

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOMALZEMELER KULLANILARAK ÜRETİLEN DÜZPLAKA
MEMBRANLARIN VE MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERDE (MBR)
KULLANILMASI VE BİYOKİRLENME DAVRANIŞLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahar TAŞ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Çevre Bilimleri ve Mühendisliği
Programı**

HAZİRAN 2013

**NANOMALZEMELER KULLANILARAK ÜRETİLEN DÜZPLAKA
MEMBRANLARIN VE MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERDE (MBR)
KULLANILMASI VE BİYOKİRLENME DAVRANIŞLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bahar TAŞ
(501111705)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Çevre Bilimleri ve Mühendisliği
Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501111705 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Bahar TAŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“NANOMALZEMELER KULLANILARAK ÜRETİLEN DÜZPLAKA MEMBRANLARIN VE MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERDE (MBR) KULLANILMASI VE BİYOKİRLENME DAVRANIŞLARI”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İsmail KOYUNCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ**

Prof. Dr. Halil HASAR

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **5 Haziran 2013**

Beni yetiřtiren ve bugüne kadar hep yanımda olan aileme,

ÖNSÖZ

Son yıllarda, arıtılması gereken su kütlelerinin artması nedeniyle daha az yer kaplayan, ekonomik ve çıkış suyu kalitesi bakımından oldukça verimli olan yeni arıtma prosesleri üzerindeki araştırmalar yoğunlaşmıştır. Membran teknolojileri bu teknolojilerin başında gelmektedir. Özellikle evsel atıksu arıtma tesislerindeki klasik arıtım sistemlerinin yerine kullanılabilecek Membran Biyoreaktör (MBR) sistemleri hem ekonomik hemde kolay işletilebilir olmaları nedeniyle çok geniş bir çalışma alanı oluşturmuştur. Malzeme bilimlerindeki gelişmelere bağlı olarak membran üretim teknolojilerindeki yenilikçi metotlar, artık membran sistemlerindeki çalışma alanlarını üretim yöntemlerine yönlendirmiştir.

Bu çalışmada, farklı tipte ve oranda nanomateryaller (nanoparçacık ve nanotüp) kullanılarak yenilikçi polimerik düz-plaka membranlar üretilmiş ve uzun süreli karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmam kapsamında destekleri ve yardımları için tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya , Yüksek lisans eğitimim süresince bana yol gösteren , her konuda yardımcı olan ve bu çalışmada yer almamı sağlayan Sayın Dr. Derya Y. İMER'e , laboratuardaki deneysel çalışmalarım sırasında desteğini her zaman hissettiğim sevgili çalışma arkadaşım Çevre Müh. Merve Şile'ye ve değerli Mem-Tek çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam TUBİTAK-ÇAYDAG 111Y095 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Maddi destekleri için TUBİTAK'a teşekkür ederim.

Son olarak beni her zaman destekleyen ve yanımda olan aileme ve Çevre Yüksek Mühendisi Eren Kurt'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2013

Bahar Taş
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xx
SUMMARY	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Tezin Kapsamı.....	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Genel tanımlamalar ve membranların yapısal özellikleri.....	3
2.2 Membran sistemlerinde kullanılan parametreler.....	5
2.3 Membran sistemlerinin ayırma mekanizmasına göre sınıflandırılması	7
2.4 Membran sistemlerinin atıksu arıtmadaki işletim şekilleri	10
2.4.1 Klasik (Dead-end) filtrasyon.....	10
2.4.2 Çapraz akış filtrasyon.....	10
2.4.3 Batık membran sistemleri	13
3. MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE KİRLENME PROBLEMİ ve KONTROL YÖNTEMLERİ.....	15
3.1 Kirlenme probleminin oluşumu	15
3.2 Membran malzeme özelliklerinin biyokirlenmeye etkisi	17
3.3 Kirlenme problemini önlemede membran modifikasyon yöntemleri	19
3.3.1 Genel modifikasyon yöntemleri.....	19
3.3.2 Nanomateryaller kullanılarak membranların modifikasyonu	21
4. MATERYAL METOD	27
4.1 Kullanılan Kimyasallar	27
4.2 Saf ve Nanomateryalli Membran Çözeltilerinin Hazırlanması	28
4.3 Düz Plaka Membranların Dökümü	32
4.3.1 Laboratuvar ölçeğinde düz plaka membranların dökümü.....	32
4.3.2 Büyük ölçekli düz plaka membranların dökümü	34
4.4 Membran Karakterizasyon Teknikleri	36
4.4.1 Filtrasyon Sistemi	37
4.4.2 Geçirgenlik değerinin bulunması	39
4.4.3 Aktif çamur filtrasyon deneyi	40
4.4.4 Temas açısı ölçümü.....	42
4.4.5 SEM ve AFM ölçümü	43
4.5 Kullanılan Analiz Yöntemleri	45
4.5.1 AKM analizi.....	45
4.5.2 KOİ analizi	45
4.5.3 Optik yoğunluk ölçümü (OD ₆₀₀).....	46

4.5.4 Viskozite ölçümü.....	46
4.5.5 Bakteriyel ürünlerin (çözünmüş mikrobiyal ürünler-SMP ve bağlı hücre dışı materyaller –EPS) analizleri.....	47
4.5.6 Protein analizi.....	48
4.5.7 Karbonhidrat analizi.....	49
4.6 Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemi.....	50
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	55
5.1 Nanomateryal Konsantrasyonunun Seçimi.....	55
5.1.1 PS polimeri ile yapılmış deney sonuçları.....	55
5.1.2 Geçirgenlik deneyi sonuçları.....	55
5.1.3 Temas açısı sonuçları.....	56
5.1.4 Pürüzlülük sonuçları.....	57
5.1.5 PES polimeri ile yapılmış deney sonuçları.....	58
5.1.6 Geçirgenlik deneyi sonuçları.....	58
5.1.7 Temas açısı sonuçları.....	59
5.1.8 Pürüzlülük sonuçları.....	59
5.1.9 SA polimeri ile yapılmış deney sonuçları.....	60
5.1.10 Geçirgenlik deneyi sonuçları.....	60
5.1.11 Temas açısı sonuçları.....	61
5.1.12 Pürüzlülük sonuçları.....	62
5.2 Klasik filtrasyon sisteminde aktif çamur filtrasyonu.....	63
5.2.1. PS polimeri ile yapılmış deney sonuçları.....	63
5.2.2. PES polimeri ile yapılmış deney sonuçları.....	65
5.2.3. SA polimeri ile yapılmış deney sonuçları.....	66
5.2.4. Aktif çamur filtrasyonunun toplu değerlendirmesi.....	68
5.3 Membranların kimyasal yıkamaya karşı olan performanslarının belirlenmesi.....	69
5.3.1 NaOH çözeltisi ile gerçekleştirilen kimyasal yıkama deney sonuçları.....	69
5.3.2 HCl çözeltisi ile gerçekleştirilen kimyasal yıkama deney sonuçları.....	71
5.3.3 NaOCl çözeltisi ile gerçekleştirilen kimyasal yıkama deney sonuçları.....	72
5.4 Saf ve nanomateryalli membranlarda aktif çamur filtrasyon sonrasında gerçekleştirilen yüzey analizleri.....	74
5.4.1 Aktif çamur filtrasyonu ile gerçekleştirilmiş canlılık testi sonuçları.....	75
5.4.2 Membran yüzeyinde SMP ve EPS analiz sonuçları.....	77
5.4.3 SEM analiz sonuçları.....	79
5.5 MBR deney sonuçları.....	84
5.5.1 Birinci işletim periyodunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi (sonsuz çamur yaşı, haftada bir fiziksel temizleme).....	84
5.5.2 İkinci işletim periyodunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi (50 günlük çamur yaşı, günlük fiziksel temizleme).....	93
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	102
KAYNAKLAR.....	106
ÖZGEÇMİŞ.....	110

KISALTMALAR

MBR	: Membran Biyoreaktör
PS	: Polisülfon
PES	: Polietersülfon
SA	: Selüloz asetat
Ag	: Gümüş
TiO₂	: Titanyum oksit
Al₂O₃	: Alüminyum oksit
SiO₂	: Silikon dioksit
CNT	: Karbon nanotüp
SMP	: Çözünmüş mikrobiyal ürünler
EPS	: Bağlı hücre dışı polimerik maddeler
AKM	: Askıda katı madde

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1: Membranların yapısal özellikleri ve önemleri	4
Çizelge 2. 2: Ayırma Potansiyeli Bakımından Membran Prosesleri.....	6
Çizelge 2. 3: Membran proseslerinin özellikleri (Ersöz ve diğ. , 2010)	8
Çizelge 2. 4: Membran yapılarının karşılaştırılması (Ersöz ve diğ. , 2010)	9
Çizelge 2. 5: Genel membran materyalleri ve özellikleri (Ersöz ve diğ. , 2010).....	9
Çizelge 2. 6: Çapraz akış ve klasik filtrasyon ayırma verimlerinin karşılaştırılması.	11
Çizelge 3. 1: Membran modifikasyon yöntemleri (Pinnau ve Freeman)	20
Çizelge 3. 2: Literatürdeki nanomateryal ile hazırlanmış örnek membran çalışmaları	24
Çizelge 4. 1: Deneylerde kullanılan kimyasalların marka ve kodları.....	27
Çizelge 4. 2: Nanomateryalli dope çözeltilerin nanomateryal/polimer/PVP/solvent oranları.....	28
Çizelge 4. 3: Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.....	37
Çizelge 4. 4: Sentetik atıksuyun içeriği.....	52
Çizelge 5. 1: PS, PES ve SA membranların aktif çamur filtrasyonu sonrasında hesaplanan denge akı değerleri.....	68
Çizelge 5. 2: Birinci işletme periyodunda membranların fiziksel yıkamaları sonrası elde edilen denge akı değerleri.....	92

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: Bir membran tarafından ayrılmış iki fazlı bir sistemin gösterimi.....	4
Şekil 2. 2: Klasik ve çapraz akış filtrasyonun ayırma mekanizması.....	12
Şekil 2. 3: Konsantrasyon polarizasyon mekanizması (Judd and Jefferson, 2003)...	13
Şekil 3. 1: Membran kirlenmesinin şematik gösterimi.	17
Şekil 4. 1: Nanomateryalli membranlar için çözelti hazırlama aşamaları.....	31
Şekil 4. 2: Düz plaka membranların döküm aşamaları.	33
Şekil 4. 3: Büyük ölçekli sistemde düz plaka saf membranların döküm aşamaları ..	35
Şekil 4. 4: Büyük ölçekli sistemde düz plaka gümüş nanomateryalli membranların döküm aşamaları	36
Şekil 4. 5: Membran kalınlıklarının ölçülmesi.....	37
Şekil 4. 6: Filtrasyon hücresinin deneye hazırlanması.	39
Şekil 4. 7: TiO ₂ nanoparçacığı ile hazırlanmış membranların aktifleştirilmesi için	40
Şekil 4. 8: Temas açısı ölçüm cihazı ve numune hazırlama.....	43
Şekil 4. 9 : SEM cihazı ve numune hazırlama	44
Şekil 4. 10: AFM cihazı	45
Şekil 4. 11: Protein kalibrasyon eğrisi.	49
Şekil 4. 12: Karbonhidrat kalibrasyon eğrisi.....	50
Şekil 4. 13: MBR sisteminin ana ekipmanlarının çizimi	51
Şekil 4. 14: (b) Sistemin arka plandan görünümü (c) Eşzamanlı filtrasyon tankları (d) Membran modülü (e) Sistemin ön plandan görünümü.....	51
Şekil 4. 15: Uzun süreli MBR deney sistemi.	53
Şekil 4. 16: MBR prosesinde kullanılan deneysel sistem ve izlenen analitik yöntemler.....	53
Şekil 5. 1 : PS polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların geçirgenlik değerleri.....	56
Şekil 5. 2: PS polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların temas açısı değerleri.....	57
Şekil 5. 3: PS polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların pürüzlülük değerleri.....	57
Şekil 5. 4: PES polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların geçirgenlik değerleri.....	58
Şekil 5. 5: PES polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların temas açısı değerleri.....	59
Şekil 5. 6: PES polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların pürüzlülük değerleri.....	60
Şekil 5. 7:SA polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların geçirgenlik değerleri.....	61
Şekil 5. 8: SA polimerli saf ve nanokompozit membranların temas açısı değerleri.	62

Şekil 5. 9 : SA polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların pürüzlülük değerleri.....	62
Şekil 5. 10: PS membranların aktif çamur süspansiyonu filtrasyon zaman-hacim grafikleri.....	64
Şekil 5. 11: PS membranların aktif çamur filtrasyonu protein-karbonhidrat tutunum	64
Şekil 5. 12: PES membranların aktif çamur süspansiyonu filtrasyon zaman-hacim grafikleri.....	65
Şekil 5. 13: PES membranların aktif çamur filtrasyonu protein-karbonhidrat tutunum değerleri (%).....	66
Şekil 5. 14: SA membranların aktif çamur süspansiyonu filtrasyon zaman-hacim grafikleri.....	67
Şekil 5. 15: SA membranların aktif çamur filtrasyonu protein-karbonhidrat tutunum değerleri (%).....	67
Şekil 5. 16: Membranların NaOH kimyasal yıkama sonrası akı değerlerindeki değişimler (P=1 bar) (a) PS polimerli membranlar (b) PES polimerli membranlar (c) SA polimerli membranlar.....	70
Şekil 5. 17: Membranların HCl kimyasal yıkama sonrası akı değerlerindeki değişimler (P=1 bar) (a) PS membranlar (b) PES membranlar (c) SA membranlar.....	72
Şekil 5. 18: Membranların NaOCl kimyasal yıkama sonrası akı değerlerindeki değişimler (P=1 bar) (a) PS membranlar (b) PES membranlar (c) SA membranlar	74
Şekil 5. 19: A.çamur filtrasyonu sonrasında gerçekleştirilen canlılık testine ait fotoğraflar.....	77
Şekil 5. 20: PES polimerli membranların yüzeyindeki SMP-EPS analiz sonuçları (a) Protein miktarları (b) Karbonhidrat miktarları.....	78
Şekil 5. 21: Saf PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz sonuçları(devamı).....	80
Şekil 5. 22: 0.4AgNP-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz	81
Şekil 5. 23: 1.2CNT-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz	82
Şekil 5. 24: 0.4AlONP-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz	83
Şekil 5. 25: 1.2TiNP-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz sonuçları (devamı).....	84
Şekil 5. 26: İlk işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde gerçekleştirilmiş (a) AKM, (b) ODçamur ve (c) VISçamur analiz sonuçları.....	86
Şekil 5. 27: İlk işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde gerçekleştirilmiş ODüst analiz sonuçları.....	86
Şekil 5. 28: İlk işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde gerçekleştirilmiş (a) SMPp-çamur, (b) SMPk-çamur (c) EPSp-çamur (d) EPSk-çamur analiz sonuçları.....	89
Şekil 5. 29: İlk işletim periyodunda MBR sisteminde elde edilen akı grafikleri (a) Saf-PES, (b) AgNP-PES (c) SiNP-PES (d) AlONP-PES.....	91
Şekil 5. 30: İlk işletim periyodunda MBR sisteminde süzüntüde ölçülen parametrelerin grafiği (a) ODSüz (b) KOİ giderimi.....	93
Şekil 5. 31: İkinci işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde yapılan analizlerden AKM, ODçamur ve VISçamur sonuçları.....	94

Şekil 5. 32: İkinci işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde gerçekleştirilmiş $OD_{üst}$ analiz sonuçları.....	95
Şekil 5. 33: İkinci işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde...	97
Şekil 5. 34: İkinci işletim periyodunda MBR sisteminde elde edilen akı grafikleri (a) Saf-PES, (b) AgNP-PES (c) SiNP-PES (d) AlONP-PES.....	99
Şekil 5. 35: Membranların süzöntülerinde gerçekleştirilmiş olan $OD_{süz}$ ve KOİ giderim verimleri.....	101

NANOMALZEMELER KULLANILARAK ÜRETİLEN DÜZPLAKA MEMBRANLARIN MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERDE (MBR) KULLANILMASI VE BİYOKİRLENME DAVRANIŞLARI

ÖZET

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

kısıtlıdır ve bu membran tipleri ile de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Son 1-2 yılda kirlenme ile ilgili çalışmalar membran materyalinin özelliklerinin kirlenmeyi önleyecek şekilde modifiye edilmesine doğru yönelmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalarda kendi içinde bölümlere ayrılmıştır. Bunlar, ticari membranların yüzey özelliklerinin fiziksel veya kimyasal yöntemler ile değiştirilmesi ve membran yüzeyinin çeşitli ara malzemeler ile kaplanması ve çeşitli ek maddeler ile membran üretimidir. Şu ana kadar membran özelliklerinin değiştirilmesi ile ilgili yapılan bu çalışmalar olumlu sonuçlar vermiştir. Bu noktadan hareketle, nanoteknoloji alanındaki gelişmelere bağlı olarak membranların nanomateryal ilavesiyle üretilmesi ve üretilen bu membranların aktif çamur ortamında denenmesi bu tezin genel amacını oluşturmaktadır. Deneyler üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak üç farklı membran malzemesi (polisülfon (PS), polietersülfon (PES) ve selüloz asetat (SA)) ve beş farklı nanomateryal (gümüş (Ag), titanyum oksit (TiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3), silikon dioksit (SiO_2) ve karbon nanotüp (CNT)) ile düz-plaka membran üretimi optimize edilmiş ve en uygun nanomateryal konsantrasyonu tespit edilmiştir. İkinci aşamada, seçilen nanomateryal oranlarında üretilmiş membranlar klasik filtrasyon sisteminde gerçek aktif çamur ortamında denenmişlerdir. Deneylerin son aşamasında ise seçilen en uygun polimerli üç nanomateryalli membranlarda büyük ölçekte üretilmiş ve laboratuvar ölçeğinde dizayn edilmiş Membran Biyoreaktör (MBR) sisteminde uzun süreli test edilmişlerdir. Ayrıca son aşamada membranların kimyasal yıkama performansları üç farklı temizleme çözeltisi ile (NaOCl, NaOH ve HCl) belirlenmiştir.

FABRICATION OF FLAT-SHEET MEMBRANES WITH USING NANOMATERIALS AND ITS APPLICATIONS AT MEMBRANE BIOREACTOR (MBR) SYSTEMS AND BIOFOULING BEHAVIORS

SUMMARY

Membrane bioreactor (MBR) technology combines the biological degradation process by activated sludge with a direct solid–liquid separation by membrane filtration. By using micro or ultrafiltration membrane technology (with pore sizes ranging from 0.05 to 0.4 μm), MBR systems allow the complete physical retention of bacterial flocs and virtually all suspended solids within the bioreactor. As a result, the MBR has many advantages over conventional wastewater treatment processes. These include small footprint and reactor requirements, high effluent quality, good disinfection capability, higher volumetric loading and less sludge production. As a result, the MBR process has now become an attractive option for the treatment and reuse of industrial and municipal wastewaters, as evidenced by their constantly rising numbers and capacity.

The MBR process was introduced by the late 1960s, as soon as commercial scale ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes were available. The original process was introduced by Dorr-Olivier Inc. and combined the use of an activated sludge bioreactor with a crossflow membrane filtration loop. The flat sheet membranes used in this process were polymeric and featured pore size ranging from 0.003 to 0.01 μm . Although the idea of replacing the settling tank of the conventional activated sludge process was attractive, it was difficult to justify the use of such a process because of the high cost of membranes, low economic value of the product (tertiary effluent) and the potential rapid loss of performance due to fouling.

After more than 10 years of intensive research, consensus on the exact fouling phenomena in MBRs has not been reached yet. Originally, it was suspected that aeration rate and MLSS concentration had the main impact on MBR fouling. Notwithstanding their significant effects, new areas of research have been since developed around the more detailed characterization of these parameters. Efforts now concentrate on optimizing air distribution along the membrane modules and on more precise identification of the biological parameters, which have the most influence on the membrane performances. With the significant changes in biomass characteristics from one plant to another, it is not surprising to observe different biomass parameters affecting MBR fouling with various propensities. These disparities are also partly due to the different analytical methods and instruments used in the reported studies.

In other words, the quest for a single fouling parameter in MBR seems in vain. A large number of recent publications indicate the biomass supernatant (SMP) and its carbohydrate fraction to be one of the main parameters affecting MBR fouling. However, the more detailed characterization of the supernatant and the fouling layer currently carried out also reveals the significant role played by the protein fraction.

The effect of pore size on membrane fouling is also crucial for MBR design, but the assessment of an optimized membrane pore size is time-dependant. MF-based MBR systems seem to rely on initial fouling and the resulting creation of a dynamic membrane to produce high product quality, while UF-based MBRs feature good rejection from the early stage of filtration. However, this review revealed no clear advantage of using tight membranes over more open pores (within a given flux range).

Finally, the filtration time (short-term versus long-term), the mode of operation (constant flux versus constant TMP), the initial stage of the membrane (new versus cleaned), the operating conditions and the cleaning protocol are also crucial elements when the fouling experiments are designed and should be carefully selected, reported and analyzed in view of the results.

The critical flux concept and its determination with the flux-stepping experiment remains an interesting tool to assess fouling propensity for a given operating condition, but cannot be used for long-term filtration predictions. Instead, the concept of sustainable flux, for which filtration can be maintained over an extended period of time, is more appropriate for real MBR plants. Effectiveness and strategies for physical and chemical cleanings are underreported in the open literature, and there are still opportunities to match cleaning protocols with the foulant species present. At this stage in time, it is difficult to propose a short-listing of all the parameters which could predict and/or model MBR fouling.

Further understanding of the nature of MBR foulants and their interactions with the membrane material may provide new directions for cleaning agents and protocols, and fouling mitigation strategies for MBRs. In that effort, previous studies reported for flocculation, settling and dewatering of activated sludge can be used as interesting parallels.

Membrane fouling is one of the major problems for the using of membrane processes during its application. At last 20-years, there have been done many studies about membrane systems in the literature. Fouling is a process resulting in clogging of a membrane due to the deposition of suspended, particulate and colloidal substances on its surface or within its pores. The colloidal materials caused the membrane fouling at the drinking water while both bacterial cells and polymeric materials caused the membrane fouling at the membrane bioreactor (MBR).

The suspension in MBR system has the living cells and metabolic materials and so the fouling problem is more complicated than membrane system studied with drinking water. The fouling factors can be divided in the three titles; the feed-biomass characteristics, operating conditions and membrane properties. At the studies about feed-biomass characteristics, the soluble microbial products (SMP) and the extracellular polymeric substances (EPS) were found as the main components of biofouling. These studies based on the interaction between wastewater characteristics and bacterial products. At the studies of operating conditions, the effects of sludge age (SRT), hydraulic retention time (HRT) and aeration rate on biofouling were investigated. These studies are so important for the determining mechanism of fouling but still the results have been controversy.

There have been few studies about the membrane characteristics because the commercial membranes types have been limited and these membranes have been used at many studies. The last membrane fouling studies have concerned with the modification of membrane material for anti-biofouling. These studies were divided into three titles; the modification of membrane surface with physical and chemical treatment, the coating of membrane with spacer and the production of membrane with adding new materials. So far the membrane modification studies have given the useful results. For this reason, the main objective of this study is to investigate the production of membranes with nanomaterials and the examination of these membranes at the membrane bioreactor systems (MBR). To be able to do this, as different the other studies, the produced membranes will investigate at long-time operating in MBR system and the chemical cleaning resistances of membranes will be determined with different chemical agents.

The experiments will be performed at three stages. Firstly, the phase-inversion parameters will be optimized at the two different membranes polymers (polysulfone and cellulose acetate). Secondly, the optimum amounts of six nanomaterials (silver (Ag), aluminium (Al), titanium oxide (TiO₂), aluminium oxide (Al₂O₃), silicon dioxide (SiO₂) and carbon nanotubes (CNT)) will be investigated and these nanomaterials will be tested at dead-end filtration. Finally, the membranes having high performance will be selected and tested at the lab-scale membrane bioreactor system (MBR) and also the chemical resistance of membranes will be investigated. The optimization of produced membranes and the results on filtration experiments will be helpful for the other studies.

1. GİRİŞ

Membran biyoreaktör sistemleri (MBR), evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan, aktif çamur sistemi ile biyolojik parçalanmanın, membran filtrasyonu ile katı-sıvı ayırımının gerçekleştirildiği kombine arıtma sistemleridir. Membran biyoreaktör teknolojisinin klasik arıtma sistemlerine göre birçok avantajı vardır. Bunun yanında bu sistemlerin en büyük dezavantajı ise membran kirlenmesi problemidir. Membran kirlenmesi, çözünmüş ve partiküller maddelerin membran yüzeyinde ve içinde birikmesi dolayısıyla membran performansının düşmesi ve filtrasyon zamanının artmasıdır. MBR sistemlerindeki biyolojik materyallerin çok farklı ve değişken özelliğe sahip olması nedeniyle kirlenme problemi bu sistemlerde oldukça karmaşıktır. Bu konu ile ilgili birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, değişken sayısının fazlalığı nedeniyle MBR sistemlerinde membran kirlenmesini önleyecek bir yaklaşım henüz tam olarak belirlenememiştir. Membranların biyokirlenme süreçlerinde, bakteriler tarafından salgılanan hücre dışı polimerik maddelerin aktif rol oynadığı birçok çalışmada ispatlanmıştır. Kirlenme mekanizmasında, membran materyalinin yapısal özellikleri önemli bir etkiye sahiptir, çünkü materyalin tipi, kirlenmeye sebep olan maddelerin adsorpsiyon ve tıkanma gibi yüzey özelliklerini etkiler. Buna ek olarak, membranın kimyasal yıkanması aşamasında kullanılan temizleyici maddelerin membranın polimer yapısına zarar verebildiği için kimyasal temizleme seçimi tamamen membran materyaline bağlıdır.

Günümüz membran üretim süreçlerini kolaylaştıracak ve membran malzemelerini iyileştirecek daha etkin ve biyo bileşiklere karşı daha dayanıklı membran yapılarını bulmak arayışı sürmektedir. Amaç, zor biyolojik koşullarda en iyi ayırım ve işletim şartlarına sahip membran malzemelerini bulabilmektir.

1.1 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, nanomateriyaller (nanoparçacık ve nanotüp) ile üretilmiş polimerik membranların biyolojik kirlenmeye karşı olan dirençlerinin belirlenmesidir. Bu

membranların yüzeylerinde veya içyapılarında kirlenmeye neden olan biyolojik materyallerin birikiminin azalması beklenmiştir. Bu azalma, yüzeye yapışan bakteriyel hücrelerin ölmesi veya üretecekleri SMP ve EPS'nin miktarlarının azalması yönündedir. Dolayısıyla, tez kapsamında nanomateriyalli membranların üretim optimizasyonu, aktif çamur ile filtrasyon performanslarının belirlenmesi ve uzun süreli MBR sisteminde bu membranların kullanılabilirliklerinin tespit edilmesi aşamasında literatüre katkı sağlayacak sonuçlar elde edilmesi beklenmiştir. Bunun yanında bu membranların kimyasal yıkamaya karşı olan dirençlerinin belirlenmesi de tezin amaçlarından biri olmuştur.

1.2 Tezin Kapsamı

Tez çalışması kapsamında, deneylerin ilk aşamasında; saf ve nanomateriyalli membranlar laboratuvar ölçeğinde üretilmiş ve bu membranlarda başta geçirgenlik deneyleri olmak üzere karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamadaki deneyler en az üç kere tekrar edilmiş ve deneyler sonunda geçirgenlik değeri ultrafiltrasyona yakın, hidrofiliği yüksek ve pürüzlülüğü düşük membranlardaki nanomateriyal oranları seçilmiştir. Deneylerin ikinci aşamasında; optimum nanomateriyal/polimer/solvent/PVP oranında yine laboratuvar ölçeğinde üretilmiş membranlarda klasik filtrasyon sisteminde evsel atıksu arıtma tesisinden alınmış aktif çamur süspansiyonlarının filtrasyonu gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında giriş süspansiyonunda ve membran yüzeyinde analizler gerçekleştirilmiştir. SMP ve EPS protein ve karbonhidrat olarak ölçülmüştür. Bunun yanında aktif çamurun filtre edildiği saf ve nanomateriyalli membranlar katı besiyerinde bekletilerek nanomateriyallerin bakterilerin canlılıklarına etkileri tespit edilmiştir. Deneylerin üçüncü aşamasında membranların kimyasal yıkamaya karşı dirençleri sodyum hipoklorit, HCl ve NaOH kimyasalları kullanılarak denenmiş ve bu şekilde nanomateriyalli membranlar için uygun kimyasal ajan tespit edilmiştir. Bu deneylerin sonunda, membran yüzeylerindeki SMP, EPS ölçümleri ve canlılık testlerinin sonuçları ile membranların filtre edilen aktif çamur süspansiyonu için akı değerleri karşılaştırılmış ve en yüksek akı değerlerine sahip olan ve kirlenme potansiyeli en az olan nanomateriyalli membranlar seçilmiştir. Deneylerin son aşamasında ise üçüncü aşamada seçilen membranların performansları uzun süreli olarak sabit basınç işletim modunda çalıştırılan laboratuvar ölçekli bir MBR sisteminde belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

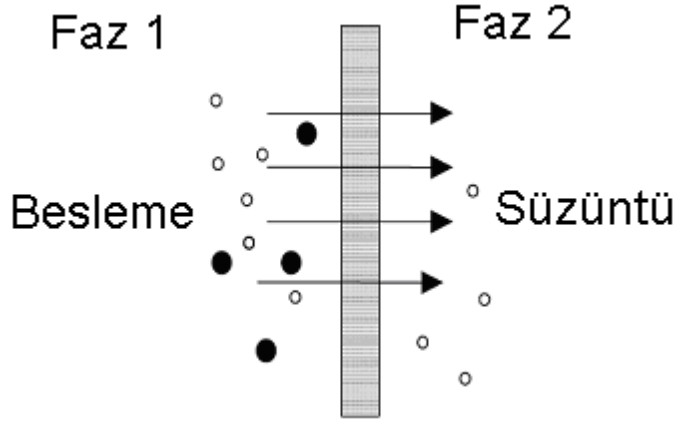
2.1 Genel tanımlamalar ve membranların yapısal özellikleri

Membran, bir çözelti ortamında bulunan ayrılması istenilen maddelerin diğer maddelere göre daha seçici olarak tutulmasını ve geçirilmesini sağlayan ve bu nedenle ayırım prosesinin temelini oluşturan ince bir zar olarak tanımlanabilmektedir. Günümüzde bilimsel çalışmalarda veya sahada gerçek sistemlerde kullanılan membranların çoğu polimerik veya seramik yapıdadırlar. İki malzemede yapıları itibariyle farklı kategorilerde, üzerinde yoğunlukla çalışılan malzemelerdir.

Genel anlamı ile membran iki faz arasındaki yığın hareketine karşı bariyer gibi davranan fakat bir veya daha fazla türün kısıtlı veya düzenli geçişine izin veren fazdır. Bu tanıma göre bir membran gaz,sıvı,katı veya bunların kombinasyonlarından oluşabilir (Ersöz ve diğ. , 2010) .

Aynı zamanda diğer bir başka faktörler de etkili olduğu halde maddelerin kabaca moleküler büyüklüklerinin temel alınarak ayrılmasını sağlayan bir membran , yüklü parçacıkların üzerinden geçişlerini de düzenler,bu şekilde elektrik potansiyelin oluşması için gerekli şartları da oluşturur (Ersöz ve diğ. , 2010) .

Başka bir tanımla membran yarı seçici bariyer ya da iki faz arasındaki ara yüzey olarak tarif edilebilir. Membran ayırımının spesifik gösterimi Şekil 2. 1 'de verilmiştir. Faz 1 genellikle Besleme (Feed) veya üst akış kısmı , faz 2 Süzüntü (Permeate) yada alt akış kısmını ifade eder (Ersöz ve diğ. , 2010) .



Şekil 2. 1 Bir membran tarafından ayrılmış iki fazlı bir sistemin gösterimi

Membran malzemesinin yapısal özellikleri, filtrasyon sistemlerinin dizaynında ve işletmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Membranların ayırma performansını ve işletim parametrelerini etkileyen, membranın yapısına bağlı olan özellikler ve bu parametrelerin filtrasyon performansına etkileri Çizelge 2. 1’de özetlenmiştir. (Todaro, 1997)

Çizelge 2. 1 Membranların yapısal özellikleri ve önemleri

Özellik	Akıya olan etkisi	Önemi
Membran malzemesinin türü	Asimetrik	Yüksek
	Simetrik	Yüksek
Gözenek boyutu ve dağılımı	Gözenek boyutu	Yüksek
	Gözenek boyutu dağılımı	Düşük
	Boşluk Oranı	Yüksek

Yüzey yükü	Zeta potansiyeli	Düşük	Membran yüzey yükleri, adsorbsiyon nedeniyle oluşan kirlenmeyi etkiler.
	Hidrofobik	Yüksek	Genellikle sterilizasyon sistemlerinde avantaj sağlamaktadır. Atıksu arıtımında kirlenme problemi yüksektir.
Hidrofobik/hidrofilik özellikleri	Hidrofilik	Yüksek	Membranların ıslanabilirliği sulu çözeltilerin taşınımını artırır. Aynı zamanda organik maddeler nedeniyle oluşan kirliliği azaltabilir.

Çizelge 2. 1’de gösterildiği gibi filtrasyon performansına etki eden birçok yapısal özellik vardır. Bu özellikler filtrasyon sırasında performansı etkiledikleri gibi fiziksel veya kimyasal temizleme prosesi sırasında temizleme verimi de etkilemektedirler.

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

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

2.2 Membran sistemlerinde kullanılan parametreler

Membranların performansları genellikle iki parametre ile ifade edilir; seçicilik ve akı. Akı, birim alan ve zamanda membrandan geçen hacim olarak tanımlanır. Hacimsel olarak ifade edilen akının birimi genellikle L/m^2sa , $L/m^2gün$ ve cm^3/cm^2sa olarak verilir . Akı genel olarak basınca, sıcaklığa, çapraz akış hızına, filtre edilecek ortamın

içeriğine ve çözeltideki partikül madde miktarına bağlıdır. (Koyuncu, ve ark., 2004). Membranlardaki akı ifadesi aşağıdaki formüle göre hesaplanır;

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (2.1)$$

dX/dx ; sürücü kuvveti ifade eder.

A; akı ve sürücü kuvvete bağlı bir katsayıdır. Membrandaki sürücü kuvvetler konsantrasyon, sıcaklık, basınç ve elektrik potansiyeli olabilir. Çeşitli membran sistemlerindeki sürücü kuvvetler ile çözelti ve süzüntü fazları Çizelge 2. 2’de verilmiştir.(Tutkun,1995)

Çizelge 2. 2 Ayırma Potansiyeli Bakımından Membran Prosesleri

Membran Prosesi	Ayırma Potansiyeli	İtici Kuvvet	Tercihen geçen komponent
Ters osmoz	Sulu düşük M_w çözelti, sulu organik çözelti	Basınç Farkı ≤ 100 bar	Çözücü
Ultrafiltrasyon	Makromoleküler çözeltiler, emülsiyonlar	Basınç Farkı ≤ 10 bar	Çözücü
Mikrofiltrasyon	Süspansiyonlar , emülsiyonlar	Basınç Farkı ≤ 5 bar	Sürekli Faz
Gaz Permeasyon	Gaz karışımları, gaz buhar karışımları	Basınç Farkı ≤ 80 bar	Tercihen geçen komponent
Pervaporasyon	Organik karışımlar, su organik karışımları	Kısmi basınçlarının fazlarına oranı	Tercihen geçen komponent
Sıvı Membranlar	Sulu veya sulu	Konsantrasyon Farkı	Çözünen

	organik çözeltiler, düşük M_w sulu çözelti,sulu çözeltilerinde metal iyonları		madde veya iyonlar Çözünen
Osmosis		Konsantrasyon	madde veya
		Farkı	iyonlar
Diyaliz	Sulu çözeltiler		Çözünen
		Konsantrasyon	iyonlar
Elektrodiyaliz	Sulu çözeltiler	Farkı	
	Sulu çözeltiler	Elektrik alanı	Çözünen iyonlar

Membran seçiciliği ise, tutunma (R) ve ayırma faktörlerinden (α) biri kullanılarak ifade edilir. Matematiksel olarak tutunma aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (2.2)$$

C_f ; Filtre edilecek çözeltideki çözünen konsantrasyonu.

C_p ; Süzüntüdeki çözünen konsantrasyonu.

R; Tutunma. Birimsiz bir ifade olduğu için burada konsantrasyonun birimi önemli değildir. R'nin değeri %100 (çözünen maddenin tamamen tutunduğu durumda) ile %0 (çözünen maddenin hepsinin membrandan geçebildiği durumda) arasında değişir. (Mulder, 1996).

2.3 Membran sistemlerinin ayırma mekanizmasına göre sınıflandırılması

Günümüzde membran prosesi farklı uygulamalarda kullanılmakta ve bazı uygulamaların sayısı giderek artmaktadır. Ekonomik açıdan bakıldığında gelişmekte olan mikrofiltasyon (MF), ultrafiltasyon (UF), nanofiltasyon (NF), ters osmoz (RO), elektrodializ (ED), membran elektroliz (ME), difüzyondializ (DD) ve dializ gibi birinci nesil membranlar ile gaz ayırma (GS), buhar geçirgenlik (VP), pervaporasyon (PV), membran destilasyon (MD), membran iletkenler (MC) ve taşıyıcı ortam prosesleri gibi ikinci nesil membran prosesleri arasında orta bir

yeredir. Farklı ayırma prensiplerine ve mekanizmalarına dayanan membran prosesleri Çizelge 2. 3’de özetlenmiştir. (Ersöz ve diğ. , 2010)

Çizelge 2. 3 Membran proseslerinin özellikleri (Ersöz ve diğ. , 2010)

Proses	İtici güç	Süzüntü	Tutulan
Osmoz	Kimyasal potansiyel	Çözünenler, su	Su
Dializ	Konsantrasyon farkı	Büyük moleküller, su	Küçük moleküller, su
Mikrofiltrasyon	Basınç	Asılı parçacıklar, su	Çözünmüş sıvılar, su
Ultrafiltrasyon	Basınç	Büyük moleküller, su	Küçük moleküller, su
Nanofiltrasyon	Basınç	Küçük moleküller, Divalent tuzlar, Çözünmüş asitler, su	Monovalent iyonlar, Çözünmemiş asitler, su
Ters osmoz	Basınç	Tüm çözünenler, su	Su
Elektrodializ	Voltaj/akım	İyonik olmayan çözünenler, su	İyonik çözünenler, su
Pervaporasyon	Basınç	Uçucu olmayan moleküller, Su	Uçucu küçük moleküller, su

Membran sistemleri, ayırma mekanizması (sieving mechanism) ile membranın gözenek boyutunu temel alınarak askıda veya kolloidal partiküllerin ayrılmasına göre sınıflandırılırlar. Gözenek boyutu genel olarak μm birimi ile ifade edilir. Çevre mühendisliğinde atık veya içme suyu filtrasyonunda en çok kullanılan membran sistemleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur. Filtre edilecek partiküllerin çapı 100 nm’den yüksek olduğunda büyük gözenekli membranlar kullanılır. Bu membranların hidrodinamik dirençleri düşük olur. (İmer , 2011)

Çizelge 2. 4 ve Çizelge 2. 5’te ise sırasıyla membran yapılarının ve yürütücü kuvvetin karşılaştırılması ve membran özellikleri verilmiştir. (Ersöz ve diğ. , 2010)

Çizelge 2. 4 Membran yapılarının karşılaştırılması (Ersöz ve diğ. , 2010)

Teknoloji	Yapı	Yürütücü Kuvvet	Mekanizma
Mikrofiltrasyon	Simetrik mikro gözenekli (0,02-10 µm)	Basınç, 1–5 atm	Süzme
Ultrafiltrasyon	Asimetrik mikro gözenekli (1-20 nm)	Basınç, 2–10 atm	Süzme
Nanofiltrasyon	Asimetrik mikro gözenekli(0,01-5 nm)	Basınç, 5–50 atm	Süzme
Ters osmoz	Homojen yüzeyli asimetrik ve mikro gözenekli destek	Basınç, 10–100 atm	Çözünme difüzyon
Elektrodializ	Elektriksel olarak yüklü membranlar(anyonik ve katyonik)	Elektriksel potansiyel	Elektrostatik difüzyon

Çizelge 2. 5 Genel membran materyalleri ve özellikleri (Ersöz ve diğ. , 2010)

Teknoloji	Membran Materyalleri	Polar karakter
Mikrofiltrasyon	Polietilen	-
	Poli propilen	Apolar
	Poli karbonat	Apolar
	Seramik	Apolar
Ultrafiltrasyon	Polisülfon	Apolar
	Selüloz Asetat	Apolar
Nanofiltrasyon	Polivinildien Florid	Polar
	Selüloz asetat	Polar
Ters ozmoz	Poliamid	Polar
	Naylon	Polar

2.4 Membran sistemlerinin atıksu arıtımdaki işletim şekilleri

2.4.1 Klasik (Dead-end) filtrasyon

Klasik filtrasyon (KF), 0.1-10 μm boyut aralığındaki partiküllerin bulunduğu sıvı veya gazların ayırımında kullanılır ve genellikle mikrofiltrasyon sistemlerinde tercih edilir. Ayırım verimi çoğunlukla filtre edilecek partiküllerin boyutuna bağlıdır, bazı durumlarda ise adsorbsiyon da önemli olmaktadır. Basınç sürücülü klasik filtrasyon sisteminde, çözelti membrana doğru dikey olarak hareket ederken, partiküller veya askıda katı maddeler membran tarafından tutulur ve yüzeyde birikirler. Birikim hem membranın gözeneklerinde hem de yüzeyinde olmaktadır, akış durduğunda veya ciddi miktarda azaldığında membranın temizlenmesi veya değiştirilmesi gerekir. İdeal şartlarda, besleme çözeltisindeki bütün partiküllerin boyutunun membran gözeneklerinden büyük olup, membran yüzeyi tarafından tutunması beklenir. Fakat uygulamada, membran yüzeyindeki gözeneklerin rastgele dağılımı ve besleme çözeltisindeki maddelerin boyutlarının farklı olması bütün partiküllerin membran yüzeyi tarafından tutunmasına izin vermez. Partiküller membranın gözeneklerinin içinde veya yüzeyinde tutunarak filtrasyon akısının azalmasına sebep olurlar. Klasik filtrasyonun uygulama alanları genellikle saflaştırma, berraklaştırma, sterilizasyon ve analizlemedir. Bunun yanında klasik filtrasyonda genellikle tabaka şeklindeki membranlar tercih edilmektedirler. (Scott, 2006).

2.4.2 Çapraz akış filtrasyon

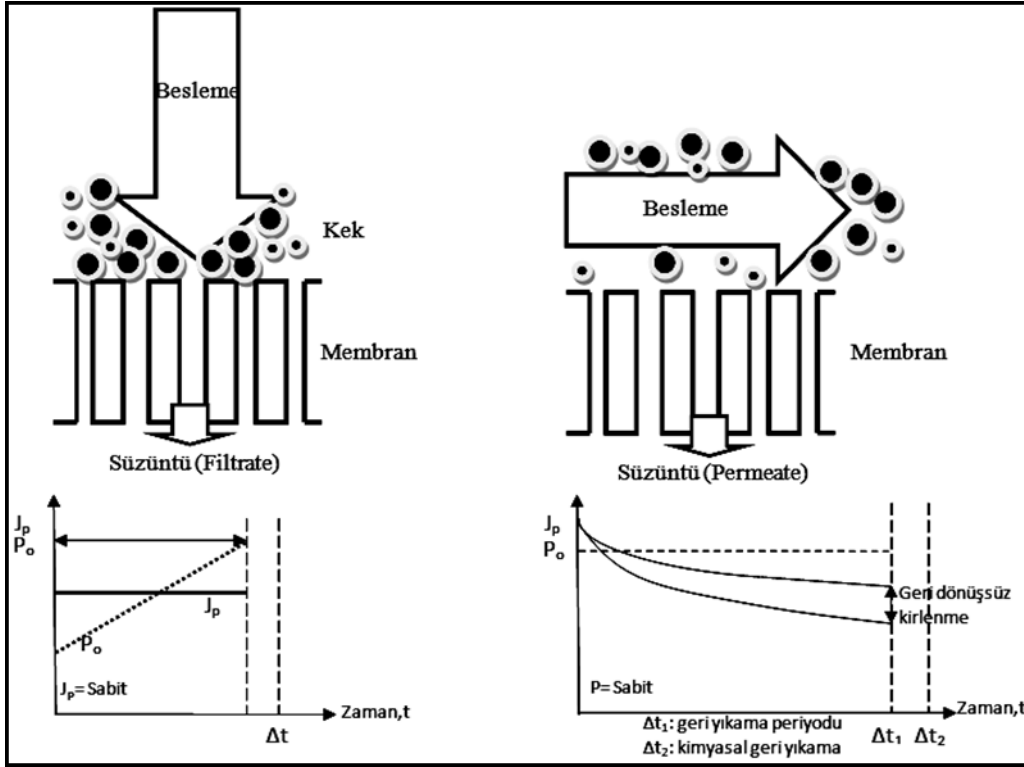
Çapraz akış filtrasyon (ÇAF), klasik filtrasyondan (KF) farklı olarak teğetsel bir akışa sahiptir. Bundan dolayı filtrasyon verimi, membranın efektif yüzey özelliklerine bağlıdır. Çizelge 2. 6'te ÇAF ve KF'nin ayırma verimleri arasındaki farklar verilmiştir. Şekil 2. 2'de ise iki sisteminin ayırma mekanizması gösterilmiştir. (Ramesh, 1997).

Çizelge 2. 6 Çapraz akış ve klasik filtrasyon ayırma verimlerinin karşılaştırılması.

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

ÇAF sisteminde, yüksek geri devir hızlarının sağladığı çapraz akış hızları membran yüzeyinde türbülansı artırır ve böylece beslemedeki katıların membran yüzeyinde birikmelerini azaltır. Bazı durumlarda, geri devir hızı filtrasyon hızının 10 katı yüksek olabilmektedir. Bu, aynı zamanda yüzeydeki konsantrasyon polarizasyon tabakasının kontrolünü de sağlar. Yüksek kesme kuvvetleri, partikül veya moleküler difüzyon filtrasyon hızlarını artırır. KF sistemlerinde uygulanan basınç ile besleme çözeltisi membrana doğru hareket eder, membrandan geçen partikülsüz sıvı süzüntüyü, membran yüzeyinde tutulan partiküller ise kek tabakasını oluştururlar. Çapraz akış filtrasyonda ise besleme çözeltisi, filtrelenmemiş sıvı ve süzüntü olarak iki farklı akışa ayrılır. Filtre edilmemiş sıvı sisteme geri devir edilir. Filtrasyon

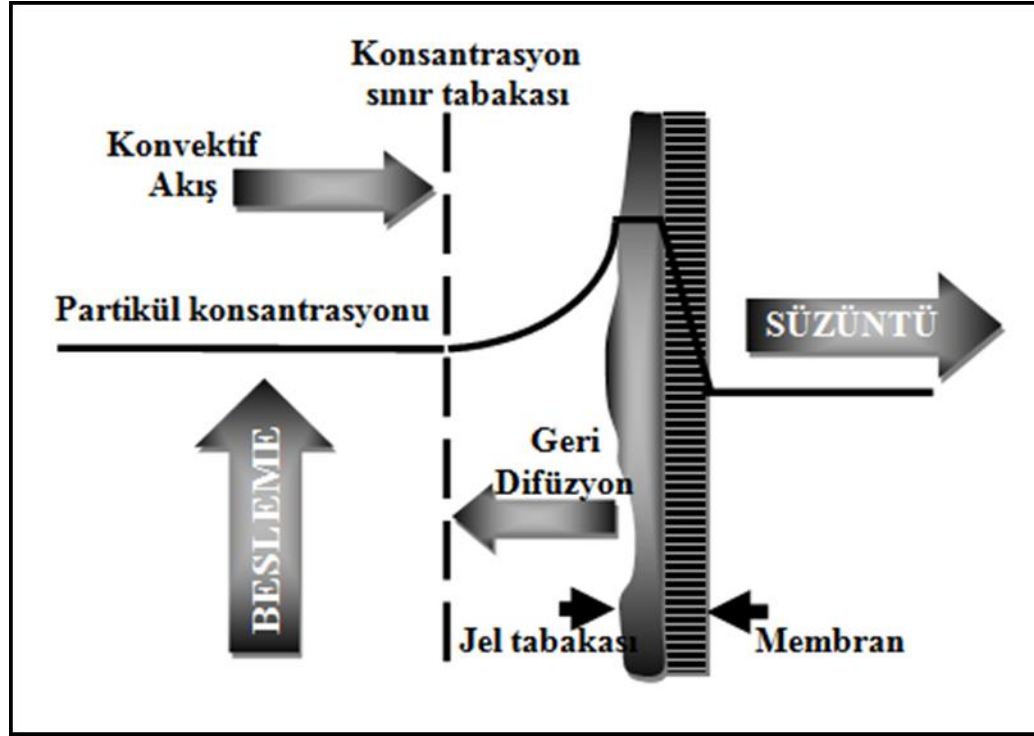
ilerledikçe, membran yüzeyinde birikim arttıkça, buna bağlı olarak filtrasyon hızı azalır. Akı veya basınç limit değerlerine ulaştığında membranın temizlenmesi veya değiştirilmesi gerekir. (Ramesh, 1997).



Şekil 2. 2 Klasik ve çapraz akış filtrasyonun ayırma mekanizması.

ÇAF sisteminde en önemli aşamalardan birisi konsantrasyon polarizasyonudur. Konsantrasyon polarizasyonu, membran-sıvı arayüzeyinde yani konsantrasyon sınır tabakasında partiküllerin birikme eğilimini tanımlamada kullanılan bir terimdir (Şekil 2.3). Bu tabaka, membran yüzeyindeki sıvı hızının sıfır olduğu anda, durgun sıvı tarafından oluşturulur. Bu durumda, bu tabakanın içinde sıvı taşınımı sadece difüzyon ile gerçekleşir. Membran tarafından tutulan maddelerin, membran yüzeyinde konsantrasyonları, artan akıyla birlikte logaritmik olarak artış gösterir. Sınır tabakanın kalınlığı, sistemin hidrodinamik koşullarına göre değişir. Örneğin, türbülans arttığında bu tabakasının kalınlığı azalır. Basınç sürücülü sistemler için, yüksek akı membran yüzeyinde yüksek madde tutunmasına, yüksek konsantrasyon farkına ve hızlı difüzyona sebep olur. Denge durumunda işletilen sistemlerde, su ve bileşenlerin sıvıdan membrana ve membrandan sıvıya doğru hareket etmesine sebep olan kuvvetler denge durumundadır. Bu denge, konsantrasyon polarizasyonu ile sağlanır. Yüksek basınç uygulanan sistemlerde, konsantrasyon polarizasyonu aynı zamanda membran-çözelti arayüzeyindeki etkin osmotik basıncı da artırır. Bundan

dolayısı, filtrasyon sistemleri yüksek türbülanslarda veya konsantrasyon polarizasyonun önemli olmaya başladığı akı değerinin altında işletilerek konsantrasyon polarizasyonunun etkisi azaltılabilir. (Judd and Jefferson, 2003)



Şekil 2. 3 Konsantrasyon polarizasyon mekanizması (Judd and Jefferson, 2003)

2.4.3 Batık membran sistemleri

Membran biyoreaktörleri, biyolojik parçalanma ve membran ayırma işlemi şeklindeki iki temel prosesin kombinasyonu olarak tanımlanabilir. (Hasar , 2001)

Klasik MBR biyokütleyi tutmak için bir membran ünitesinden ve bir konvansiyonel aktif çamur sisteminden oluşmaktadır. Etkin por çapı 0,1 μm 'nin altında bile olabileceğinden çıkış suyunun kalitesi oldukça iyidir. Ayrıca sistemdeki biyokütle konsantrasyonunun artırılabilirliğinden hem gerekli olan tank hacmi azalmakta hem de proses verimi artmaktadır. Bu yüzden MBR'ler atıksu içerisindeki organik madde ve amonyak gibi çözünmüş bileşenler dikkate alındığında yüksek kalitede arıtma sağlamaktadır. MBR'lerde aktif çamur sisteminden farklı olarak atıksuyun membran içindeki akış hızı , çıkış suyu kalitesini etkilememektedir. Ayrıca şok hidrolik organik yüklemeler MBR işletilmesinde başka sorunlar çıkarabilmektedir.(Engin ve diğ. , 2007)

MBR biyoteknolojisi hızlı bir gelişim sürecindedir. Geçmişte MBR'lerin işletme, bakım ve maliyet açısından potansiyelini gösteren çok az tesis vardı. Günümüzde bu durum MBR'ler lehine değişmiştir ; evsel ve endüstriyel olarak

işletilen çok sayıda MBR tesisleri mevcuttur.Ayrıca gelişen membran teknolojisi ile birkaç yıl boyunca sürekli olarak kaliteli çıkış suyu almak mümkün olmaktadır.Hatta bazen bu verim düşük maliyetle bile sağlanabilmektedir. (Engin ve diğ. , 2007)

3. MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE KİRLENME PROBLEMİ ve KONTROL YÖNTEMLERİ

3.1 Kirlenme probleminin oluşumu

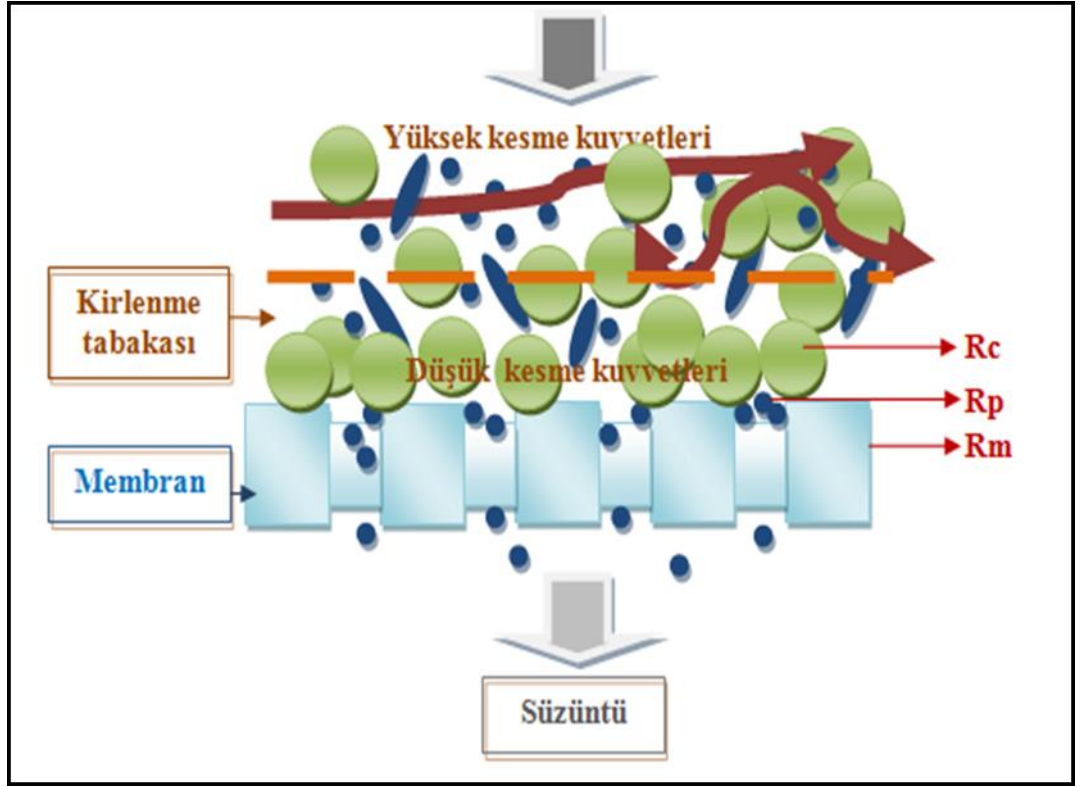
MBRlar klasik biyolojik arıtım proseslerine göre yüksek organik madde konsantrasyonlarında yüksek biyolojik parçalama verimi, düşük çamur üretimi, modüler olması, yer ve personel ihtiyacının az olması, bakteri ve askıda maddesiz çıkış suyunun elde edilmesi gibi pek çok avantajlara sahiptir (Petruccioli et al., 2002). Ancak bu avantajlara rağmen zaman içinde membrandaki kirlenmelerden dolayı filtrasyon süresinin uzaması MBRların en büyük dezavantajıdır. Membran kirlenmesine/tıkanmasına neden olan faktörler konusunda son on yıl içinde yapılan çalışmalarda membran kirlenmesinin temel olarak mikroorganizmaların kendisinden ve temel salgılarından dolayı oluşabileceği anlaşılmaktadır. Bu bakteriyel salgılardan birincisi, mikroorganizmaların metabolik faaliyetleri sonucunda oluşan çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP) ve hücre zarına bağlı olarak bulunabilen ve mikroorganizmalar arası iletişim sağlayıp biyofilm oluşumuna neden olan hücre dışı polimerik madde (EPS) içerikleridir. Mikroorganizmalardan kaynaklanan biyokirlenme, mikroorganizmaların flok boyutlarına, salgıladıkları SMP-EPS miktarlarına ve protein/karbonhidrat içeriklerine, çözeltinin viskozite ve sıcaklık gibi faktörlerine bağlıdır.

Biyokirlenme, biyolojik materyalin kontrolsüz bir şekilde membran yüzeylerinde birikmesi ve sistem performansını düşürmesidir. Membran yüzeyindeki biyofilm, ölü ve canlı mikroorganizmaların ve onların hücre dışı polimerik ürünlerinin tabaka olarak birikmesiyle oluşur. Hücrelerin temiz membrana ilk bağlanmalarından sonra üretilen yapışkan hücre dışı polimerik maddeler (EPS) zamanla bu tabakaya diğer hücrelerin birikmesini de artırır. Bu polimerler, membran yüzeyinde viskoz ve sulu jel tabakası oluştururlar. Yüksek negatif yük yoğunluğuna sahip olan bu polimerik maddeler asidik heteropolisakkaritler içerirler. EPS, antimikrobiyal ajanların (klor ve diğer mikrositler) hücre içine girişlerini yavaşlatan bariyer görevi yaptığı için,

biyofilmdeki mikroorganizmaların hücresel canlılığını ve dayanıklılığını arttıırırlar. Bunun yanında, membran yüzeyindeki hidrodinamik kuvvetlerin biyofilm üzerinde yarattığı kesme yüzeylerinde hücrelerin stabilitesini arttırır . (Ridgway and Flemming, 1996).

Şekil 3. 1’de şematik olarak gösterilmiş olan biyokirlenme problemini çözmek için, ilk olarak bu mekanizmanın tam olarak nasıl gerçekleştiğini anlamak gerekir. Bir membran prosesinde, zamanla akıdaki azalma veya basınçtaki artma kirlenmenin meydana geldiğinin bir göstergesidir. Kirlenmenin adımları şu şekilde belirtilmiştir;

- 1) **Adsorbsiyon;** Membran ile çözünen yada partiküler madde arasındaki spesifik etkileşimler nedeniyle gerçekleşir. Partiküller, membran yüzeyinde tabaka oluştururlar ve hidrolik direnci artırırlar. Eğer adsorbsiyon konsantrasyona bağlı gerçekleşiyorsa konsantrasyon polarizasyonu, adsorbsiyonun miktarını artırır.
- 2) **Gözenek tıkanması;** Filtrasyonun başında, partiküller uygulanan sürücü kuvvet ile temiz membranın gözeneklerine doğru hızlı bir şekilde hareket ederler. Membran gözeneklerinin tamamen ya da kısmen kapanması nedeniyle akı azalır.
- 3) **Birikme;** Filtrasyon ilerledikçe, partiküllerin birikmesi membran yüzeyinde devamlı gelişen bir tabaka yaratır. Bu mekanizma genellikle kek direnci olarak ifade edilir.
- 4) **Jel oluşumu;** Membran yüzeyindeki birikim devam ettikçe, konsantrasyon polarizasyonu, membran yüzeyinde jel oluşumuna sebep olur. (Field, 2010)



Şekil 3. 1 Membran kirlenmesinin şematik gösterimi.

3.2 Membran malzeme özelliklerinin biyokirlenmeye etkisi

Membran malzemesinin yapısal özellikleri, kirletici-membran etkileşimi sırasında ilk tıkanma eğilimini belirler. MBR sistemlerinde temiz membran ile aktif çamur ilk temas ettiğinde ilk olarak mikroorganizmalar membran yüzeyinde ince bir jel tabakası oluştururlar daha sonra membran yüzey özelliklerine bağlı olarak sabit kirlilik tabakası oluşur. Membran malzemesinin türünün membran yüzeyindeki bakteriyel çoğalmanın verimini etkilediği birçok çalışmada belirtilmiştir. Bu noktadan hareketle son yıllarda MBR sistemlerindeki biyokirlenme çalışmaları bakteriyel özelliklerin iyileştirilmesi yada işletme parametrelerinin değiştirilmesinin yanısıra uygun membran materyalinin seçilerek ya da membran yüzeyini bazı materyaller ile kaplayarak, ilk mikrobiyal bağlanmanın engellenmesi ve dolayısıyla uzun süreli işletimlerde membran materyalini kirlenmeden uzak tutarak uzun süreli performans artışını sağlama üzerine de yoğunlaşmıştır.

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

Gözenek boyutu ve dağılımı: Katı-sıvı ayırımında katıların ayırım performansı kullanılan membranın gözenek boyutuna bağlıdır. Genel olarak kirlenmenin büyük gözenekli membranlarda daha fazla olduğu bilinmektedir. Mikrofiltrasyon membranlarında konsantrasyon polarizasyonu ve gözenek kirlenmesi daha fazla gözlemlendiği için, kirlenme problemi mikrofiltrasyonda kullanılan membranlarda ultrafiltrasyon membranlarına göre daha çoktur. (Musale and Kulkarni, 1998). Membranların gözenek boyutu ve dağılımı membran yüzeyindeki bölgesel akı değerlerini etkiler. Bunun yanında akı azalma oranları ve filtrasyon sonundaki toplam süzöntü hacimleri de gözenek boyutlarına göre değişir. Membran gözenek boyutunun seçimi, çalışılacak olan biyolojik ortamın partikül boyut dağılımına bağlıdır çünkü membranın gözenek boyutu kirlenme dirençlerini belirler.

Pürüzlülük/porozite; partiküllerin tutunabileceği membran yüzeyindeki girinti ve çıkıntıların bir göstergesi olan membranların pürüzlülüğü AFM (atomik kütle mikroskobu) cihazı ile ölçülebilir. Pürüzlülüğü yüksek bir membran, partiküllerin tutunabileceği derin (valley) ve yüksek (peak) noktalar içerir. Bu noktalar, bakteri tarafından salgılanan biyolojik materyalin veya bakterinin kendisinin kolayca yapışabileceği bölgelerdir. Dolayısıyla pürüzlülüğü yüksek membranlarda kirliliğin göstergesi olan basınç artışları daha yüksek olmaktadır (Jin et al., 2010). Pürüzlülük arttıkça yüzeyin serbest enerjisi de artar, bu da moleküllerin yapışmasını artırır (Musale and Kulkarni, 1998).

Hidrofobisite; Membran yüzeyindeki aktif gruplar, membran materyalinin su veya diğer maddelere bağlanma verimlerini etkiler. Membrana hidrofilik özellik kazandıran , bu grupların hidrojen bağı ile suya bağlanma özelliğidir. Hidrofilik membranlar, hidrofobik membranlara göre daha yüksek su akılarına sahiptir. Atıksu arıtımında genellikle hidrofilik membranlar tercih edilmektedir. Membranların hidrofilik yapısı, membranın ıslanabilirliğini ve partiküllerin membrana bağlanma özelliklerini etkiler. Hidrofobik partiküller, genellikle membran yüzeyinde kümelenmiş gruplar oluşturarak birikme eğilimindedirler. Hidrofilik partiküller ise kendilerini çevreleyen bir su tabakası ile hareket ederler ve genellikle hidrofilik membranların yüzeyinde jel tabakası halinde birikirler (Tansel et. al., 2006). Membranların hidrofobisitesi genellikle temas açısı cihazı ile ölçülür.

Filtre edilecek partiküllere göre membran seçimi kirlenme problemini azaltabilir. Örneğin hidrofobik yüzeylere adsorbe olma eğilimine sahip protein için, hidrofilik

membranların (selüloz ester, poliamid gibi membranlar) kullanılması kirlenmeyi azaltabilir. (Mulder, 1995).

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

3.3 Kirlenme problemini önlemede membran modifikasyon yöntemleri

3.3.1 Genel modifikasyon yöntemleri

Yüksek performanslı membranların geliştirilmesi, uygun membran malzemesinin seçimi ve bu malzemenin istenilen membran yapısını oluşturmasının sağlanmasıyla gerçekleşir. Bununla birlikte, çoğu zaman membran performansını arttırmak için membran malzemesinin veya yapısının değiştirilmesi gerekmektedir. Genel olarak, modifiye edilen membranların modifikasyonlarındaki amaçlar şunlardır: (i) akı ve/veya seçiciliğin arttırılması ve (ii) kimyasal direncinin (solvent direnci, şişme veya kirlenme direnci) arttırılması (Pinnau ve Freeman) En yaygın olarak uygulanan membran modifikasyon yöntemleri Çizelge 3. 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 1 : Membran modifikasyon yöntemleri (Pinnau ve Freeman)

Modifikasyon metotları	Amaç	Uygulama alanı
Tavlama;		
• Isıl işlem • Solvent işlemi	Membran kusurlarının giderilmesi Gözenek boyutunun kontrolü	TO, GA, UF
Solvent değişimi ;	Membran kusurlarının giderilmesi	GA, UF
Kimyasal işlem;		
• Florlama • Çapraz bağlama • Piroliz	Akı ve seçiciliğin artırılması Kimyasal direncin artırılması Akı ve seçiciliğin artırılması	GA UF TO, GA, PV

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

İlk yayınlanan membran modifikasyon metodu ısıtma işlemiyle gözenekli membranların tavlama işlemidir. Özellikle gaz ayırma membranlarının ısıtma işlemi görmesi tipik olarak seçiciliğinin artmasına yol açar çünkü ince ayırma tabakasındaki mikro kusurlar bu yöntemle giderilebilir. Membran kusurlarının giderilmesinde solvent değişimi yöntemi de kullanılabilir. Alkoller veya alifatik hidrokarbonlar ile suyun yer değiştirmesi yüzey gerilimini azaltacağından kurutma sonrası orijinal membran yapısının korunması sağlanabilir. Tipik bir solvent değişimi yöntemleri öncelikle izo-propanol ve daha sonra n--hegzan'ın su ile yer değiştirmesini içermektedir.

Membran yüzeyinin kimyasal işlemler ile modifiye edilmesi veya uygun çözeltiler ile kaplanması genellikle ultrafiltrasyon ya da nanofiltrasyon uygulamaları için membranların kirlenme direncini iyileştirmede kullanılmaktadır.

Gaz ayırım membranlarının kimyasal yüzey modifikasyon yöntemleri flor, brom, klor veya ozon ile yapılan işlemleri içermektedir. Tipik olarak bu işlemler, akının azalmasıyla beraber seçiciliğin artmasına neden olurlar. Polimerlerin çapraz bağlanması genellikle ters-osmoz, pervaporasyon ve gaz ayırma membranlarında kimyasal stabiliteyi ve seçiciliği arttırmak için uygulanır. Piroliz oldukça yeni bir modifikasyon yöntemidir ve sentetik membranların ayırma performansının iyileştirilmesinde önemli rol oynar. Ancak bu membranların endüstriyel ölçekte kullanımı yüksek üretim maliyeti, kirliliğe olan yatkınlığı ve yetersiz mekanik sağlamlığı yüzünden sınırlıdır. (Pinnau ve Freeman,1999)

3.3.2 Nanomateriyaller kullanılarak membranların modifikasyonu

Polimerik membran üretiminde nanoparçacık kullanımı son yıllarda özellikle akının iyileştirilmesi ve tıkanmanın önlenmesi konularında oldukça önem kazanmıştır. Polimerik membran sentezi sırasında boyutları 4-100 nm arasında değişen nanoparçacık ve nanotüp ekleme girişimlerinin başarılı olduğu literatürdeki birçok çalışmada belirtilmektedir. Bu nanomateriyallerin tıkanmanın azalmasında, süzüntü suyu karakterinin iyileşmesinde ve akının artmasında çok önemli rol oynadıkları bildirilmiştir. Titanyum, alumina, silika, gümüş, zeolit, demir ve karbon nanotüp gibi nano materiyaller en çok tercih edilen malzemelerdir. Literatürdeki çalışmalar örnek gösterilerek bu materiyallerin özellikleri ve kullanım alanları aşağıda verilmiştir;

Gümüş (nAg): Gümüş kimya, gıda ve tekstil sanayisinde antibakteriyel ürün olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Bu antibakteriyel etki, gümüşün bakteriyel proteinin yapısında bulunan thiol grupları ile reaksiyona girerek elektron taşıma zincirine ve DNA'nın yapısına zarar vermesinden kaynaklanmaktadır. Aynı şekilde virüslerin yapısına da zarar verirler. Gümüş nanoparçacıklar, selüloz asetat, poliimid, poliamid gibi membranlar ile birlikte laboratuvar ölçeğinde üretilmiştir. Membranın polimer matrisinin yapısına katılarak membrana anti bakteriyel özellik kazandırdığı belirtilmiştir. Polisülfon ile ilgili olarakta birkaç çalışma yapılmıştır. Fakat gümüşün membran yapısındaki mekanizması tam olarak belirlenememiştir. Özellikle, uzun süreli ve gerçek çamur ortamında performans çalışmaları henüz yapılmamıştır. (Ng ve diğ, 2010).

Alüminyum (Al): Al nanoparçacıklarının stabilitesi yüksek olduğu için membranların mekanik yapısını güçlendirirler. Maliyetinin düşük olması, toksik

olmaması, yüksek aşındırma özelliği ve kimyasal temizleme sırasındaki indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına karşı direncinin yüksek olması en büyük avantajlarındandır. (Wang ve diğ. , 2011)

Titanyum (Ti): Genellikle membran hazırlama aşamasında TiO_2 formu kullanılır. Sahip olduğu fotokatalitik etki nedeniyle organik kimyasalları parçalar ve bakterileri öldürürler. Bunun yanında membranların hidrofilik özelliklerini arttırırlar. Membranların dayanıklılığını azaltan aşırı boşluklu yapının oluşumunu önlerler. (Ng ve diğ, 2010).

Silika (Si): Kimyasal ve termal olarak oldukça stabil inorganik nanomateriyallerdir. Yüksek yüzey alanına ve sulu çözeltide homojen dağılıma sahiptir. Çevresel olarak inert bir maddedir. Membran üretiminde kullanılması, organik-inorganik kompozit membran oluşumunu sağlar. Boyutları genellikle 20-50 nm aralığındadır. Polimerik zincirlerin serbest hareketini sınırladığı için membranların gerilme dirençlerini arttırırlar. Diğer nanomateriyallere benzer şekilde membranların boşluk oranını ve hidrofilikliğini arttırırlar. Özellikle yağlı atıksuların arıtımında kirlenme açısından yüksek performans göstermişlerdir. (Ng ve diğ, 2010).

Karbonnanotüp (CNT): CNT'ler ilk olarak 1991 yılında (Lijima,2010) tarafından keşfedilmiş ve kısa sürede kullanım alanı artmıştır. CNT her iki ucu kapalı tüp şeklindedir ve çok değişik boyutlara sahiptir. Tek katlı CNT'ler (SWCNTs) tek bir graphene yapısına, çok katmanlı CNT'ler birden fazla graphene yapısına sahiptir. Polimerik membran üretiminde kullanımlarından önce mutlaka uygun solventler ile aktifleştirilmeleri gerekir. Bu konuyla ilgili çok fazla çalışma olmamasına rağmen özellikle protein kirlenmesini önleme de avantaj sağladığı belirtilmiştir.(Qiu ve diğ. ,2009)

Literatürde nanoteknolojik yöntemler kullanılarak geliştirilen yeni membran malzemelerinin üretiminde genellikle evre dönüşümü yöntemi tercih edilmektedir. Kirlenmeyi önleyen nanomateriyaller iki farklı şekilde membran yapısına dahil edilmektedir. Birincisi membranın polimerik hammaddesinin çözücü ile sıvılaştırılması aşamasında ortama eklenerek ve ikincisi membranın üretilmesinden sonra bazı teknikler ile yüzeyi kaplayarak. Çizelge 3. 2'de son 2-3 yılda

nanomateryalin polimer hazırlama aşamasında ortama katılması ile ilgili çalışmalar toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Literatürdeki nanomateryal ile hazırlanmış örnek membran çalışmaları.

Membran malzemesi	Nanomateriyal tipi	Filtrasyon amacı	Sonuç
PVDF (Wang ve diğ. , 2011)	Al ₂ O ₃ (Aluminyum oksit partikülleri) (~50 nm)	<i>E.coli</i> model bakterisinin bağlanma verimi	Floresan mikroskop ile nanopartikül ile üretilmiş membran yüzeyinde bakteri bağlanmasının daha düşük olduğu bulunmuştur.
PVDF (De Gusseme ve diğ. ,2011)	<i>Lactobacillus fermentum</i> bakterisinin ürettiği biyogenik gümüş (bio-Ag ⁰)	İçme suyunda virus dezenfeksiyonu	Batık membran filtrasyon sisteminde kısa süreli işletimde içme suyundaki virüslerin çoğalmaları azalmıştır. Fakat uzun süreli işletimde membrandan gümüş kaybı olduğu için verim düşmüştür.
PES (Razmhou ve diğ. 2010)	TiO ₂	Destile su ve BSA protein çözeltisinin geçirimsiliği	TiO ₂ modifikasyonundan sona pürüzlülük azalmış, yüzeydeki gözenek boyutu ve boşluk oranı artmıştır. Membranlar daha hidrofil bir yapıya sahip olmuşlardır. Akı kazanımları artmıştır dolayısıyla daha az kirlenme gerçekleşmiştir.
PES (Basri ve diğ. 2010)	AgNO ₃	Gram-negatif ve (<i>Escherichia coli</i>) gram-pozitif bakterilerin (<i>Staphylococcus</i>	Membranlar daha hidrofil olmuşlardır. En yüksek Ag miktarında üretilen membranların %100 bakterilerin büyümesini önlediğini bulmuşlardır.

		<i>aureus</i>) tutunma	
		kapasiteleri	
PS (Qiu ve diğ. ,2009)	CNT	Destile su, PEG (polietilen glikol) ve BSA ile filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.	Su geçirgenliği artmış, membran yüzey özellikleri değişmiş ve protein adsorbsiyonu azalmıştır.
PES (Celik ve diğ. 2011)	CNT	Nehir suyunda DOM (doğal organik maddeler) un tutunma verimi	Pürüzlülük, boşluk oranı ve temiz su akısı artmıştır. Membranlar daha hidrofilik olmuşlardır. Nehir suyunun filtrasyonunda, %42 daha az akı azalması gözlenmiştir. Yüzey temizlenmesinden sonra akı kazanımları artmıştır.
PES (Maximous ve diğ. 2009)	Al ₂ O ₃	Aktif çamur filtrasyonu	Al ₂ O ₃ boşluk oranını arttırmış ve membran yüzeyi ile kirletici arasındaki hidrofobik etkileşimi ise azaltmıştır. Daha düşük akı azalma oranları gözlenmiştir.
PS (Zodrow ve diğ. 2009)	nAg	<i>E.coli</i> ve <i>Pseudomonas Mendocina</i> bakterilerinin filtrasyon performansı	nAg bakterilerin membran yüzeyine bağlanmalarını önlemiş dolayısıyla biyofilm oluşumunu azaltmıştır.

4. MATERYAL METOD

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneyler sırasında kullanılan solvent, polimer ve nanomateryallerin marka ve kodları Çizelge 4. 1’de verilmiştir. Kullanılan kimyasallarda ekstra saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Çizelge 4. 1: Deneylerde kullanılan kimyasalların marka ve kodları

Kimyasal adı	Marka	Kod
Polisülfon (PS, Mw=10000 Da)	BASF	Ultrason S6010
Polietersülfon (PES, Mw=10000 Da)	BASF	Ultrason E6020P
Selüloz asetat (SA, Mw=50000 Da)	Sigma-Aldrich	419028
Polyvinylpyrrolidone (PVP, Mw=10000 Da)	Sigma-Aldrich	PVP10
1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP)	Sigma-Aldrich	328634
Dimetilformamide (DMF)	Sigma-Aldrich	D4551
Silver nanoparticles (Ag)	NanoAmor	0476JY
Silicon dioxide (SiO ₂)	NanoAmor	4830HT
Titanium dioxide (TiO ₂) anatase	NanoAmor	5420HT
Short multiwalled carbon nanotube (CNT) with COOH	NanoAmor	1259YJF
Alumium oxide (Al ₂ O ₃) gama	NanoAmor	1020MR
PEG (Mw=4400 Da)	Sigma-Aldrich	373001
PEG (Mw=10000 Da)	Sigma-Aldrich	309028
PEG (Mw=20000 Da)	Sigma-Aldrich	81300
Glikoz	Merck	
Na ₂ CO ₃	Merck	106393
Na ₂ tartarate.2H ₂ O	Merck	106663
Folin	Merck	109001
CuSO ₄ .5H ₂ O	Merck	102790
Fenol	Merck	100206
HCl	Merck	
NaOCl	Merck	
NaOH	Merck	

4.2 Saf ve Nanomateryalli Membran Çözeltilerinin Hazırlanması

Saf membran çözeltileri polimer, PVP (gözenek oluşturuucu kimyasal) ve solvent'ten oluşmaktadır. Üçlü kimyasalın oranları 14/8/78 (% , m/m) olarak sabit tutulmuştur. Saf membran çözeltilerin hazırlanmasında, ilk olarak PVP kimyasalı solvent içerisine konulmuş ve manyetik karıştırıcıda yaklaşık 20 dak. karıştırılarak tamamen çözülmesi sağlanmıştır. SA membran çözeltisinin hazırlanmasında 60°C sıcaklık kullanıldığı için SA için hazırlanan çözeltinin PVP içeriği de 60°C'de karıştırılmıştır. PS ve PES membran çözeltileri oda sıcaklığında hazırlanmışlardır. PVP'nin solvent içerisinde tamamen çözünmesinin ardından polimerler eklenmiş ve tamamen homojen bir karışım elde etmek için 24 sa. manyetik karıştırıcıda karıştırılmaları sağlanmıştır. Membran dökümü yapılmadan önce bu çözeltiler 20 dak. ultrasonikasyon banyosunda bekletilmişlerdir.

Nanomateryalli membranların çözeltilerinin hazırlanmasında nanomateryal oranları ağırlıkça yüzde olarak (% ağırlık) hesaplanmıştır. Nanomateryal oranları tüm membranlarda %0.4, 0.8 ve 1.2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Nanomateryal olarak gümüş-Ag (AgNP, 35 nm), silikon oksit-SiO₂ (SiNP, 80 nm), multiwalled karbon nanotüp-MWCNT (CNT, 30-50 nm), alüminyum oksit-Al₂O₃ (AlONP, 20-30 nm) ve titanyum oksit-TiO₂ (TiNP, 10-30 nm) kullanılmıştır. Nanomateryal ile hazırlanan membran çözeltilerin nanomateryal, polimer, PVP ve solvent oranları Çizelge 4. 2'de özetlenmiştir. Membran çözeltilerin hazırlanmasında polimer, PVP ve solvent oranları sabit tutulmuş, nanomateryal miktarları değiştirilmiştir.

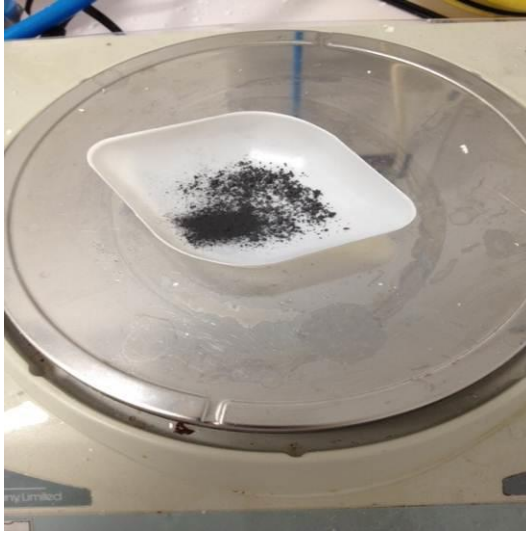
Çizelge 4. 2: Nanomateryalli dope çözeltilerin nanomateryal/polimer/PVP/solvent oranları

Membran kodu	Nanomateryal	Nanomater yal (%)	Polimer (%)	PVP (%)	Solvent (%)
1.2AgNP-PS	Gümüş (Ag)	1.2	14	8	78
0.8AgNP-PS	Gümüş (Ag)	0.8	14	8	78
0.4AgNP-PS	Gümüş (Ag)	0.4	14	8	78
1.2AgNP-PES	Gümüş (Ag)	1.2	14	8	78
0.8AgNP-PES	Gümüş (Ag)	0.8	14	8	78
0.4AgNP-PES	Gümüş (Ag)	0.4	14	8	78
1.2AgNP-SA	Gümüş (Ag)	1.2	14	8	78

0.8AgNP-SA	Gümüş (Ag)	0.8	14	8	78
0.4AgNP-SA	Gümüş (Ag)	0.4	14	8	78
1.2SiNP-PS	Silikon oksit (SiO ₂)	1.2	14	8	78
0.8SiNP-PS	Silikon oksit (SiO ₂)	0.8	14	8	78
0.4SiNP-PS	Silikon oksit (SiO ₂)	0.4	14	8	78
1.2SiNP-PES	Silikon oksit (SiO ₂)	1.2	14	8	78
0.8SiNP-PES	Silikon oksit (SiO ₂)	0.8	14	8	78
0.4SiNP-PES	Silikon oksit (SiO ₂)	0.4	14	8	78
1.2SiNP-SA	Silikon oksit (SiO ₂)	1.2	14	8	78
0.8SiNP-SA	Silikon oksit (SiO ₂)	0.8	14	8	78
0.4SiNP-SA	Silikon oksit (SiO ₂)	0.4	14	8	78
1.2CNT-PS	Karbon nanotüp (CNT)	1.2	14	8	78
0.8CNT-PS	Karbon nanotüp (CNT)	0.8	14	8	78
0.4CNT-PS	Karbon nanotüp (CNT)	0.4	14	8	78
1.2CNT-PES	Karbon nanotüp (CNT)	1.2	14	8	78
0.8CNT-PES	Karbon nanotüp (CNT)	0.8	14	8	78
0.4CNT-PES	Karbon nanotüp (CNT)	0.4	14	8	78
1.2CNT-SA	Karbon nanotüp (CNT)	1.2	14	8	78
0.8CNT-SA	Karbon nanotüp (CNT)	0.8	14	8	78
0.4CNT-SA	Karbon nanotüp (CNT)	0.4	14	8	78
1.2AlONP-PS	Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	1.2	14	8	78
0.8AlONP-PS	Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	0.8	14	8	78
0.4AlONP-PS	Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	0.4	14	8	78
1.2AlONP-PES	Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	1.2	14	8	78
0.8AlONP-PES	Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	0.8	14	8	78
0.4AlONP-PES	Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	0.4	14	8	78
1.2AlONP-SA	Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	1.2	14	8	78
0.8AlONP-	Alüminyum oksit	0.8	14	8	78

SA	(Al ₂ O ₃)				
0.4AlONP-SA	Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	0.4	14	8	78
1.2TiNP-PS	Titanyum oksit (TiO ₂)	1.2	14	8	78
0.8TiNP-PS	Titanyum oksit (TiO ₂)	0.8	14	8	78
0.4TiNP-PS	Titanyum oksit (TiO ₂)	0.4	14	8	78
1.2TiNP-PES	Titanyum oksit (TiO ₂)	1.2	14	8	78
0.8TiNP-PES	Titanyum oksit (TiO ₂)	0.8	14	8	78
0.4TiNP-PES	Titanyum oksit (TiO ₂)	0.4	14	8	78
1.2TiNP-SA	Titanyum oksit (TiO ₂)	1.2	14	8	78
0.8TiNP-SA	Titanyum oksit (TiO ₂)	0.8	14	8	78
0.4TiNP-SA	Titanyum oksit (TiO ₂)	0.4	14	8	78

Nanomateriyalli membran çözeltilerinin hazırlanmasına ait örnek fotoğraflar Şekil 4.1’de verilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında, ilk olarak nanomateriyaller solvent içerisine konulmuş ve sonikasyon probu ile 20 dak. nanomateriyallerin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Nanomateriyalli membranların birbirleriyle karşılaştırılabilmesi için membran çözeltilerinin hazırlanmasında bütün nanomateriyallere aynı işlemler uygulanmış ve aynı miktarlar seçilmiştir. Nanomateriyaller çözüldükten sonra, PVP eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda yaklaşık 20 dak. karıştırılarak PVP’nin de tamamen çözülmesi sağlanmıştır. Burada da SA membranının çözeltisi 60°C’de hazırlanmıştır. PVP ve nanomateriyallerin solvent içerisinde tamamen çözünmesinin ardından polimerler eklenmiş ve tamamen homojen bir karışım elde etmek için 24 sa. manyetik karıştırıcıda karıştırılmaları sağlanmıştır. Membran dökümü yapılmadan önce bu çözeltiler de saf membranların çözeltilerine benzer şekilde 20 dak. ultrasonikasyon banyosunda bekletilmişlerdir.



(a)



(b)



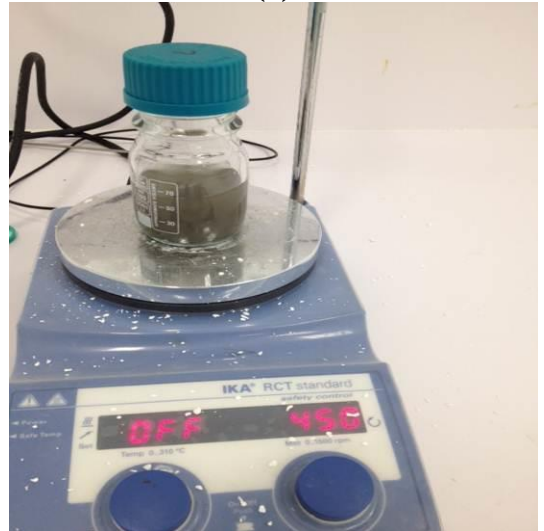
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4. 1 : Nanomateryalli membranlar için çözelti hazırlama aşamaları.

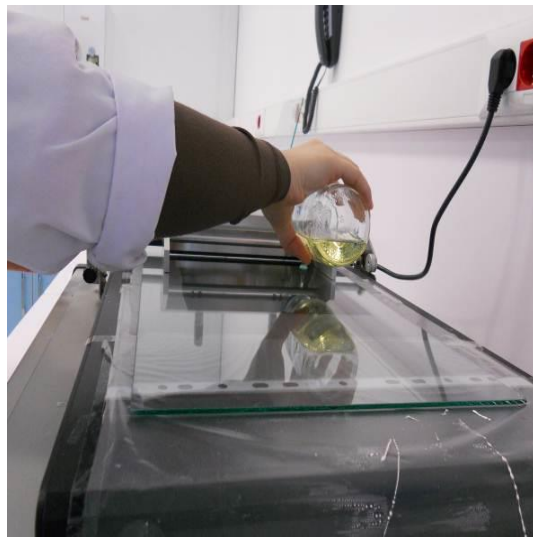
4.3 Düz Plaka Membranların Dökümü

4.3.1 Laboratuvar ölçeğinde düz plaka membranların dökümü

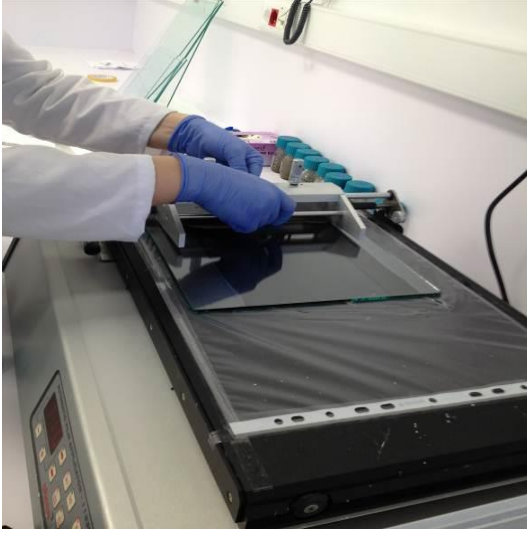
Düz plaka halinde saf polimerli ve nanomateriyalli membranların dökümünde evre dönüşüm (phase inversion) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre gerçekleştirilmiş membran dökümüne ait fotoğraflar Şekil 4. 2’de gösterilmiştir. Nanomateriyalli ve saf polimerli membranların döküm işlemleri aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Membran dökümünde ilk olarak homojen dağılımı sağlanmış membran çözeltisi cam yüzey üzerine belirli hacimde dökülmüş (2.1-a) ve dökme bıçağı (casting knife, Sheen marka) sabit kalınlığa ayarlanarak bu çözeltinin üzerine yerleştirilmiştir (2.1-b, 2.1-c). Ardından laboratuvar ölçekli dökme makinesinin (Sheen, Automatic film applicator) gerekli ayarlamaları yapılarak sabit hızda (100 mm/s) cam yüzeyinde polimer film oluşturulmuştur (2.1-d). Bu esnada oluşturulmak istenen membranın özelliğine bağlı olarak polimer filmler belirli bir solvent buharlaşma süresinde bekletilmişlerdir (2.1-e). Bu çalışmada buharlaşma süresi 10 sn. olarak sabit tutulmuştur. Buharlaşmanın ardından polimer filmlerinin olduğu camlar destile suyun bulunduğu koagülasyon banyosuna daldırılmışlardır (2.1-f). Bu esnada en az 5 dak. membranın oluşması beklenmiş ve ardından oluşan membranlar destile suyun bulunduğu temiz bir kaba aktarılmışlardır (2.1-g, 2.1-h). Biyolojik büyümenin olmaması ve reaksiyona girmeyen polimer veya solventin membrandan uzaklaşması için üretilen membranlar en az 1 hafta süre ile +4°C’de soğuk odada saklanmışlardır.



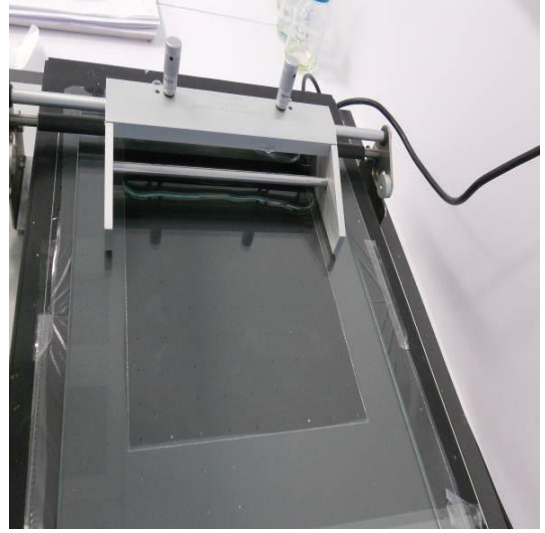
(a)



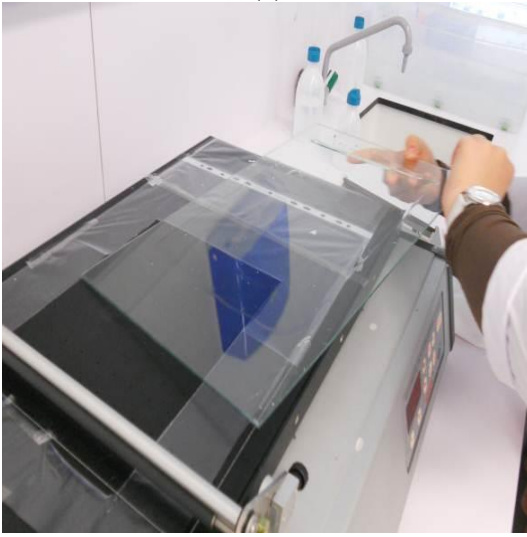
(b)



(c)



(d)



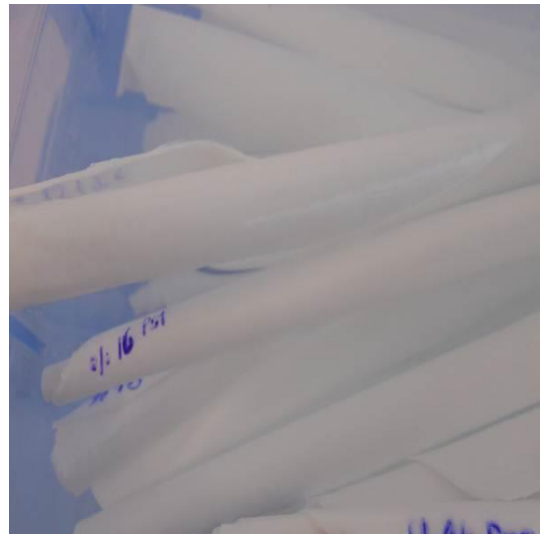
(e)



(f)



(g)

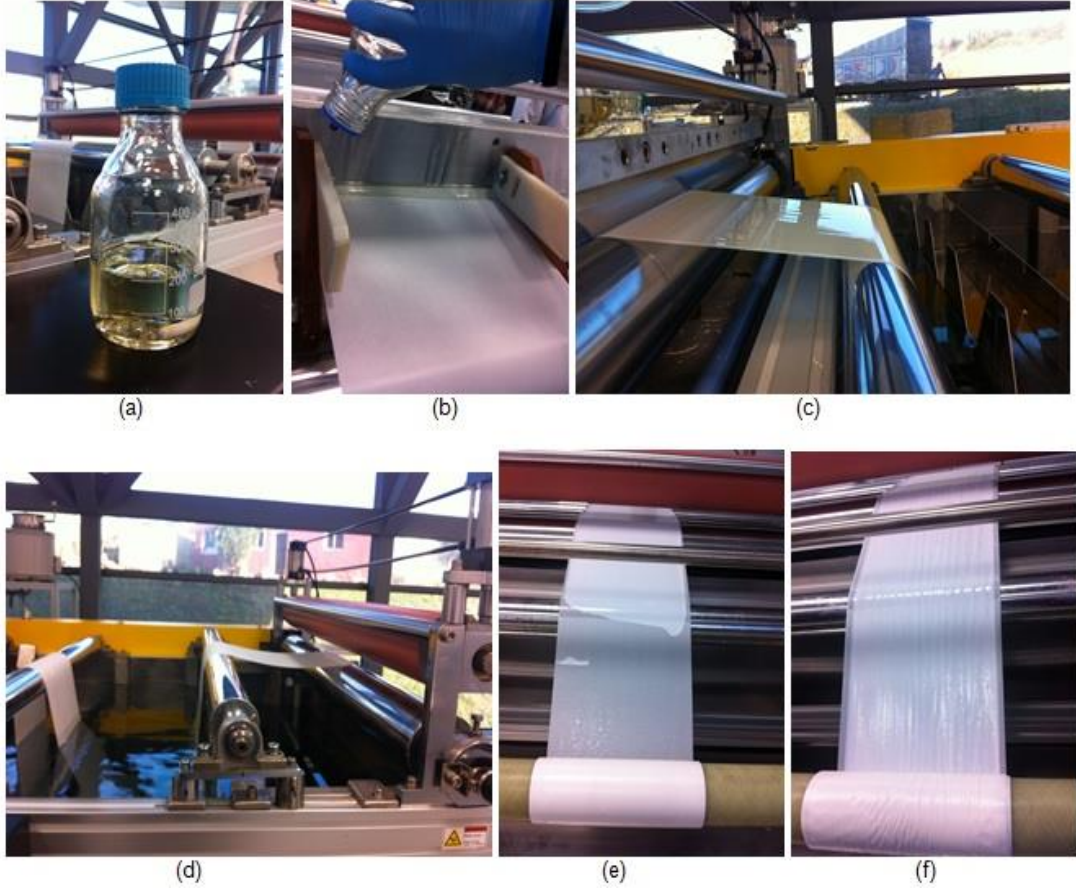


(h)

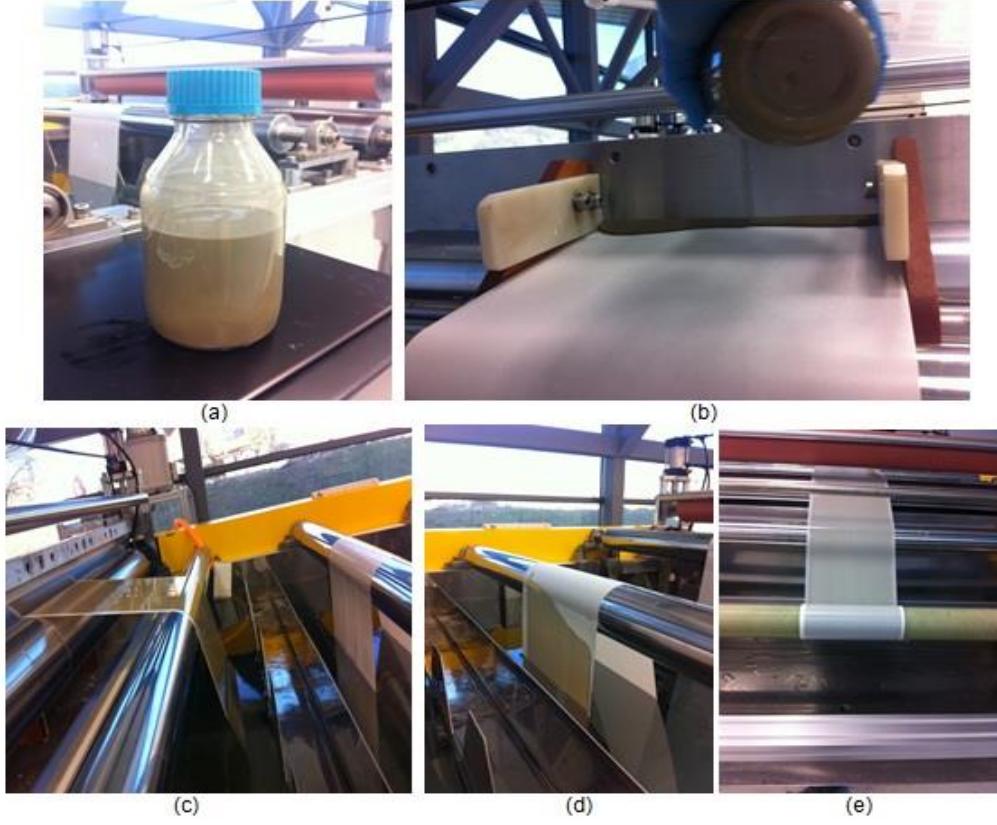
Şekil 4. 2 : Düz plaka membranların döküm aşamaları.

4.3.2 Büyük ölçekli düz plaka membranların dökümü

Büyük ölçekli düz plaka halinde saf polimerli ve nanomateryalli membranların dökümünde yine evre dönüşüm (phase inversion) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre gerçekleştirilmiş saf membran dökümüne ait fotoğraflar Şekil 4. 3'de ve AgNP'li membranın dökümüne ait fotoğraf ise Şekil 4. 4'de gösterilmiştir. Nanomateryalli ve saf polimerli membranların döküm işlemleri aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Membran dökümünde ilk olarak homojen dağılımı sağlanmış membran çözeltisi hazırlanmış (2.2-a) ve dökme bıçağı (casting knife, Sheen marka) sabit kalınlığa ayarlanarak bu çözelti belirli hacimde nonwoven üzerine dökülmüştür (2.2-b). Ardından MEMTEK laboratuvarında bulunan büyük ölçekli dökme makinesinin gerekli ayarlamaları yapılarak sabit hızda (100 mm/s) nonwoven yüzeyinde polimer film oluşturulmuştur. Bu esnada oluşturulmak istenen membranın özelliğine bağlı olarak polimer filmler belirli bir solvent buharlaşma süresinde bekletilmişlerdir (2.2-c). Bu çalışmada buharlaşma süresi 10 sn. olarak sabit tutulmuştur. Buharlaşmanın ardından polimer filmlerinin olduğu nonwovenlar sistem içerisindeki destile suyun bulunduğu koagülasyon banyosuna daldırılmışlardır (2.1-d). Bu esnada en az 5 dak. membranın oluşması beklenmiş ve ardından oluşan membranlar destile suyun bulunduğu temiz bir kaba aktarılmışlardır (2.1-e , 2.1-f). Oluşan membranlar daha sonra ayrı bir yıkama haznesinde fazla solvent ve PVP'nin uzaklaştırılması için suyla yıkanmışlardır. Biyolojik büyümenin olmaması için üretilen membranlar en az 1 hafta süre ile +4⁰C'de soğuk odada saklanmışlardır.



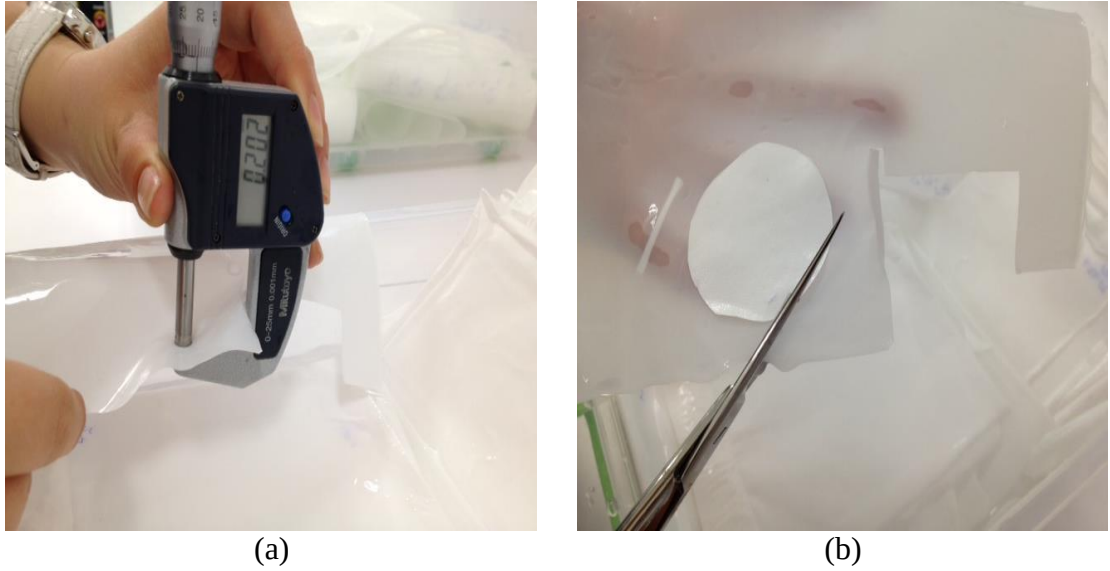
Şekil 4. 3 : Büyük ölçekli sistemde düz plaka saf membranların döküm aşamaları .



Şekil 4. 4 : Büyük ölçekli sistemde düz plaka gümüş nanomateriyalli membranların döküm aşamaları .

4.4 Membran Karakterizasyon Teknikleri

Üretilen saf ve nanomateriyalli membranlar yaklaşık 1 hafta soğuk odada bekletildikten sonra karakterizasyon deneylerine başlanmıştır. Karakterizasyon deneylerinden önce Şekil 4. 5'te görülebileceği gibi membranların kalınlıkları mikrometre yardımı ile hassas bir şekilde ölçülmüş kalınlığı yaklaşık 180-200 μm aralığında olan membranlar deneylerde kullanılmak üzere seçilmişlerdir.



Şekil 4. 5 : Membran kalınlıklarının ölçülmesi.

Karakterizasyon deneylerinde Sterlitech HP4750 marka manyetik karıştırıcı klasik filtrasyon hücresi kullanılarak geçirgenlik, aktif çamur ve kimyasal yıkama performansları belirlenmiştir. Cihazlar kullanılarak yapılan analizler temas açısı, SEM ve AFM ölçümleri olarak belirlenmiştir. Aşağıda yapılan işlemler ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.4.1 Filtrasyon Sistemi

Filtrasyon deneylerinde yukarıda belirtildiği gibi azot gazı ile basıncın ayarlandığı Sterlitech HP4750 marka manyetik karıştırıcı (membran yüzeyinde çapraz akış yaratmak amacıyla) klasik filtrasyon hücresi kullanılmıştır. Kullanılan filtrasyon sisteminin üretici firma tarafından verilen özellikleri Çizelge 4. 3'te özetlenmiştir.

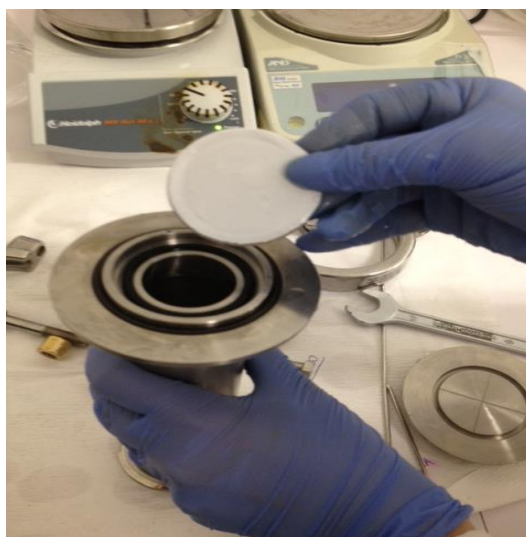
Çizelge 4. 3 : Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.

Parametre	Değer
Membran çapı	49 mm
Aktif membran alanı	14.6 cm ²
Hacim	300 ml
Maksimum basınç	69 bar
Maksimum sıcaklık	121 ⁰ C

Filtrasyon sisteminin deneye hazırlanma aşamaları Şekil 4. 6'da verilmiştir. Filtrasyon hücresinde gerçekleştirilen deneyler ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir.



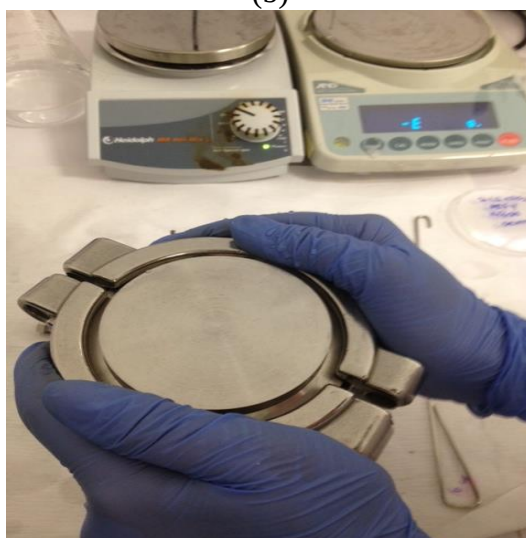
(a)



(b)



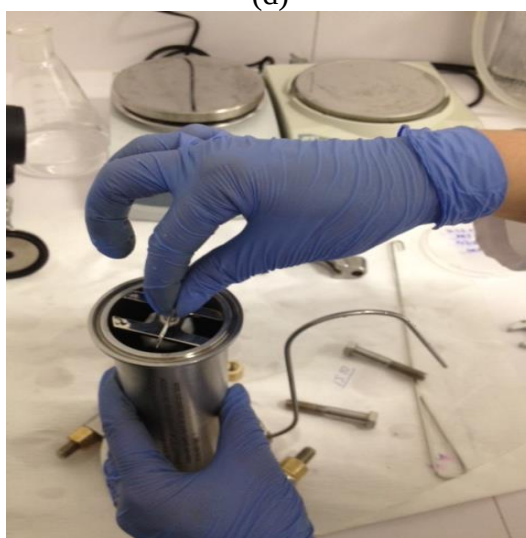
(c)



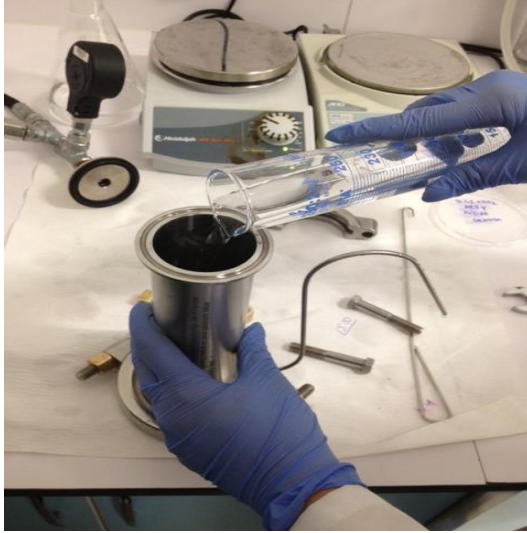
(d)



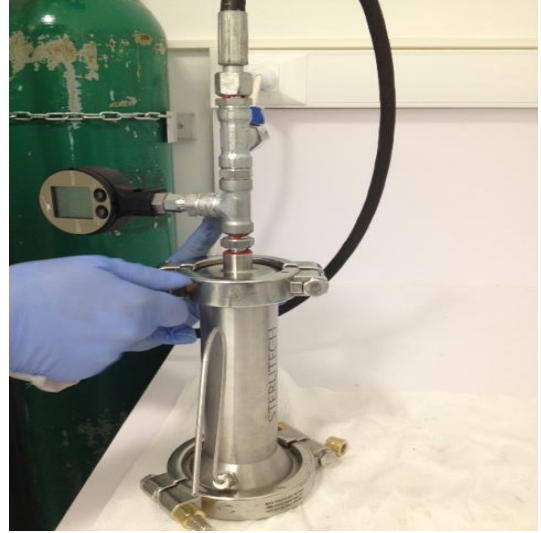
(e)



(f)



(g)



(h)



(i)



(j)

Şekil 4. 6 : Filtrasyon hücresinin deneye hazırlanması.

4.4.2 Geçirgenlik değerinin bulunması

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

$$R = \frac{J}{\Delta P} \quad (4.1)$$

R : Geçirgenlik, $L/m^2 \cdot sa \cdot bar$

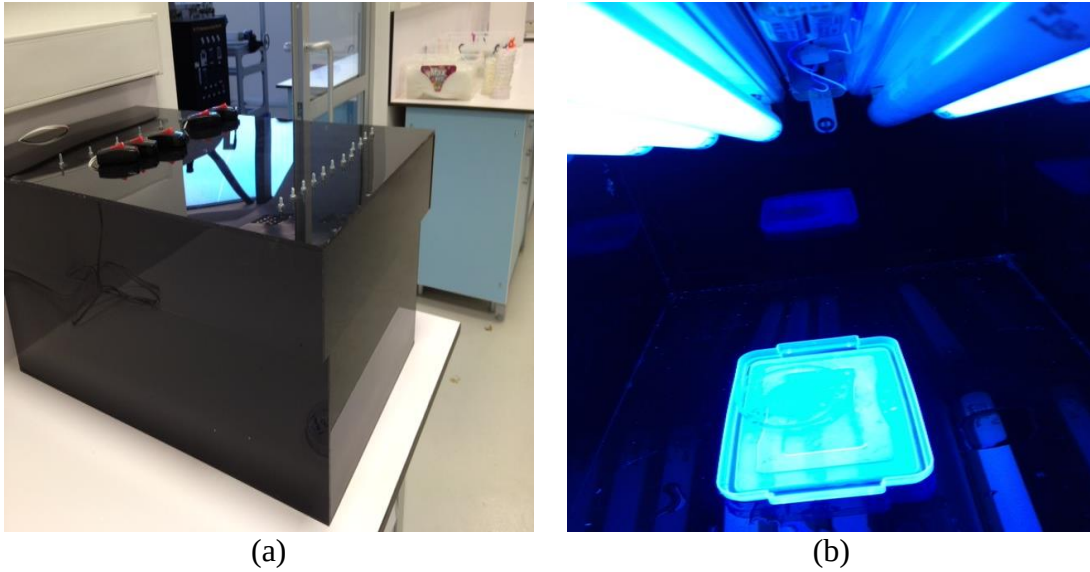
J : Akı, $L/m^2 \cdot sa$

ΔP : Basınç, bar

Geçirgenlik deneyinden önce membranların yıkanması ve gözeneklerin açılması için membranlar en az 1 sa. yüksek basınç altında saf su filtrasyonu ile sıkıştırma olarak ifade edilen işleme tabi tutulmuşlardır. Bu işlemde filtrasyon hücresine membran

yerleştirilir, hazneye yaklaşık 300 ml destile su doldurulur, basınç ayarlanır ve 1 sa. süreyle suyun akışı sağlanır. Bu esnada akı değerleri kaydedilmez. Bu işlemin ardından hücreye tekrar destile su eklenir ve üç farklı basınç altında 10 dak. süreyle filtrasyon gerçekleştirilir ve her basınç için akı değerleri kaydedilir. Daha sonra Microsoft Excel kullanılarak basınç değerlerine karşılık akı değerleri grafiğe yerleştirilir ve doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi membranın geçirgenlik değerini vermektedir. Bu işlem her bir membran türü için en az 3 farklı bölgeden kesilmiş membranlarda tekrar edilmiş ve ayrı ayrı geçirgenlik değerleri hesaplanmıştır. Böylelikle her bir membran için bulunan geçirgenlik değerlerinin ortalaması alınmış ve sonuçlar ortalama ve standart sapma değeri ile birlikte verilmiştir.

TiO₂ nanoparçacığı ile hazırlanmış membranlar geçirgenlik ve diğer filtrasyon deneyleri ve karakterizasyon testleri öncesinde Şekil 4. 7’de resimleri verilmiş olan UV sisteminde 160 Watt UV ışığında yaklaşık 15 dak. katalizlenmiştir.



Şekil 4. 7 : TiO₂ nanoparçacığı ile hazırlanmış membranların aktifleştirilmesi için kullanılan UV sistemi

4.4.3 Aktif çamur filtrasyon deneyi

MBR sisteminde aşı olarakta kullanılacak olan aktif çamurun üretilen membranlardaki performanslarının belirlenmesi için Kocaeli bölgesinde bulunan evsel atıksu arıtma tesisinin havalandırma havuzundan yaklaşık 10 L aktif çamur alınmış ve filtrasyon hücresinde steril şartlar altında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneyler 90 mL aktif çamur süspansiyonuyla 1 bar basınç altında 45 dak. süreyle gerçekleştirilmiş ve zamanla akı değerleri kaydedilmiştir. Girişte ve süzüntüden numuneler alınarak bakteriyel ürünlerin filtrasyon tutunum verimlerini bulabilmek için SMP ayırımından sonra protein ve karbonhidrat analizleri yapılmıştır. Karbonhidrat analizi için Dubois yöntemi, protein analizinde ise Lowry metodu kullanılmıştır. Girişte ve çıkışta gerçekleştirilmiş olan protein ve karbonhidrat ölçümlerinden % tutunum oranları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_s}{C_g}\right) \times 100 \quad (4.2)$$

R: % tutunum

C_g : Giriş protein veya karbonhidrat konsantrasyonu (mg/L)

C_s : Çıkış protein veya karbonhidrat konsantrasyonu (mg/L)

Bu filtrasyon deneyleri sonrasında MBR’da da çalışılması düşünülen membranlarda uzun süreli aktif çamur filtrasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde dört periyotta birer saat aktif çamur filtrasyonu gerçekleştirilmiş ve periyotlar arasında membranların yüzeyleri sadece fiziksel olarak temizlenmiştir. Burada, her bir membran için tekrarlı aktif çamur deneylerinde fiziksel temizleme ile membran performanslarındaki kayıpların görülmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla periyotlar arasında membranların akı azalma oranları (AKO) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$AKO_{fiz} = \left(1 - \frac{J_0}{J_t}\right) \times 100 \quad (4.3)$$

AKO_{fiz} : Akı azalma oranı (%)

J_0 : İlk aktif çamur filtrasyonunda elde edilen denge akı değeri (L/m²sa)

J_t : Yüzeyi fiziksel olarak temizlenmiş membranların aktif çamur filtrasyon periyotlarındaki denge akı değeri (L/m²sa)

Yine bakteriyolojik testler için MBR’a seçilmesi düşünülen membranlardan yaklaşık 10 mL aktif çamur süzölmüş ve büyümenin devam edip etmeyeceğini gözlemlemek için agar plakelere yerleştirilmiş, 24 sa 35⁰C’de inkübasyonda tutulmuşlardır. Başka bir deney setinde membran yüzeyinde filtrasyon sonrasında birikmiş olan bakteri

yığının SMP ve EPS içeriklerinin bulunması için analizler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyde de yine 10 mL aktif çamur membranlardan süzölmüş ve yüzeyde oluşan kek tabakası tamamen toplanarak destile su ile tekrar süspanse edilip SMP ve EPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Aktif çamur ile gerçekleştirilmiş son deney setinde ise yine 10 mL aktif çamur membranlardan süzölmüş ve kirli membranlar %3'lük gluteraldehit solüsyonunda bekletilip SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.4.4 Temas açısı ölçümü

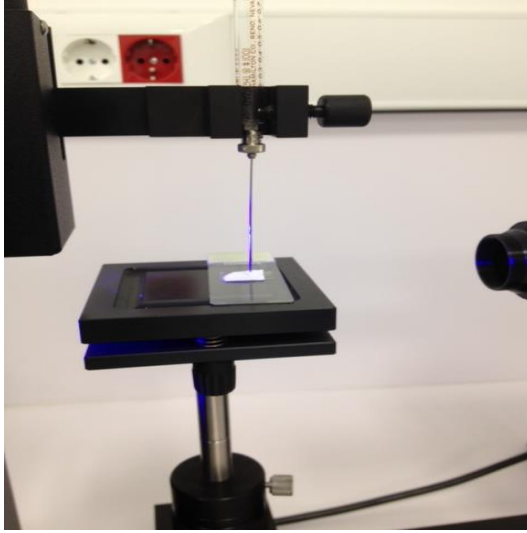
Membranların ıslanabilirliğinin bir göstergesi olan hidrofilik veya hidrofobik özelliğın ölçümü için MEMTEK (Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi)'de bulunan KSV Attension marka Theta model temas açısı cihazı kullanılmış ve damlatma yöntemi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde kullanılan cihazın fotoğrafı ve numune hazırlama aşamaları Şekil 4. 8 'de verilmiştir. Temas açısı ölçümleri en az üç membranda gerçekleştirilmiş sonuçlar ortalama olarak standart sapma değeri ile birlikte verilmiştir.



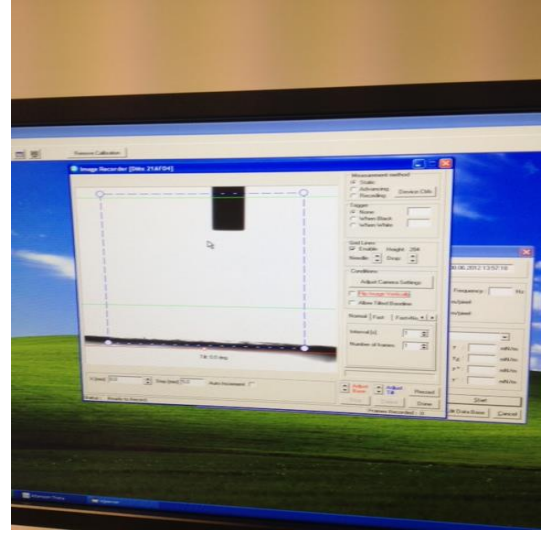
(a)



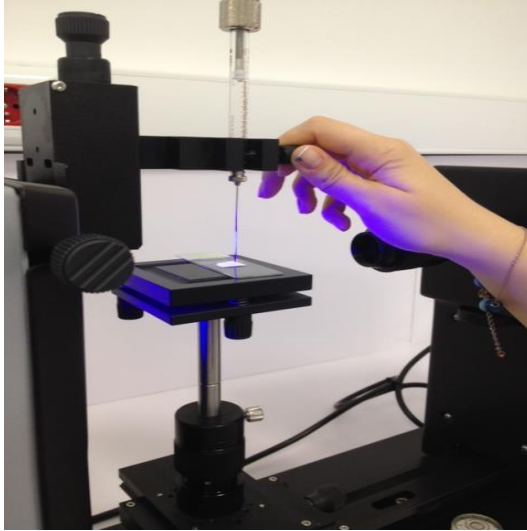
(b)



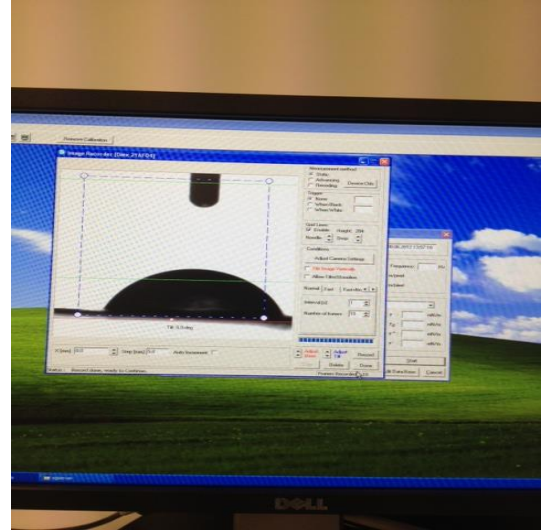
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4. 8 : Temas açısı ölçüm cihazı ve numune hazırlama

4.4.5 SEM ve AFM ölçümü

Membranların yüzey özelliklerinin gözlenmesi amacıyla MEMTEK (Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi)'de bulunan FEI marka Quanta Feg250 model SEM cihazında ve pürüzlülük değerinin belirlenmesi için de GYTE-Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan Digital Instruments marka cihazda analizler gerçekleştirilmiştir. SEM ölçümündeki aşamalar Şekil 4. 9'da ve AFM ölçümündeki aşamalar ise Şekil 4. 10'da verilmiştir. Numuneler analiz öncesinde etanol ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuşlardır. SEM analizi öncesi numuneler altın ile kaplanmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 9 : SEM cihazı ve numune hazırlama



Şekil 4. 10 : AFM cihazı

4.5 Kullanılan Analiz Yöntemleri

4.5.1 AKM analizi

Günlük olarak havalandırılan aktif çamurdan besleme yapılmadan önce 5 mL numune alınarak günlük AKM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Analizde ilk olarak boş AKM filtresinin tartımı (m_1) alınmış daha sonra aktif çamur numunesi AKM süzme setinden vakum altında bu filtreden süzölmüştür. Bütün çamur süzöldükten sonra filtre alüminyum folyonun üzerine konularak Etüvde 105⁰'de 1 sa. bekletilmiştir. 1 sa. sonunda filtre soğutulmuş ve tekrar tartım alınmıştır (m_2). AKM hesabı aşağıdaki gibi yapılmıştır;

$$AKM \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(m_2 - m_1)}{ml \text{ numune hacmi}} \times 1000 \quad (4.4)$$

4.5.2 KOİ analizi

MBR sisteminde arıtım verimini izleyebilmek amacıyla, belirli periyotlarda KOİ analizi gerçekleştirilmiştir. Analizde kapalı reflux metodu kullanılmıştır. Metotta 1 şahit+1 giriş atık su+4 tane membran süzöntüsü olmak üzere toplam 6 adet numunenin analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz tüpüne ilk olarak 1.5 mL potasyum dikromat çözeltisi ve 3.5 ml asit çözeltisi konulmuş daha sonra tüplerden birine otomatik pipetle 2.5 mL saf su diğerlerine ise numuneler aynı hacimde konulmuştur. Membran süzöntüleri seyreltilmemiş, giriş atıksuyu ise iki kat seyreltilmiştir. Daha

sonra hazırlanan numuneler termereaktörde 2 saat 150⁰C’de kaynatılmışlardır. Oda sıcaklığında soğutulan numunelere ilk olarak ferroin indikatörü damlatılmış ve daha sonrada 0.025 N DAS (demir amonyum sülfat) çözeltisi ile numuneler titre edilmiştir. Numunelerin KOİ içerikleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$KOİ \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(A-B) \times 0.025 \times 8000}{2.5} \quad (4.4)$$

A: Blankin DAS titre hacmi (mL)

B: Numunenin DAS titre hacmi (mL)

4.5.3 Optik yoğunluk ölçümü (OD₆₀₀)

MBR’da gerçekleştirilen uzun süreli deneyler sırasında aktif çamur numunelerindeki bakteriyel büyümenin ve çökeltme özelliklerinin izlenebilmesi için hem çamurda hem de çamurun çöktürülmesiyle elde edilen üst sıvıda optik yoğunluk (optical density) ölçümü gerçekleştirilmiştir. Analiz için günlük olarak aktif çamur süspansiyonu ve 30 dakika çöktürülmüş aktif çamurun üst sıvısından 3 mL numune alınmış 10 mm’lik UV küvetine konulmuş ve 600 nm sabit dalga boyunda Hach-Lange DB5000 cihazında OD (optical density) değerleri okunmuştur. Süspansiyonda ölçülen OD değeri OD_{çamur} ve üst sıvıda ölçülen ise OD_{üst} olarak isimlendirilmiştir. Bunların yanısıra membra süzöntülerinde de bakteriyel geçişin tespiti için yine aynı şekilde OD ölçümü gerçekleştirilmiş ve bu da OD_{süz} olarak isimlendirilmiştir.

4.5.4 Viskozite ölçümü

Uzun süreli deneyler sırasında aktif çamur numunelerindeki reolojik özelliklerin takip edebilmek amacıyla AND-Vibrometer cihazında günlük viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 45 mL aktif çamur numunesi viskozite cihazının ölçüm kabına yerleştirilmiş ve ses dalgası yöntemi ile viskozite değerleri sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür. Cihazda her zaman ilk olarak destile suyun viskozitesi ölçülmüş, buna göre cihaz doğrulandıktan sonra numunenin okunmasına geçilmiştir. Çamurun yanısıra MBR sisteminde kullanılan membran süzöntülerinde de viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çamurda ölçülen viskozite değerleri VIS_{çamur} ve süzöntü gerçekleştirilenler ise VIS_{süz} olarak isimlendirilmiştir.

4.5.5 Bakteriyel ürünlerin (çözünmüş mikrobiyal ürünler-SMP ve bağlı

hücre dışı materyaller –EPS) analizleri

TEORİ: Günlük olarak havalandırılmış aktif çamur numunelerinde filtrasyon deneylerinden önce EPS ve SMP analizleri yapılmıştır. EPS ve SMP analizindeki en önemli nokta bu iki bileşenin hücreyi parçalamadan birbirinden ayırabilmektir. Bunun için fiziksel-kimyasal (sodyum hidroksit-formaldehit) ekstraksiyon yöntemi kullanılır (Tinggang ve ark., 2008). Bu metotta kullanılan formaldehit, hücre zarında bulunan nükleik asit ve proteinlerin amino, hidroksil, karboksil ve sülfid grupları ile reaksiyona girerek hücrelerin parçalanmasını engeller. Böylece hücrelerin formlarının korunmasını sağlar. NaOH ise pH'ı artırarak EPS'nin suda çözünürlüğünü artırır böylece hücreden daha fazla EPS ekstrakte edilmiş olur (Liu ve Fang, 2002). Analizin ilk aşamasında çamur düşük hızda santrifüjlenir, böylelikle bakteri hücrelerinin ortamdan uzaklaşması sağlanır. Bu işlem sonunda elde edilen üst sıvı yüksek hızda santrifüjlenir ve hücre tarafından ortama salgılanmış olan SMP fiziksel olarak sudan ayrılmış olur. Bakteri hücrelerine yapışık olarak bulunan EPS'nin ayrımı ise yukarıda anlatılmış olan kimyasalların ilavesi ile mümkün olmaktadır. SMP ve EPS'nin ayrımından sonra protein ve karbonhidrat analizleri ile bu bileşenler mL olarak bulunmuş olur.

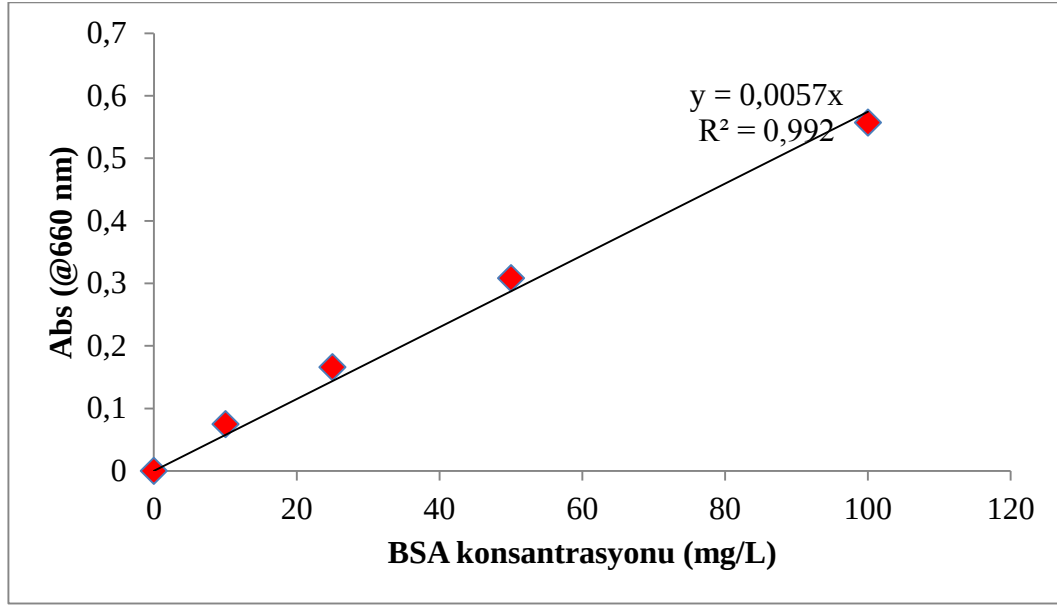
YÖNTEM: Deney yönteminde, eğer aktif çamurda direkt ölçüm yapılacaksa 5 ml aktif çamur örneği, eğer membran süzöntülerinde analiz yapılacak ise 5 ml süzöntü numunesi alınır. Membran süzöntülerinde sadece SMP analizi yapılır. Membran yüzeyinde analiz yapılacak ise membran yüzeyinden tartılarak belirli miktarda biriken çamurdan alınır ve 5 ml distile su ile süspansiyon oluşturulur. Daha sonra bu 5 ml'lik süspansiyonlar ilk olarak askıda katıların giderilmesini sağlamak amacıyla 4000×g'de 4°C'de 10 dak. santrifüjlenir. Daha sonra üst faz başka bir tüpe aktarılır ve 13200×g ile 4°C'de 20 dak. tekrar santrifüjlenir. Fiziksel ekstraksiyon ile elde edilmiş bu üst faz çözünmüş protein ve karbonhidrat analizleri için saklanır. Çözünmüş protein ve karbonhidratın toplamı bize ortamdaki SMP (serbest EPS)'nin değerini verir. Bağlı EPS'yi tespit edebilmek için ilk santrifüjden kalan çökelti destile su ile tekrar 5 mL'ye tamamlanır. 6 µL formaldehit (%37'lik) eklenerek, karışım 4°C'de 1 sa. bekletilir. Daha sonra 500 µL NaOH (1N) eklenerek ve 4°C'de 3 sa. bekletilir. Bu sürenin sonunda süspansiyon 13200×g, 20 dak. 4°C'de

santrifüjlenir. Üst faz yine protein ve karbonhidrat analizleri için saklanır. Bu değerlerin toplamı da bağlı veya ekstrakte edilmiş EPS'nin değerini verecektir. Aktif çamurda gerçekleştirilmiş SMP-EPS analizlerinde $SMP_{\text{çamur}}$ ve $EPS_{\text{çamur}}$ kodları, membran süzöntülerinde gerçekleştirilen analizlerde $SMP_{\text{süz}}$ ve membran yüzeylerinde gerçekleştirilen analizlerde de SMP_{kek} ve EPS_{kek} kodları kullanılmıştır.

4.5.6 Protein analizi

Protein analizi için Lowry metodu kullanılmıştır. Lowry metotunda, analizde kullanmak üzere üç ana çözelti hazırlanmıştır (A, B ve C çözeltileri). Çözelti A için, 2.86 g NaOH ve 14.31 g Na_2CO_3 saf suda çözülür ve 500 mL'ye tamamlanır. Çözelti B için, 1.42 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 100 mL saf suda çözülür. Çözelti C için ise, 2.85 g $Na_2tartarate \cdot 2H_2O$ 100 mL saf suda hazırlanır. Lowry solüsyonu, bu üç çözeltinin 100:1:1 (A:B:C) oranı ile karıştırılarak ve analizin yapılacağı gün hazırlanır. 0.5 mL örneğe 0.7 mL Lowry çözeltisi eklenir, hızlıca karıştırıldıktan sonra 20 dakika oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletilir. Bu esnada folin çözeltisi hazırlanır. 5 mL 2N Folin 6 mL saf su ile karıştırılır. 0.5 mL örneğe 0.1 mL folin çözeltisi eklenir. Hızlıca karıştırdıktan sonra oda sıcaklığında ve karanlıkta 30 dak. bekletilir. Bu sürenin sonunda numuneler, protein içeriklerine bağlı olarak açık maviden koyu maviye doğru renklenirler. Ölçümler Hach Lange marka UV spektrofotomere, 660 nm dalga boyunda aynı koşullarda hazırlanan şahite karşı okunur. Ölçümlerin tekrarlanabilirliği için her numuneden iki adet hazırlanıp okumalar gerçekleştirilmiştir.

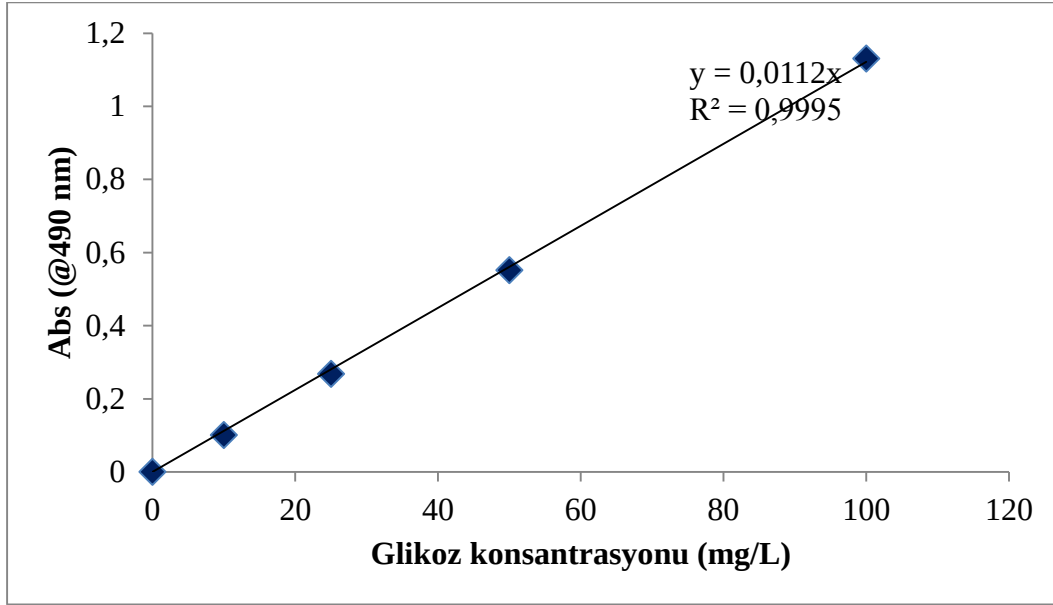
Protein kalibrasyonunda standart protein çözelti olarak Bovin Serum Albumin (BSA) kullanılmıştır. Standart proteinden 0-100 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. UV Spektrofotometre'de 660 nm'de okunan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği çizilmiş ve elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4. 11'de verilmiştir.



Şekil 4. 11 : Protein kalibrasyon eğrisi.

4.5.7 Karbonhidrat analizi

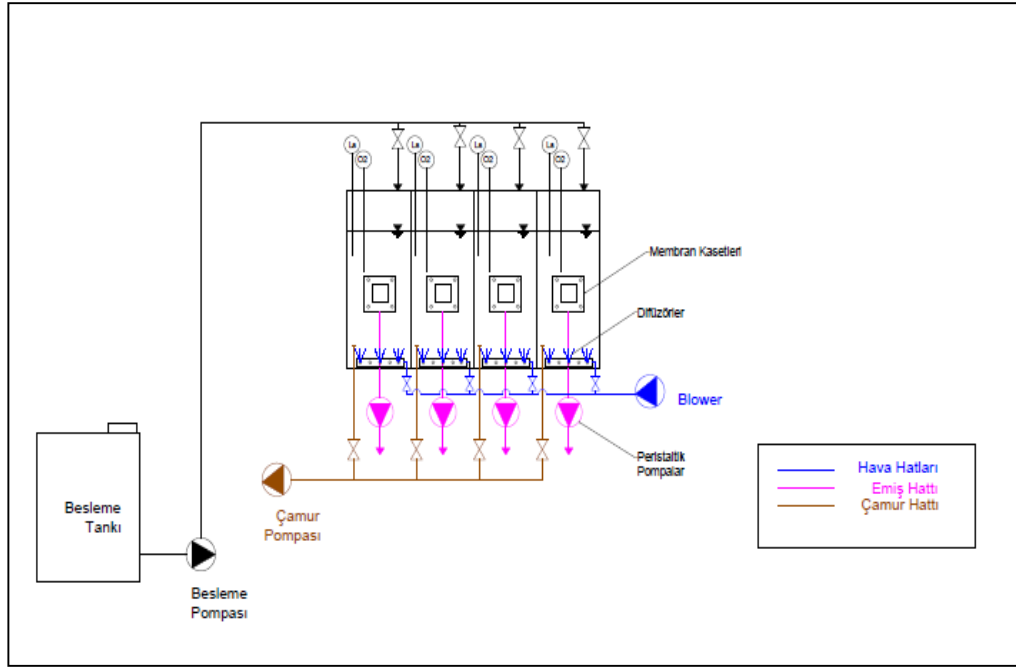
Karbonhidrat analizi için “fenol-sülfürik asit metodu” (Dubois ve ark., 1956) modifiye edilerek kullanılmıştır. Analizde %80’lik fenol çözeltisi ve derişik %95-97’lik H_2SO_4 kullanılmıştır. 1 mL numuneye 25 μL %80’lik fenol ve 2.5 mL H_2SO_4 ekleyip 30°C’de 15 dakika su banyosunda bekletilmiştir. Numunelerin rengi içerdikleri karbonhidrat miktarına bağılı olarak açık sarıdan koyu sarıya doğru değışmiştir. Oluşan renk UV Spektrofotometre’de 490 nm dalga boyunda okunmuştur. Kalibrasyonda standart çözelti olarak glikoz kullanılmıştır. Standart glikozdan 2-80 mg/L aralğındaki konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış, okunan absorbans değıerlerine karşı konsantrasyon grafiğı çizilmiş ve elde edilen kalibrasyon grafiğı Şekil 4. 12’de verilmiştir.



Şekil 4. 12 : Karbonhidrat kalibrasyon eğrisi.

4.6 Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemi

Üretilen saf ve nanomateriyalli membranların uzun süreli laboratuvar ölçeğindeki MBR sisteminde denenmesi amacıyla Şekil 4. 13’de çizimleri ve resimleri verilmiş olan sistem yaptırılmıştır. Sitemin ana elemanları; dört hazneli pleksiden imal edilmiş filtrasyon tankları, dört adet çift taraflı membran modülleri, sentetik evsel atıksu besleme tankı, blower, dört adet çözünmüş oksijen probu, besleme, çamur ve çekiş pompaları ile PLC sistemidir. Filtrasyon tanklarındaki seviye sensörleri yardımıyla sistem 10 L-30 L arası çalıştırılabilmektedir. Fakat deneylerde membran modülleri yaklaşık 10-15 L’de çalıştırılmıştır. Herbir haznenin kendine ait oksijen probu, seviye sensörü, çekiş ve besleme pompasının olması herbir haznenin bağımsız olarak çalıştırılabilmesini sağlamaktadır, böylelikle dört adet membran türünün eş-zamanlı olarak filtrasyon performansları karşılaştırılabilmektedir. Aktif çamur deneylerine geçilmeden önce ilk olarak haznelere destile su konulup membranların saf su akıları tespit edilmiştir.



Şekil 4. 13 : MBR sisteminin ana ekipmanlarının çizimi



Şekil 4. 14 : (b) Sistemin arka plandan görünümü (c) Eşzamanlı filtrasyon tankları (d) Membran modülü (e) Sistemin ön plandan görünümü

MBR deneylerinde, ilk olarak evsel atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzundan aktif çamur numuneleri alınmış ve 1 hafta süreyle laboratuvar ortamına alışması için difüzör ile havalandırılmış ve sentetik atıksu ile beslenmiştir. Bu sürenin sonunda bu aktif çamur numuneleri eşit hacimlerde MBR sisteminin dört haznesine yerleştirilmiş ve kesikli şartlarda sistem başlatılmıştır. AKM değerinin yükselmesi için sistem ilk günlerde yüksek besin konsantrasyonlarında beslenmiş istenilen değerlere ulaşıldıktan sonra normal değerlere dönmüştür. Sistemin beslenmesinde kullanılan sentetik atıksuyun içeriği Çizelge 4. 4’de verilmiştir.

Çizelge 4. 4 Sentetik atıksuyun içeriği

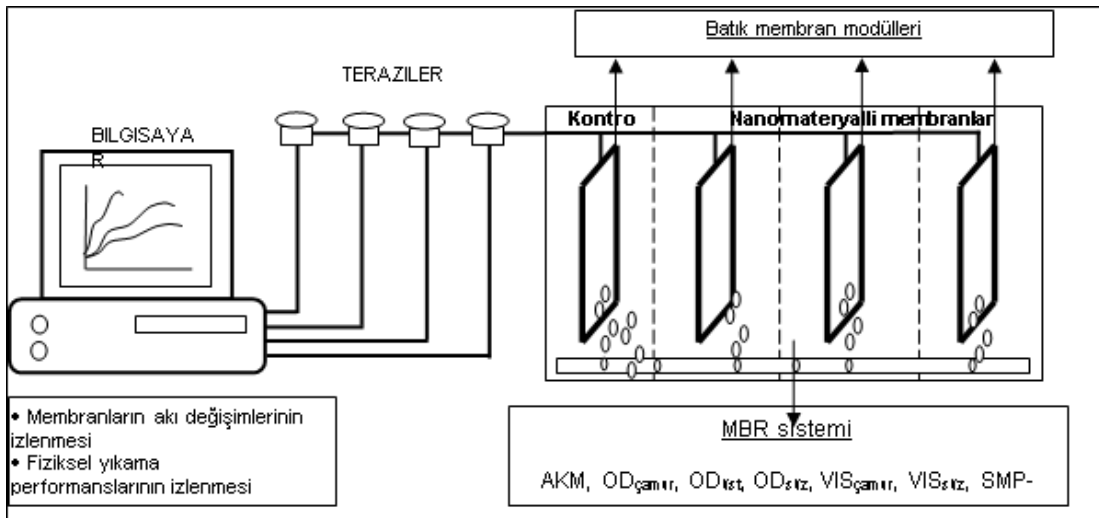
Kimyasal adı	Miktar (mg/L)
Glikoz	1000
Ure	100
KH ₂ PO ₄	50
K ₂ HPO ₄	50
(NH ₄) ₂ SO ₄	50
MgSO ₄ .7H ₂ O	50
NaHCO ₃	250

MBR sisteminde istenilen AKM değerlerine ulaşıldıktan sonra, membran modülleri hazırlanmış ve Şekil 4. 15’te gösterildiği gibi uzun süreli MBR deneyleri başlatılmıştır. İlk 30 günlük çalışma periyodunda MBR’da sonsuz çamur yaşı ile çalışılmış ve membranlar haftada bir kere fiziksel olarak temizlenmişlerdir. İkinci 30 günlük çalışmada ise modüllere yeni membranlar yerleştirilmiş ve çamur yaşı 50 gün olarak ayarlanmış ve membranlar hergün fiziksel olarak temizlenmişlerdir. Sistemde gerçekleştirilen analizler Şekil 4. 16’da gösterilmiştir.



Şekil 4. 15 Uzun süreli MBR deney sistemi.

Şekil 4. 16'dan da görülebileceği gibi MBR sisteminde belirli periyotlarda çamurda AKM, $OD_{\text{çamur}}$, $OD_{\text{üst}}$, $OD_{\text{süz}}$, $VIS_{\text{çamur}}$, $VIS_{\text{süz}}$, $SMP\text{-}EPS_{\text{çamur}}$, $SMP\text{-}EPS_{\text{süz}}$ analizleri gerçekleştirilmiştir. Membran süzüntüleri beherlerde toplanarak belirli süre aralıklarında toplanan hacimlerden Microsoft Excel kullanılarak akı değerleri hesaplanmıştır. Membranların fiziksel yıkamaları sırasında membran modülleri aktif çamur süspansiyonundan çıkarılmış yüzeyleri sünger ve destile su kullanılarak temizlendikten sonra tekrar çamura daldırılmışlardır.



Şekil 4. 16 MBR prosesinde kullanılan deneysel sistem ve izlenen analitik yöntemler.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

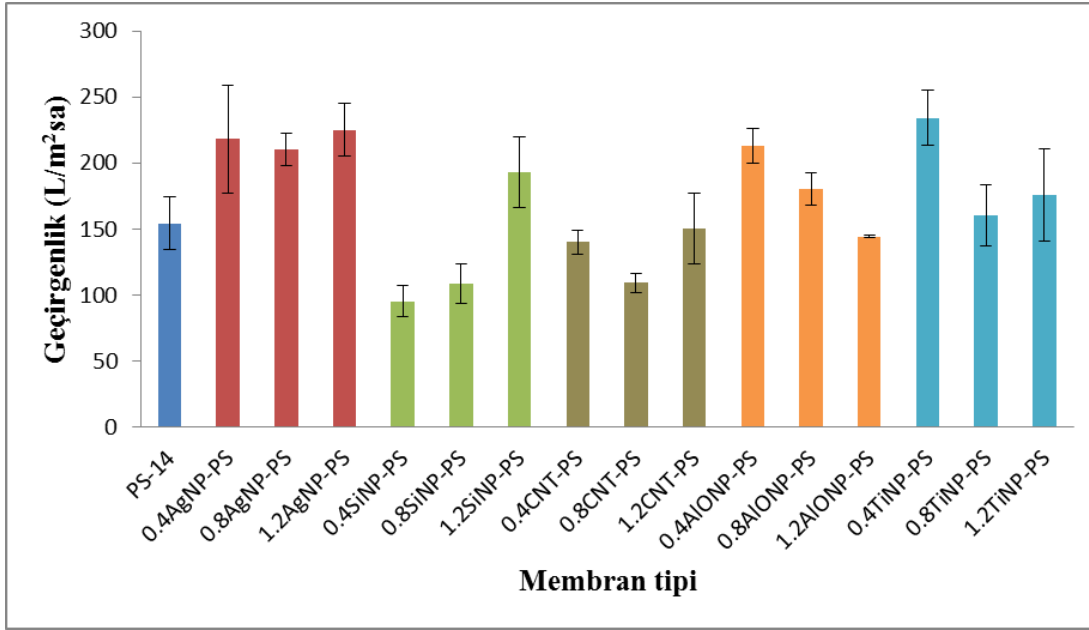
5.1 Nanomateryal Konsantrasyonunun Seçimi

Deneyleerin ilk aşamasında polisülfon (PS), polietersülfon (PES) ve selüloz asetat (SA) polimerler ile üretilmiş saf membran ve bu polimerler ile birlikte kullanılan AgNP, SiNP, CNT, AlONP ve TiNP nanomateryalleri ile üretilmiş kompozit membranların performans ve karakterizasyon testlerinin sonuçları elde edilmiştir. Bu deneyleerin sonuçları polimer türlerine göre aşağıda sıralanmıştır.

5.1.1 PS polimeri ile yapılmış deney sonuçları

5.1.2 Geçirgenlik deneyi sonuçları

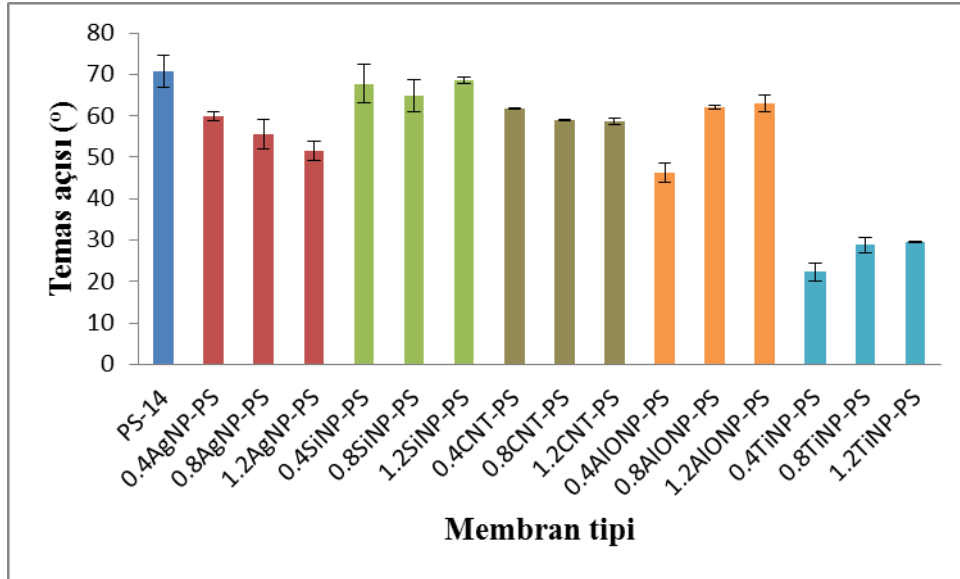
Birinci deney setinde, PS polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların en az üç tekrarlı olarak geçirgenlik deneyleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar grafiksel olarak Şekil 5. 1’de gösterilmiştir. Saf PS-14 membranın geçirgenlik değeri 154 ± 20 L/m²sa.bar olarak bulunmuş iken AgNP eklenmesinin ardından geçirgenlik değeri AgNP oranına bağlı olarak, %0.4AgNP için 218 ± 41 L/m²sa.bar, %0.8AgNP için 210 ± 12 L/m²sa.bar ve %1.2AgNP için ise 225 ± 20 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. SiNP eklenmesi ile PS membranların geçirgenlik değeri %0.4SiNP için 95 ± 12 L/m²sa.bar, %0.8SiNP için 108 ± 15 L/m²sa.bar ve %1.2SiNP için ise 193 ± 27 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. CNT eklenmesi ile PS membranların geçirgenlik değeri %0.4CNT için 140 ± 9 L/m²sa.bar, %0.8CNT için 109 ± 7 L/m²sa.bar ve %1.2CNT için ise 150 ± 27 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. AlONP eklenmesi ile PS membranların geçirgenlik değeri %0.4AlONP için 213 ± 13 L/m²sa.bar, %0.8 AlONP için 180 ± 12 L/m²sa.bar ve %1.2AlONP için ise 144 ± 1 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. TiNP eklenmesi ile PS membranların geçirgenlik değeri %0.4TiNP için 234 ± 21 L/m²sa.bar, %0.8TiNP için 160 ± 23 L/m²sa.bar ve %1.2TiNP için ise 176 ± 35 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. Genel olarak nanoparçacıklar geçirgenliği arttırmıştır.



Şekil 5. 1 : PS polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların geçirgenlik değerleri

5.1.3 Temas açısı sonuçları

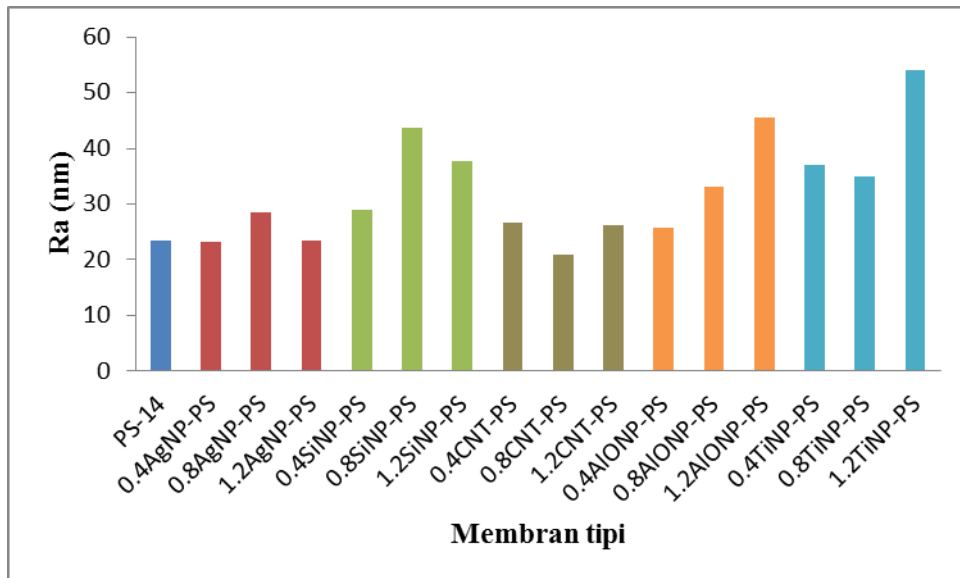
Üretilen PS polimerli saf ve nanokompozit membranların hidrofilik/hidrofobik özelliğini görmek için kurutulmuş membranlarda temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5. 2’de grafiksel olarak verilmiştir. Temas açısı değerlerine bakıldığında nanomateriyallerin PS membranın temas açısı değerleri üzerine etkilerinin farklı olduğu gözlenmektedir. Özellikle TiNP’nin saf PS membranın temas açısı değerlerini çok fazla düşürdüğü gözlenmiştir. SiNP nanomateriyali PS membranların temas açısı değerlerini çok fazla değiştirmemiştir. Artan NP oranların da sadece AgNP için temas açısı değerlerinin azaldığı da grafikten görülebilmektedir.



Şekil 5. 2 : PS polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların temas açısı değerleri

5.1.4 Pürüzlülük sonuçları

Saf ve nanomateriyalli PS membranların yüzey pürüzlülüklerinin belirlenmesi amacıyla AFM analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu elde edilen ortalama pürüzlülük değerleri (Ra) Şekil 5. 3' te grafiksel olarak verilmiştir. Grafikte görülebileceği gibi, AgNP ve CNT nanomateriyalleri pürüzlülük değerlerini çok değiştirmezken, SiNP, AlONP ve TiNP nanomateriyalleri pürüzlülük değerlerini bir miktar arttırmıştır.

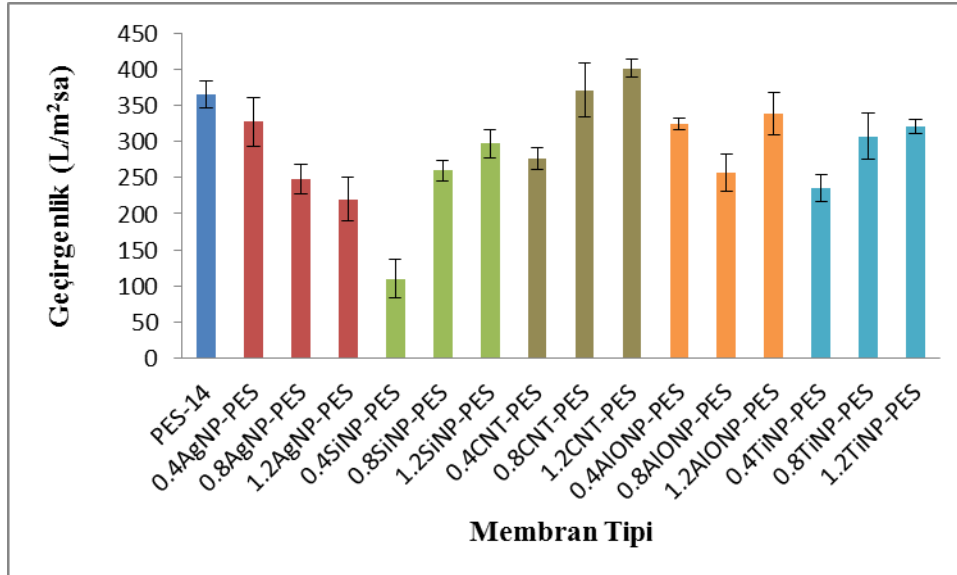


Şekil 5. 3 : PS polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların pürüzlülük değerleri

5.1.5 PES polimeri ile yapılmış deney sonuçları

5.1.6 Geçirgenlik deneyi sonuçları

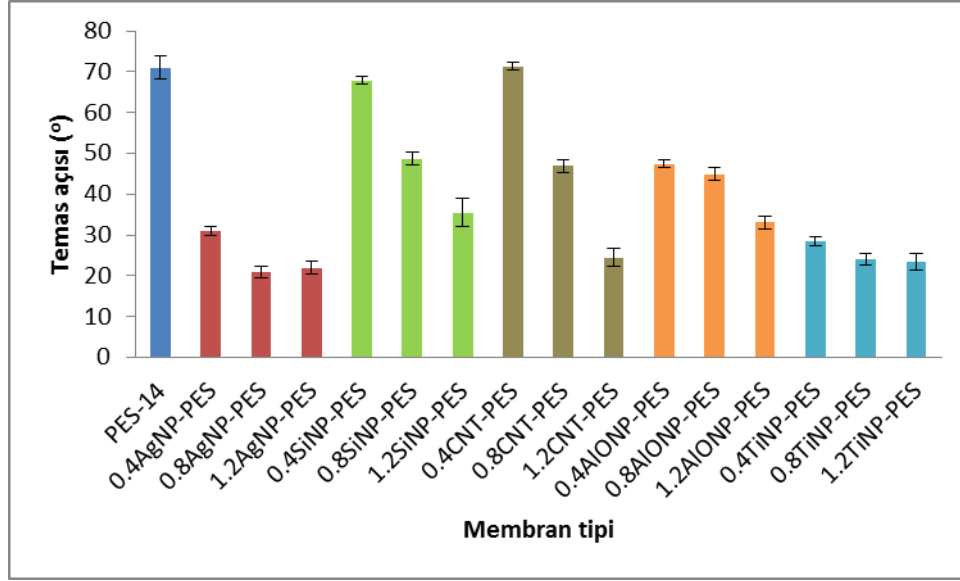
İkinci deney setinde, PES polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların en az üç tekrarlı olarak geçirgenlik deneyleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar grafiksel olarak Şekil 5. 4'te gösterilmiştir. Saf PES-14 membranın geçirgenlik değeri 365 ± 18 L/m²sa.bar olarak hesaplanmış iken AgNP eklenmesinin ardından geçirgenlik değerleri sırasıyla %0.4AgNP için 327 ± 33 L/m²sa.bar, %0.8AgNP için 248 ± 21 L/m²sa.bar ve %1.2AgNP için ise 220 ± 30 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. SiNP eklenmesi ile PES membranların geçirgenlik değerleri sırasıyla %0.4SiNP için 110 ± 27 L/m²sa.bar, %0.8SiNP için 260 ± 14 L/m²sa.bar ve %1.2SiNP için ise 297 ± 20 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. CNT eklenmesi ile PES membranların geçirgenlik değerleri %0.4CNT için 277 ± 15 L/m²sa.bar, %0.8CNT için 371 ± 37 L/m²sa.bar ve %1.2CNT için ise 401 ± 12 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. AlONP eklenmesi ile PES membranların geçirgenlik değerleri %0.4AlONP için 324 ± 8 L/m²sa.bar, %0.8AlONP için 257 ± 26 L/m²sa.bar ve %1.2AlONP için ise 338 ± 29 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. TiNP eklenmesi ile PES membranların geçirgenlik değerleri %0.4TiNP için 235 ± 19 L/m²sa.bar, %0.8TiNP için 307 ± 32 L/m²sa.bar ve %1.2TiNP için ise 321 ± 10 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur.



Şekil 5. 4 : PES polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların geçirgenlik değerleri

5.1.7 Temas açısı sonuçları

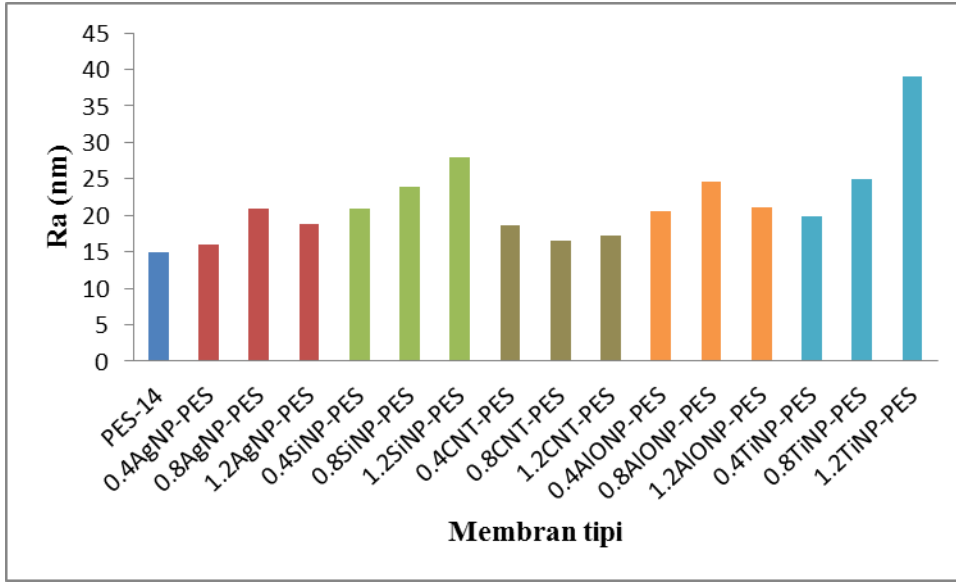
Üretilen PES polimerli saf ve nanokompozit membranların temas açısı ölçüm sonuçları Şekil 5. 5'te grafiksel olarak verilmiştir. Temas açısı değerlerine bakıldığında tüm nanomateriyallerin saf PES membranların temas açısı değerlerini düşürdüğü gözlenmektedir. Özellikle AgNP-PES membranlar hidrofilikliği en fazla membranlar olmuştur. Artan NP oranların da temas açısı değerlerinin azaldığı dolayısıyla hidrofilik özelliğin arttığı da grafikten görülebilmektedir.



Şekil 5. 5 : PES polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların temas açısı değerleri.

5.1.8 Pürüzlülük sonuçları

Saf ve nanomateriyalli PES membranların AFM analizleri sonucu elde edilen ortalama pürüzlülük değerleri (Ra) Şekil 5. 6'de grafiksel olarak verilmiştir. Grafikte de görülebileceği gibi, PS membranlara benze şekilde AgNP ve CNT nanomateriyalleri pürüzlülük değerlerini çok değiştirmezken, SiNP, AlONP ve TiNP nanomateriyalleri pürüzlülük değerlerini bir miktar arttırmıştır. Bunun yanında SiNP ve TiNP nanomateriyallerinin artan oranlarında pürüzlülük değerlerinin de orantılı olarak arttığı gözlenmiştir.

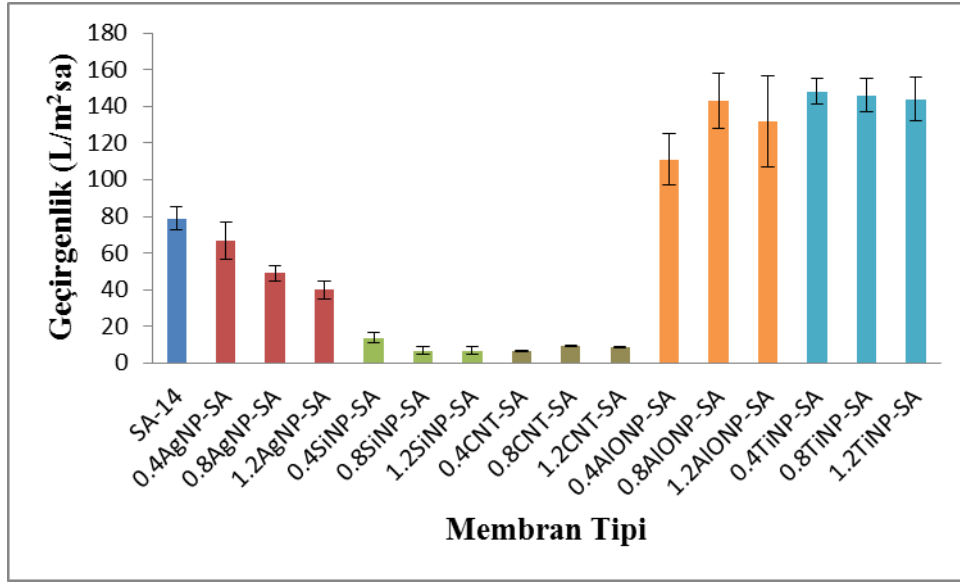


Şekil 5. 6 : PES polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların pürüzlülük değerleri

5.1.9 SA polimeri ile yapılmış deney sonuçları

5.1.10 Geçirgenlik deneyi sonuçları

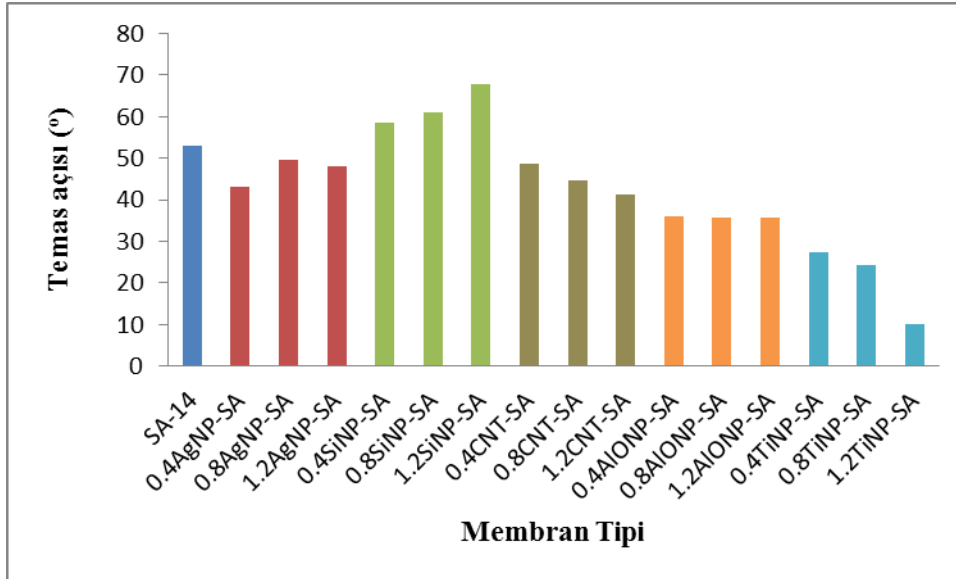
Üçüncü deney setinde, SA polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların en az üç tekrarlı olarak geçirgenlik deneyleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar grafiksel olarak Şekil 5. 7’de gösterilmiştir. Saf SA-14 membranın geçirgenlik değeri 79 ± 6 L/m²sa.bar olarak bulunmuş iken AgNP eklenmesinin ardından geçirgenlik değerleri AgNP oranına bağlı olarak, %0.4AgNP için 67 ± 10 L/m²sa.bar, %0.8AgNP için 49 ± 4 L/m²sa.bar ve %1.2AgNP için 40 ± 5 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. SiNP eklenmesi ile SA membranların geçirgenlik değerleri %0.4SiNP için 14 ± 3 L/m²sa.bar, %0.8SiNP için 7 ± 2 L/m²sa.bar ve %1.2SiNP için ise 7 ± 2 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. CNT eklenmesi ile SA membranların geçirgenlik değerleri %0.4CNT için 6.8 ± 0.4 L/m²sa.bar, %0.8CNT için 9.5 ± 0.3 L/m²sa.bar ve %1.2CNT için ise 9 ± 0.3 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. AlONP eklenmesi ile SA membranların geçirgenlik değerleri %0.4AlONP için 111 ± 14 L/m²sa.bar, %0.8AlONP için 143 ± 15 L/m²sa.bar ve %1.2AlONP için ise 132 ± 25 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur. TiNP eklenmesi ile SA membranların geçirgenlik değerleri %0.4TiNP için 148 ± 7 L/m²sa.bar, %0.8TiNP için 146 ± 9 L/m²sa.bar ve %1.2TiNP için ise 144 ± 12 L/m²sa.bar olarak bulunmuştur.



Şekil 5. 7 :SA polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların geçirgenlik değerleri

5.1.11 Temas açısı sonuçları

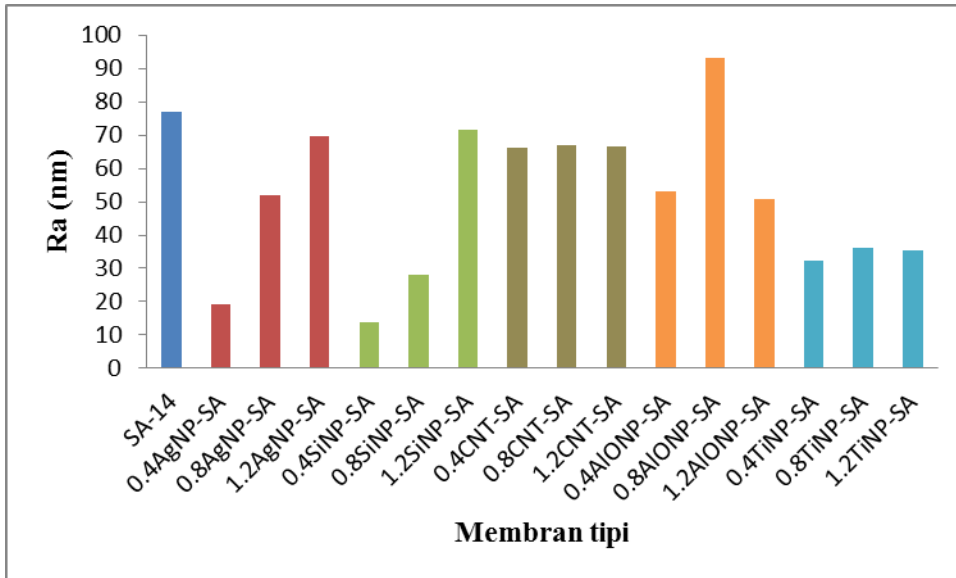
Üretilen SA polimerli saf ve nanokompozit membranların temas açısı ölçüm sonuçları Şekil 5. 8’de grafiksel olarak verilmiştir. Temas açısı değerlerine bakıldığında nanomateryallerin saf SA membranların temas açısı değerlerinde farklı sonuçlara sebep olduğu gözlenmektedir. Örneğin SiNP nanomateryali SA membranların temas açısını artırırken, TiNP ve AlONP nanomateryalleri SA membranların temas açısı değerlerini oldukça düşürmüştür. AgNP ve CNT nanomateryalleri ise temas açısı değerlerini bir miktar azaltsa da çok fazla bir değişime neden olmamıştır.



Şekil 5. 8 : SA polimerli saf ve nanokompozit membranların temas açısı değerleri.

5.1.12 Pürüzlülük sonuçları

Saf ve nanomateryalli SA membranların AFM analizleri sonucu elde edilen ortalama pürüzlülük değerleri (Ra) Şekil 5. 9’da grafiksel olarak verilmiştir. Grafikte görülebileceği gibi, CNT nanomateryalli pürüzlülük değerlerini çok değiştirmezken, SiNP ve AgNP düşük konsantrasyonlarda pürüzlülük değerlerini oldukça fazla azaltmıştır. TiNP nanomateryalli tüm oranlarda pürüzlülük değerlerini yüksek oranda azaltmıştır.



Şekil 5. 9 : SA polimeri ile üretilmiş saf ve nanokompozit membranların pürüzlülük değerleri

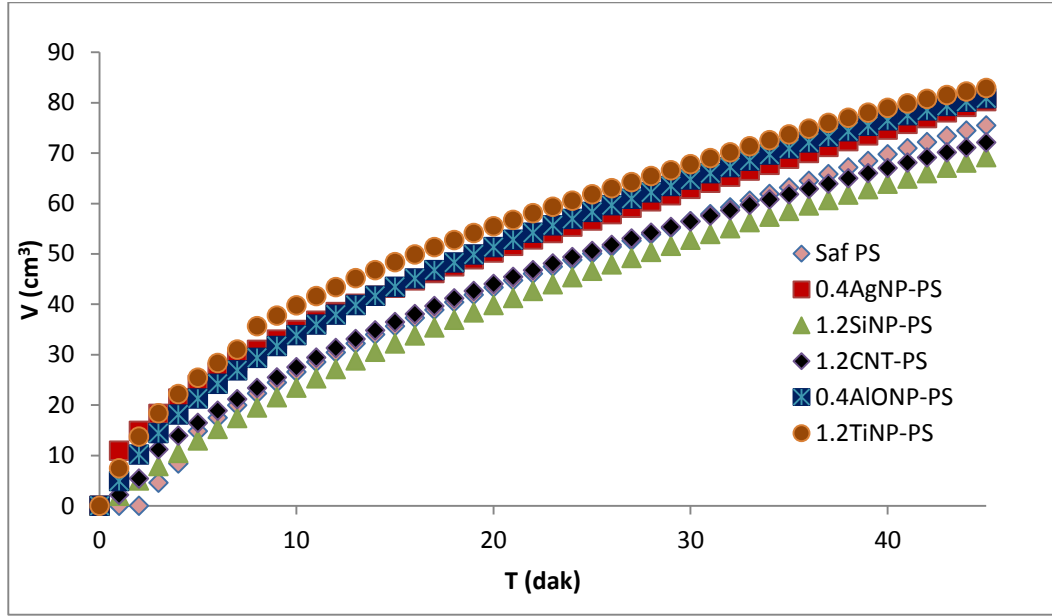
Tüm polimerler için geçirgenlik, temas açısı ve pürüzlülük değerleri göz önüne alındığında, istenilen özellikleri sağlayan NP oranları AgNP ve AlONP için %0.4, SiNP, CNT ve TiNP için ise %1.2 olarak tespit edilmiş ve aktif çamur filtrasyon deneyleri bu membranlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2 Klasik filtrasyon sisteminde aktif çamur filtrasyonu

Deneylerin ikinci aşamasında; optimum nanomateriyal/polimer/solvent/PVP oranında yine laboratuvar ölçeğinde üretilmiş membranlarda klasik filtrasyon sisteminde evsel atıksu arıtma tesisinden alınmış aktif çamur süspansiyonlarının filtrasyonu gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında giriş süspansiyonunda ve membran yüzeyinde analizler gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonda bakteriyel ürünler olan çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP) ve bağlı hücre dışı polimerik maddeler (EPS) protein ve karbonhidrat olarak ölçülmüştür. Bunun yanında aktif çamurun filtre edildiği saf ve nanomateriyalli membranlar katı besiyerinde bekletilerek nanomateriyallerin bakterilerin canlılıklarına etkileri tespit edilmiştir.

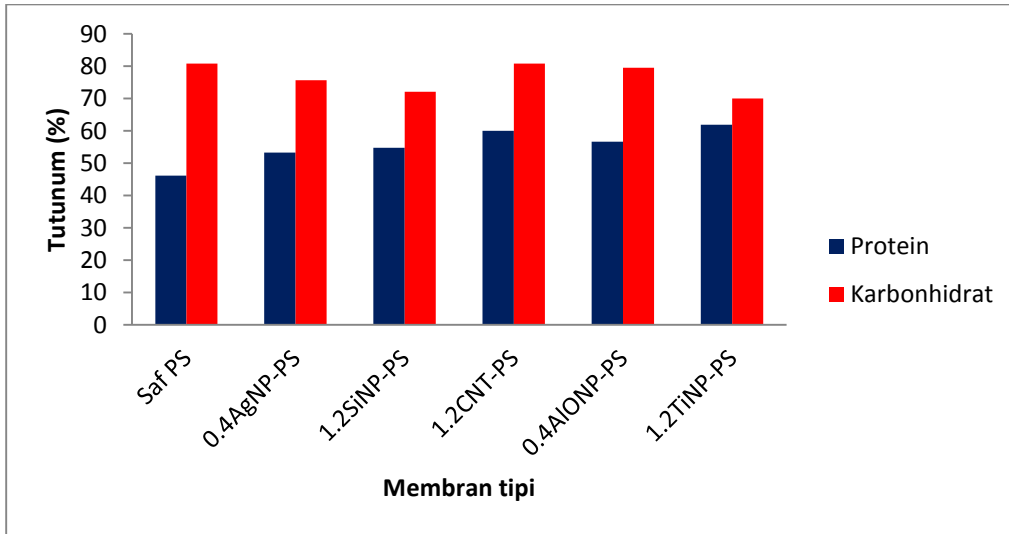
5.2.1. PS polimeri ile yapılmış deney sonuçları

PS polimeri ile hazırlanmış saf ve nanoparçacıklı membranlar ile gerçekleştirilmiş olan deneyin sonuçları zaman-hacim ölçeğinde grafiksel olarak Şekil 5. 10'da gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi 90 mL aktif çamur ile 45 dakikalık filtrasyon süresi sonunda; Saf-PS membran 77 mL, 0.4AgNP-PS membran 81 mL, 1.2SiNP-PS membran 69 mL, 1.2CNT-PS membran 72 mL, 0.4AlONP-PS membran 81 mL, 1.2TiNP-PS membran 83 mL süzüntü toplayabilmiştir. AgNP, AlONP ve TiNP kullanımı saf PS'ye göre toplanan hacmi bir miktar arttırmıştır.



Şekil 5. 10 PS membranların aktif çamur süspansiyonu filtrasyon zaman-hacim grafikleri.

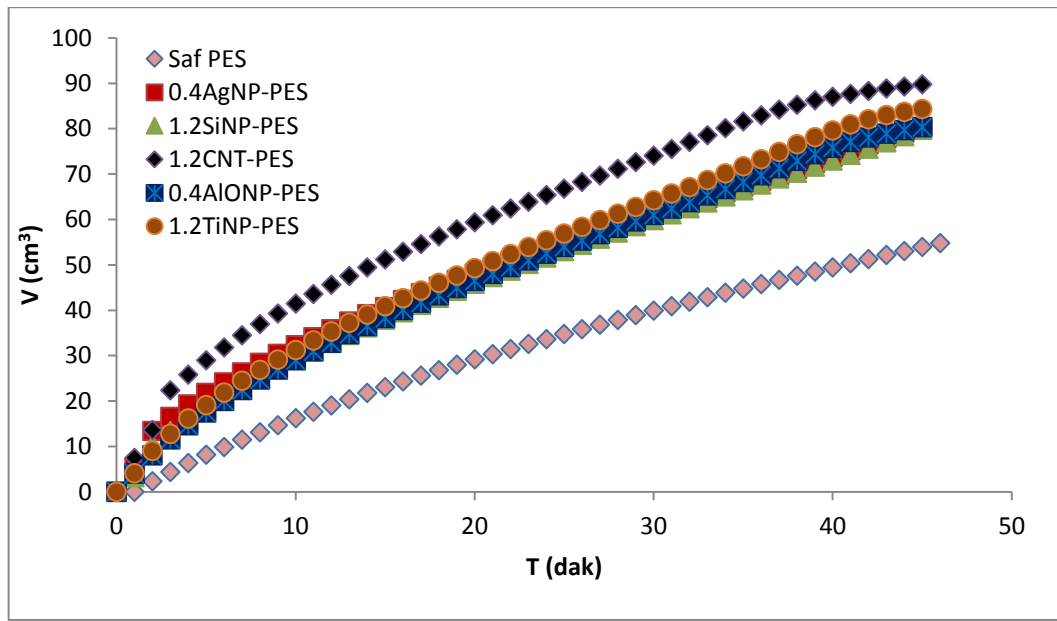
Filtrasyon sonunda girişte ve süzüntüde çözünmüş bakteriyel ürünlerin (SMP) protein ve karbonhidrat analizleri yapılmıştır. Sonuçlar % tutunum oranı olarak hesaplanmış ve Şekil 5. 11'de grafiksel olarak sunulmuştur. Membranların aktif çamur süspansiyonunun süzülmesi sırasında bakteriyel ürünlerin tutunmasında farklı özellikler gösterdiği grafikten görülebilmektedir. Karbonhidrat tutunumu, tüm membranlarda %70'den yüksek değerlere sahip olmuşlardır. Protein tutunumları genel olarak tüm membranlar için %45-60 değerleri arasında olmuştur.



Şekil 5. 11 PS membranların aktif çamur filtrasyonu protein-karbonhidrat tutunum değerleri (%)

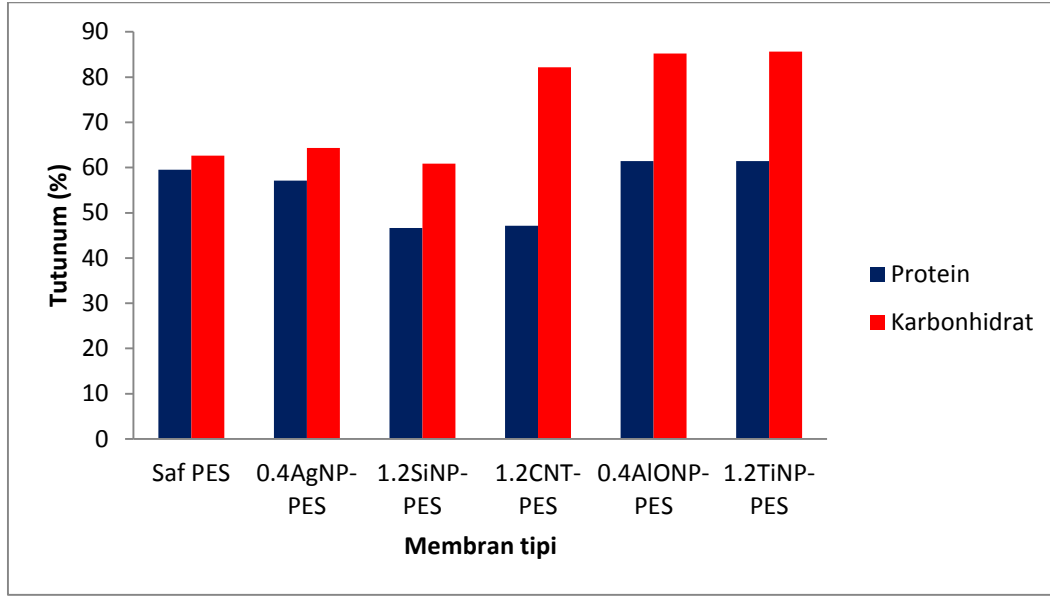
5.2.2. PES polimeri ile yapılmış deney sonuçları

İkinci aktif çamur filtrasyon deneylerinde PES polimeri ile hazırlanmış saf ve nanoparçacıklı membranlar kullanılmış deneyin sonuçları zaman-hacim ölçeğinde grafiksel olarak Şekil 5. 12’de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi 90 mL aktif çamur ile 45 dakikalık filtrasyon süresi sonunda; Saf-PES membran 55 ml, 0.4AgNP-PES membran 80 ml, 1.2SiNP-PES membran 80 ml, 1.2CNT-PES membran 90 ml, 0.4AlONP-PES membran 80 ml, 1.2TiNP-PES membran 84 ml süzüntü toplayabilmiştir. Tüm NP’lerin eklenmesi PS polimerden farklı olarak saf PES’in toplanan hacmini önemli oranlarda arttırmıştır.



Şekil 5. 12 PES membranların aktif çamur süspansiyonu filtrasyon zaman-hacim grafikleri

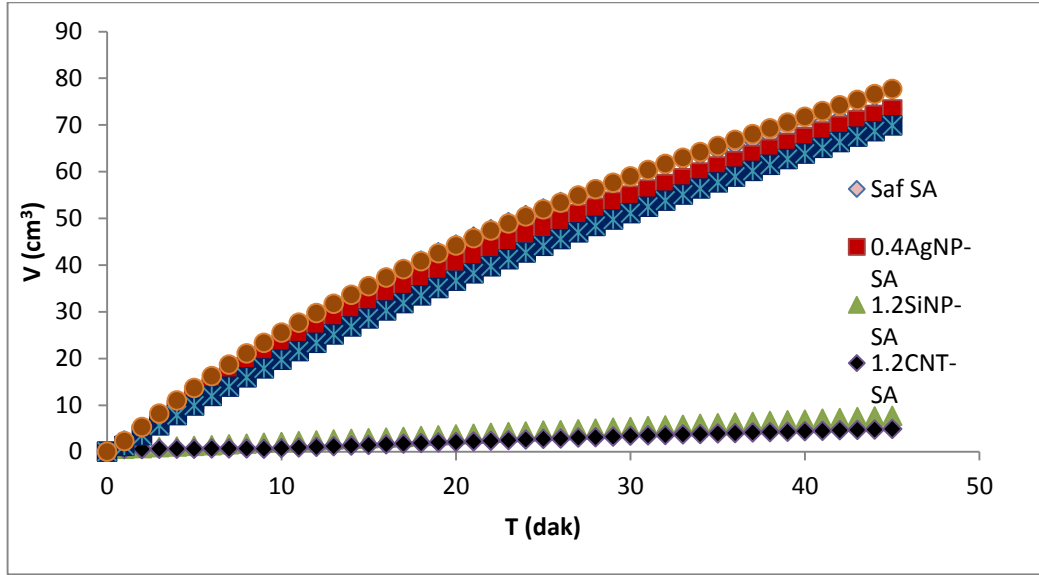
Filtrasyon sonunda girişte ve süzüntüde çözünmüş bakteriyel ürünlerin (SMP) protein ve karbonhidrat analizleri yapılmıştır. Sonuçlar % tutunum oranı olarak hesaplanmış ve Şekil 5. 13’te grafiksel olarak sunulmuştur. Membranların aktif çamur süspansiyonunun süzülmesi sırasındaki bakteriyel ürünlerin tutunmasında farklı özellikler gösterdiği grafikten görülebilmektedir. Karbonhidrat tutunumu, 1.2CNT-PES, 0.4AlONP-PES ve 1.2TiNP-PES membranlarda %80-85 arasında iken saf-PES, 0.4AgNP-PES ve 1.2SiNP-PES membranlarda %60 seviyelerinde kalmıştır. Protein tutunumları genel olarak tüm membranlar için %45-60 değerleri arasında olmuştur.



Şekil 5. 13 PES membranların aktif çamur filtrasyonu protein-karbonhidrat tutunum değerleri (%)

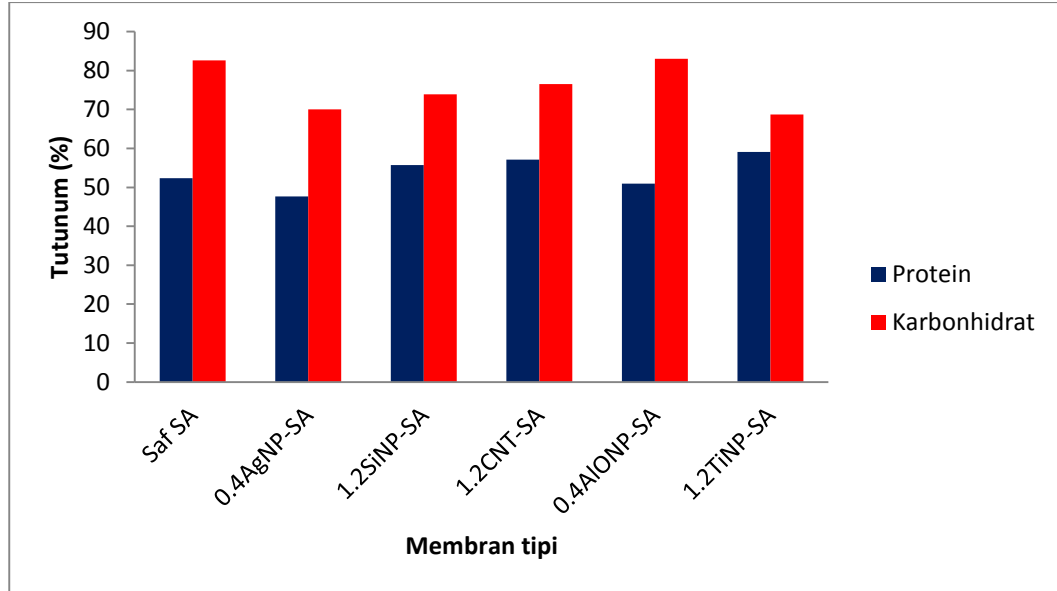
5.2.3. SA polimeri ile yapılmış deney sonuçları

Üçüncü aktif çamur filtrasyon deneylerinde SA polimeri ile hazırlanmış saf ve nanoparçacıklı membranlar kullanılmış deneyin sonuçları zaman-hacim ölçeğinde grafiksel olarak Şekil 5. 14'te gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi 90 mL aktif çamur ile 45 dakikalık filtrasyon süresi sonunda; Saf-SA membran 73 ml, 0.4AgNP-SA membran 73 ml, 1.2SiNP-SA membran 8 ml, 1.2CNT-SA membran 5 ml, 0.4AlONP-SA membran 70 ml, 1.2TiNP-SA membran 78 ml süzüntü toplayabilmiştir. SiNP ve CNT eklenmesi bu deneylerde de SA membranın performansını çok düşürmüştür diğer NP eklentileri Saf SA'nın hacimlerini çok fazla değiştirmemiştir.



Şekil 5. 14 SA membranların aktif çamur süspansiyonu filtrasyon zaman-hacim grafikleri

Filtrasyon sonunda girişte ve süzüntüde çözünmüş bakteriyel ürünlerin (SMP) protein ve karbonhidrat analizleri yapılmıştır. Sonuçlar % tutunum oranı olarak hesaplanmış ve Şekil 5. 15'te grafiksel olarak sunulmuştur. Karbonhidrat tutunumu %70-85 arasında iken protein tutunumları genel olarak tüm membranlar için %50-60 değerleri arasında olmuştur.



Şekil 5. 15 SA membranların aktif çamur filtrasyonu protein-karbonhidrat tutunum değerleri (%)

5.2.4. Aktif çamur filtrasyonunun toplu değerlendirilmesi

PS, PES ve SA membranların aktif çamur filtrasyonundan elde edilen denge durumu akı değerleri Çizelge 5.1 'de toplu olarak verilmiştir. Saf membranların akı değerleri birbirlerine çok yakın çıkmıştır. NP'li membranlarda PES polimerli membranlar en yüksek akı değerlerine sahip olmuşlardır ve akı değerleri birbirlerine yakın çıkmıştır. PS membranlarda da NP eklenmesinin akı değerlerini arttırdığı fakat SA'da çok fazla değişime sebep olmadığı da Tablodan görülebilmektedir.

Çizelge 5. 1 PS, PES ve SA membranların aktif çamur filtrasyonu sonrasında hesaplanan denge akı değerleri.

	$J_{a.çamur} (L/m^2sa)$		
	PS	PES	SA
Saf	39	37	39
0.4AgNP	47	54	40
1.2SiNP	40	49	6
1.2CNT	42	52	4
0.4AlONP	45	52	37
1.2TiNP	44	55	41

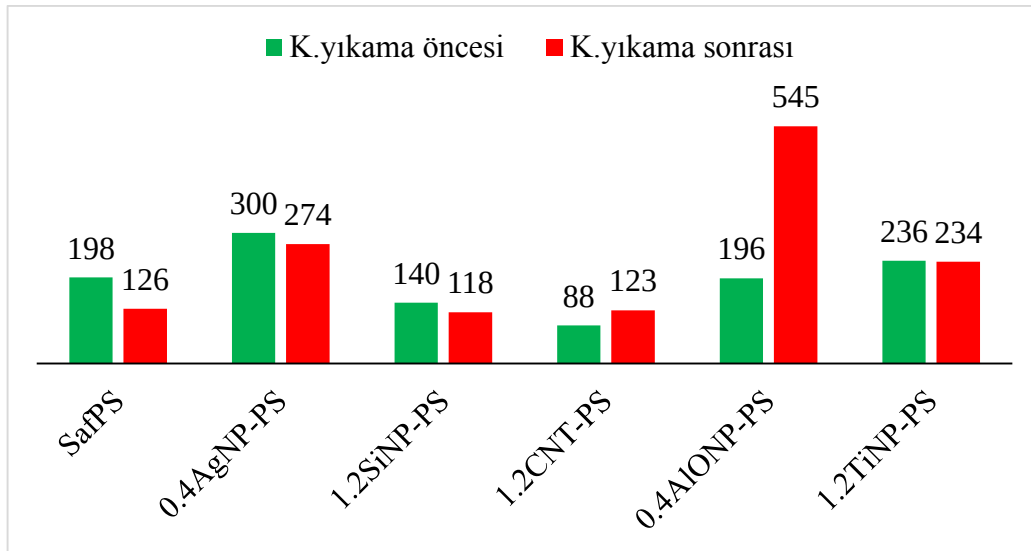
Aktif çamur hem canlı materyalin hem de bakteriyel ürünlerin bulunduğu bir ortamı ifade etmektedir. Bu nedenle, burada elde edilen akı değerleri özellikle membran yüzeyinin bakteri ve bakteriyel ürünler ile kaplandığında akı değerlerinin nasıl değişeceğini görmek için önemlidir. Membranlar arasında aktif çamur filtrasyonunda akı değerlerinde çok fazla bir farklılık görülmemiştir. Örneğin PES membranda AgNP, CNT, AlONP ve TiNP içeren membranların akı değerleri birbirlerine çok benzer çıkmıştır. Benzer şekilde PS polimerli membranlarda tüm membranların SA'da ise SiNP ve CNT'li hariç diğer membranların akı değerleri birbirlerine çok yakın çıkmıştır. Bunun anlamı, aktif çamur filtrasyonu başlatıldığı anda membran yüzeyinin ilk dakikalarda bakteri tarafından kaplanmasıdır, bu süreç ikincil membran tabakasının oluşumuna sebep olur ve filtrasyon ilerledikçe asıl membranın etkisini azaltır. NP eklentili membranlar kullanıldığında membran yüzeyindeki değişimler nedeniyle ilk kirlilik tabakasının farklı olması beklenmektedir.

5.3 Membranların kimyasal yıkamaya karşı olan performanslarının belirlenmesi

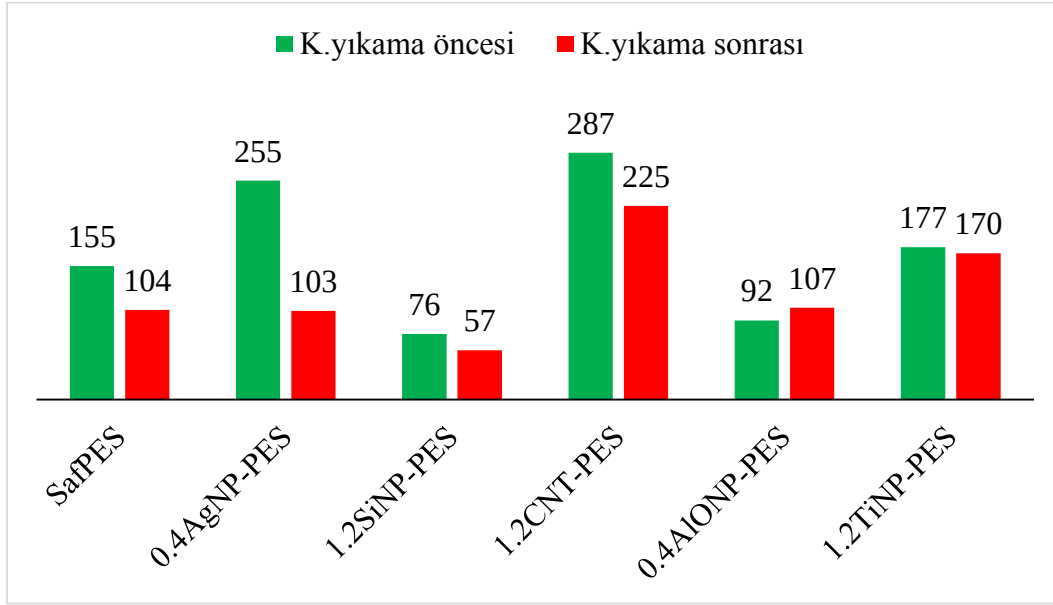
Bu deney setinde üretilmiş olan tüm membranlar NaOH, HCl ve NaOCl yıkama solüsyonları içerisinde yaklaşık bir saat bekletilmiş ve filtrasyon hücresi kullanılarak kimyasal yıkama öncesi ve sonrası geçirgenlik değerleri hesaplanıp kimyasal yıkamanın etkileri tespit edilmiştir. Her bir çözeltinin geçirgenlik değerindeki değişime etkisi membran yapısındaki bozulmaları göstermektedir. Bu deney setinin sonunda en uygun kimyasal ajana karar verilmiştir.

5.3.1 NaOH çözeltisi ile gerçekleştirilen kimyasal yıkama deney sonuçları

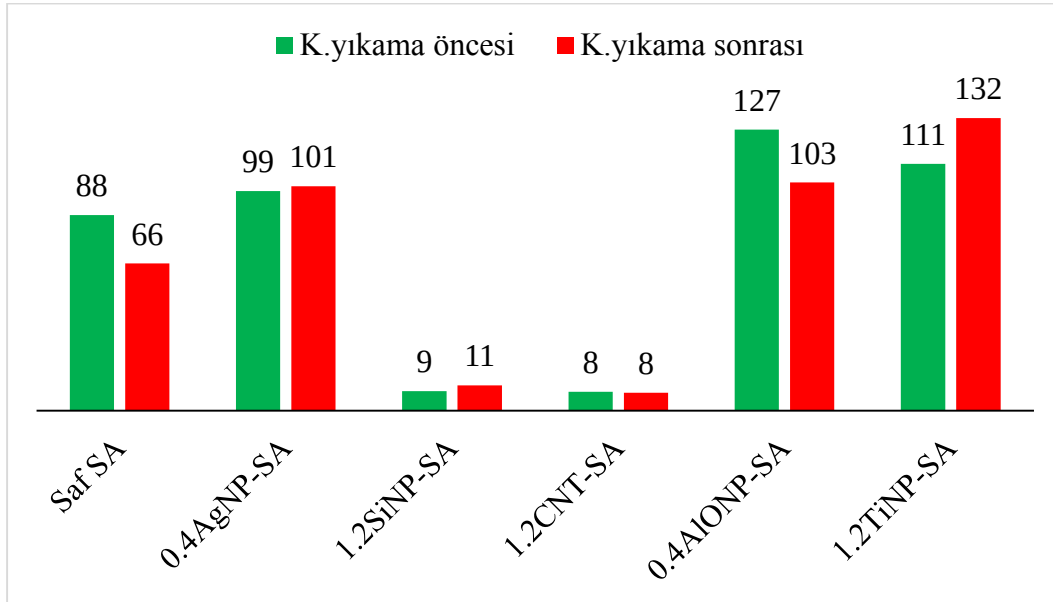
Saf ve NP'li membranların NaOH yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra akı değerlerindeki değişimleri Şekil 5. 16(a-c)'de verilmiştir. Saf ve NP'li PS membranların kimyasal yıkama sonrası akı değerlerindeki değişimleri; Saf-PS, 0.4AgNP-PS ve 1.2SiNP-PS akı değeri düşerken, 0.4AlONP-PS membranda akı değeri yaklaşık üç katına çıkmıştır. 1.2CNT-PS membranın akı değeri bir miktar artarken 1.2TiNP-PS membranın akı değerini hiç değiştirmemiştir. Saf ve NP'li PES membranların NaOH yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra akı değerlerindeki değişimlerine bakıldığında, 0.4AlONP-PES membran hariç diğer membranlarda akı değerleri azalmıştır. Saf ve NP'li SA membranların NaOH yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra akı değerleri; Saf-SA ve 0.4AlONP-SA membranlarda akı değeri düşerken, 1.2TiNP-SA membranda akı değeri artmıştır. Diğer membranlarda akı değeri hemen hemen hiç değişmemiştir.



(a)



(b)



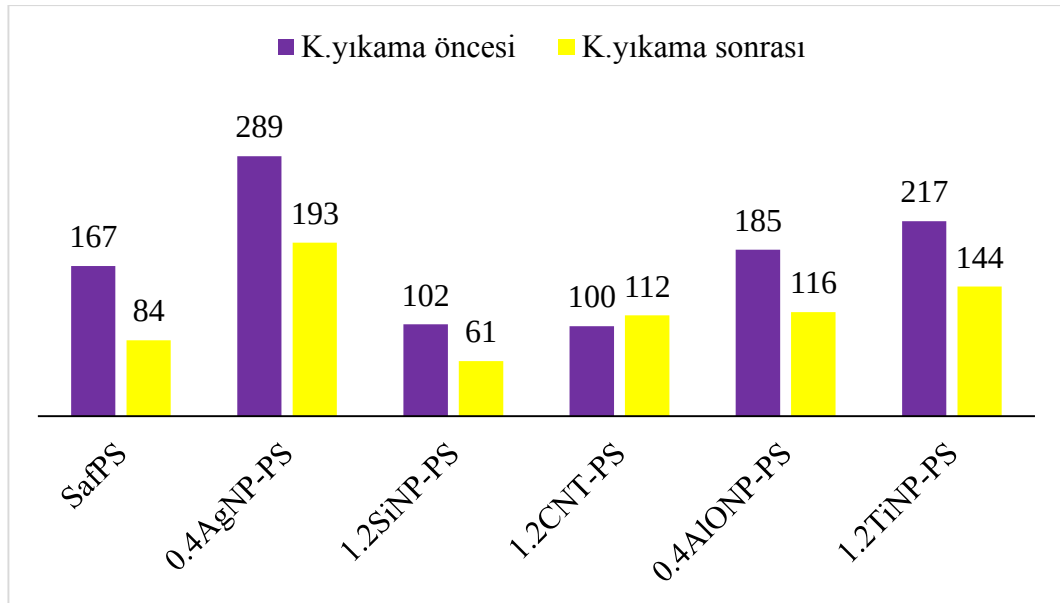
(c)

Şekil 5. 16 Membranların NaOH kimyasal yıkama sonrası akı değerlerindeki değişimler (P=1 bar) (a) PS polimerli membranlar (b) PES polimerli membranlar (c) SA polimerli membranlar.

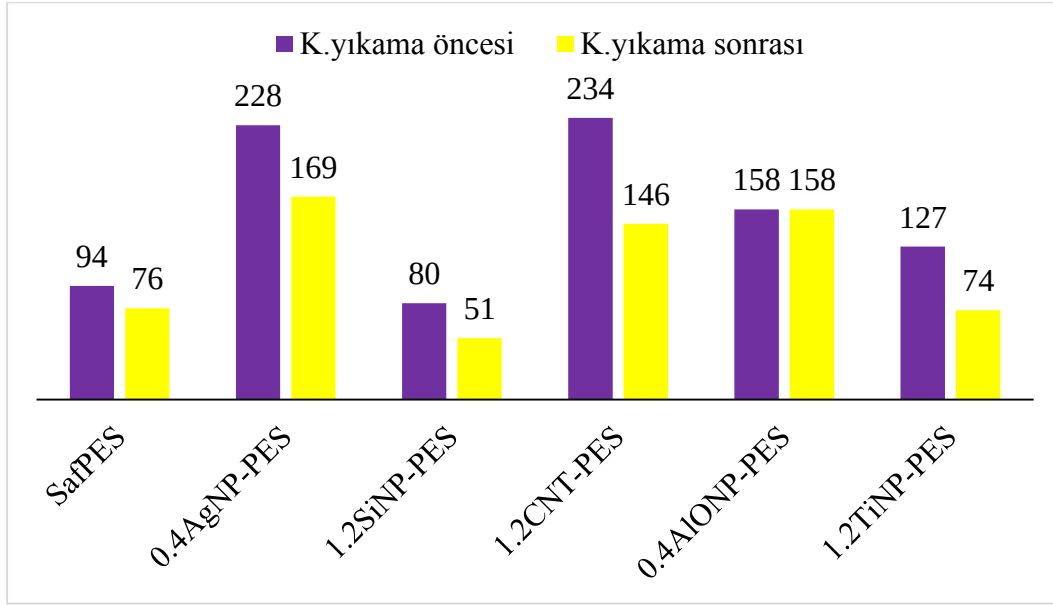
NaOH ile kimyasal yıkamada NP türünden ziyade polimer türünün önemli olduğu ve akı değerlerinin genel olarak azaldığı gözlenmiştir.

5.3.2 HCl çözeltisi ile gerçekleştirilen kimyasal yıkama deney sonuçları

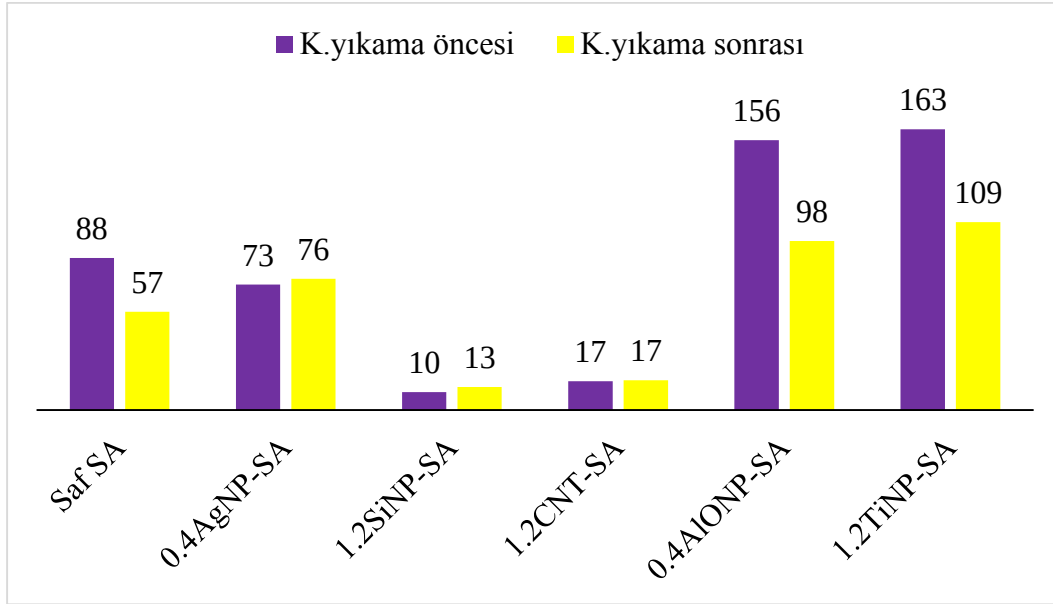
Saf ve NP'li membranların HCl yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra akı değerlerindeki değişimleri Şekil 5. 17(a-c)'de verilmiştir. Saf ve NP'li PS membranların kimyasal yıkama sonrası akı değerlerindeki değişimleri; 1.2CNT-PS hariç tüm membranların akı değerleri azalmıştır. Saf ve NP'li PES membranların HCl yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra akı değerlerindeki değişimlere bakıldığında; 0.4AlONP-PES membran hariç diğer membranların akı değerleri azalmıştır. Saf ve NP'li SA membranların HCl yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra akı değerlerindeki değişimleri; Saf-SA, 0.4AlONP-SA ve 1.2TiNP-SA membranlarda akı değeri düşerken, 0.4AgNP-SA, 1.2SiNP-SA ve 1.2CNT-SA membranlarda akı değeri hemen hemen hiç değişmemiştir.



(a)



(b)



(c)

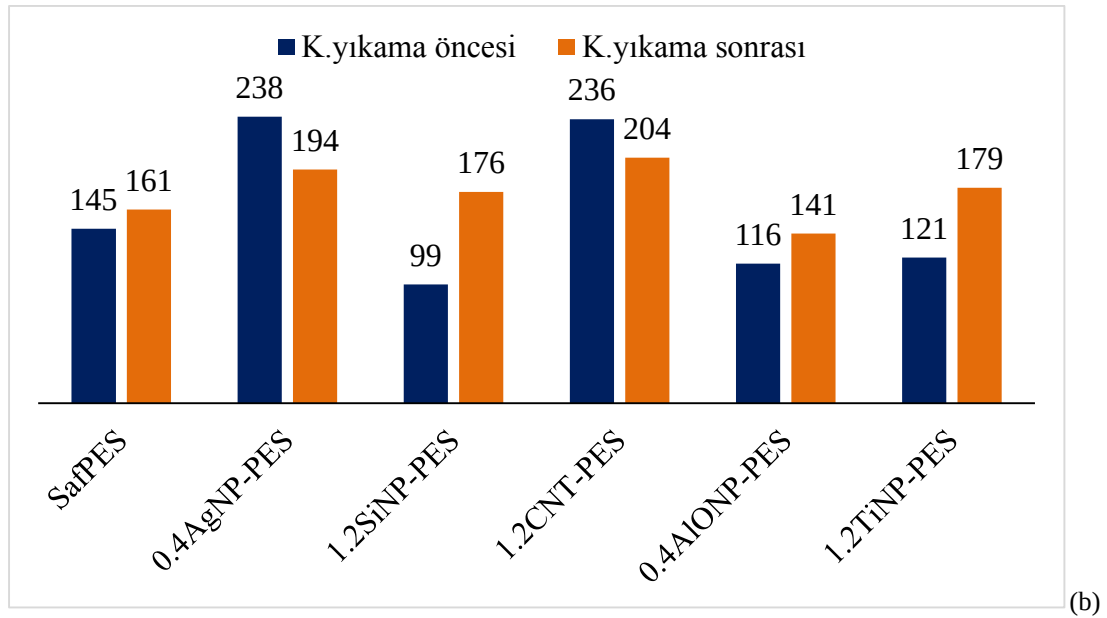
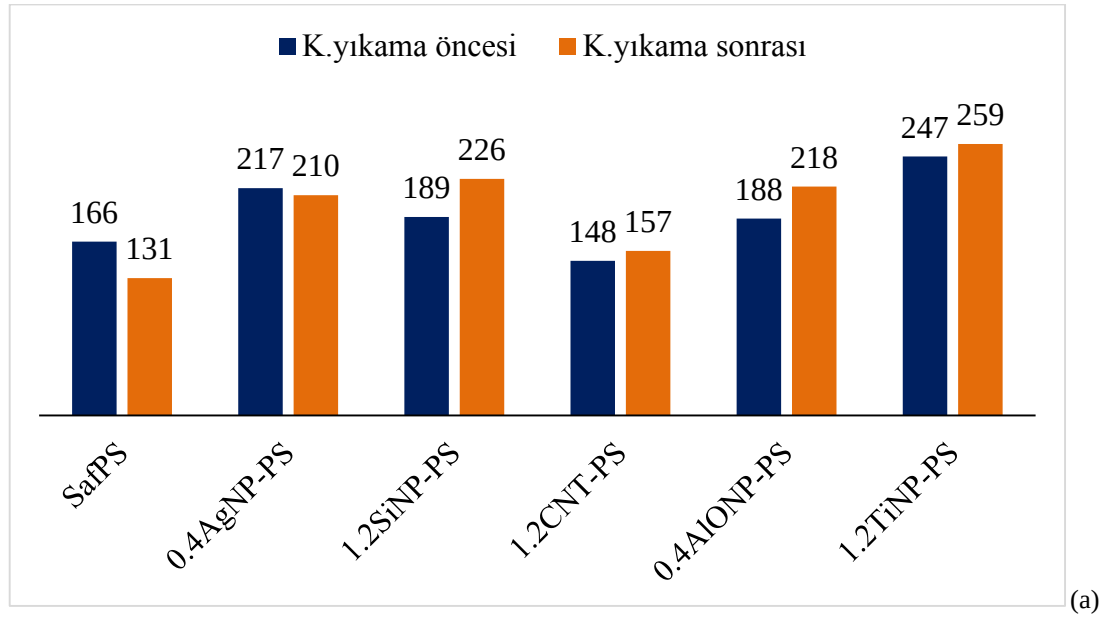
Şekil 5. 17 Membranların HCl kimyasal yıkama sonrası akı değerlerindeki değişimler (P=1 bar) (a) PS membranlar (b) PES membranlar (c) SA membranlar

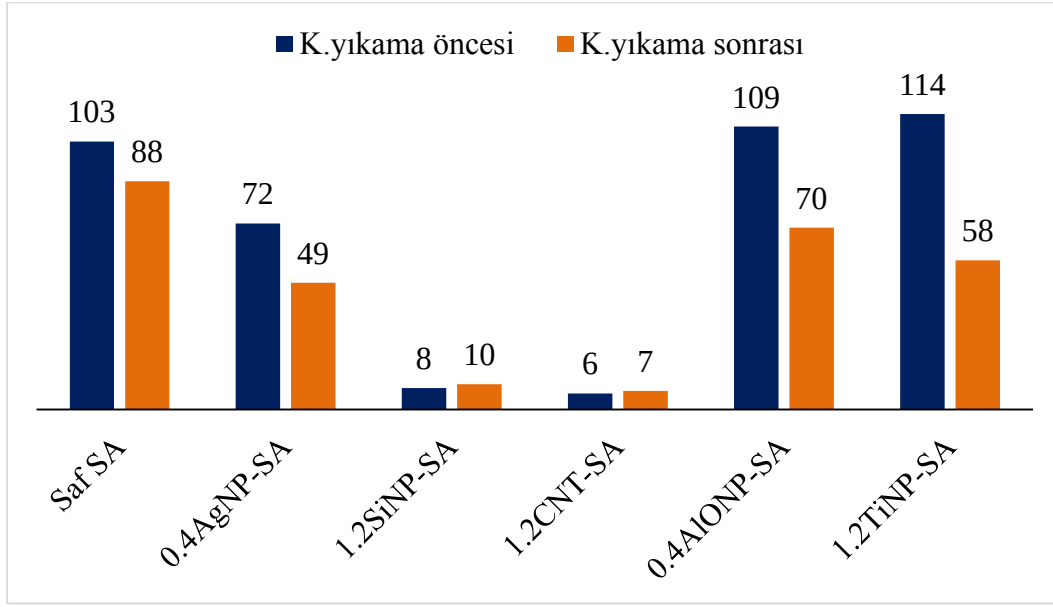
HCl ile kimyasal yıkamada da NP türünden ziyade polimer türünün önemli olduğu ve akı değerlerinin genel olarak azaldığı gözlenmiştir.

5.3.3 NaOCl çözeltisi ile gerçekleştirilen kimyasal yıkama deney sonuçları

Saf ve NP'li membranların NaOCl yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra akı değerlerindeki değişimleri Şekil 5. 18(a-c)'de verilmiştir. Saf ve NP'li PS membranların kimyasal yıkama sonrası akı değerlerindeki değişimleri; saf ve

0.4AgNP-PS hariç tüm membranların akı değerleri artmıştır. Saf ve NP'li PES membranların NaOCI yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra akı değerlerindeki değişimlere bakıldığında; 0.4AgNP-PES ve 1.2CNT-PES membranlar hariç diğer membranların akı değerleri artmıştır. Saf ve NP'li SA membranların NaOCI yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra akı değerlerindeki değişimler; 1.2SiNP-SA ve 1.2CNT-SA membranlar hariç tüm membranların akı değerleri azalmıştır.





(c)

Şekil 5. 18 Membranların NaOCI kimyasal yıkama sonrası akı değerlerindeki değişimler (P=1 bar) (a) PS membranlar (b) PES membranlar (c) SA membranlar

NaOCI ile kimyasal yıkamada da NP türünden ziyade polimer türünün önemli olduğu ve akı değerlerinin genel olarak arttığı gözlenmiştir.

Gerçekleştirilen kimyasal yıkama deneyleri sonucunda, geçirgenlik değerlerindeki farklılıklara bakarak en uygun temizleme ajanının 1N HCl çözümü olduğu görülmüştür.

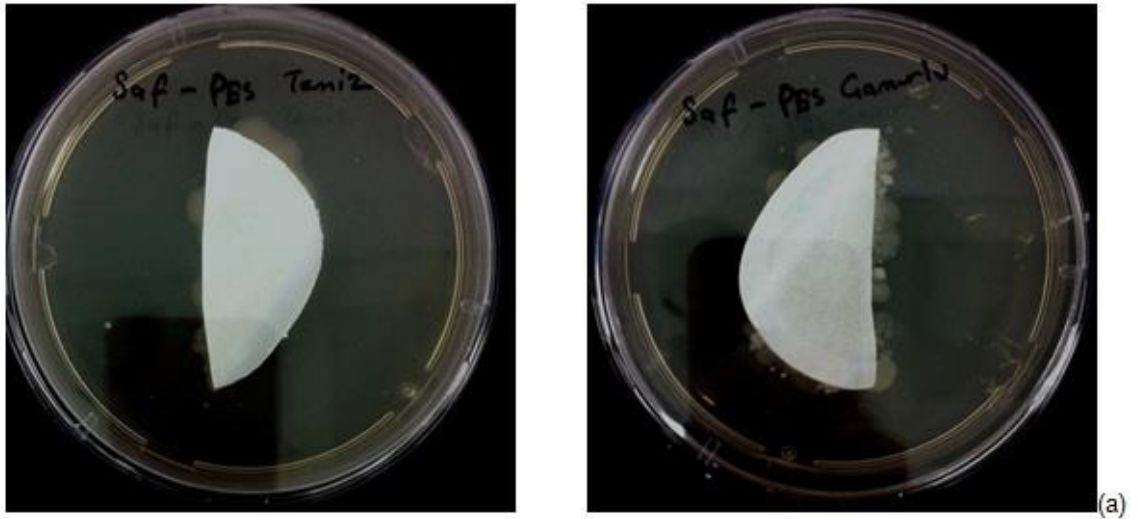
5.4 Saf ve nanomateryalli membranlarda aktif çamur filtrasyon sonrasında gerçekleştirilen yüzey analizleri

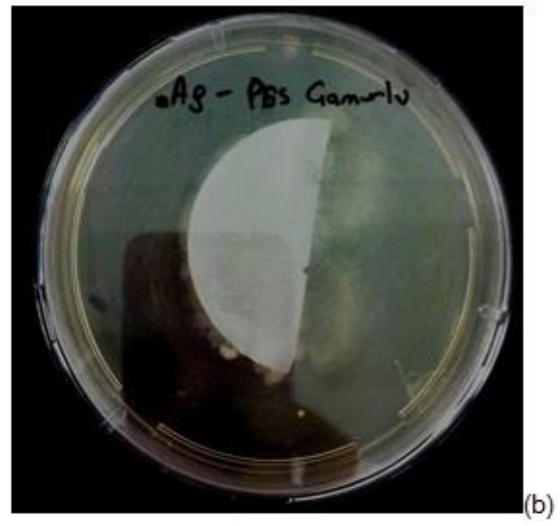
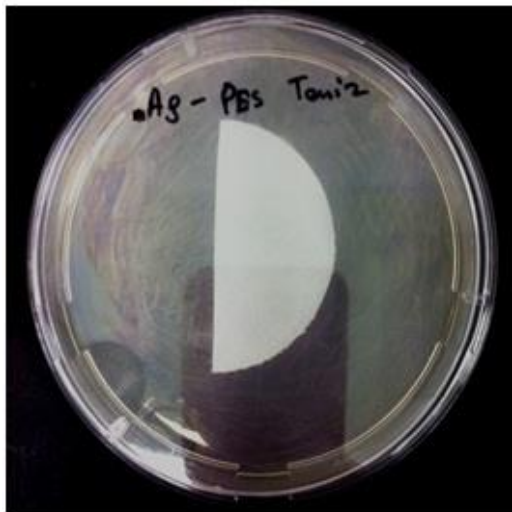
Şuana kadar yapılan deneylerden (karakterizasyon deneyleri, aktif çamur ile gerçekleştirilen klasik filtrasyon deneyleri ve kimyasal yıkama performans deneyleri) aktif çamur filtrasyonu için en yüksek performansa sahip polimerin PES olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bundan sonraki deney setlerinde daha çok bu polimer üzerine yoğunlaşmış ve MBR çalışmak üzere uygun NP türünün bulunması için deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deney setinde ilk olarak saf ve NP'li PES membranlardan aktif çamur filtrasyonu gerçekleştirilmiş ve yüzeydeki bakterilerin üremelerinin devam edip etmediğini görmek için kirli membranlar ve yüzeyi fiziksel olarak temizlenmiş membranlar kullanılarak katı besiyerlerinde canlılık testi yapılmıştır bu amaçla membranlar filtrasyon sonrası katı agar ortamında 24 sa, 37°C'de inkübe edilmişlerdir. İkinci olarak PES polimerli membranlardan yine aktif

çamur filtre edilmiş ve membran yüzeylerindeki çamurun tümü toplanıp bakteriyel ürünlerin (SMP ve EPS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Üçüncü olarak ise yine aktif çamur filtrasyonu sonrası kirli membranların SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

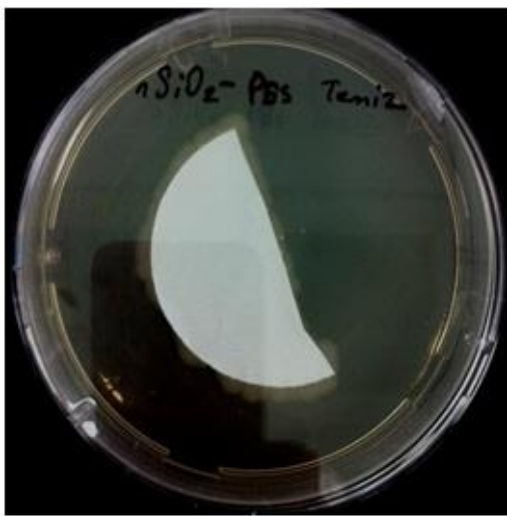
5.4.1 Aktif çamur filtrasyonu ile gerçekleştirilmiş canlılık testi sonuçları

Aktif çamur süspansiyonu ile gerçekleştirilmiş canlılık testine ait fotoğraflar Şekil 5. 19(a-f)'de verilmiştir. Deneylerde filtrasyon sonucunda aktif çamur ile kirlenmiş membranların yarısı kek tabakası ile birlikte yarısı ise yüzeyi temizlendikten sonra agara yerleştirilmiştir. Resimlerdeki kodlamalarda da temiz kısaltması yüzeyi temizlenen membranları, çamurlu kodlaması ise yüzeyinde kek olan membranları ifade etmektedir. Bu deneylerden SiNP, CNT ve TiNP materyallerinin yüzeydeki bakteri büyümesini engelleyici yönde hiçbir etkisi görülmemektedir. Hatta en fazla büyümenin CNT'li membranda olduğu söylenebilir. Bunun yanında AgNP'li membranda özellikle yüzeyi temizlendikten sonra agar platede hiçbir büyümenin olmadığı görülmüştür (5.19-b). Yine bu membranın yüzeyinde çamur tabakası varken de büyümenin diğerlerinden daha az olduğu gözlenmiştir. AlONP içeren membranlarında yüzeylerinde diğer membranlara göre daha az bir büyümenin olduğu da resimlerden anlaşılmaktadır.





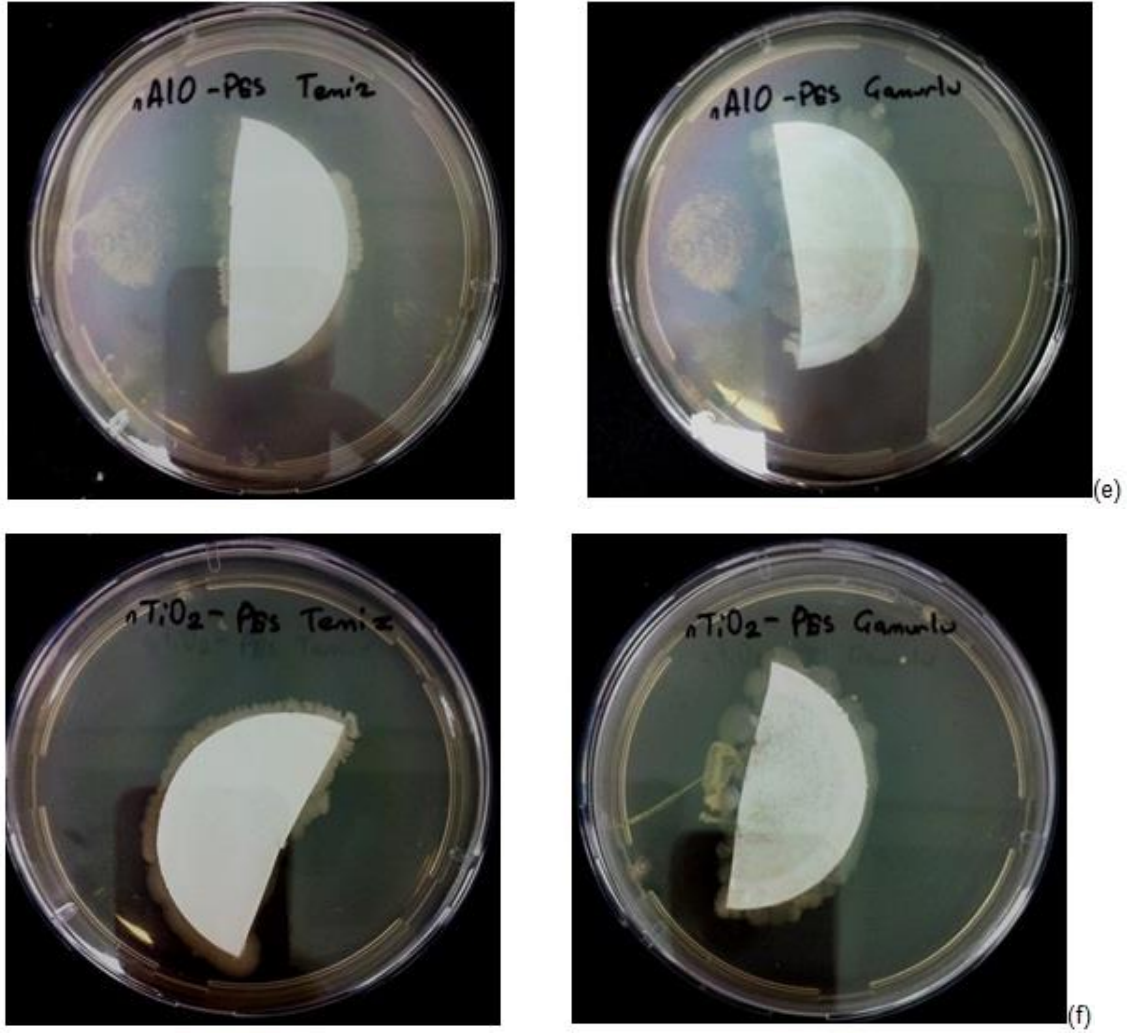
(b)



(c)



(d)

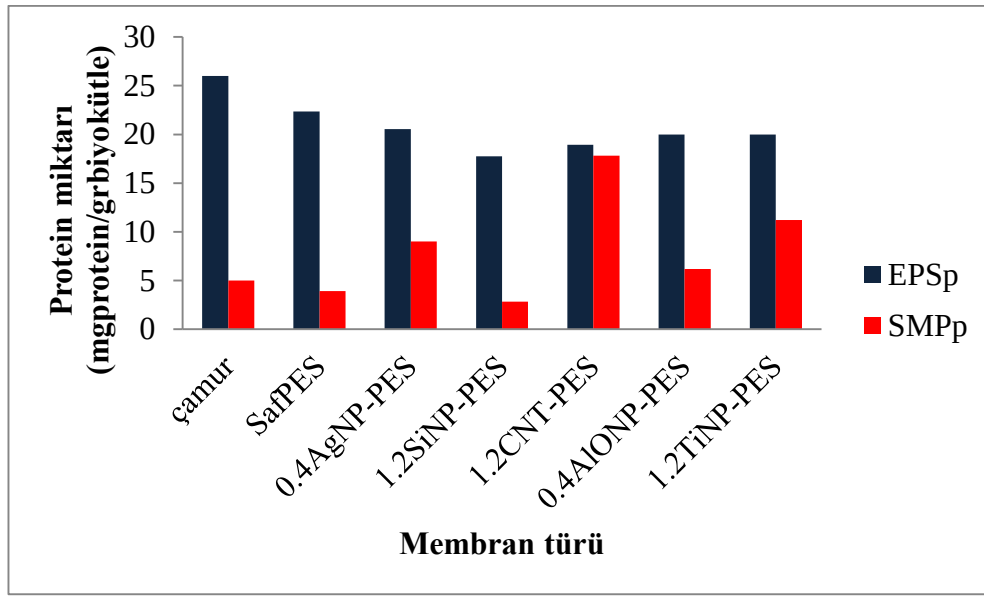


Şekil 5. 19 A.çamur filtrasyonu sonrasında gerçekleştirilen canlılık testine ait fotoğraflar

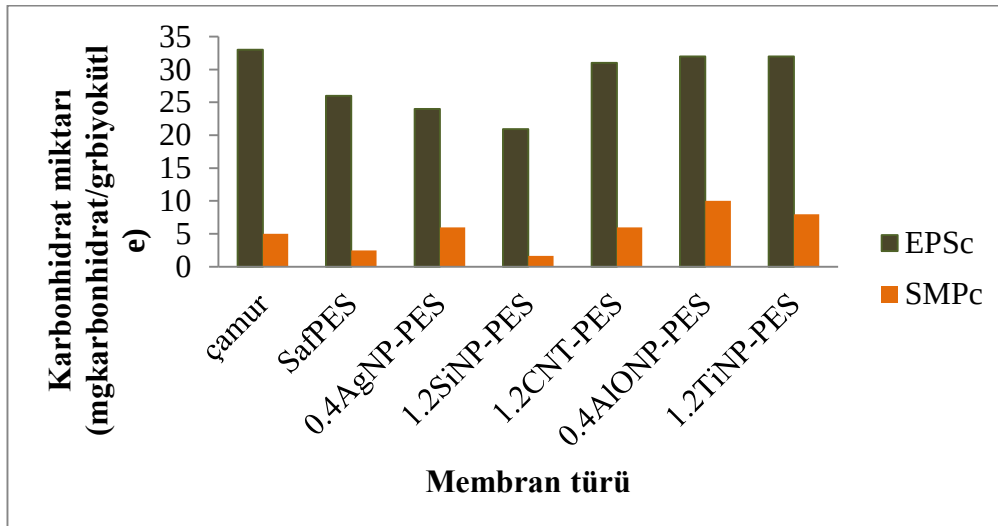
5.4.2 Membran yüzeyinde SMP ve EPS analiz sonuçları

Aktif çamur süspansiyonunun filtrasyonu sonrasında gerçekleştirilmiş olan bakteriyel ürünlerin (SMP ve EPS) analiz sonuçları Şekil 5. 20(a-b)'de verilmiştir. Canlılık testinden de görülebileceği gibi kirli membranların yüzeylerindeki yaşayan bakteri miktarı birbirlerinden farklı dolayısıyla yüzeydeki SMP ve EPS miktarlarında birbirinden farklı olması beklenmektedir. Grafikten çamurdaki EPS'nin büyük çoğunluğunun membran yüzeylerinde biriktiği görülmektedir. EPS bakteri ile birlikte hareket eden bir yapıdır dolayısıyla kısa süreli filtrasyonlarda membran yüzeylerinde EPS'de çok büyük farklılıklar beklenmemektedir. Fakat grafikten de görülebileceği gibi AgNP, CNT ve TiNP içeren membranların yüzeylerindeki SMP'lerde önemli farklılıklar gözlenmiştir. SMP, bakterilerin büyümeleri veya parçalanmaları sırasında, hücre içinden ortamdaki sıvıya herhangi bir kuvvetin uygulanmasına gerek

kalmadan karışan materyallerdir, bu nedenledir ki SMP analizinde sadece fiziksel ekstraksiyon uygulanır. Bu ekstraksiyon ile bakteriyel hücreler ortamdan ayrılır ve suda serbest halde dolaşan SMP molekülleri analiz edilir. AgNP, CNT, AlONP ve TiNP içeren membranların yüzeylerinde farkedilir seviyede SMP'lerin artması bu membran yüzeylerinde ya bakterilerin çoğalması yada parçalanması anlamına gelmektedir. Kısa süreli filtrasyonda bakterilerin bu kadar çoğalması mümkün görünmediğinden SMP'deki artışın bu membran yüzeylerinde büyük olasılıkla hücre parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



(a)



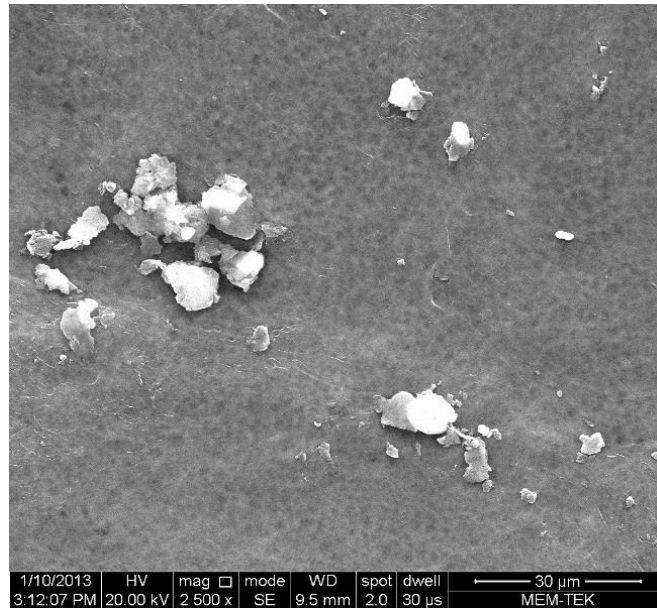
(b)

Şekil 5. 20 PES polimerli membranların yüzeyindeki SMP-EPS analiz sonuçları (a) Protein miktarları (b) Karbonhidrat miktarları.

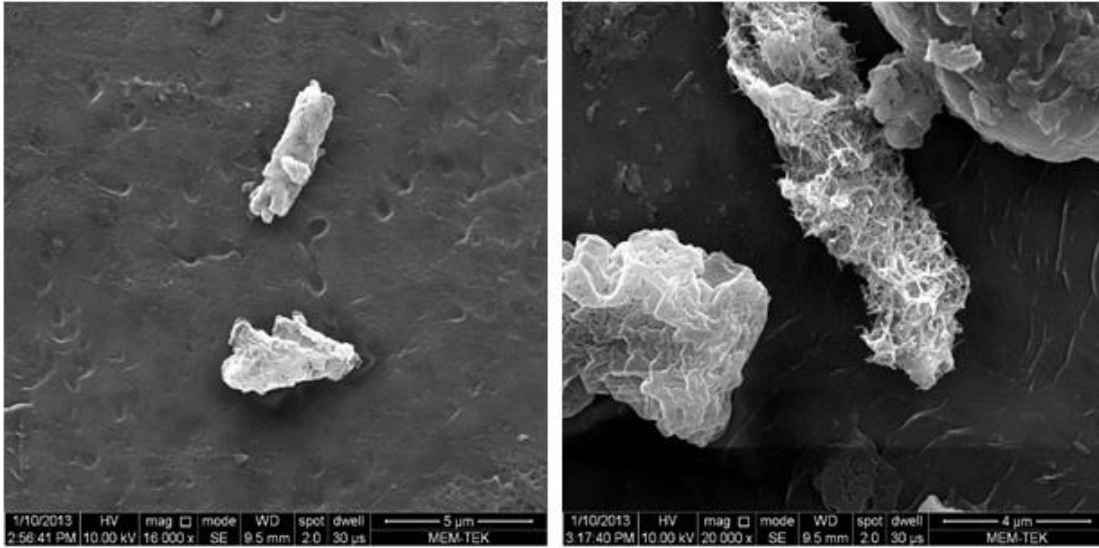
5.4.3 SEM analiz sonuçları

Aktif çamur süspansiyonunun filtrasyonu sonrasında gluteraldehit çözeltisinde bekletilmiş membran yüzeylerinde gerçekleştirilmiş olan SEM analiz sonuçları Şekil 5.21-5.26’ da verilmiştir. Gluteraldehit çözeltisi içerisinde bekletme sırasında membran yüzeyindeki çamur yığının çoğu su ortamına geçmiştir. Böylelikle membran yüzeylerinin tamamen bakteriyle kaplı olmasına engel olunmuş temizleme için herhangi bir kuvvet uygulanmadığından yüzeye biraz daha fazla bağlanmış ilk kirlilik tabakasının görünmesi de sağlanmıştır. Yüzey fiziksel bir kuvvetle temizlendiğinde membran yüzeyindeki kirlilik tabakasının çoğu kaybedilmektedir. Membran yüzeyi hiç temizlenmeden tamamen çamur ile birlikte kurutulduğunda ise yüzeyde sadece bakteri yığını görülmektedir. Dolayısıyla burada uygulanan teknik ile yüzeyde seçimli olarak kalan kirlenme tabakasının görülmesi amaçlanmıştır. SEM analizleri deneyin yapıldığı gün gerçekleştiğinden beklemeden kaynaklanan değişimlerde engellenmiştir.

Şekil 5. 21’de Saf PES membranların SEM resimleri verilmiştir. Saf membranların yüzeylerine bakıldığında, yüzeyde birtakım çamur floklarının ve kalıntılarının görüldüğü söylenebilir. Fakat genel olarak membran yüzeyinde büyük yapıların bulunduğu görülmektedir.

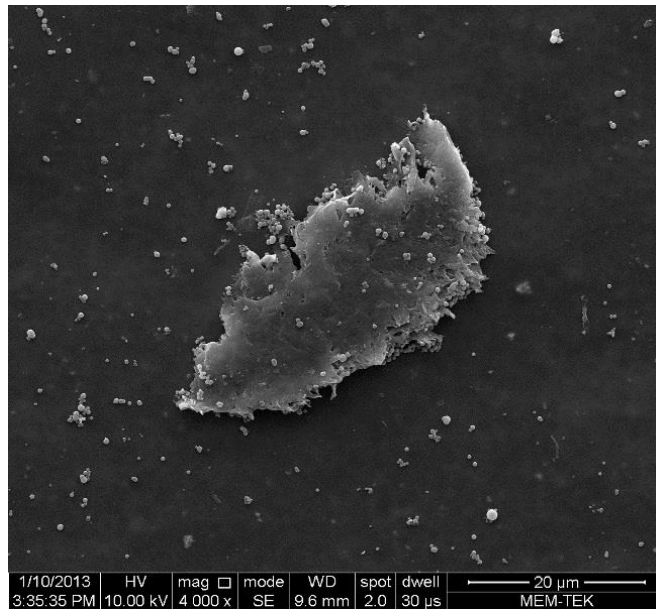


Şekil 5. 21 Saf PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz sonuçları

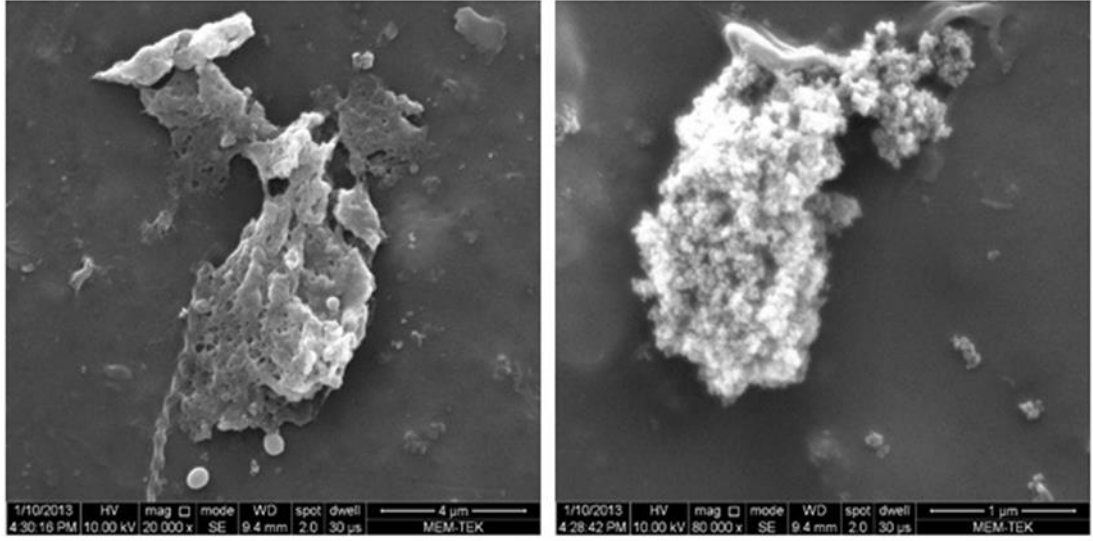


Şekil 5. 21 Saf PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz sonuçları(devamı)

Şekil 5. 22’de 0.4AgNP-PES membranların SEM resimleri verilmiştir. 0.4AgNP-PES membranın yüzeyine bakıldığında kalıntı çamur floklarının ve ürünlerinin yanında AgNP olduğu düşünülen bir takım kimyasal kümelerinin olduğu görülmektedir.

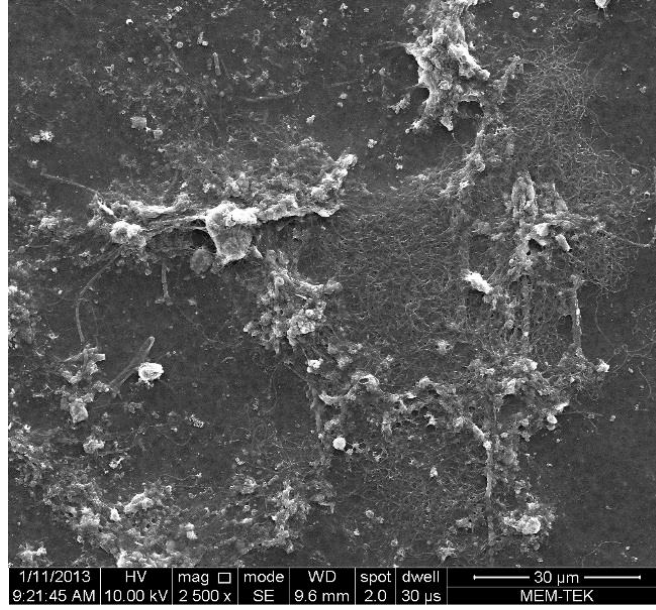


Şekil 5. 22 0.4AgNP-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz sonuçları .

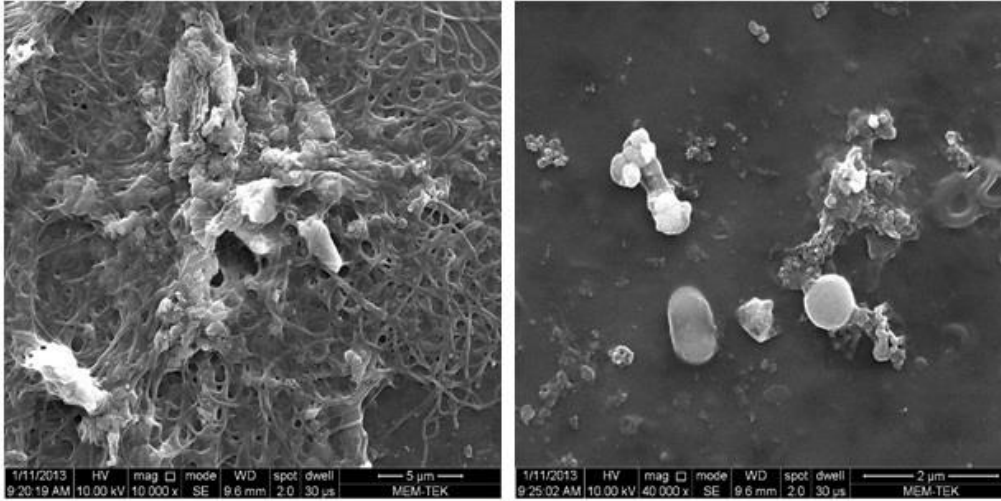


Şekil 5. 22 0.4AgNP-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz sonuçları.(devamı)

Şekil 5. 23'te 1.2CNT-PES membranların SEM resimleri verilmiştir. 1.2CNT-PES Membranın yüzeyine bakıldığında ise hem CNT yapılarının hem de bakteriyel kalıntıların yüzeyde yüksek miktarda bulunduğu söylenebilir özellikle bazı CNT yığınlarının olduğu bölgelerde bu birikimlerin olduğu görülebilmektedir. Bu kalıntılar suyla yıkama ile yüzeyden giderilememiştir. Yüzeydeki SMP-EPS analizlerindeki CNT'li membranın yüzeyinde bulunmuş olan yüksek SMP içeriği ile bu analizin birbirini desteklediği söylenebilir.

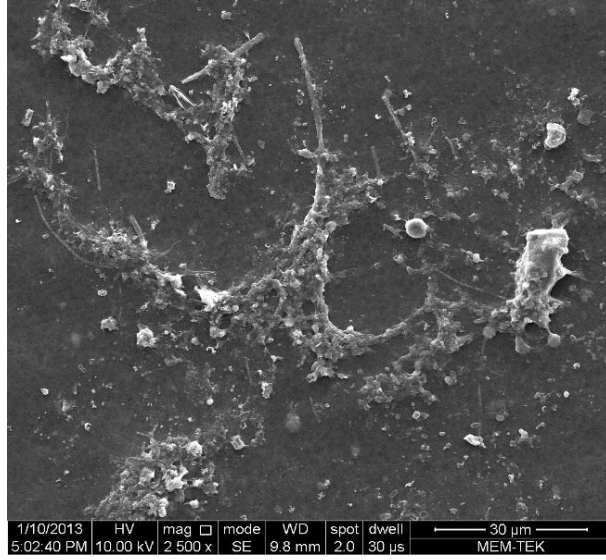


Şekil 5. 23 1.2CNT-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz sonuçları.

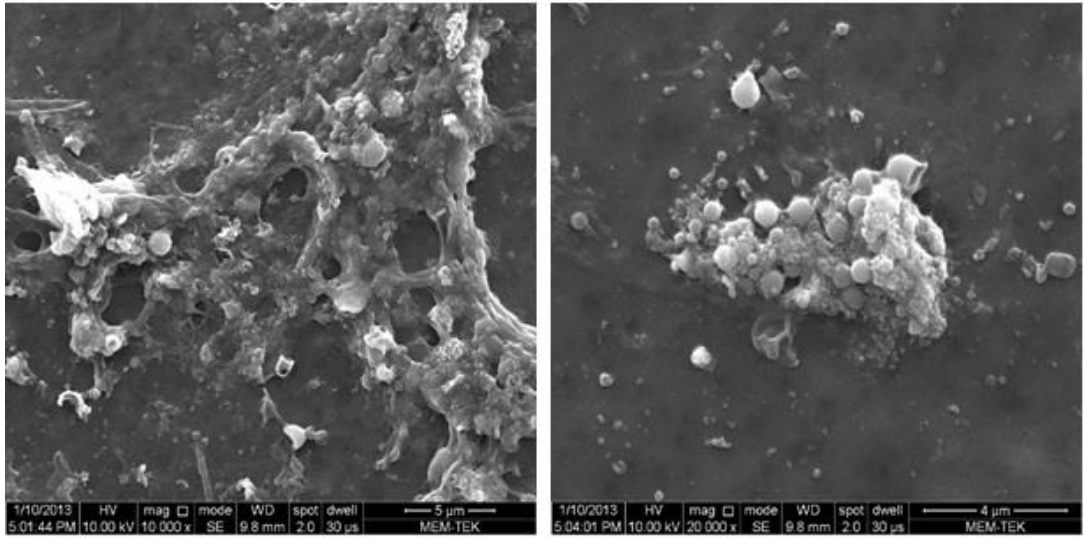


Şekil 5. 23 1.2CNT-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz sonuçları.(devamı)

Şekil 5. 24'te 0.4AlONP-PES membranların SEM resimleri verilmiştir. 0.4AlONP-PES membranın yüzeyine bakıldığında 1.2CNT-PES membrana benzer şekilde yüzeyde hem yüksek miktarda bakteriyel kalıntıların hem de 0.4AgNP-PES membran yüzeyine bolca görünen kimyasal kümelerinin bulunduğu söylenebilir. Yüzeydeki SMP-EPS analizlerinde AlONP'li membranın yüzeyinde bulunmuş olan özellikle yüksek SMP_c içeriği ile SEM resminin birbirini desteklediği söylenebilir.

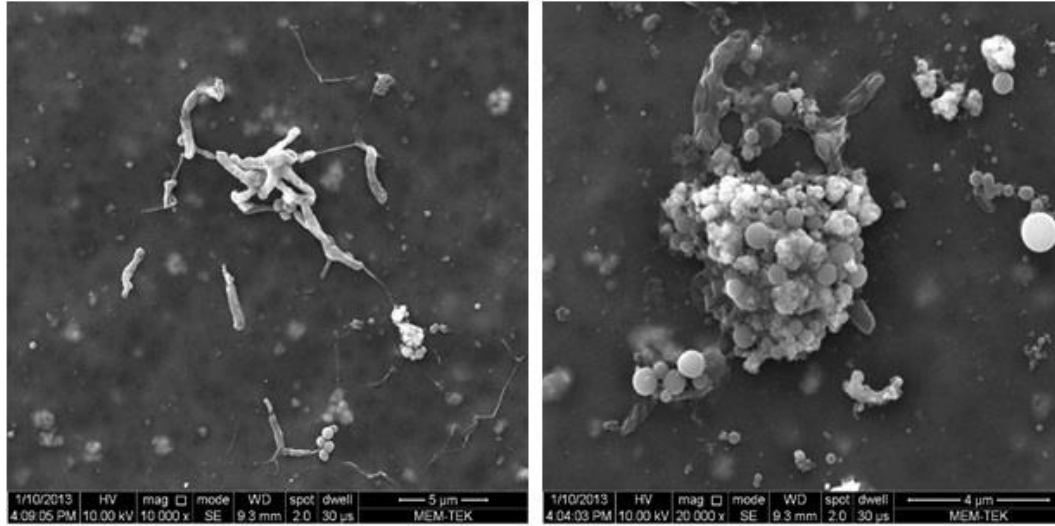


Şekil 5. 24 0.4AlONP-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz sonuçları.



Şekil 5. 24 0.4AlONP-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz Sonuçları (devamı).

Şekil 5. 25’da 1.2TiNP-PES membranların SEM resimleri verilmiştir. Son olarak 1.2TiNP-PES membranın yüzeyine bakıldığında, diğer membran yüzeylerinden çok farklı bir bakteri yığının olduğu görülmektedir. Özellikle bakteriler arasındaki filamentler bu resimlerde çok net görülebilmektedir. Altta sağda bulunan öbeğin literatürdeki karşılaştırmalarda TiNP yığını olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5. 25 1.2TiNP-PES membrana ait kirli membran yüzeylerinin SEM analiz sonuçları (devamı)

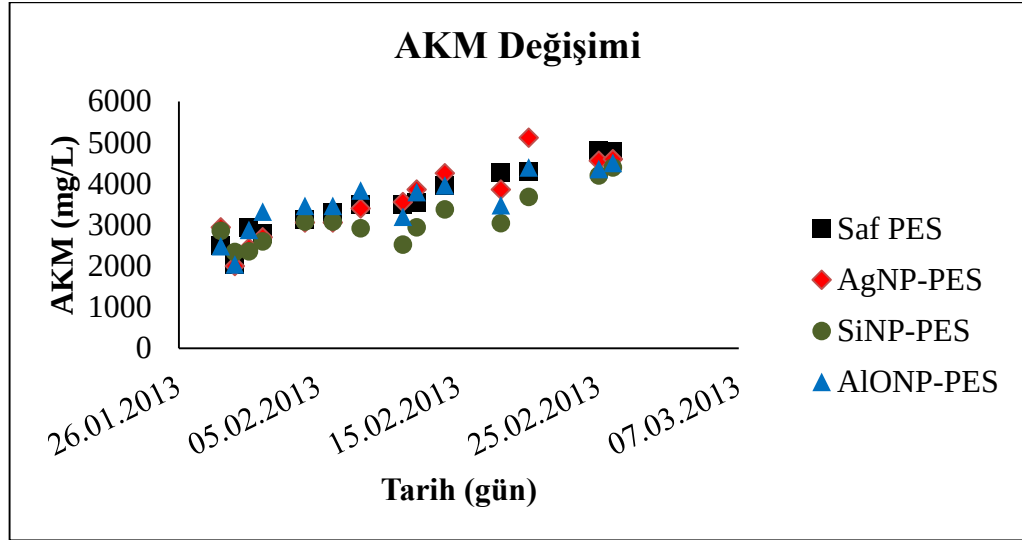
5.5 MBR deney sonuçları

Yapılan filtrasyon deneyleri sonucunda MBR sisteminde kullanılmak üzere PES polimeri ve AgNP, SiNP ve AlONP nanoparçacıkları seçilmiştir. AgNP ve AlONP olası antibakteriyel etkileri nedeniyle, SiNP ise membran özelliklerini iyileştirici yönde etki ettiği için seçilmişlerdir. TiNP'nin beklenenden daha az antibakteriyel etki göstermesi ve aynı zamanda UV altında sürekli aktifleştirilmesi gerektiğinden bu nedenle MBR'da uzun süreli kullanımı maliyeti arttıracığından seçilmemiştir. CNT'nin de benzer şekilde aktif çamur filtrasyonu sırasında çok fazla bir antibakteriyel etki yaratmadığı gözlenmiştir ve yine sağladığı filtrasyon performans artışının uzun süreli kullanımda fayda sağlamayacağı ve birim maliyetinde yüksek olması nedeniyle MBR'da kullanılmak için tercih edilmemiştir. MBR'daki çalışmalarda ilk işletim periyodunda (30 günlük) MBR'da sonsuz çamur yaşı ile çalışılmış ve membranlar haftada bir kere fiziksel olarak temizlenmişlerdir. İkinci işletim periyodunda (30-35 günlük) ise modüllere yeni membranlar yerleştirilmiş ve çamur yaşı 50 gün olarak ayarlanmış ve membranlar hergün fiziksel olarak temizlenmişlerdir.

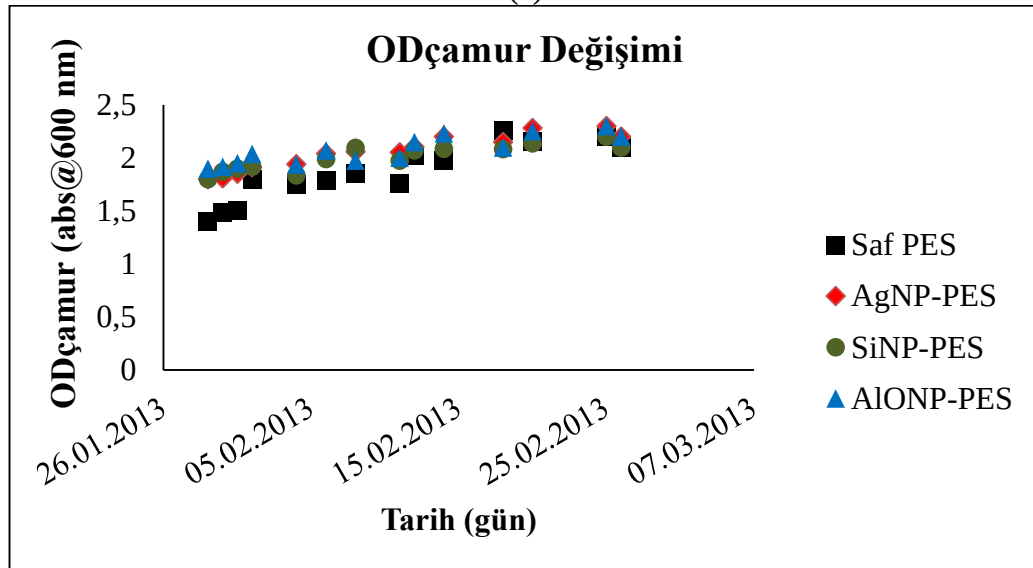
5.5.1 Birinci işletim periyodunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi (sonsuz çamur yaşı, haftada bir fiziksel temizleme)

İlk işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde yapılan analizlerden AKM, OD_{çamur} ve VIS_{çamur} sonuçları Şekil 5. 26 (a-c)'de gösterilmiştir. AKM ve

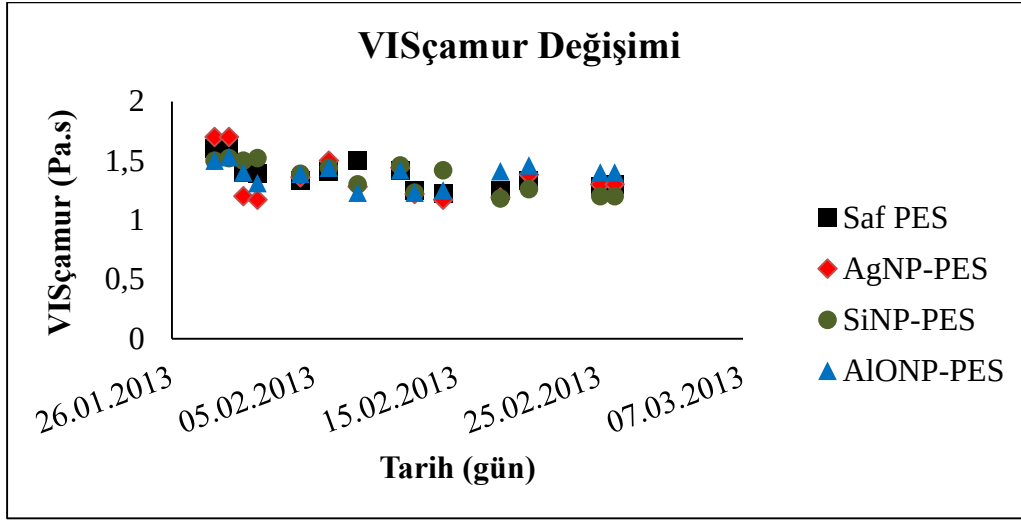
OD_{çamur} değerleri grafikten görülebileceği gibi birbirleriyle orantılı bir şekilde artmıştır. Çamur yaşının sonsuz seçilmesi diğer bir ifadeyle sistemden hiç çamur atılmaması AKM değerlerinin artmasına dolayısıyla OD değerlerinin artışına sebep olmuştur. Viskozite değerleri ise ilk günler yüksek değerlerde olmasına rağmen kısa süre içerisinde denge durumuna ulaşmıştır.



(a)



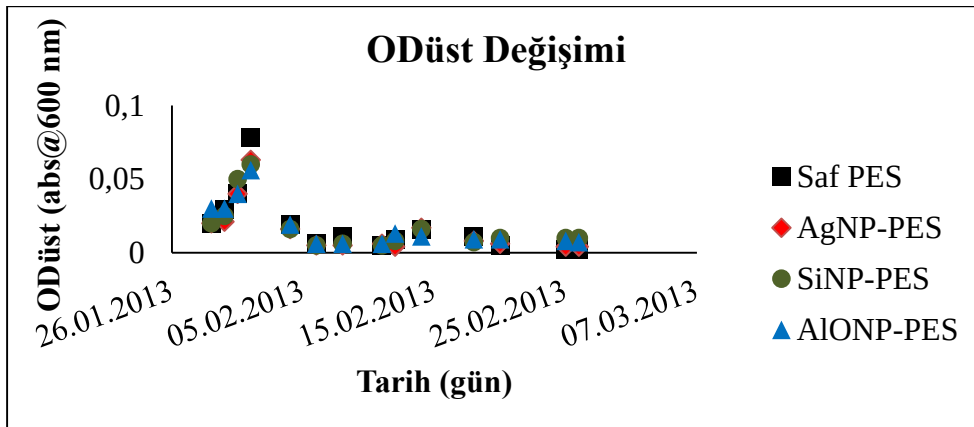
(b)



(c)

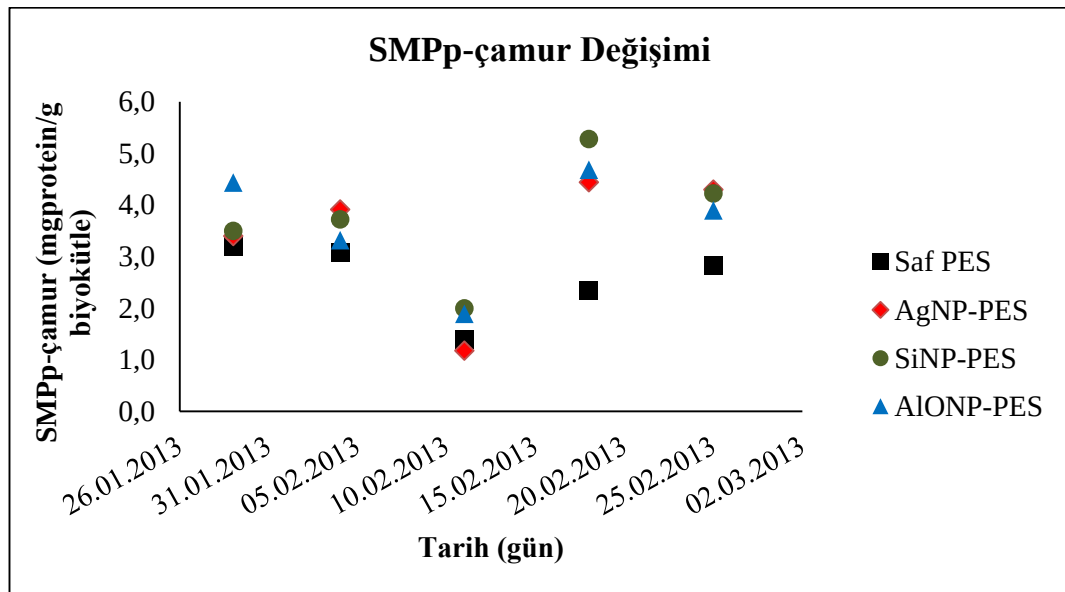
Şekil 5. 26 İlk işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde gerçekleştirilmiş (a) AKM, (b) ODçamur ve (c) VISçamur analiz sonuçları.

Çamurun çökelme özelliklerinin ve dolayısıyla çamurda çökelme problemlerine sebep olabilen ağırsı çamur floklarının oluşumunun ve aynı zamanda membranda kirlenmeye sebep olduğu düşünülen bakteriyel salgıların göstergesi olan OD_{üst} analiz sonuçları Şekil 5. 27’de gösterilmiştir. Grafikten görülebileceği gibi özellikle membran deneylerinin ilk günlerinde tüm membran haznelerinde OD_{üst} değerleri hızlı bir şekilde artmış daha sonra azalıp işletimin son günlerinde dengeye ulaşmıştır. Bu, sistemin ilk çalışma sürelerinde çamurun dengeye ulaşma mekanizmasının da bir göstergesi olmuştur. AKM değerleri artmasına rağmen, OD_{üst} değerlerinin denge durumunda olması da çamurun işletim sistemine ve laboratuvar ortamına alıştığını göstermektedir.

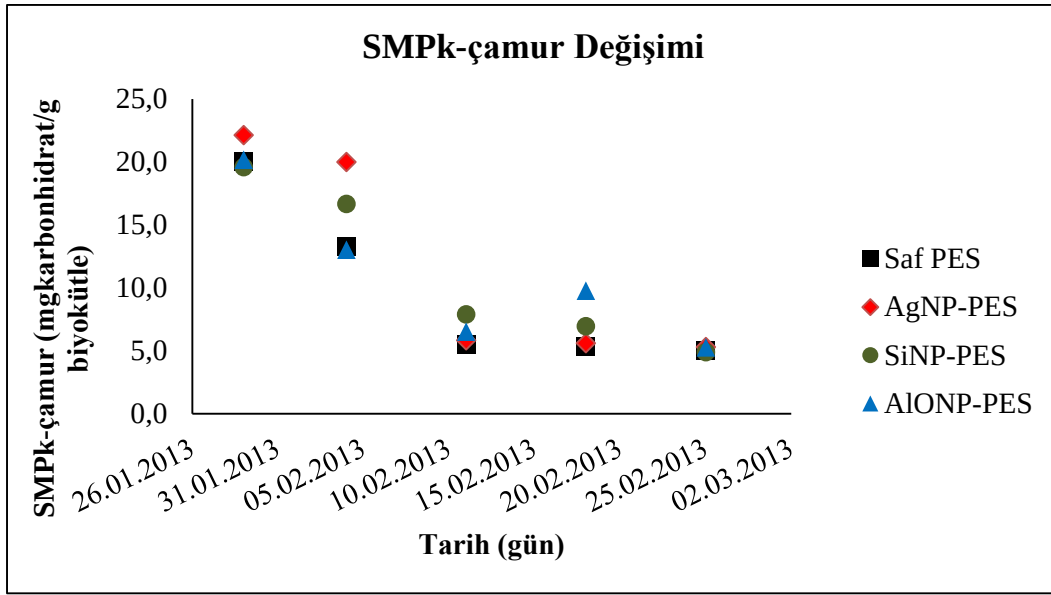


Şekil 5. 27 İlk işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde gerçekleştirilmiş OD_{üst} analiz sonuçları.

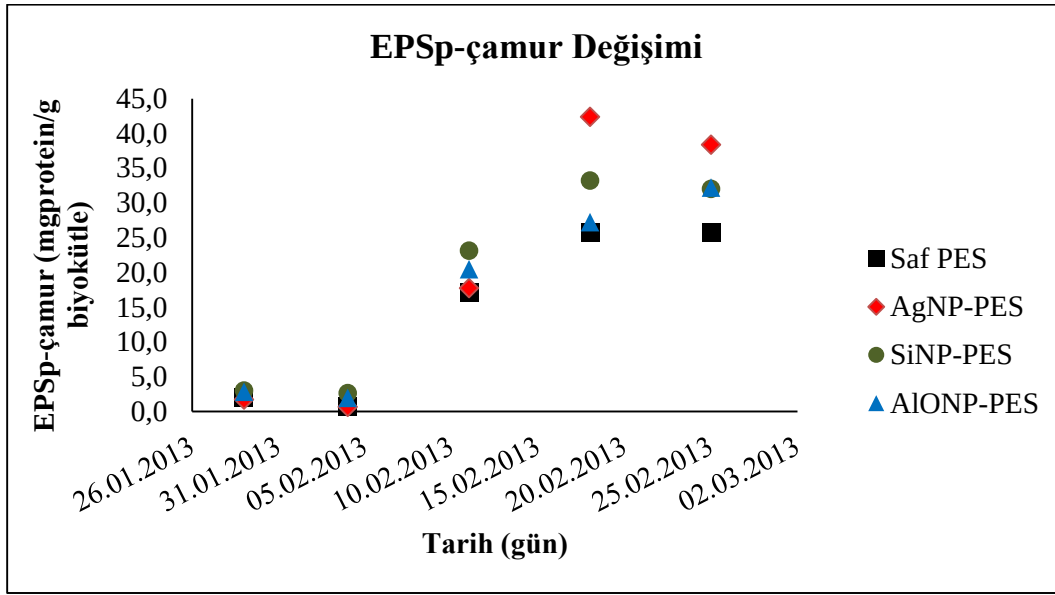
Herbir membran haznesinde bulunan aktif çamurun biyolojik özelliklerini veren çözülmüş ve bağlı mikrobiyal ürünleri gösteren SMP ve EPS analiz sonuçları Şekil 5. 28 (a-d)'de gösterilmiştir. SMP'nin protein ve karbonhidrat içerikleri Şekil 5. 28 (a) ve (b)'de verilmiştir. Grafiklerden görülebileceği gibi tüm haznelerde SMP_p içeriği zamanla artış göstermiş SMP_k ise zamanla azalma eğilimi göstermiştir. SMP_p içeriği özellikle safPES membranının bulunduğu haznede en düşük değerlere sahip olmuş, NP'li membranların bulunduğu haznelerde ise değerler bir miktar daha yüksek ölçülmüştür. SMP_p içeriği özellikle değişen reaktör şartlarında değişim gösteren ve aktif çamurdaki bakterilerin ortam şartlarına göre sentezledikleri bir maddedir. Dolayısıyla sistemde hem sonsuz çamur yaşının seçilmesi hem de herbir membranın farklı performans göstermesi SMP_p 'nin miktarlarında da farklılıklara sebep olmuştur. Şekil 5. 28(c) ve (d)'de EPS'nin protein ve karbonhidrat içeriklerine bakıldığında SMP_p 'ye benzer şekilde EPS_p 'nin de zamanla artış gösterdiği buna rağmen EPS_k 'nin miktarında çok fazla bir değişimin olmadığı söylenebilir. Özellikle AgNP-PES membranının bulunduğu haznede EPS_p değerlerinin diğer membran haznelerine göre bir miktar daha yüksek olduğu söylenebilir. EPS_k değerleri ise SiNP-PES membranının bulunduğu haznede bir miktar daha yüksek değerlerde olmuştur. Bu analiz sonuçlarına göre membranların daldırıldıkları haznelerde ilk günkü SMP-EPS değerleri birbirlerine çok benzer iken işletim süresi arttıkça değerler arasında da farklılıklar gözlenmiştir. Bunun ortamdaki membranın sahip olduğu özelliklerden diğer bir ifadeyle filtrasyon performanslarının farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



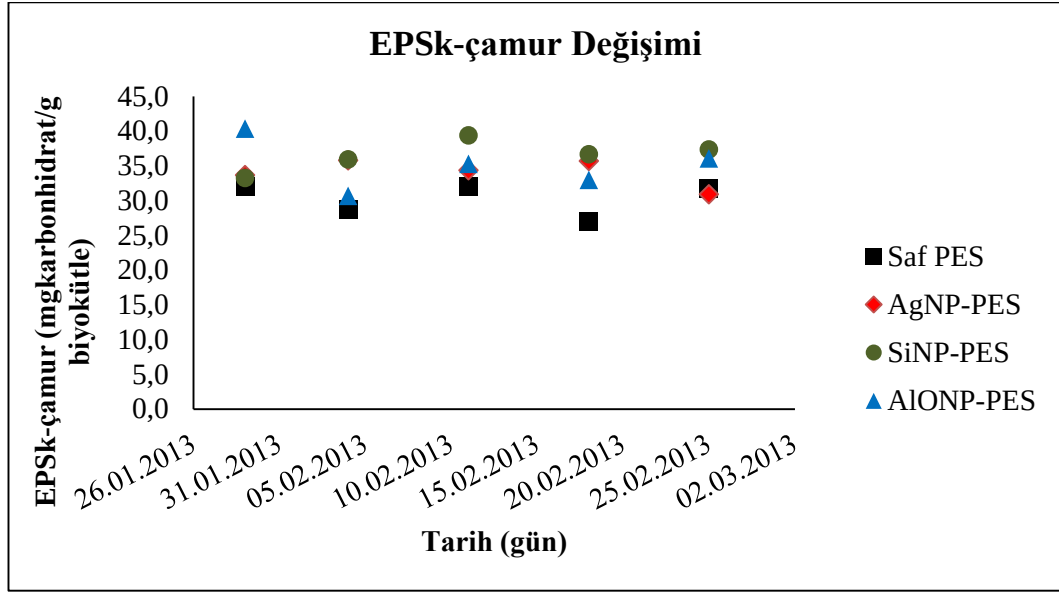
(a)



(b)



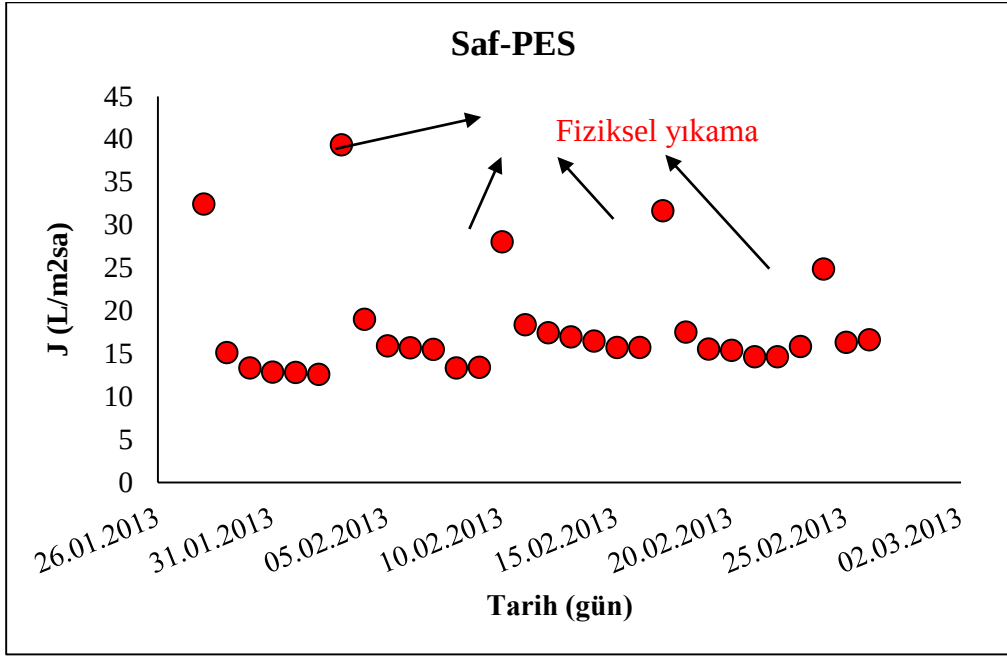
(c)



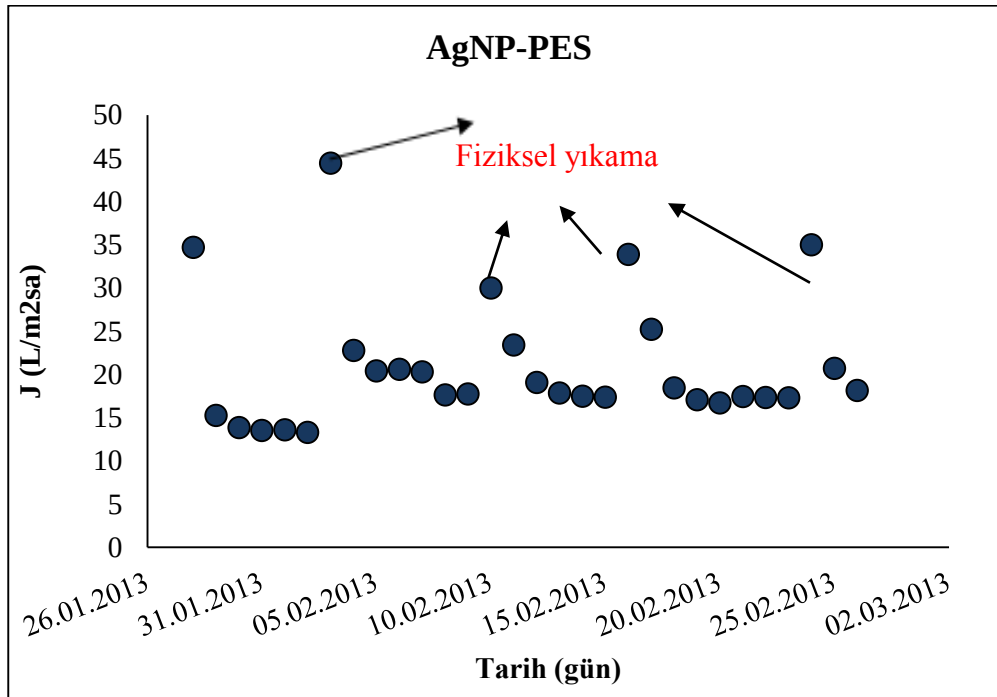
(d)

Şekil 5. 28 İlk işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde gerçekleştirilmiş (a) SMPp-çamur, (b) SMPk-çamur (c) EPSp-çamur (d) EPSk-çamur analiz sonuçları.

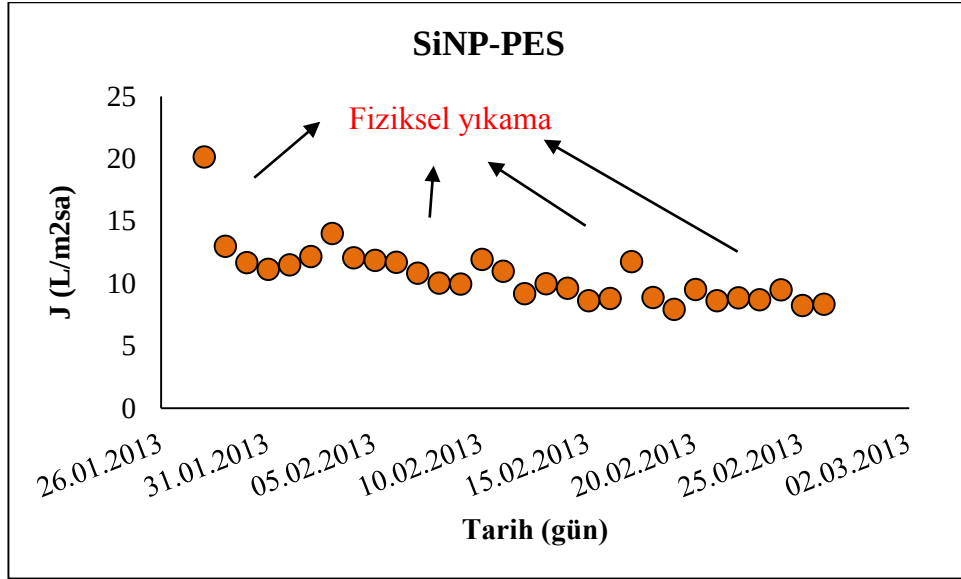
MBR'ın ilk işletim periyodunda elde edilen günlük akı değerleri Şekil 5. 29 (a-d)'da membran türlerine göre verilmiştir. Grafiklerden görülebileceği gibi haftalık fiziksel yıkamalarda akı değerleri artmakta sonrasında tekrar denge durumuna geri dönmektedir. Membranların ilk akı değerleri sırasıyla saf-PES, AgNP-PES, SiNP-PES ve AlONP-PES membranları için 32, 35, 20 ve 36 L/m²sa. olarak bulunmuştur. En düşük ilk akı değeri SiNP-PES membranı için bulunmuş diğer membranların ilk akı değerleri birbirlerine yakın çıkmıştır.



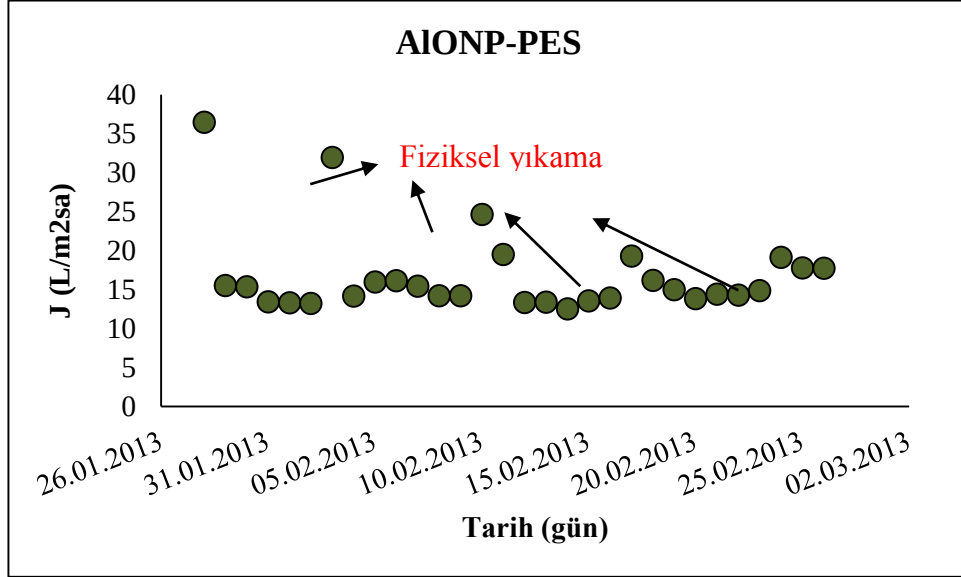
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5. 29 İlk işletim periyodunda MBR sisteminde elde edilen akı grafikleri (a) Saf-PES, (b) AgNP-PES (c) SiNP-PES (d) AlONP-PES

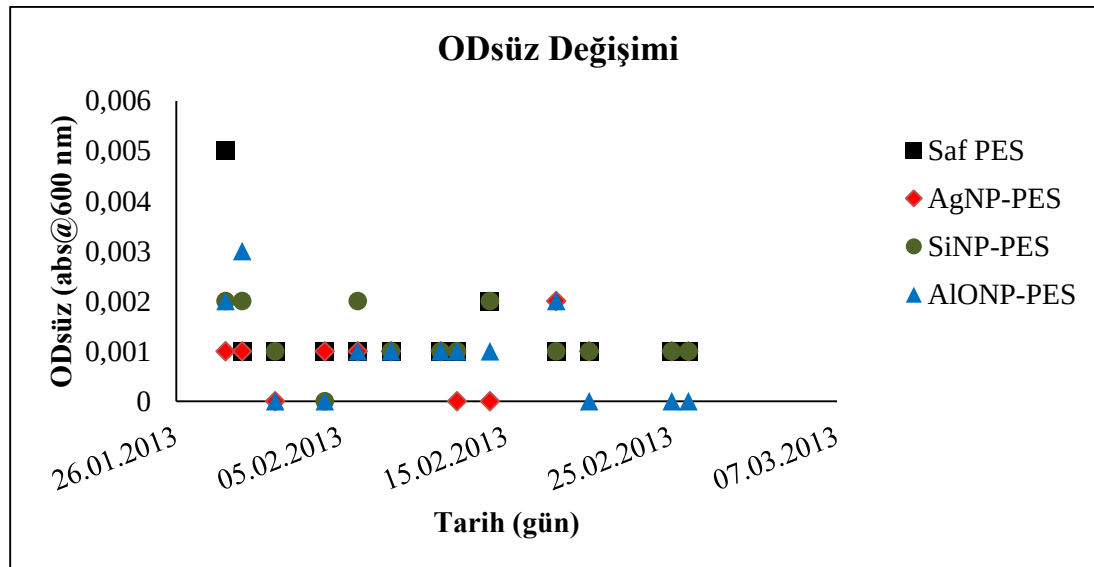
Membranların denge durumunda elde edilmiş akı değerleri karşılaştırma yapmak için Çizelge 5. 2 de verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi en yüksek akı değerleri AgNP-PES membranda ve en düşük akı değerleri ise SiNP-PES membranda elde edilmiştir. Saf-PES ve AlONP-PES membranların akı değerleri birbirine yakın çıksada AlONP-PES membran son fiziksel yıkamada Saf-PES membran daha yüksek denge akı değerine sahip olmuştur. Membranların ilk yedi günlük sürede elde edilen denge akı değerleri birbirlerine çok yakın iken ilk yıkama yapıldıktan sonra akı değerleri arasında farklılıklar gözlenmeye başlamıştır.

Bu fark özellikle AgNP-PES ve SiNP-PES membranlarda gözlenmiştir. AgNP-PES membranının akı değeri diğer membranlardan yüksek olmasına rağmen SiNP-PES membranının akı değeri oldukça düşmüştür. Her fiziksel yıkama sonrasında da SiNP'nin denge akı değerleri azalmıştır.

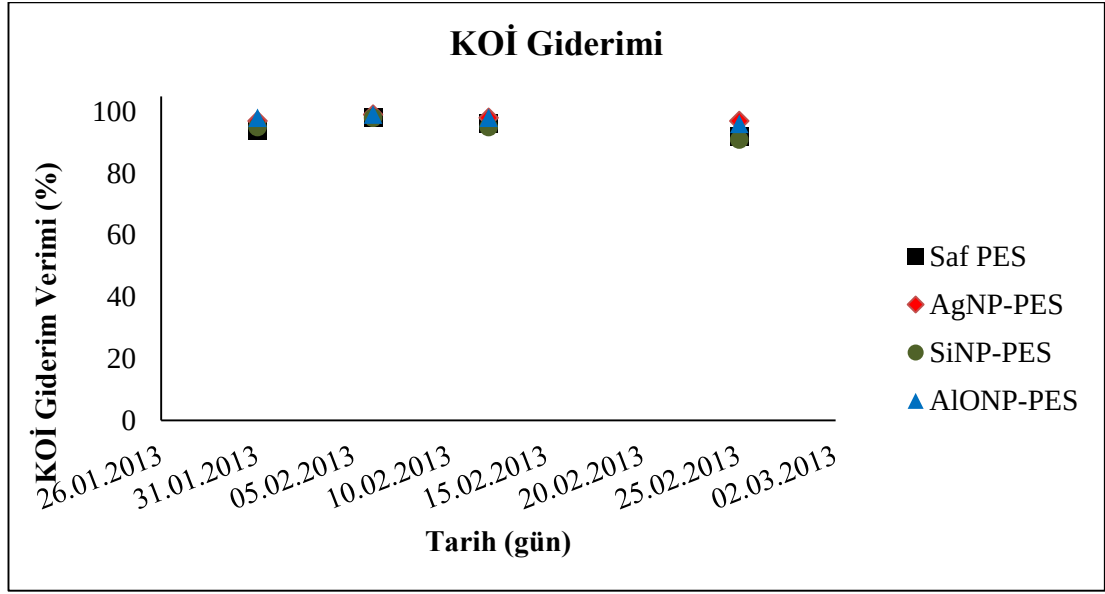
Çizelge 5. 2 Birinci işletme periyodunda membranların fiziksel yıkamaları sonrası elde edilen denge akı değerleri

Membran türleri	Fiziksel yıkama periyodunda elde edilen denge akı değerleri (L/m ² sa)				
	0 f.y	1 f.y	2 f.y	3 f.y	4 f.y
Saf-PES	13	15	16	15	16
AgNP-PES	14	19	19	17	19
SiNP-PES	12	11	9	9	8
AlONP-PES	14	15	14	15	18

Membranların süzöntülerinde gerçekleştirilmiş olan OD_{süz} ve KOİ giderim verimleri grafik olarak Şekil 5. 30'de verilmiştir. Membranların süzöntülerinde OD değerlerinin oldukça düşük olduğu dolayısıyla membrandan bakteri kaçışının çok düşük miktarda olduğu gözlenmiştir. KOİ giderim verimlerine bakıldığında ise, tüm membranların giderim verimlerinin %95'den yüksek olduğu ve giderim verimlerinin tüm membranlarda benzer değerlerde olduğu görülmüştür.



(a)

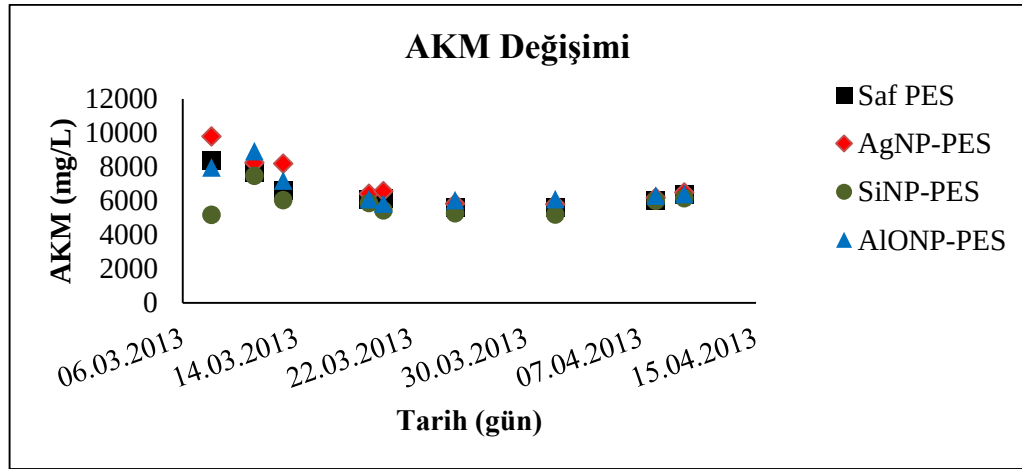


(b)

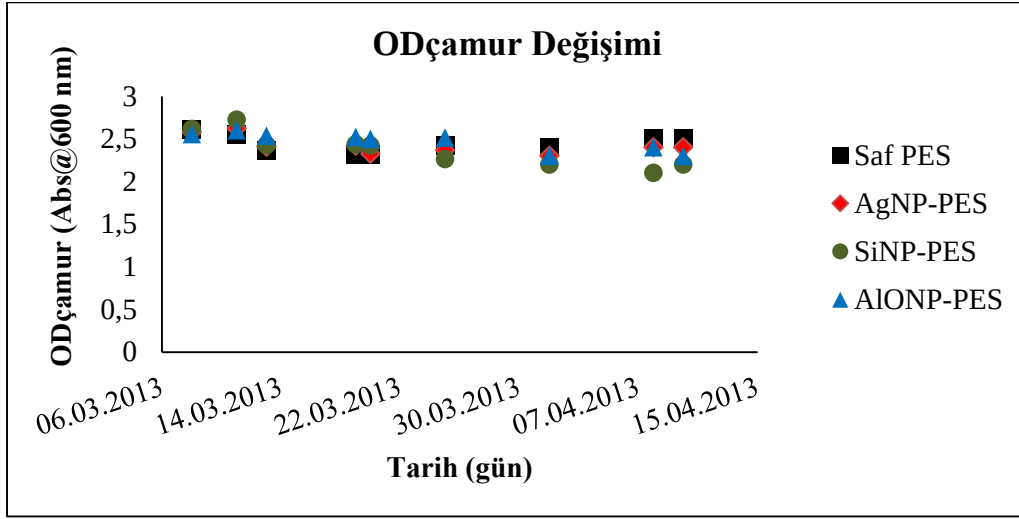
Şekil 5. 30 İlk işletim periyodunda MBR sisteminde süzüntüde ölçülen parametrelerin grafiği (a) ODsüz (b) KOİ giderimi

5.5.2 İkinci işletim periyodunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi (50 günlük çamur yaşı, günlük fiziksel temizleme)

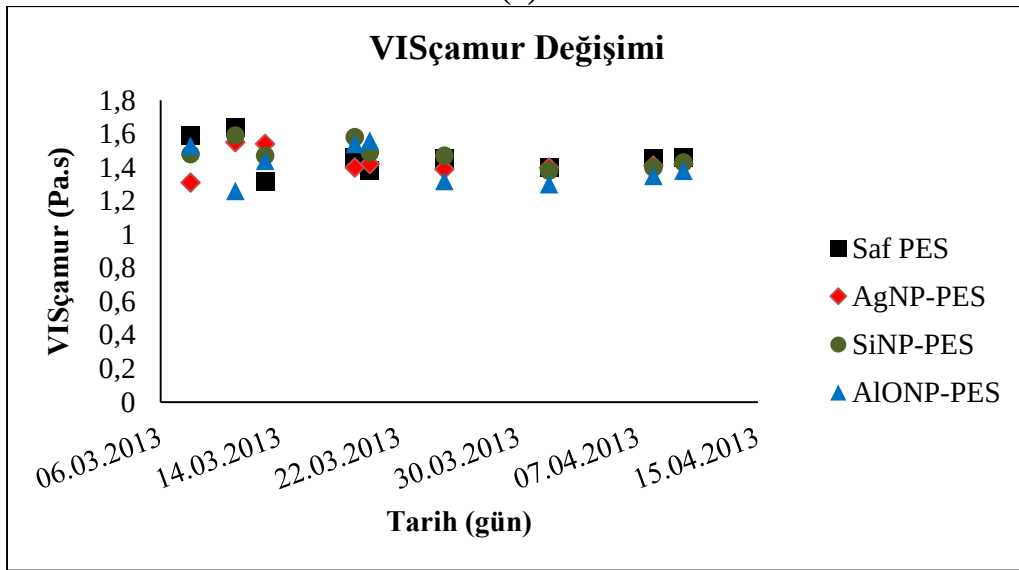
İkinci işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerindeki aktif çamurda gerçekleştiren analizlerden AKM, ODçamur ve VISçamur sonuçları Şekil 5. 31(a-c)'de gösterilmiştir. Bu işletim periyodunda da AKM ve ODçamur değerleri birbirleriyle orantılı bir şekilde değişim göstermiştir. Bu işletimde, 50 günlük çamur yaşının seçilmesi dolayısıyla hergün belirli miktarda çamur atılması AKM değerlerinde ilk olarak azalışa sebep olmuş daha sonra denge durumuna ulaşılmıştır. Viskozite değerleri ise çalışma süresince çok bir değişiklik göstermemiştir.



(a)



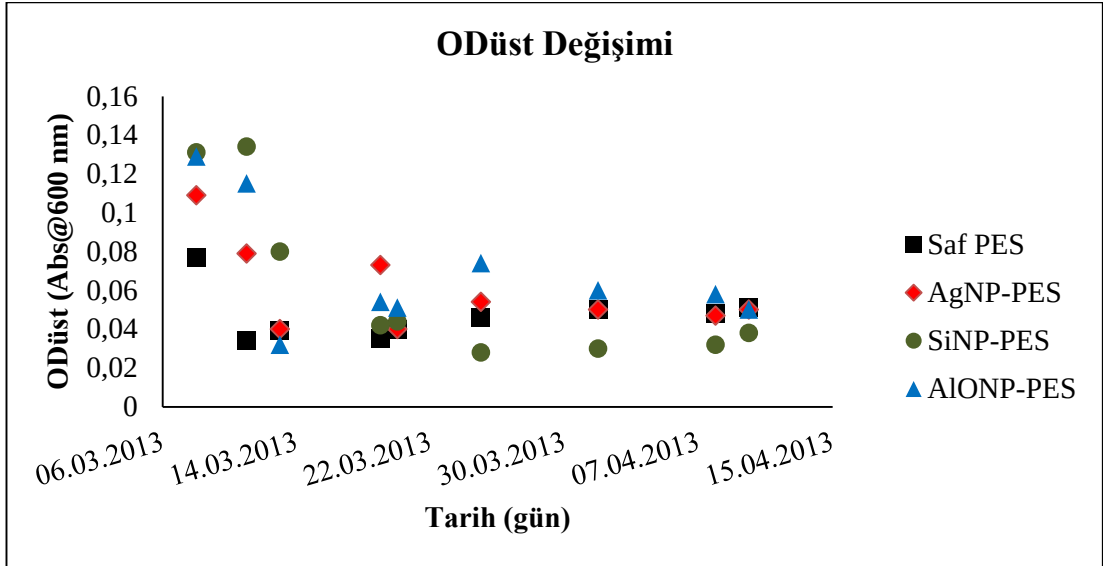
(b)



(c)

Şekil 5. 31 İkinci işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde yapılan analizlerden AKM, OD_{çamur} ve VIS_{çamur} sonuçları.

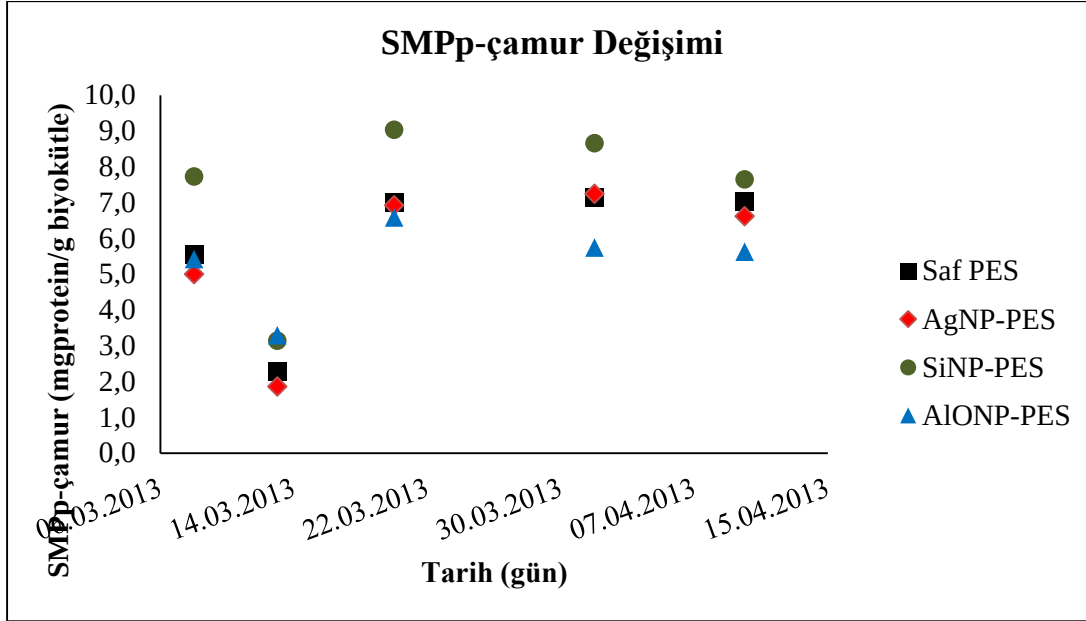
Bu işletim periyodunda da aktif çamurun çökeltme özelliklerinin göstergesi olan ve örnek çamurun 30 dak. çöktürülmesiyle üst fazda gerçekleştirilen OD_{üst} analiz sonuçları Şekil 5. 32’de gösterilmiştir. Grafikten görülebileceği gibi membran deneylerinin ilk günlerinde yüksek AKM değerlerinden dolayı OD_{üst} değerleri de yüksek olmuş, bu esnada çamurun çökeltmesinde de sorunlar olmuştur. AKM değerlerinin azalıp dengeye ulaşmasıyla OD_{üst} değerleri de dengeye ulaşmıştır. Burada da üst sıvıda ölçülen OD değerleri sistemdeki çamurun dengeye ulaşma mekanizmasının bir göstergesi olmuştur.



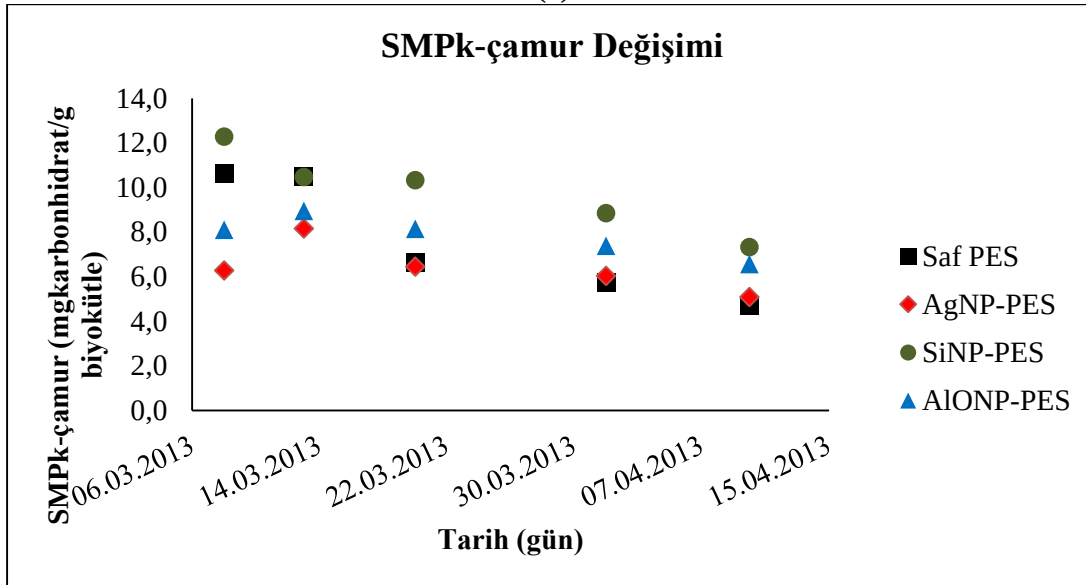
Şekil 5. 32 İkinci işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde gerçekleştirilmiş OD_{üst} analiz sonuçları

Bu işletim periyodunda herbir membran haznesinde bulunan aktif çamurun biyolojik özelliklerini veren çözülmüş ve bağlı mikrobiyal ürünleri gösteren SMP ve EPS analiz sonuçları Şekil 5. 33 (a-d)'de gösterilmiştir. SMP'nin protein ve karbonhidrat içerikleri Şekil 5. 33 (a) ve (b)'de verilmiştir. Grafiklerden görülebileceği gibi tüm haznelerde SMP_p içeriği ilk bir haftalık işletimde hızlı bir şekilde azalıp sonrasında artış gösterip dengeye ulaşmıştır. SMP_p içeriği özellikle SiNP-PES membranının bulunduğu haznede en yüksek değerlere sahip olmuş, AlONP-PES membranının bulunduğu haznede ise en düşük değerlere sahip olmuştur. Bu işletim periyodunda da SMP_p içeriğinin haznelerde farklılık göstermesi haznelerde bulunan membranların farklı performanslara sahip olmasındandır. SMP_{k-çamur} değerleri ise tüm haznelerde orantılı bir şekilde azalmıştır. Burada da yine SiNP-PES membranının bulunduğu haznede SMP_{k-çamur} parametresi en yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu işletim periyodundaki SMP_{k-çamur} 'un azalmasındaki sebebin, ayarlanan çamur yaşı ile sistemden düzenli olarak atılan çamur olduğu düşünülmektedir. Şekil 5. 33(c) ve (d)'de EPS'nin protein ve karbonhidrat içeriklerine bakıldığında, hem EPS_{p-çamur} hemde EPS_{k-çamur} parametrelerinin ilk olarak arttığı daha sonra azaldığı görülmüştür. Özellikle Saf-PES membranının bulunduğu haznede EPS_p değerlerinin diğer membran haznelerine göre bir miktar daha yüksek olduğu söylenebilir. EPS_k değerleri ise ilk işletim periyodunda olduğu gibi SiNP-PES membranının bulunduğu haznede bir miktar daha yüksek değerlerde olmuştur. Bu analiz sonuçlarına göre membranların

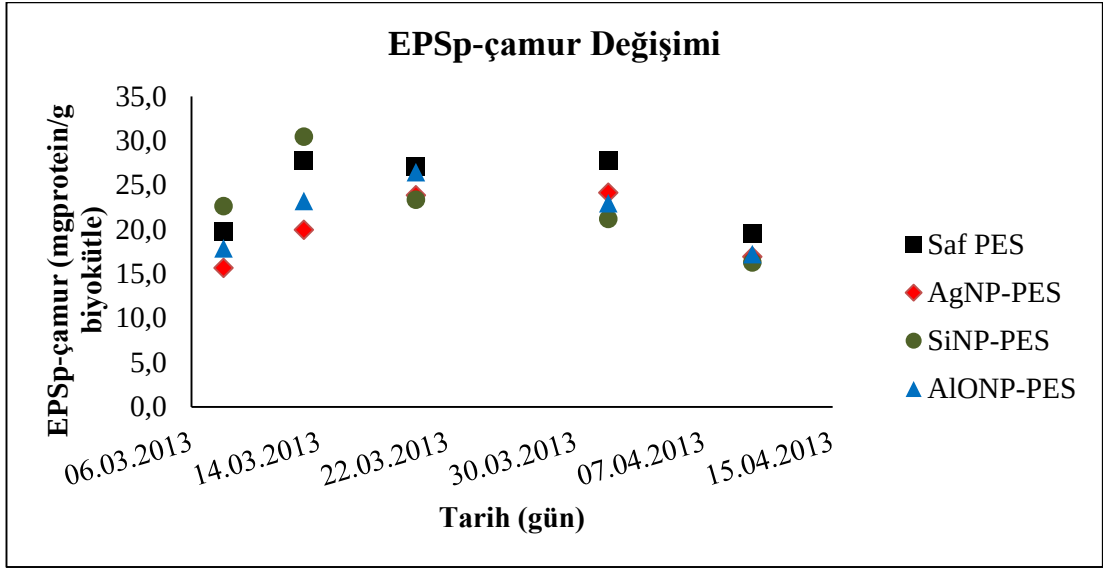
daldırıldıkları haznelerde ilk günkü EPS değerleri birbirlerinden farklı iken işletim süresi arttıkça değerler arasında benzerlikler gözlenmiştir. Bunun membranların bulunduğu haznelerdeki çamurların denge durumuna ulaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



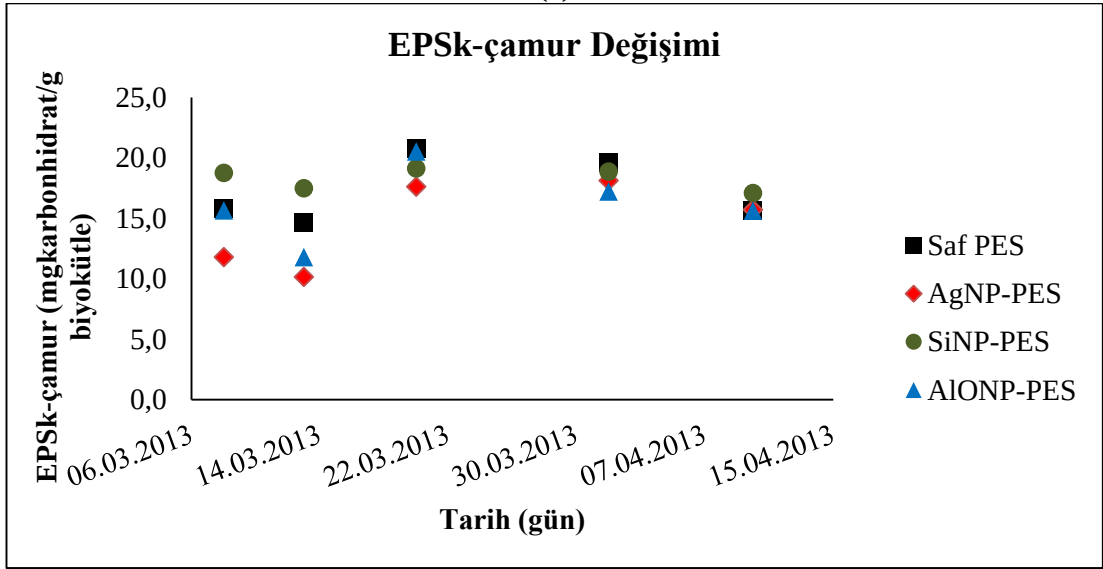
(a)



(b)



(c)

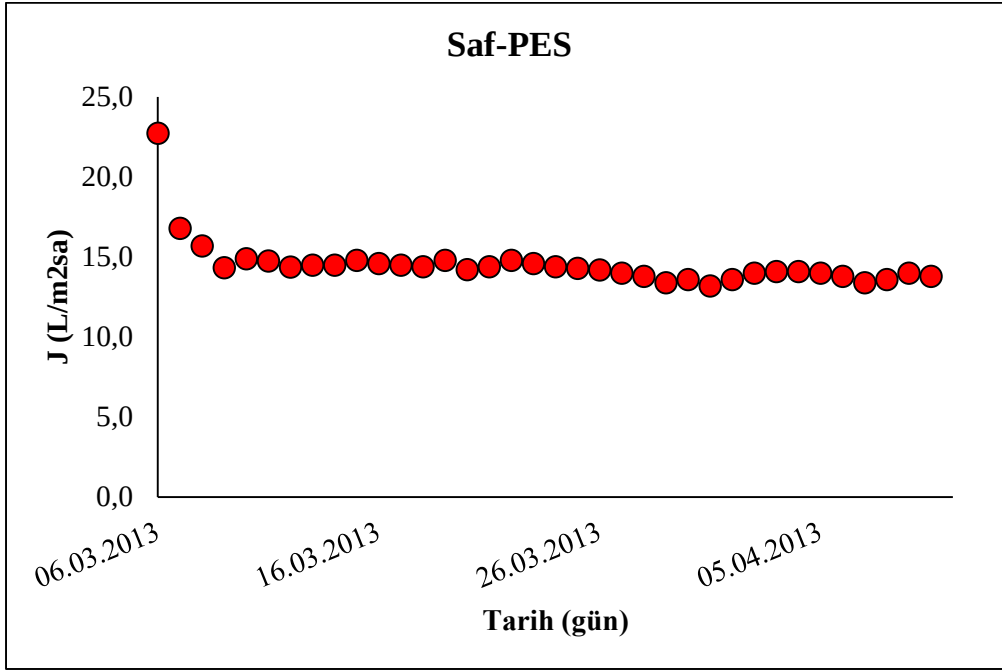


(d)

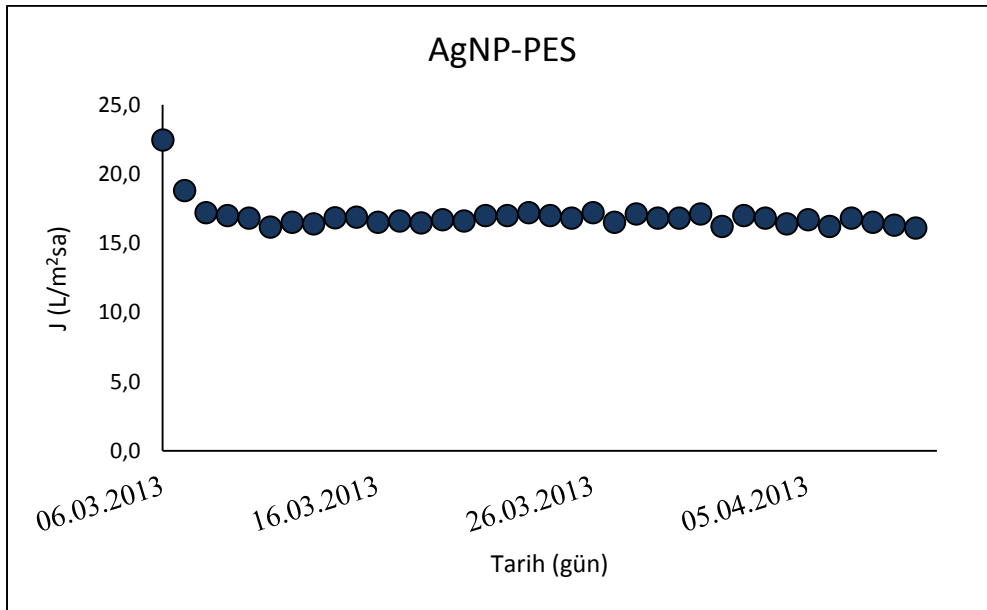
Şekil 5. 33 İkinci işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde gerçekleştirilmiş (a) $SMP_{p-çamur}$, (b) $SMP_{k-çamur}$ (c) $EPS_{p-çamur}$ (d) $EPS_{k-çamur}$ analiz sonuçlar

MBR'ın ilk işletim periyodunda elde edilen günlük akı değerleri Şekil 5. 34(a-d)'de membran türlerine göre verilmiştir. Grafikte tüm membranlar için fiziksel yıkamadan sonra ölçülen akı değerlerinin ortalamaları verilmiştir. Grafiklerden görülebileceği gibi günlük gerçekleştirilen fiziksel yıkamalardan sonra ulaşılan akı değerleri günlük olarak dengeye ulaşmaktadır. Membranların ilk akı değerleri sırasıyla saf-PES, AgNP-PES, SiNP-PES ve AlONP-PES membranları için 23, 22, 25 ve 23 L/m^2sa . olarak bulunmuştur. Değerlerden de görülebileceği membranların ilk akı değerleri birbirlerine çok yakın çıkmış fakat yüksek AKM ile çalışıldığından dolayı ilk işletim

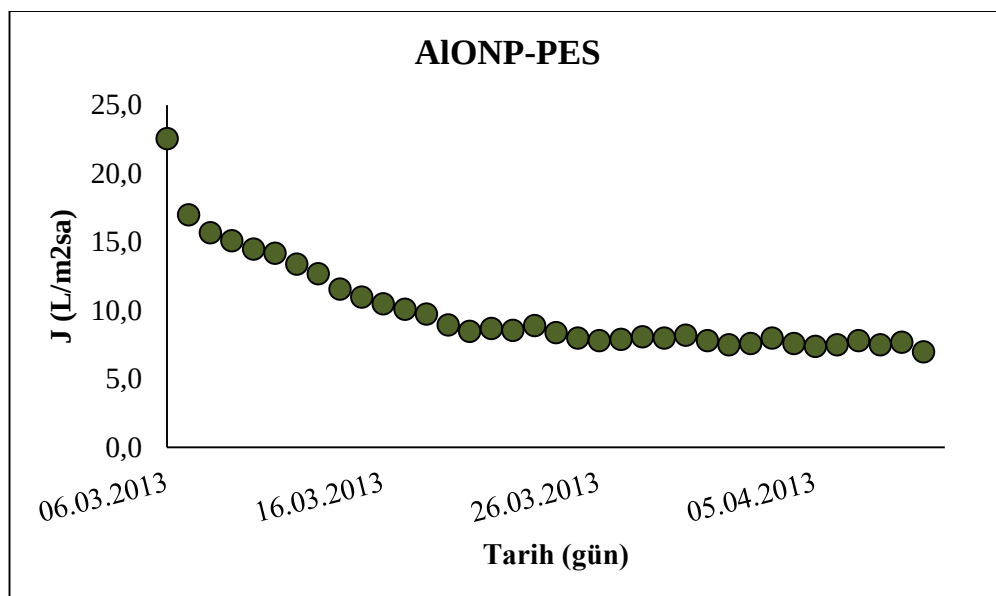
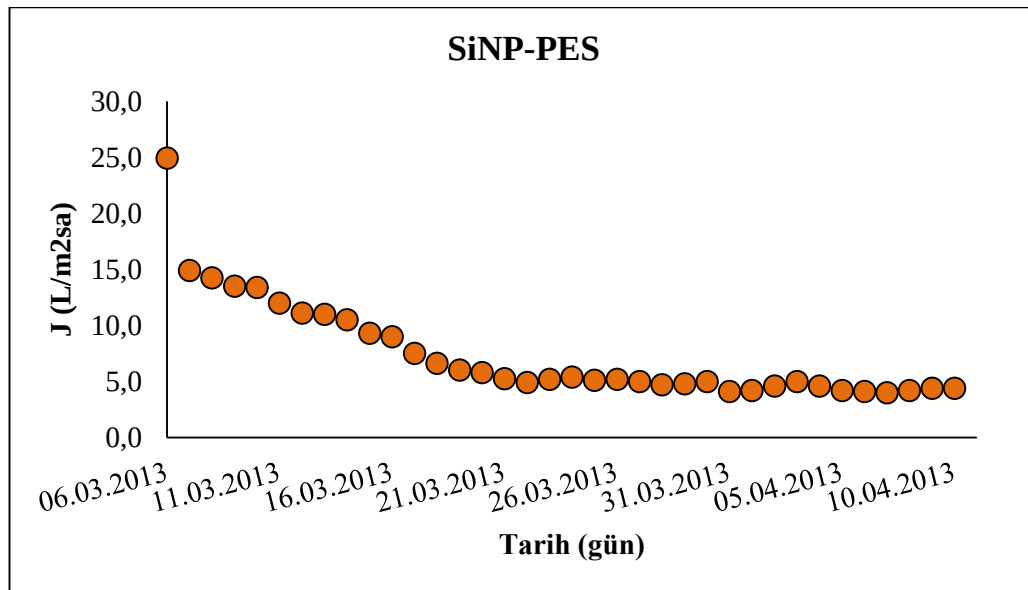
periyodunda elde edilen ilk akı değerlerinden daha düşük değerlere sahip olmuşlardır.



(a)



(b)

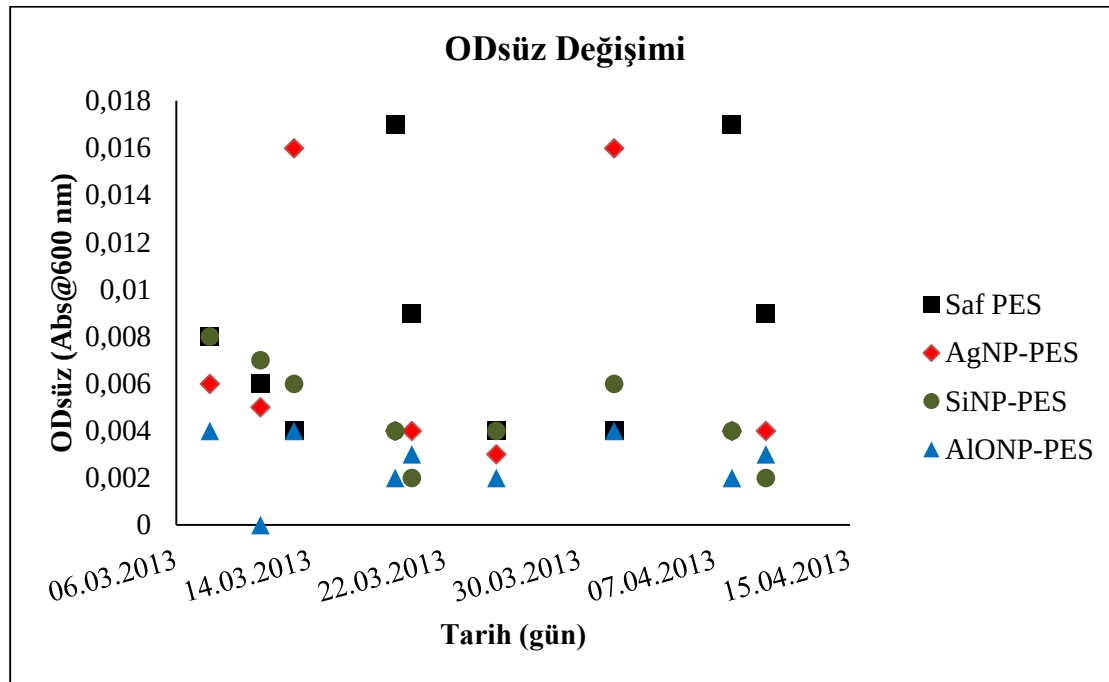


Şekil 5. 34 İkinci işletim periyodunda MBR sisteminde elde edilen akı grafikleri (a) Saf-PES, (b) AgNP-PES (c) SiNP-PES (d) AlONP-PES

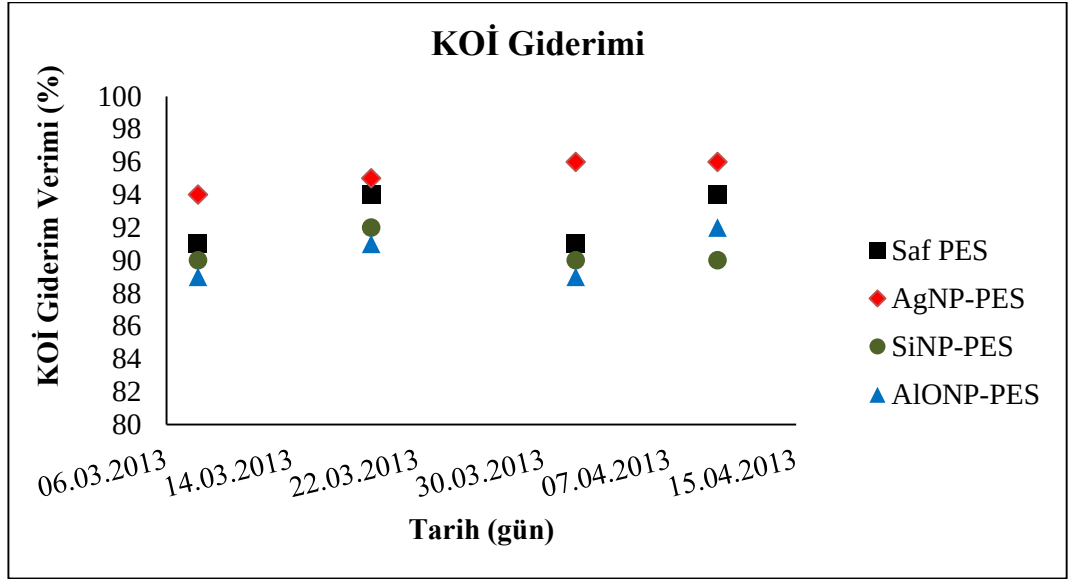
Membranların denge durumunda elde edilmiş akı değerleri Saf-PES, AgNP-PES, SiNP-PES ve AlONP-PES membranlar için 14, 17, 4 ve 8 L/m²sa olarak bulunmuştur. Değerlerden görülebileceği gibi en yüksek akı değerleri bu işletim periyodunda da AgNP-PES membranda ve en düşük akı değerleri ise SiNP-PES membranda elde edilmiştir. AgNP-PES membranının denge akı değeri ilk işletim periyodunda elde edilen değerler ile çok yakın çıkmıştır. Saf-PES'nin akı değeri ise bir miktar düşmüştür. Fakat SiNP-PES ve özellikle AlONP-PES membranların akı

değerleri ilk işletim periyoduna göre oldukça değişiklik göstermiş ve oldukça fazla azalmıştır.

Membranların süzöntülerinde gerçekleştirilmiş olan OD_{süz} ve KOİ giderim verimleri grafik olarak Şekil 5. 35’de verilmiştir. Membranların süzöntülerinde OD değerlerinin oldukça düşük fakat değişken olduğu dolayısıyla membrandan bakteri kaçışının düşük olmasına rağmen yüksek AKM değerlerinde membranlara göre farklılık gösterdiği gözlenmiştir. KOİ giderim verimlerine bakıldığında ise, tüm membranların giderim verimlerinin %90’dan yüksek olduğu ve membranların giderim verimlerinin ilk işletim periyodundan daha düşük değerlere sahip oldukları görülmüştür.



(a)



(b)

Şekil 5. 35 Membranların süzöntülerinde gerçekleştirilmiş olan OD_{süz} ve KOİ giderim verimleri

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans çalışmasında yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

MBR sisteminde eğer nanoparçacıklı membran ile çalışılacak ise bunun için en iyi alternatif gümüş nanoparçacıklı membranlardır.

AgNP eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla;

- PS'nin geçirgenlik değerini arttırmış, PES ve SA'nın değerini azaltmıştır. Oranın arttırılması PS'de geçirgenlik değerini değiştirmemiş, PES ve SA'da azaltmıştır.
- Temas açısı tüm polimerler için ve artan oranlarda da azalmıştır.
- Pürüzlülük PS ve PES'de çok fazla değişmemiş, SA'da azalmıştır.

SiNP eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla;

- PS, PES ve SA'nın geçirgenliği değerini azaltmıştır. Oranın arttırılması PS ve PES'de geçirgenlik değerleri artmış, SA'da çok değişmemiştir.
- SiNP, PS membranların temas açısı değerlerini çok fazla değiştirmemiş, PES membranların temas açısını azaltmış ve SA membranların ise arttırmıştır.
- Pürüzlülüğü PS ve PES'de arttırmış, SA'da azaltmıştır.

CNT eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla;

- PS ve SA'da geçirgenliği azaltmış, PES'te arttırmıştır. Oranın arttırılması PS ve PES'de geçirgenlik değerleri artmış, SA'da çok değişmemiştir.
- CNT'nin eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla çekilme oranları azalmıştır. CNT saf membranların temas açısı değerlerini azaltmış ve artan CNT oranlarında da membranların hidrofilikliği arttırmıştır.
- Pürüzlülüğü PS ve PES'de değiştirmemiş, SA'da azaltmıştır.

AIONP eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla;

- PS ve SA'nın geçirgenlik değerlerini arttırmış, PES'in azaltmıştır. Artan oranlarda geçirgenlik değerlerinin PS'de azaldığı, SA'da arttığı ve PES'de değişmediği görülmektedir.
- AIONP'nin eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla AIONP saf membranların temas açısı değerlerini azaltmıştır.
- Pürüzlülüğü PS ve PES'de arttırmış, SA'da azaltmıştır.

TiNP eklenmesi ve oranının arttırılmasıyla;

- PS ve SA'nın geçirgenlik değerlerini arttırmış, PES'in azaltmıştır.
- TiNP saf membranların temas açısı değerlerini azaltmıştır.
- Pürüzlülüğü PS ve PES'de arttırmış, SA'da azaltmıştır.

Aktif çamur filtrasyonunda, membranlar arasındaki filtrasyonlarındaki akı farklılıkları çok fazla görülmemiştir. Örneğin PES membranda AgNP, CNT, AIONP ve TiNP içeren membranların akı değerleri birbirlerine çok benzer çıkmıştır.

PS polimerli membranlarda tüm membranların , SA'da ise SiNP ve CNT'li hariç diğer membranların akı değerleri birbirlerine çok yakın çıkmıştır. Bu sonuçlar membran yüzeyinde filtrasyonun başında oluşan ikincil membran tabakası ile yorumlanmıştır.

Yapılan filtrasyon deneyleri sonucunda MBR sisteminde kullanılmak üzere PES polimeri ve AgNP, SiNP ve AIONP nanoparçacıkları seçilmiştir. AgNP ve AIONP olası antibakteriyel etkileri nedeniyle, SiNP ise membran özelliklerini iyileştirici yönde etki ettiği için seçilmişlerdir. TiNP'nin beklenenden daha az antibakteriyel etki göstermesi ve aynı zamanda UV altında sürekli aktifleştirilmesi gerektiğinden bu nedenle MBR'da uzun süreli kullanımı maliyeti arttıracığından seçilmemiştir. CNT'nin de benzer şekilde aktif çamur filtrasyonu sırasında çok fazla bir antibakteriyel etki yaratmadığı gözlenmiştir ve yine sağladığı filtrasyon performans artışının uzun süreli kullanımda fayda sağlamayacağı ve birim maliyetinde yüksek olması nedeniyle MBR'da kullanılmak için tercih edilmemiştir.

Kimyasal yıkama deneylerinde, en uygun temizleme ajanının 1N HCl solüsyonu olduğu görülmüştür.

Aktif çamur süspansiyonu ile gerçekleştirilmiş canlılık testinde aktif çamur ile kirlenmiş membranların yarısı kek tabakası ile birlikte yarısı ise yüzeyi temizlendikten sonra agara yerleştirilmiştir. Deneyler sonucunda SiNP, CNT ve TiNP materyallerinin yüzeydeki bakteri büyümesini engelleyici yönde hiçbir etkisi görülmemiştir. Hatta en fazla büyümenin CNT'li membranda olduğu söylenebilir. Bunun yanında AgNP'li membranda özellikle yüzeyi temizlendikten sonra agar platede hiçbir büyümenin olmadığı görülmüştür. Yine bu membranın yüzeyinde çamur tabakası varken de büyümenin diğerlerinden daha az olduğu gözlenmiştir. AlONP içeren membranlarında yüzeylerinde diğer membranlara göre daha az bir büyümenin olduğu da görülmüştür.

Yüzeydeki SMP-EPS analizinden AgNP, CNT, AlONP ve TiNP içeren PES membranların yüzeylerinde farkedilir seviyede SMP'lerin arttığı ve bunun da büyük olasılıkla hücre parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

MBR'a seçilen membranların SEM analizlerinden yine yüzeydeki SMP-EPS analizini doğrular şekilde membran yüzeylerinde bakteri kümeleri, bakteriyel ürünler, NP ve diğer kimyasal kalıntılar görülmüştür. Her bir membran türünün yüzey görüntüsünün birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir.

PES polimerli saf ve NP'li membranların uzun süreli aktif çamur filtrasyonundaki performansları izlenmiştir. Tüm filtrasyon periyotlarında en yüksek süzöntü hacimlerine 0.4AgNP-PES membranda ulaşılırken saf-PES en az hacim toplayan membran olmuştur. Saf-PES membranın fiziksel yıkama sonrası da akı azalma oranları (AKOfiz) en yüksek değerler de olmuştur. SiNP-PES membranın AgNP ve AlONP'li membranlarla benzer eğilim göstermesi antibakteriyel olmamasına rağmen membranın özelliklerini iyileştirerek filtrasyon performansını arttırdığı düşüncesini doğrulamıştır.

Yapılan filtrasyon deneyleri sonucunda MBR sisteminde kullanılmak üzere PES polimeri ve AgNP, SiNP ve AlONP nanoparçacıkları seçilmiştir. AgNP ve AlONP olası antibakteriyel etkileri nedeniyle, SiNP ise membran özelliklerini iyileştirici yönde etki ettiği için seçilmişlerdir. TiNP'nin beklenenden daha az antibakteriyel etki göstermesi ve aynı zamanda UV altında sürekli aktifleştirilmesi gerektiğinden bu nedenle MBR'da uzun süreli kullanımı maliyeti arttıracığından seçilmemiştir. CNT'nin de benzer şekilde aktif çamur filtrasyonu sırasında çok fazla bir antibakteriyel etki yaratmadığı gözlenmiştir ve yine sağladığı filtrasyon performans

artışının uzun süreli kullanımda fayda sağlamayacağı ve birim maliyetinde yüksek olması nedeniyle MBR’da kullanılmak için tercih edilmemiştir.

İlk işletim periyodunda MBR sisteminde membran haznelerinde yapılan analizlerden AKM ve ODçamur değerleri birbirleriyle orantılı bir şekilde artmıştır. Viskozite değerleri ise ilk günler yüksek değerlerde olmasına rağmen kısa süre içerisinde denge durumuna ulaşmıştır.

Membran deneylerinin ilk günlerinde tüm membran haznelerinde OD_{üst} değerleri hızlı bir şekilde artmış daha sonra azalıp işletimin son günlerinde dengeye ulaşmıştır. MBR’ın ilk işletim periyodunda elde edilen günlük akı değerleri sırasıyla saf-PES, AgNP-PES, SiNP-PES ve AlONP-PES membranları için 32, 35, 20 ve 36 L/m²sa. olarak bulunmuştur.

Membranların denge durumunda elde edilmiş akı değerleri karşılaştırma yapılırsa, en yüksek akı değerleri AgNP-PES membranda ve en düşük akı değerleri ise SiNP-PES membranda elde edilmiştir. Saf-PES ve AlONP-PES membranların akı değerleri birbirine yakın çıksada AlONP-PES membran son fiziksel yıkamada Saf-PES membran daha yüksek denge akı değerine sahip olmuştur.

İkinci işletim periyodunda da AKM ve ODçamur değerleri birbirleriyle orantılı bir şekilde değişim göstermiştir. Viskozite değerleri ise çalışma süresince çok bir değişiklik göstermemiştir.

Bu işletim periyodunda da aktif çamurun çökelme özelliklerinin göstergesi olan ve örnek çamurun 30 dak. çöktürülmesiyle üst fazda gerçekleştirilen OD_{üst} analiz sonuçları membran deneylerinin ilk günlerinde yüksek AKM değerlerinden dolayı OD_{üst} değerleri de yüksek olmuş, bu esnada çamurun çökmesinde de sorunlar olmuştur. Burada da üst sıvıda ölçülen OD değerleri sistemdeki çamurun dengeye ulaşma mekanizmasının bir göstergesi olmuştur.

Membranların denge durumunda elde edilmiş akı değerleri Saf-PES, AgNP-PES, SiNP-PES ve AlONP-PES membranlar için 14, 17, 4 ve 8 L/m²sa olarak bulunmuştur. Değerlerden görülebileceği gibi en yüksek akı değerleri bu işletim periyodunda da AgNP-PES membranda ve en düşük akı değerleri ise SiNP-PES membranda elde edilmiştir. AgNP-PES membranın denge akı değeri ilk işletim periyodunda elde edilen değerler ile çok yakın çıkmıştır. Saf-PES’nin akı değeri ise bir miktar düşmüştür. Fakat SiNP-PES ve özellikle AlONP-PES membranların akı değerleri ilk işletim periyoduna göre oldukça değişiklik göstermiş ve oldukça fazla azalmıştır.

KAYNAKLAR

- Basri, H., Ismail, A.F., Aziz, M.,** (2010) Polyethersulfone (PES)–silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity, Desalination xxx, xxx–xxx.
- Celik, E., Park, H., Choi, H., Choi, H.,** (2011) Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment, Water Research, 45, 274-282.
- De Gusseme, B., Hennebel, T., Christiaens, E., Saveyn, H., Verbeken, K., Fitts, J. P., Boon, N., Verstraete, W.,** (2011) , Virus disinfection in water by biogenic silver immobilized in polyvinylidene fluoride membranes, Water Research, 45, 1856-1864.
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Smith, F.** (1956) Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances Analytical Chemistry, 28:3,.
- Engin, G. , Erhan, E. , İnce, M. ,** (2007) Kemerburgaz-Odayeri Düzenli Depo Sahası Sızıntı Sularının Yüksek Performanslı Kompakt Membran Biyoreaktörlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması , pp.34-35.
- Ersöz, M. Çengelöglu, Y. , Gezgin, S. , Tor, A. Arslan, G. , Özmen , M. , Edebali, S. , Koyuncu , H. ,** (2010) Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderilmesi , Proje No: 106Y299 .
- Field, R., Edited by Peinenmann, K. V., and Nunes, S. P.,** (2010) Membranes for water treatment Vol.4. Wiley-VCH, Great Britain, pp.1.
- Hasar , H. ,** (2001) Batık membran-Aktif çamur sistemlerinin arıtma kapasitesinin geliştirilmesi ve modellenmesi, pp. 10-12.

- İmer , D. ,** (2011) Jet loop membran biyoreaktör (jlmbr) sisteminde mikrofiltrasyon membranlarının kirlenme özelliklerinin membran tipine ve gözenek boyutuna bağlı olarak incelenmesi.
- Jin, L., Ong, S. L., and Ng, H. Y.,** (2010) Comparison of fouling characteristics in Different pore-sized submerged ceramic membrane bioreactors. *Water Research*, 44:20, 5907-5918.
- Judd, S., and Jefferson, B.,** (2003) Membranes for industrial wastewater recovery and re-use. Elsevier, England, pp. 36-37.
- Koyuncu, İ., Topacik, D., Wiesner, M.R.,** (2004) Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts. *Water Research*, 38, 432-440.
- Le-Clech, P., Chen, V., and Fane, T. A. G.,** (2006) Review: Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 284, 17–53.
- Lijima, S.,** (1991) Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56-58,.
- Liu, H., Fang, H.H.P.,** (2002) Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges. *Journal of Biotechnology*, 95, 249-256.
- Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., Wong K,** (2009) Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration *Journal of Membrane Science* 341, 67–75.
- Mulder, M. H. V., Edited by Noble, R. D. and Stern S. A.,** (1995) Membrane separations technology: principles and applications. Elsevier, Netherlands, pp.74.
- Mulder, M.,** (1996) Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 13-17, pp. 231.
- Musale, D. A. and Kulkarni, S. S.,** (1998) Effect of membrane-solute interactions on ultrafiltration performance. *Polymer Reviews*, 38:4, 615-636.
- Ng, L. Y., Mohammad, A. W., Leo, C. P., Hilal, N.,** (2010) Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review, *Desalination* xxx, xxx–xxx.

- Petruccioli, M., Duarte, J. C., Eusebio, A., and Federici, F.,** (2002) Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry*, 37, 821–829.
- Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H., Gao, C.,** (2009) Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 342, 165–172.
- Ramesh, R. B., Edited by Vogel, H. C., and Todaro, C. L.,** (1997) Fermentation and biochemical engineering handbook: principles, process design, and equipment. Noyes Publications, USA, pp. 271-279.
- Razmjou, A., Mansouri, J., Chen V.,** (2010) The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* xxx, xxx–xxx.
- Ridgway, H. F., and Flemming, H. C.,** (1996) Water treatment membrane processes. McGraw-Hill, AWWA Research Foundation, South Africa. pp.6.5.
- Scott, K.,** (2006) Handbook of Industrial Membranes. Elsevier Advanced Technology, England, pp. 374.
- Tansel, B., Sager, J., Garland, J., Xu, S. Levine, L., and Bisbee, P.,** (2006) Deposition of extracellular polymeric substances (EPS) and microtopographical changes on membrane surfaces during intermittent filtration conditions. *Journal of Membrane Science*, 285, 225-231.
- Tinggang L., Renbi B., Junxin L.,** (2008) Distribution and composition of extracellular polymeric substances in membrane-aerated biofilm *Journal of Biotechnology*, 135, 52–57.
- Todaro, C. L., Edited by Vogel H. C., and Todaro, C. L.,** (1997) Fermentation And biochemical engineering handbook: principles, process design, and equipment. Noyes Publications, USA, pp. 243-244.
- Tutkun, O.** (1995) ,Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Membran Prosesleri Ders Notları .

- Wang, X. M., Li, X. Y., Shih, K.,** (2011) In situ embedment and growth of anhydrous and hydrated aluminum oxide particles on polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes, *Journal of Membrane Science*, 368, 134–143.
- 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, 911-919.
- Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q., Alvarez P. J.J.,** (2009) Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water Research*, 43, 715-723.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Bahar TAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi: Eskişehir , 31.03.1989

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi

Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

1) M. Sile, **B. Tas**, T. Turken, D. Y. Koseoglu-Imer, N. Dizge, I. Koyuncu, 3rd IWA Regional Conference in Membrane Technology konferansı "Preparation and Characterization of Poysulfone (PS), Polyethersulfone (PES) and Cellulose Acetate (CA) Membranes", 0 pp., Buenos Aires, Argentina, 3-6 Aralık 2012.

2) M. Sile, **B. Tas**, D. Y. Koseoglu-Imer, N. Dizge, İ. Koyuncu, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu 7 konferansı "Farklı Nanomateryaller Kullanılarak Evre Dönüşüm Yöntemi İle Üretilen Polisülfon Membranların Filtrasyon Performanslarının İyileştirilmesi", 4 pp., Kocaeli, Türkiye, Kasım 2012.