). MBR proseslerde kullanılan membranın kirlenme davranışı, kirleticiler (SMP/EPS gibi) ve membran arasındaki afiniteyle belirlenir. Zhang ve diğ., (2008b) EPS ve üç farklı polimerik ultrafiltrasyon membran arasındaki afiniteyi araştırmış ve üç membran arasındaki afinite sırasının

Poliakrilonitril (PAN) < Poliviniliden florid (PVDF) < Polietersülfon (PES) olduğunu gözlemiştir. Alüminyum, zirkonyum ve titanyum oksit gibi inorganik membranlar üstün hidrolik, termal ve kimyasal direnç gösterir. Paslanmaz çelik membran MBR için kullanılmış ve yüksek süzütü akısının elde edildiği görülmüştür. Böylece paslanmaz çelik membranın yüksek sıcaklığa sahip atıksuların arıtımında potansiyel bir kullanıma sahip olduğu rapor edilmiştir (Zhang ve diğ., 2005b; Zhang ve diğ., 2006d). Paslanmaz çelik membran biyoreaktörlerde termofilik bakteriler yüksek sıcaklıklarda işletildiğinde MBR’de kültüve edilebilir. Fakat bu inorganik membranlar yüksek maliyetlerinden dolayı büyük ölçekli MBR tesislerinde tercih edilmezler. Ayrıca, inorganik membranlar şiddetli inorganik kirlenmeye (struvite oluşumu gibi) öncülük edebilir. Bu yüzden inorganik membranlar sadece yüksek sıcaklığa sahip atıksuların arıtımı gibi bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Genelde kirleticiler ve membran arasındaki hidrofobik etkileşimlerden dolayı hidrofobik membranlarda hidrofilik membranlara göre daha çabuk membran kirlenmesi meydana gelir (Şekil 2.19). Sonuç olarak, hidrofobik membranların rölatif olarak hidrofiliğe modifiye edilmesinde membran kirliliğini azaltma yöntemlerinde daha fazla önem verilmektedir (Yu ve diğ., 2005a,b; Chang ve diğ., 2002a; Le-Clech ve diğ., 2006).



Şekil 2.19: Membran yüzeyinde hidrofilik ve hidrofobik substratların adezyon mekanizması (Tansel ve diğ., 2006)

2.3. MEMBRAN YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

Yeni membran malzemelerinin geliştirilmesinin ana amacı, membran modüllerinin yüksek yatırım maliyetlerini azaltmak ve membran akısını arttırmaktır. Atıksu arıtımı için MBR'de polipropilen hollow fiber mikroporoz membranların (PPHFMMs) kirlenmeye karşı özelliklerini geliştirmek için PPHFMMs membranın NH_3 ve CO_2 plazma işlemi ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir (Yu ve diğ., 2005a,b; Yu ve diğ., 2008). Suyun temas açısı NH_3 ve CO_2 plazma işleminden sonra önemli ölçüde azalmıştır çünkü $-\text{NH}_2$ grupları ve $-\text{COOH}$ grupları membran yüzeyine aşılmıştır. NH_3 ve CO_2 plazma ile işlem görmüş PPHFMMs'nin kirlenme indislerinin modifiye edilmemiş PPHFMMs'den çok daha düşük olduğu belirtilmiştir. Plazma işlemi, diğer yüzey modifikasyon teknikleriyle kıyaslandığında birçok avantaja sahip olmasına rağmen halen bazı engellere sahiptir. Örneğin, plazma işleminin kimyasal reaksiyonu çok komplekstir, bu yüzden modifiye edilmiş yüzeyin kimyasını detaylı olarak anlamak zordur (Yu ve diğ., 2007).

Membranların yüzey özelliklerini değiştirmek için, sentetik membranların yüzeyleri fiziksel kaplama ve kimyasal kaplama olmak üzere iki yöntem ile modifiye edilir (Carragher, 1980, Rad, 1998).

2.3.1. Fiziksel Kaplama

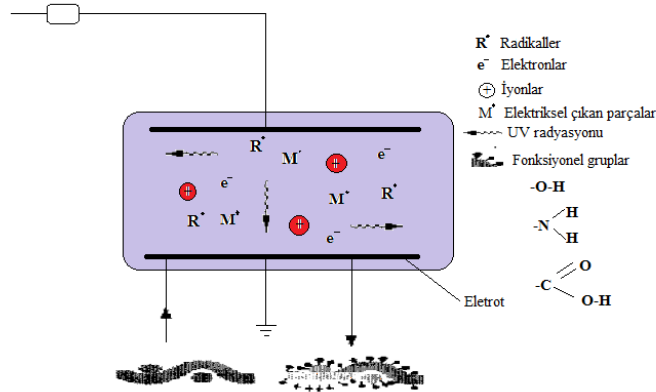
Bu tür kaplamada kullanılan polimer kaplanacak materyal üzerinde yoğuşmaya benzer bir işlemle birikerek bir film tabakası oluşturur.

2.3.2. Kimyasal Kaplama

Kimyasal kaplamada ise ara yüzey polimerizasyonu ile kaplanacak materyal üzerinde polimerik bir film oluşturulur. Uygun bir sıvı ortamında kaplanacak materyal ve kaplanacak polimerin monomeri bulunmaktadır. Yüzey, aktif madde ve reaktiflerin yardımıyla kaplanacak materyal-sıvı ara yüzeylerinde polimerizasyon sağlanır. Böylece oluşan polimerin katı yüzeye tutunmasıyla kaplama işlemi gerçekleştirilir (Ha, 1997).

2.3.3. Plazma Polimerizasyonun Genel Özellikleri

Plazma, maddenin dördüncü hali olarak tanımlanır. Başlıca iki türdür: "Sıcak plazma" ve "soğuk plazma". Genel olarak plazma, yüksek sıcaklıkta kuvvetli elektrik veya magnetik alanların etkisi ile oluşur. Güçlü bir elektriksel boşalım da plazma oluşturabilir. Plazma ortamında enerji kazanan serbest elektronlar, ortamdaki diğer atomlar ve moleküllere çarparak enerjilerini transfer ederler. Şekil 2.20'de plazma işlemi mekanizması görülmektedir. Bunların da birbirleriyle reaksiyona girmeleri sonucu ortamda çok değişik tür ve sayıda yeni moleküller, atomlar, radikaller, iyonlar, vb. oluşur. Plazma, gaz sıcaklığına bağlı olarak yüksek sıcaklık plazması ve düşük sıcaklık plazması olmak üzere iki başlık altında incelenebilir (Li ve diğ.,1997; Tusek ve diğ.,2001). Güneş sisteminde meydana gelen nükleer patlamalar ve kontrollü füzyon reaksiyonları yüksek sıcaklık plazmasına örnek olarak verilebilir. Düşük sıcaklık plazması ise sıcak plazma ve soğuk plazma olmak üzere yine iki başlık altında incelenmektedir. Lamba ışıması, elektrik arki ve diğer yüksek güç boşalımları sıcak plazmaya örnek olarak verilebilir. Düşük basınçta gerçekleşen yük boşalım plazmaları soğuk plazmaya örnektir. Sıcak plazmada, ortamda esas olarak çok sayıda iyon vardır. Soğuk plazmada ise diğer elemanlardan da önemli miktarda bulunur (Kabayashi, 1970).



Şekil 2.20: Plazma işlemi mekanizması

Herhangi bir elektriksel boşalımın plazma olarak adlandırılabilmesi için öncelikle ortamdaki pozitif ve negatif yüklü elemanların sayısı bir birine eşit olmalıdır. Plazma

kimyasının ilgilendiği elektriksel boşalılarda elektron yoğunluğu 10^9 ile 10^{12} cm^{-3} ve elektron enerjileri 10^{-10} eV civarındadır. Plazmanın oluştuğu elektrik boşalımında elektron sıcaklığı ile gaz sıcaklığı birbirinden çok farklıdır. Örneğin elektronların sıcaklığı 10^9 - 10^{12} K değerlerinde iken, gaz fazın sıcaklığı 300–400 K civarındadır (Yasuda, 1985).

Plazma ortamına konan bir materyal yüzeyinde kopma ("etching") veya birikme ("deposition") oluşur. Plazma koşullarının ayarlanmasıyla bu iki prosesten birinin etkin olması söz konusudur. Bu uygulamalarda plazmada kaplamanın iki önemli avantajı vurgulanmaktadır. Bunlar kaplamanın çok homojen kalınlıkta ve ince olmasıdır. Organik maddelerin plazma ortamında polimerizasyonu ve böylece materyal üzerinde bir polimerik kılıfın oluşturulması için yalnızca düşük sıcaklık plazmasının uygulanması söz konusudur. Bunun başlıca nedeni materyal yüzeyinde oluşan organik polimerik yapının yüksek sıcaklıkta kolaylıkla degrades olmasıdır.

Plazma polimerizasyonu radyasyonla uyarılan polimerizasyona benzer. Radyasyon polimerizasyonunda monomerin bulunduğu ortama radyasyon uygulanır (UV ışınları vb.). Radyasyonun etkisi ile öncelikle monomerdeki çift bağlar etkilenir. Bağlardan biri kırılarak radikal oluşur ve bunlar da diğer monomer moleküllerini uyararak polimerleşmeyi sağlar. Radyasyon polimerizasyonunda, kimyasal maddeler ile uyarılarak elde edilen polimerlerden yoğun çapraz bağlarla bağlı, genellikle üç boyutlu yapılara ulaşılır. Radyasyon polimerizasyonu ile plazma polimerizasyonu arasındaki benzerlikte bu yapıdır. Plazma ortamında da genellikle buna benzer yüksek oranda çapraz bağlı, çözücülerde çözünmeyen, eritilip akıtılmayan kısaca "termoset" olarak adlandırılan polimerik yapılar oluşur (Yasuda, 1981).

Plazma polimerizasyonu ile radyasyon polimerizasyonu arasındaki en önemli fark doz hızının plazma ortamında radyasyona göre 10^6 kat daha fazla olmasıdır. Bu yüksek doz hızı, plazma ortamında kullanılan monomer yapısından çok farklı yapıda polimerik

filmlerin oluşmasına yol açabilmektedir. Plazma ortamına gelen monomer hızla parçalanarak orjinal yapısını kaybetmektedir. Oluşan yeni moleküllerin kaplanacak materyal yüzeyine ulaşip yüzeyde birikene kadar parçalanması veya tam bunun karşıtı küçük parçacıkların birleşerek yeni bileşikler oluşturması söz konusudur. Tüm bu uyarılmış moleküler, iyonlar, radikaller, vb. yüzeye ulaşınca, yüzeyle ve birbirleriyle etkileşerek, materyal yüzeyinde çapraz bağı üç boyutlu polimerik bir yapı oluşturmaktadırlar.

2.3.4. Plazma Polimerizasyon Mekanizması

Genel olarak, materyal yüzeyleri ile düşük basınçta meydana gelen yük boşalımı plazmasının reaksiyonları üç başlık altında özetlenmiştir (Tusek ve diğ.,2001).

Birinci tip reaksiyonlar yüzey reaksiyonları olarak bilinir. Bu reaksiyonlarda, gaz fazında bulunan argon, amonyak, karbon monoksit, flor, hidrojen, azot, azot dioksit gibi maddeler ile yüzeydeki türler arasında temelde çapraz bağlanmalar ile yeni fonksiyonel gruplar oluşturulmaktadır.

İkinci tip reaksiyonlar plazma polimerizasyonu olarak bilinen yüzeyde polimer bir film tabakası oluşturan plazma işlemleri olarak bilinir. Plazma polimerizasyonu, gaz fazındaki türler arasındaki reaksiyonları, gaz fazındaki türler ile yüzeydeki türler arasındaki reaksiyonları ve sadece yüzeydeki türler arasındaki reaksiyonları içermektedir. Plazma polimerizasyonunun mekanizması gaz faz ve yüzeyde meydana gelen reaksiyonların her ikisini de içeren polimerizasyon prosesinin karmaşıklığı nedeniyle halen yeterince anlaşılamamıştır. Ortamda mevcut olan çeşitli reaktif gruplar (iyonlar, serbest radikaller gibi) plazma polimerizasyon reaktöründe monomerin polimerizasyonuna katkıda bulunur.

Üçüncü tip reaksiyonlar ise materyal yüzeyinde polimer bir film oluşturmayan sadece yüzeyden aşınma ve kopmalar (ablation/etching) şeklinde meydana gelen plazma

reaksiyonlarını kapsar. Yüzeylerden organik bulaşların uzaklaştırılması için genellikle, oksijen içeren plazmalar kullanılmaktadır.

Plazma polimerizasyonunda, doğru akım (DC), radyo frekansı (RF) veya mikrodalga kullanılabilen yük boşalım sistemleridir. İstenen homojenlik, sistem esnekliği, fiyat ve hız değerlerine göre farklı yük boşalımlarından uygun olanı seçilir.

Plazma polimerizasyonu tekniğinde kullanılan monomerlerin kolaylıkla polimerize olabilen çift bağlar gibi reaktif fonksiyonel gruplara sahip olmaları ve vakum ortamda plazma reaktörüne yeterli miktarda beslemenin yapılabilmesi açısından yük boşalımına uygun buhar basıncına sahip olması gerekmektedir.

Plazma polimerizasyonunda özellikleri değiştirilecek materyal yüzeyinde oluşan polimerin kimyasal yapısı, birikim miktarı (kalınlığı) ve bunların homojenitesini etkileyen birçok parametre vardır. Plazma ortamına konan bir materyal yüzeyinde genellikle kopmalar (etching) veya birikme (deposition) oluşur. Plazma koşullarının ayarlanmasıyla bu iki prosesten birinin etkin olması söz konusudur.

Plazma polimerizasyonunun hızı öncelikle kullanılan monomerin yapısına bağlıdır (Yasuda, 1985). Buna ek olarak, plazma polimerizasyonunun hızına etki eden kontrol edilebilen parametreler reaktör geometrisi, monomer akış hızı, basınç, boşalım gücü, plazma süresi, frekans, elektrot açıklığı vb. makro parametrelerdir (Kaminska ve diğ., 2002). Bu parametrelerin etkileri kısaca özetlenmiştir. Monomerin yapısının doymamışlık derecesinin plazma polimerizasyon hızına etkisi çok önemlidir. Benzer reaksiyon koşullarında, üçlü bağ içeren asetilen ikili bağ içeren etilenden daha hızlı polimerize olmaktadır.

2.3.5. Plazma Polimerizasyon Tekniğinin Avantajları

- Plazma polimerizasyonu ile bir ön koşul aranmaksızın tüm organik bileşikler kullanılarak materyal yüzeylerinin kaplanması yöntemin en önemli avantajıdır.
- Diğer kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında, çok ince ve çok daha homojen kalınlıkta kaplama sağlanabilmektedir.

- Proses son derece temizdir, başka bir ifadeyle klasik proseslerde kullanılan çözücüler, başlatıcılar, stabilizörler, vb. burada gerekli olmadığından ürün çok saftır. Bu özellikle tıp uygulamalarında önemli bir avantaj olarak vurgulanmaktadır.
- Kaplama diğer yöntemlerde bir çok basamakta ve uzun sürede (24 saat gibi) başarılırken burada, tek basamaklı bir işlemle sonuca çok kısa zamanda (1 saatten az) ulaşılmaktadır.
- Düşük sıcaklık plazma polimerizasyonu yönteminin en önemli avantajlarından biri de substrat materyallerin sadece en dışta bulunan tabakalarının modifikasyondan etkilenmesidir. Böylece, modifiye edilen substratların yığın özellikleri değişmediğinden dolayı yüzey özellikleri kontrollü bir şekilde modifiye edilebilmektedir.

Plazma polimerizasyonu organik ve organometalik kimyasal malzemeler içeren çok ince polimer tabakaların (10Å – $1\mu\text{m}$) üretilebildiği tek tekniktir. Plazma ortamında polimerleştirilmiş tabakalar boşluksuz ve çapraz bağlıdır. Bu sebeple çözünmez, termal dengeli, kararlı ve mekanik dayanımı yüksek yapılardır. Ayrıca bu tip tabakalar genellikle, içinde geleneksel polimerlerin, metal ve cam yüzeylerinde olduğu birçok substrat ile tutarlı ve uyumludur.

2.3.6. Plazma Polimerizasyonuna Etki Eden Parametreler

Plazma polimerizasyonunda kaplanacak materyal yüzeyinde oluşan polimerin kimyasal yapısı, birikim miktarı (kalınlığı) ve bunların homojenitesini etkileyen birçok parametre vardır (Yasuda, 1981). Plazma polimerizasyonunda kontrol edilen parametreler reaktör geometrisi, monomer akış hızı, basınç, boşalım gücü, süre vb. makro parametrelerdir. Bu parametrelerin etkileri aşağıda ayrı ayrı ele alınarak özetlenmiştir.

2.3.6.1. Reaktör Geometrisi

Reaktör geometrisi yüzeye biriken polimerin kimyasal yapısı ve kalınlığını, dolayısıyla kaplamanın her iki yönden de homojenitesini etkileyen önemli hususlardan biridir. Plazma polimerizasyonunda değişik şekillerde dizayn edilmiş reaktörler kullanılmaktadır. Reaktörün tübüler, dikdörtgen kesitli veya diğer şekillerde olması monomerin reaktör içinden akış dinamiğini etkiler. Monomerin plazma bölgesinden geçiş hızı (alıkonma süresi) ve şekline (türbülent, laminar, vb.) bağlı olarak birikimin kimyasal yapısı ve homojenitesi değişir.

2.3.6.2. Monomer Akış Hızı

Monomer akış hızınının hem birikim miktarını hemde dolaylı olarak biriken polimer kimyasını değiştirdiği rapor edilmektedir. Monomerin akış hızının artmasıyla genellikle birikim miktarı doğrusal olarak azalır. Düşük monomer besleme hızlarında, konvektif akım terimlerinin etkisinin azalmasıyla difüzyonun baskın olacağı durumda reaktöre beslenen hemen hemen tüm monomerin polimerize olarak yüzeyde birikmesi mümkün olabilmektedir.

2.3.6.3. Sistem Basıncı

Basınç plazma ortamının yapısını dolayısıyla polimerizasyon hızı ve yüzeyde biriken polimer yapısını etkileyen önemli bir parametredir. Elektriksel boşalım öncesi basınç (P_o) ile elektriksel boşalım sırasında basınç (P_g) bir birinden farklıdır. P_o belirli bir akış miktarında pompalama miktarıyla orantılıdır. Pompalama miktarı artıkça P_o miktarı düşer. Gaz moleküllerinin iyonizasyonu ve hızı basınca bağlı olduğundan P_g 'nin değeri polimer birikim hızını ve polimerik kaplamanın kimyasal yapısını etkiler.

2.3.6.4. Boşalım Gücü

Genellikle boşalım gücü artıkça polimer birikim miktarı artar. Elektriksel boşalım reaktör içinde tamamen gerçekleştikten sonra ilave edilen voltaj serbest radikallerin

üretimini artırmadığı, böyle durumlarda monomerin akış miktarının, polimer birikimini belirleyen parametre olarak önem kazandığı not edilmelidir.

2.3.6.5. Süre

Plazma polimerizasyonunda yatışkın duruma ulaşıldıktan sonra, sürenin artmasıyla yalnızca kaplama kalınlığının arttığı, polimerizasyon hızı ve yüzeyde biriken polimerin bulk yapısında önemli bir değişiklik olmadığı söylenebilir. Ancak, Tusek ve diğ., (2001), NH₃ plazması ile Poliamid levhalarını modifiye ettikleri çalışmalarında, azot içeren grupların yapıya girişinin artan işlem süresiyle arttığını ve temas açısının azaldığını; çok uzun işlem sürelerinde ise yüzey yıkımının negatif etkisinin fonksiyonel grupların pozitif etkisine üstün gelmesiyle yüzeydeki amino gruplarının sayısı azalırken temas açısında artış gözlemlendiğini belirtmektedirler.

İç elektrot açıklığı da plazma polimerizasyonun hızını etkileyen önemli bir faktördür. İç elektrot açıklığı daraltıldığında (yüksek elektron yoğunluğu) hız artmaktadır.

2.3.7. Plazma Polimerizasyonunun Uygulama Alanları

Son yıllarda plazma polimerizasyon tekniği, çeşitli maddelerin yüzeylerini, hedeflenen amaca uygun olarak değiştirmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikle;

- Yüzey enerjisinin artırılması veya düşürülmesi
- Biyolojik uygunluğun artırılması
- Yapışma özelliğinin değiştirilmesi
- Hidrofilik ya da hidrofobik karakter kazandırmak

mümkün olmaktadır (Mc Guire ve Kirtley, 1988; Mutlu ve diğ., 1997; Dhadwar ve diğ., 2003). Ayrıca;

- Geleneksel polimerizasyon teknikleriyle polimerleşemeyen doymuş bağ yapısına sahip monomerler plazma polimerizasyonu ile substrat üzerinde yüksek sayıda dallanmış ve çapraz bağlı ince tabakalar oluşturabilmektedir (Yasuda, 1990).

Plazma polimerizasyonu tekniğinin tüm bu üzerinde durulan avantajları nedeniyle, plazma polimerizasyonu uygulanmış yüzeyler birçok pratik uygulamada kullanım alanı bulabilmektedirler. Son yıllarda plazma polimerizasyon tekniği, çeşitli maddelerin yüzeylerini, hedeflenen amaca uygun olarak değiştirmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle membran seperasyon prosesleri yeterli akışın sağlanabileceği ince film kaplamaları gerektirmektedir (Yasuda, 1984). Bu teknikle ayrıca yüzeylere, yüzey enerjisinin artırılması veya düşürülmesi, biyolojik uygunluğun artırılması, yapışma özelliğinin değiştirilmesi, hidrofilik ya da hidrofobik karakter kazandırmak mümkün olmaktadır (Mc Guire ve Kirtley, 1988; Mutlu ve diğ., 1997; Dhadwar ve diğ., 2003). Bu teknik otomobil sanayiinde, mikroelektroniklerde, dekorasyon veya paketlemede, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda olmak üzere geniş kullanım alanına sahiptir.

Bu kullanım alanları içinde biyosensör uygulamalarında da yüzey modifikasyonu için plazma polimerizasyon tekniği sıkça kullanılmıştır. Küçük kütle değişimlerine hassas olan kuvarz kristallerin çevirici olarak kullanıldığı sensör tasarımlarında plazma polimerizasyonu tekniğinin uygulaması özellikle önem taşımaktadır. Muguruma ve Karube'nin yaptığı çalışmada, polietilenimin (PEI) ve γ -aminopropiltrietoksisilan (APTES) kaplı kristaller, etilen diamine plazma polimerize kristallerle karşılaştırıldığında plazma polimerize filmin APTES ve PEI'e göre daha homojen olduğu, antikorların tutuklanmasına imkan verecek amino gruplarını daha çok miktarda içerdiği görülmüştür (Muguruma ve Karube, 1999).

2.3.8. Plazma Yöntemiyle Membran Yüzey Modifikasyonu Yapılan Çalışmalar

Wanichapichart ve diğ., 2009 yaptıkları çalışmada kitosan membranlar argon gazı kullanılarak plazma işlemiyle modifiye edilmiştir. Plazma işleminin membran karakterine etkileri araştırılmıştır. Argon plazma ile kitosan membranlarının ıslanabilirliği, hidrofiliği ve iyonik permeabilitesinin arttığı görülmüştür. Membran yüzeyinde pürüzlülüğün azalması sonucunda etkili por alanı ve membran su nüfuzu azalmıştır. Yüzey yapısındaki C=O, C-H ve C-O fonksiyonel grupların membran iyon değişimi gerçekleşmiştir. Ek olarak bu çalışmada gluteraldehit çapraz-bağlanma ajanı membrandaki fonksiyonel grupları argon plazma kullanılan membrandakine benzer şekilde değiştirmiştir.

Zhou ve diğ., 2010 çalışmalarında boşluklu fiber mikroporlu polipropilen (PPHFMM) membranların kirlenmelerini azaltmak için argon plazma ile yüzey modifikasyonu yapmışlardır. Yüzey hidrofiliği su ile temas açısı ölçümleriyle bulunmuştur. Yüzey modifikasyonundan sonra temas açısının azaldığı ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmüştür. Batık membran biyoreaktöründe yaklaşık 55 saatlik kesintisiz olarak kullanıldıktan sonra, suyla yıkamadan sonraki akı geri kazanımı ve kirlenme sonrası akı oranı sırasıyla %20 ve %143 oranında artmıştır. Bu esnada modifiye edilmemiş membranlarla karşılaştırıldığında yüzeyi modifiye edilmiş membranın 1 dakikalık Argon plazma temizlemesinden sonra akı kaybı %28.6 oranında azaltılmıştır. Morfolojik gözlemler incelendiğinde, Argon plazma işleminden sonra ortalama membran por çapının oyulmuş türlerin birikmesi sonucu azaldığı gözlenmiştir. SMBR'de kullanıldıktan sonra ise ortalama membran por çapının azalmasının sebebi kirlenmelerin birikmesidir. X-ray ve infrared spektroskopi yöntemleri çökeltideki ana kirlenmelerin proteinler ve polisakkarit benzeri maddeler olduğunu teyit etmiştir.

Yu ve diğ., 2008 yaptıkları çalışmada plazma yöntemiyle membranın temas açısı azalmıştır. Modifiye membranlar için bağıl saf su akısı 2 dk'ya kadar plazma ile artmaktadır, fakat daha sonra plazma süresinin 2 dakikadan fazla arttırılması ile membrandaki bağıl saf su akısı azalmıştır. Ayrıca modifiye edilmiş membranların gerilme direncinde ve kopma anındaki uzama gerilmesi oranında da düşüşler gözlenmiştir. Atıksu arıtımı için kullanılan SMBR'deki membranların kirlenmeyi önleyici özellikleri araştırılmıştır. SMBR'de yaklaşık 110 saatlik kesintisiz işlemden sonra, su ve kostik yıkamadan sonraki akı geri kazanımlarının 4 ve 2 dakikalık hava ile plazma yapılmış membranlarda modifiye edilmemiş membranlara oranla sırasıyla %11.66 ve %34.99 daha fazla olduğu görülmüştür. Bu sonuç tersine çevrilebilen kirlenmenin membran yüzeyi kimyasına çok zayıf bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir.

Yu ve diğ., 2008a çalışmalarında atıksu arıtımında MBR'lerde kullanılan boşluklu fiber makroporlu polipropilen membranlar H₂O plazma ile yüzey modifikasyonu yapılarak membranın kirlenme özelliği azaltılmaya çalışılmıştır. Modifiye edilen membranda temas açısı plazma süresi arttıkça azalmıştır. Toplam yüzey enerjisi ve dağılımı azalmış, temizleme süresi arttıkça kutuplu bileşenler artmıştır. Modifiye membranlar için bağlı saf su akısı plazma süresi arttıkça artmaktadır. Ayrıca modifiye edilmiş membranların gerilme direncinde ve kopma anındaki uzama gerilmesi oranında da düşüşler gözlenmiştir. SMBR'de yaklaşık 68 saatlik kesintisiz işlemden sonra, su ve kostik yıkamadan sonraki akı geri kazanımlarınının 1 dakikalık su ile plazma işleminden sonra membranlarda modifiye edilmemiş membranlara oranla sırasıyla %2 ve %3.6, kirlenmeden sonraki akısınının ise %22 daha yüksek olduğu görülmüştür.

Yu ve diğ., 2007 çalışmalarında atıksu arıtımında SMBR'lerde kullanılan boşluklu fiber mikroporlu polipropilen membranlara N₂ plazma ile yüzey modifikasyonu yaparak kirlenmeyi önleyici özellik kazandırmaya çalışılmıştır. Modifiye membranda temas açısı plazma süresi arttıkça azalmıştır. SMBR'de yaklaşık 90 saatlik kesintisiz işlemden sonra, su ve kostik yıkamadan sonraki akı geri kazanımlarınının 8 dakikalık N₂ plazma ile temizlenmiş membranlarda modifiye edilmemiş membranlara oranla sırasıyla %62.9 ve %67.8 daha yüksek olduğu görülmüştür. Plazma işleminden sonra geri dönüşümsüz kirlenme direnci düşmüştür.

Yu ve diğ., 2005 çalışmalarında atıksu arıtımında SMBR'lerde kullanılan boşluklu fiber mikroporlu polipropilen membranlara CO₂ plazma işlemi ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Modifiye membran statik su temas açısı ilk başta zamanla düşmüş daha sonra CO₂ ile plazma süresi arttıkça sabit kalmıştır. CO₂ ile plazma işlemi yapılmış modifiye membranın kirlenme indeksinin modifiye edilmemiş membranlardan daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Yu ve diğ. 2005a, CO₂, H₂O ve N₂ ile plazma yapılan membranlarda en iyi anti fouling karakteri CO₂ ile elde edilmiştir. Bu da yüzeyi karboksil içeren membranların yüzeyi amido veya hidroksil içeren membranlardan daha iyi olduğunu göstermiştir. Yüzey modifikasyon reaksiyonları üzerinde plazma gazlarının kimyasal yapısının güçlü bir etkisi vardır. H₂O ve N₂ ile por çapı nerdeyse hiç değişmemiştir. CO₂ ile por çapı oldukça genişlemiştir.

Wang ve diğ. 2010 çalışmalarında PTFE filmin potasyum permanganat çözeltisi ve nitrik asit karışımı ile hidrofiliği artırılmıştır. İyileştirme süresinin etkisi ve sıcaklığın temas açısına olan etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre kimyasal modifikasyonla temas açısı azalmıştır. 100°C’de 3 saat işlemden sonra temas açısı 133 ± 3°’den 30± 4°’ye düşmüştür. Böylece hidrofobiklikten hidrofiliğe geçmiştir. Hidrofilik gruplar karbonil ve hidroksil temizlemeden sonra yüzeye nüfuz etmektedir. Bundan başka hidrofilik bileşikler potasyum permanganat ile PTFE filmin üzerine adsorplanmıştır. Her iki durumda da hidrofilik grupların nüfuzu ve hidrofilik bileşiklerin adsorpsiyonu sonucu temas açısı önemli ölçüde azalmıştır. Temizlenmemiş ve 60, 80 ve 100°C’de 3 saat potasyum permanganat ve nitrik asitle muamele edilen PTFE’lerde, temizleme sıcaklığının yükselmesiyle adsorplanan madde miktarının arttığı görülmüştür. Bunun sebebi PTFE filminin kuvvetli oksidanla muamelesi sonucu florun açığa çıkmasından dolayı düşük yüzey enerjisi değişmesidir.

Yan ve diğ., 2008 çalışmalarında PPM’ın (polipropilen MF membranları) düşük sıcaklıkta NH₃ kullanılarak plazma işlemi ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. SEM ve X-Ray fotoelektron spektroskopisiyle membran yüzey karakteri ve yapısı incelenmiştir. Por çapı ve dağılımı civa porozimetresiyle değerlendirilmiştir. Modifiye edilmiş membranın statik su temas açısı azalmıştır. 1 dakikalık plazma işlemi gerçekleştirilen membranların relatif saf su akısı maksimum değeri görmüştür. Yüzeyi modifiye edilen membranlar daha iyi rejenerasyon performansı göstermiştir. 1 dakika süre ile modifiye edilmiş membranın su ve kostikle yıkamadan sonraki akı geri kazanımı modifiye edilmemiş membranlara göre sırasıyla %51.1 ve %60.7 daha fazladır. Modifiye

membranların BSA ile kirlenmesi bu sayede önemli ölçüde önlenmiştir. PPM yüksek boş hacmi, iyi kontrol edilen porozitesi, kimyasal inertliği, iyi mekanik dayanımı ve düşük maliyetli bir membran materyalidir. Geri dönüşümsüz kirlenme direnci plazma işleminden sonra düşmektedir.

Saxena ve diğ., 2009 Ar-O₂ karışımı ile yapılan çalışmalarında işlem süresinin oksijen konsantrasyonuna etkisine bakılmıştır. (%60 O₂ ile 10 dk) %44 permeabilite artışı olmuştur. Süre arttıkça permeabilite daha sonra azalmıştır.

Lue ve diğ. 2007 bu çalışmada plazma işlemi yapılarak perflorosülfonik asit (PFSA) membranın yüzey modifikasyonu incelenmiştir. Plazma gazı olarak (C₇F₁₆) ve argon karışımı kullanılmıştır. Sonuçlara göre plazma karışımının PFSA membranın üst tabakasında ince bir florokarbonun polimerize olup depolanmasına yol açmıştır. Plazma çalışma şartları (plazma gücü, reaktör basıncı ve işlem süresi) araştırılmıştır. Radyo frekans gücünün en etkili faktör olduğu görülmüştür. RF gücünün artmasıyla film birikme oranı, yüzey pürüzlülüğü üst florokarbon filmin çapraz bağlamasında artış olmuştur. Yüksek radyo frekans gücü ile membranın iyon değişim kapasitesinde azalma olmuştur. Bunun sebebi sülfonat fonksiyonel gruplarının eksikliği ve florokarbon üst tabakadaki çapraz bağlanmadır.

Finota ve diğ., 2002 çalışmalarında polisikloheksan membranlar üzerinde CF₄ ve argon gaz karışımlarının plazma glow deşarjıyla florinasyon temizlemesi yapılmıştır. AFM ile ölçümlerde temas açısıyla bir korelasyon olduğu görülmüştür. Florinasyon membranın hidrofobikliğini arttırmıştır. Bu etki polimer benzeri membranlara göre amorf silika bezeri membranlarda daha fazla görülmektedir, bunun nedeni de en üst yüzeyin kimyasal yapısından kaynaklandığı söylenmektedir. Son olarak mikroyapılı modifikasyonda plazma yüzey reaksiyonu sırasında polimer benzeri membranın boyu, tane ve agrega dağılımı azalmıştır.

Weibel ve diğ., 2006 Oksijen azot veya akrilik asit içeren düşük güçlü gaz plazma ile poliüretan membranlarının yüzey fonksiyonları değiştirilmeye çalışılmıştır. Plazma işlemiyle poliüretan membranın polar yapısı artırılmıştır. Sonuçlara göre oksijen içeren fonksiyonel gruplarla oksijen, azot içeren gruplarla da azot daha iyi etkileşmektedir. Akrilik asit ile karbonil grupları direkt etkileşmektedir. AA ile plazma polimerizasyonu ile modifiye edilen membran MTBE ayırımında diğerlerine göre daha seçici olduğu görülmüştür.

Cho ve diğ., 2004, bir ultrafiltrasyon membranına (polieter sülfon PM10) oksijen, akrilik asit (AA), asetilen, diaminosikloheksan (DACH) ve heksametildiskloheksan (HMDSO) ile soğuk plazma yüzey modifikasyonu yapmışlardır. Bu çalışmada atıksu arıtımında kullanılan membranın filtrasyon verimine bu modifikasyonların etkileri araştırılmıştır. Oksijen, AA ve DACH plazma işlemine tabi tutulan membranlar daha hidrofilik olmuştur. Temas açısı aralığı 10–50° arasında plazma türüne ve işlem şartlarına göre değişiklik göstermektedir. Oksijenle plazma işlemi yapılan membranlarda en yüksek başlangıç akısı (312–429%) elde edilmiş, fakat modifiye edilmemiş membrana göre daha düşük rejeksiyon (6–91%) görülmüştür. AA ile plazma işlemi yapılan membranlarda en düşük ve en yüksek başlangıç akısı %42 ve %156 olarak farklı plazma şartlarına göre elde edilmiştir, en yüksek rejeksiyon %224 ve %295 tir. Bunların arasında özellikle kirlenme direnci açısından AA ile plazma işlemi yapılmış membranlarda ince negatif yüklü hidrofilik film nedeniyle diğerlerine göre daha iyi sonuç elde edilmiştir. Oksijenle yapılan çalışmada membran yüzeyinin hidrofilikliği ve akı kirlenme direnci iyileşmekte fakat oksijenin oyucu etkisinden dolayı rejeksiyon düşmektedir. DACH ile yapılan çalışmada ise membranın hidrofilikliği ince hidrofilik film oluşumundan dolayı iyi fakat filmin pozitif yüklenmesinden dolayı başlangıç akısı azalmakta ve kirlenme direnci artmaktadır. Hidrofobik modifikasyonların asetilen ve HMDSO ile yapılan çalışmaların akı ve kirlenme direnci üzerine negatif etki yaptığı görülmüştür.

Sun ve diğ., 2006 çalışmalarında PTFE membrana iki aşamalı olarak düşük basınç plazma işlemi ve akrilik asit aşılama kopolimerizasyonu ile yüzey modifikasyonu yapmışlardır. Akrilik asit konsantrasyonunun ve aşılama sıcaklığının film yüzeyin hidrofiliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. PTFE membran yüzeyinin ıslanabilirliği temas açısıyla, yüzey mikroyapıları ve kompozisyonu SEM, FT/IR ve X-Ray fotoelektron spektroskopisiyle incelenmiştir. %30'luk AAC ile 70°C'de 6 saatlik AAC aşılama sonrasında temas açısı ölçümleri sonucunda PTFE film yüzeyinin hidrofiliği artmıştır ve yüzey temas açısı 126°'den 64.8°'ye düşmüştür. PTFE yüzeyi düşük temas açısıyla kitosanın hareketsizleştirilmesinde çok etkilidir. Ortamda amino gruplarının varlığı kitosan hareketsizliğini artırmıştır.

Tu ve diğ., 2005 çalışmalarında genişletilmiş PTFE membranın asetilen/azot plazma işlemi ile yüzey modifikasyonu incelenmiştir. Yüzey hidrofiliğinin besleme gaz karışımındaki azot içeriğinin, RF gücünün ve plazma süresinin artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Plazma işlemi sonrasında temas açısı 125.8°'den 34.1°'ye düşmüştür. Bunun nedeni de amin gruplarının e-PTFE'nin yüzeyine plazma işlemi ile tutunmasındandır.

Kır ve diğ., 2006 çalışmalarında He, Ar, N₂ ve O₂ ile plazma işlemi yapmışlardır. Yüzey modifikasyonu plazma süresine, yoğunluk, güç ve gaz tipi gibi plazma parametrelerine bağlıdır. Plazma işleminden sonra por çapı ve sayısı artarak daha iyi anyon ve molekül geçişi sağlanmıştır.

Bu çalışmada CO₂ plazma ile hidrofobik propilen membran modifiye edilerek hidrofilik yüzey oluşturulmaya çalışılmıştır. 2 dakikalık plazma süresinde maksimum bağıl saf su akışı elde edilmiştir. Akı geri kazanımı su ve kostikle yıkamadan sonra sırasıyla %33.1 ve %27.5 artmıştır. Protein adsorpsiyonu da %50 oranında azalmıştır.

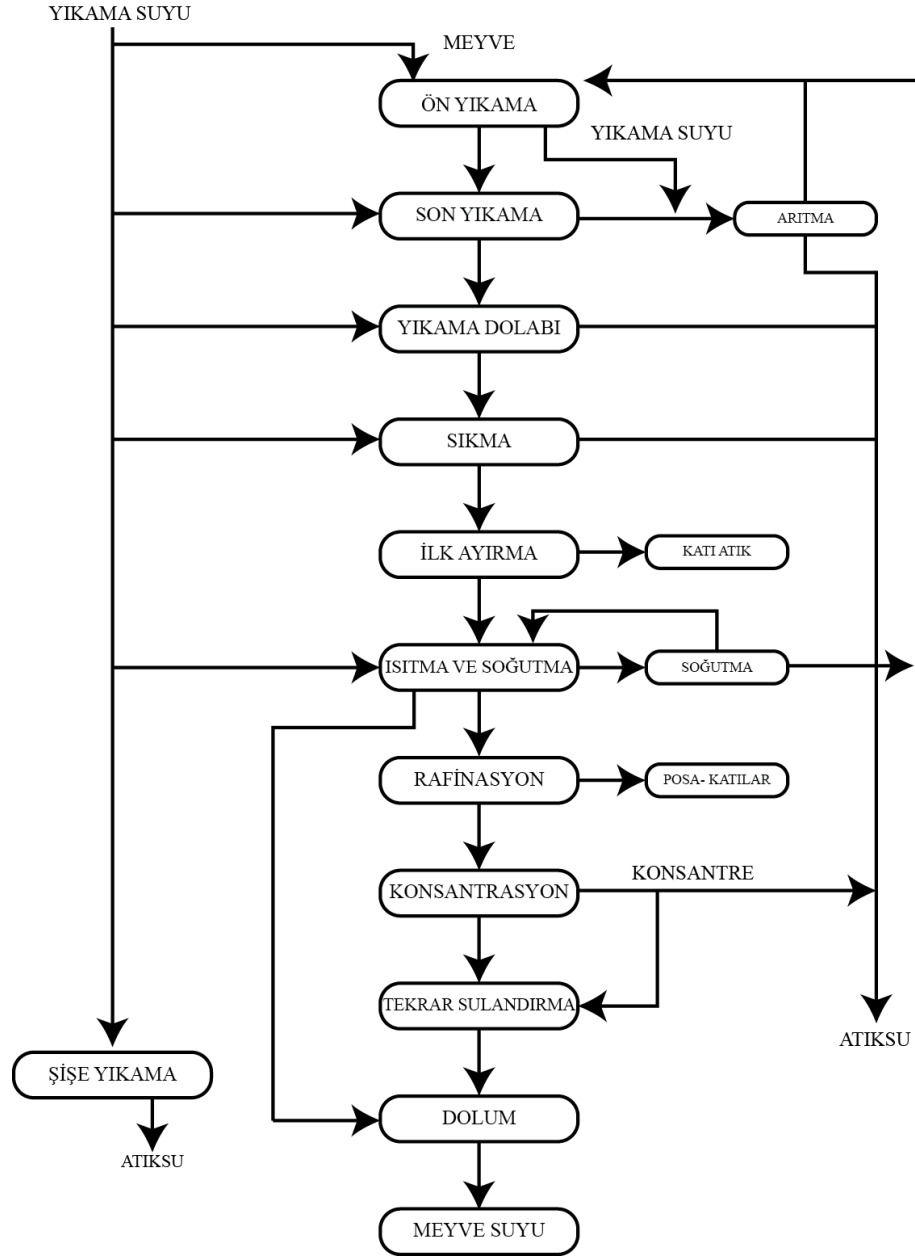
Bu çalışmada polipropilen (PPHFMM) membran NH_3 , CO_2 plazma işleminden sonra akrilamid ve akrilik asit ile aşılama polimerizasyonu ile fotoindükleme yapılmıştır. Su teması açısından düşüş olmuştur. Modifiye edilmiş membranın filtrasyon performansı modifiye edilmeyene göre daha iyi bulunmuştur. Akrilik asitle aşılama yapılan membran en iyi antifouling özelliğine sahip olmuştur. Yüzeyi karboksil içeren membranlar amid içerenlerden daha iyi sonuç vermektedir. Yüzey aşılama yapılan membranlar plazma yapılanlardan daha iyi sonuç vermiştir (Yu ve diğ., 2008b).

2.4. MEYVE SUYU ÜRETİMİNE GİRİŞ

Meyve suyu endüstrisi meyve suyu özleri, meyve suyundan yapılan içecekleri ve saf meyve suları üreten bir endüstridir.

2.4.1. Meyve Suyu Üretimi

Meyve suyu üretimindeki teknik prosedürler, yıkama, sıkma, meyve suyu ekstrasyonu, ilk ayırma, ısıtma, rafine etme ve şişeleme gibi ünitelere ayrılır. Bazı durumlarda sıvı, şişeleme operasyonundan önce konsantre edilir ve daha sonra tekrar sulandırılır. Konsantrasyon prosesinde meyve suyunun aromasının bir kısmı izole edilir ve bu sulandırmadan sonra tekrar ilave edilir. Şekil 2.20’de üretim adımları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.21: Meyve suyu üretim aşamaları

Ekstrasyon yarı geçirgen hücre zarını parçalar. Meyve suyu sıcak su ile ekstrakte edilir ve bu proses yarı osmotik proseslerle hidrostatik basınçlara dayanır, böylece hücre duvarları az zarar görür. Gelen meyveler havuzlarda ön yıkama işlemine alınır. Daha sonra taze su ile bu meyveler tekrar havuzda yıkanır. Üçüncü yıkama işlemi yıkama dolabında (dönen çemberler) gerçekleştirilir. Böylece meyveler üzerindeki tüm ilaç atıklarından ve kirlere kurtulur.

Meyve suyunun ana işlemleri meyve suyu sıkılmasıdır. Ana üretim aşamasında meyve suyu sıkma üç değişik metot kullanılır; Presleme, Ekstrasyon ve Sulandırma.

Preslemede hücre duvarları mekanik olarak kırılır ve ham meyve suyu bir filtreden geçirilir, böylece katı kısım filtrenin üstünde kalır.

Sulandırma yönteminde ise hücre duvarları ve zarları enzimlerle kırılır ve parçalanmayan katılar ayrılarak ham meyve suyu toplanır.

Meyve suyu çeşitli yöntemlerle sıkıldıktan sonra çekirdek, sap, kabuk gibi katı kısımlarının ayrılması için bir ilk ayırma işlemine tabi tutulur. Bu işlemden sonra, hem bakteri üremesini engellemek amacıyla hem de konsantrasyonu artırmak için, ısıtma ve soğutma işlemleri uygulanır. Daha sonra meyve suyu rafine edilerek kalan katılar ve posa ayrılır. İstenen durumlarda konsantrasyon ve tekrar sulandırma işlemi yapılır ve daha önceden yıkanmış şişelere doldurulmak üzere dolum işlemine gönderilir.

2.4.2. Atıksu Özellikleri

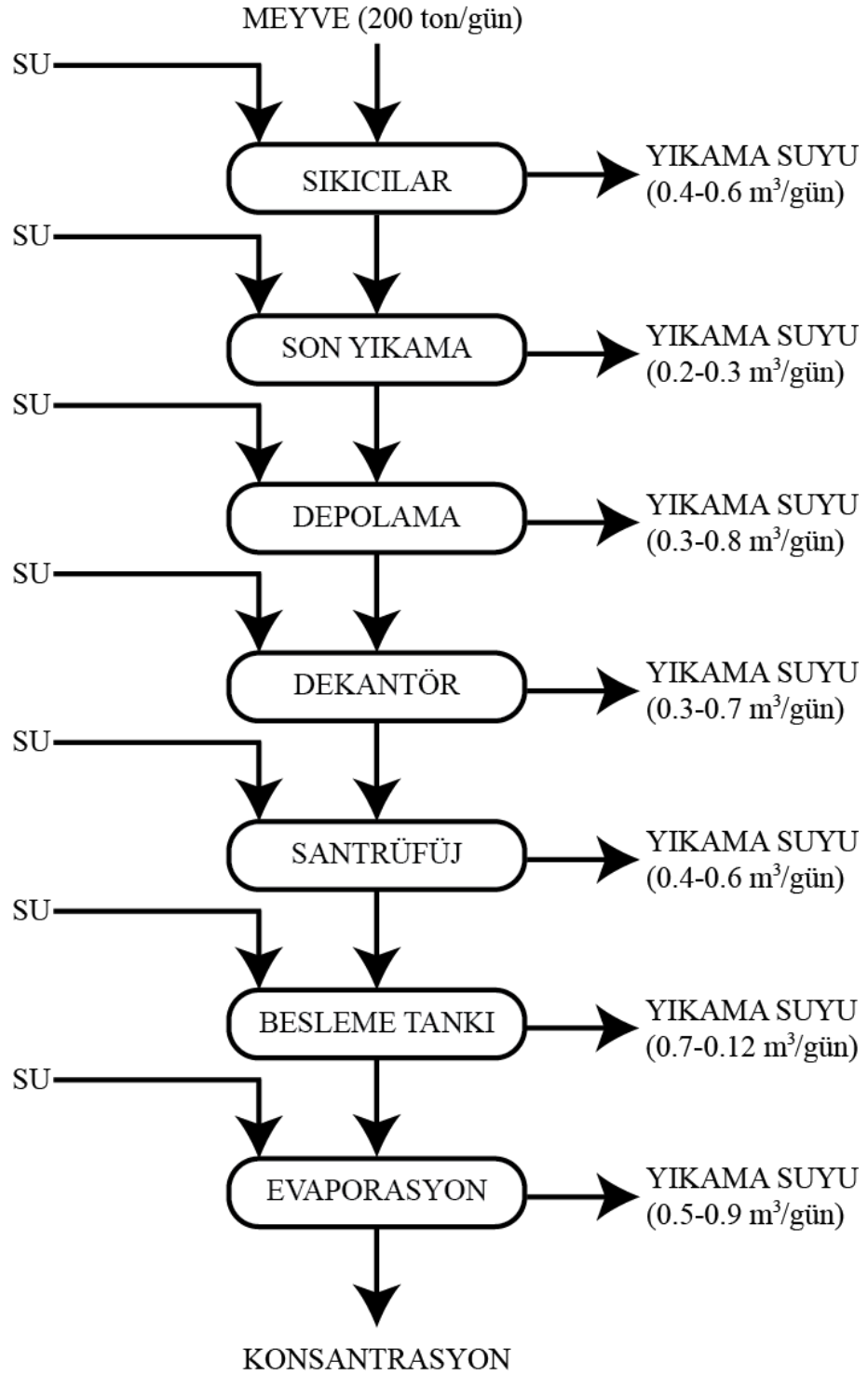
Meyve suyu üretiminden kaynaklanan atıksular şöyle sıralanabilir:

1. Yıkama suları
2. Isıtma ve soğutma suları
3. Şişe yıkama ve dolumundan kaynaklanan sular

Bütün üretim proseslerinin yanı sıra yerlerin yıkanmasından, makina ve konteynerlerin yıkanmasından ve genel temizlikten de atıksu oluşmaktadır. Meyve suyu endüstrisinde en fazla kirlenme, meyve ve meyve suyunun işlendiği üretim atıklarından oluşur.

2.4.3. Türkiye’de Meyve Suyu Endüstrisi ve Atıksularının Özellikleri

Meyveler taze halde %70–90 su içerirler ve kuru maddenin büyük bir kısmı karbonhidratlardan oluşmaktadır. Geriye kalan çok az bir kısım ise sırası ile asitler, serbest amino asitler ve B grubu vitaminleri, mineral maddelerin büyük kısmı ve fenolik maddeler oluşturur. Suda çözünebilen bu maddelerin büyük bir çoğunluğu meyve suyunda da bulunmaktadır (Cemeroğlu, 1982, Schobinger 1987). Türkiye’deki bir meyve suyu üretim tesisi için akım şeması ve atıksu bilgileri Şekil 2.21’de verilmektedir. Ayrıca yine yapılan çalışmalarda çeşitli meyve suyu atıksularına ait KOİ, TKN ve TP için bulunan ortalama değerleri Tablo 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.22: Meyve suyu üretim akım şeması

Tablo 2.6: Değişik Endüstrilerin Analitik Şeması

MEYVE SUYU TİPİ	pH	ŞEKER İÇERİĞİ g/L	BOİ ₅ g/L	KOİ g/L	TOK g/L
Elma Suyu	3.2–3.4	92–106	57–95	85–155	32.1–60
Portakal Suyu	3.6–3.8		60–67	83–95	38.2–54.5
Üzüm Suyu	2.9	170	78–99	115–117	51.5
Armut Suyu	3.2–3.6		94–109	175	62.5–69.3
Karışık Meyve Suyu	3.2		65	91	
Greyfurt Suyu	3.3		70	117	48.1
Kayısı Suyu	3.5		105	194	77.5
Şeftali Suyu	3.6		100	174	70.5
Muz Suyu	4.1		110	184	53.6
Kiraz Suyu	3.2		110	162	64.7
Siyah Üzüm Suyu	3–3.2	92	60–114	111	44.5–62
Kırmızı Pancar Suyu	4.3		50	93	33.8
Sebze Suyu	3.8		20	50	18
Vişne Suyu	3.2	97	69	---	
Ekşi Erik Şırası	3.3	103	81	----	

3. MALZEME VE YÖNTEM

Membranların plazma işlemi ile yüzey modifikasyonu, meyvesuyu endüstrisi atıksularının laboratuvar ölçekli aerobik MBR sisteminde arıtılabilirliği ve kirlenme mekanizmasının incelendiği bu tezde deneysel çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

- 1.Meyvesuyu endüstrisi atıksularının karakterizasyonu,
- 2.Membranların plazma işlemi ile modifikasyonu,
- 3.MBR sisteminde arıtılabilirlik çalışmaları.

3.1. MEYVE SUYU ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, Bursa'da bulunan bir meyvesuyu endüstrisinden alınan atıksuyun karakterizasyonu yapılmış ve elde edilen değerler esas alınarak meyve suyu atıksuyu sentetik olarak hazırlanmıştır. Meyve suyu endüstrisinin üretiminin kesikli olması, üretime zaman zaman ara verilmesi, üretilen ürünün mevsimlere göre değişmesi ve sürekli temininin zor olması nedeniyle atıksuyun sentetik olarak hazırlanması tercih edilmiştir. Sentetik atıksu numunesi hazırlanırken gerçek atıksuyun alındığı firmanın ürünü olan şeftali suyu seçilmiştir. Atıksu numuneleri meyvelerin yıkandığı üç ayrı banttan ve tüm atıksuların birleştiği ana çıkış kanalından olmak üzere dört farklı noktadan alınmıştır.

Bu numunelerin KOİ içeriği incelendiğinde ortalama KOİ'nin 1500–2000 mg/L olduğu görülmüştür. Karbon, azot ve fosfor kaynağı olarak sırasıyla karbon kaynağı olarak meyvesuyundaki glikoz, fruktoz yeterli olduğundan azot ve fosfor olarak amonyum klorür ve dipotasyumhidrojenfosfat kullanılmıştır. Alkalinite için sodyum bikarbonat kullanılmıştır. Meyvesuyu endüstrisinden alınan atıksu numunelerinde yapılan karakterizasyon sonuçları Tablo 3.1'de ve Şeftali suyunda yapılan karakterizasyon

sonuçları Tablo 3.2’de verilmiştir. Gerçek atıksuyun karakterizasyon değerlerine göre şeftali suyu seyreltilerek numuneler hazırlanmıştır.

Tablo 3.1: AtıksuKarakterizasyon Sonuçları

Parametre	1. Yıkama	2. Yıkama	3. Yıkama
AKM (mg/L)	30	110	0
KOİ (mg/L)	1290	1210	160
NH ₃ -N (mg/L)	6,72	5,04	2,8
NO ₂ -N (mg/L)	0,44	0,88	0,011
NO ₂ -N (mg/L)	5,36	0,24	0
TKN (mg/L)	8,12	3,92	3,92
Fosfat (mg/L)	0,07	0,052	0,045
orto-P (mg/L)	0,038	0,107	0,081

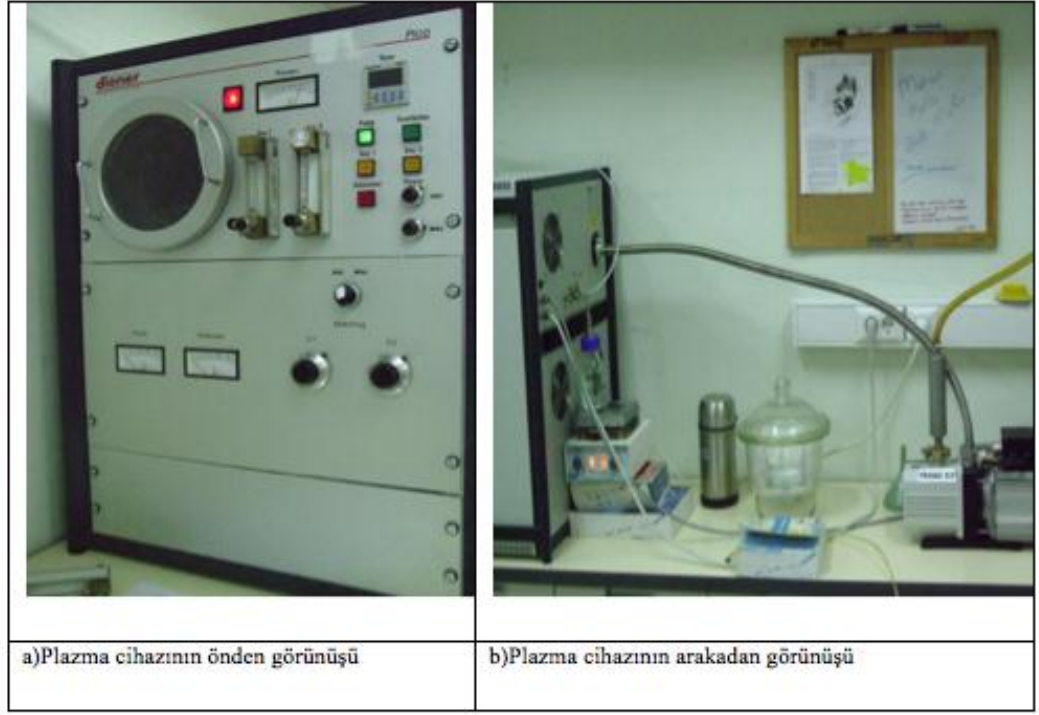
Tablo 3.2: Meyve (Şeftali) suyu Karakterizasyon Sonuçları

Meyve suyu karakterizasyonu	mg/L
KOİ 1/400 seyreltme	188000
KOİ 1/500 seyreltme	190000
pH (%1 lik meyve suyu)	7.00
NH ₃ -N	175
TKN-N	368
Klorür	800
Orto-P (1/400 seyreltme) için	75.2

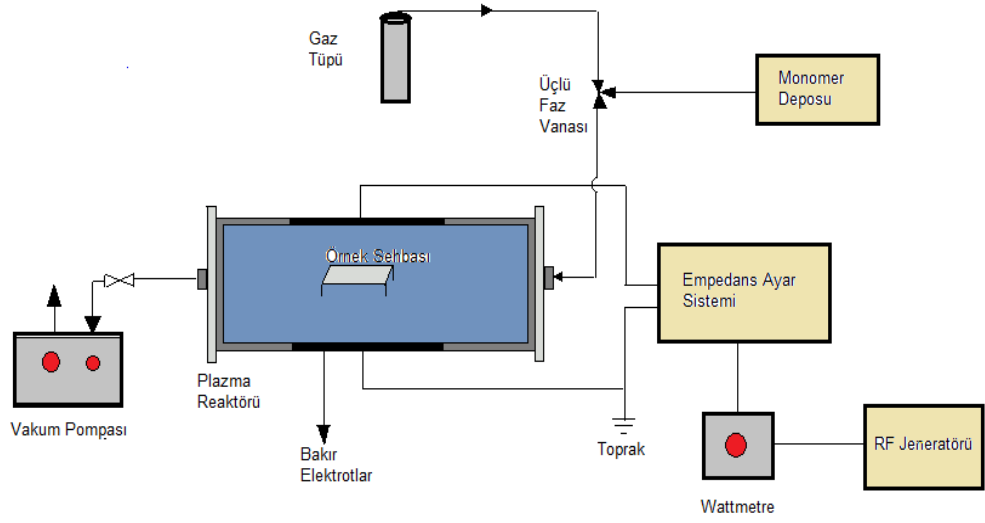
3.2. MEMBRANLARIN PLAZMA İŞLEMİ İLE MODİFİKASYONU

Membranların plazma ile yüzey modifikasyonu Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’ndeki plazma cihazı ile yapılmıştır. Plazma cihazının fotoğrafı şekil 3.1’de görülmektedir. Cihaz radyo frekansı (RF) ve düşük frekans (LF) güçlerinde çalışabilmektedir. Sistem RF modunda 10⁶ MHz, LF modunda 10³ MHz’e kadar çalışabilmektedir. Plazma deneylerinde uygun modifikasyon şartlarını elde edebilmek için 2 farklı membran için 2 farklı monomerle farklı güç ve sürelerde bir dizi deney yapılmıştır. Deneylerde monomer olarak su buharı ve azot gazı kullanılmıştır. Tüm plazma işlemlerinden sonra membranda değişiklik olmaması için membranlar argon gazı ile reaktör içinde 5 dakika yıkanmıştır. Deneyler LF (Low Frequency) modunda

yapılmıştır. Plazma işleme deney düzeneğinin şematik gösterimi şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Plazma cihazının fotoğrafı

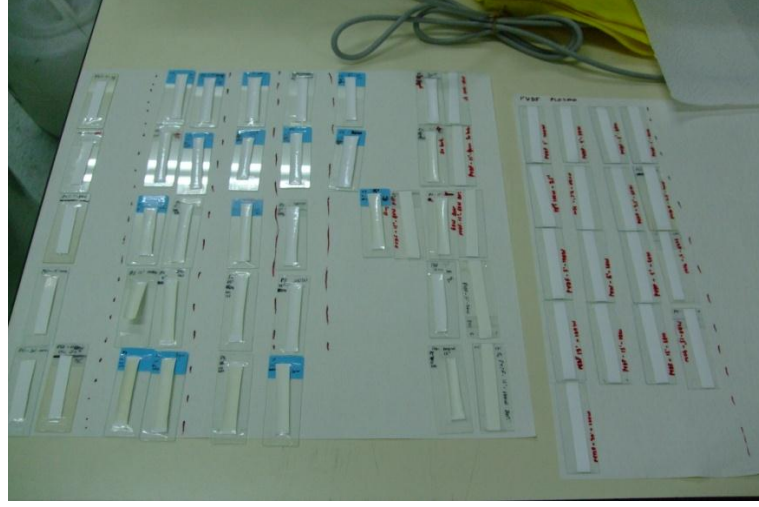


Şekil 3.2: Plazma işleme düzeneğinin şematik gösterimi (Mutlu ve diğ.,1989; Mutlu ve diğ., 1997; Çökeliler ve Mutlu, 2002)

Bu deneylerde membranlar için kullanılan güç ve süreler tablo 3.3'te verilmiştir. Bu deneyler PVDF ve PS membranlar için iki farklı monomerle farklı güç ve sürelerde toplam 100 plazma deneyi yapılmıştır. Bu deneylerde kullanılan membranlar şekil 3.3'teki fotoğrafta görülmektedir. Plazma deneylerinde plazma işleme sırasında cihazda oluşan renk şekil 3.4 ve 3.5'te görülmektedir. Deneyler esnasında 20W'taki güçte yapılan plazma işleminde plazma işleminin gerçekleşmediği görülmüştür. Bu sebeple 20 W'taki deneyler yapılmamış, bunun yerine azot gazı ve su buharı ile yapılan deneylerde 15'er dakika durağan modda farklı güçte deney yapılmıştır.

Tablo 3.3: Plazma işleme yapılacak membranların güç ve süreye bağlı deney tablosu

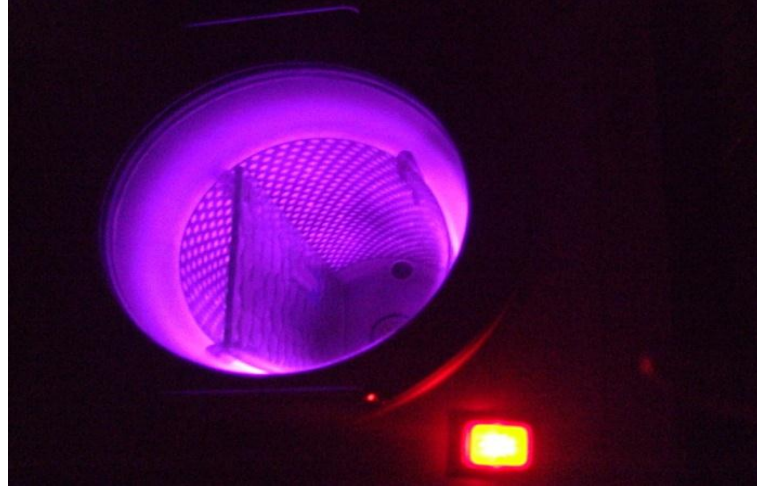
Güç	Süre (dakika)				
	1	2.5	5	15	30
100W	1	2.5	5	15	30
80W	1	2.5	5	15	30
60W	1	2.5	5	15	30
40W	1	2.5	5	15	30
20W	1	2.5	5	15	30



Şekil 3.3: Plazma işlemi yapılacak numunelerin hazırlanması



Şekil 3.4: Plazma işlemi sırasında oluşan reaksiyonun görünüşü



Şekil 3.5: Plazma işlemi sırasında oluşan reaksiyonun karanlık ortamdaki görünüşü

Plazma deneyleri bittikten sonra plazma ile modifiye edilen membranların hepsinin temas açısı ölçülmüştür. Her bir numuneye 3 temas açısı ölçümü yapılmış ve ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Temas açısı ölçümleri sonucunda plazma gücüne ve süresine bağlı olarak farklı değerler ortaya çıkmıştır. Bu değerler incelendiğinde hidrofobik olan PS ve PVDF membranların temas açılarının azaldığı ve daha hidrofilik hale geldiği görülmüştür. Bu değerler aşağıdaki tabloda görülmektedir. Bu değerlerden yola çıkarak 3 boyutlu bir temas açısı-güç -süreye bağlı grafik elde edilmiştir. Elde edilen 4 grafikten PS ve PVDF membranlar için su buharı ve azot gazı monomerlerine göre hangi monomerle daha iyi sonuç alındığına bakılmıştır. Her iki membran için de su buharı ile yapılan plazmaların azot gazına göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Su buharı ile plazma yapılan membranların şekillerinden en düşük temas açısına sahip olan membranın plazma deney şartları seçilmiştir. Bunun sonucunda PS membran için 100 W güçte 30 dakika plazma süresi, PVDF membran için ise 80W güçte 15 dakika plazma işlem süresi seçilmiştir. Bu seçilen plazma şartları MBR sisteminde kullanılacak olan membran kasetlerine yerleştirilecek 7x7cm'lik boyutta kesilen membranlara uygulanmıştır. Bu aşamaya kadar yapılan tüm plazma deneyleri 1x7cm'lik membran numunelerine yapılmıştır. Yapılan tüm deneyler kullanılacak olan membranların plazma şartlarının optimizasyonu için yapılmıştır. Plazma yapılan membranların seçilen bazı numunelerine AFM, FT/IR-ATR ve SEM analizleri yapılmıştır.

3.3. MBR SİSTEMİNDE ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMALARI

MBR sistemi, 24 saat kesintisiz olarak çalıştırılmıştır. Sistem, giriş atıksuyu özelliklerinin değişmemesi için sentetik atıksu ile beslenmiş olup atıksu, 70 L'lik polietilen besleme tankında depolanmıştır. Giriş atıksuyu, 50 L kapasiteye sahip biyoreaktöre peristaltik bir pompa yardımıyla debisi 50 L/gün olacak şekilde beslenmiştir. Biyoreaktörde mikroorganizmaların gereksinim duyduğu çözünmüş oksijeni sağlayabilmek için biyoreaktör, havalandırma hızı 1.5–2 m³/dak. olan bir blower yardımıyla havalandırılmıştır. ÇY, gereken miktarda çamurun günlük olarak biyoreaktörden atılmasıyla ayarlanmıştır.

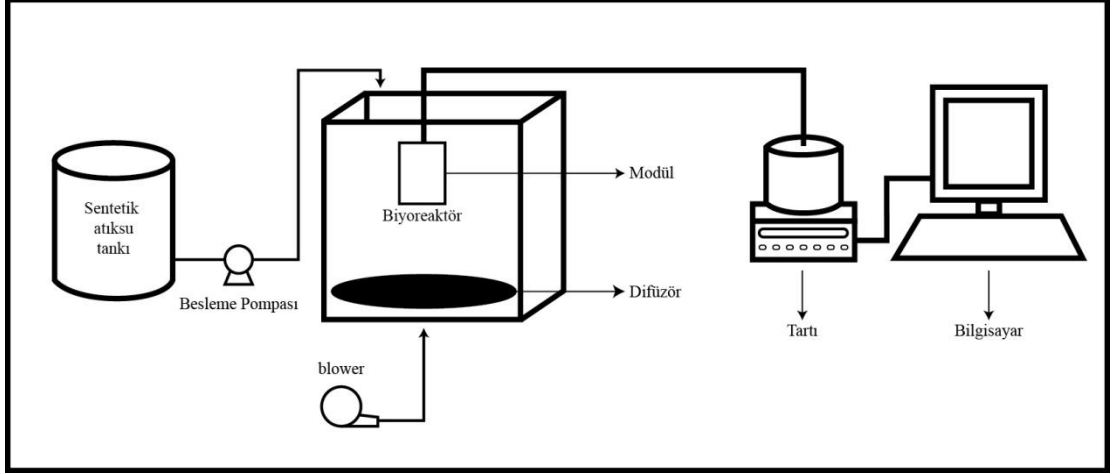
MBR sistemi, istenilen çamur yaşlarında ve farklı KOİ_{giriş} konsantrasyonlarında dengeye geldikten sonra, dört adet membran modülü biyoreaktöre daldırılarak sistem, pilot ölçekli MBR olarak çalıştırılmıştır. MBR sistemi, işletme parametreleri değiştirilmeden çalıştırmaya devam edilmiştir. MBR sistemi, iki farklı ÇY (15, 30 gün) için ve üç farklı giriş KOİ konsantrasyonlarında (500, 1000 ve 2000 mg/L) dengeye geldikten sonra üzerinde dört farklı membran taşıyan modüller havalandırma tankına daldırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan düz tabaka membran modülleri şekil 3.3'te gösterilmiştir. Membranlardan elde edilen süzüntüler vakum tankı içerisinde bulunan 4 adet hassas terazi üzerinde bulunan 2 L'lik plastik kaplara ayrı ayrı toplanmıştır. Vakum tankına, içerideki vakumu gösteren bir adet manometre ilave edilmiştir. Arzu edilen vakum, vakum pompası ile sağlanmıştır. Terazilerden elde edilen veriler, PCI kartı ve RS 232 bağlantısı olan bilgisayara on-line olarak aktarılmıştır. Batık MBR sistemi, 140±5 mmHg sabit vakumda (değişen akıda) çalıştırılmıştır. Membranlardan 1 gün boyunca süzüntü toplanarak membranların akı performansları tespit edilmiştir. Ayrıca süzüntüde ve membranlarda analizler yapılmıştır.

Tablo 3.4: MBR’de kullanılan işletme parametreleri ve yapılan analizler

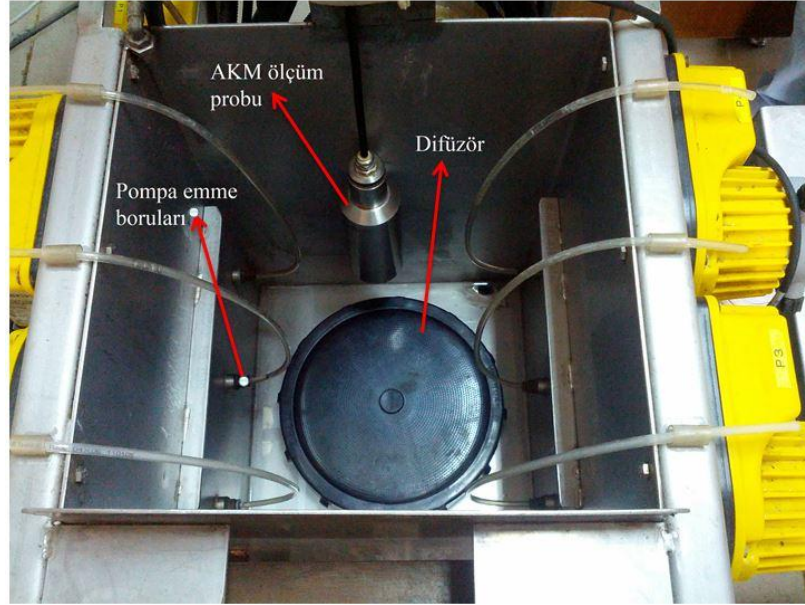
Giriş KOİ konsantrasyonu	500	1000	2000
ÇY (gün)	15	15	15
HRT (saat)	12	12	12
Uygulanan filtrasyon sistemi	MBR	MBR	MBR
Membran Tipi	PS ₀ PS _{mod} PVDF ₀ PVDF _{mod}	PS ₀ PS _{mod} PVDF ₀ PVDF _{mod}	PS ₀ PS _{mod} PVDF ₀ PVDF _{mod}
Süzüntü analizleri	SMP _c ,SMP _p , KOİ, AKM	SMP _c ,SMP _p , KOİ, AKM	SMP _c ,SMP _p , KOİ, AKM
Membran üzerinde yapılan analizler	Temas açısı, SEM, AFM, FT/IR–ATR	Temas açısı, SEM, AFM, FT/IR–ATR	Temas açısı, SEM, AFM, FT/IR–ATR
Tıkanma mekanizmasının belirlenmesi ile ilgili parametre	R _t , R _m , R _c , R _p	R _t , R _m , R _c , R _p	R _t , R _m , R _c , R _p

3.3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Deney Düzenegi

Çalışmada kullanılan MBR sistemi İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı’nda kurulmuş ve işletilmiştir. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.6 ve fotoğrafları Şekil 3.7, 3.8 ve 3.9’da verilmiştir. Pilot ölçekli MBR sistemi 50 L hacime sahiptir.



Şekil 3.6: Deneş Düzeneginin Şematik hali



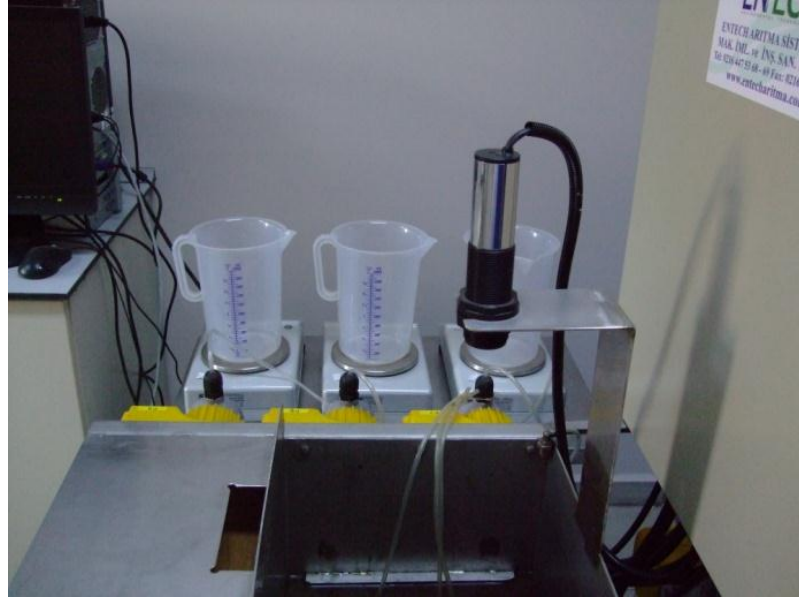
Şekil 3.7: MBR tankı boş hali



Şekil 3.8: MBR tankı işletme hali



Şekil 3.9: MBR sisteminin genel görünüşü



Şekil 3.10: MBR sisteminin görünüşü

MBR sisteminde kullanılan ekipmanların teknik özellikleri, Tablo 3.5’te verilmiştir.

Tablo 3.5: MBR sistemine ait teknik özellikler

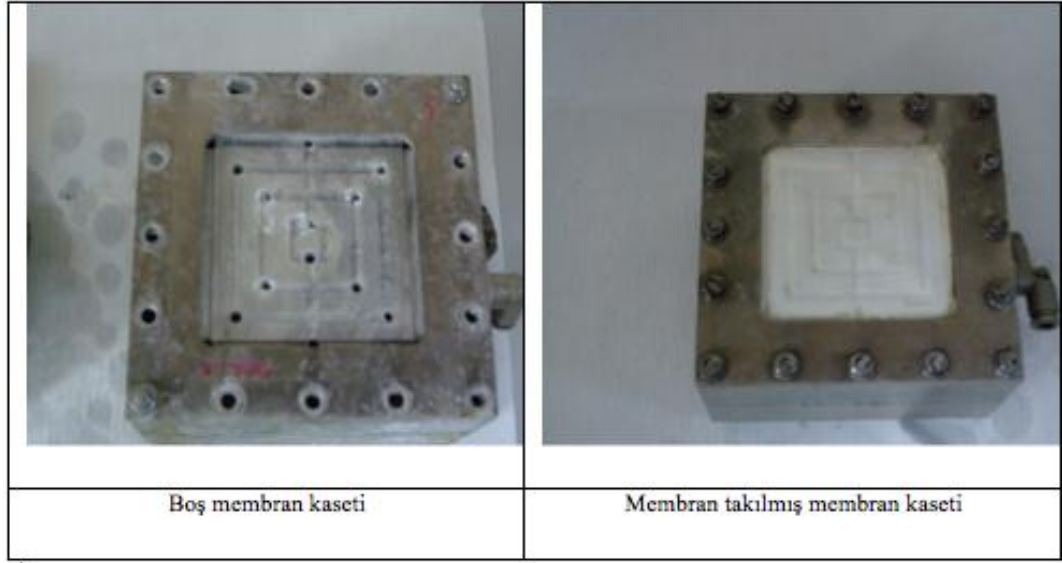
Ekipman	Teknik özellik
Sentetik atıksu besleme tankı	Hacim: 100 L, Malzeme: Polietilen
Hacim: 200 L, Malzeme: Polietilen	Çift yönlü pompa: 5lt/saat peristaltik pompa,Markası: ColeParmerMasterflex
Havalandırma tankı (biyoreaktör)	Hacim: 50 L, Malzeme: AISI304 paslanmazçelik
Hava üfleyici (blower)	Kapasite: 130 m ³ /saat (maksimum),Basınç: 80 mbar (maksimum), Güç: 0.20kW, Markası: TMM
Elektrik kontrol paneli	Pompalar ve hava üfleyicinin kontrolü için
Vanalar ve bağlantı boruları	Malzeme: 314 paslanmaz çelik ve PVC
Membran Kasetleri	Malzeme:Alüminyum
Dozaj pompaları	5lt/h 7 bar kapasitede ayarlanabilir strok ayarlı. (25 vatlık)
Hassas Terazî	2 kg kapasiteli (KERN 572)
Basınç transmitti	Sistem emiş hatlarında negatif ve pozitif basıncı ölçebilen alet
Ultrasonik seviye göstergesi(FOKS Industrial Electronic model Orion– Echo 201, power 24V DC)	Haznedeki su yüksekliği kontrol edilecek ve membranların susuz çalışması önlenecektir.
PLC ve Bilgisayar	Sistemi otomatik olarak kontrole etmek için kullanılmaktadır.
Taşıyıcı şase	6 adet teraziyi taşımak için kullanılmaktadır.

Sistemde 6 adet membran bağlama modülü 3 adet çift taraflı kaset bulunmaktadır. Bu modüllerde su geçişi için yüzey alanı homojen delik ve gözenek sayısı yeterli miktarda bulunmaktadır. Her bir modül ayrı ayrı su uzaklaştırılmasına müsait yapıdadır. Modüller sökölüp takılabilmektedir. Sistemde 1 adet blower ile ihtiyaç duyulan hava otomatik olarak sağlanmaktadır. Blower 1 adet membran difüzör ile üniteyi havalandırmaktadır. Blower santrifüj tiptir ve Motor gücü 0.40 kW'tır. Sistemde 6 adet ayrı akım için 6 adet elektromanyetik dozaj pompası bulunmaktadır. Pompalar 5 L/saat 7 bar kapasitede ayarlanabilir debili ve strok ayarlıdır.

Her bir pompa reaktöre montajlı emiş ve basma kollektörü ile beraber sisteme yerleştirilmiş ve gerektiğinde sökölüp takılabilir özelliktedir. Her bir pompa 1 adet teraziye beslemektedir. Teraziler bilgisayara veri aktarabilecek özelliktedir. Sistem emiş hatlarında negatif ve pozitif basıncı ölçebilen 6 adet basınç transmitti bulunmaktadır.

1 adet ultrasonik seviye göstergesi ile haznedeki su yüksekliği kontrol edilebilmekte ve membranların susuz çalışması önlenmektedir. Tüm sistem bir PLC ve buna bağlı bilgisayar üzerinden otomatik olarak kontrol edilebilmektedir. 6 adet terazi için ünitenin hemen yanına AISI304 kalite paslanmaz çelikten 2 adet taşıyıcı şase bulunmaktadır.

Bahçeşehir Eysel Atıksu Arıtma Tesisi'nin havalandırma kısmından alınan aşırı çamuru membranlara büyük partiküllerin zarar vermemesi için süzgeçten geçirilerek reaktöre koyulmuş ve 1 gün havalandırıldıktan sonra sürekli sistemde çalıştırılmıştır. Sentetik meyve atıksuyu hazırlanırken hazırlanırken 2000 mg/L yükleme yapmak için 40 L'lik besleme tankına besleme çözeltisi için 500 mL şeftali suyu, 160 mL 25 g/L'lik stok NH_4Cl çözeltisi, 80 mL 10g/L'lik Na_2HPO_4 çözeltisi, 1 mL 40 g/L'lik NaHCO_3 çözeltisi ve pH ayarı için 1N NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan sentetik atıksu peristaltik pompa vasıtasıyla reaktöre 20 mL/dak. debi ile beslenmiştir. Günlük olarak sistemden çamur atılmıştır.



Şekil 3.11: Membran kasetinin boş ve membran takılmış halinin üstten görünüşü

3.3.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Araçlar

Deneysel çalışmalarda analizler için kullanılan cihazlar tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6: Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Cihaz	Marka
Prob Kontrol Modülü	HachLange SC 1000
Santrifüj	Universal 320 R Hettich Zentrifugen
Ultra –turrax Cihazı	IKA T25 digital Ultra–Turrax (1/minx1000)
Manyetik karıştırıcı	Heidolph MR Hei–Mix–L
Vortex cihazı	Dragon Lab MX–F
Spektrofotometre	T60U Spektrometer PG Instruments
Terazi	KERN 573
KOİ için ısıtıcı reaktör	COD Reactor CR25
KOİ için kolorimetre	Merck COD/CSB colorimeter,
Viskozimetre	Brookfield DV–E Viscometer
pH metre	HQ40D Portatif pH/Çözünmüş Oksijen Ölçer Çift
Çözünmüş oksijen metre	HQ40D Portatif pH/Çözünmüş Oksijen Ölçer Çift
Temas açısı ölçüm cihazı	KSV Instruments Cam 101
SEM	FEI Quanta 450 FEG–EDS
AFM	Digital Instruments
Partikül boyut dağılımı	Malvern Mastersizer 2000
Zeta potansiyeli	Malvern Mastersizer 2000
Işık mikroskobu	Krüss–Optronic Componay
FT/IR– ATR	Perkin Elmer Precisely Spectrum One
Plazma Cihazı	Diener
Etüv	Memert
Kül Fırını	Carbolite

3.3.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Tablo 3.7: Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Kullanılan Malzemeler	Özellik	Marka
Süzme Kağıdı	0.47 mm	Filterlab MFV3
Otomatik pipet	1000 µm	BrandTrasferpette
Şırınga ucu filtre	0.45 µm ve 0.22 µm	MilliporeMillex–GV
Eppendorf		
Falcon tüp	15 ve 50 mL'lik	
Süzme Seti		

Tablo 3.8: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	Marka
NaOH	Merck
KOH	Merck
H ₂ SO ₄	Merck
HNO ₃	Merck
Etanol	Merck
Folin	Merck
NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	Merck
NaHCO ₃	Tekkim
Reçine -DowexMarathon C Sodium form	Sigma-Aldrich
Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	Merck
NH ₄ Cl	Merck
NaCl	Merck
KCl	Merck
Tris-HCl	Merck
HCl	Merck
H ₃ PO ₄	Merck
H ₃ BO ₃	Merck
Nitrat-test	Merck
COD-test	Merck
SnCl ₂ .2H ₂ O	Carlo Erba
KH ₂ PO ₄	Merck
BaCl ₂	Merck

3.3.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Membranların Genel Özellikleri

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan membranlar GE Osmonics firmasından temin edilmiştir. Deneylerde 0.22 µm gözenek boyutuna sahip polivinilidenflorid (PVDF) ve polisülfon (PS) olmak üzere 2 farklı ultrafiltrasyon membran kullanılmıştır. Membranların genel özellikleri tablo 3.9'da verilmiştir. Kullanılan tüm membranlar

hidrofobik özellikte olup deneylerde kullanılmadan önce distile su ile yıkanmıştır. Kullanılmamış membranlara ait AFM, FT/IR-ATR ve SEM görüntüleri daha detaylı olarak tartışılacaktır. Ayrıca membranların temas açısı ölçümleri de kullanılmadan önce yapılmıştır.

Tablo 3.9: Kullanılan membranların özellikleri

Özellikleri	PS	PVDF
Gözenek çapı (μm)	60000 MCWO	0,22 μm (5-700 kD)
Temas açısı($^{\circ}$)**	59.95	105.48
pH aralığı	0.5–13	2–13

*üretici firma tarafından sağlanmıştır. **goniometer ile ölçülen statik temas açısı ölçümleri sonucunda belirlenmiştir.

Deneysel Çalışma Programı

Giriş atıksuyu, aerobik MBR, süzüntü ve membranlar için bakılan parametrelerin haftalık yapılma sıklığı tablo 3.10’da verilmiştir.

Tablo 3.10: Haftalık analiz tablosu

Parametre	Giriş	Aerobik MBR	Süzüntü	Membran
Sıcaklık		7 gün/hafta		
pH	7 gün/hafta	7 gün/hafta	7 gün/hafta	
KOİ	4 gün/hafta	4 gün/hafta	4 gün/hafta	
TKN	1 gün/hafta	1 gün/hafta	1 gün/hafta	
NH ₄ -N	1 gün/hafta	1 gün/hafta	1 gün/hafta	
NO ₃ -N	1 gün/hafta	1 gün/hafta	1 gün/hafta	
NO ₂ -N	1 gün/hafta	1 gün/hafta	1 gün/hafta	
Toplam Fosfor	1 gün/hafta	1 gün/hafta	1 gün/hafta	
PO ₄ -P	1 gün/hafta	1 gün/hafta	1 gün/hafta	
AKM	4 gün/hafta	4 gün/hafta	4 gün/hafta	
UAKM		4 gün/hafta		
SMP		1 gün/hafta	1gün/hafta	
EPS		1 gün/hafta		
Viskozite	1 gün/hafta	1 gün/hafta		
Boyut dağılımı		1 defa/2 hafta		
Hidrofobisite		1 defa/1 hafta		
Zeta Potansiyeli		1 defa/2 hafta		
AFM				Membran
SEM-EDX				Membran
FT/IR-ATR				Membran
Zeta Potansiyeli				Membran
Temas açısı				Membran

3.3.6. Deneylerde Yapılan Analizler

3.3.6.1. pH

Elektrometrik metoda göre (Standard Metot 4500–H+) HQ40D Portatif pH metre marka pH metre ile ölçülmüştür (APHA, 1995).

3.3.6.2. Çözünmüş Oksijen

Membran elektrot metoduna göre (Standart Metot 4500–O), oksimetre probunun (HQ40D Portatif pH/oksijen metre) numuneye daldırılması ile numunedeki çözünmüş oksijen miktarı okunarak belirlenmiştir (APHA, 1995).

3.3.6.3. Askıda Katı Madde (AKM)

Standart Metot 2540'a göre tayin edilmiştir (APHA, 1995). İyice karıştırılan numune sabit tartıma getirilmiş 0.45 µm'lik filtre kağıdından (cam elyaf) süzölmüştür. Filtre kağıdı 103–105 °C'de bir saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Desikatörde oda sıcaklığına soğutulup, tartılmış ve AKM konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.3.6.4. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Spektrofotometrik metoda göre (Standart Metot 5520), numunenin şiddetli asit koşullarda, kuvvetli bir oksitleyici olan $K_2Cr_2O_7$ ile 150 °C'de termoreaktörde (Eco 16 Velp Scientifica) kaynatılarak oksitlenmesini sağlayan iki saatlik kaynatma sonunda tüketilmeden kalan oksitleyicinin miktarının standart indirgen (demir amonyum sülfat) madde çözeltisi ile spektrofotometrik yoldan saptanması esasına göre tayin edilmiştir (APHA, 1995). KOİ analizi kapalı reflüks yöntemine göre yapılmıştır.

3.3.6.5. Göreceli Hidrofobisite

Göreceli hidrofobisite analizi için MATH (microbial adhesion to hydrocarbons) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitesi n_hexadecane ile tespit edilmiştir. Elektrostatik etkilerden kaynaklanabilecek hataları minimuma indirmek için bakteri süspansiyonu Tris–HCl tamponu (pH=7.1) ile 3 kere yıkanmıştır (Chang ve Lee,1998). 1 mL aktif çamur Tris–HCl tamponu ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. 3000 rpm'de 20 dakika santrifüjlenmiş (Hettich Zentrifugen EBA 20)

ve üst sıvı dökülüp tekrar Tris-HCl tamponu ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Yıkama işlemi 3 kere tekrar edilmiş ve 3 mL bakteri süspansiyonu 10 mm'lik UV küvetine konularak 600 nm dalga boyunda ilk OD (optical density) değeri okunmuştur (GBC-Cintra-20 spektrofotometre). Daha sonra 0.3 mL n₆ hexadecane eklenerek 2 dakika vortekslenmiş ve 15 dakika beklemeye bırakıldıktan sonra 600 nm'de son OD değeri okunmuştur. Göreceli hidrofobisite değeri aşağıdaki formüle göre yüzde olarak hesaplanmıştır.

$$(\%) = (1 - \frac{\text{son OD}}{\text{ilk OD}}) \times 100 \quad \text{son ilk Hidrofobisite OD OD} \quad (3.1)$$

3.3.6.6. BOI₅

Standart Metot 5210'a göre tayin edilecektir (APHA, 1995). BOI₅ testinde genel prensip organik madde ve çözünmüş oksijenin bakteriler tarafından kullanılıp, karbondioksit ve yeni bakteri hücrelerine dönüştürülmesi sırasında oksijenin azalma miktarının ölçülmesine dayanır. Bir su numunesinin BOI₅ değeri sadece organik maddelerin kısıtlayıcı olduğu ve atmosferden oksijen alamayacağı koşullarda, karanlıkta ve 20 °C sabit sıcaklıkta 5 gün süreyle bekletilen bir miktar numunenin çözünmüş oksijen konsantrasyonunda karbonlu organik maddelerin yükseltgenmesinden dolayı meydana gelen düşüşe eşittir.

3.3.6.7. NH₃-N

Nessler Metot'a göre, DR2000 Hach Spektrofotometrede, 425 nm dalga boyunda, DR2000 kitleri kullanılarak ölçülecektir (HACH, 1989).

3.3.6.8. NO₃-N

Kadmiyum indirgenme metoduna göre, DR2000 Hach Spektrofotometrede, 500 nm dalga boyunda, DR2000 kitleri kullanılarak ölçülecektir (HACH, 1989).

3.3.6.9. NO₂-N

Diazotizasyon metoduna göre, DR2000 Hach Spektrofotometrede, 507 nm dalga boyunda, DR2000 kitleri kullanılarak ölçülecektir (HACH, 1989).

3.3.6.10. TKN–N

Kjeldahl metodu asidik koşullar altında, 350–400°C’de ve 45–60 dakika süreyle kaynatılan numunenin distilasyonu ile titrimetrik yöntemle NH₃–N cinsinden ölçülmektedir (APHA, 1995).

3.3.6.11. Toplam Fosfor

Standart Metot 4500’e göre kalay klorür metodu ile spektrofotometrik olarak ölçülmektedir (APHA, 1995).

3.3.6.12. Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ)

ÇHİ analizi için havalandırma tankından alınan aktif çamur örneği 1 litrelik Imhoff konisine alınmış ve 30 dakika çökmesi beklenmiştir. Daha sonra çöken kısmın hacmi okunarak MLSS miktarına oranlanmıştır.

3.3.6.13. Hücre Dışı Polimerik Madde (EPS) Ekstraksiyonu

EPS ekstraksiyonunda Frolund ve diğ. tarafından (1996) önerilen, aktif çamur ile yapılan çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan protokol kullanılmıştır. Prosedürde EPS’i ekstrakte edebilmek için DOWEX 50×8 katyon değiştirici reçine (Sigma Aldrich, kuvvetli asidik, Na⁺ form, 20–50 mesh size) kullanılmıştır. Tüm deneyler soğukta (erlen ve tüpler buz dolu bir kaptaki bekletilerek) gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon için gerekli numune havalandırma tankından alınmıştır. 0,5 g UAKM’ ye karşılık gelecek numune hacmi aynı gün havalandırma reaktöründe yapılan UAKM analizi sonucuna göre hesaplanmıştır. 0,5 g UAKM sağlayacak gerekli hacimdeki numune 50 mL falkon tüpündeki 9000 G’ de santrifüj edilmiştir. Süpernatant SMP olarak ayrılmıştır. Numune protein ve polisakkarid analizleri yapılabilmek için – 20 °C’ de saklanmıştır. Pelet, 30 mL PBS (Phosphate Buffer Saline) çözeltisinde vorteks kullanılarak süspansiyon edilmiştir. Kullanılan PBS çözeltisi Tablo 3.11’ de verilmiştir. Bu adım yıkama adımıdır. Pelet süspansiyon edildikten sonra 9000g’ de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Süpernatant, PBS ile 25 mL’ ye tamamlanmıştır. 25 mL’ ye tamamlanan numune ultra-turrax cihazı kullanılarak homojenize edilmiştir. Ultra-turrax hızı 1. seviyede tutulmuş homojenizasyon süresi 4 dakika seçilmiştir. Homojenizasyon sonrası numune, içinde UAKM miktarına göre miktarı hesaplanmış ve yıkanmış, filtre edilmiş katyon değiştirici reçine bulunan 250 mL hacmindeki erlene aktarılmıştır. Ultra-turrax’ın mili üzerinde kalan biyokütle toplanarak erlene aktarılmıştır. Erlendeki son hacim PBS ile

100 mL' ye tamamlanmış ve erlen alüminyum folyo ile kaplanarak magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş, ekstraksiyon başlatılmıştır. Ekstraksiyon süresi 4 saattir. Manyetik karıştırıcı 750 rpm' e ayarlanmıştır. 4 saat süresince buz miktarı kontrol edilmiş ve eridikçe takviye yapılmıştır. 4 saat sonunda erlen muhtevası 50 mL hacminde falkonlara aktarılmış 1 dakika 9000G'de santrifüj edilmiştir. Bu santrifüj reçinenin uzaklaştırılması içindir. Toplanan süpernatant, kalan biyokütleyi ayırmak için 9000 G' de santrifüj edilmiştir. Bu santrifüj sonrası protein ve polisakkarid analizleri için gerekli miktarda süpernatant toplanmış; örnekler protein ve karbonhidrat analizine kadar – 20 °C' de saklanmıştır.

Tablo 3.11: PBS çözeltisinin bileşenleri

Bileşen	Konsantrasyon (g/L)
Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	0,328
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	0,552
NaCl	0,526
KCl	0,0746

3.3.6.15. Karbonhidrat Analizi

Karbonhidrat konsantrasyonu Dubois ve diğ. (1956) tarafından geliştirilen fenol-sülfirik asit yöntemiyle tayin edilmiştir. Standart alginat kullanılmıştır. Analizde gerekli reaktifler %80 (w/w) fenol çözeltisi ve derişik sülfirik asittir. %80 (w/w) fenol çözeltisi hazırlamak için 80 g fenol tartılır üzerinde 20 mL distile su ilave edilir. Fenol kanserojen bir madde olduğundan bu çözelti hazırlanırken çeker ocak altında çalışılmalıdır. Fenol çözeltisinin hazırlandığı şişe ya da cam malzeme ışıktan korunmalı, bu nedenle etrafı alüminyum folyo ile sarılmalıdır. Çözeltinin çözünmesi 3–4 saat aldığından bir gün önceden hazırlanması tavsiye edilir. Stok çözelti hazırlamak için 0,25 g alginat tartılır ve hacim saf su ile 250 mL' ye tamamlanır. Karbonhidrat konsantrasyonu tayin edilecek numuneden, 2 mL numune test tüpüne aktarılır. Tüpe 50 µL %80 (w/w) fenol çözeltisi ve 5 mL derişik sülfirik asit ilave edilir. Numune 10 dakika oda sıcaklığında bekletilir. Bekletme sonrası vorteks ile karıştırılır ve 15 dakika bekletilir. Oluşan sarı-turuncu renk bu yöntemin özelliğidir. Oluşan rengin absorbansı 480 nm' de spektrofotometre ile ölçülür. Numunenin karbonhidrat miktarının hesaplanması standart kalibrasyon eğrisi ile sağlanır. Bu yöntemle elde edilen kalibrasyon eğrisinin formülü aşağıda verilmiştir.

$$y = 0,007x + 0,001; R^2 = 0,9976 \text{ (absorbans, 480 nm – alginat kons. 0–40 mg/L)} \\ (3.2)$$

$$y = 0,0068x + 0,0197; R^2 = 0,9947 \text{ (absorbans, 480 nm – alginat kons. 25 – 125 mg/L)} \\ (3.3)$$

3.3.6.16. Protein Analizi

Protein miktarı en yaygın metot olan Lowry yöntemiyle ölçülmüştür. Standart olarak sığır serum albumini kullanılmıştır (Lowry, 1951). Analizde kullanılan reaktifler, solüsyon A, B ve C, 2 N NaOH, 1 N Folin reaktifidir. Solüsyon A, B ve C destile suda sırasıyla %2 (w/v) Na₂CO₃, %1 (w/v) CuSO₄ · 5H₂O ve %2 (w/v) sodyum potasyum tartarat içerir. Analiz esnasında solüsyon A, B ve C 100:1:1 (A:B:C) oranında karıştırılarak taze olarak kompleksreaktif hazırlanır. 1 N Folin reaktifi 1:1 oranında destile su ile hazırlanır. Standart eğri çiziminde kullanılmak üzere destile su ile 2 mg/ml protein (BSA, sığır serum albumini) içeren stok çözelti hazırlanır. Stok çözelti – 20 °C’ de saklanabilir. Standartlar, stok çözeltiyi destile suyla seyrelterek hazırlanır.

Protein konsantrasyonunu ölçmek için 0,1 mL numuneye 2 N NaOH eklenip blok ısıtıcıda 100 °C’ de 10 dakika hidroliz edilir. Hidrolizat oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1 mL taze olarak hazırlanan kompleks reaktif eklenerek oda sıcaklığında 10 dakika bekletilir. Sonrasında 0,1 mL Folin reaktifi eklenir ve vorteks yardımıyla karıştırılır. Karışım oda sıcaklığında 30 – 60 dakika bekletilir. Bekletme süresinin 60 dakikayı geçmemesi önemlidir. Bekleme sonrası oluşan rengin absorbansı 750 nm’ de spektrofotometre ile ölçülür. Standartların konsantrasyonları apsis, absorbansları ordinata yerleştirilerek standart eğri çizilir ve bilinmeyen protein konsantrasyonlarını tayin etmede kullanılır. Bu yöntemle elde edilen kalibrasyon eğrisinin formülü aşağıda verilmiştir.

$$y = 0,0009x + 0,0019, R^2 = 0,9964 \text{ (Absorbans, 750 nm – BSA kons. 0 – 100 mg/L)} \\ (3.4)$$

$$y = 0,0008x + 0,0066, R^2 = 0,9947 \text{ (Absorbans, 750 nm – BSA kons. 100 – 1000 mg/L)} \\ (3.5)$$

3.3.6.17. Viskozite

ASTM D445–12–Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (The Calculation of Dynamic Viscosity) standarına göre yapılmıştır. Aktif çamurun viskozitesi Brookfield firmasının DV–E Viscometer cihazı kullanılarak ölçülmektedir.

3.3.6.18. Partikül boyut dağılımı

Aktif çamurun partikül boyutu dağılımı Malvern Mastersizer 2000 analizörü kullanılarak lazer difraksiyon metodu ile ölçülmektedir.

3.3.6.19. Zeta potansiyeli

Aktif çamurun zeta potansiyeli Malvern Mastersizer 2000 analizörü kullanılarak lazer difraksiyon metodu ile ölçülmektedir.

3.3.6.20. AFM analizi

Membranların yüzey morfolojisi atomik kuvvet mikroskopisi (AFM, Digital Instruments) ile incelenecektir. AFM analizinden önce hem kullanılmış hem de kullanılmamış membranlar distile su ile yıkanıp ve oda sıcaklığında kurutulmaktadır. Membran yüzeyi $10.0 \mu\text{m} \times 10.0 \mu\text{m}$ aralığında 6.104 Hz hızında taranacaktır. Elde edilen veriler Nanoscope 3.0 programı ile analiz edilmektedir.

3.3.6.21. SEM analizi

Filtrasyondan önce ve sonra membranların yüzeyi taramalı elektronmikroskopu (FEI Quanta 450 FEG–EDS) ile taranmıştır. $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ büyüklüğünde kesilen membran parçaları 0.1 M fosfat tamponunda ($\text{pH } 7.2$, $\%3.0$ gluteraldehit içeren) 1 gün süreyle bekletilmiştir. Numuneler analizden önce etanol($\%95$) ile susuzlaştırılmış ve oda sıcaklığında kurutulduktan sonra altın ile kaplanarak SEM fotoğrafları çekilmiştir.

3.3.6.22. Temas açısı analizi

Membranların statik temas açısı analizleri goniometer (KSV Instruments Cam 101 contact angle meter) ile belirlenmiştir.

Membranların hidrofilik/hidrofobik özelliklerini gösteren temas açıları (θ o), KSV CAM101 Model Gonyimetre cihazında “Sessile Drop” metodu kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüm yöntemi şu şekildedir: membran önce saf su ile ıslatılır ve

Gonyimetre cihazına yerleştirilir. Mikro şırınga ile membranın üzerine yaklaşık 2 µL saf su damlatılır. Su damlası ile membranın yaptığı sağ ve sol açı, yazılım desteği ile bilgisayarda otomatik olarak ölçülür. Bu iki açının ortalaması membranın “Temas Açısı” değerini verir.

3.3.6.23. Işık mikroskopi analizi

Biyoreaktör içerisindeki mikroorganizma çeşitliliğini tespit etmek amacıyla ışık mikroskopuyla rutin analizler yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. PLAZMA YÖNTEMİ İLE MODİFİYE EDİLEN MEMBRANLARA AİT SONUÇLAR

4.1.1. Temas Açısı Ölçümleri

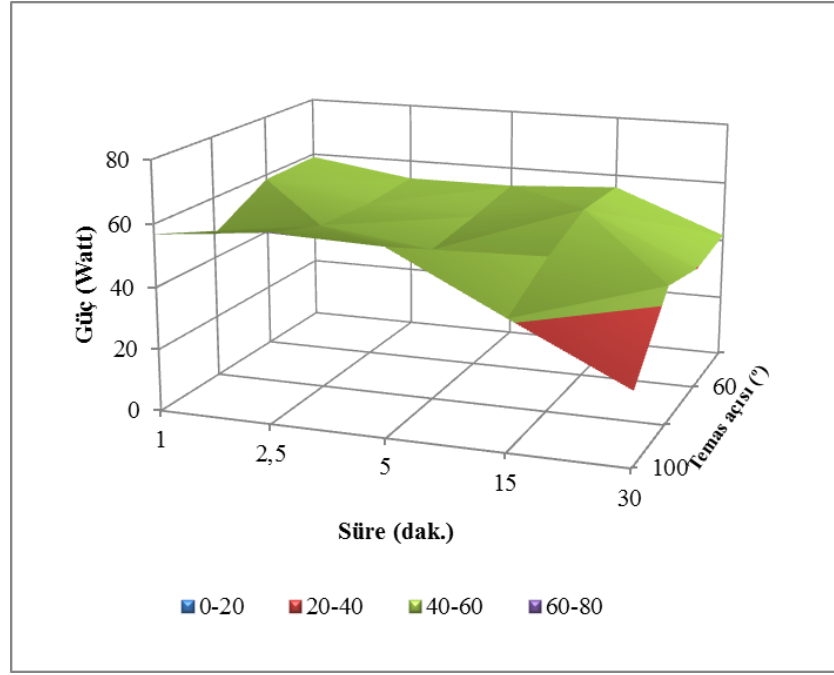
PS ve PVDF membranlarla su buharı ve azot gazı ile farklı güç ve zamanlarda plazma ile modifikasyon deneyleri yapılmıştır. Bunlara ait temas açıları tablo 4.1–4.4’de verilmiştir. Her numune için üçer temas açısı ölçümü yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Bu ölçüm sonuçlarına göre üç boyutlu temas açısı grafiği çizilmiştir (Şekil 4.1–4.4).

Tablo 4.1: Farklı zaman ve güçlerde su buharı ile plazma işlemi yapılan PS membranların temas açıları

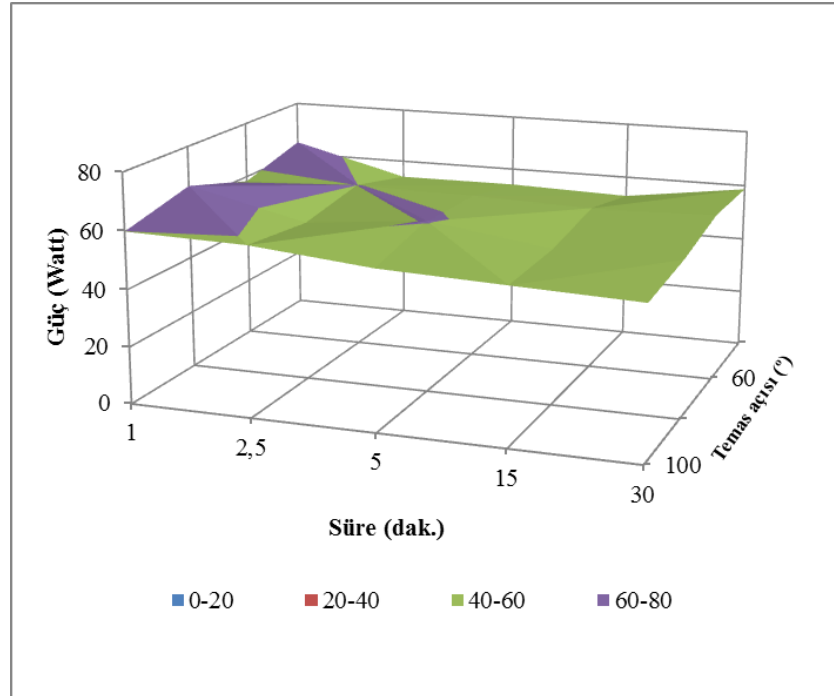
Süre (dakika)	100W-1		100W-2		100W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	57,8	52,54	65,47	61,66	54,73	49,11	56,885
2,5	58,54	64,32	58,14	56,15	61,6	63,28	60,3383
5	55,45	55,56	58,79	57,91	61,04	66,52	59,2117
15	41,83	37,78	36,74	39,34	45,34	45,41	41,0733
30	16,13	17	28,69	27,43	24,91	26,41	23,4283
Süre (dakika)	80W-1		80W-2		80W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	49,4	41,9	50,64	47,49	49,51	49,16	48,0167
2,5	49,33	44,81	66,1	56,93	53,48	52,4	53,8417
5	53,58	53,52	48,28	48,61	46,42	43,9	49,0517
15	53,65	50,45	47,35	47,88	48,76	52,21	50,05
30	38,14	44,46	48,6	41,83	46,32	46,03	44,23
Süre (dakika)	60W-1		60W-2		60W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	58,94	57,62	61,3	57,3	58,18	57,14	58,4133
2,5	54,17	54,96	47,62	47,11	56,21	55,99	52,6767
5	52,34	50,19	53,11	49,85	50,47	50,49	51,075
15	57,7	58,25	53,93	55,84	56,57	56,55	56,4733
30	47,55	46,44	43,42	44,33	27,51	29,64	39,815
Süre (dakika)	40W-1		40W-2		40W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	62,76	62,95	51,96	54,34	56,06	65,92	58,9983
2,5	59	61,04	48,15	50,88	50,04	52,93	53,6733
5	51,19	52,91	56,68	58,12	51,67	51,57	53,69
15	59,3	59,08	57,88	56,83	52,63	49,3	55,8367
30	40,99	41,28	37,4	38,1	46,29	47	41,8433
Güç (Watt)	Durağan 15dk.-1		Durağan 15dk.-2		Durağan 15dk.-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
20W	57,65	58,81	60,85	59,15	54,48	54,98	57,6533
40W	32,93	30,34	32,94	32,84	33,38	33,9	32,7217
60W	17,28	13,63	20,42	18,84	16,43	16,78	17,23
80W	12,76	13,64	18,22	20,35	22,37	22,16	18,25
100W	13,38	16,94	13,9	12,63	12,2	9,14	13,0317

Tablo 4.2: Farklı zaman ve güçlerde azot gazı ile plazma işlemi yapılan PS membranların temas açıları

Süre (dakika)	100W-1		100W-2		100W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	57,49	57,93	61,08	61,45	60,78	61,09	59,97
2,5	60,47	59,64	53,34	58,77	60,44	61,4	59,01
5	59	58,24	58,97	58,38	44,69	51,43	55,1183
15	54,36	53,71	57,23	57,1	50,99	48	53,565
30	49,54	50,9	52,37	51,76	54,52	53,38	52,0783
Süre (dakika)	80W-1		80W-2		80W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	66,52	68,66	72,15	70,27	55,53	62,28	65,9017
2,5	56,67	56,53	54,79	52,79	55,69	60,19	56,11
5	62,11	59,43	62,29	59,79	57,91	60,13	60,2767
15	57,28	56,7	49,31	46,77	56,99	57,68	54,1217
30	55,68	55,66	55,31	54,9	51,98	53,84	54,5617
Süre (dakika)	60W-1		60W-2		60W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	60,07	60,09	58,39	58,08	57,51	55,52	58,2767
2,5	59,42	58,94	60	58,4	61,4	62,05	60,035
5	59,28	59,63	62,79	62,34	56,24	56,49	59,4617
15	60,39	59,26	59,29	56,02	57,05	57,03	58,1733
30	65,22	60,13	59,51	62,59	53,46	53,95	59,1433
Süre (dakika)	40W-1		40W-2		40W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	65,54	63,84	61,72	62,18	68,08	66,13	64,5817
2,5	46,54	50,9	55,52	57,89	57,55	54,76	53,86
5	59,97	55,52	59,42	59,42	45,15	44,66	54,0233
15	46,03	47,6	52,43	54,8	58,17	58,14	52,8617
30	55,91	57,96	61,21	63,16	56,86	56,88	58,6633
Güç (Watt)	Durağan 15dk.-1		Durağan 15dk.-2		Durağan 15dk.-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
20W	75,26	74,22	88,41	90,97	81,38	80,03	81,7117
40W	33,3	32,65	29,85	25,89	23,69	15,4	26,7967
60W	26,39	25,81	17,84	23,94	19,43		22,682
80W	8,97	13,7	10,03	9,13			10,4575
100W	21,07	24,3	26,08	28,36	27,7	22,44	24,9917



Şekil 4.1: Farklı zaman ve güçlerde su buharı ile plazma işlemi yapılan PS membranların ortalama temas açılarına bağlı üç boyutlu grafiği



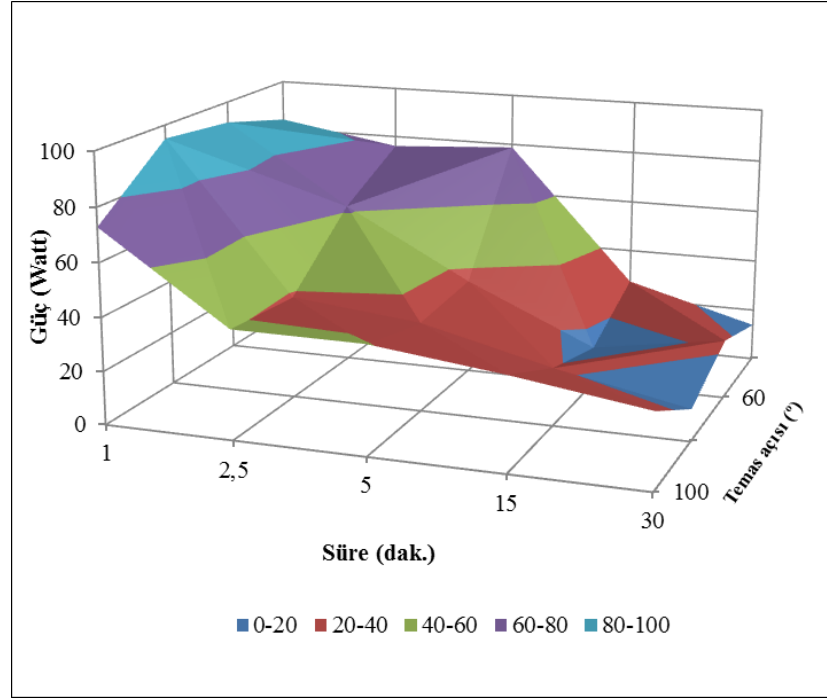
Şekil 4.2: Farklı zaman ve güçlerde azot gazı ile plazma işlemi yapılan PS membranların ortalama temas açılarına bağlı üç boyutlu grafiği

Tablo 4.3: Farklı zaman ve güçlerde su buharı ile plazma işlemi yapılan PVDF membranların temas açıları

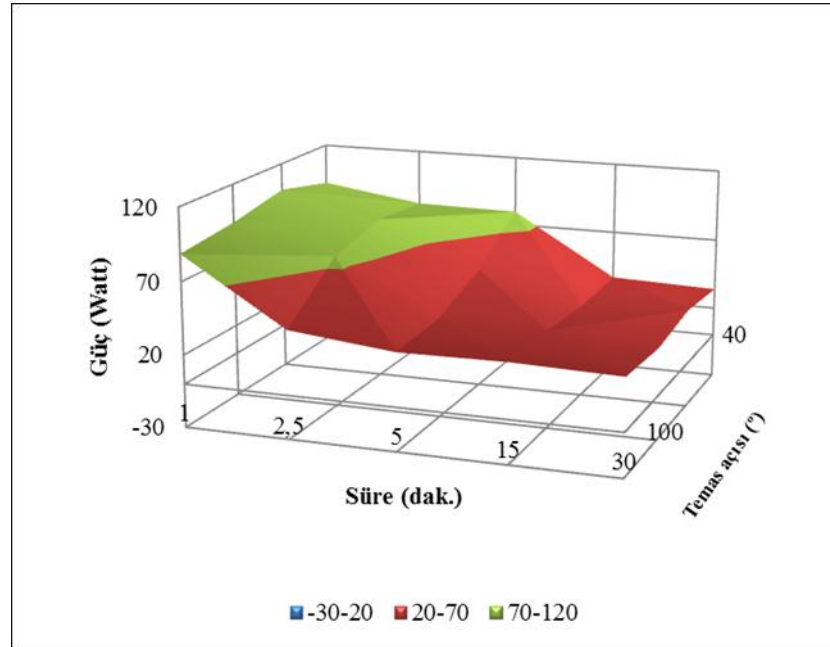
Süre (dakika)	100W-1		100W-2		100W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	72,26	72,45	69,34	68,67	75,47	79,22	72,9017
2,5	44,77	42,42	39,22	38,11	39,03	40,13	40,6133
5	44,16	40,36	39,89	38,33	40,76	38,96	40,41
15	33,85	34,93	36,89	38,29	33,44	31,27	34,7783
30	34,55	33,66	27,52	28,01	22,13	21,24	27,8517
Süre (dakika)	80W-1		80W-2		80W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	95,51	96,62	97,45	96,2	92,88	90,9	94,9267
2,5	35,62	35,96	43,05	40,48	37,6	38,12	38,4717
5	36,52	38	35,76	35,72	29,77	25,11	33,48
15	21,9	21,95	22,09	25,56	18,01	20,47	21,6633
30	9,7	9,74	15,37	14,48	11,38	11,27	11,99
Süre (dakika)	60W-1		60W-2		60W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	93,98	94,59	91,34	93,12	89,4	88,87	91,8833
2,5	66,02	66,81	61,21	61,47	57,56	57,44	61,7517
5	45,97	38,31	31,14	30,92	34,7	34,4	35,9067
15	16,2	16,22	14,36	10,57			14,3375
30	12,02	12,39	19,36	18,87	34,92	35,23	22,1317
Süre (dakika)	40W-1		40W-2		40W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	74,36	78,61	88,24	87,34	86,72	89,04	84,0517
2,5	74,27	75,82	64,6	65,75	88,31	87,4	76,025
5	80,33	81,48	81,36	79,34	74,36	75,77	78,7733
15	24,67	26	27,32	31,63	27,93	25,71	27,21
30	11,95	13,08	12	16,27	16,37	13,62	13,8817
Güç (Watt)	Durağan 15dk.-1		Durağan 15dk.-2		Durağan 15dk.-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
20W	83,15	81,27	106,52	108,31	79,1	78,37	89,4533
40W	56,73	57,49	51,76	54,37	53,82	54,15	54,72
60W	56,14	56,68	54,02	54,25	56,14	52,32	54,925
80W	25,52	27,82	34,14	34,28	38,24	37,28	32,88
100W	21,4	22,42	24,73	25,85	31,5	32,14	26,34

Tablo 4.4: Farklı zaman ve güçlerde azot gazı ile plazma işlemi yapılan PVDF membranların temas açıları

Süre (dakika)	100W-1		100W-2		100W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	89,26	89,96	87,5	88,44	88,75	88,5	88,735
2,5	39,43	41,7	48,45	46,86	44,22	44,62	44,2133
5	37,1	36,91	36,32	36,73	35,82	37,2	36,68
15	39,72	40,95	34,55	35,49	37,37	37,26	37,5567
30	37,43	37,93	34,13	33,84	35,38	35,61	35,72
Süre (dakika)	80W-1		80W-2		80W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	95,07	96,13	95,76	95,02	86,74	91,06	93,2967
2,5	84,48	81,03	74,7	75,29	69,08	68,98	75,5933
5	42,24	41,38	38,13	39,31	37,77	37,45	39,38
15	37,51	37,8	37,17	37,16	38,15	36,69	37,4133
30	33,61	33,8	29,34	29,98	34,34	33,83	32,4833
Süre (dakika)	60W-1		60W-2		60W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	104,79	105,66	103,85	105,06	94,03	92,55	100,99
2,5	79,18	79,81	84,85	84,25	88,22	92,03	84,7233
5	70,69	69,44	52,46	50,64	39,64	42,15	54,17
15	31,65	31,42	38,03	36,6	36,9	33,41	34,6683
30	39,31	39,58	39	38,73	36,11	36,23	38,16
Süre (dakika)	40W-1		40W-2		40W-3		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
1	101,08	101,87	87,15	86,95	84,88	85,62	91,2583
2,5	79,08	82,79	81,78	81,64	84,41	74,48	80,6967
5	85,37	85,64	81,35	80,66	74,12	71,12	79,71
15	34,8	35,99	38,6	40,69	34,23	34,15	36,41
30	38,07	35,83	33,95	29,33	33,82	32,64	33,94
Güç (Watt)	Durağan 15dk.-1		Durağan 15dk.-2		Durağan 15dk.-2		Ortalama
	sol	sağ	sol	sağ	sol	sağ	
20W	91,37	87,29	102,2	105,98	97,62	99,64	97,35
40W	25,91	26,76	28,46	21,31	64,2	64,11	38,4583
60W	31,35	33,06	32,35	35,19	42,79	42,68	36,2367
80W	28,15	28,41	20,87	23,42	14,7	14,73	21,7133
100W	41,51	41,22	37,02	38,08	40,88	40,67	39,8967



Şekil 4.3: Farklı zaman ve güçlerde su buharı ile plazma işlemi yapılan PVDF membranların ortalama temas açılarının güç ve süreye bağlı olarak değiştiği üç boyutlu grafiği



Şekil 4.4: Farklı zaman ve güçlerde azot gazı ile plazma işlemi yapılan PVDF membranların ortalama temas açılarının güç ve süreye bağlı olarak değiştiği üç boyutlu grafiği

Temas açısı ölçümlerinin tabloları ve şekilleri incelendiğinde PS membran için en iyi sonuçlar su buharı ile 100W güçte 15 dakikada durağan modda, PVDF membran için ise su buharı ile 80W güçte 30 dakikada yapılan plazma işleminin en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Bu sebeple MBR deneylerinde PS membran için su buharı ile 100W güçte 15 dakika durağan mod ve PVDF membran için ise su buharı ile 80W güçte 30 dakika plazma süresiyle modifiye edilen membranlar kullanılmıştır.

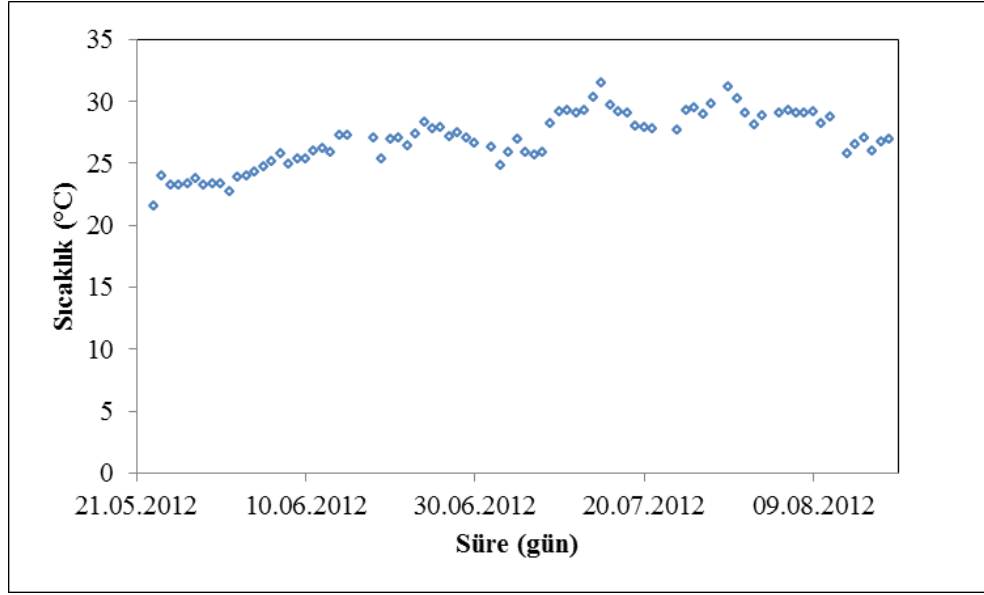
4.2. FARKLI ÇAMUR YAŞLARINDA İŞLETİLEN MBR SİSTEMİNİN PERFORMASININ ARAŞTIRILMASI

4.2.1. MBR Sisteminde Denge Şartlarındaki Değişimlerin ÇY'na Bağlı Değişimi

4.2.1.1. Sıcaklık

Aktif çamur sistemlerinde sıcaklık önemli bir parametredir. Sıcaklık MBR'lerde akı üzerinde etkili olmakla birlikte, süzüntü viskozitesini, biyolojik aktiviteyi, oksijen transfer verimini, çamurun viskozitesini ve mikrobiyal metabolik faaliyetlerini de etkilemektedir. Örneğin düşük sıcaklıkta yüksek viskoziteye sahip olan sıvı, membran yüzeyindeki türbülansı engelleyerek membran kirlenmesini artırmaktadır. Bu durum, kirlenme direncinin artmasına bağlı olarak akı azalmasına neden olmaktadır.

Bu sebeplerden dolayı MBR'ler mikroorganizmaların faaliyetlerini sürdürebileceği uygun sıcaklıkta (15–20°C) tutulmaktadır. Şekil 4.5'de farklı çamur yaşlarında zamana bağlı sıcaklık değişimi görülmektedir. Sistem ortam sıcaklığında çalıştırılmıştır. Sıcaklık 23 ile 28 °C arasında gözlenmiştir. Bu sıcaklık mikrobiyal faaliyetler için uygun bir sıcaklıktır.

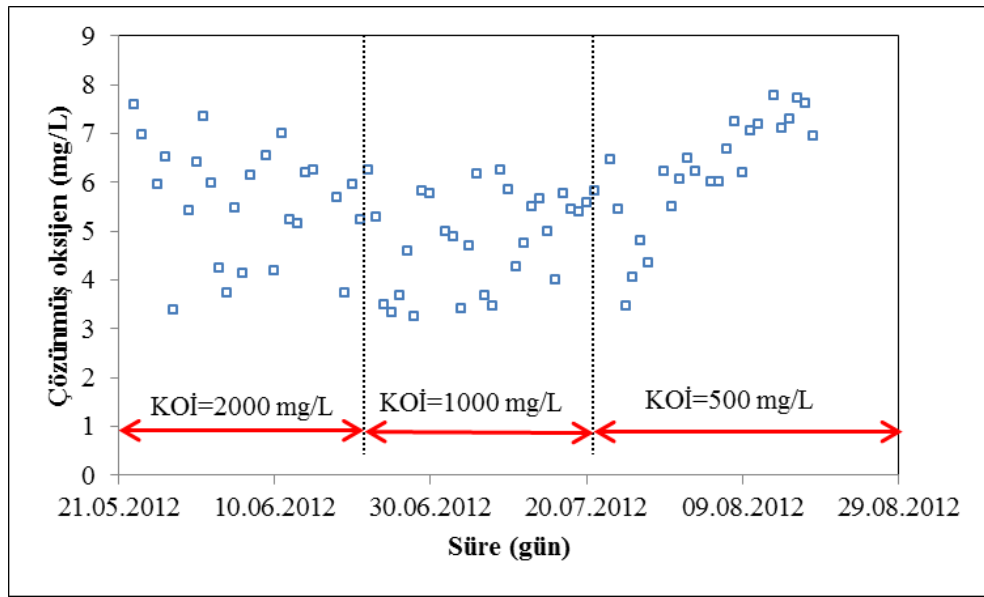


Şekil 4.5: MBR'deki İşletme Sürecinde Sıcaklığın Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün, KOİ=500,1000 ve 2000 mg/L)

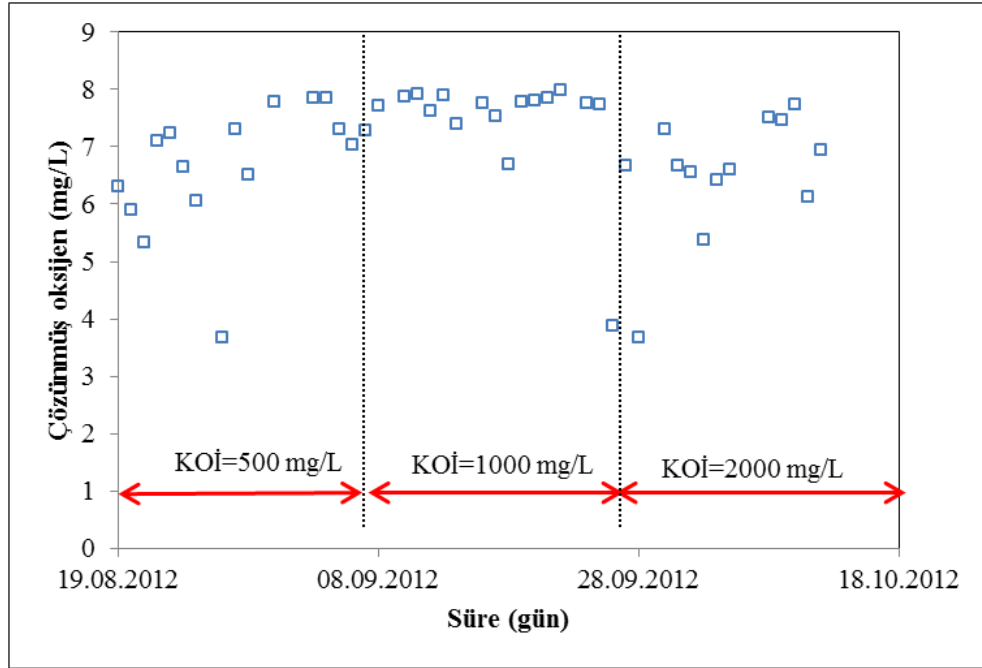
4.2.1.2. Çözünmüş Oksijen (ÇO)

Aktif çamur proseslerinde ÇO parametresi en önemli ve sürekli takip edilmesi gereken parametrelerden biridir. Aktif çamur sistemlerinde mikroorganizmaların etkin bir şekilde faaliyet gösterebilmesi için oksijen miktarı 2–6 mg/L arasında olmalıdır. Aktif çamur sistemlerinde oksijen miktarı 2 mg/L'nin altına düştüğünde çamurda ipliksi (filamentli) mikroorganizmalar ve kurtçuk (nematotlar) artmakta bu da diğer bakterilerin azalmasına ve çamurun çökme özelliğinin zamanla kötüleşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle çözünmüş oksijen konsantrasyonu minimum 2 mg/L olmalıdır. MBR'lerde sisteme verilen oksijen hem aktif çamur için gerekli oksijeni sağlamakta hem de membran üzerindeki kirlenmeyi azaltmaktadır. ÇO, sistemin biyolojisini de etkilemektedir. Flok yapısını, SMP miktarını ve biyofilm yapısını etkileyerek membran kirlenmesinde aktif rol oynamaktadır. (Hong ve diğ., 2007; Lee ve diğ., 2001). Yapılan çalışmalarda ÇO miktarının fazla olmasıyla iyi bir filtrasyon sağlandığı, havalandırma hızıyla biyolojik floklardaki polimerik maddelerin yapısının etkilendiği ve P/C oranını etkileyerek membran kirlenmesine direkt etki yaptığı görülmüştür.

Bu nedenlerden dolayı biyoreaktör içindeki ÇO konsantrasyonu rutin olarak ölçülmüş ve 3–8 mg/L arasında sabit tutulmaya çalışılmıştır. Böylece süzüntü akısı ve membran yüzeyinde oluşan biyofilmin EPS fraksiyonları üzerine ÇO etkisi azaltılmaya çalışılmıştır. ÇY= 15 gün olduğunda ÇO değeri 5.5 ± 1 mg/L, ÇY= 30 gün olduğunda ÇO değeri 7.2 ± 0.8 mg/L arasında değişim göstermiştir. MBR sisteminin işletimi boyunca biyoreaktördeki ÇO konsantrasyonunun değişimi Şekil 4.6 ve 4.7’de gösterilmiştir. Sistemdeki ÇO konsantrasyonunu belli bir aralıkta tutmak için havalandırma sistemi sabit debiye ayarlanmıştır (3–8 mg/L).



Şekil 4.6: MBR’deki İşletme Sürecinde ÇO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün, KOİ=500,1000, 2000 mg/L)

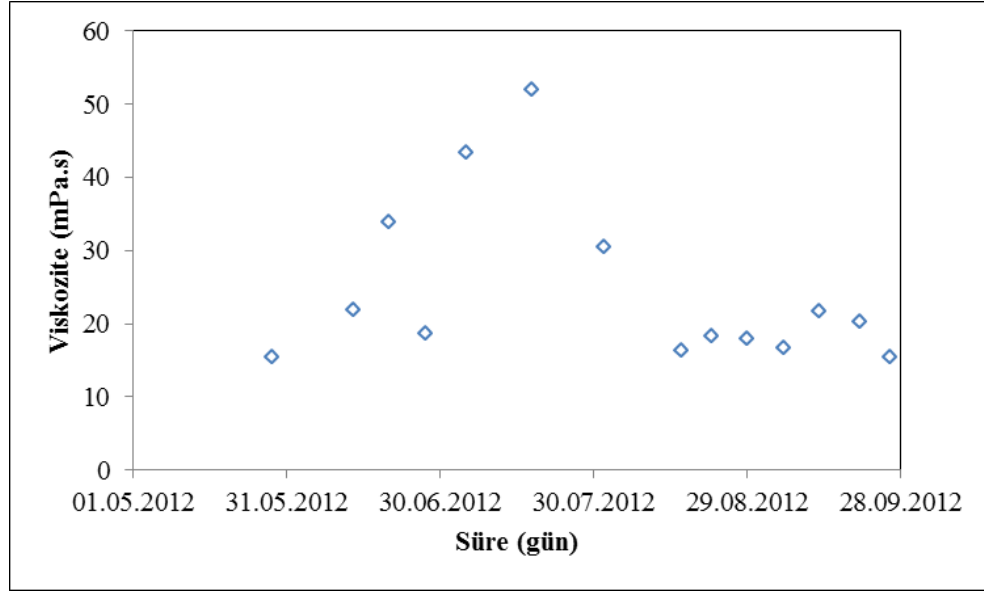


Şekil 4.7: MBR'deki İşletme Sürecinde ÇO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün KOİ=500, 1000, 2000mg/L)

4.2.1.3. Viskozite

AKM konsantrasyonu ve mikroorganizmaların salgıladıkları ürünler biyolojik çamurun viskozitesini etkilemektedir. MBR'deki çamur miktarı ve uzaklaştırma maliyeti göz önüne alındığında, AKM konsantrasyonuna bağlı olarak viskozitesinin artması sınırlandırıcı bir faktördür. Yüksek konsantrasyonlu aktif çamurun Newtonian olmayan akışkan davranışları MBR işletimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Düşük taşınımın olduğu alanlarda viskozite bir veya iki kat artmaktadır. Bu durum ölü bölgelerde ve aktif çamur bölümünde hacmin azaldığı yerlerde görülmektedir (Rosenberger ve diğ., 2002). Yapılan çalışmalarda viskozitenin akıyı ve hava kabarcığı boyutunu etkilemesine bağlı olarak membran kirlenmesini arttırdığına dikkat çekilmiştir (Popovic ve Robinson, 1984). Çalışmalarda toplam membran direncinin, AKM konsantrasyonuna bağlı olarak viskozitenin ve de kek tabakasının artması ile hızla arttığı görülmüştür.

MBR'de viskozitenin membran kirlenmesine etkisini incelemek için rutin viskozite ölçümleri yapılmıştır. Aktif çamur viskozitesi ÇY=15 gün için 21 ± 3 mPa.s, ÇY=30 gün için 18 ± 3 mPa.s (cP) arasında değişim göstermiştir. MBR'de viskozitenin zamanla değişimi Şekil 4.8'de görülmektedir.



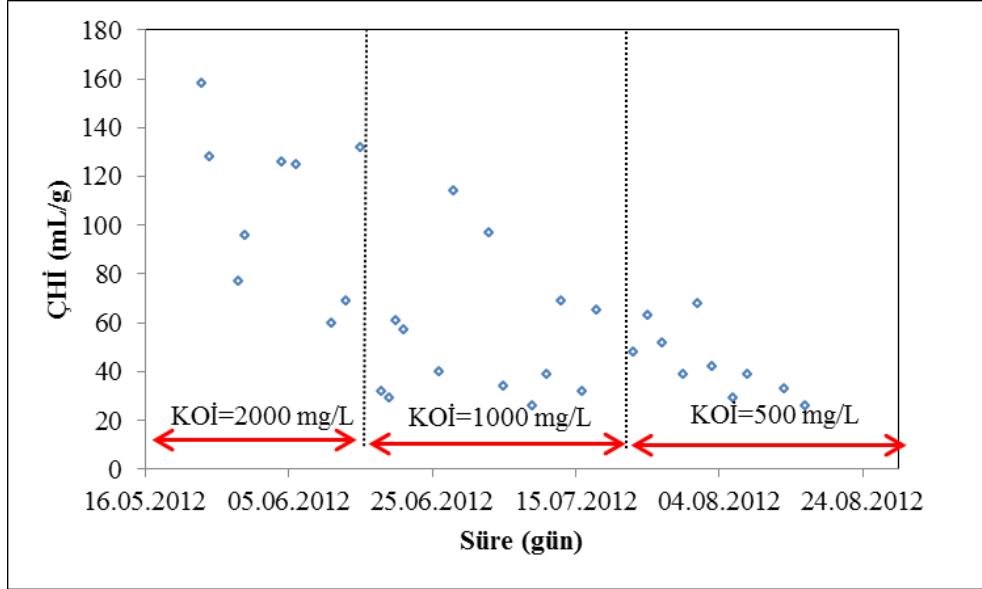
Şekil 4.8: MBR'deki İşletme Sürecinde Farklı Çamur Yaşlarında Viskozitenin Zamanla Değişimi

4.2.1.4. Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ)

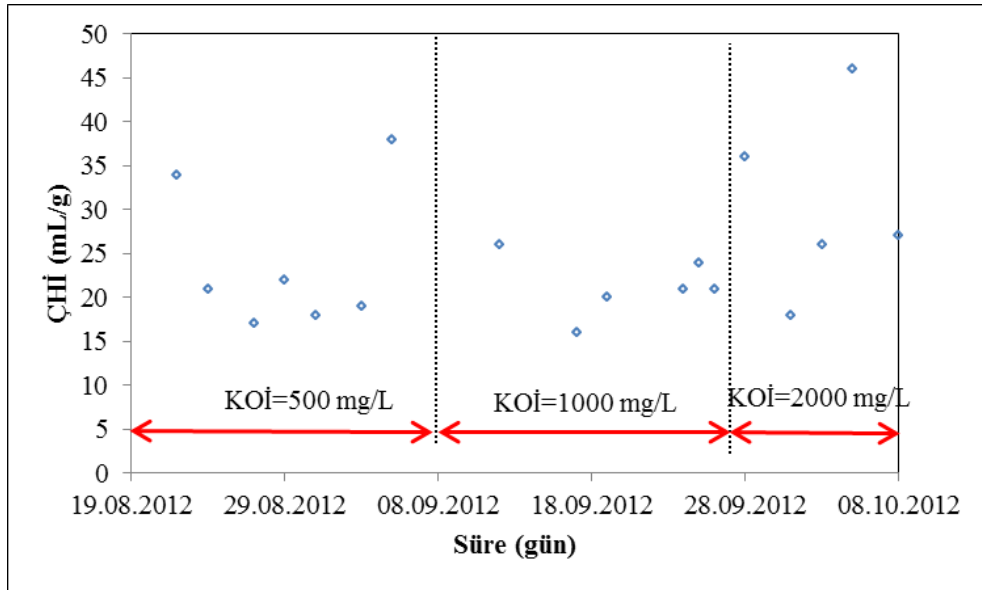
Çamur hacim indeksi aktif çamurun çökelme kalitesini gösteren bir parametredir. Sistemde bakteriler, rotiferler vb. canlılar mevcutsa sistemdeki çamur iyi çökebilen özelliktedir. Eğer aktif çamur sisteminde filamentli organizmalar daha baskın hale gelmişse yüzen çamur olayı ortaya çıkar. Filamentli organizmaların artması sonucu çamur iyi çökelemez ve ÇHİ değerleri yükselmeye başlar. Yapılan çalışmalar ÇHİ'nin yükselmesiyle membran kirlenmesi arasında bir bağlantı olduğunu göstermiştir. ÇHİ arttıkça membranın kirlenme süresinin arttığı görülmüştür. Bu sebeple bu çalışmada sistemin sürekli olarak ÇHİ rutin olarak takip edilmiş ve membran kirlenmesine olan etkisi araştırılmıştır.

MBR'nin işletim süresi boyunca ölçülen ÇHİ değerleri Şekil 4.9 ve 4.10'da görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi ÇY=15 günde AKM'nin başlangıçta 4000 mg/L civarında olması ve çamurun çok genç olması nedeniyle ilk başlarda çamur çok iyi çökelmektedir. Zamanla çamurun alışmasıyla ÇHİ değerleri daha da düşmüştür ve bu da çamurun daha iyi çökmesini sağlamıştır. 30 gün ÇY'ye gelindiğinde AKM'nin artmasına rağmen çamurda çökme özelliği çok fazla değişmemiştir. Literatürde yapılan bazı çalışmalara göre daha uzun ÇY'de sistemden daha az çamur atılması, F/M oranının

düşmesi ve çamurun daha yaşlı olması nedeniyle filamentli organizmaların artmasıyla ÇHI'nin arttığı böylece çamurun çökme özelliğinin azaldığı görülmüştür(Dizge 2011). Aktif çamurun ÇHI değeri, ÇY=15 gün olduğunda 100 ± 30 mL/g, ÇY=30 gün olduğu durumda 50 ± 20 mL/g aralığında değişim göstermiştir.



Şekil 4.9: MBR'deki İşletme Sürecinde ÇHI'nin Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L)



Şekil 4.10: MBR'deki İşletme Sürecinde ÇHI'nin Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L)

4.2.1.5. Askıda Katı Madde (AKM)

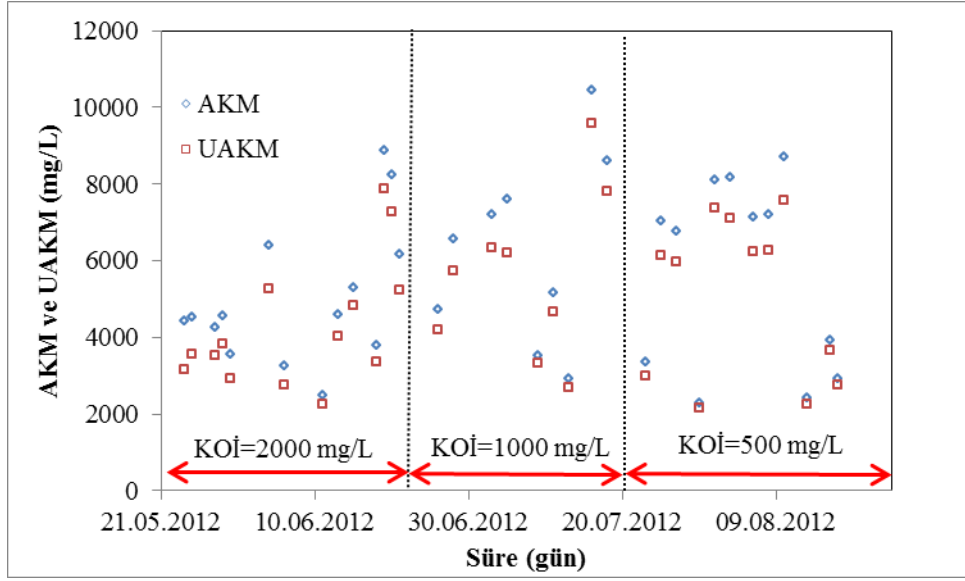
Yapılan çalışmalar membran kirlenmesi ile AKM arasındaki ilişkinin oldukça kompleks bir konu olduğunu göstermektedir. Bu konu ile ilgili yapılan araştırmalarda, AKM artışının membran geçirgenliğine negatif etkisinin olduğunu (Chang ve Kim, 2005; Cicek ve diğ.,1999), pozitif etkisinin olduğunu (Defrance ve Jaffrin, 1999; Le_Clech ve diğ.,2006) veya etkisinin olmadığını (Hong ve diğ.,2002; Lesjean ve diğ., 2005) ile ilgili farklı görüşler sunulmuştur.

Tablo 4.5: AKM konsantrasyonunun membran kirlenmesi üzerine etkisi

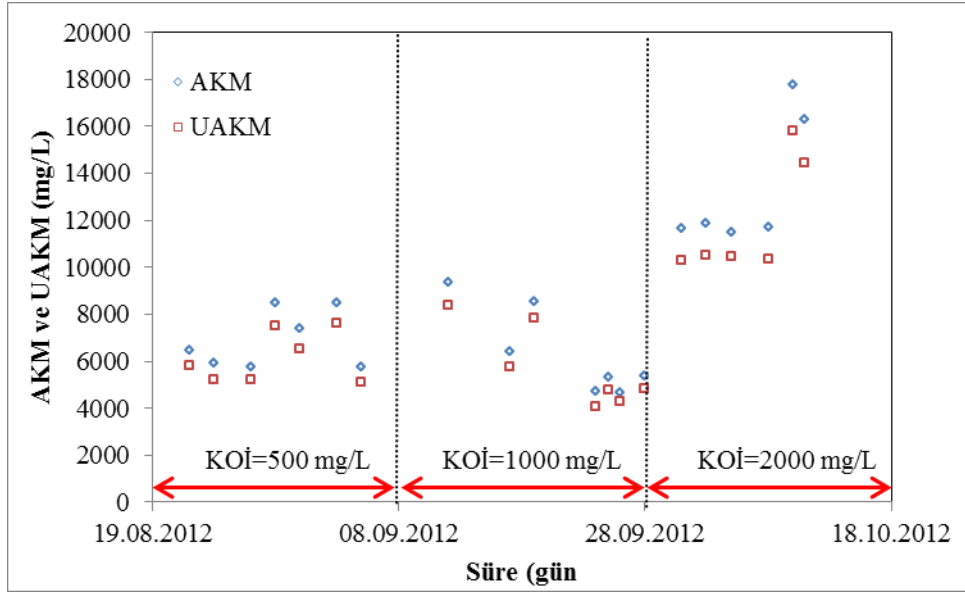
AKM değişimi	Detayı	Referans
Kirlenme artışı		
0.09–0.37	Kek direnci: $21-54 \cdot 10^{11}/m$ A: $18.5-0.7 \cdot 10^8 \text{ m/kg}$	Chang ve Kim, 2005
2.4–9.6	Toplam direnç: $9-22 \cdot 10^{11}/m$	Fang ve Shi, 2005
7–18	Kritik akı: $47-36 \text{ LMH}$ (30–100 günlük SRT)	Han ve diğ., 2005
2.1–9.6	Kritik akı: $13-8 \text{ LMH}$	Bin ve diğ., 2004
1–10	Kritik akı: $75-35 \text{ LMH}$	Madaeni ve diğ., 1999
2–15	Sınır akısı: $105-50 \text{ LMH}$	Çiçek ve diğ., 1998
1.6–22	Denge akısı: $65-25 \text{ LMH}$	Beaubien ve diğ., 1996
Kirlenme azalması		
3.5–10	Kritik akı: $>80, <60 \text{ LMH}$	Defrance ve Jaffrin, 1999
Etkisiz ya da çok az etkili		
4.4–11.6	4–8 g/L arasında etkisiz 12 g/L'de çok az etki	Le-Clech ve diğ., 2003c
4–15.1	25–22 LMH değerinde kritik akı azalıyor	Bouhabila ve diğ., 1998
3.6–8.4		Hong ve diğ., 2002

Lubbecke ve diğ., (1995) 30 g/L değerindeki AKM'nin membran kirlenmesinde negatif etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Membran kirlenmesi ve AKM arasındaki ilişkinin araştırıldığı bir başka çalışmada ise AKM artışının kirlenmeyi azalttığı (<6 g/L) ve 8–12 g/L konsantrasyonda AKM'nin önemli bir etkiye sahip olmadığı rapor edilmiştir (Rosenberger ve diğ., 2005). Ayrıca AKM ile kek direnci arasındaki ilişki araştırılmış ve AKM artışının (0.09–3.7 g/L) kek direncini arttırdığı ($21-54 \times 10^{11} \text{m}^{-1}$) ve spesifik kek direncini azalttığı ($\alpha: 18.5-0.7 \times 10^{11} \text{m}^{-1}$) belirtilmiştir. Bunun temel nedeninin kek tabakasının daha poroz ve geçirgen bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmış olabileceği ifade edilmiştir (Chang ve Kim, 2005). Beaubien ve diğ., (1996) ise yapmış oldukları çalışmada AKM konsantrasyonunun 1.6 g/L'den 22 g/L'ye arttırıldığında akının 65 LMH'den 25 LMH'ye dūřtūęünü ve membran kirlenmesinin arttığını göstermişlerdir. Bouhabila ve diğ., (2001) AKM artışının membran kirlenmesi üzerine bir etkisinin olmadığını ve AKM konsantrasyonunun 4–15.1 g/L aralığında değişmesiyle kritikakının 25 LMH'den 22 LMH'ye azaldığını belirtmişlerdir. AKM ve membran kirlenmesi arasındaki bu kompleks ilişkiyi belirleyebilmek amacıyla tez çalışması kapsamında AKM rutin olarak llmūř ve membran kirlenmesi üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

MBR sisteminde AKM ve UAKM konsantrasyonunun değişimi Şekil 4.11 ve 4.12'de görülmektedir. Y=15 gün olduğu deneylerde 7100 ± 1200 mg/L AKM konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Y= 30 gün olduğu deneylerde ise 8500–12000 mg/L AKM konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Burada amurun sistemde daha fazla kalması ve KOİ'nin arttırılması mikroorganizmaların daha fazla artmasına neden olmuş olabilir. AKM'ye paralel olarak Y=15 gün olduğu deneylerde 6000 ± 1200 mg/L UAKM, Y=30 gün olduğu deneylerde ise 7500–10000 mg/L UAKM konsantrasyonuna ulaşılmıştır.



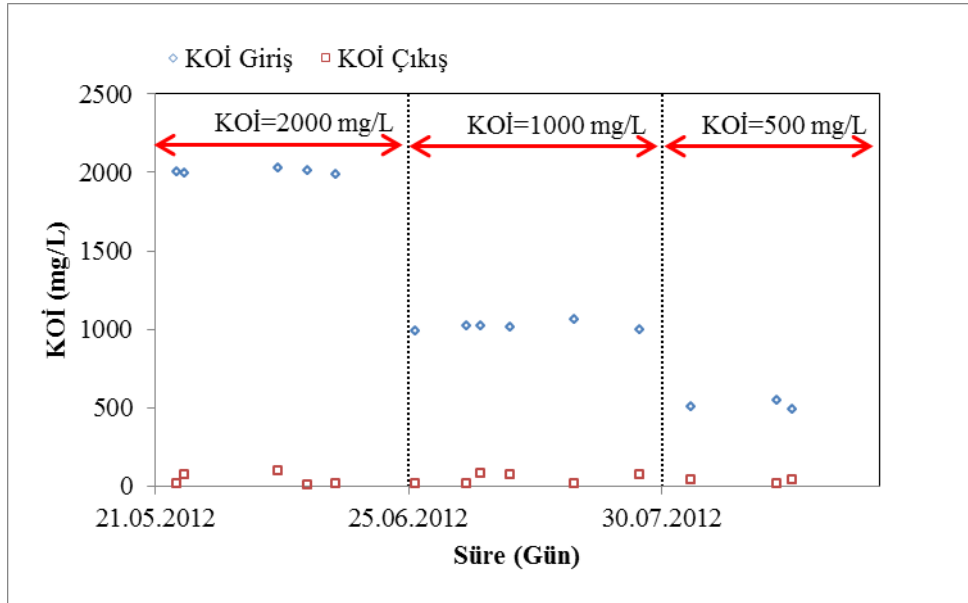
Şekil 4.11: MBR'deki İşletme Sürecinde AKM ve UAKM'nin Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L)



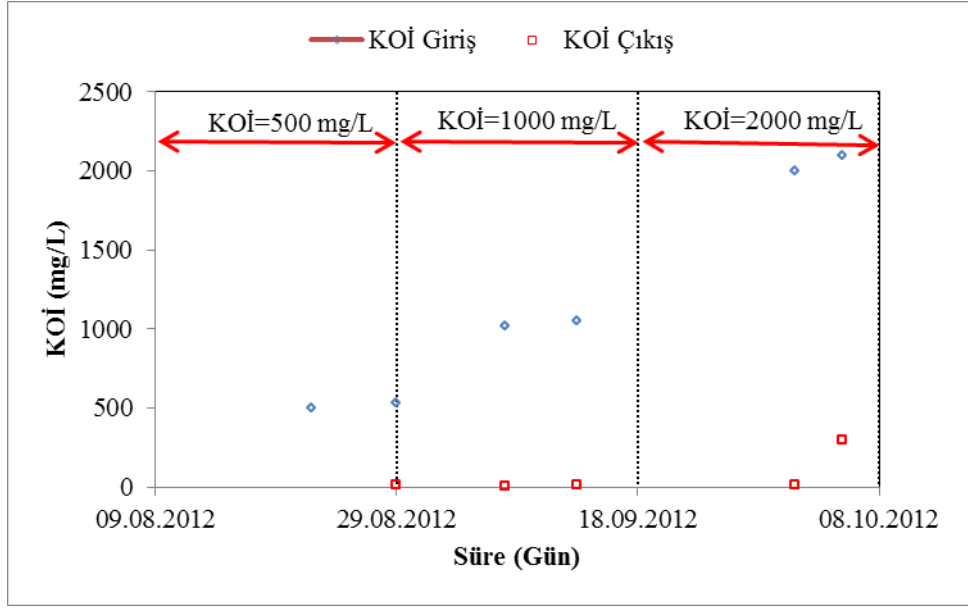
Şekil 4.12: MBR'deki İşletme Sürecinde AKM ve UAKM'nin Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L)

4.2.1.6. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

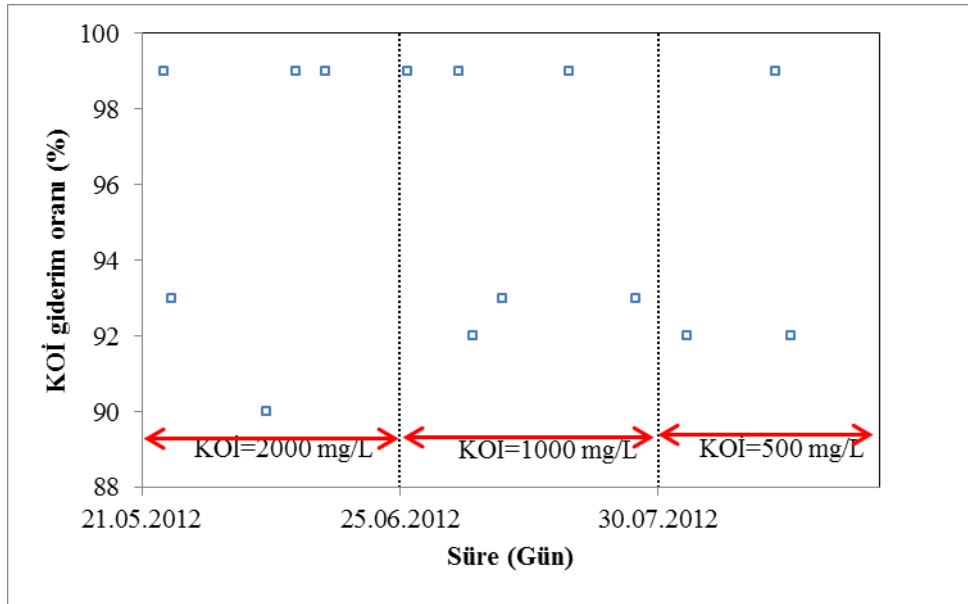
MBR'nin ÇY 15 ve 30 gün değerlerinde, 500,1000 ve 2000 mg/L KOİ de çalıştırılması sonucunda elde edilen süzüntülere ait KOİ değerleri Şekil 4.13 ve 4.14'de görülmektedir. KOİ ölçümlerinde numuneler önce 0,45 µm filtrelerden geçirilmiştir. ÇY=15 gün için üç farklı KOİ'de çalıştırılan MBR'den alınan numunelerde KOİ giderimi %90'dan fazla bulunmuştur. İşletim süresi boyunca çıkış KOİ değerlerinin çoğunda 50 mg/L'den az, birçoğunda da 25 mg/L'nin altında sonuçlar elde edilmiştir. ÇY=30 gün olduğu deneylerde giderimin %98'lerde olduğu görülmektedir. KOİ gideriminin ÇY'dan fazla etkilenmediği görülmektedir. Şekil 4.15 ve 4.16 incelendiğinde KOİ giderim verimlerinin % 95 üzerinde olduğu görülmektedir.



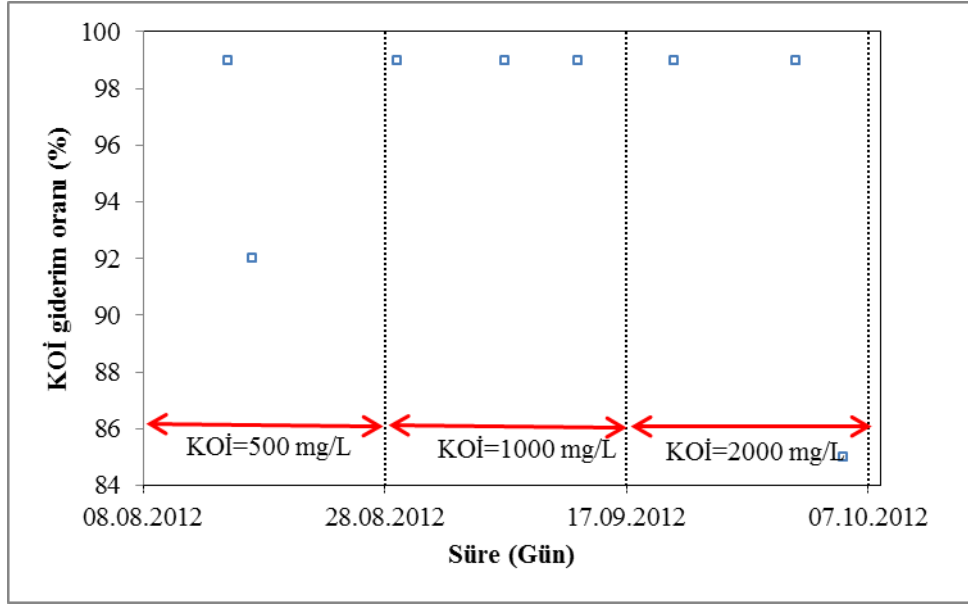
Şekil 4.13: MBR'deki İşletme Sürecinde KOİ konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L)



Şekil 4.14: MBR'deki İşletme Sürecinde KOİ Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün, KOİ=500,1000, 2000mg/L)



Şekil 4.15: MBR'deki İşletme Sürecinde KOİ Giderim Oranının Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün)

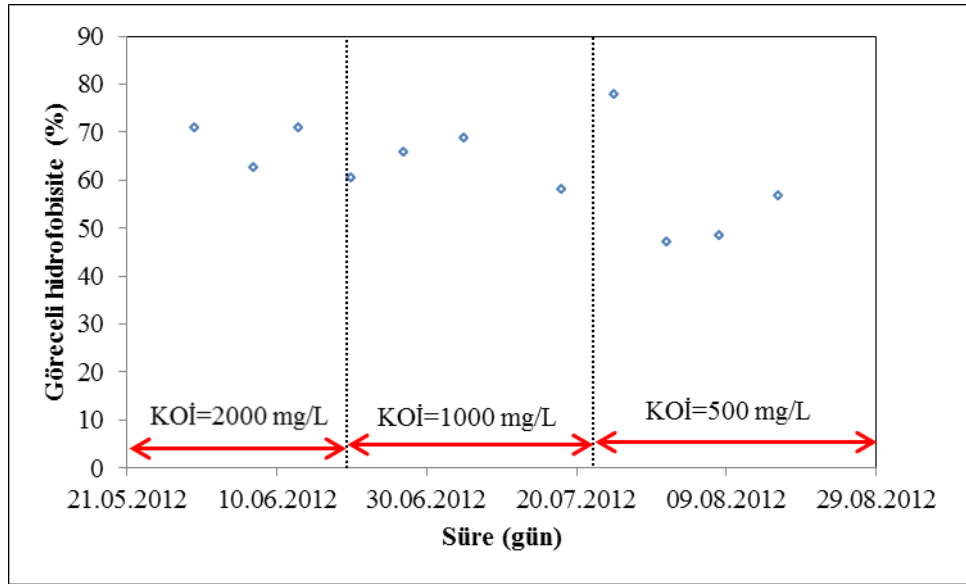


Şekil 4.16: MBR'deki İşletme Sürecinde KOİ Giderim Oranının Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün)

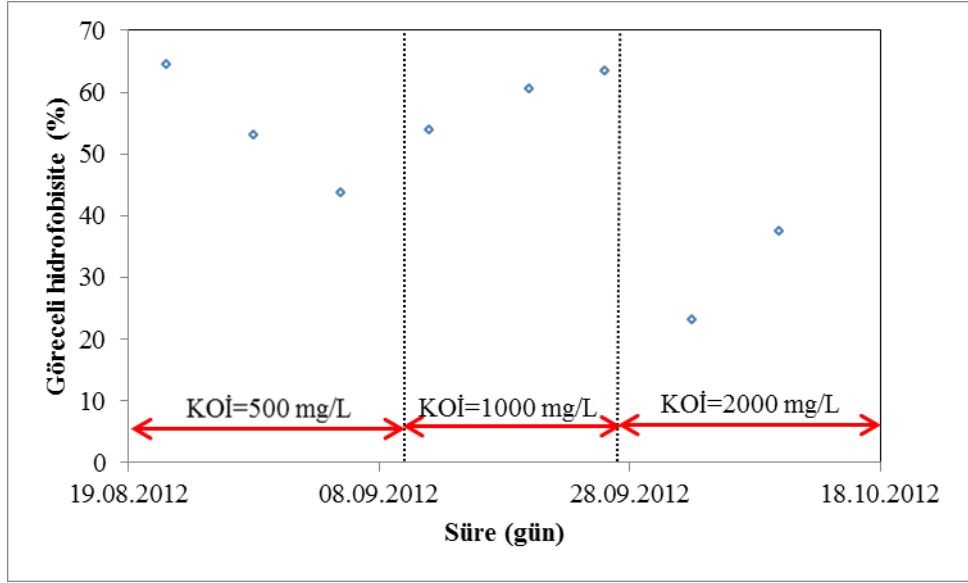
4.2.1.7. Göreceli Hidrofobisite

Aktif çamurun işletim şartları değiştirildiğinde mikroorganizmaların yapısında ve yüzey özelliklerinde de değişimler meydana gelmektedir. Buna rağmen flok hidrofobisitesinin membran kirlenmesi üzerine direkt etkisini belirlemek güçtür (Jang ve diğ.,2005a ve 2005b) çamur ve EPS fraksiyonları ölçümleri hakkındaki kısa raporlarında EPS fraksiyonunun ve filament içeriğinin biyokütlenin flok hidrofobisitesini ve zeta potansiyelini direkt etkilediğini belirtmişlerdir. Filamentli bakterilerin aşırı büyümesi EPS fraksiyonunun artmasına, zeta potansiyelinin düşmesine, düzensiz flok yapısının oluşmasına ve yüksek hidrofobisiteye sebep olmaktadır (Meng ve diğ., 2006). Çamurun köpürmesi hidrofobik doğasından gelir, köpüren çamur köpürmeyen çamura göre akıyı 100 kat düşürür (Chang ve Lee,1998). Sonuç olarak flok hidrofobisitesinin MBR kirlenmesi üzerine etkisinin direkt etkisi olduğunu söylemek zor olsa da, EPS miktarı, filament içeriğinin flok hidrofobisitesini ve zeta potansiyelini etkilediğinden dolayı bir etkisi olabileceği düşünülmektedir. Bu sebeple bu tez çalışmasında göreceli hidrofobisitenin MBR kirlenmesi üzerine olan etkisini görmek için aktif çamurun göreceli hidrofobisitesi rutin olarak izlenmiştir.

MBR sistemindeki göreceli hidrofobisitenin değişimi Şekil 4.17 ve 4.18’de görülmektedir. ÇY=15 gün için hidrofobisite değeri 60 ± 11 , ÇY=30 gün olan hidrofobisite değeri 47 ± 14 olarak bulunmuştur. ÇY’nin artmasıyla biyokütlenin hidrofobisitesinin azalması, mikroorganizmaların daha fazla hidrofilik yapıda EPS fraksiyonu üretmesinden kaynaklanmış olabileceğini düşündürmektedir. Lee ve diğ., (2003) tarafından yapılan çalışmada, ÇY’nin 20 günden 60 güne çıkması sonucunda hem mikroorganizmaların hidrofobisitelerinde artış olduğu tespit edilmiş, hem de artan hidrofobisitenin membran kirlenmesini arttırdığı tespit edilmiştir. Ancak Ortamda çok yüksek oranda hidrofilik özellik gösteren EPS fraksiyonları olması durumunda hidrofilik nitelikli membranların daha fazla kirlenmeye maruz kaldığı da belirtilmiştir (Fang ve diğ., 2006).



Şekil 4.17: MBR’deki İşletme Sürecinde Flok Hidrofobisitesinin Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün)

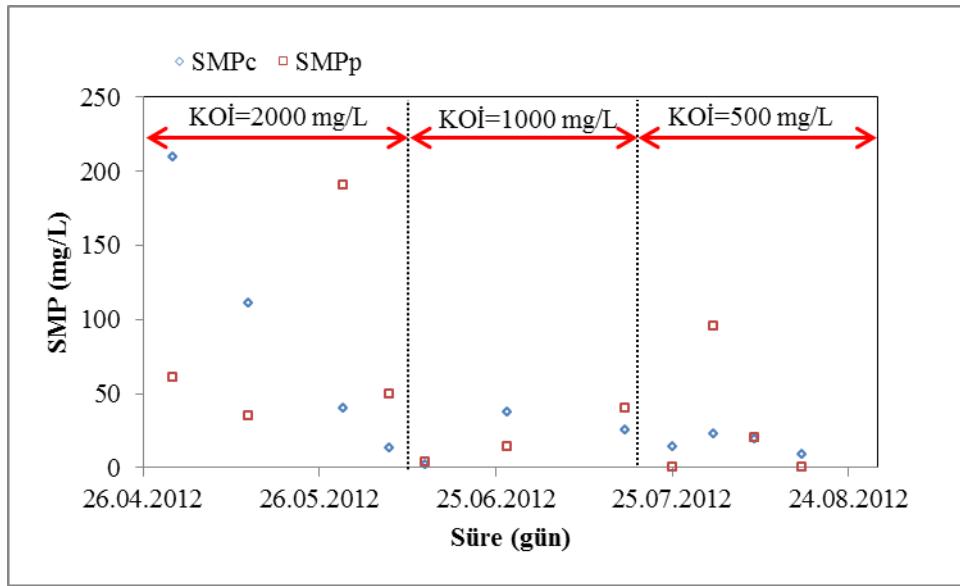


Şekil 4.18: MBR'deki İşletme Sürecinde Flok Hidrofobisitesinin Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün)

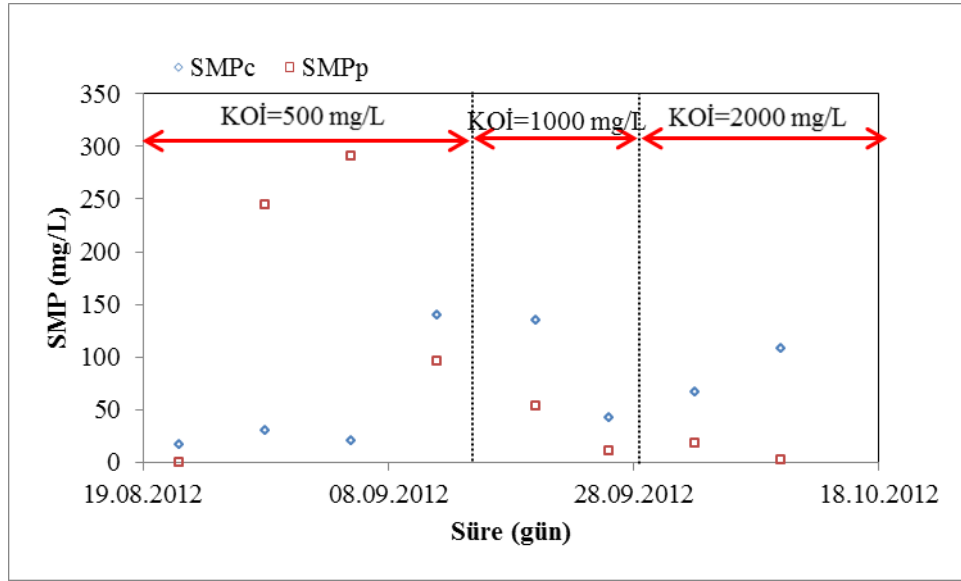
4.2.1.8. Çözünmüş Mikrobiyal Ürünler (SMP)

Membran biyoreaktörlerde membran kirlenmesi üzerine yapılan çalışmalarda EPS ve SMP'nin membran kirlenmesinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür (Chang ve Lee,1998; Chove Fane, 2002; Nagaoka ve diğ., 1998; Rosenberger ve Kraume, 2002). Filtrasyon süresince SMP materyallerinin membran üzerinde adsorbe olduğu, membran porlarını tıkadığı ve/veya membran üzerinde jel tabakası oluşturarak biyofilm oluşumu için nütrient kaynağı sağladığı ve süzüntü akısı için hidrolik dirence neden olduğu düşünülmektedir (Rosenberger ve diğ., 2005). Birçok çalışma SMP fraksiyonunun karbonhidrat miktarı ile membran kirlenmesi arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermektedir (Lesjean ve diğ., 2005; Evenblj ve diğ., 2005; Tarnacki ve diğ., 2005). Karbonhidratların hidrofilik yapıda olmasından dolayı hidrofobik yapıdaki proteinlere göre daha fazla kirlenmeye neden olduğu belirtilmiştir. MBR sistemlerinde görülen başlangıç kirlenmesinin hidrofilik membranlar ile hidrofilik kirleticiler arasındaki etkileşimin neden olduğu belirtilmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda SMP'nin protein kısmı ile membran kirlenmesi arasında bir korelasyon tespit edilememesine rağmen bazı çalışmalarda %15 ile % 90 aralığında membran tarafından tutulduğu rapor edilmiştir (Drews ve diğ., 2005). Birçok işletim parametresi MBR'deki SMP miktarını etkilemektedir. Brooks ve diğ., (2003) tarafından yapılan çalışmada ÇY'nin artmasıyla EPS ve SMP miktarının azaldığı belirtilmiştir.

SMP membran kirlenmesine neden olan temel parametre olduğundan bu tez çalışması boyunca SMP değişimi rutin olarak ölçülmüş ve membran kirlenmesi üzerine olan etkisi kapsamlı olarak incelenmiştir. MBR'deki SMP fraksiyonlarının (karbonhidrat ve protein) değişimi Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de görülmektedir. ÇY=15 ve 30 gün için SMP_c değerleri sırasıyla 25 ± 5 mg/L, 50 ± 10 mg/L; SMP_p değerleri sırasıyla 40 ± 10 mg/L ve 30 ± 5 mg/L olarak bulunmuştur. ÇY'nin 15 günden 30 güne çıkmasıyla SMP_c miktarında 2 kat artış olmuş, SMP_p miktarında çok fazla değişme olmamıştır. SMP için protein/karbonhidrat oranına bakıldığında ÇY=15 gün olduğunda P/C oranı 2 ± 0.5 (şekil 4.19), ÇY=30 gün olduğunda $0,3 \pm 0.15$ olduğu, ÇY arttıkça P/C oranının azaldığı görülmüştür (Şekil 4.20).



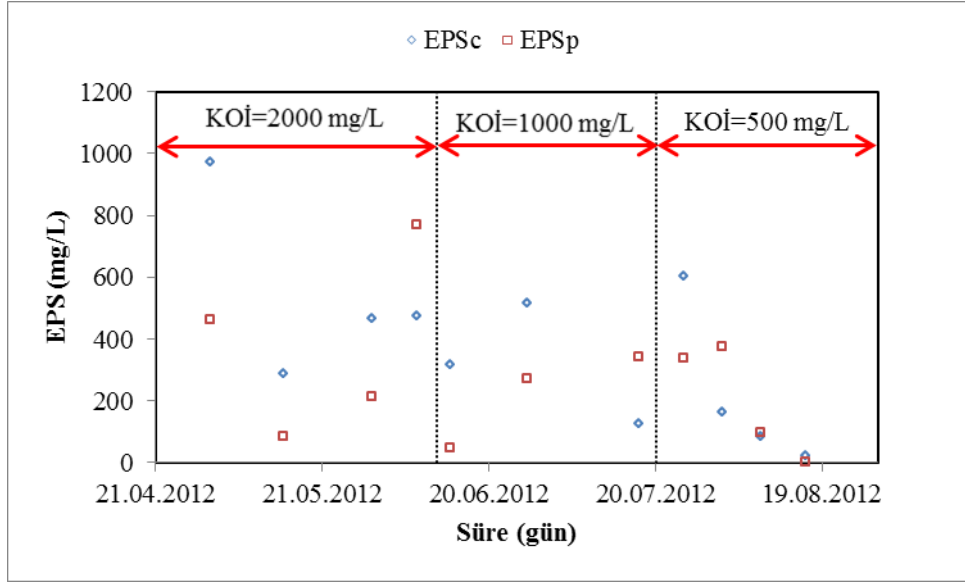
Şekil 4.19: MBR'deki İşletme Sürecinde SMP Fraksiyonlarının Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün)



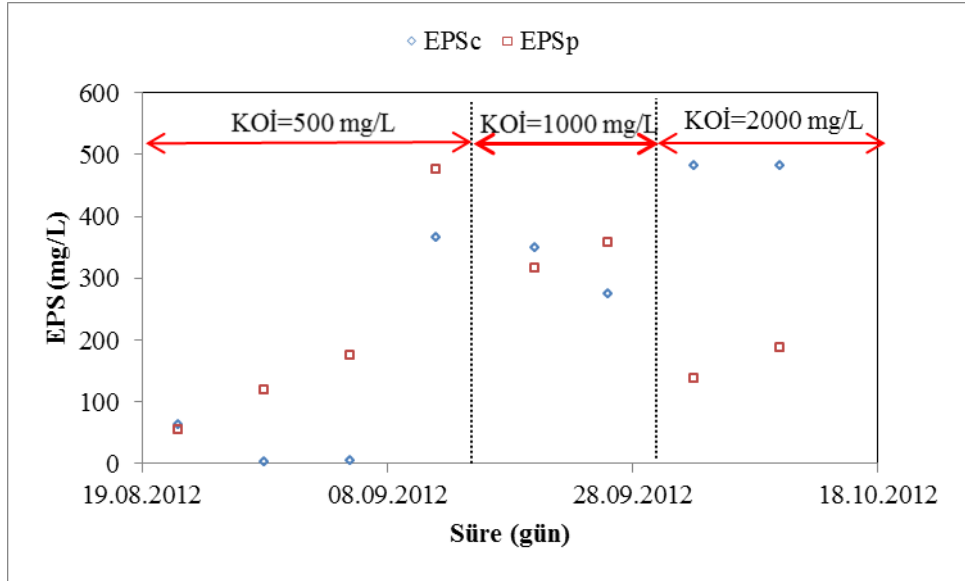
Şekil 4.20: MBR'deki İşletme Sürecinde SMP Fraksiyonlarının Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün)

4.2.1.9. Hücre Dışı Polimerik Maddeler (EPS)

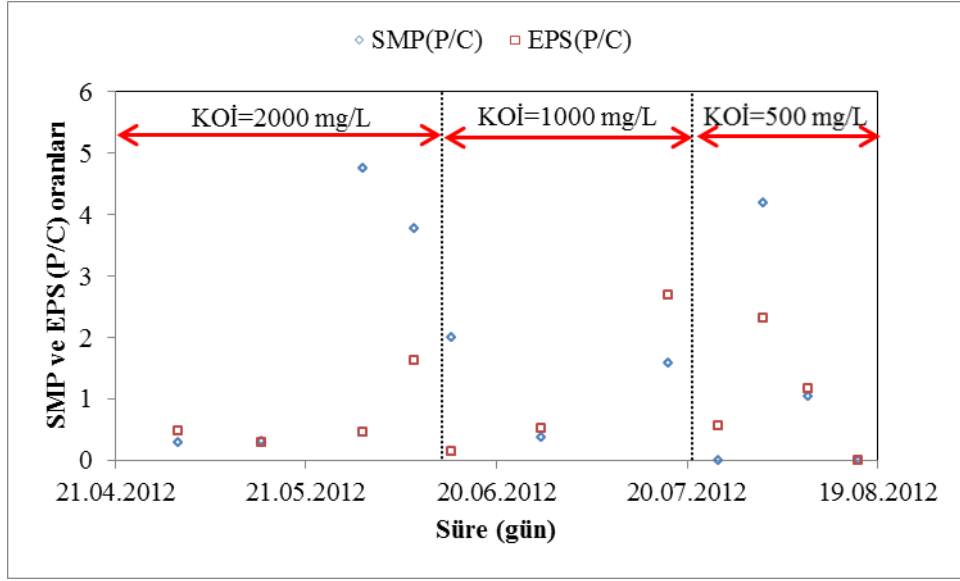
MBR sisteminin EPS protein ve karbonhidrat fraksiyonları Şekil 4.21 ve 4.22'de görülmektedir. Şekil 4.21'den görüldüğü gibi EPS'in karbonhidrat fraksiyonu genelde daha yüksek bulunmuştur. ÇY= 15 gün için EPS_c 250 ± 100 mg/L, ÇY=30 gün için EPS_c 400 ± 50 mg/L, ÇY=15 gün için ise EPS_p 200 ± 50 mg/L, $EPS_c = 200 \pm 100$ mg/L olarak bulunmuştur. EPS için (P/C) oranına bakıldığında ÇY=15 için 0.5 ± 0.2 , ÇY=30 için 0.9 ± 0.5 oranında bir değişiklik görülmektedir. P/C oranının ÇY=15 ve 30 gün için çok değişmediği söylenebilir (Şekil 4.23 ve 4.24). Ayrıca, EPS'in protein ve karbonhidrat fraksiyonlarının SMP fraksiyonlarından daha fazla olduğu görülmüştür.



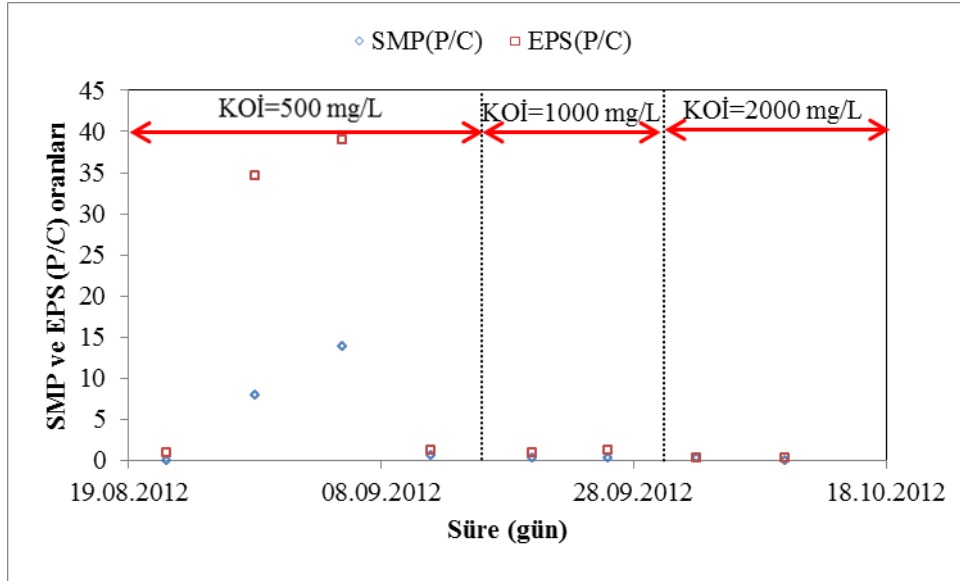
Şekil 4.21: MBR'deki İşletme Sürecinde EPS Fraksiyonlarının Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün)



Şekil 4.22: MBR'deki İşletme Sürecinde EPS Fraksiyonlarının Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün)



Şekil 4.23: MBR'deki İşletme Sürecinde SMP ve EPS'in P/C oranının Zamanla Değişimi (ÇY=15 gün)



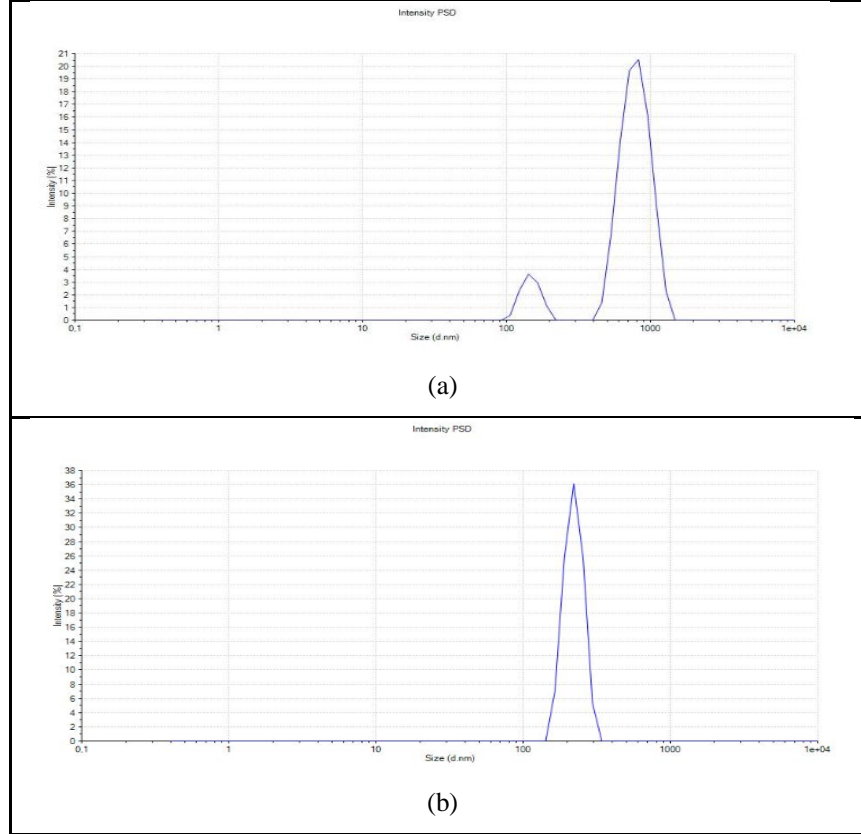
Şekil 4.24: MBR'deki İşletme Sürecinde SMP ve EPS'in P/C oranının Zamanla Değişimi (ÇY=30 gün)

4.2.1.10. Partikül boyut dağılımı

Her iki ÇY'de de partikül boyut dağılımı Şekil 4.25'de gösterilmiştir. ÇY=15 gün olduğu durum için (AKM=3520 mg/L) partikül boyut dağılımı 700–800 µm iken

yüksek AKM konsantrasyonlarındaki değerler bu değerden küçüktür. ÇY=30 gün olduğunda (AKM=8510 mg/L) partikül boyut dağılımı 200–210 µm arasındadır. ÇY'nin artmasıyla partikül boyutunun azaldığı ve biyokütlenin daha küçük partiküllerden oluştuğu görülmüştür. ÇY'nin artmasıyla partikül boyutunun küçülmesi, bağlı EPS miktarının değişiminden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Flokların parçalanmasıyla bağlı EPS'in azalması ve partikül boyutunun küçüldüğü literatürde belirtilmiştir (Jang ve diğ., 2005; Liu, 2003).

Chang ve Kim (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, AKM'nin 90 mg/L ile 3700 mg/L arasındaki değerlerde artmasıyla ortalama partikül boyutunun 70 µm'den 102 µm'ye arttığı rapor edilmiştir. Defrance ve Jaffrin (1999) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, AKM konsantrasyonunun 3500 mg/L'den 10.000 mg/L'ye artmasıyla ortalama partikül büyüklüğünün 200 µm'den 50 µm'ye düştüğü rapor edilmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi farklı çalışmalarda farklı sonuçlar bulunmuştur.



Şekil 4.25: Çamur yaşının partikül boyut dağılımına etkisi (a. ÇY=15 gün, b. ÇY=30 gün)

4.1.1.11. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, mikroorganizmaların elektriksel yükleri hakkında bilgi veren temel bir parametredir. ÇY=15 gün olduğu durumda dengede bulunan aktif çamurun zeta potansiyeli -14.4 mV ile -13.6 mV aralığında değişim göstermektedir. ÇY=30 gün için zeta potansiyeli -13.8 mV ile -10.8 mV arasında değişim göstermektedir. Lee ve diğ. (2003) yapmış oldukları çalışmada, ÇY'nin artmasıyla mikrobiyal flokların yüzey yükünün arttığını ve membran kirlenmesine katkıda bulunduğunu göstermişlerdir.

4.3. FARKLI ÇAMUR YAŞLARI VE FARKLI ORGANİK YÜKLEMELERDE İŞLETİLEN MBR SİSTEMİNİN PERFORMANSININ MEMBRAN TİPİ VE MODİFİYE MEMBRAN TİPİNE GÖRE İNCELENMESİ

Çalışmanın bu kısmında, pilot ölçekli MBR sistemi istenilen ÇY'ye geldiğinde, 2 farklı membran tipi modifiye edilmemiş ve edilmiş olarak 4 adet membran modülüne yerleştirilerek MBR sistemi çalıştırılmıştır. MBR sistemi, aktif çamur sisteminin işletme parametreleri değiştirilmeden çalıştırılmıştır. Aktif çamur sisteminde 2 farklı ÇY'de (15 ve 30 gün), 3 farklı KOİ konsantrasyonunda (500, 1000 ve 2000 mg/L) denge şartlarına ulaşıldıktan sonra üzerinde 4 farklı özellikte membran taşıyan modüller havalandırma tankına daldırılmıştır. Deneylede 4 farklı özellikte membran kullanılmıştır. Bunlar polisülfon modifiye edilmemiş (PS₀), modifiye edilmiş polisülfon (PS_{mod}), modifiye edilmemiş poliviniliden florür (PVDF₀) ve modifiye edilmiş poliviniliden florür(PVDF_{mod}) membranlarıdır. Bu membranlar kesilerek 7x7 cm boyutundaki modüllere parlak yüzeyleri atıksu ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Membranlar modüllere yerleştirilmeden önce PS membranlar (%65'lik etil alkolde), PVDF membranlar (%100 etil alkolde) 1 gece bekletilmiş ve saf su ile yıkanarak membran modülüne takılmıştır. Daha sonra 4 adet membran modülü havalandırma tankına batırılmış ve membranlardan çıkan süzüntüler sisteme bağlı teraziler üzerinde bulunan toplama kaplarına sabit basınç altında toplanmıştır. Membranların üzerinde biriken kek tabakası gün içinde belirli sürelerle fiziksel temizleme amaçlı olarak süngerle sıyrılmıştır. Batık membran modülleri 1 gün süreyle çalıştırıldıktan sonra biyoreaktörden çıkarılmıştır. Biyoreaktörden çıkarılan ve yüzeyi süngerle temizlenen membranlar bol su ile yıkanmış ve kek tabakası uzaklaştırılan membranlardan 300 dak. süre membran ve gözenek dirençlerinin ($R_m + R_p$) toplamının belirlenebilmesi amacıyla

saf su geçirilmiştir. Filtrasyon sonunda elde edilen süzüntülerde AKM, SMP ve KOİ analizleri yapılmıştır. Son olarak da, membran yüzeyindeki ve yapısındaki değişimi SEM, AFM ve FTIR ile gözlemleyebilmek için batık membran modülleri 1 gün daha çalıştırılmıştır. Daha sonra çıkarılan membranlar analizler yapılmak üzere hazırlanmıştır.

4.3.1. MBR Sisteminde Plazma Modifikasyonunun Akıya Etkisi

MBR sistemi 15 ve 30 günlük ÇY'de ve 12 saatlik hidrolik bekletme süresinde, 500,1000 ve 2000 mg/L KOİ konsantrasyonlarında aktif çamur sisteminde AKM değişimleri günlük olarak takip edilmiş, AKM değişimleri sabitlendiğinde sistemin dengeye geldiği kabul edilerek membran modülleri biyorektöre daldırılmıştır. Batık membran deneylerinde 1 gün boyunca akı toplanmıştır. Denge akılarının belirlenmesinde son 30 dakikada elde edilen akıların ortalaması alınmıştır. Tablo 4.6'da her iki ÇY ve üç farklı KOİ konsantrasyondaki membran tipine bağlı süzüntü hacimleri, başlangıç ve denge akıları verilmiştir. 15 günlük ÇY'de 2000, 1000 ve 500 mg/L KOİ konsantrasyonunda, 30 günlük ÇY'de 500, 1000 ve 2000 mg/L KOİ konsantrasyonunda batık membran modüllerinden elde edilen akı-zaman grafiği sırasıyla şekil 4.26, şekil 4.27, şekil 4.28, şekil 29, şekil 4.30 ve şekil 4.31'de gösterilmiştir.

Akı-zaman grafiklerine bakıldığında başlangıçta akıların yüksek olduğu, zamanla kirlenmeye bağlı olarak akının azaldığı görülmektedir.

Tablo 4.6'da görüldüğü gibi ÇY=15 gün olduğunda KOİ=1000 mg/L'de ve PS_{mod} ile KOİ=500 mg/L'de PVDF_{mod} membranlarıyla diğer membranlara göre en yüksek başlangıç akısı J_0 (49 L/m².saat) elde edilmiştir. ÇY=15 günde KOİ=2000 mg/L'de denge akılarına bakıldığında en yüksek akının PVDF_{mod}, en düşük akının ise PVDF₀ membranına ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.26). KOİ=2000 mg/L'de denge akılarına bakıldığında en yüksek akının J_d (30 L/m².saat) PS_{mod}, en düşük akının ise J_d (8,5L/m².saat) PVDF₀ membranıyla elde edildiği görülmektedir. KOİ=500 mg/L'de denge akılarına bakıldığında en yüksek akının J_d (30 L/m².saat) PVDF_{mod}, en düşük

akının ise J_d ($14 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat}$) PVDF₀ membranıyla elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.28). Sonuçlara bakıldığında filtrasyonun ilk 15–20 dakikalık kısmında akının çok hızlı olduğunu, daha sonra süzöntü miktarının azalarak zamanla akının sabitlendiği görülmektedir. Bu durum batık membranların klasik filtrasyon mekanizmasıyla çalışmasından ve kek oluşumunun akıyı azaltmasından kaynaklanmaktadır (Dizge, 2011). ÇY 15 gün olarak çalışılan farklı KOİ'deki MBR deneylerinde genel olarak hem PS hem de PVDF membranların modifiye edilmiş olanları modifiye edilmemiş membranlara göre akı miktarlarının daha fazla olduğu bulunmuştur. PS ve PVDF modifiye edilmemiş membran karşılaştırıldığında ise denge akıları, KOİ=2000 ve 1000 mg/L'de PS₀ PVDF₀'dan daha fazla, KOİ=500 mg/L'de PVDF₀ PS₀'dan daha fazla bulunmuştur. Bu PS membranının PVDF membrandan daha hidrofobik oluşundan kaynaklanmış olabilir. PS ve PVDF modifiye edilmiş membran karşılaştırıldığında ise denge akıları KOİ=2000 ve 500 mg/L'de PVDF_{mod} PS_{mod}'dan daha fazla, KOİ=1000 mg/L'de PS_{mod} PVDF_{mod}'dan daha fazla bulunmuştur. Bu durumun, modifiye edilen PVDF membranının temas açısının PS_{mod}'dan daha küçük olması ve daha hidrofobik yapıya sahip olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca modifiye edilen membranın yüzeyinde oluşan bağlardan dolayı gözenekler daha da küçülmekte ve bu da denge akısına pozitif etki sağlayabilmektedir. Bu durum, salgılanan hücre dışı materyallerin (protein, karbonhidrat, hümik asit vb.) membranın gözeneklerine girememesi ve böylelikle membran porlarını tıkamamasından kaynaklanabilir. Sonuç olarak, denge akılarına ve başlangıç akılarına bakıldığında en iyi sonucun modifiye edilmiş PS ve PVDF membranlarla elde edildiği, bunun da hidrofobik membranların membran modifikasyonu ile hidrofobik hale getirilmesiyle daha iyi sonuç alınmasına sebep olduğu görülmektedir.

Tablo 4.7'de görüldüğü gibi ÇY=30 gün ve KOİ=2000 mg/L'de PVDF_{mod} membranı ile diğer membranlara göre en yüksek başlangıç akısı J_0 ($91.5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat}$) elde edilmiştir. En düşük başlangıç akısı ise KOİ=1000 mg/L'de PVDF₀ membranıyla elde edilmiştir ($J_0=15 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat}$). ÇY=30 gün ve KOİ=2000 mg/L'de denge akılarına bakıldığında en yüksek akının J_d ($55 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat}$) PVDF_{mod}, en düşük akının ise J_d ($27 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat}$) PVDF₀ membranına ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.31). KOİ=1000 mg/L'de denge akılarına

bakıldığında en yüksek akının J_d (38 L/m².saat) PVDF_{mod}, en düşük akının ise J_d (9 L/m².saat) PVDF₀ membranıyla elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.30). KOİ=500 mg/L’de denge akılarına bakıldığında en yüksek akının J_d (38 L/m².saat) PS_{mod}, en düşük akının ise J_d (8 L/m².saat) PVDF₀membranıyla elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.29). ÇY 30 gün olarak çalışılan farklı KOİ’deki MBR deneylerinde de ÇY=15 gün olarak çalışılan deneylerdeki gibi genel olarak hem PS hem de PVDF membranların modifiye edilmiş olanları modifiye edilmemiş membranlara göre akı miktarlarının daha yüksek olduğu bulunmuştur. PS ve PVDF modifiye edilmemiş membran karşılaştırıldığında ise denge akıları KOİ=2000, 1000 ve 500 mg/L’de PS₀ membranın PVDF₀ membranından daha fazla bulunmuştur. PS ve PVDF modifiye edilmiş membran karşılaştırıldığında ise denge akıları KOİ=2000 ve 1000 mg/L’de PVDF_{mod} PS_{mod}’dan daha fazla, KOİ=500 mg/L’de PS_{mod} membranı PVDF_{mod} membranından daha yüksek bulunmuştur. ÇY’ye bağlı olarak bir karşılaştırma yaparsak ÇY=30 günde KOİ=2000 mg/L’de yapılan çalışmalarda PVDF_{mod} membranıyla denge akısında en yüksek akı elde edilmiştir.

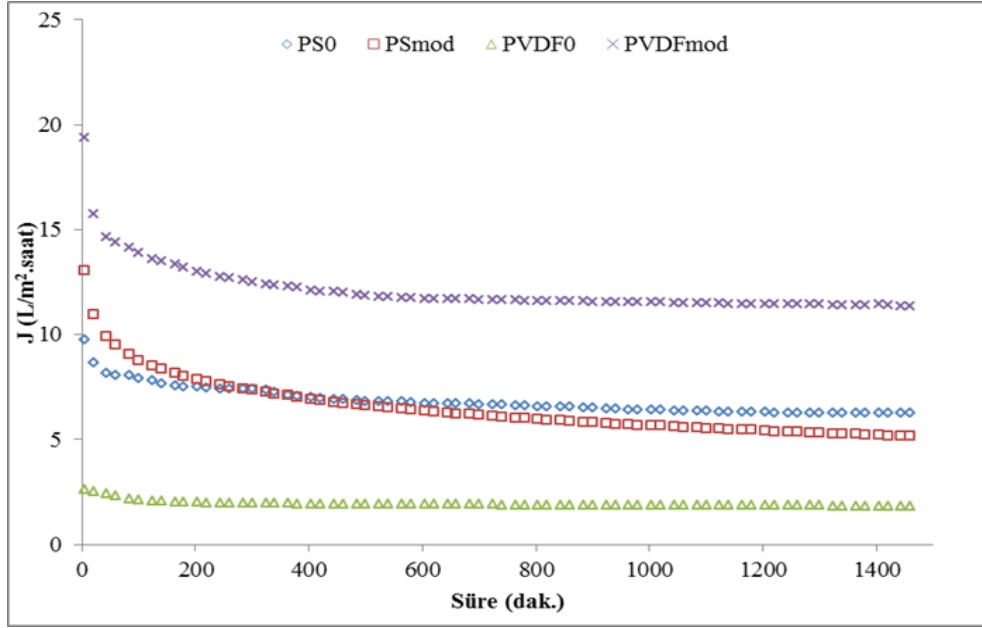
Tablo 4.6: MBR sisteminde süzüntü hacmi, denge ve başlangıç akılarının modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş membran tipine göre ÇY=15 günde KOİ’ye bağlı olarak değişimi

ÇY= 15 gün	KOİ=2000 mg/L			KOİ=1000 mg/L			KOİ=500 mg/L		
	V _t	J _d	J _o	V _t	J _d	J _o	V _t	J _d	J _o
PS ₀	940	8	13	2574	22	36.5	957	7	15
PS _{mod}	845	7	14	3595	30	49	3308	28	43
PVDF ₀	379	2.5	3	1014	8.5	10.5	1653	14	21
PVDF _{mod}	1518	12	19.5	1785	15	24	3197	30	49

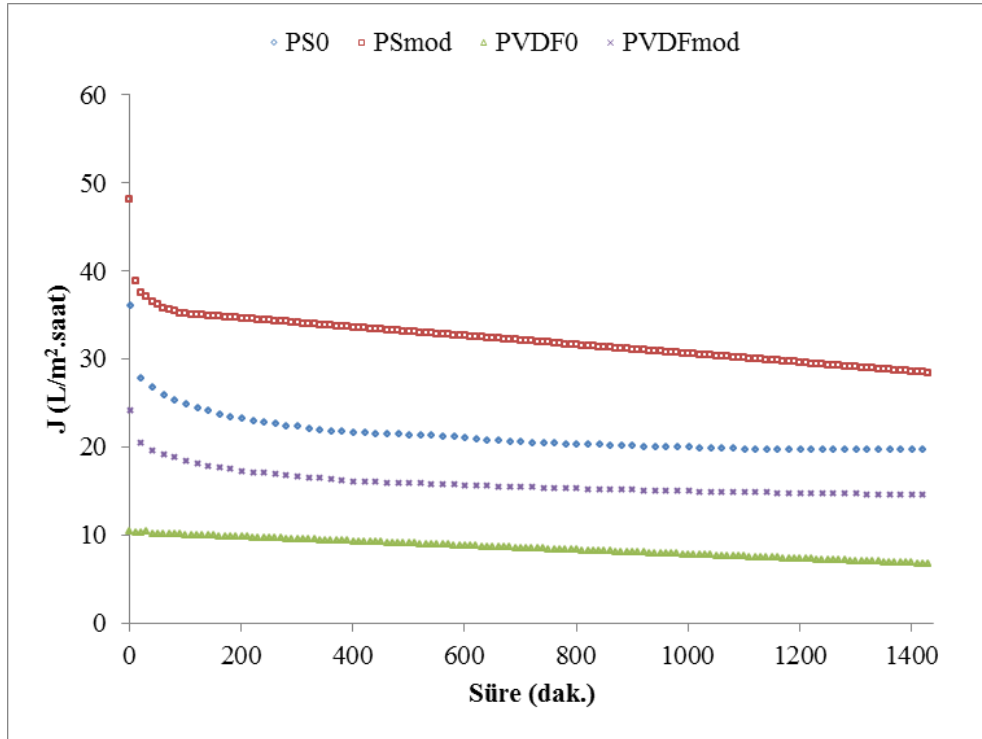
Tablo 4.7: MBR sisteminde süzüntü hacmi, denge ve başlangıç akılarının modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş membran tipine göre $\text{ÇY}=30$ günde KOİ 'ye bağlı olarak değişimi

ÇY=30 gün	KOİ=2000 mg/L			KOİ=1000 mg/L			KOİ=500 mg/L		
	Membran tipi	V_t	J_d	J_o	V_t	J_d	J_o	V_t	J_d
PS_0	4165	35	57	2070	18	29	4531	40	65
PS_{mod}	4485	39	62	2964	26	46	3954	38	70
PVDF_0	2970	27	68.5	1127	9	15	956	8	35
PVDF_{mod}	5997	55	91.5	4312	38	58	2976	28	32

Elde edilen akı ve V_t sonuçlarına göre en iyi sonuçlar PS ve PVDF membranlarının modifiye edilmiş sonuçlarından elde edilmiştir. Modifiye edilen membranlardan ise PS ve PVDF membranlara karşılaştırıldığında genelde en iyi sonuçlar modifiye edilmiş PVDF membranlarla alınmıştır. Başlangıçta PVDF membran PS membrana göre daha hidrofobik iken plazma ile modifiye edildiğinde PVDF membranların PS membranlara göre daha hidrofil hale geldiği temas açılarından ve çıkan sonuçlardan görülmektedir. PS ve PVDF membranlar normalde hidrofob olmalarından dolayı MBR'de kullanılmaya çok uygun değildir. Bu membranlar, plazma ile modifiye edildiklerinde hidrofilik hale gelmelerinden dolayı akı miktarlarında artış olmuştur. Elde edilen denge akısı sonuçlarına göre ÇY 'nin ve dolayısıyla ÇY 'ye bağlı olarak değişim gösteren flok özelliklerinin (AKM konsantrasyonu, flok hidrofobisitesi, viskozite, SMP, EPS gibi) membran tipi ve gözenek boyutu üzerinde direk bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Çünkü ÇY 'nin artması tüm membranların denge akılarının ve dolayısıyla elde edilen süzüntü hacimlerinin artmasına neden olmuştur.

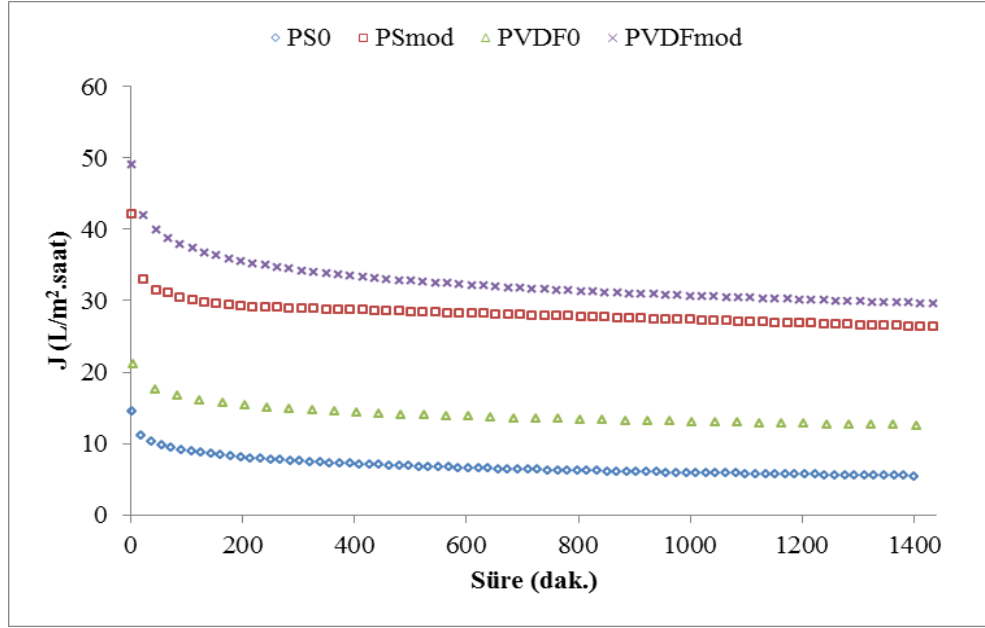


Şekil 4.26: MBR sisteminde ÇY=15 gün, KOİ=2000 mg/L için PS₀, PS_{mod}, PVDF₀, PVDF_{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği

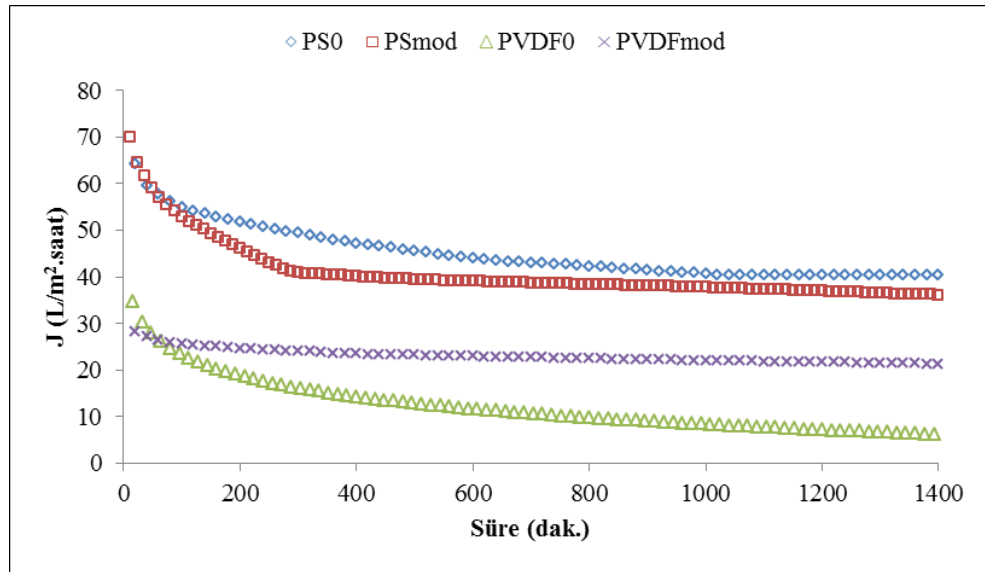


Şekil 4.27: MBR sisteminde ÇY=15 gün, KOİ=1000 mg/L için PS₀, PS_{mod}, PVDF₀, PVDF_{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği

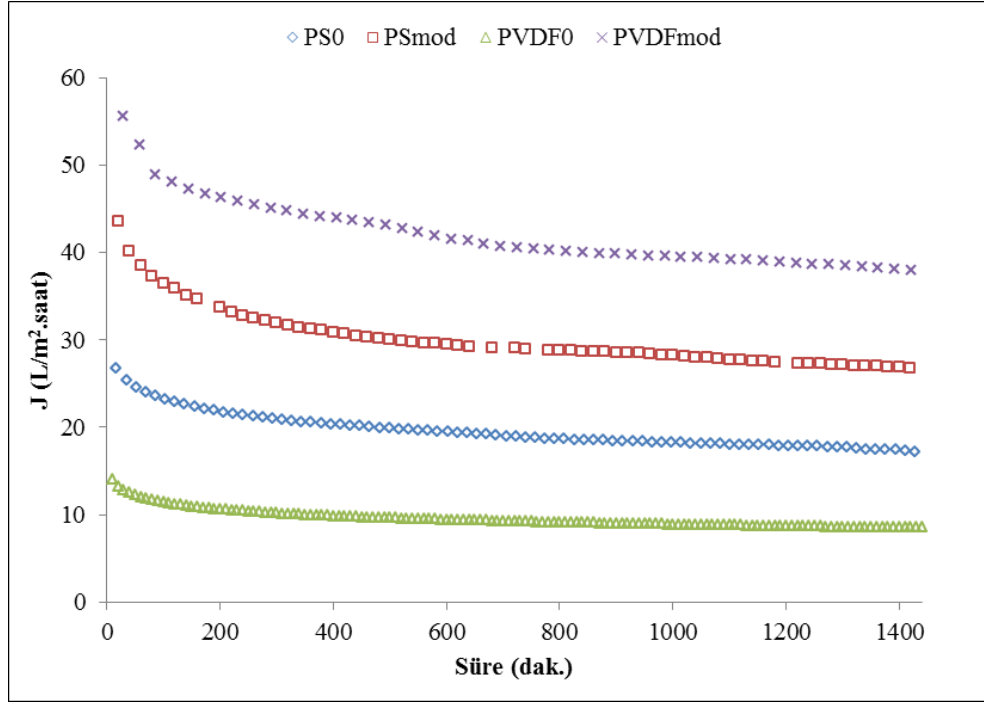
ÇY=15 gün ve KOİ= 1000 mg/L olan şartlarda denge akılarına bakıldığında modifiye edilmiş PS membranının en yüksek, modifiye edilmemiş PVDF membranının ise yine en düşük denge akısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.27).



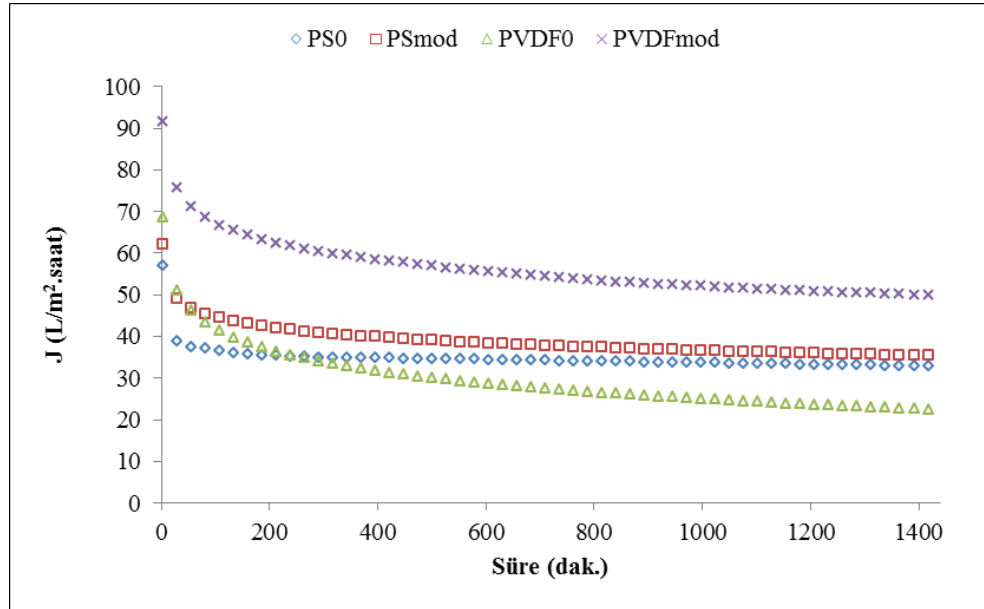
Şekil 4.28: MBR sisteminde $\text{ÇY}=15$ gün, $\text{KOİ}=500$ mg/L için PS_0 , PS_{mod} , PVDF_0 , PVDF_{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği



Şekil 4.29: MBR sisteminde $\text{ÇY}=30$ gün, $\text{KOİ}=500$ mg/L için PS_0 , PS_{mod} , PVDF_0 , PVDF_{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği



Şekil 4.30: MBR sisteminde ÇY=30 gün, KOİ=1000 mg/L için PS₀, PS_{mod}, PVDF₀, PVDF_{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği



Şekil 4.31: Batık MBR sisteminde ÇY=30 gün, KOİ=2000 mg/L için PS₀, PS_{mod}, PVDF₀, PVDF_{mod} membranlara ait akı- zaman grafiği

4.3.2. MBR'deki Direnç Verilerinin Değerlendirilmesi

Membran dirençleri daha önce Bölüm 2'deki gibi hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir. MBR sisteminde yapılan deneylerde konsantrasyon polarizasyonu görülmediği için R_{cp} hesaplanmamıştır. MBR sisteminde iki farklı ÇY'de üç farklı KOİ'de yapılan deneylerin sonucu hesaplanan direnç değerleri Tablo 4.8 ve 4.9'da görülmektedir. Tabloda toplam direnç (R_t), membran direnci (R_m), gözenek direnci (R_p) ve kek direnci (R_c) verilmiştir. Ayrıca KOİ'ye bağlı toplam direnç, kek direnci ve gözenek direnci Şekil 4.32'de görülmektedir. ÇY=15 günde farklı KOİ'lerde yapılan tüm deneylerde toplam dirençler $4.8-57.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, kek dirençleri $3.6-54.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ve gözenek direnci $0.51-8.69 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ aralığında değişim göstermektedir. Diğer direnç değerleriyle karşılaştırıldığında membran direncinin %2.01–21.56 arasında değişen oranlarda toplam dirence katkısı olduğu görülmektedir. Bu nedenle membran yapısından kaynaklanan direncin membran türüne, membranın modifiye edilmesine ve KOİ'ye bağlı olarak etkilendiği görülmektedir. Bu şartlarda gözenek direncinin % 2.66–21.3 arasında kek direncinin ise % 63.3–94.8 arasında toplam dirence katkısı olduğu görülmüştür.

Tablo 4.8: MBR sisteminde filtrasyon dirençlerinin ÇY= 15 gün için KOİ'ye bağlı olarak değişimi.

Membran	KOİ 2000 mg/L				KOİ 1000 mg/L				KOİ 500 mg/L			
	R_t ($\times 10^{12}$)	R_m ($\times 10^{12}$) (%)	R_p ($\times 10^{12}$) (%)	R_c ($\times 10^{12}$) (%)	R_t ($\times 10^{12}$)	R_m ($\times 10^{12}$) (%)	R_p ($\times 10^{12}$) (%)	R_c ($\times 10^{12}$) (%)	R_t ($\times 10^{12}$)	R_m ($\times 10^{12}$) (%)	R_p ($\times 10^{12}$) (%)	R_c ($\times 10^{12}$) (%)
PS₀	18	1.41 (7.8)	2.7 (15.0)	13.9 (77.2)	6.55	1.41 (21.56)	0.99 (15.1)	4.15 (63.3)	20.6	1.41 (6.86)	2.82 (13.7)	16.3 (79.4)
PS_{mod}	20.6	0.68 (3.33)	2.7 (13.3)	17.1 (83.3)	4.8	0.69 (14.29)	0.51 (10.71)	3.6 (75.0)	5.14	0.69 (13.3)	0.14 (2.66)	4.32 (84.0)
PVDF₀	57.6	1.16 (2.01)	1.84 (3.19)	54.6 (94.8)	16.9	1.16 (6.85)	2.11 (12.46)	13.7 (80.7)	10.3	1.16 (11.3)	2.19 (21.3)	6.94 (67.4)
PVDF_{mod}	12	0.44 (3.67)	0.57 (4.72)	11.1 (91.6)	9.6	0.44 (4.6)	8.69 (9.05)	8.29 (86.4)	4.8	0.44 (9.17)	0.62 (12.88)	3.74 (77.9)

ÇY= 15 gün işletilen KOİ'si 2000 mg/L olan MBR sisteminde membranların toplam direnci $12-57.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, membran direnci $0.44-1.41 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, gözenek direnci $0.57-2.7 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ve kek direnci $11.1-54.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ arasında değişim göstermektedir. Toplam dirençler küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_0 < PS_{\text{mod}} < PVDF_0$ olarak sıralanmıştır. Membran dirençleri küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_{\text{mod}} < PVDF_0 < PS_0$ olarak sıralanmıştır. Gözenek dirençleri küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PVDF_0 < PS_{\text{mod}} = PS_0$ şeklindedir. Buna karşın kek direnci küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_0 < PS_{\text{mod}} < PVDF_0$ şeklinde dağılım göstermiştir.

ÇY= 15 gün ve KOİ 1000 mg/L de işletilen MBR sisteminde membranların toplam direnci $4.8-16.9 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, membran direnci $0.44-1.16 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, gözenek direnci $0.51-8.69 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ve kek direnci $3.6-13.7 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ arasında değişim göstermiştir. Toplam dirençler küçükten büyüğe $PS_{\text{mod}} < PS_0 < PVDF_{\text{mod}} < PVDF_0$ olarak sıralanmıştır. Membran dirençleri küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_{\text{mod}} < PS_0 < PVDF_0$ olarak sıralanmıştır. Gözenek dirençleri küçükten büyüğe $PS_{\text{mod}} < PS_0 < PVDF_0 < PVDF_{\text{mod}}$ olarak sıralanmıştır. Buna karşın kek direnci küçükten büyüğe $PS_{\text{mod}} < PS_0 < PVDF_{\text{mod}} < PVDF_0$ şeklinde dağılım göstermiştir.

ÇY= 15 gün ve 500 mg/L KOİ'de işletilen MBR sisteminde membranların toplam direnci $4.8-20.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, membran direnci $0.44-1.41 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, gözenek direnci $0.14-2.82 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ve kek direnci $3.74-16.3 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ arasında değişim göstermektedir. Toplam dirençler küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_{\text{mod}} < PVDF_0 < PS_0$ olarak sıralanmıştır. Membran dirençleri küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_{\text{mod}} < PVDF_0 < PS_0$ olarak sıralanmıştır. Gözenek dirençleri küçükten büyüğe $PS_{\text{mod}} < PVDF_{\text{mod}} < PVDF_0 < PS_0$ olarak sıralanmıştır. Buna karşın kek direnci küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_{\text{mod}} < PVDF_0 < PS_0$ şeklinde dağılım göstermiştir.

Tablo 4.9: MBR sisteminde filtrasyon dirençlerinin ÇY= 30 gün için KOİ'ye bağlı olarak değişimi

Membran	KOİ 2000 mg/L				KOİ 1000 mg/L				KOİ 500 mg/L			
	R _t	R _m	R _p	R _c	R _t	R _m	R _p	R _c	R _t	R _m	R _p	R _c
	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)	(x10 ¹²)
PS₀	4.8	1.41 (29.4)	0.99 (20.6)	2.4 (50)	8	1.41 (17.6)	1.59 (19.9)	5.0 (62.5)	7.2	1.41 (19.6)	0.71 (9.8)	5.08 (70.6)
PS_{mod}	4.0	0.69 (17.14)	0.54 (13.36)	2.78 (82.7)	5.54	0.69 (12.4)	0.42 (7.62)	4.43 (80.0)	3.79	0.69 (18.1)	0.25 (6.58)	2.85 (75.3)
PVDF₀	6.0	1.16 (19.35)	0.96 (15.93)	3.88 (64.7)	16.3	1.16 (7.26)	1.37 (8.53)	13.5 (84.2)	18.0	1.16 (6.45)	5.1 (28.3)	11.7 (65.2)
PVDF_{mod}	2.77	0.44 (15.9)	0.29 (10.36)	2.04 (73.7)	3.79	0.44 (11.6)	0.14 (3.58)	3.21 (84.8)	5.14	0.49 (9.65)	1.10 (19.5)	3.64 (70.8)

ÇY= 30 gün ve farklı KOİ değerlerinde yapılan tüm deneylerde toplam dirençler 2.7–18 x10¹² m⁻¹, kek dirençleri 2.04–13.5 x10¹² m⁻¹ ve gözenek direnci 0.14–5.1 x10¹² m⁻¹ aralığında değişim göstermektedir. Membran direnci diğer direnç değerleriyle karşılaştırıldığında %6.45–29.4 arasında değişen toplam dirence katkısı olduğu görülmektedir. Bu nedenle membranın yapısından kaynaklanan direncin membran türüne, membranın modifiye edilmesine ve KOİ'ye bağlı olarak etkilendiği görülmektedir. Bu şartlarda gözenek direncinin % 3.58–28.3 arasında kek direncinin ise % 50–84.8 arasında toplam dirence katkısı olduğu görülmüştür.

ÇY= 30 gün ve 2000 mg/L KOİ'de işletilen MBR sisteminde membranların toplam direnci 2.77–6x10¹² m⁻¹, membran direnci 0.44–1.41 x10¹² m⁻¹, gözenek direnci 0.29–0.99x10¹² m⁻¹ ve kek direnci 2.04–3.88x10¹² m⁻¹ arasında değişim göstermektedir. Toplam dirençler küçükten büyüğe PVDF_{mod} < PS_{mod} < PS₀ < PVDF₀ olarak sıralanmıştır. Membran dirençleri küçükten büyüğe PVDF_{mod} < PS_{mod} < PVDF₀ < PS₀ olarak sıralanmıştır. Gözenek dirençleri küçükten büyüğe PVDF_{mod} < PS_{mod} < PVDF₀ < PS₀ olarak sıralanmıştır. Buna karşın kek direnci küçükten büyüğe PVDF_{mod} < PS₀ < PS_{mod} < PVDF₀ şeklinde dağılım göstermiştir.

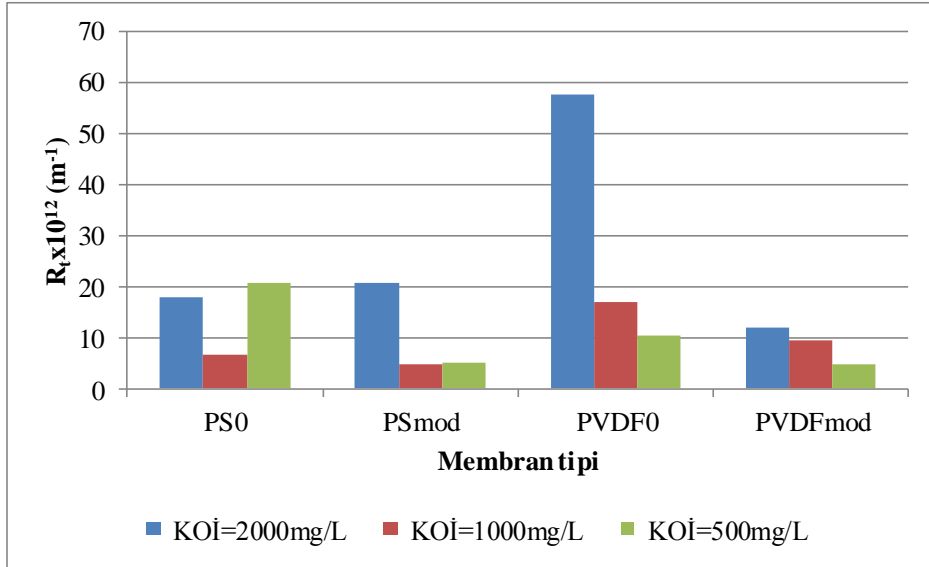
ÇY= 30 gün ve 1000 mg/L KOİ'de işletilen olan MBR sisteminde membranların toplam direnci $5.54\text{--}16.3 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, membran direnci $0.44\text{--}1.41 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, gözenek direnci $0.14\text{--}1.59 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ve kek direnci $3.21\text{--}13.5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ arasında değişim göstermektedir. Toplam dirençler küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_{\text{mod}} < PS_0 < PVDF_0$ olarak sıralanmıştır. Membran dirençleri küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_{\text{mod}} < PVDF_0 < PS_0$ olarak sıralanmıştır. Gözenek dirençleri küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_{\text{mod}} < PVDF_0 < PS_0$ olarak sıralanmıştır. Buna karşın kek direnci küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_{\text{mod}} < PS_0 < PVDF_0$ şeklinde dağılım göstermiştir.

ÇY= 30 gün ve 500 mg/L KOİ'de işletilen MBR sisteminde membranların toplam direnci $3.79\text{--}18 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, membran direnci $0.44\text{--}1.41 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, gözenek direnci $0.25\text{--}5.1 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ve kek direnci $2.85\text{--}11.7 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ arasında değişim göstermektedir. Toplam dirençler küçükten büyüğe $PS_{\text{mod}} < PVDF_{\text{mod}} < PS_0 < PVDF_0$ olarak sıralanmıştır. Membran dirençleri küçükten büyüğe $PVDF_{\text{mod}} < PS_{\text{mod}} < PVDF_0 < PS_0$ olarak sıralanmıştır. Gözenek dirençleri küçükten büyüğe $PS_{\text{mod}} < PS_0 < PVDF_{\text{mod}} < PVDF_0$ olarak sıralanmıştır. Buna karşın kek direnci küçükten büyüğe $PS_{\text{mod}} < PVDF_{\text{mod}} < PS_0 < PVDF_0$ şeklinde dağılım göstermiştir.

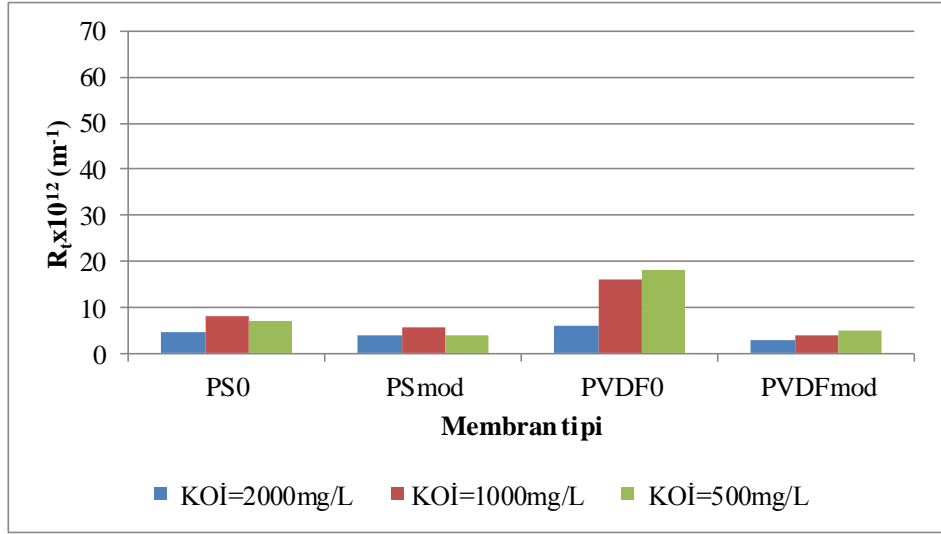
Tablo 4.8 ve 4.9'da görüldüğü gibi tüm membranların kek direnci diğer dirençlerden daha fazla olduğundan dolayı, kek direncinin akı azalmasını kontrol eden bir etkisi olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.32'de görüldüğü gibi ÇY=15 günde KOİ miktarının azalmasıyla PS_0 membranı dışındaki diğer membranlarda toplam direncin (R_t) azaldığı görülmektedir. Şekil 4.33 incelendiğinde ÇY=30 günde $PVDF_0$ ve $PVDF_{\text{mod}}$ membranlarda KOİ miktarının azalmasıyla toplam direnç artmıştır. PS_0 ve PS_{mod} membranlarda ise KOİ miktarına bağlı net bir değişim görülmemektedir. Şekil 4.32 ve 4.33 karşılaştırıldığında tüm KOİ değerlerinde ÇY arttıkça tüm membranlar için toplam membran direnci azalmıştır.

Toplam direncin azalmasıyla süzüntü miktarı da artmıştır. ÇY'nin artmasıyla dirençlerin azalmasının nedeni AKM miktarının artışı ve membran yüzeyinde biriken mikrobiyal flokların membranı korumasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Ahmed ve diğ., 2007). Ayrıca ÇY arttıkça EPS miktarı azalmakta ve bu da kirlenmeyi azaltmaktadır (Yasemin ve diğ., 2013). Bir çok araştırmacı tarafından MBR'lerde optimum ÇY çalışma aralığının 20–50 gün arasında olduğu ve ÇY'nin artmasıyla birlikte membran kirlenme eğiliminin azaldığı belirtilmiştir (Ahmed ve diğ., 2007; Zhang ve diğ., 2006b; Ng ve diğ., 2006b). Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'den görüldüğü gibi plazma ile modifiye edilmemiş membranların toplam membran dirençlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Plazma ile modifiye edilen membranlarda da bu azalma kendi içerisinde daha net olarak görülmektedir (Yu ve diğ., 2006, 2007).

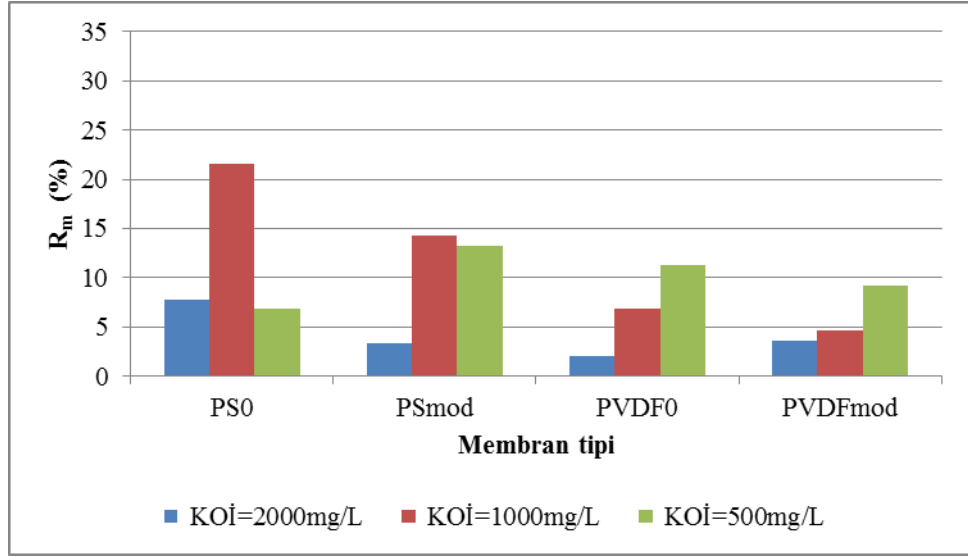


Şekil 4.32: MBR sisteminde toplam direncin (R_t) ÇY=15 gün ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi

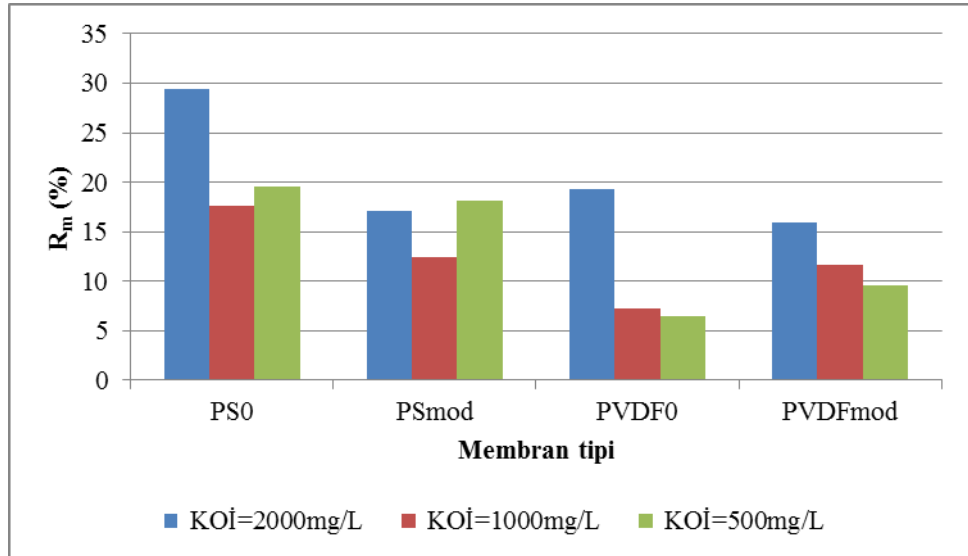


Şekil 4.33: MBR sisteminde toplam direncin (R_t) $\text{ÇY}=30$ gün ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi $\text{ÇY}=15$ günde KOİ miktarının azalmasıyla PS_0 membranı dışındaki diğer membranlarda membran direncinin (R_m) azaldığı görülmektedir. Şekil 4.35 incelendiğinde $\text{ÇY}=30$ günde PVDF_0 ve PVDF_{mod} membranlarda KOİ miktarının azalmasıyla membran direnci azalmıştır. PS_0 ve PS_{mod} membranlarda ise KOİ miktarına bağlı net bir azalış artma görülmemektedir. Şekil 4.34 ve 4.35 karşılaştırıldığında ÇY arttıkça tüm membranlar için genel olarak membran direncinin yüzde olarak arttığı görülmektedir. Modifiye edilmemiş membranların plazma ile modifiye edilen membranlara göre membran dirençleri daha fazladır. Plazma ile modifikasyon ile yüzeyde meydana gelen değişimler membranların direncinin azalmasına sebep olmaktadır (Yu ve diğ., 2006).



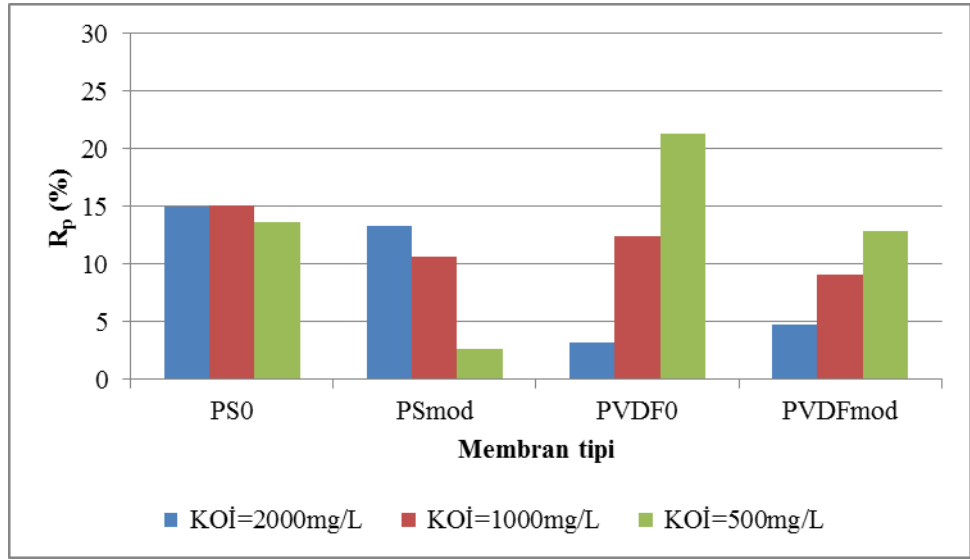
Şekil 4.34: MBR sisteminde membran direncinin (R_m) ÇY=15 gün ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi



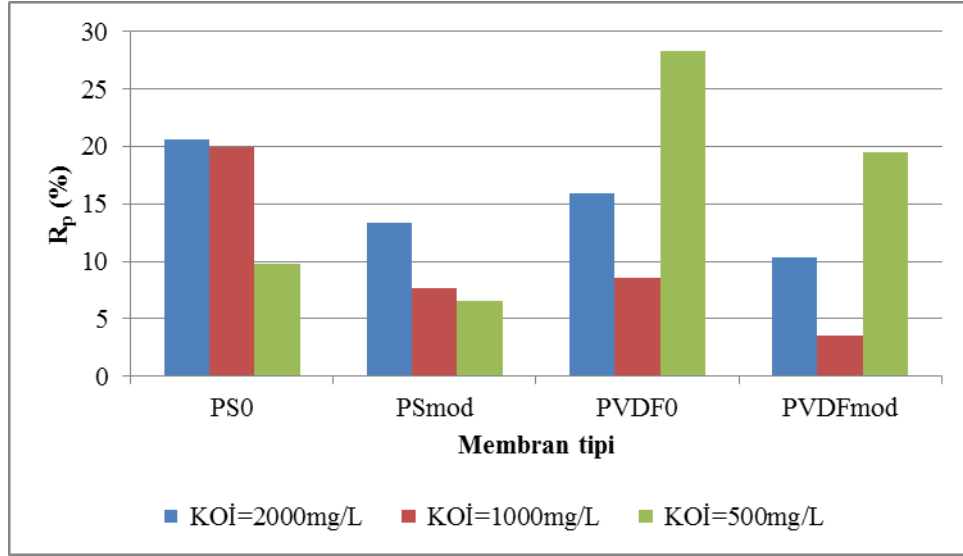
Şekil 4.35: MBR sisteminde membran direncinin (R_m) ÇY=30 gün ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi

Şekil 4.36'da görüldüğü gibi ÇY=15 günde KOİ miktarının azalmasıyla PS₀ ve PS_{mod} membranlarda gözenek direncinin (R_p) azaldığı, PVDF₀ ve PVDF_{mod} membranlarda ise KOİ miktarının azalmasıyla gözenek direncinin arttığı görülmektedir. Şekil 4.37 incelendiğinde ÇY=30 günde KOİ miktarının azalmasıyla PS₀ ve PS_{mod} membranlarda gözenek direncinin (R_p) azaldığı, PVDF₀ ve PVDF_{mod} membranlarda KOİ miktarının

azalmasıyla gözenek direncinde değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.36 ve 4.37 karşılaştırıldığında ÇY arttıkça PS₀ membran dışındaki tüm membranlar için KOİ=1000 mg/L hariç genel olarak gözenek direncinin yüzde olarak arttığı görülmektedir. Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de görüldüğü gibi plazma ile modifiye edilen membranların modifiye edilmeyenlere göre gözeneklerinin daha az kirlendiği sonucuna varılabilir. PS ve PVDF membranlar karşılaştırıldığında ise PVDF_{mod} membranının PS_{mod} membrana göre daha az kirlendiği görülmektedir.



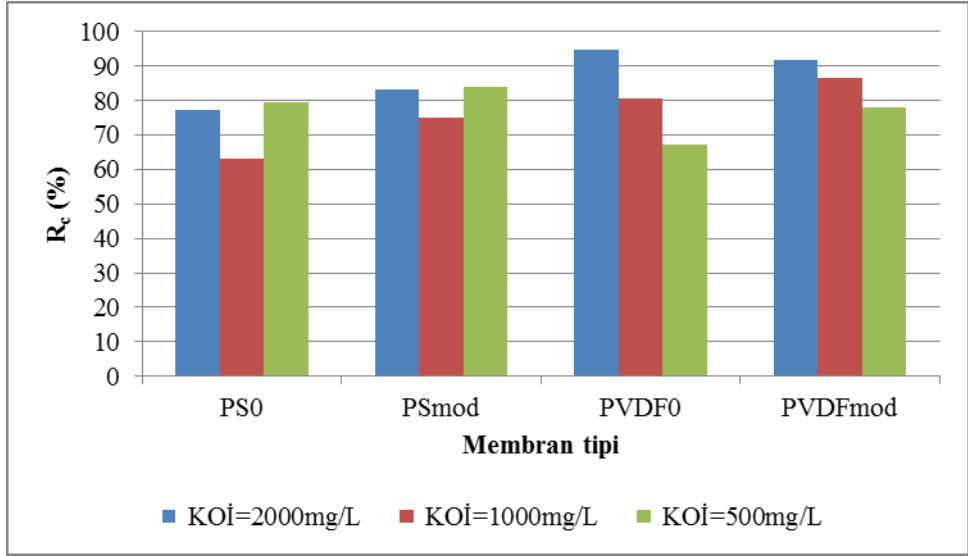
Şekil 4.36: MBR sisteminde gözenek direncinin (R_p) ÇY=15 gün ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi



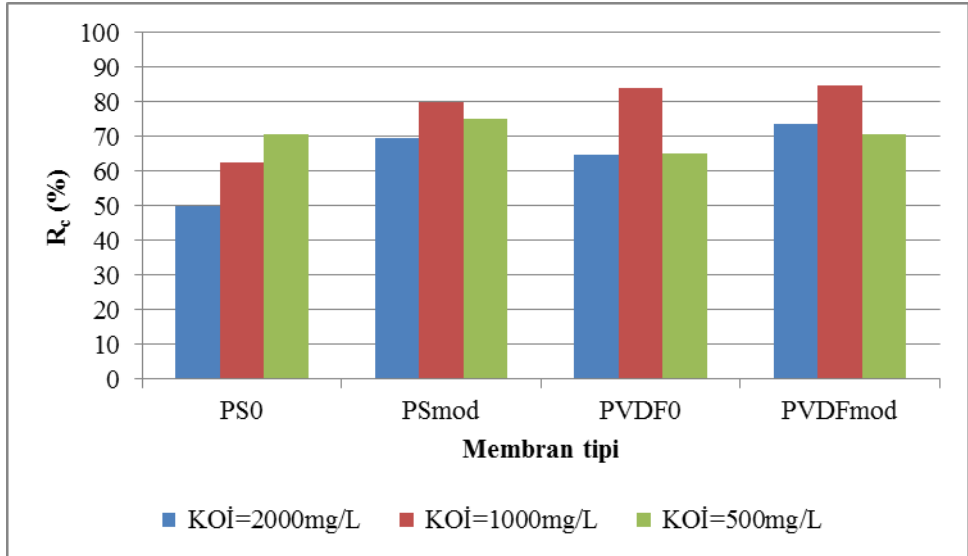
Şekil 4.37: MBR sisteminde gözenek direncinin (R_p) $\text{ÇY}=30$ gün ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi

Şekil 4.38’de görüldüğü gibi $\text{ÇY}=15$ günde KOİ miktarının azalmasıyla PS_0 ve PS_{mod} membranlarda kek direncinin (R_c) değişkenlik gösterdiği, $PVDF_0$ ve $PVDF_{\text{mod}}$ membranlarda ise KOİ miktarının azalmasıyla kek direncinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.39 incelendiğinde $\text{ÇY}=30$ günde KOİ miktarının azalmasıyla PS_0 membranında gözenek direncinin (R_c) azaldığı, PS_{mod} , $PVDF_0$ ve $PVDF_{\text{mod}}$ membranlarda KOİ miktarının azalmasıyla gözenek direncinde değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.38 ve Şekil 4.39 karşılaştırıldığında kek direnci R_c ÇY ’nin artmasıyla genel olarak tüm membranlarda azalmıştır. Modifiye edilmiş membranların modifiye edilmemiş membranlara göre kek direnci daha düşüktür. Bu da bize membran modifikasyonunun kirlenmeyi geciktirdiğini göstermektedir.

Tablo 4.8 ve Tablo 4.9’den görüldüğü gibi tüm membranlarda kek dirençlerinin (R_c) diğer dirençlere göre daha yüksek çıkmasından dolayı kek direncinin, akı azalmasını kontrol eden mekanizma olduğu söylenebilir (Dizge, 2011).



Şekil 4.38: MBR sisteminde kek direncinin (R_c) ÇY=15 gün ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi



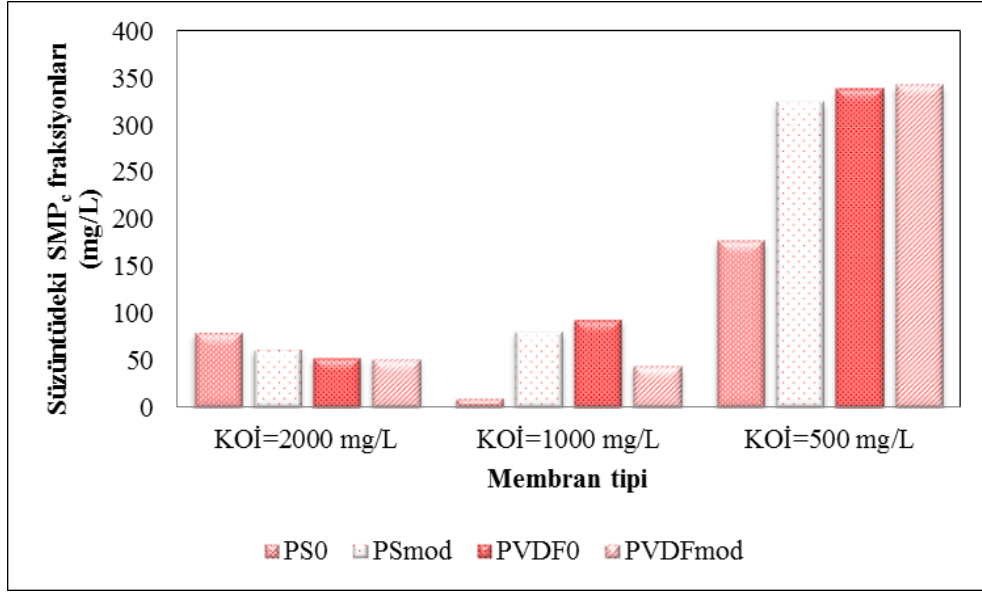
Şekil 4.39: MBR sisteminde kek direncinin (R_c) ÇY=30 gün ve farklı KOİ yüklemelerine bağlı olarak değişimi

Membranlar kendi aralarında karşılaştırıldığında ise $\text{ÇY}=15$ günde yapılan çalışmalarda modifiye edilmiş membranların modifiye edilmeyenlere göre daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. $\text{ÇY}=30$ günde ise organik yükleme arttıkça modifiye PVDF membranın daha fazla kirlendiği görüldüğü görülmektedir.

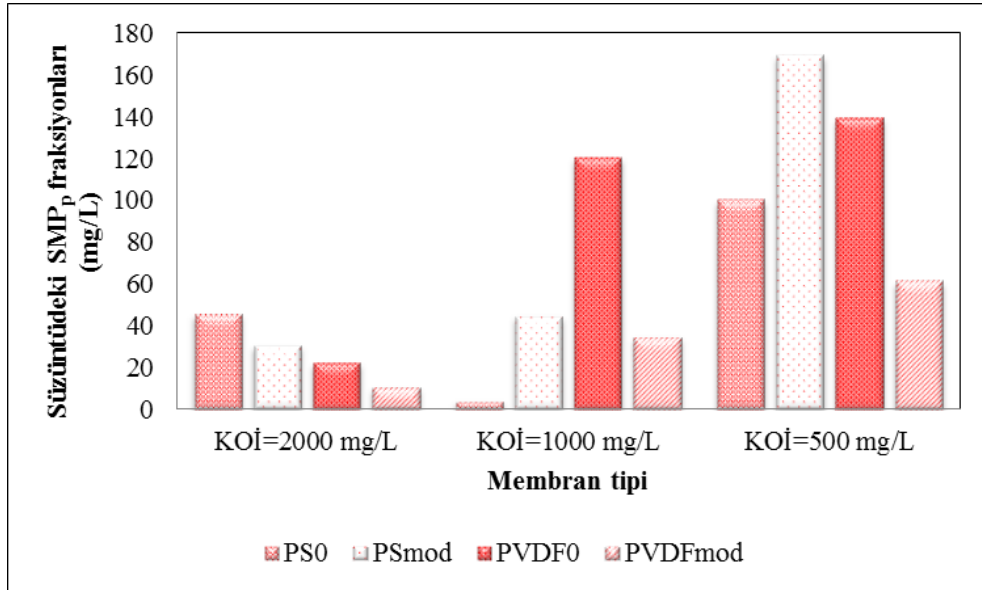
4.3.3. MBR Sisteminde Membran Tipi Ve Gözenek Boyutunun Süzüntüdeki SMP/EPS'ye Etkisi

MBR'lerde membran yüzeyinde biyofilm oluşumunda mikroorganizmaların salgıladıkları EPS ve SMP önemli bir faktördür (Le Clech ve diğ., 2006). EPS miktarının artması membranda tıkanıklığa yol açmaktadır. EPS'ler farklı özellik ve heterojen yapıları ile hücre içinde jel bir matris oluşturabilirler. Bu sebeple membran yüzeyini kaplayan biyofilm oluşumunda önemli bir parametredir (Le Clech ve diğ., 2006).

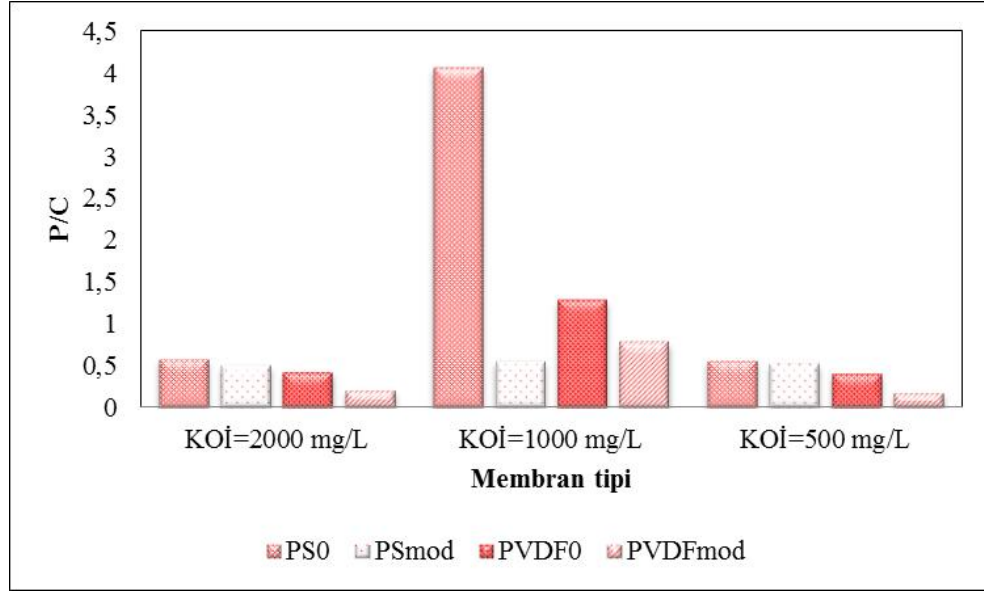
Şekil 4.40'da membranlarda $\text{ÇY}=15$ gün için farklı KOİ 'lerde süzüntüde SMP_c fraksiyonuna bakıldığında $\text{KOİ}=500$ mg/L'de çalışıldığında en yüksek SMP_c fraksiyonu elde edilmiştir. Yine Şekil 4.41'e bakıldığında membranlarda $\text{ÇY}=15$ gün için farklı KOİ 'lerde süzüntüde SMP_p fraksiyonuna bakıldığında $\text{KOİ}=500$ mg/L'de çalışıldığında en yüksek SMP_p fraksiyonu görülmektedir. Burada her iki şekilden de düşük KOİ 'de SMP_c ve SMP_p fraksiyonlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.42'de ise P/C oranına bakıldığında P/C oranının $\text{KOİ}=1000$ mg/L'de olduğu görülmektedir.



Şekil 4.40: MBR sisteminde $\text{ÇY}=15$ günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerdeki SMP_c değişimi

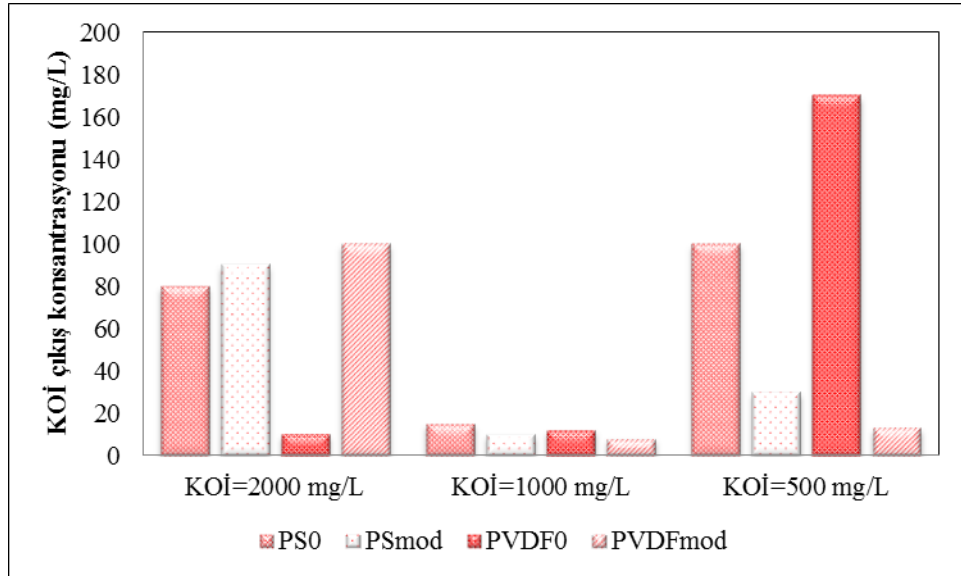


Şekil 4.41: MBR sisteminde $\text{ÇY}=15$ günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerdeki SMP_p değişimi



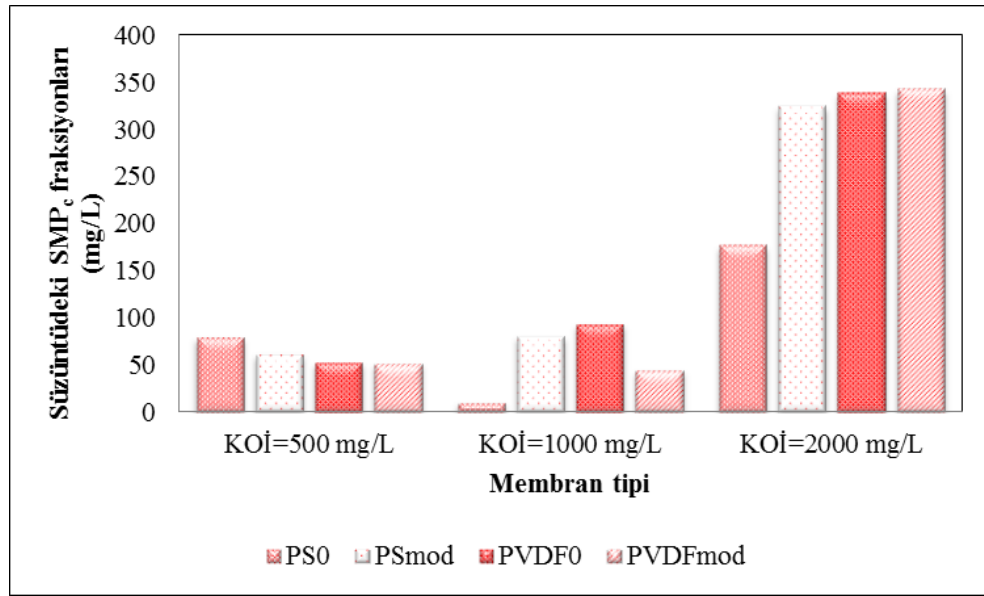
Şekil 4.42: MBR sisteminde ÇY=15 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerdeki P/C oranı.

Şekil 4.43'de ÇY=15 gün için farklı KOİ'lerde işletilen sistemin süzüntüdeki KOİ değerinin en iyi KOİ=1000 mg/L'de işletildiğinde düştüğü görülmektedir.

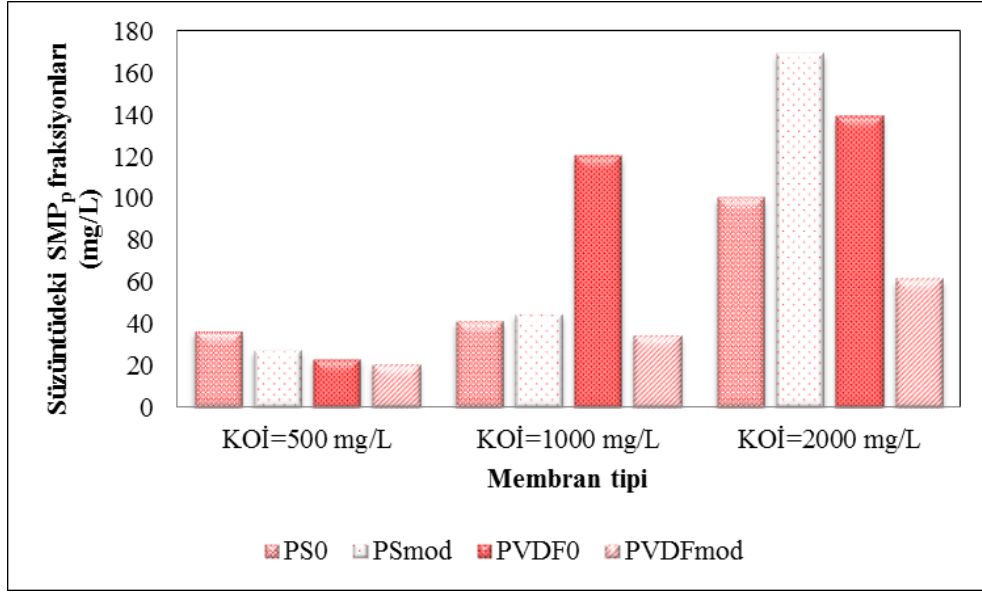


Şekil 4.43: MBR sisteminde ÇY=15 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerin çıkış KOİ değişimleri.

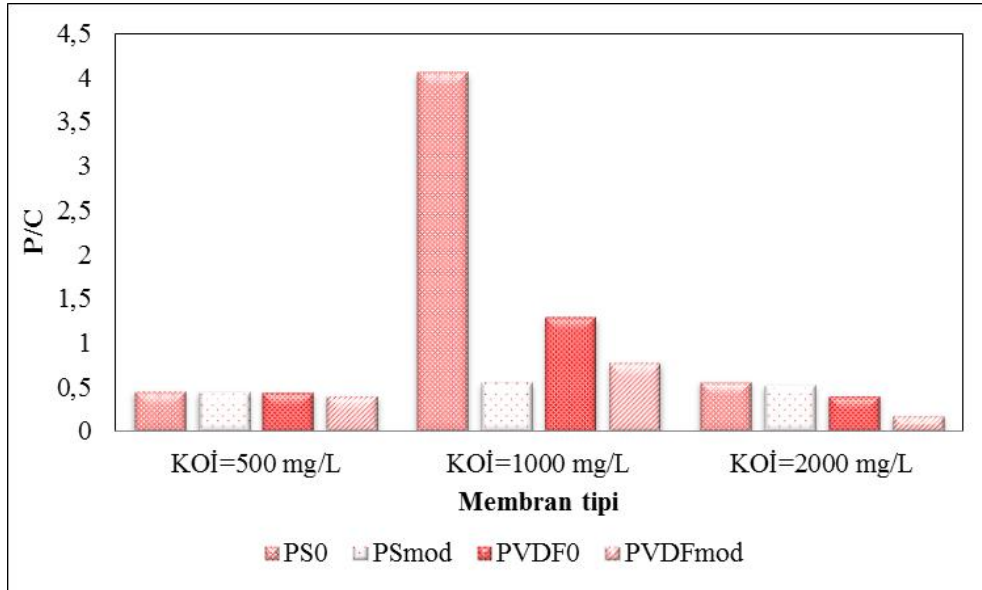
Şekil 4.44'de membranlarda ÇY=30 gün için farklı KOİ'lerde süzüntüde SMP_c fraksiyonuna bakıldığında en yüksek SMP_c fraksiyonu KOİ=2000 mg/L'de çalışıldığında elde edilmiştir. Yine Şekil 4.45'e bakıldığında membranlarda ÇY=30 gün için farklı KOİ'lerde süzüntüde SMP_p fraksiyonuna bakıldığında en yüksek SMP_p fraksiyonu KOİ=2000 mg/L'de çalışıldığında görülmektedir. Burada her iki şekilden de yüksek KOİ'de SMP_c ve SMP_p fraksiyonlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.46'da ise P/C oranına bakıldığında P/C oranının KOİ=1000 mg/L'de tüm membranlar için en yüksek değerde olduğu görülmektedir. Her üç KOİ karşılaştırıldığında giriş KOİ konsantrasyonunun artmasıyla birlikte süzüntüye geçen SMP fraksiyonlarının arttığı görülmüştür. KOİ konsantrasyonunun artmasıyla birlikte AKM konsantrasyonu ve buna bağlı olarak aktif çamurun üst sıvısında SMP'nin artması filtrasyon sırasında süzüntüye daha fazla SMP geçmesine sebep olmuş olabilir.



Şekil 4.44: MBR sisteminde ÇY=30 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerdeki SMP_c değişimi

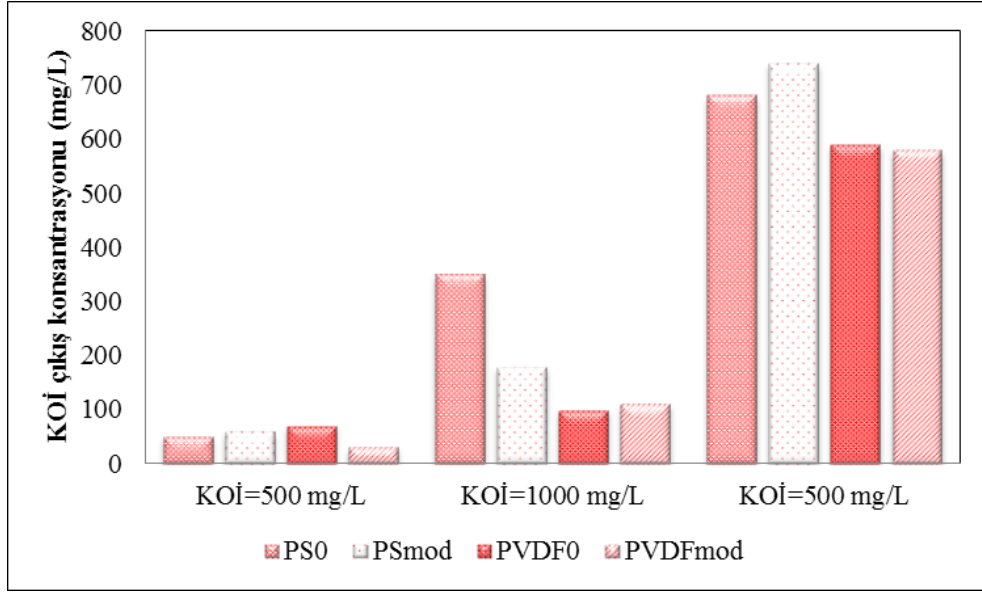


Şekil 4.45: MBR sisteminde ÇY=30 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerdeki SMP_p değişimi



Şekil 4.46: MBR sisteminde ÇY=30 günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerin P/C oranı

Şekil 4.47'den ÇY=30 gün için farklı KOİ'lerde işletilen sistemin süzüntüdeki KOİ değerinin en iyi KOİ=500 mg/L'de işletildiğinde düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.47: MBR sisteminde $\text{ÇY}=30$ günde farklı KOİ'lerde işletilen membranlardan elde edilen süzüntülerin çıkış KOİ değişimleri

Şekillerden KOİ çıkış değerlerine bakıldığında ÇY 'nin KOİ çıkış değerlerini etkilediği görülmektedir. İşletme KOİ'sinin ve ÇY 'nin SMP_c ve SMP_p fraksiyonları üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

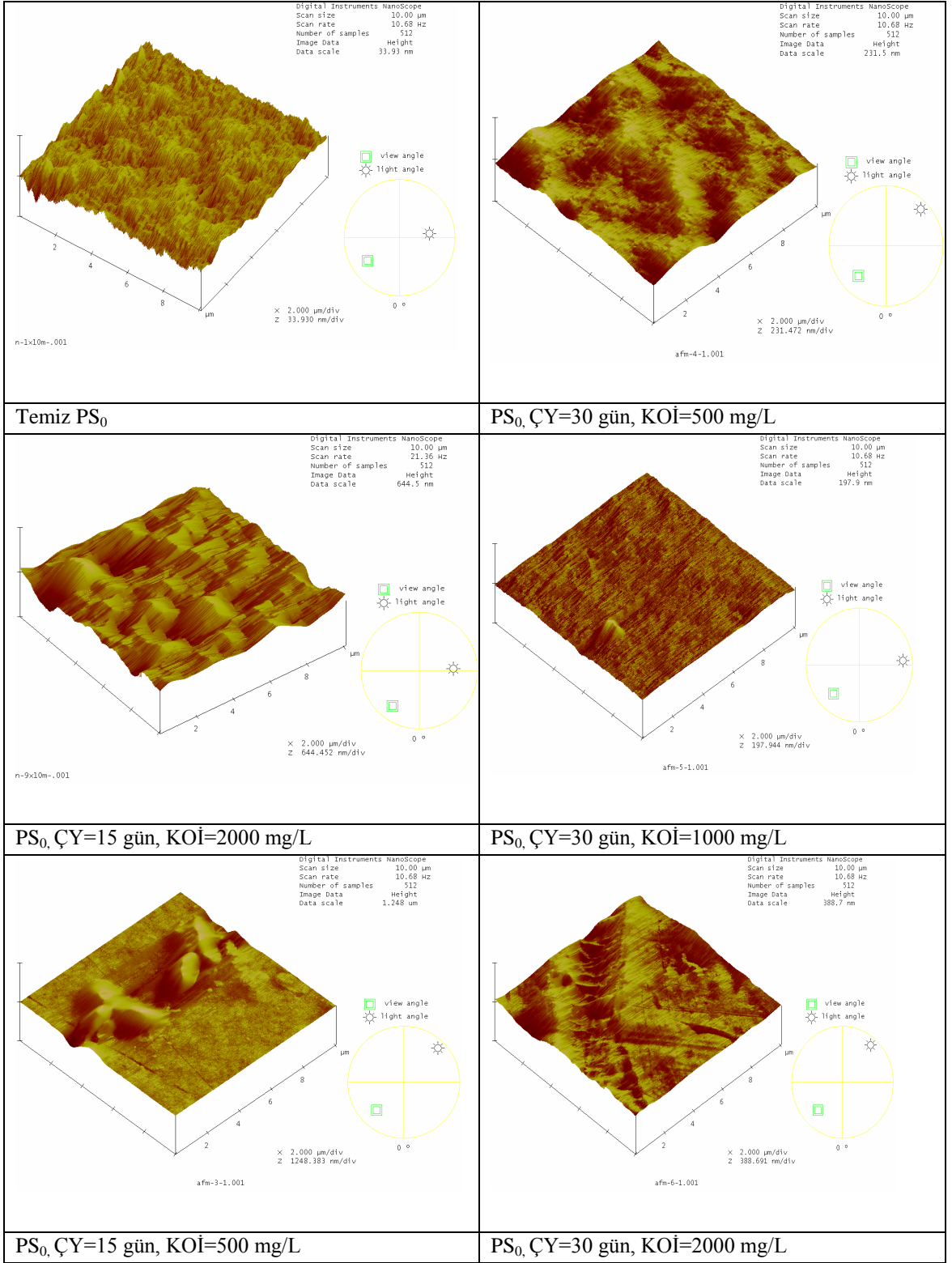
4.3.4. AFM Analizi

Deneyle sonuçunda tüm ÇY ve organik yüklemelerde kullanılan membranların AFM analizleri yapılmıştır. Ayrıca temiz ve modifiye edilmiş membranların da AFM analizi yapılmış ve diğer kirli membranlarla karşılaştırılmıştır. Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş temiz membranlarla bunların kirli membranlarına ait yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 4.10'da, AFM görüntüleri de Şekil 4.48'de görülmektedir. PS ve PVDF membranın modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş temiz hali karşılaştırıldığında plazma ile modifiye edildiğinde membranların pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. Bu bize plazma ile modifikasyonun yüzeyde bazı moleküllerin tutunmasıyla pürüzlülüğün arttığını göstermektedir. $\text{ÇY}=15$ gün ve $\text{KOİ}=2000$ mg/L organik yüklemelerde kullanılan membranlar temiz halleriyle karşılaştırıldığında PS_0 membranın kirlenmeyle pürüzlülüğü artmış, PS_{mod} membranın ise pürüzlülüğünün azaldığı görülmüştür. PVDF modifiye edilmemiş ve edilmiş membranlarda ise PVDF_0 ve PVDF_{mod} membranlarda kirlenmeyle pürüzlülüğün azaldığı görülmüştür. Pürüzlülüğün azalmasının nedeninin

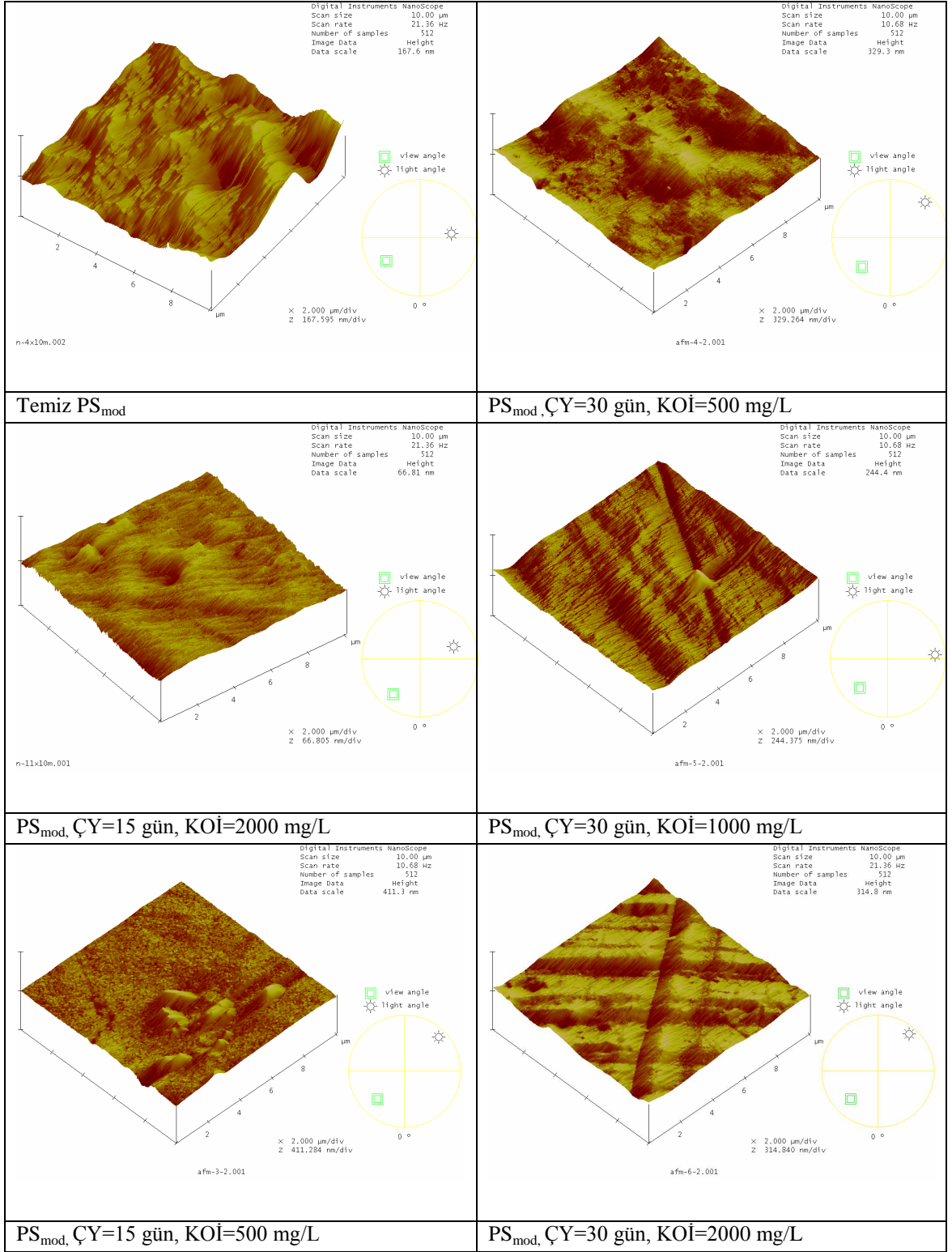
membranların kullanıldıktan sonra üzerindeki boşlukların mikrobiyal floklarla dolmasından ve böylece daha az pürüzlü bir yüzey meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. PS modifiye edilmemiş membranın kullanıldıktan sonra pürüzlülüğünde artış meydana gelmesinin sebebi ise PS membranın diğer membranlara göre pürüzlülüğünün az olması ve daha düz bir yüzeye sahip olmasındandır. Mikrobiyal floklar yüzeydeki boşluklara giremediğinden yüzeyde birikime neden olarak pürüzlülüğün artmasını sağlamışlardır.

Tablo 4.10: MBR’de kullanılan plazma ile modifiye edilmiş ve edilmemiş temiz ve kirli membranların pürüzlülük değerleri (10 μm \times 10 μm yüzey alanı)

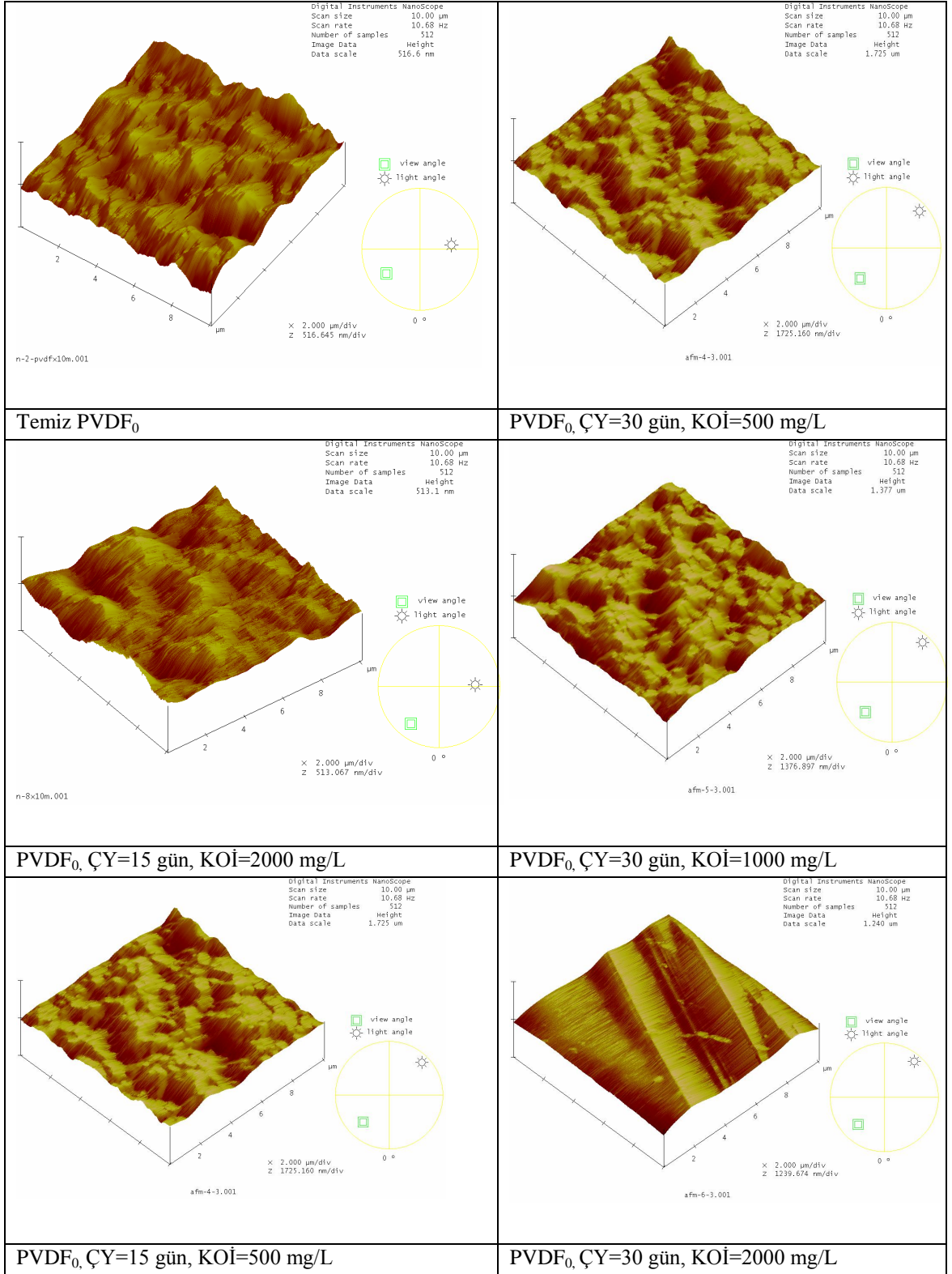
Membran tipi ve çalışma şartları	RMS değerleri (nm)	Ra değerleri (nm)	Rz değerleri (nm)
Temiz PS ₀	3.643	2.674	14.786
PS ₀ , ÇY=15 gün, KOİ=2000 mg/L	78.433	60.802	254.42
PS ₀ , ÇY=15 gün, KOİ=500 mg/L	134.15	83.079	329.95
PS ₀ , ÇY=30 gün, KOİ=500 mg/L	9.165	7.480	31.705
PS ₀ , ÇY=30 gün, KOİ=1000 mg/L	4.259	3.153	18.523
PS ₀ , ÇY=30 gün, KOİ=2000 mg/L	16.559	10.819	58.871
Temiz PS _{mod}	16.963	12.588	55.262
PS _{mod} , ÇY=15 gün, KOİ=2000 mg/L	6.426	4.671	27.182
PS _{mod} , ÇY=15 gün, KOİ=500 mg/L	23.307	14.83	85.610
PS _{mod} , ÇY=30 gün, KOİ=500 mg/L	11.320	9.348	35.564
PS _{mod} , ÇY=30 gün, KOİ=1000 mg/L	18.938	10.130	51.237
PS _{mod} , ÇY=30 gün, KOİ=2000 mg/L	17.397	11.634	60.684
Temiz PVDF ₀	68.643	48.107	211.22
PVDF ₀ , ÇY=15 gün, KOİ=2000 mg/L	34.940	25.330	135.22
PVDF ₀ , ÇY=15 gün, KOİ=500 mg/L	98.428	68.096	334.39
PVDF ₀ , ÇY=30 gün, KOİ=500 mg/L	100.33	77.161	324.07
PVDF ₀ , ÇY=30 gün, KOİ=1000 mg/L	74.663	60.049	236.81
PVDF ₀ , ÇY=30 gün, KOİ=2000 mg/L	50.896	35.950	172.48
Temiz PVDF _{mod}	68.088	53.863	234.95
PVDF _{mod} , ÇY=15 gün, KOİ=2000 mg/L	49.542	37.894	179.23
PVDF _{mod} , ÇY=15 gün, KOİ=500 mg/L	99.988	75.410	314.29
PVDF _{mod} , ÇY=30 gün, KOİ=500 mg/L	20.283	14.882	62.005
PVDF _{mod} , ÇY=30 gün, KOİ=1000 mg/L	121.11	100.59	382.17
PVDF _{mod} , ÇY=30 gün, KOİ=2000 mg/L	129.26	107.31	438.85



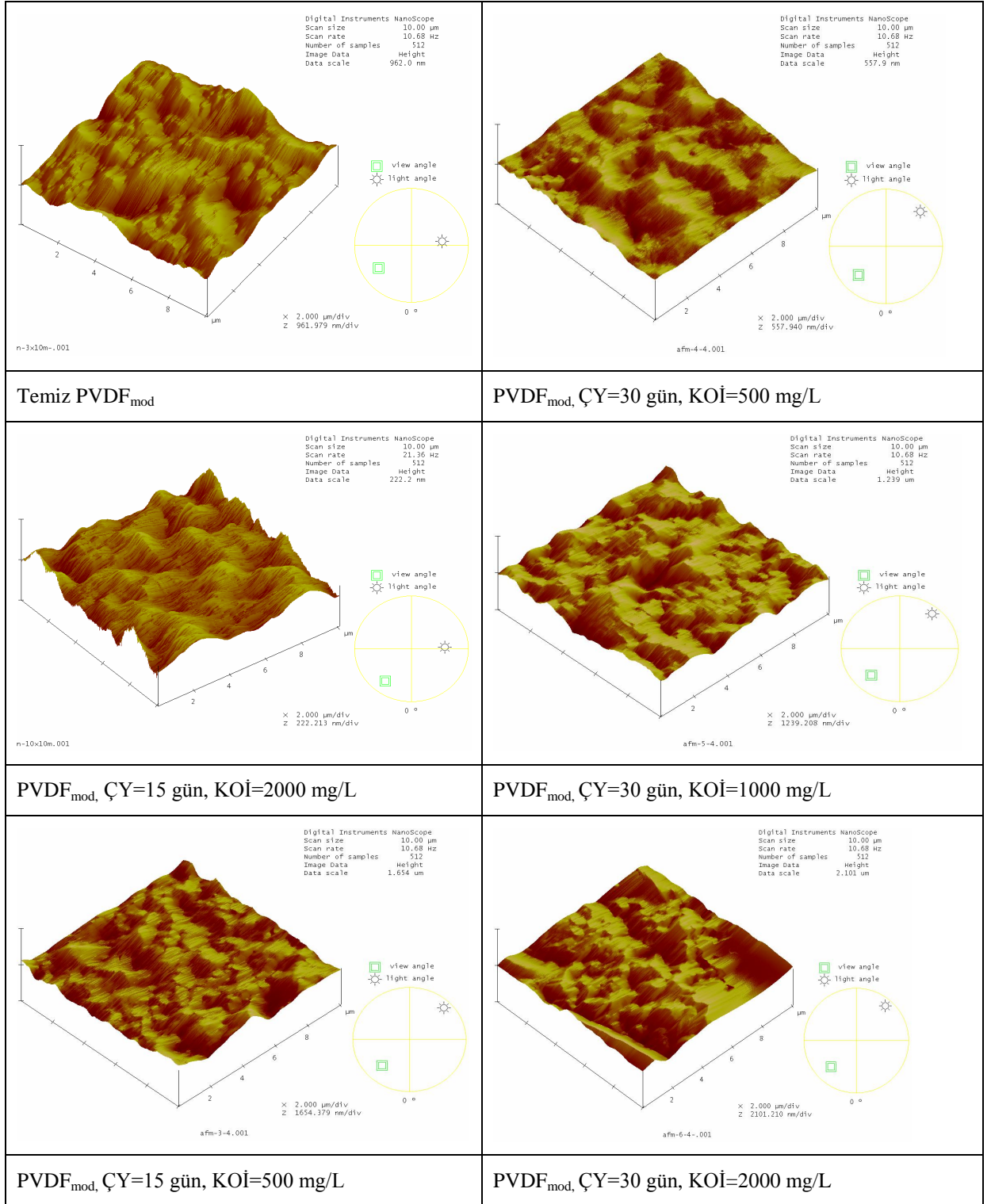
Şekil 4.48: Temiz ve Kirlı PS₀ Membranların AFM görüntüleri



Şekil 4.49: Temiz ve Kirli PS_{mod} Membranların AFM görüntüleri



Şekil 4.50: Temiz ve Kirli PVDF₀ Membranların AFM görüntüleri

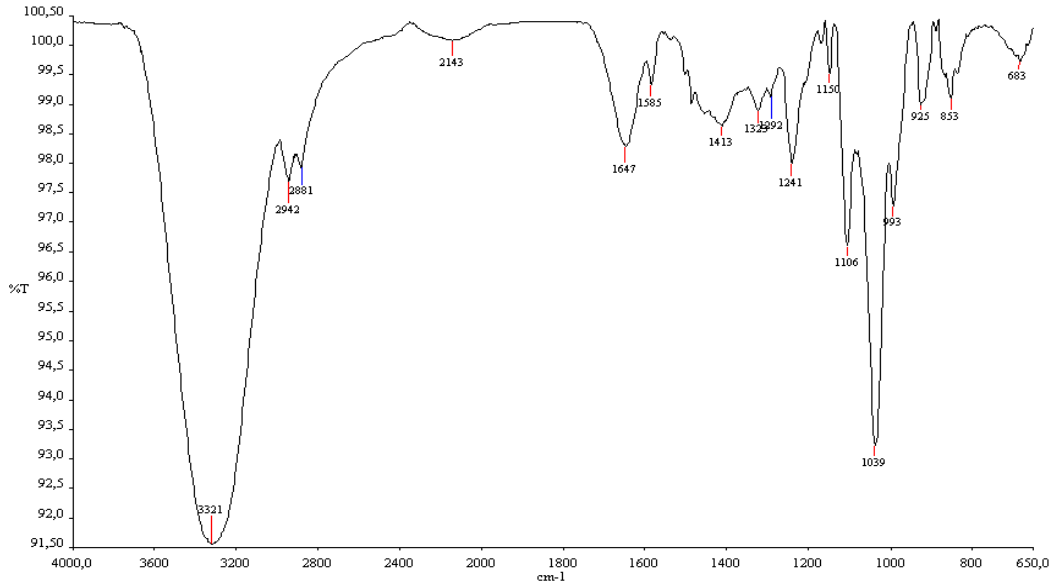


Şekil 4.51: Temiz ve Kirli PVDF_{mod} Membranların AFM görüntüleri

4.3.5. FT/IR–ATR Analizi

FTIR çalışmaları, Perkin emler Universal ATR Sampling accessory FT/IR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Plazma yöntemiyle modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş membranların temiz ve kirli hallerinin FT/IR spektrumları aşağıdaki şekillerde görülmektedir.

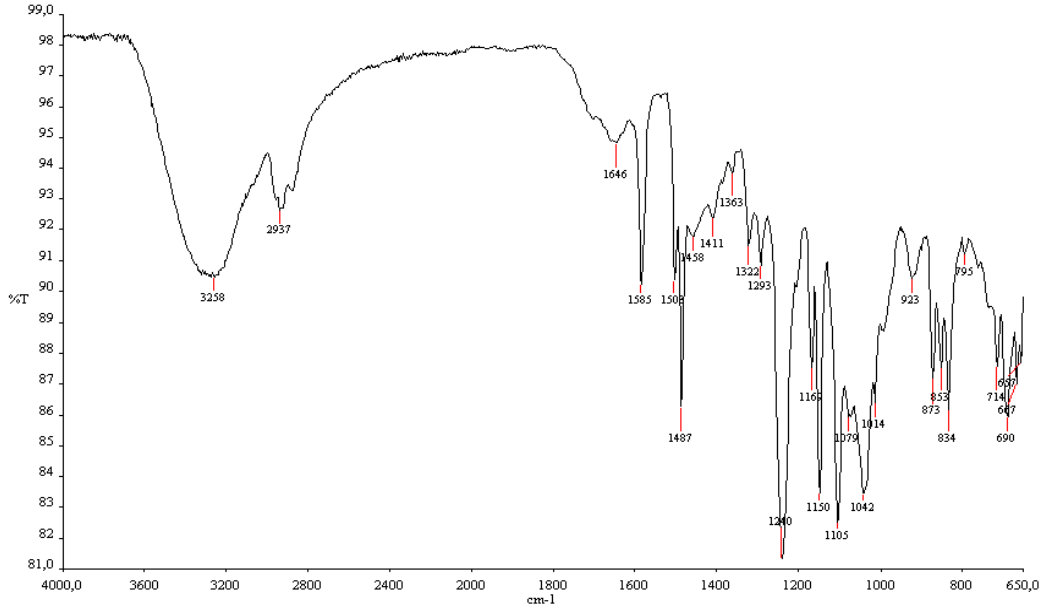
Temiz ve kirli modifiye edilmiş ve edilmemiş membraların FT/IR spektrumunda farklı dalga boylarında birçok pikin olduğu görülmektedir. Her bir dalga boyu membrandaki organik bağları ve grupları ifade etmektedir. Elde edilen bu dalga boyları literatürdeki değerler ile karşılaştırılmış ve bazı yorumlar yapılmıştır.



Şekil 4.52: Temiz PS₀ membranının FT/IR spektrumu

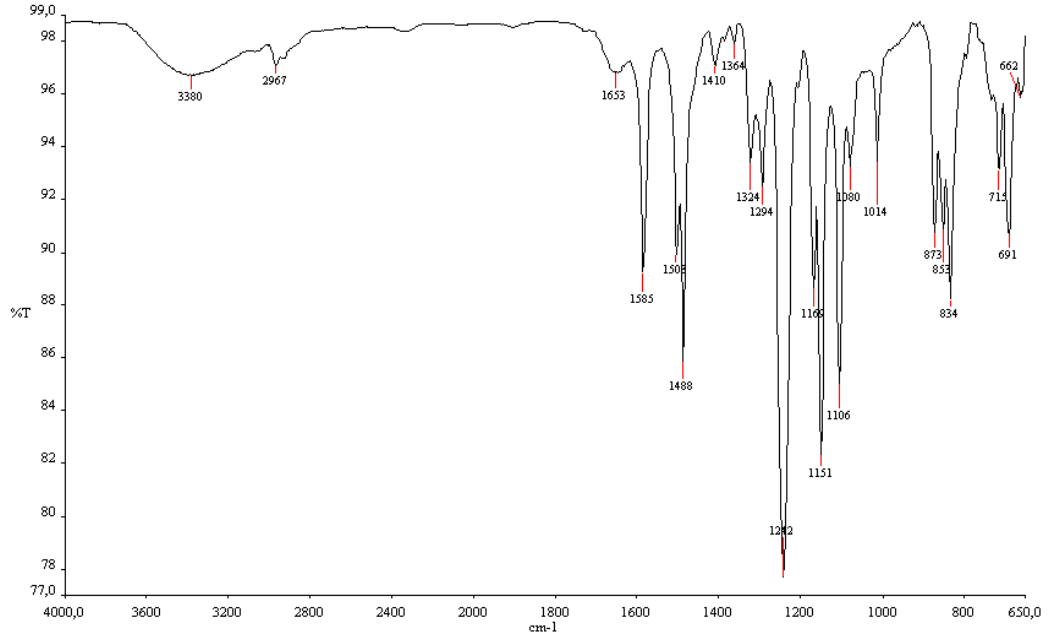
Temiz PS₀ membranının FT/IR spektrumuna bakıldığında 3321, 2942, 2881, 2143, 1647, 1585, 1413, 1329, 1299, 1241, 1150, 1106, 1039, 993, 925, 853 ve 683 cm⁻¹ dalga boylarında pikler verdiği görülmektedir. Burada 3321–3258 cm⁻¹ dalga boyunda O-H ve 2942–2881 cm⁻¹ C-H gerilmelerinden dolayı pik oluşmaktadır. 3200–3570 cm⁻¹ dalga boyları arasında hidrojen bağlarından dolayı pik oluşma olasılığı vardır. 853 ve 683 cm⁻¹ dalga boyundaki pik SO₃⁻ grubundan kaynaklanmaktadır. 1329 ve 1294 cm⁻¹'deki pikler sülfon grubunun asimetrik O=S=O bağı, 1151 cm⁻¹'deki pik ise sülfon

grubunun simetrik O=S=O bağını göstermektedir. 1013 ve 1014 cm^{-1} 'deki dalga boyu C-O-C grubundan dolayı oluşmaktadır.1646–1647 cm^{-1} 'deki pik C=O gerilmesini göstermektedir.



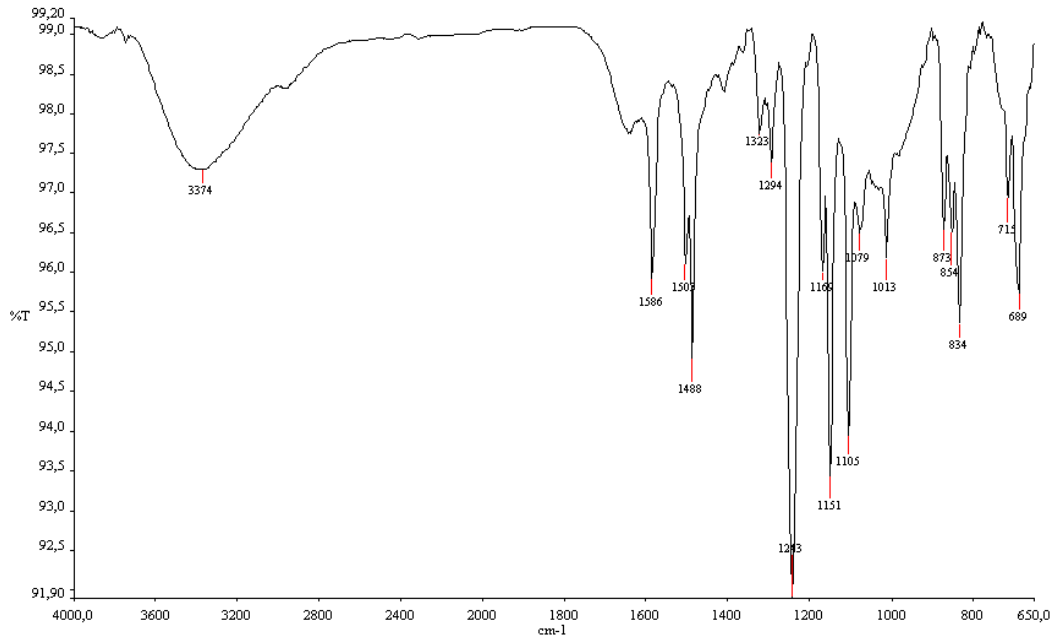
şekil 4.53: Temiz PS_{mod} membranının FT/IR spektrumu

Temiz PS₀ membran ile temiz PS_{mod} membranının FT/IR spektrumu karşılaştırıldığında temiz PS₀ membrandaki 2881, 2143 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler PS_{mod} membranda görülmemektedir. Modifiye membranda su buharı ile plazma işleminde hidrojen bağlarının kırılmasından kaynaklı olarak bazı piklerin kaybolduğu sonucuna varılabilir. 691 cm^{-1} dalga boyundaki pik kuvvetli aromatik bağdaki C-H gerilimini ifade etmektedir. 1079 cm^{-1} dalga boyundaki pik SO₃⁻ grubundan kaynaklanmaktadır.



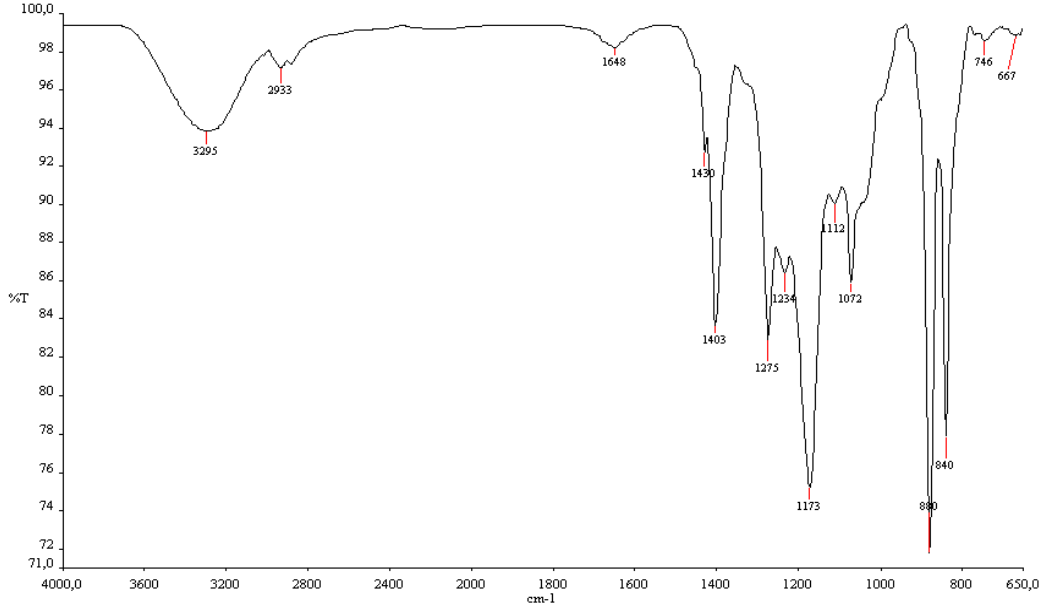
Şekil 4.54: Kirli PS₀ membranın FT/IR spektrumu

Temiz PS₀ ve kirli PS₀ membranlar karşılaştırıldığında ise 1364 cm⁻¹ dalga boyunda pik ortaya çıkmıştır. Bu dalga boyundaki pikler protein benzeri maddeleri göstermektedir.



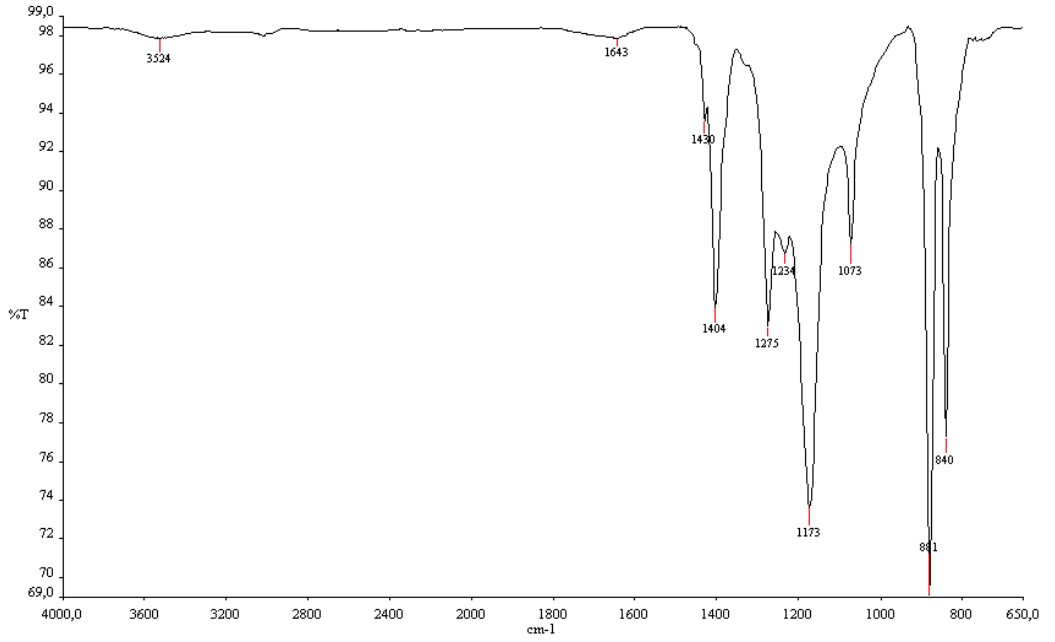
Şekil 4.55: Kirli PS_{mod} membranın FT/IR spektrumu.

Temiz PS₀ membran ve temiz PS_{mod} ile kirli PS_{mod} membran karşılaştırıldığında 1646 cm⁻¹ dalga boyundaki pikin kaybolması dışında diğer tüm pikler görülmektedir. PS₀ membran ile PS_{mod} membranı kirlenme açısından karşılaştırırsak, PS_{mod} membranının PS₀ membrana benzer şekilde kirlendiği görülmektedir.



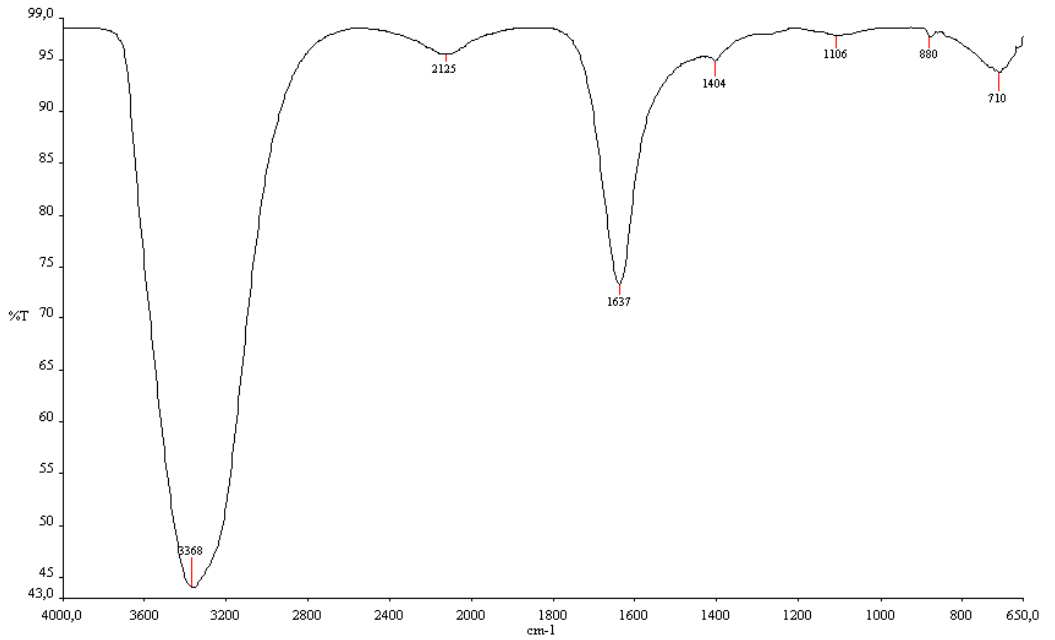
Şekil 4.56: Temiz PVDF₀ membranın FT/IR spektrumu

Temiz PVDF₀ membranın FT/IR spektrumuna bakıldığında 3295, 2933, 1648, 1430, 1403, 1275, 1234, 1173, 1112, 1072, 880, 840, 746 ve 667 cm⁻¹ dalga boylarında pikler verildiği görülmektedir. Burada 3600–2800 cm⁻¹ dalga boyunda O-H ve C-H gerilmelerinden dolayı pik oluşmaktadır. 3200–3570 cm⁻¹(Kaya ve diğ., 2013) dalga boyları arasında hidrojen bağlarından dolayı pik oluşma olasılığı vardır. 1404 ve 1182 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler karakteristik C-H bağını göstermektedir. 1074 cm⁻¹ dalga boyundaki pik PVDF membranının yapısal C-F gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 840 cm⁻¹ dalga boyundaki pik CH₂- salınım titreşiminden, 746 cm⁻¹ dalga boyundaki pik CF₂ eğilmesinden kaynaklanabilir.



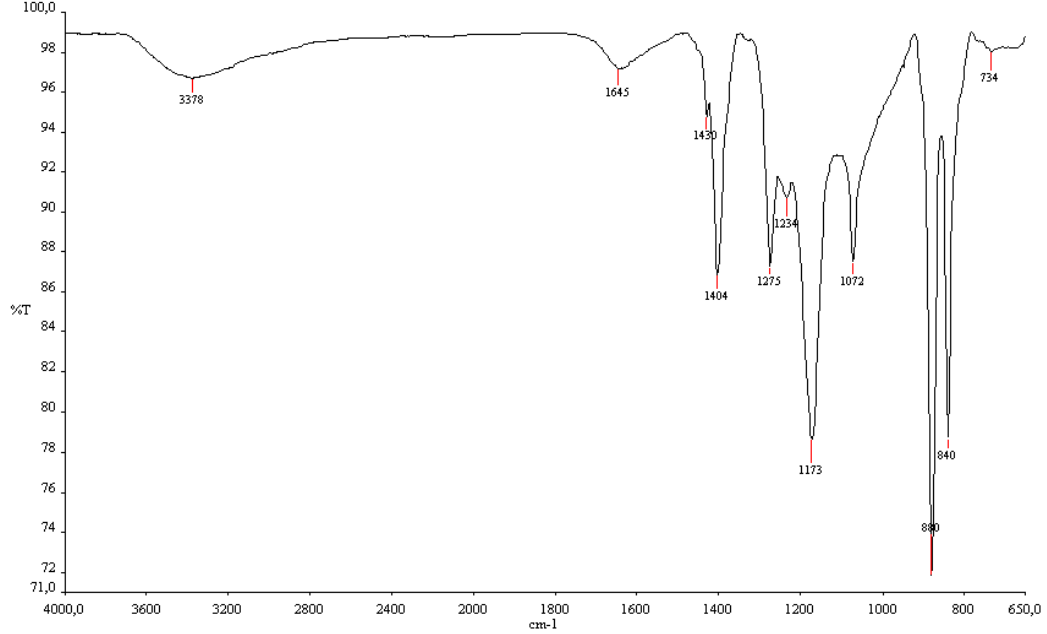
Şekil 4.57: Temiz PVDF_{mod} membranın FT/IR spektrumu.

Temiz PVDF₀ membran ile temiz PVDF_{mod} membranın FT/IR spektrumu karşılaştırıldığında temiz PVDF₀ membrandaki 2933, 1112, 746 ve 667 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler PVDF_{mod} membranda görülmemektedir. Modifiye membranda su buharı ile plazma işleminde hidrojen bağlarının kırılmasından kaynaklı olarak bazı piklerin kaybolduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.58: Kirli PVDF₀ membranın FT/IR spektrumu.

Temiz PVDF₀ ve kirli PVDF₀ membranlar karşılaştırıldığında ise 2125 ve 710 cm⁻¹ dalga boylarında pik ortaya çıkmıştır. Bu dalga boyundaki pikler protein benzeri maddeleri göstermektedir. 1430, 1275, 1234, 1173, 1112, 1073, 840, 746 ve 667 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler kirlenme nedeniyle görülmemektedir.



Şekil 4.59: Kirli PVDF_{mod} membranın FT/IR spektrumu.

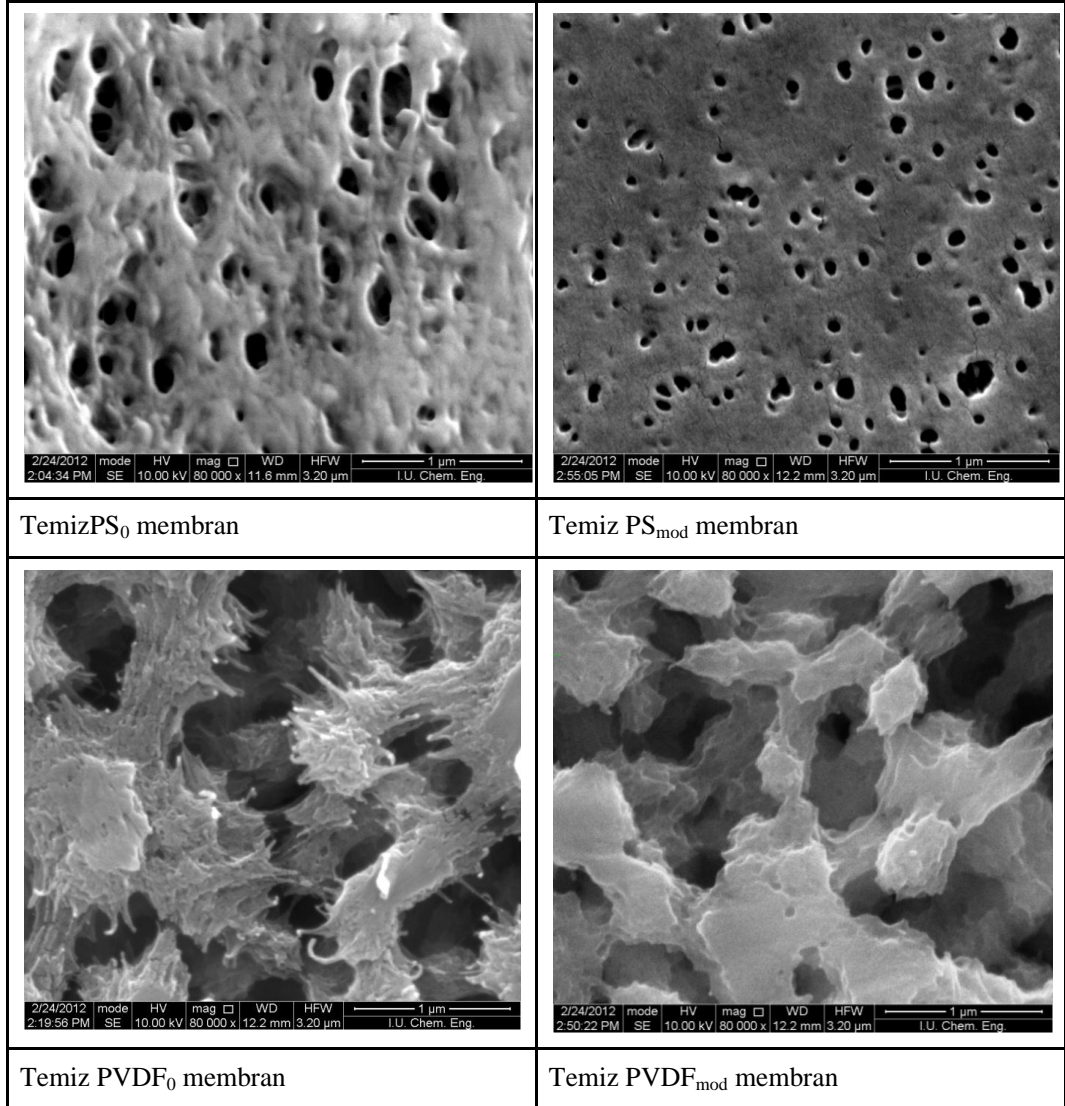
Temiz PVDF₀ membran ve temiz PVDF_{mod} ile kirli PVDF_{mod} membran karşılaştırıldığında plazma işleminden kaynaklanan 2933 ve 1112 cm⁻¹ dalga boylarındaki piklerin kaybolması dışında diğer tüm pikler görülmektedir. PVDF₀ membran ile PVDF_{mod} membranı kirlenme açısından karşılaştırırsak, PVDF_{mod} membranın PVDF₀ membrana göre daha az kirlendiği sonucuna varılabilir. Bu da PVDF membranlarda plazma ile modifikasyonun kirlenmeyi azaltıcı etki yaptığını göstermektedir.

4.3.6. SEM Analizi

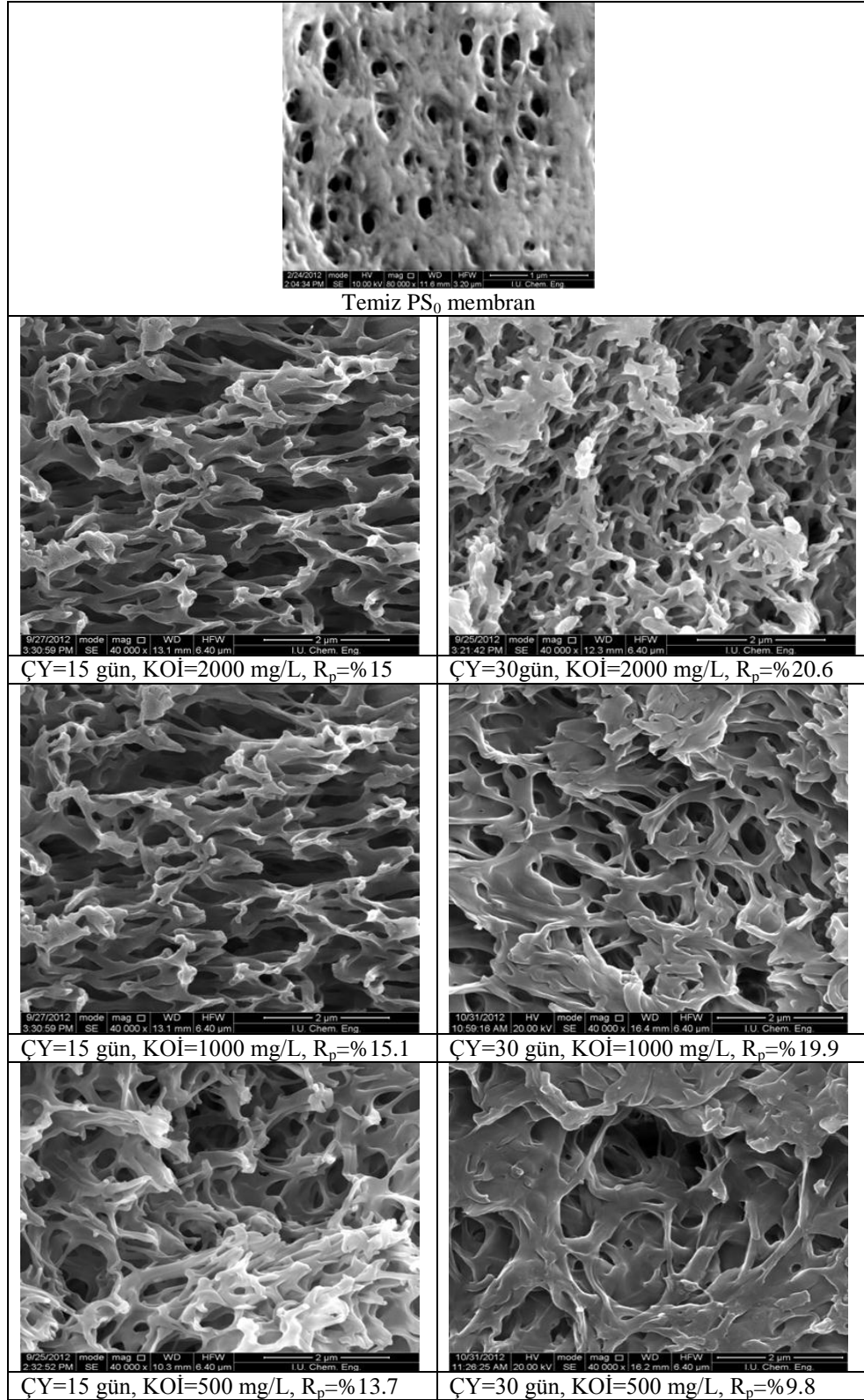
Filtrasyondan önce ve sonra membranların yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (FEI Quanta 450 FEG-EDS) ile taranmıştır. Membran yüzeyinden 10000X, 40000X ve 80000X büyütme değerlerinde taramalı elektron mikroskobu görüntüleri elde edilmiştir. İlk aşamada çalışmada kullanılan plazma ile modifiye edilmiş ve edilmemiş PS ve PVDF membranların temiz hali taramalı elektron mikroskobuyla taranmıştır. Şekil 4.57'de PS₀ ve PS_{mod} membranlar karşılaştırıldığında plazma ile modifikasyon

sonucunda gözeneklerin daha küçülüp yüzeyin daha az pürüzlü olduğu görülmektedir. $PVDF_0$ ve $PVDF_{mod}$ membranlar karşılaştırıldığında plazma ile modifikasyon sonucunda por yüzeyinin pürüzlü yapıdan daha düz bir yapıya dönüştüğü söylenebilir.

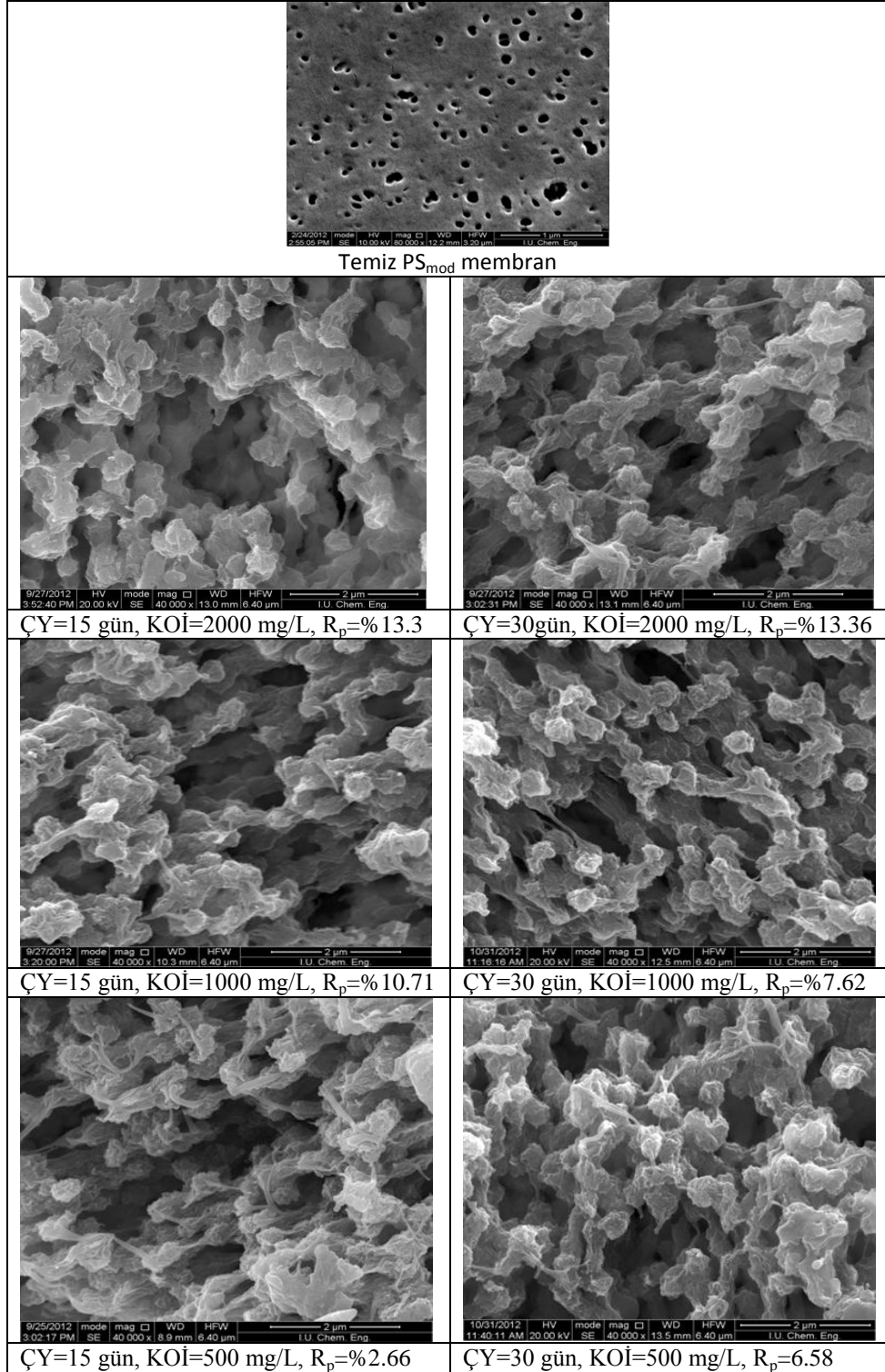
Plazma ile modifiye edilmiş ve edilmemiş membranlar ile farklı işletme koşullarında çalışılmış MBR sisteminde kullanılan membranların SEM analizi yapılmıştır. Temiz ve kirli membranlara ait SEM görüntüleri aşağıdaki şekillerde görülmektedir. Görüntülere bakıldığında PS membranının modifiye edilmiş ve edilmemiş hali arasında gözeneklerde küçülme olmuştur. PVDF membranda ise modifiye edilmiş hali modifiye edilmemiş haline göre pürüzlülüğü azalmıştır.



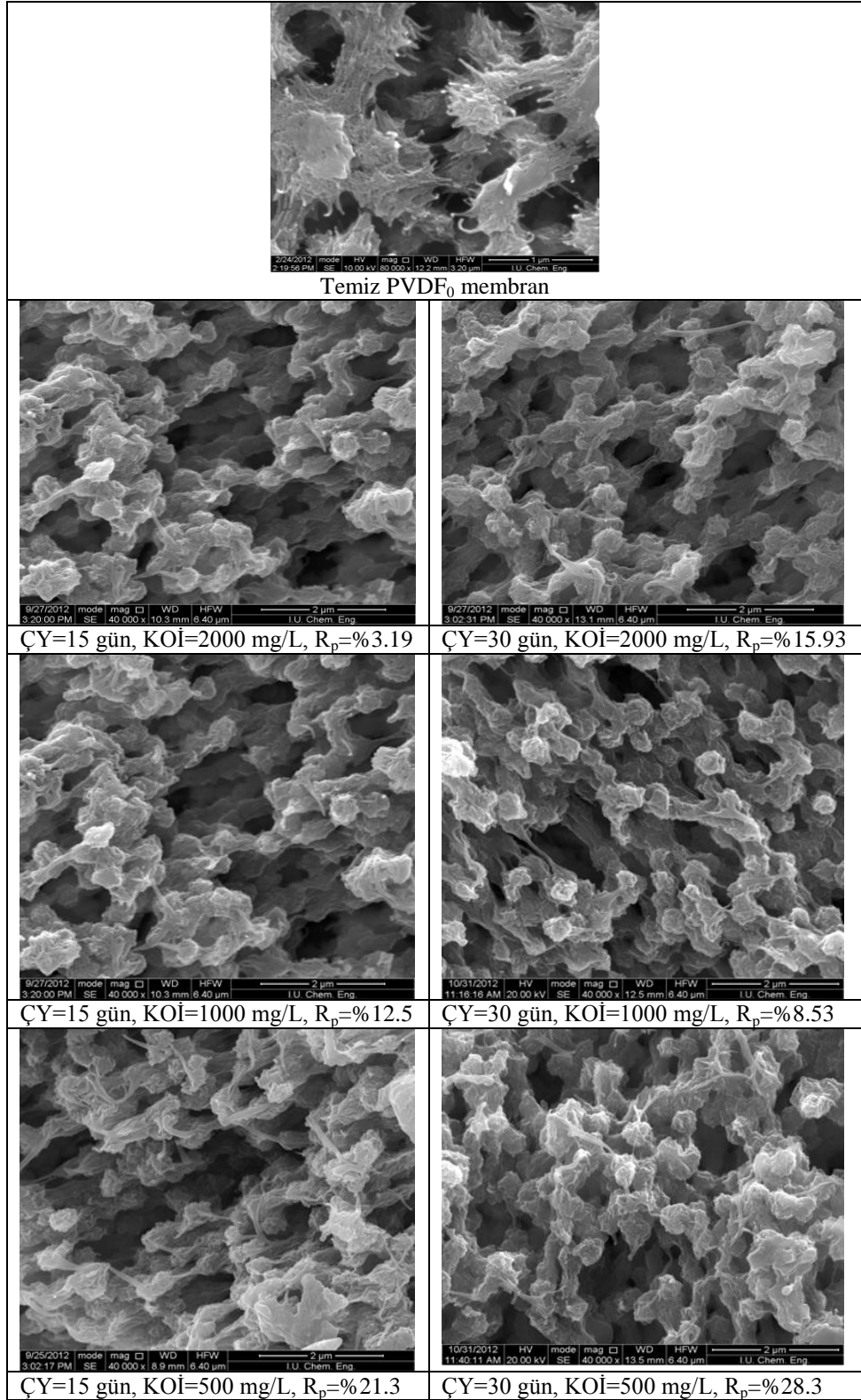
Şekil 4.60: Plazma yöntemiyle modifiye edilmiş ve edilmemiş temiz membranların SEM görüntüleri



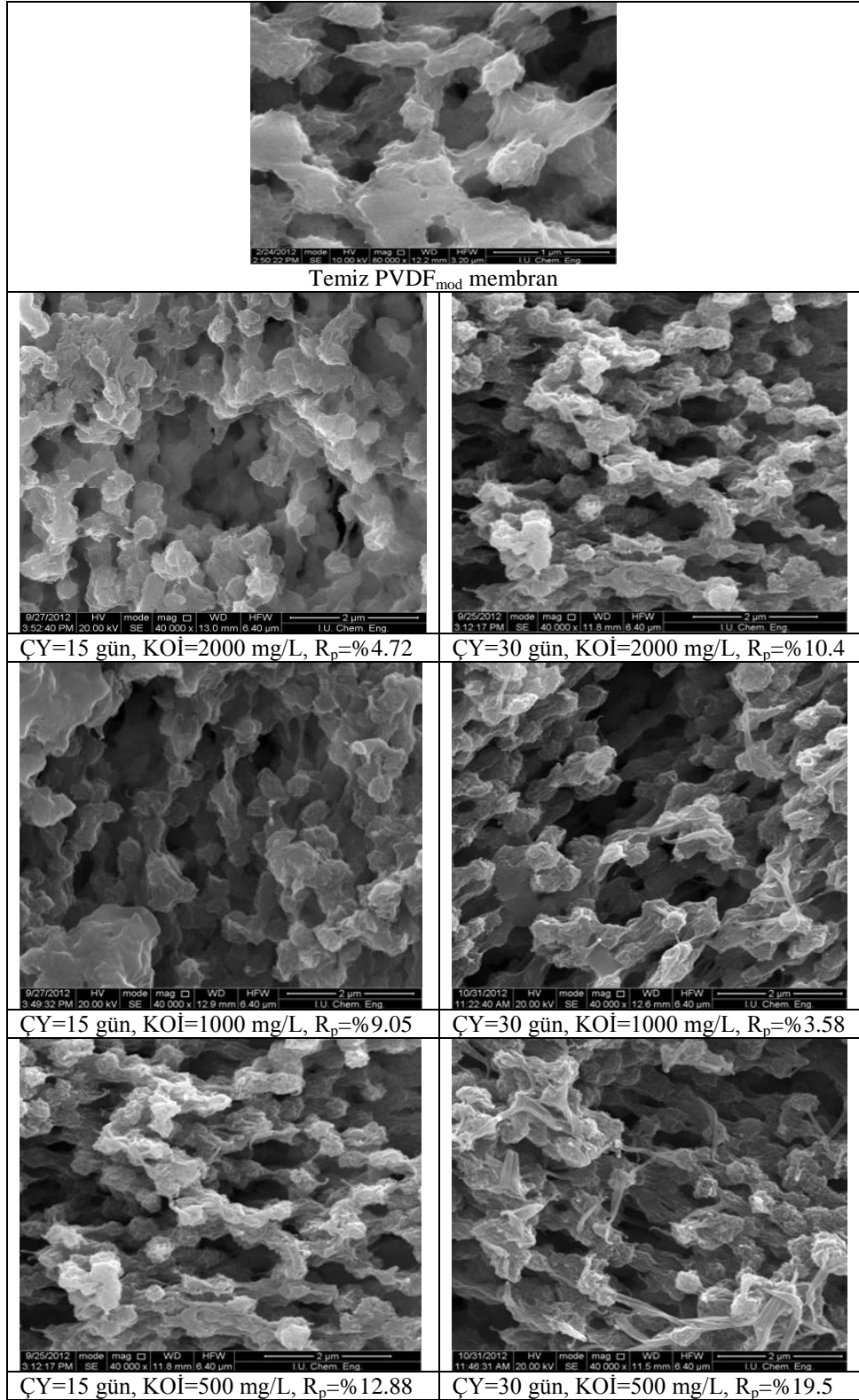
Şekil 4.61: Farklı ÇY ve farklı KOİ'lerde çalışılan kirli PS₀ membrana ait SEM görüntüleri



Şekil 4.62: Farklı ÇY ve farklı KOİ'lerde çalışılan kirlı PS_{mod} membrana ait SEM görüntüleri



Şekil 4.63: Farklı ÇY ve farklı KOI'lerde çalışılan kirli PVDF₀ membrana ait SEM görüntüleri



Şekil 4.64: Farklı ÇY ve farklı KOİ'lerde çalışılan kirlili PVDF_{mod} membrana ait SEM görüntüleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında meyve endüstrisi atıksularının plazma yöntemiyle modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş PS ve PVDF membranlar kullanarak MBR sisteminde artırılabilirliği ve membran kirlenme mekanizmaları araştırılmıştır.

Çalışmada sentetik olarak hazırlanmış meyve endüstrisi atıksuyu kullanılmıştır. Bir meyve suyu endüstrisinden atıksu alınarak karakterizasyonu yapılmış ve sentetik atıksu bu karakterizasyona benzer şekilde hazırlanmıştır. Gerçek atıksu değerleri $KOİ=1290$ mg/L, $NH_3-N=6.72$ mg/L, $NO_2-N=0.44$ mg/L, $NO_3-N=5.36$ mg/L, $TKN-N=8.12$ mg/L, Toplam P=0.07 mg/L, orto-P=0.038 mg/L olarak bulunmuştur. Bu endüstrinin ürettiği şeftali suyundan sentetik meyvesuyu atıksuyu hazırlanıp MBR sistemi beslenmiştir. MBR sistemi, $KOİ=500$ mg/L, $KOİ=1000$ mg/L $KOİ=2000$ mg/L olacak şekilde hazırlanan sentetik meyve suyu atıksuları ile işletilmiştir.

Diğer aşamada çalışmada kullanılan UF membranlarından PS ve PVDF membranlar plazma işlemi ile modifiye edilmiştir. PS ve PVDF membranlar 1, 2.5, 5, 15 ve 30 dakika temas süresinde 20, 40, 60, 80, ve 100 W güçte ayrı ayrı azot gazı (N_2) ve su buharı ile plazma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra plazma işlemi ile modifiye edilen membranların temas açıları ölçülmüştür. Temas açıları ölçümü sonucunda PS membran için optimum plazma şartı olarak su buharı ile 15 dakika 100 W güçte durağan mod, PVDF membran için ise su buharı ile 30 dakika 80 W güç seçilmiştir.

MBR sisteminde başlangıç olarak $KOİ=2000$ mg/L (C:N:P=100:5:1) ile aklımasyona başlanmıştır. Ortalama 7000 mg/L AKM, 2000 mg/L $KOİ$, 33 L atıksu hacmi ve 4×49 cm² membran alanı ile çalışmaya başlanmıştır. Sistem kararlı hale gelene kadar MBR'deki sıcaklık, ÇO , pH, AKM, UAKM, $KOİ$, azot, fosfor, ÇHİ , viskozite, boyut

dağılımı, EPS ve SMP içerikleri günlük ve haftalık olarak takip edilmiştir. Daha sonra da bu parametreler diğer işletme şartlarında takip edilmiştir.

MBR sistemi işletme süresince ilk olarak ÇY=15 günde sırasıyla KOİ 2000 mg/L, 1000 mg/L ve 500 mg/L değerlerinde, daha sonra ÇY=30 günde sırasıyla KOİ 500 mg/L, 1000 mg/L ve 2000 mg/L değerlerinde 6 farklı işletme şartlarında işletilmiştir. Her bir işletme şartında plazma işlemi ile modifiye edilmiş PS ve PVDF membranlar ile modifiye edilmemiş PS ve PVDF membranlar olmak üzere toplam 4 membran kullanılmıştır.

Sistem ortam sıcaklığında çalıştırılmış ve sıcaklık $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ arasında gözlenmiştir. Aktif çamur için ÇO konsantrasyonu önemli olduğundan sürekli takip edilmiş ve 3–8 mg/L arasında sabit tutulmaya çalışılmıştır.

Aktif çamur viskozitesi ÇY=15 gün için 21 ± 3 mPa.s, ÇY=30 gün için 18 ± 3 mPa.s (cP) arasında değişim göstermiştir. Aktif çamurun ÇHI değeri, ÇY=15 gün olduğunda 100 ± 30 mL/g, ÇY= 30 gün olduğu durumda 50 ± 20 mL/g aralığında değişim göstermiştir. ÇY=15 gün olduğu deneylerde 7100 ± 1200 mg/L AKM konsantrasyonuna ulaşılmıştır. ÇY= 30 gün olduğu deneylerde ise 8500 ile 12000 mg/L AKM konsantrasyonuna ulaşılmıştır.

ÇY=15 gün için üç farklı KOİ'de çalıştırılan MBR'den alınan numunelerde KOİ giderimi %90'dan fazla bulunmuştur. İşletim süresi boyunca çıkış KOİ değerlerinin çoğunda 50 mg/L'den az, birçoğunda da 25 mg/L'nin altında KOİ değerleri elde edilmiştir. ÇY=30 gün olduğu deneylerde KOİ gideriminin %98'lerde olduğu görülmektedir. KOİ gideriminin ÇY'dan fazla etkilenmediği görülmektedir.

ÇY=15 gün için hidrofobisite değeri %60±11, ÇY=30 gün olan hidrofobisite değeri % 47±14 olarak bulunmuştur. ÇY'nin artmasıyla biyokütlenin hidrofobisitesinin azalması, mikroorganizmaların daha fazla hidrofilik yapıda EPS fraksiyonu üretmesinden kaynaklanmış olabileceğini düşündürmektedir (Dizge, 2011).

SMP membran kirlenmesine neden olan temel parametre olduğundan bu tez çalışması boyunca SMP değişimi rutin olarak ölçülmüş ve membran kirlenmesi üzerine olan etkisi kapsamlı olarak incelenmiştir. ÇY=15 ve 30 gün için SMP_c değerleri sırasıyla 25± 5 mg/L, 50 ± 10 mg/L; SMP_p değerleri sırasıyla 40 ± 10 mg/L ve 30 ± 5 mg/L olarak bulunmuştur. ÇY'nin 15 günden 30 güne çıkmasıyla SMP_c miktarında 2 kat artış olmuş, SMP_p miktarında çok fazla değişme olmamıştır. SMP için protein/karbonhidrat oranına bakıldığında ÇY=15 gün olduğunda P/C oranı 2 ± 0.5, ÇY=30 gün olduğunda 0,3 ± 0.15 olduğu, ÇY arttıkça P/C oranının azaldığı görülmüştür. Sentetik meyve suyu atıksuyunda meyve suyunda bulunan yüksek miktarda karbonhidrat ve geriye kalan kısmı sırasıyla asitler, serbest aminoasitler, B grubu vitaminler, mineral maddelerin büyük kısmı ve fenolik maddelerdir (Schobinger 1987). Atıksuyun büyük kısmı karbonhidrat olduğundan P/C oranının azalmasını desteklemektedir. Literatür ile kıyaslandığında birçok çalışma SMP fraksiyonunun karbonhidrat miktarı ile membran kirlenmesi arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermektedir (Lesjean ve diğ., 2005; Evenblij ve diğ., 2005; Tarnacki ve diğ., 2005). Karbonhidratların hidrofilik yapıda olmasından dolayı hidrofobik yapıdaki proteinlere göre daha fazla kirlenmeye neden olduğu belirtilmiştir. MBR sistemlerinde görülen başlangıç kirlenmesinin hidrofilik membranlar ile hidrofilik kirleticiler arasındaki etkileşimin neden olduğu belirtilmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda SMP'nin protein kısmı ile membran kirlenmesi arasında bir korelasyon tespit edilememesine rağmen bazı çalışmalarda %15 ile % 90 aralığında membran tarafından tutulduğu rapor edilmiştir (Drews ve diğ., 2005).

ÇY= 15 gün için EPS_c 250 ± 100 mg/L, ÇY=30 gün için EPS_c 400 ± 50 mg/L, ÇY=15 gün için ise EPS_p 200± 50 mg/L, EPS_c= 200 ± 100 mg/L olarak bulunmuştur. EPS için (P/C) oranına bakıldığında ÇY=15 için 0.5 ± 0.2, ÇY=30 için 0.9 ± 0.5 oranında bir

değişiklik görülmektedir. P/C oranının ÇY=15 ve 30 gün için çok değişmediği söylenebilir.

ÇY=15 günde (AKM=3520 mg/L) partikül boyut dağılımı 700–800 μm iken, ÇY=30 günde (AKM=8510 mg/L) partikül boyut dağılımı 200–210 μm arasındadır. ÇY'nin artmasıyla partikül boyutunun azaldığı ve biyokütlenin daha küçük partiküllerden oluştuğu görülmüştür. ÇY'nin artmasıyla partikül boyutunun küçülmesi, bağlı EPS miktarının değişiminden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Flokların parçalanmasıyla bağlı EPS'in azalması ve partikül boyutunun küçüldüğü literatürde de belirtilmiştir (Jang ve diğ., 2005; Liu, 2003).

ÇY=15 gün olduğu durumda dengede bulunan aktif çamurun zeta potansiyeli -14.4 mV ile -13.6 mV aralığında değişim göstermektedir. ÇY=30 gün için zeta potansiyeli -13.8 mV ile -10.8 mV arasında değişim göstermektedir. Lee ve diğ. (2003) yapmış oldukları çalışmada, ÇY'nin artmasıyla mikrobiyal flokların yüzey yükünün arttığını ve membran kirlenmesine katkıda bulunduğunu göstermişlerdir.

MBR sistemi 15 ve 30 günlük ÇY'de ve 12 saatlik HRT, 500, 1000 ve 2000 mg/L KOİ konsantrasyonlarında aktif çamur sisteminde AKM değişimleri günlük olarak takip edilmiş, AKM değeri sabitlendiğinde sistemin dengeye geldiği kabul edilerek membran modülleri biyorektöre daldırılmıştır. Batık membran deneylerinde 1 gün boyunca akı toplanmıştır.

ÇY=15 gün olduğunda KOİ=1000 mg/L'de ve PS_{mod} ile KOİ=500 mg/L'de $PVDF_{\text{mod}}$ membranlarıyla diğer membranlara göre en yüksek başlangıç akısı J_0 (49 L/m².saat) elde edilmiştir. KOİ=1000 mg/L'de denge akılarına bakıldığında en yüksek akının J_d (30L/m².saat) PS_{mod} , en düşük akının ise J_d (8,5 L/m².saat) $PVDF_0$ membranıyla elde edildiği görülmektedir.

ÇY=30 gün ve KOİ=2000 mg/L'de denge akılarına bakıldığında en yüksek akının J_d (55 L/m².saat) PVDF_{mod}, en düşük akının ise J_d (27 L/m².saat) PVDF₀ membranına ait olduğu görülmektedir. ÇY'ye bağlı olarak bir karşılaştırma yapıldığında, ÇY=30 gün ve KOİ=2000 mg/L'de yapılan çalışmalarda PVDF_{mod} membranıyla denge akısında en yüksek akı elde edilmiştir. Akı sonuçlarına göre (Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31) filtrasyonun ilk 15–20 dakikasında akı çok hızlı bir şekilde azalmış daha sonra süzöntü miktarı azalarak zamanla akı sabitlenmiştir. Bu durum MBR'lerin klasik filtrasyon mekanizmasıyla çalışmasından ve kek oluşumunun akıyı azaltmasından kaynaklanmaktadır (Dizge, 2011). ÇY 15 gün ve 30 gün olarak çalışılan farklı KOİ'deki MBR deneylerinde genel olarak hem PS hem de PVDF membranların modifiye edilmiş olanları modifiye edilmemiş membranlara göre akı miktarlarının daha fazla olduğu bulunmuştur. PVDF_{mod} membranın PS_{mod} membrana göre daha iyi akıya sahip olduğunu göstermektedir. Her iki membranda da plazma ile modifiye edildiğinde temas açılarında (PS %78, PVDF %89) azalma görülmüştür. Özellikle temas açısındaki azalma PVDF_{mod} membranında daha da yüksektir. PS ve PVDF modifiye edilmiş membran karşılaştırıldığında ise denge akıları KOİ=2000 ve 500 mg/L'de PVDF_{mod} PS_{mod}'dan daha fazla, KOİ=1000 mg/L'de PS_{mod} PVDF_{mod}'dan daha fazla bulunmuştur. Bu durumun, modifiye edilen PVDF membranın temas açısının PS_{mod}'dan daha küçük olması ve daha hidrofilik yapıya sahip olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca modifiye edilen membranın yüzeyinde oluşan bağlardan dolayı gözenekler daha da küçülmekte ve bu da denge akısına pozitif etki sağlayabilmektedir. Bu durum, salgılanan hücre dışı materyallerin (protein, karbonhidrat, hümik asit vb.) membranın gözeneklerine girememesi ve böylelikle membran porlarını tıkamamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak, denge akılarına ve başlangıç akılarına bakıldığında en iyi sonucun modifiye edilmiş PS ve PVDF membranlarla elde edilmiştir. Bu duruma hidrofobik membranların membran modifikasyonu ile hidrofilik hale getirilmesi neden olmuştur. PS ve PVDF membranlar normalde hidrofob olmalarından dolayı MBR'de kullanılmaya çok uygun değildir. Bu membranlar, plazma ile modifiye edildiklerinde hidrofilik hale gelmelerinden dolayı akı miktarlarında artış olmuştur. Elde edilen denge akısı sonuçlarına göre ÇY'nin ve dolayısıyla ÇY'ye bağlı olarak değişim gösteren flok özelliklerinin (AKM konsantrasyonu, flok hidrofobitesi, viskozite, SMP, EPS gibi) membran tipi ve gözenek boyutu üzerinde direk bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.

Çünkü ÇY'nin artması, tüm membranların denge akılarının ve dolayısıyla elde edilen süzüntü hacimlerinin artmasına neden olmuştur.

ÇY= 15 günde farklı KOİ'lerde yapılan tüm deneylerde toplam dirençler $4.8-57.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, kek dirençleri $3.6-54.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ve gözenek direnci $0.51-8.69 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ aralığında değişim göstermektedir. Diğer direnç değerleriyle karşılaştırıldığında membran direncinin %2.01–21.56 arasında değişen oranlarda toplam dirence katkısı olduğu görülmektedir. Bu şartlarda gözenek direncinin % 2.6–21.3 arasında kek direncinin ise % 63.3–94.8 arasında toplam dirence katkısı olduğu görülmüştür. ÇY= 30 gün ve farklı KOİ değerlerinde yapılan tüm deneylerde toplam dirençler $2.7-18 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, kek dirençleri $2.32-13.5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ve gözenek direnci $0.14-5.1 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ aralığında değişim göstermektedir. Membran direnci diğer direnç değerleriyle karşılaştırıldığında %6.45–19.6 arasında değişen toplam dirence katkısı olduğu görülmektedir. Bu nedenle membranın yapısından kaynaklanan direncin membran türüne, membranın modifiye edilmesine ve KOİ'ye bağlı olarak etkilendiği görülmektedir. Bu şartlarda gözenek direncinin % 3.02–28.3 arasında kek direncinin ise % 62.5–85.3 arasında toplam dirence katkısı olduğu görülmüştür.

Tüm KOİ değerlerinde ÇY arttıkça tüm membranlar için toplam direnci azalmıştır. Toplam direncin azalmasıyla süzüntü miktarı da artmıştır. ÇY'nin artmasıyla dirençlerin azalmasının nedeni AKM miktarının artışı ve membran yüzeyinde biriken mikrobiyal flokların membranı korumasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Diğer bir nedeni ise yüksek ÇY'de mikroorganizmalar tarafından salgılanan EPS miktarlarının azalmasından kaynaklanmış olabilir. Plazma ile modifiye edilen membranlarda da bu azalma kendi içerisinde daha net olarak görülmektedir. ÇY arttıkça tüm membranlar için genel olarak membran direncinin yüzde olarak arttığı görülmektedir. Modifiye edilmemiş membranların plazma ile modifiye edilen membranlara göre membran dirençleri daha fazladır.

ÇY arttıkça PS_0 membran dışındaki tüm membranlar için $KOİ=1000 \text{ mg/L}$ hariç genel olarak gözenek direncinin yüzde olarak arttığı görülmektedir. Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de görüldüğü gibi plazma ile modifiye edilen membranların modifiye

edilmeyenlere göre gözeneklerinin daha az kirlendiği sonucuna varılabilir. PS ve PVDF membranlar karşılaştırıldığında ise PVDF_{mod} membranın PS_{mod} membrana göre daha az kirlendiği görülmektedir.

R_c ÇY'nin artmasıyla genel olarak tüm membranlarda azalmıştır. Modifiye edilmiş membranların modifiye edilmemiş membranlara göre kek direnci daha düşüktür. Bu da bize membran modifikasyonunun kirlenmeyi geciktirdiğini göstermektedir. Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'dan görüldüğü gibi tüm membranlarda kek dirençlerinin (R_c) diğer dirençlere göre daha yüksek çıkmasından dolayı kek direncinin, akı azalmasını kontrol eden mekanizma olduğu söylenebilir (Dizge, 2011).

MBR deneylerinden sonra süzüntüdeki SMP_c, SMP_p ve KOİ değerleri incelenmiştir. ÇY=15 gün için en yüksek SMP değerleri KOİ=500 mg/L'de elde edilmiştir. ÇY=30 gün için her üç KOİ karşılaştırıldığında giriş KOİ konsantrasyonunun artmasıyla birlikte süzüntüye geçen SMP fraksiyonlarının arttığı görülmüştür. KOİ konsantrasyonunun artmasıyla birlikte AKM konsantrasyonu ve buna bağlı olarak aktif çamurun üst sıvısında SMP'nin artması filtrasyon sırasında süzüntüye daha fazla SMP geçmesine sebep olabileceği düşünülmektedir.

Membran deneyleri sonlandığında membranlar SEM, FT/IR-ATR ve AFM ile görüntüle AFM analizlerinde PS ve PVDF membranlar modifiye edilmiş membranlar ile karşılaştırıldığında modifiye edilen membranların yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmüştür. Bu bize plazma ile modifikasyonun yüzeyde bazı moleküllerin tutunmasıyla pürüzlülüğün arttığını göstermektedir. Membranlar temiz halleriyle karşılaştırıldığında PS₀ membranın kirlenmeyle pürüzlülüğü artmış, PS_{mod} membranın ise pürüzlülüğünün azaldığı görülmüştür. PVDF modifiye edilmemiş ve edilmiş membranlarda ise PVDF₀ ve PVDF_{mod} membranlarda kirlenmeyle pürüzlülüğün azaldığı görülmüştür. Pürüzlülüğün azalmasının nedeni membranların kullanıldıktan sonra üzerindeki boşlukların mikrobiyal floklarla dolmasından ve böylece daha az pürüzlü bir yüzey meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. PS modifiye edilmemiş membranın kullanıldıktan sonra pürüzlülüğünde artış meydana gelmesinin sebebi ise PS membranın diğer membranlara göre pürüzlülüğünün az olması ve daha düz bir yüzeye sahip

olmasındandır. Mikrobiyal floklar yüzeydeki boşluklara giremediğinden yüzeyde birikime neden olarak pürüzlülüğün artmasını sağlamışlardır.

FT/IR sonuçları incelendiğinde PS ve PVDF membranlar su buharı kullanılarak plazma yöntemiyle modifiye edildiklerinde bazı bağlar kırıldığı için modifiye edilen membranların FT/IR spektrumlarında bazı pikler kaybolmuştur. Temiz PS_0 ve kirli PS_0 membranlar karşılaştırıldığında ise 1364 cm^{-1} dalga boyunda pik ortaya çıkmıştır. Bu dalga boyundaki pikler protein benzeri maddeleri göstermektedir. PS_0 membran ile PS_{mod} membranı kirlenme açısından karşılaştırırsak, PS_{mod} membranın PS_0 membrana benzer şekilde kirlendiği görülmektedir. $PVDF_0$ membran ile $PVDF_{\text{mod}}$ membranı kirlenme açısından karşılaştırırsak, $PVDF_{\text{mod}}$ membranın $PVDF_0$ membrana göre daha az kirlendiği sonucuna varılabilir. Bu da PVDF membranlarda plazma ile modifikasyonun kirlenmeyi azaltıcı etki yaptığını göstermektedir.

Sonuç olarak;

- Meyvesuyu endüstrisi atıksularının MBR sisteminde plazma ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş membranlar ile artılabilirliği incelenmiş ve yüksek oranda KOİ (%95) giderimi elde edilmiştir.
- Hidrofobik olan PS ve PVDF membranların plazma yöntemiyle modifiye edilerek arıtıma ve membran kirlenmesini önlemede ne kadar etkili olduğu araştırılmıştır. Sonuçlara bakıldığında PS (%78) ve PVDF (%89) membranların plazma ile modifiye edildiğinde hidrofilik yapıya kavuştuğu ve membran akısında artışa sebep olduğu görülmüştür.
- Bununla birlikte membranların modifiye edilmesiyle toplam dirençler düşmüş ve bu da akının artışına katkıda bulunmuştur.
- PS ve PVDF membran karşılaştırıldığında en iyi akı sonucu $PVDF_{\text{mod}}$ membran ile $\text{ÇY}=15$ gün ve $\text{KOİ}=2000\text{ mg/L}$ 'de elde edilmiştir.

- Buradan plazma ile membran modifikasyonu ile membran dirençleri düşürülerek membran kirlenmesinin geciktirildiği, akının arttığı görülmüştür.
- Gözenek direnci ve kek dirençleri incelendiğinde modifiye edilen membranların gözenek direnci ve kek dirençleri modifiye edilmeyen membranlara göre daha düşük bulunmuştur. Hatta PVDF_{mod} membranının PS_{mod} membrana göre gözeneklerini daha az kirlendiği görülmüştür. Bu da membran kirlenmesini geciktirerek membran maliyetinin düşmesine ve dolaylı olarak membran sistemlerinin daha da yaygınlaşmasına katkı sağlayacaktır.

Yapılan çalışmalar ışığında;

Uygulamanın pilot ölçekli çalışmalar ile doğrulanarak ilgili endüstride uygulanmasına

Plazma ile yüzey modifikasyonunun farklı membran türlerine de uygulamalarına yönelik çalışmaların yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Adham, S. and Gagliardo, P., 1998, *Membrane bioreactors for water repurification phase I. Desalination research and development program report No. 34*, U.S Department of Interior, Bureau of Reclamation, USA.
- Ahmed, Z., Cho, J., Lim, B.R., Song, K.G. and Ahn, K.H., 2007, Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 287 (2) 211-218.
- Akram A. and Stuckey D.C., 2008, Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC), *Process Biochemistry*, 43 (1) 93-102.
- Al-Amoudi A. and Lovitt R.W., 2007, Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *Journal of Membrane Science*, 303 (1-2) 4-28.
- Anonim II: U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1992, *Guidelines for water reuse*, Washington, DC, USA.
- Anonim III: California Department of Health Services, 2000, *Title 22 of the California Code of Regulations*, www.dhs.ca.gov, USA.
- APHA (American Public Health Association), 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Sixteenth edition, Washington, DC, USA
- Arabi, S. and Nakhla, G., 2008, Impact of protein/carbohydrate ratio in the feed wastewater on the membrane fouling in membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science*, doi:10.1016/j.memsci.2008.07.026.
- Baker, R.W., 2004, *Membrane technology and applications*, Second edition, John Wiley & Sons Ltd. Publishers, ISBN 0-470-85445-6.
- Barke, D.J. and Stuckey, D.C., 1999, A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems, *Water Research*, 33, 3063-3082.
- Bilstad, T., 1997, Membrane Operations, *Water Science Technology*, 36 (2-3), 17-24.
- Buisson, H., Cote, P., Praderie, M. and Paillard, H., 1998, The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants, *Water Science and Technology*, 37 (9), 89-95.
- Caravelli, A., Contreras, E.M., Giannuzzi, L. and Zaritzky, N., 2003, Modeling of chlorine effect on floc forming and filamentous microorganisms of activated sludges, *Water Research*, 37 (9) 2097-2105.

- Carraher, C.E., 1980, *History of polymer education*. American Chemical Society, 179, 32.
- Cemeroğlu, B., 1982, Meyve Suyu Üretim Teknolojisi.
- Chaize, S. and Huyard, A., 1991, Membrane bioreactor on domestic waste water treatment: Sludge production and modelling approach, *Water Science and Technology*, 23, 1591-1600.
- Chang, I.S. and Lee, C.H., 1998, Membrane filtration characteristics in membranecoupled activated sludge system-the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling, *Desalination*, 120, 221-233.
- Chen, J.P., Yang, C.Z., Zhou, J.H. and Wang, X.Y., 2007, Study of the influence of the electric field on membrane flux of a new type of membrane bioreactor, *Chemical Engineering Journal*, 128, 177-180.
- Cho, D.L., Kim, S.H., Huh, Y.I. and Kim, D., 2004, Effect of surface modification of the membrane in the ultrafiltration of waste water, *Macromolecular Research*, 12(6), 553-558.
- Cho, J., Song, K.G., Yun, H., Ahn, K.H., Kim, J.Y. and Chung, T.H., 2005b, Quantitative analysis of biological effect on membrane fouling in submerged membrane bioreactor, *Water Science and Technology*, 51 (6-7) 9-18.
- Chudoba, J., Grau, P. and Ottova, V., 1973a, Control of activated sludge filamentous bulking-I. Selection of microorganisms by means of a selector, *Water Research*, 7 (10) 1389-1398.
- Cicek, N., Winnen, H., Suidan, T.M., Wrenn, B.E., Urbain, V. and Manem, J., 1998, Effectiveness of membrane bioreactors in the biodegradation of high molecular weight compounds, *Water Research*, 32 (5), 1553-1563.
- Çökeliler, D. and Mutlu, M., 2002, Performance of amperometric alcohol electrodes prepared by plasma polymerization technique, *Analytica Chimica Acta*, 469, 217-223.
- Crawford, G., Thompson, D., Lozier, J., Daigger, G. and Fleischer, E., 2000, Membrane bioreactors—A designer's perspective, *Proceedings of the Water Environment Federation Technical Symposia*, Anaheim, California, USA.
- Dhadwar, S. S., Bemman, T., Anderson W. A. and Chen, P., 2003, Yeast cell adhesion on oligopeptide modified surfaces, *Biotechnology Advances*, 21, 395-406.
- Dizge, N., 2011, *Mikrofiltrasyon Membranların Kirlenme Özelliklerinin Membran Tipine ve Gözenek Boyutuna Bağlı Olarak Klasik Aktif Çamur Sisteminde İncelenmesi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kocaeli.

- Drews, A., Lee, C.H. and Kraume, M., 2006, Membrane fouling –a review on the role ofEPS, *Desalination*, 200(1-3) 186-188.
- Drews, A., Mante, J., Iversen, V., Vocks, M., Lesjean, B. and Kraume, M., 2007, Impact of ambient conditions on SMP elimination and rejection in MBRs, *Water Research*, 41(17) 3850-3858.
- Drews, A., Vocks, M., Bracklow, U., Iversen, V. and Kraume, M., 2008, Does fouling in MBRs depend on SMP?, *Desalination*, 231 (1-3) 141-149.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F., 1956, Calorimetric method for determination of sugar and related substances, *Analytical Chemistry*, 28, 350–356.
- Fan, X.J., Urbain, V., Qian, Y. and Manem, J., 1996, Nitrification and mass balance with mbr for municipal wastewater treatment, *IAWQ Conference*, Singapore.
- Fan, F.S. and Zhou, H.D., 2007, Interrelated effects of aeration and mixed liquor fractions on membrane fouling for submerged membrane bioreactor process in wastewater treatment, *Environmental Science and Technology*, 41, 2523-2528.
- Fane, A. and Chang, S., 2002 Membrane bioreactors: design and operational options, *Filtration and Separation*, 39, 26-29.
- Fane, A.G., Yeo, A., Law, A., Parameshwaran, K., Wicaksana, F. and Chen, V., 2005 Low pressure membrane processes – doing more with less energy, *Desalination*, 185 (1-3) 159-165.
- Flemming, H.C., Schaule, G., Griebe, T., Schmitt, J. and Tamachkiarowa, A., 1997, Biofouling – the Achilles heel of membrane processes, *Desalination*, 113 (2-3) 215-225.
- Geng, Z. and Hall, E.R., 2007, A comparative study of fouling-related properties of sludge from conventional and membrane enhanced biological phosphorus removal processes, *Water Research*, 41 (19) 4329-4338.
- Guo, W.S., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Kandasamy, J. and Yoon, S., 2008, The role of a membrane performance enhancer in a membrane bioreactor: A comparison with other submerged membrane hybrid systems, *Desalination*, 231 (1-3) 305-313.
- Han, S.S., Bae, T.H., Jang, G.G., and Tak, T.M., 2005, Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system, *Process Biochemistry*, 40 (7) 2393-2400.
- Hasar, H., 2001, *Batık membran aktif çamur sistemlerinin arıtma kapasitesinin geliştirilmesi ve modellenmesi*, Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Hong, S.P., Bae, T.H., Tak, T.M., Hong, S. and Randall, A., 2002, Fouling control inactivated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors, *Desalination*, 143(3) 219-228.
- Hu, A.Y. and Stuckey, D.C., 2007, Activated carbon addition to a submerged anaerobic membrane bioreactor: effect on performance, transmembrane pressure, and flux, *Journal of Environmental Engineering – ASCE*, 133 (1) 73-80.
- Huang, X. and Wu, J., 2008, Improvement of membrane filterability of the mixed liquor in a membrane bioreactor by ozonation, *Journal of Membrane Science*, 318 (1-2) 210- 216.
- Hwang, B.K., Lee, W.N., Park, P.K, Lee, C.H. and Chang, I.S., 2007, Effect of membrane fouling reducer on cake structure and membrane permeability in membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 288 (1-2) 149-156.
- Ishida, H., Yamada, Y., Tsuboi, M. and Matsumura, M., 1993, Submerged membrane activated sludge process(KSMASP)-its application into activated sludge process with high concentration of MLSS, *Proc. of the 2nd Inter. Conf. on Advanced in Water and Effluent Treatment*, 321–330, Cumbria, UK.
- Iversen, V., Mohaupt, J., Drews, A., Kraume, M. and Lesjean, B., 2008, Side effects of flux enhancing chemicals in membrane bioreactors (MBRs): study on their biological toxicity and their residual fouling propensity, *Water Science and Technology*, 57 (1) 117-123.
- Iversen, V., Koseoglu, H., Yigit, N.O., Drews, A., Kitis, M., Lesjean, B. and Kraume, M., 2009, Impacts of membrane flux enhancers on activated sludge respiration and nutrient removal in MBRs, *Water Research*, 43 (3) 822-830.
- Jeong, T.Y., Cha, G.C., Yoo, I.K. and Kim, D.J., 2007, Characteristics of bio-fouling in a submerged MBR, *Desalination*, 207 (1-3) 107-113.
- Ji, L. and Zhou, J., 2006, Influence of aeration on microbial polymers and membranefouling in submerged membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science*, 276 (-2) 168-177.
- Ji, J., Qiu, J., Wong, F.S. and Li, Y., 2008, Enhancement of filterability in MBR achieved by improvement of supernatant and floc characteristics via filter aids addition, *Water Research*, 42 (14) 3611-3622.
- Jin, Y.L., Lee, W.N., Lee, C.H., Chang, I.S., Huang, X. and Swaminathan, T., 2006, Effect of DO concentration on biofilm structure and membrane filterability in submerged membrane bioreactor, *Water Research*, 40 (15) 2829-2836.
- Judd, S.J., 2001, A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment, *School of Water Sciences*, Cranfield University, UK.
- Judd, S.J., 2002a, The development of the membrane bioreactor technology for sewage treatment in the UK, *School of Water Sciences*, Cranfield University, UK.

- Judd, S.J., 2006, *The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*, Elsevier, Oxford, UK.
- Kaminska, A., Kaczmarek, H., Kowalonek, J., 2002, The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action, *European Polymer Journal*, 38, 1915- 1919.
- Kang, I.J., Lee, C.H. and Kim, K.J., 2003, Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system, *Water Research*, 37 (5) 1192-1197.
- Kaya, Y., 2007, *Nanofiltrasyon İle Proses Sularından Organik Maddelerin Geri Kazanımının Araştırılması*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, İstanbul.
- Kaya, Y., Ersan, G., Vergili, İ., Gönder, Z.B., Yılmaz, G., Dizge, N. and Aydiner, C., 2013, The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times, *Journal of Membrane Science*, 442, 72-82.
- Khongnakorn, W., Wisniewski, C., Pottier, L. and Vachoud, L., 2007, Physical properties of activated sludge in a submerged membrane bioreactor and relation with membrane fouling, *Separation and Purification Technology*, 55, 125-131.
- Kır, E., Oksuz, L. and Helhel, S., 2006, Preparation of poly(2-chloroaniline) membrane and plasma surface modification, *Applied Surface Science*, 252, 3574-3579.
- Kim, I.S. and Jang, N., 2006, The effect of calcium on the membrane biofouling in the membrane bioreactor (MBR), *Water Research*, 40 (14) 2756-2764.
- Kimura, K., Yamato, N., Yamamura, H. and Watanabe, Y., 2005, Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater, *Environmental Science and Technology*, 39 (16), 6293-6299.
- Kitiş, M., Yiğit, N., Köseoğlu, H. ve Bekaroğlu, Ş., 2009, *Su Ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri-Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı*, T.C. Çevre Ve Orman Bakanlığı Çevre Görevlisi Eğitimi Ders Notları.
- Koseoglu, H., Yigit, N. O., Iversen, V., Drews, A., Kitis, M., Lesjean, B. and Kraume, M., 2008, Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors, *Journal of Membrane Science*, 320 (1-2) 57-64.
- Koyuncu, İ., 1997, *Membran Teknolojisinin Çevre Mühendisliğinde Kullanım Potansiyeli ve Ters Ozmoz İle Amonyum İyonu Giderimi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 135 s, İstanbul.
- Koyuncu, İ., 2001, *Nanofiltrasyon Membranları İle Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

- Koyuncu, İ., 2009, *Çevre mühendisliğinde membran prosesler ders notları*, İ.T.Ü.
- Krauth, K. H. and Staab, K. F., 1994, Pressurized biomembrane reactor for wastewater treatment, *Hydrotop*, 94, 555-562.
- Laspidou, C. S. and Rittmann, B. E., 2002, A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass, *Water Research*, 36 (11) 2711-2720.
- Laera, G., Giordano, C., Pollice, A., Saturno, D. and Mininni, G., 2007, Membrane bioreactors sludge rheology at different solid retention times, *Water Research*, 41, 4197-4203.
- Le-Clech, P., Chen, V. and Fane, T. A. G., 2006, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, 284 (1-2) 17-53.
- Lee, W., Kang, S. and Shin, H., 2003, Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science*, 216 (1-2) 217-227.
- Lee, W. N., Chang, I. S., Hwang, B. K., Park, P. K., Lee C. H. and Huang, X., 2007, Changes in biofilm architecture with addition of membrane fouling reducer in a membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, 42 (4) 655-661.
- Lesjean, B., Rosenberger, S., Schrotter, J. C. and Recherche, A., 2004, Membrane-aided biological wastewater treatment -an overview of applied systems, *Membrane Technology*, 5-10.
- Li, R., Ya, L., and Mai Y.-W., 1997, Application of plasma Technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments, *Composites Part A*, 28A, 73-86.
- Li, X., Gao, F., Hua, Z., Du, G. and Chen, J., 2005b, Treatment of synthetic wastewater by a novel MBR with granular sludge developed for controlling membrane fouling, *Separation and Purification Technology*, 46 (1-2), 19-25.
- Li, X. Y. and Yang, S. F., 2007b, Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge, *Water Research*, 41 (5), 1022-1030.
- Liang, S., Liu, C. and Song, L., 2007, Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: behaviors, characteristics, and fouling potential, *Water Research*, 41 (1), 95-101.
- Liao, B. Q., Bagley, D. M., Kraemer, H. E., Leppard G. G. and Liss, S. N., 2004, A review of biofouling and its control in membrane separation bioreactors, *Water Environment Research*, 76 (5), 425-436.

- Liu, R., Huang, X., Wang, C., Chen, L. and Qian, Y., 2000, Study on hydraulic characteristics in a submerged membrane bioreactor process, *Process Biochemistry*, 36, 249-254.
- Liu, Y. and Fang, H. H. P., 2003, Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge, *Critics Review Environmental Science Technology*, 33, 237-273.
- Liu, Y. and Liu, Q. S., 2006, Causes and control of filamentous growth in aerobic granular sludge sequencing batch reactors, *Biotechnology Advances*, 24 (1), 115-127.
- Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. and Randall, R. J., 1951, Protein measurement with the folin phenol reagent, *Journal of Biological Chemistry*, 193, 265-275.
- Lue, S.J., Hsiaw, S.Y. and Wei, T.C., 2007, Surface modification of perfluorosulfonic acid membranes with perfluoroheptane (C₇F₁₆)/argon plasma. *Journal of Membrane Science*, 305, 226-237.
- Lyko, S., Al-Halbouni, D., Wintgens, T., Janot, A., Hollender, J., Dott, W. and Melin, T., 2007, Polymeric compounds in activated sludge supernatant – characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor, *Water Research*, 41 (17), 3894-3902.
- Lyko, S., Wintgens, T., Al-Halbouni, D., Baumgarten, S., Tacke, D., Drensla, K., Janot, A., Dott, W., Pinnekamp, J. and Melin, T., 2008, Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor – characterisation of foulants and operational performance, *Journal of Membrane Science*, 317 (1-2) 78-87.
- Manem, J., Trouve, E., Beaubien, A., Huyard, A. and Urbain, V., 1993, *Membrane bioreactor for urban and industrial wastewater treatment: Recent advances*, 66th Annual Conference, 5-59, Anaheim, California, USA.
- Masse, A., Sperandio, M. and Cabassud, C., 2006, Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time, *Water Research*, 40 (12), 2405-2415.
- Matis, K.A., Lazaridis, N.K., Zouboulis, A.I., Gallios, G.P. and Mavrov, V., 2005, A hybrid flotation-microfiltration process for metal ions recovery, *Journal of Membrane Science*, 247, 29-35.
- McAdam, E. J., Judd, S. J., Cartmell, E. and Jefferson, B., 2007, Influence of substrate on fouling in anoxic immersed membrane bioreactors, *Water Research*, 41 (17), 3859-3867.
- McGuire, J., Kirtley, S. A., 1988, Surface characterization for prediction of food particle behavior at interfaces: Theoretical considerations and limitations, *Journal of Food Engineering*, 8, 273-286.

- Meng, F., Shi, B., Yang, F. and Zhang, H., 2007a, Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 30, 359-367.
- Meng, F. and Yang, F., 2007c, Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge, and bulking sludge in membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 305 (1-2) 48-56.
- Meng, F., Chaeb, S. R., Drews, A., Kraum, M., Shind, H. S. and Yang, F., 2009, Review: Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water Research*, 43, 1489-1512.
- Metzger, U., Le-Clech, P., Stuetz, R. M., Frimmel, F. H. and Chen, V., 2007, Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes, *Journal of Membrane Science*, 301 (1-2) 180-189.
- Min, K. N., Ergas, S. J. and Mermelstein, A., 2007, Impact of dissolved oxygen concentration on membrane filtering resistance and soluble organic matter characteristics in membrane bioreactors, in: *Fourth IWA International Membranes Conference*, Harrogate 15-17 May 2007.
- Morgan-Sagastume, F. and Grant, A. D., 2005, Activated sludge deflocculation under temperature upshifts from 30 to 45°C, *Water Research*, 39 (6), 1061-1074.
- Muguruma H. and Karube I, 1999, Plasma- polymerized films for biosensors, *trends in analytical chemistry*, 18, 1.
- Mulder, M., 1991, Basic principles of membrane technology, *Kluwer Academic Publishers*, Netherlands.
- Mulder, M., 1996, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, ISBN 0-923-9248-8.
- Mutlu, M., Mutlu, S., Alp, B., Boyacı, İ.H. and Pişkin, E., 1997, Preparation of single layer enzyme electrode by plasma polymerization technique. *Plasma Processing of Polymers*. d'Agostino, R., Favia, P., Fracassi, F., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp.477-485.
- Nagaoka, H. and Akoh, H., 2007, Decomposition of EPS on the membrane surface and its influence on the fouling mechanism in MBRs, *Presented at The 4th IWA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment*, May 15-17, Harrogate, UK.
- Ndinisa, N. V., Fane, A. G. and Wiley, D. E., 2006a, Fouling control in a submerged flat sheet membrane system: Part I – bubbling and hydrodynamic effects, *Separation Science and Technology*, 41 (7), 1383-1409.
- Ng, H. Y., Tan, T. W. and Ong, S. L., 2006b, Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors, *Environmental Science and Technology*, 40 (8), 2706-2713.

- Ng, C. A., Sun, D. and Fane, A. G., 2006a, Operation of membrane bioreactor with powdered activated carbon addition, *Separation Science and Technology*, 41 (7), 1447-1466.
- Ognier, S., Wisniewski, C. and Grasmick, A., 2002, Characterisation and modelling of fouling in membrane bioreactors, *Desalination*, 146 (1-3), 141-147.
- Pang, C. M., Hong, P., Guo, H. and Liu, W. T., 2005, Biofilm formation characteristics of bacterial isolates retrieved from a reverse osmosis membrane, *Environmental Science and Technology*, 39 (19), 7541-7550.
- Paul, P. and Hartung, C., 2008, Modelling of biological fouling propensity by inference in a side stream membrane bioreactor, *Desalination*, 224 (1-3), 15-159.
- Peng, Y.L. and Liu, Z.Z., 2000, Several factors affecting membrane flux in membrane bioreactor, *Technology of Water Treatment*, 26, 326-332.
- Prieske, H., Drews, A. and Kraume, M., 2008, Prediction of the circulation velocity in a membrane bioreactor, *Desalination*, 231 (1-3) 219-226.
- Rad, A.Y., Ayhan, H. and Piskin, E., 1998, Adhesion of different bacterial strains to low-temperature plasma-treated sutures, *Journal of Biomedical Materials Research*, 41, 349-358.
- Ramesh, A., Lee, D. J. and Lai, J. Y., 2007, Membrane biofouling by extracellular polymeric substances or soluble microbial products from membrane bioreactor sludge, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74, 699-707.
- Rosenberger, S. and Kraume, M., 2002, Filterability of activated sludge in membrane bioreactors, *Desalination*, 151, 195-200.
- Rosenberger, S. and Kraume, M., 2003, Filterability of activated sludge in membrane bioreactors, *Desalination*, 151 (2), 195-200.
- Rosenberger, S., Evenblij, H., te Poele, S., Wintgens, T. and Laabs, C., 2005, The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes - six case studies of different European research groups, *Journal of Membrane Science*, 263 (1-2) 113-126.
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M. and Schrotter, J. C., 2006, Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, *Water Research*, 40 (4), 710-720.
- Saxena, N., Prabhavathy, C., Sirshendu D. and DasGupta, S., 2009, Flux enhancement by argon-oxygen plasma treatment of polyethersulfone membranes, *Separation and Purification Technology*, 70, 160-165.
- Scott, K., 1995, *Handbook of Industrial Membrane*, 618 s, New York.

- Schobinger, U., 1987, Meyve ve Sebze suyu Üretim Teknolojisi, Çev. Prof. Dr. Jale Acar.
- Shin, H. S. and Kang, S. T., 2003, Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times, *Water Research*, 37 (1), 121-127.
- Song, K. G., Kim, Y. and Ahn, K. H., 2008, Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, 221(1-3), 467-474.
- Stephenson, T., Brindle, K., Judd, S. and Jefferson, B., 2000, *Membrane bioreactors for wastewater treatment*, ISBN 1-900222-07-8, IWA Publishing, UK.
- Su, Y.C., Huang, C.P., Pan, J.R. and Lee, H. C, 2007, Characteristics of membrane fouling in submerged membrane bioreactor under sub-critical flux operation, in: *Fourth IWA International Membranes Conference*, Harrogate.
- Sui, P., Wen, X. and Huang, X., 2008, Feasibility of employing ultrasound for on-line membrane fouling control in an anaerobic membrane bioreactor, *Desalination*, 219 (1-3) 203-213.
- Sun, H.X., Zhang, L., Chai, H., Chen, H.L., 2006, Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films via plasma treatment and graft copolymerization of acrylic acid, *Desalination*, 192, 271-279.
- Sun, Y., Wang, Y. and Huang, X., 2007, Relationship between sludge settleability and membrane fouling in a membrane bioreactor, *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 1 (2), 221-225.
- Tansel, B., Sager, J., Garland, J., Xu, S., Levine, L. and Bisbe, P., 2006, Deposition of extracellular polymeric substances (EPS) and microtopographical changes on membrane surfaces during intermittent filtration conditions, *Journal of Membrane Science*, 285, 225-231.
- Tian, J.Y., Liang, H., Li, X., You, S.J, Tian, S. and Li, G.B., 2008, Membrane coagulation bioreactor (MCBR) for drinking water treatment, *Water Research*, 42 (14), 3910-3920.
- Topacık, D., Turan, M., Koyuncu, İ. ve Ateş, A., 2000, *Membran Teknolojisinin Endüstride Kullanım Potansiyelinin Araştırılması*, Proje No: 106, Devlet Planlama Teşkilatı Sosyal Planlama Genel Müdürlüğü, Nihai Rapor, Aralık, 1999, İstanbul.
- Trussell, R.T., Merlo, R.P., Hermanowicz, S.W. and Jenkins, D., 2006, The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater, *Water Research*, 40, 2675-2684.

- Tu, C.Y., Wang, Y.C., Li, C.L., Lee, K.R., Huang, J. and Lai, J.Y., 2005, Expanded poly(tetrafluoroethylene) membrane surface modification using acetylene/nitrogen plasma treatment, *European Polymer Journal*, 41, 2343-2353.
- Tusek, L., Nitschke, M., Werner, C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., 2001, Surface characterisation of NH₃ plasma treated polyamide 6 foils, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 195, 81-95.
- Van der Horst, H.C. and Hanemaaijer, J.H., 1990, Cross-flow microfiltration in the food industry State of the art, *Desalination*, 77, 235-258.
- Van Kaam, R., Anne-Archard, D., Gaubert, M.A. and Albasi, C., 2008, Rheological characterization of mixed liquor in a submerged membrane bioreactor: interest for process management, *Journal of Membrane Science*, 317 (1-2) 26-33.
- Wang, Z., Wu, Z., Yin, X. and Tian, L., 2008b, Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: Membrane foulant and gel layer characterization, *Journal of Membrane Science*, doi:10.1016/j.memsci.2008.07.035.
- Wanichapichart, P., Sungkum, R., Taweepreda, W. and Nisoa, M., 2009, Characteristics of chitosan membranes modified by argon plasmas, *Surface & Coatings Technology*, 203, 2531-2535.
- Weibel, D.E., Vilani, C., Habert, A.C. and Achete, C.A., 2006, Surface modification of polyurethane membranes using RF-plasma treatment with polymerizable and polmerizable gases, *Surface & Coating Technology*, 201, 4190-4194.
- Wen, X., Sui, P. and Huang, X., 2008, Exerting ultrasound to control the membrane fouling in filtration of anaerobic activated sludge – mechanism and membrane damage, *Water Science and Technology*, 57 (5), 773-779.
- Wu, J., Chen, F., Huang, X., Geng, W. and Wen, X., 2006, Using inorganic coagulants to control membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, 197 (1-3), 124-136.
- Yamato, N., Kimura, K., Miyoshi, T. and Watanabe, Y., 2006, Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials, *Journal of Membrane Science*, 280 (1-2), 911-919.
- Yan, M.G., Liu, L.Q., Tang, Z.Q., Huang, L., Li, W., Zhou, J., Gu, J.S., Wei, X.W., Yu and H.Y., 2008, Plasma surface modification of polypropylene microfiltration membranes and fouling by BSA dispersion, *Chemical Engineering Journal*, 145, 218-224.
- Yasuda, H., 1985, Plasma polymerization, Institute for film processing material, University of Missouri Rulla Academic Press Inc., 344-355.

- Yigit, N.O., Harman, I., Civelekoglu, G., Koseoglu, H., Cicek, N. and Kitis, M., 2008, Membrane fouling in a pilot_scale submerged membrane bioreactor operated under various conditions, *Desalination*, 231 (1-3), 124-132.
- Yiğit, Ö.N., 2007, *Membran biyoreaktörü ile (MBR) evsel atıksu arıtımı*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Müh. ABD, S.D.Ü.
- Yoon, S.H., Collins, J.H., Dave, B. and Koppes, J., 2007, Use of modified cationic polymers for the reduction of membrane fouling in membrane bioreactor, in: *Fourth IWA International Membranes Conference*, Harrogate.
- You, H.S., Tseng, C.C., Peng, M.J., Chang, S.H., Chen, Y.C. and Peng, S.H., 2005, A novel application of an anaerobic membrane process in wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 51 (6-7), 45-50.
- You, H.S, Huang, C.P., Pan, J.R. and Chang, S.C., 2006, Behavior of membrane scaling during crossflow filtration in the anaerobic MBR system, *Separation Science and Technology*, 41 (7), 1265-1278.
- Yu, H.Y., Xie, Y.J., Hu, M.X., Wang, J.L., Wang, S.Y. and Xu, Z.K., 2005, Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling property in MBR: CO₂ plasma treatment, *Journal of Membrane Science*, 254, 219-227.
- Yu, H.Y., Hu, M.X., Xu, Z.K., Wang, J.L. and Wang, S.Y., 2005a, Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH₃ plasma treatment, *Separation Purification Technology*, 45, 8-15.
- Yu, H.Y., Xu, Z.K., Lei, H., Hu, M.X. and Yang, Q., 2007, Photoinduced graft polymerization of acrylamide on polypropylene microporous membranes for the improvement of antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor, *Separation and Purification Technology*, 53 (1), 119-125.
- Yu, H.Y., He, Liu X.C., LQ., Gu, J.S. and Wei, X.W., 2007, Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR:N₂ plasma treatment, *Water Research*, 41, 4703 - 4709.
- Yu, H.Y., Liu, L.Q., Tang, Z.Q., Yan, M.G., Gu, J.S. and Wei X.W., 2008, Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR:Air plasma treatment, *Journal of Membrane Science*, 311, 216-224.
- Yu, H.Y., Tang, Z.Q., Huang, L., Cheng, G., Li, W., Zhou, J., Yan, M.G., Gu, J.S. and Wei, X.W., 2008a, Surface modification of polypropylene macroporous membrane to improve its antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor:H₂O plasma treatment, *Water Research*, 42, 4341-4347.
- Yu, H.Y., Liu, L.Q., Tang, Z.Q., Yan, M.G., Gu, J.S. and Wei, X.W., 2008b, Mitigated membrane fouling in an SMBR by surface modification, *Journal of Membrane Science*, 310 (1-2) 409-417.

- Yun, M.A., Yeon, K.M., Park, J.S., Lee, C.H., Chun, J. and Lim, D.J., 2006, Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment, *Water Research*, 40 (1), 45-52.
- Zaidi, A., Simms, K. and Kok, S., 1992, The Use Of Microfiltration And Ultrafiltration For The Removal Of Oil And Suspended Solids From Oilfield Brine, *Water Science Technology*, 25, 163-176.
- Zenon Environmental Inc., 2002. www.zenon.com, Oakville, Ontario, Canada.
- Zhang, S.T., Qu, Y.B., Liu, Y.H., Yang, F.L., Zhang, X.W., Furukawa, K. and Yamada, Y., 2005b, Experimental study of domestic sewage treatment with a metal membrane bioreactor, *Desalination*, 177 (1-3) 83-93.
- Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J. and Fane, A.G., 2006a, Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science*, 284 (1-2) 54-66.
- Zhang, S., Yang, F., Liu, Y., Zhang, X., Yamada, Y. and Furukawa, K., 2006d, Performance of a metallic membrane bioreactor treating simulated distillery wastewater at temperatures of 30 to 45°C, *Desalination*, 194 (1-3) 146-155.
- Zhang, G., Ji, S., Gao, X. and Liu, Z., 2008b, Adsorptive fouling of extracellular polymeric substances with polymeric ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 309 (1-2) 28-35.
- Zhang, H.F., Sun, B.S., Zhao, X.H. and Gao, Z.H., 2008c, Effect of ferric chloride on fouling in membrane bioreactor, *Separation and Purification Technology*, doi:10.1016/j.
- Zhou, J., Yang, F., Meng, F., An, P. and Wang, D., 2007, Comparison of membrane fouling during short_term filtration of aerobic granular sludge and activated sludge, *Journal of Environmental Sciences*, 19 (11), 1281-1286.
- Zhou, J., Li, W., Gu, J.S. and Yu, H.Y., 2010, Surface modification of polypropylene membrane to improve antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor: Ar plasma treatment, *Membrane Water Treatment*, 1 (1), 83-92.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Güler TÜRKÖĞLU DEMİRKOL
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	01.09.1982
Telefon	0212 473 7070/17730
E-mail	gulertde@istanbul.edu.tr
Web adres	muhendislik.istanbul.edu.tr/cevre/

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Doktora	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı/Çevre Mühendisliği Programı	2014
Yüksek Lisans	İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı/Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı	2007
Lisans	İ.Ü. Mühendislik Fakültesi/Çevre Mühendisliği Bölümü	2004
Çift-Anadal	İ.Ü. Mühendislik Fakültesi/Kimya Bölümü	2004
Lise	Bursa-Yenişehir Ertuğrulgazi Anadolu lisesi	2000

Makaleler / Bildiriler

ULUSLARARASI MAKALELER

Arslan-Alaton, I. and **Turkoglu, G.**, 2008, Treatability of a Simulated Spent Disperse Dyebath by Chemical and Electrochemical Processes, *Environmental Engineering*

Science, 25(3), 295-308.

Arslan-Alaton, I., **Turkoglu, G.** and Kabdaşlı, I., 2008, Chemical Pretreatment of a Spent Disperse Dyebath Analogue by Coagulation and Electrocoagulation, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17,1809-1815.

Çulha, M., Kahraman, M., Tokman, N. and **Türkoğlu, G.**, 2008, Surface-Enhanced Raman Scattering on Aggregates of Silver Nanoparticles with Definite Size, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 10338–10343.

Güneş Durak, S., Köse İmer, D., **Türkoğlu Demirkol, G.**, Ormancı, T., Armağan, B. and Tüfekçi, N., 2013, Influence Of Ageing On The Catalytic Activity Of MnO₂ Sludge For Oxidation Of Mn(II), *Desalination & Water Treatment*, 55, 1-9.

Ormancı, T., **Türkoğlu Demirkol, G.**, Aydın, M. and Tüfekçi, N., 2013, An Experimental Study On Manganese(II) Removal With Manganese Dioxide Recycling, *Desalination & Water Treatment*, 51, 2225-2230.

Özçoban, M., Çetinkaya, N., Çelik, S., **Türkoğlu Demirkol, G.**, Cansız, V. and Tüfekçi, N., 2013, Hydraulic Conductivity And Removal Rate Of Compacted Clays Permeated With Landfill Leachate, *Desalination and Water Treatment*, 56, 1-10.

Balcioglu, E. and **Türkoğlu Demirkol, G.**, 2013, The effects of sulphate, nitrate and humic substances on Mn(II) oxidation with atmospheric oxygen in drinking water, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 22, (6), 1601-1607.

Türkoğlu Demirkol, G., Güneş Durak, S., Övez, S. and Tüfekçi, N., 2014, Monitoring and Examination of Adaptation Period of Microorganisms in Mbr System Treating Fruit Juice Industry Wastewaters, *International Journal of Global Warming*, 6 (2-3),160-174. DOI: 10.1504/IJGW.2014.061008.

ULUSLARARASI BİLDİRİLER

Mustafa Culha, Mehmet Kahraman, **Guler Turkoglu**, Muge M Yazıcı, Erdinc Sezgin, Omer F Bayrak “Surface-Enhanced Raman Scattering of Mitochondria for Diagnosis and Disease Progression” Yeditepe University, 59th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, New Orleans, LO, USA, Feb.25-March 2, 2007.

Arslan-Alaton, I. Kabdaşlı, I. Vardar, B. Şahin, Y. **Türkoğlu, G.** Tünay, O (2007). Electrocoagulation of textile dyebaths from cotton, polyamide and polyester dyeing processes, European Water and Wastewater Management Conference, 24-26 September, 2007, Newcastle upon Tyne, UK, CDROM.

Arslan-Alaton, I., **Turkoglu G.**, Kabdaşlı, I. (2007). Treatability of a Simulated Spent Disperse Dyebath with Electrocoagulation, 14th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region

(MAESEP), October 10-14th, 2007, Spain, pp.330.

B. Aktan, **G. Turkoglu**, B. Yuzer, T. Ormanci, M. I. Aydin and H. Selcuk (2011), Fate, Transport and Treatment of TiO₂ Nano Particles in the Textile Wastewater, *Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference*, 19-24 June, Skiathos Island, Greece.

T. Ormanci, **G. Türkoglu Demirkol**, M-I. Aydin, T-Y. Temelli, N. Tufekci (2011), The effect of manganese dioxide on the oxygenation of manganous ions and on the aeration tank volume, 1st International Conference on Desalination and Environment: A Water Summit, 29 October-1 November, Beach Rotana, Abu Dhabi, abstract CD O2.17.

ULUSLARARASI POSTER BİLDİRİ

Yazıcı, M. M., Kahraman, M., **Türkoglu, G.**, Şahin, F. and Çulha, M. 'Plasmonics for Investigation of Biological Structures: Surface-enhanced Raman Scattering' Advances in Nanophotonics 3rd Annual Workshop & Network Meeting 13-15 September, 2007, İstanbul.

F-B. Bulut, **G-T. Demirkol**, U. Emer, S. Palamutcu, H. Selcuk, Reuse of textile wastewater after a pilot scale membrane treatment system: effects on the textile properties, 1st International Conference on Desalination and Environment: A Water Summit, 29 October-1 November, 2011, Beach Rotana, Abu Dhabi.

M-S. Özçoban, S. Övez, V. Cansiz, **G. Türkoglu Demirkol**, N. Tufekci, Permeability and removal rate of compacted clays permeated with landfill leachate for microbial activity, 1st International Conference on Desalination and Environment: A Water Summit, 29 October-1 November, 2011, Beach Rotana, Abu Dhabi.

E. Balcioglu, **G. Türkoglu Demirkol**, N. Tufekci, The effects of sulphate, nitrate and humic substances on Mn(II) oxidation with atmospheric oxygen in drinking water, 1st International Conference on Desalination and Environment: A Water Summit, 29 October-1 November, 2011, Beach Rotana, Abu Dhabi.

M-I. Aydin, D. Kose Imer, **G. Turkoglu Demirkol**, T. Temelli Coban, N. Tufekci Influence of ageing on the catalytic activity of MnO₂ sludge for oxidation of Mn(II), 1st International Conference on and Environment: A Water Summit, 29 October-1 November, 2011, Beach Rotana, Abu Dhabi.

G. Turkoglu Demirkol, S. Gunes Durak, S. Ovez, N. Dizge, N. Tufekci, Monitoring and Examination of Adaptation Period of Microorganisms in MBR System Treating Fruit Juice Industry Wastewaters. International Conference on Recycling and Reuse, 4-6 June 2012, İstanbul, Book of Abstract, p.293.

T. Ormanci, S. O. Celik, **G. Turkoglu Demirkol**, S. Gunes Durak, N. Tufekci, The Effect of Fulvic Acid on the Oxidation of Fe (II) and Mn (II). International Conference on Recycling and Reuse, 4-6 June 2012, İstanbul Book of Abstract,

p.354.

T. Ormancı, S. O. Çelik, **G. Türkoğlu Demirkol***, M. I. Aydın, , N. Tüfekci, The Effects of Fulvic Acid and Iron Oxide on the Fe (II) and Mn (II) Removal by Submerged Membrane System. International Conference on Recycling and Reuse, 4-6 June 2012, İstanbul, Book of Abstract, p.289.

T. Ormancı, **G. Türkoğlu Demirkol**, S. Güneş Durak, Ö. Mutlu and N. Tüfekci, Removing of Fe(II) and Humic Acid together by Adsorption and Coagulation Process (ICOEST 2013) International Conference on Environmental Engineering and Science, Ürgüp, Nevşehir, 18-21 June 2013.

G. Türkoğlu Demirkol, T. Ormancı and Sevgi Güneş Durak, Membrane Surface Modification with Plasma Technique for Prevent Membrane Fouling : A Review (ICOEST 2013) International Conference on Environmental Engineering and Science, Ürgüp, Nevşehir, 18-21 June 2013.

S. Gunes Durak, **G.Turkoglu Demirkol** and T. Ormancı Acar, Treatment of Fruit Juice Wastewater by MBR-A Review (ICOEST 2013) International Conference on Environmental Engineering and Science, Ürgüp, Nevşehir, 18-21 June 2013.

ULUSAL BİLDİRİLER

Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, I., Vardar, B., Şahin, Y., **Türkoğlu, G.** ve Tünay, O., Asit, Dispers ve Reaktif Boya Banyo Atıksularından Elektrokoagülasyon Prosesi ile Renk ve Organik Madde Giderimi, İTÜ 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 11-13 Haziran, EKK'2008, 133-320, İTÜ SDKM.

B.F. Bulut, **G.Türkoğlu, Demirkol**, T. Ormancı, M.İ.Aydın, B.Yüzer, S.Pak, S.Palamutcu , H. Selcuk Pamuklu Tekstil Atıksuyunun Pilot Ölçekli Membran İle Arıtımı ve Geri Kullanımı: Tekstil Kalitesine Etkileri 2. Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, 2-3 Kasım 2011, MEMTEK, İstanbul, Bildiriler kitabı.s.150.

V. Cansız, T. Ormancı, A.B. Şengül, **G. Türkoğlu Demirkol**, Sulardan Arsenik Giderim Yöntemleri ve Türkiye'deki Uygulamaları: Literatür Taraması. I. Ulusal Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 17-20 Kasım 2011, Tekirdağ, Bildiriler Kitabı, s.453.

ULUSAL POSTER BİLDİRİ

G. Türkoğlu Demirkol, A.B. Şengül, S. Güneş Durak, T.Y. Temelli Çoban, M.İ. Aydın, "Gemilerden Kaynaklanan Deniz Kirliliğinin İncelenmesi" 9. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 5-8 Ekim, 2011, Samsun, bildiriler kitabı.

S. Güneş Durak, **G. Türkoğlu Demirkol**, M. İ. Aydın, T. Y. Temelli Çoban, " İçme ve Kullanma Sularında Miktar ve Kalite Problemlerinin İncelenmesi" 9. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 5-8 Ekim, 2011, Samsun.

T. Ormancı, **G. Türkoğlu Demirkol**, V. Cansız, S. Güneş Durak, “İnsani Maksatlı Tüketilen Sularda Miktar Ve Kalite Problemi: Sebepleri, Etkileri Ve Çözümleri” I. Ulusal Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 17-20 Kasım 2011, Tekirdağ, Bildiriler Kitabı s.743.

S. Güneş Durak, **G. Türkoğlu Demirkol**, A. B. Şengül, V. Cansız, “Meyve Suyu Üretimi İle Açığa Çıkan Atıksuyun Mbr Sistem İle İyileştirilmesi” I. Ulusal Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği Ve Kontrolü Sempozyumu, 17-20 Kasım 2011, Tekirdağ, Bildiriler Kitabı S.733.