

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİLİKÇİ ÜRETİM ŞEKİLLERİ İLE İLERİ OSMOZ
MEBRANI YAPISINDA YÜKSEK PERFORMANSLI
MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE BASINÇ DESTEKLİ İLERİ
OSMOZ HİBRİD PROSESİ İLE MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERDE
DÂHİLİ OLARAK İŞLETİLMESİ

SERKAN ARSLAN
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİLİKÇİ ÜRETİM ŞEKİLLERİ İLE
İLERİ OSMOZ MEBRANİ YAPISINDA
YÜKSEK PERFORMANSLI
MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE BASINÇ
DESTEKLİ İLERİ OSMOZ HİBRİD
PROSESİ İLE MEMBRAN
BİYOREAKTÖRLERDE DÂHİLİ OLARAK
İŞLETİLMESİ

SERKAN ARSLAN
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. EBUBEKİR YÜKSEL

GEBZE

2022

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

**MANUFACTURING OF HIGH-
PERFORMANCE MEMBRANES WITH
FORWARD OSMOSIS MEMBRANE
STRUCTURE THROUGH INNOVATIVE
MANUFACTURING METHODS AND ITS
OPERATION INTERNALLY IN
MEMBRANE BIOREACTORS WITH
PRESSURE-ASSISTED FORWARD
OSMOSIS HYBRID PROCESS**

SERKAN ARSLAN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. EBUBEKİR YÜKSEL

GEBZE
2022



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28/04/2022 tarih ve 2022/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/05/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Serkan Arslan'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ebubekir YÜKSEL

ÜYE

: Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

ÜYE

: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ

ÜYE

: Doç. Dr. Murat EYVAZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Prof. Dr. Ümit Demir

Gebze Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu tez kapsamında, membran tıkanması, düşük su akısı, konsantre yönetimi ve reaktörde tuz birikmesi gibi MBR’lerde karşılaşılan işletme problemlerine çözüm bulmak amacı ile yenilikçi tübüler nanofiber ileri osmoz yapısında TuNFO membranları üretilmiştir. Bu membranların, laboratuvar ölçekli MBR’de kullanılmadan önce yapılan performans testleri esnasında, su akısı ve ters tuz akısı açısından harici basınç uygulandığı zaman üstün özellikler gösterdiği görülmüştür. Yeni TuNFO membranının basınç altında işletilmesi sırasında, klasik ileri osmoz proseslerinden farklı olarak tuz geçişinin hem konsantre tarafından besleme tarafına hem de besleme tarafından konsantre tarafına doğru iki yönlü gerçekleşmesi sebebiyle MBR içerisinde İOMBR’lerin en büyük problemi olan tuz birikmesinin engellendiği tespit edilmiştir.

Bu tez kapsamında üretilen yenilikçi İO tipi membranlar, dâhili membran biyoreaktörde (MBR) hem basınç sürücülü hem de İO gibi (konsantre sirkülasyonu yapılarak) hibrit şekilde işletilmiştir. Membran biyoreaktörü, akabinde uygulanan bir ters osmoz sistemi ile entegre çalıştırılmış ve yüksek kalitede çıkış suyu edilmiştir. TO sisteminden çıkan konsantre ise MBR’deki dâhili TuNFO membranına geri sirküle edilerek konsantre yönetimi sağlanmıştır. MBR içinde tuz birikmesi engellenmiş ve TuNFO membranları çok uzun süre hiçbir yıkama yapılmadan MBR içerisinde işletilmiştir. Üretilen yenilikçi membran ve yeni işletme modeli patentlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Membran, Tübüler, Elektrosinning, Nanofiber, İleri Ozmos, Basınç Destekli.

SUMMARY

Within the scope of this thesis, innovative tubular nanofiber forward osmosis structured TuNFO membranes were manufactured in order to find solutions to the operational problems encountered in MBRs such as membrane fouling, low water flux concentrate management, and salt accumulation in the bioreactor. During the performance tests of these membranes before they are used in laboratory-scale MBR it was observed that they represented superior properties in terms of water and reverse salt fluxes, and it was determined that these flux properties were realized with the help of additional pressure applied to the concentrate side from the feed side. During the operation of the new TuNFO membrane under pressure, unlike conventional forward osmosis processes, it has been determined that salt accumulation, which is the biggest problem of IOMBRs, is prevented in the MBR due to the fact that the salt transition occurs in both directions from the concentrate side to the feed side and from the feed side to the concentrate side.

Innovative FO-type membranes manufactured within the scope of this thesis were operated in an internal membrane bioreactor (MBR) in a hybrid manner like both FO (through concentrate recirculation) and pressure-driven membranes. The membrane bioreactor was operated integrated with an RO system, which was subsequently applied, and high-quality effluent was obtained. Concentrate coming out of the RO system is recirculated to the internal TuNFO membrane in the MBR and concentrate management is ensured. Salt accumulation in the MBR was prevented and TuNFO membranes were operated in the MBR for a long time without any washing. Both the innovative membrane and new operating model were patented.

Key Words: Membrane, Tubular, Electrospinning, Nanofiber, Forward Osmosis, Pressure Assisted.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve tez çalışmalarım süresince gerçekleştirdiğim tüm bilimsel ve akademik çalışmalara verdiği destekten dolayı saygıdeğer Hocam Sayın Prof. Dr. Ebubekir YÜKSEL'e;

Tez çalışmalarım için bana membran teknolojileri alanında ülkemizin gurur kaynağı olan Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi'nin (MEMTEK-İTÜ) tüm imkânlarını açan ve çalışma süresince yol gösteren saygıdeğer Rektör Hocam Sayın Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya ve tüm MEM-TEK ekibine;

Doktora süresince tüm çalışmalarımda katkısı olan ve kendisinin bilgi ve tecrübesinden sürekli yararlandığım arkadaşım Doç. Dr. Murat EYVAZ'a;

Çalışmalarına verdiği destekten dolayı tüm değerli SUMER (Su Merkezi)-GTÜ ailesine;

Ve en son; beni bu günlere getiren sevgili Anneme ve rahmetli Babama, bana her zaman destek olan Eşime ve çocuklarıma,

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
TABLOLAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	4
2. MEMBRAN TEKNOLOJİSİ VE MEMBRAN BİYOREAKTÖR SİSTEMLERİ	7
2.1. Literatür Özeti	7
2.2. Membran Filtrasyonu	9
2.2.1. Membran Konfigürasyonu	11
2.2.2. MBR İşletmesi	12
2.2.3. MBR İşletmesi	14
2.3. MBR'lerin İleri Arıtma Teknolojisi Olarak Kullanımı	15
2.3.1. Azot ve Fosfor Giderimi	15
2.3.2. Çevresel Durum	17
2.3.3. MBR Teknolojisinde Farklı Uygulamalar	18
2.4. İleri Osmoz Membran Biyoreaktör Uygulamaları	21
2.4.1. İleri Osmozun Temelleri	21
2.4.2. İOMBR'nin Temelleri	22
2.4.3. İOMBR'nin Performansını Etkileyen İşletme Parametreleri	24
2.4.4. İOMBR Prosesinde Yaşanan Zorluklar	31
2.4.5. İO Prosesinin Matematiksel Olarak İfade Edilmesi	35
2.4.6. İOMBR Sistemlerinin Bütüncül Performansı	44
2.5. Nanofiber Destekli İO Membranları	46
2.5.1. İO Membranları	46
2.5.2. Nanofiber Membranlar	47

2.5.3. İnce Film Kompozit Membranlar	55
3. MATERYAL METOT	67
3.1. Ön Çalışmalar	67
3.2. Analitik Yöntemler	67
3.2.1. Membran Destek Tabakasının Optimizasyonunda Gerçekleştirilen Analizler	67
3.2.2. Membran Aktif Tabakasının Optimizasyonunda Gerçekleştirilen Analizler	68
3.2.3. Analizler Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar	69
3.3. Deneysel Prosedürler	72
3.3.1. İO Membran için Tübüler Nanofiber Membran Destek Tabakasının Üretimi ve Optimizasyonu	72
3.3.2. Optimize Edilen Membranların (Destek Tabakanın) İnce Film Kaplanması	75
3.3.3. İFK Kaplanan Membranların Karakterizasyonlarının Gerçekleştirilmesi	77
3.3.4. Membran Modüllerinin Üretilmesi ve İO Düzeneğinde Denenmesi	78
3.3.5. İO Prosesinde Su ve Tuz Akısı ile Tuz Tutunumunun Hesaplanmaları	80
3.4. Laboratuvar Ölçekli Dâhili MBR Sisteminin İşletilmesi için Ön Çalışmalar ve Deneysel Prosedür	82
3.5. MBR İşletmesinde Yapılan Analizler	90
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	94
4.1. İO Membran için Membran Destek Tabakasının Optimizasyonu ve Karakterizasyonu	94
4.1.1. Polimer Besleme Hızının Etkisi	97
4.1.2. Polimer Konsantrasyonunun Etkisi	100
4.1.3. Kaplama Süresinin Etkisi	102
4.2. Optimize Edilen Membranların İnce Film Kaplanması ve Membran Modüllerinin Üretilmesi	106
4.2.1. Tübüler Nanofiber Membranların İnce Film Kaplanması ve Laboratuvar Ölçekli İleri Osmoz Düzeneğinde Denenmesi	107
4.2.2. Membran Modüllerinin Üretilmesi	111

4.3. Tübüler Nanofiber İleri Osmoz Membranının Laboratuvar Ölçekli Dâhili	
MBR’lerde Sentetik Evsel Atıksu ile Denenmesi	112
4.3.1. İşletme Şartları	112
4.3.2. Organik Madde Giderimi	120
4.3.3. Azotlu Maddelerin Giderimi	124
4.3.4. Fosforlu Maddelerin Giderimi	127
4.3.5. Mikrokirletici Olarak Metformin Giderimi	128
4.3.6. Membran Kirleneme Analizleri	128
4.4. TuNFO Membranın Pilot Ölçekli MBR’de Evsel Atıksu ile İşletilmesi	130
4.5. Tez Kapsamında Yapılan Çalışmaların Yenilikçi Yönleri	134
4.5.1. PAN-Nanofiber Kaplı Tübüler Mikrofiltrasyon Membranın Yüksek Performansı	134
4.5.2. PA Kaplı Tübüler Nanofiber Membranın Basınç Altındaki Akı Performansının Belirlenmesi ve Matematiksel Olarak İfade Edilmesi	145
4.5.3. TuNFO Membranın Yeni İşletme Modeli ile MBR’de İşletilmesi	150
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	154
 KAYNAKLAR	 160
ÖZGEÇMİŞ	181
EKLER	182

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
A/B	: Aktif tabaka seçicilik parametresi
A	: Su geçirgenlik parametresi
A_m	: Membran alanı
B	: Tuz geçirgenlik parametresi
c_i^A	: Tuzun membran ara yüzeyde aktif tabaka konsantrasyonu
$C_{Besleme}$	: Besleme Konsantrasyonu
C_D	: Çekme çözeltisinde çözünen maddenin (tuzun) çekme çözeltisi tarafındaki konsantrasyonu
C_{Db}	: Çekme çözeltisi içindeki tuz konsantrasyonu
C_F	: Besleme çözeltisindeki NaCl konsantrasyonu
C_{Fb}	: Besleme içindeki tuz konsantrasyonu
$C_{Permeat}$	: Permeat Konsantrasyonu
c_i^S	: Tuzun membran ara yüzeyde destek tabakası tarafındaki konsantrasyonu
D^A	: Aktif tabakadaki çekme çözeltisi difüzyon katsayısı
D_ϵ	: Destek tabakasının porozitesini de dikkate alan çekme çözeltisi çekme çözeltisi difüzyon sabiti
D^S	: Destek tabakadaki çekme çözeltisi difüzyon katsayısı
ϵ	: Porozite
GMH	: gram/m ² /saat
H	: c_i^A ve c_i^S arasındaki dağılım sabiti
i	: Van't Hoff faktörü
J	: Joule
J_s	: Ters tuz akısı (GMH)
J_s^A	: Aktif tabakadaki ters tuz akısı (GMH)
J_s^S	: Destek tabakasındaki ters tuz akısı (GMH)
J_{sw}	: Ters tuz akısının su akısına olan oranı
J_w	: Su akısı

K	: Tuzun destek tabakasında difüzyon hareketine karşı olan direnç katsayısı
k_D	: Çekme çözeltisi içindeki kütle transfer sabiti
k_f	: Besleme içindeki kütle transfer sabiti
LMH	: litre/m ² /saat
M	: Çözeltinin molaritesi
n	: Çözeltinin mol sayısı
K	: Kelvin
R _g	: Gaz sabiti
S	: Destek tabakası yapısal parametresi
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
t _A	: Aktif tabaka kalınlığı
t _s	: Destek tabakasının kalınlığı
V	: Çözelti hacmi
V _{F0}	: Besleme çözeltisinin ilk hacmi
wt. %	: Kütle olarak yüzde
z	: Membran içindeki mesafe
πD_b	: Çekme çözeltisinin ozmotik basıncı
τ	: Destek tabakasının kıvrımlılık derecesi
A-İO	: Membran dışsal yüzeyi
AKM	: Askıda katı madde
AOB	: Amonyak oksitleyen bakteri
AP	: Ara yüzey polimerizasyonu
AT- BÇ	: Aktif tabaka besleme çözeltisi ile temasta
AT-ÇÇ	: Aktif tabaka çekme çözeltisi ile temasta
B-İO	: Membran içsel yüzeyi
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BPA	: Bisfenol
BTEC	: Bifenil tetraaçil klorür
CFIC	: Kloroformiloksiizoftaloil klorür

CHMA	: 1,3-sikloheksanbis (metilamin)
CTAB	: Çetil trimetil amonyum bromit
ÇBS	: Çamur bekletme süresi
ÇHİ	: Çamur hacim indeksi
DKP	: Dâhili konsantrasyon polarizasyonu
DMAC	: Dimetilasetaamid
DMF	: Dimetilformamid
EPS	: Hücre dışı polimerik maddeler
F/M	: Besin/Mikroorganizma oranı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
GBFG	: Genişletilmiş biyolojik fosfor giderimi
HBS	: Hidrolik bekletme süresi
HKP	: Harici konsantrasyon polarizasyonu
HMPA	: Hegzametil fosforamid
HPS	: Harici polimerik substrat
ICIC	: 5 izosiyanato isophthaloyl klorür
IPC	: İzofthaloyl klorür
İFK	: İnce film kompozit
İFNK	: İnce film nanokompozit
İO	: İleri osmoz
İOMBR	: İleri osmoz membran biyoreaktör
İP	: Arayüz polimerizasyonu
KAÇP	: Klasik Aktif Çamur Prosesi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KP	: Konsantrasyon Polarizasyonu
LiBr	: Lityum Bromür
LSMM	: Hidrofilik yüzey modifiye edici makromoleküller
M	: Molarite
MBR	: Membran Biyoreaktör
MDEA	: Metildietanolamin

MDMBR	: Membran distilasyon membran biyoreaktör
MEM-TEK	: Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi (İTÜ)
MF	: Mikrofiltrasyon
MLSS	: Karışık sıvı askıda katı maddeler
MLVSS	: Karışık sıvı uçucu askıda katı maddeler
MMPD	: m- Fenilendiamin 4 metil
MPD	: m-Fenilendiamin
MWCO	: Molekül ağırlığı ayırma sınırı
NF	: Nanofiltrasyon
NOB	: Nitrit oksitleyen bakteri
OLR	: Organik yükleme hızı
OMBR	: Ozmotik Membran Biyoreaktör
PA	: Poliamid
PAA	: Poliamik asit
PAI	: Poliamidimid
PAN	: Poliakrilonitril
PEI	: Polietilenimin
PHA	: Polihidroksialkanat
PIP	: Piperazin
PMDA/ODA	: Polipiromellitik dianhidrit:co:4,4':oksidianilin
PolyP	: Polifosfat
PP	: Polipropilen
PPD	: p-Fenilendiamin
PPEA	: Poli ftalazinon eter amid
PRO	: Basınç geciktirmeli osmoz
PSF	: Polisülfon
PTFE	: Politetrafloretilen
PVA	: Polivinil alkol
PVDF	: Polyviniliden florid

PVP	: Polivinilpirrolidon
SA	: Selüloz asetat
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SMP	: Çözünmüş mikrobiyal ürün
SOUR	: Spesifik oksijen kullanım hızı
SPES	: Sülfonlanmış cardo poliarilen eter sulfon
SPPEK	: Sülfonlanmış polifitolizin eter sulfon keton
SPSF	: Sülfonlanmış polisülfon
STA	: Selüloz triasetat
TA	: Toplam azot
TAKM	: Toplam askıda katı madde
TEBAB	: Trietil benzil amonyum bromitin
TEBAC	: Trietil benzil amonyum klorür
TEOA	: Trietanolamin
TF	: Toplam fosfor
TKN	: Toplam Kjeldahl azotu
TMB	: Transmembran Basınç
TMBAB	: Trimetil benzil amonyum bromit
TMC	: Trimesoyl klorür
TO	: Ters osmoz
TOK	: Toplam organik karbon
TuEN	: Tübüler elektrospinning nanofiber
TuNFO	: Tübüler nanofiber ileri osmoz
UAKM	: Uçucu askıda katı madde
UF	: Ultrafiltrasyon
YT-MBR	: Yüksek tutunum membran biyoreaktör

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Membran Filtrasyon Prosesi a) Dead-End b) Çapraz Akışlı.	10
2.2: Hallov Fiber İleri Osmoz Membranlardan Müteşekkil bir Silindirik Membran Modülü.	11
2.3: Batık ve Harici Membran İleri Osmoz Sistem Konfigürasyonu.	12
2.4: Batık ve Harici Membran İO Prosesinin Gösterimi.	21
2.5: Farklı Besleme (NaCl) Konsantrasyonlarında Elde Edilen Akılar.	29
2.6: TMB Sıçraması Oluşumunun Şematik Gösterimi.	33
2.7: Çekme Çözeltisinden Besleme Tarafına Doğru Tuz Hareketi.	36
2.8: Arayüzeydeki Tuz Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Ters Tuz Akısı.	40
2.9: Harici Konsantrasyon Polarizasyonlarının da Değerlendirildiği İleri Osmoz Modunda Çalıştırılan Membran.	43
2.10: Elektrospun Fiber Üzerine Seçici Tabakanın Oluşturulmasını Etkileyen Parametreler.	49
2.11: Elektrospinning Çalışmasında Düşük Konsantrasyondan Yüksekçe Doğru Fiber Oluşumundaki Değişimi Gösteren SEM Görüntüleri.	50
2.12: Çeşitli Moleküler Ağırlıklarda Elektrospun Polimerlerinin Tipik Yapısı a) 9.000-10.000 g/mol; b) 13.000-23.000 g/mol; C) 31.000-50.000 g/mol (Solüsyon Konsantrasyonu: % 25).	50
2.13: Polimer Çözeltisinin Konsantrasyonu Değiştirilerek Elde Edilen Farklı Viskozitelerdeki Elektrospun PAN Nanofiber SEM Görüntüleri.	51
2.14: % 7,4 PVA/Su Çözeltisinden Üretilen Nanofiberlerin Fiber Çapı ve Morfolojisi Üzerine Voltajın Etkisi (Şırınga ve Kollektör Arasındaki Mesafe:15 cm, Akış Hızı: 0,2 ml/Saat, Voltaj: a) 5 b) 8 c) 10 d) 13 kV.	52
2.15: 10 kV Voltaj Değerinde % 20 PSF/DMAC Çözeltisinden Üretilen PSF Fiberlerinin Akış Hızlarına Bağlı Morfolojik Değişikliği a) 0,40 ml/saat b) 0,66 ml/saat.	53
2.16: 1) Farklı Mesafelerde 10 kV Voltaj Değerinde % 20 PSF/DMAC Çözeltisinden Üretilen PSF Fiberlerinin SEM Görüntüleri; a) 10 cm b) 15 cm	54

Fiber çapları: a) 438 nm b) 368 nm., 2) Farklı Sıcaklıklarda PA-6-32	
Fiberlerinin SEM Görüntüleri. Fiber çapları: a) 98 nm b) 90 nm,	
2.17: Elektrosponing Prosesinde Farklı Nıspı Nem Şartlarında Ortalama Fiber	55
Çapları ve SEM Görüntüleri (*Ufak toprakık gözlenen nanofiberler).	
2.18: MPD ve TMC Ara Yüzey Polimerizasyonu.	57
2.19: Hidrofilik Yüzeyi Modifiye Edilmiş Makromoleküllerin Kimyasal Yapısı.	60
2.20: MPD-İFK ince film kompozit membran üretiminde PSF destek	64
membranının yapısı ve kimyası a) Yüksek geçirimli ve pürüzlü yüzey, b)	
Göreceli sızdırmaz ve pürüzlü yüzey, c) En yüksek geçirimli ve en yüksek	
pürüzlü ve d) Yüksek geçirimli ve orta yüzey pürüzlülüğü.	
3.1: A) SEM Cihazı, B) Sputter Kaplama Cihazı.	70
3.2: Stereo Mikroskop.	70
3.3: Quantachrome Porometer 3G Cihazı.	71
3.4: Temas Açısı Ölçüm Cihazı.	71
3.5: Nanofiber Kaplamada Destek Tabakası Olarak Kullanılan Makaronun Çeşitli	73
aplardaki Görüntüleri.	
3.6: a) Tübüler Nanofiber İO Membranının Kesitinin Şematik Görünümü b)	74
Tübüler Nanofiber Membran Oluşturabilmek için Gerekli Düzenegın	
Şematik Görünümü (1. Nanofiberleri Eksenleri Etrafında Döndürmek için	
Gerekli DC Motorlar, 2. Örgü Estek Tabakası, 3. Polimer Besleme Nozülleri,	
4. Polimer Beslemesi için Şırınga Pompa, 5. Yüksek Enerji Kaynağı.	
3.7: Çalışma Kapsamında Nanofiber Kaplanmış Bir Tübüler Membran Görüntüsü.	74
3.8: a) İnce Kompozit Film Kaplama Prosedürü ve Aşamaları b) İnce Kompozit	76
Film Oluşturma.	
3.9: Tezgah üstü olarak kurulmuş laboratuvar ölçekli İO düzeneğı, 1. Besleme	79
Çözeltisi (Saf Su), 2. Çekme Çözeltisi (NaCl), 3 ve 4. Magnetik	
Karıştırıcılar, 5. Hassas Terazı, 6 ve 7. Peristaltik Pompalar, 8. Nanofiber	
Membranların Yerleştirildiğı Modül.	
3.10: Fiber Membranlar için Oluşturulan Polietilen Modül.	79
3.11: Modül İçinde Saf Su ve Çekme Çözeltisinin Akış Yönleri.	80
3.12: İO (FO) ve PRO Modunun Şematik Gösterimi.	81
3.13: Dâhili İO Membran Biyoreaktör Sisteminin Akım Şeması.	84
3.14: Dâhili Laboratuvar Ölçekli MBR Sisteminin Görseli.	85

3.15: Dâhili MBR Sisteminde Yer Alan Yeni ve Kullanılmış Modüller.	85
4.1: a) Çalışmada Elde Edilen ve Pürüzlü Bir Yüze Sahip Bir Nanofiber, b) Çalışmanın İleriki Aşamalarında Elde Edilmiş Pürüzsüz Bir Yüze Sahip Nanofiber.	95
4.2: a) Laboratuvar Ölçekli Bir Elektrospinning Cihazı b) Tübüler Nanofiber Üretebilmek İçin Destek Tabakanın Kendi Etrafında Dönmesini Sağlayan DC Motorlar.	96
4.3: Elektrospinning Cihazının Tamburunun Modifiye Edilmiş Hali.	97
4.4: Farklı Polimer Besleme Hızlarında Üretilmiş Nanofiberlerin SEM Görüntüleri a) Destek Makaron Tabakanın Ham Görüntüsü, b) Besleme Hızının 15 ml/saat Olduğu Nanofiberler (Oluşan Topaklar (Beads) Sarı İle İşaretlenmiştir), c) Besleme Hızının 8 ml/saat Olduğu Nanofiberler, d) Besleme Hızının 12 ml/saat Olduğu Nanofiberler).	99
4.5: Farklı Polimer Konsantrasyonlarında Üretilmiş Nanofiberlerin SEM Görüntüleri a) % 9 PAN Kullanılan Nanofiberler, b) % 10 PAN Kullanılan Nanofiberler, c) % 11 PAN Kullanılan Nanofiberler, d) % 12 PAN Kullanılan Nanofiberler (Bazı Polimer Topakçıkları Bir Çember İçine Alınarak Gösterilirken, Köşeli Çerçeve İçerisinde ise Bir Helezonik Fiber Görülmektedir).	101
4.6: Nanofiber Kaplama Süresinin 20 Dakika Olduğu Fiber Ağının Farklı Ölçeklerde SEM Görüntüleri.	103
4.7: Nanofiber Kaplama Süresinin 20 Dakika Olduğu Fiber Ağının İnce Film Tabakasının Farklı Ölçeklerde SEM Görüntüleri.	104
4.8: Fiberlerin İnce Film Kaplama Denemeleri	107
4.9: İnce Film Kaplı Nanofiber Tübüler Membranının Yüzeyindeki Film Tabakasında Meydana Gelen Çeşitli Deformasyonlar.	108
4.10: Tez Kapsamında Üretilmiş Dahili Tipte TuNFO Membran Modülünün a) Şematik, b) Gerçek Gösterimi.	111
4.11: Sentetik Evsel Atıksu ve TNF-İO Membranı ile İşletilen MBR'lerde MLSS (a)'nin ve MLVSS (b)'nin Zamana Bağlı Değişimi.	114
4.12: Sentetik Evsel Atıksu ve TuNFO Membranı ile İşletilen MBR'lerde İşletme Süresince Sıcaklık Değişimi.	115

4.13: MBR Sisteminde Atıksu Besleme Tankında İşletme Süresince İletkenlik Değişimi.	116
4.14: Sentetik Evsel Atıksu ve TNF-İO Membranı ile İşletilen MBR’lerde İşletme Süresince İletkenlik Değişimi.	116
4.15: MBR Prosesi Sonunda Ters Osmoz Süzüntülerinde İşletme Süresince İletkenlik Değerleri.	117
4.16: MBR Sisteminin Proses Sonunda Ters Osmoz Süzüntülerinde İşletme Süresince İletkenlik Değerleri.	118
4.17: MBR Sisteminin Proses Sonundaki Ters Osmoz Akılarının İşletme Süresince Zamanla Değişimi.	118
4.18: MBR Sisteminin Atıksu Besleme Tankında İşletme Süresince pH Değişimi.	119
4.19: Sentetik Evsel Atıksu ve TNF-İO Membranı İle İşletilen Dâhili MBR’de İşletme Süresince pH Değişimi.	119
4.20: Sentetik Evsel Atıksu KOİ Değerinin İOMBR’nin İşletme Süresince Değişimi.	122
4.21: MBR Süzüntüsünün Farklı CBS’lere Göre Değişimi.	123
4.22: Ters Osmoz Süzüntüsünün Farklı CBS’lere Göre Değişimi.	123
4.23: Kullanılmış Batık ve Harici Tübüler Nanofiber İO Membranının Aktif Tabaka ve Kirlenmiş Tabaka FTIR Spektrumları.	129
4.24: Kullanılmış Batık Tübüler Nanofiber İO Membranının Aktif Tabaka ve Kirlenmiş Tabaka FTIR Spektrumları (Dâhili Membranı Yıkanmıştır).	130
4.25: Göl Suyu Filtrasyon Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi.	135
4.26: Farklı Kaplama Sürelerinde ve Akış Hızlarında Üretilen TuEN Membranların Distile Su Akıları.	136
4.27: Ticari Membranın Distile Su Akısı.	137
4.28: Destek İpinin Distile Su Akısı.	137
4.29: Standart Partikül Çözeltilerinin Filtrasyonu Süresince Su Akısı Değişimi (Kırmızı Sayılar Tam Akış Değerlerini Gösterir) Göl Suyunun Filtrasyonu.	139
4.30: Göl Suyunun İçi Boş Örgülü İp ile Filtrasyonu Süresince Su Akısı Değişimi.	140
4.31: Göl Suyunun TuEN Membranı ile Filtrasyonu Süresince Su Akısı Değişimi.	141

4.32: Göl Suyunun Ticari Membran ile Filtrasyonu Süresince Su Akısı Değişimi.	141
4.33: İp, TuEN Membran ve Ticari Membran için Göl Suyu Filtrasyonu Süresince TMP Değişimleri.	142
4.34: TuEN ve Ticari Membranların Bir Günlük Filtrasyon Süresince Göl Suyundan Bulanıklık Giderim Performansları (Koyu Kırmızı Çizgi, Ham Suyun Bulanıklığını, Siyah Düz Çizgi İçerikli Boş Örgü İp için Bulanıklık Giderimini Temsil Eder).	143
4.35: Bir Günlük Filtrasyon Süresince TuEN ve Ticari Membranın Göl Suyundan TOK Giderim Performansları (Koyu Kırmızı Çizgi Ham Suyun TOK'sini, Siyah Düz Çizgi İp için TOK Giderim Temel Çizgisini Temsil Eder).	144
4.36: Bir Günlük Filtrasyon Süresince Göl Suyundan TuEN ve Ticari Membranın UV254 Giderim Performansları (Koyu Kırmızı Çizgi, Ham Suyun UV254'ünü Temsil Eder ve Siyah Düz Çizgi İçerikli Boş Örgülü İp için Giderim Verimini Temsil Etmektedir).	145
4.37: Çapraz Akışlı Test Sistemi Şematik Görünümü.	146
4.38: Farklı Konsantrasyonlarda İşletme Süresi Boyunca Kümülatif Su ve Ters Tuz Akısının Değişimi (Besleme Hızı/Konsantrasyon Hızı $\approx 3/1$).	148
4.39: Sırasıyla Besleme ve Konsantrasyon Taraflarında İletkenlik ve Ağırlık Değişimi (Besleme Hızı/Konsantrasyon Hızı = 5/1).	149
4.40: Vakum ve İtme Pompalarının Çeşitli Hız Oranlarında Çalıştırıldığı Batık MBR Tipi Akı Değerleri.	150
4.41: MBR'deki Su ve Ters Tuz Akıları.	152
4.42: Vakum/İtme Pompa Basınçları ve Su Akısı Arasındaki Birinci İlişki.	153
4.43: Vakum/İtme Pompa Basınçları ve Su Akısı Arasındaki İkinci İlişki.	153

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Traverse Şehri MBR Arıtma Tesisi Performans Sonuçları 2005	14
2.2: Konvansiyonel MBR ve İOMBR+TO Proseslerinin Karşılaştırılması.	25
3.1: Optimize Edilen Destek Membranlarının Karakterizasyonlarında Kullanılan Analizler.	68
3.2: İFK Kaplı Membranlarının Karakterizasyonlarında Kullanılacak	69
3.3: Membran Üretimi ve Testlerde Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.	72
3.4: Nanofiber Üretimi (Elektrospinning) Prosesindeki İşletme Parametreleri ve Etkileri.	75
3.5: İnce Kompozit Film Kaplama Proses Optimizasyon Parametreleri.	77
3.6: İFK Kaplanan Membranların Karakterizasyonunda Gerçekleştirilen Analizler	78
3.7: Laboratuvar Ölçekli Sistemlerde Kullanılan Ekipmanlar ve Özellikleri.	86
3.8: Sentetik Atıksu Hazırlamada Kullanılan Kimyasallar ve Miktarları.	87
3.9: Sentetik Atıksuyun Özellikleri.	88
3.10: MBR'lerin İşletilmesi Süresince Yapılan Ölçümler, Ölçüm Noktaları ve Ölçüm Sıklıkları.	89
3.11: Besleme Atıksuyunda Yapılan Analizler.	91
3.12: MBR'de Yapılan Analizler.	91
3.13: Dâhili MBR'nin İO Süzüntüsünde Yapılan Analizler.	92
3.14: TO Süzüntüsünde Yapılan Analizler.	92
3.15: Analizlerde Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.	93
4.1: Polimer Besleme Hızının Etkisinin Araştırıldığı Deneylerin Şartları.	98
4.2 Polimer Konsantrasyonunun Etkisinin Araştırıldığı Deneylerin Şartları.	100
4.3: Kaplama Süresinin Etkisinin Araştırıldığı Deneylerin Şartları.	102
4.4: Literatürde Yer Alan Nanofiber Membran Üretimindeki İşletme	105
4.5: Tübüler Nanofiber Destek Tabakalı Membranın İnce Film Kaplama Prosesinde Kullanılan Parametreler ve Deney Şartları.	109

4.6: Farklı İşletme Şartlarında Üretilen ve İnce Film Kaplanan Tübüler Nanofiber İO Membranlarının Performans Göstergeleri (1/1 besleme ve konsantre hız oranında).	110
4.7: Nitrit, Nitrat, Amonyum ve Toplam Azotun MBR'nin Farklı Kademelerindeki Ortalama Çıkış Konsantrasyonları.	126
4.8: Dâhili İOMBR'de Metformin Giderim Verimleri.	128
4.9: Pilot Tesiste Arıtılan Evsel Atıksuyun Özellikleri.	131
4.10: Partikül Giderim Oranları	139

1. GİRİŞ

21. yüzyılda temiz ve sağlıklı suya erişim tüm ülkeler için en önemli sorunlardan biri olacaktır. Dünya Sağlık Örgütü, su kıtlığının 2050 yılına kadar dört milyar insanı etkileyeceğini bildirmektedir [1]. Bu şekilde devam ederse dünyadaki su kaynakları artık insanlığın gelecekteki ihtiyaçlarını karşılayamayacaktır. Bu nedenle, su ve atık su arıtımını geliştirmek ve atıksuların tekrar kullanım veya geri kazanım yöntemlerini araştırmak gelecek nesiller için de büyük önem teşkil etmektedir. Bu yöntemlerden membran teknolojileri, moleküler boyutta ayırma, nispeten düşük maliyet, kolay işletme ve farklı ayırma uygulamaları için çok çeşitli membran malzeme alternatifleri gibi üstün avantajları ile son yıllarda öne çıkmıştır [2-4].

Membran prosesleri kendi başlarına, arıtmadan ziyade birer ayırma prosesidir. Membran işletmesinde, konsantre yönetimi, membranın bazı kimyasal çözeltilere karşı kararsızlığı ve membranın kirlenmesi/tıkanması gibi belli başlıklı zorluklar bulunmaktadır. Bu zorluklarla beraber, membranların biyolojik prosesler ile kombine edilerek uygulanması konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerine göre etkin çözümler sunabilmektedir (az alan ihtiyacı, kolay ve esnek işletme, yüksek çıkış suyu kalitesi gibi). Bu prosesler membran biyoreaktörler (MBR) olarak adlandırılmakta ve çöp sızıntı suyu gibi arıtılması zor atıksular için bile çok uygun çözümler sunabilmektedir. Son yıllarda deşarj limitlerinin kısıtlanması ve arıtılan atıksuların tekrar kullanımına yönelik ihtiyaçların artması ile beraber MBR'lerin ve MBR'yi takiben uygulanan ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi membran proseslerinin tekil ya da sıralı olarak kullanılması yaygınlaşmıştır [5].

Bu noktada TO sistemi, her türlü deşarj limitlerini ve tekrar kullanıma yönelik standartları sağlayabilen çıkış suyu kalitesi ile öne çıkmaktadır. Ancak hem MBR'lerin tekil işletilmesi hem de MBR akabinde uygulanan TO gibi sistemler ile entegre işletilmesinde belli başlı zorluklar kendini göstermiştir. Bu zorluklar iki ana eksenle kendini göstermektedir.

- Membran Tıkanması

MBR'deki biyolojik aktivite ve yüksek askıda katı madde konsantrasyonu ile beraber basınç sürücülü çalışan membranların zaman içerisinde tıkanarak membran yıkanma ihtiyacının oluşmasıdır. Tersinir olan kirlenme, basit fiziksel temizleme yoluyla etkin bir şekilde giderilirken daha uzun sürelerde oluşan tersinir olmayan kirlenme ancak kimyasal yıkama yapılarak giderilebilir. Tersinir kirlenme, üretkenliği azaltır ve işletme maliyetlerini artırırken, tersinir olamayan kirlenme, işletme zorluğu ve membran ömrünün kısılmasına sebep olur [6], [7].

- Konsantre Yönetimi

Atıksuyun tekrardan kullanımına yönelik NF, TO gibi membran ünitelerinin MBR ile entegre çalıştığı arıtma sistemlerinde yoğun tuzluluğa sahip konsantrenin yönetimi büyük sorun teşkil etmektedir [8].

Bu sorunları çözebilmek için Achilli ve arkadaşları tarafından 2009 yılında ilk olarak İOMBR sistemi önerilmiş ve bu tarihten itibaren konu ile ilgili birçok farklı çalışma yapılmıştır. Achilli ve arkadaşlarının çalışmada basınç sürücülü membranlardan farklı olarak MBR'de İO membranı kullanılmış ve biyoreaktörden temiz suyun ekstrakte edilmesi için biyoreaktör içi ile membran içerisinden sirküle edilen tuzlu su arasındaki ozmotik basınç farkından faydalanılmıştır. İO membranı içerisinden geçen tuzlu su (konsantre) reaktörden alınan temiz su ile seyrelmiş daha sonrasında seyrelen konsantre TO sistemine gönderilerek hem yüksek kalite bir ürün suyu elde edilmiş hem de tuz geri kazanımı sağlanmıştır. TO konsantresi ise tekrar MBR sistemindeki İO membranından sirküle edilerek konsantre yönetimi sağlanmıştır [9].

MBR sistemlerine yeni bir bakış açısı getiren bu çalışmadan sonra benzer birçok akademik çalışma yapılmıştır. Ancak zamanla düşük tıkanma eğilimi, konsantre yönetimi ve yüksek kalitede çıkış suyu gibi avantajlarının yanında, bu konseptin dezavantajlarının olduğu ortaya çıkmıştır [5]. Bunlar şu şekilde sıralanabilir;

- Düşük Permeat Akısı

İO membranlarda su akısını sağlayan itici kuvvet sadece çekme ve besleme çözeltileri arasındaki ozmotik basınç farkı olduğu için elde edilen su akıları da basınç sürücülü membranlara nazaran nispeten düşük kalmaktadır [5].

- Konsantrasyon Polarizasyonu

İşletme sırasında İO membranlarının içinde (dâhili) ve çevresinde (harici) konsantrasyon gradyanlarının oluşması, membran aktif tabakası boyunca ozmotik basınç farkını azaltır ve dolayısıyla su akısını sınırlar. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda da sürekli denenen mod olan aktif tabakanın besleme çözeltisi ile karşı karşıya olduğu (“AL-FS” veya “İO modu”) konfigürasyonda gözenekli destek tabakasına geçen su, buradaki çekme çözeltisini seyrelterek seyreltici dâhili konsantrasyon polarizasyonuna (DKP) neden olurken aktif tabakada ise konsantre edici harici konsantrasyon polarizasyonu (HKP) gerçekleşir. Bu bariyer gibi hareket eden polarizasyon katmanları zaten düşük olan İO membranı akısını daha da düşürmektedir [5].

- Ters Tuz Akısı

İO membranların yapısına bağlı olarak besleme tarafından konsantre tarafına olan su akısıyla beraber konsantre tarafından da besleme tarafına ters tuz akısı meydana gelir. Bu da hem besleme tarafındaki tuz konsantrasyonunu arttırarak MBR uygulamalarında biyolojik inhibisyonu arttırır hem de çekme çözeltisi içindeki tuzun kaybedilmesine neden olur [5].

- MBR İçinde Tuz Birikmesi

İO membranları, TO membranlarına benzer olarak çok yüksek tuz tutunumuna sahiptir. İOMBR uygulamalarında, besleme tarafından su moleküllerinin çekme çözeltisi (ÇÇ) tarafına sürekli geçişi zaman içerisinde MBR içerisinde tuzun konsantre olmasına ve biyolojik aktivitenin olumsuz etkilenmesine neden olur [5].

Özetle, klasik MBR sistemlerinde ve buna alternatif olarak geliştirilen İOMBR sistemlerinde birçok işletme zorluğu yaşanmaktadır. Bu sorunları aşabilmek için hem yeni membran yapılarına hem de yeni işletme modellerine ihtiyaç vardır. Bu tez kapsamında, nanofiber destek tabakalı tübüler yeni nesil bir İO yapısında TuNFO

membranı geliştirilmiş ve patentlenmiştir [10-13]. Üretilen membranlar biyolojik reaktörde dâhili olarak yeni bir işletme modeliyle işletilmiştir. Bu işletme modelinde, konsantre sirkülasyonu (basınç sürücülü MBR'den farklı olarak) ve vakum basıncı (İOMBR'den farklı olarak) aynı anda uygulanarak hem İOMBR hem de basınç sürücülü MBR gibi işletme sağlanmış ve bu yeni işletme yöntemi de ayrıca patentlenmiştir [14-17].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

İO yapısında, yüksek performanslı yenilikçi bir membran üretmek ve bu membranı dâhili MBR'de farklı bir işletme yöntemi ile deneyerek (i) membran tıkanması, (ii) düşük su akısı, (iii) konsantre yönetimi ve (iv) reaktörde tuz birikmesi gibi MBR'lerde karşılaşılan işletme problemlerine çözüm bulmak amacı ile yapılan bu tez çalışmaları kapsamında elde edilen özgün değerler üç ana başlık altında toplanabilir.

- Yenilikçi Tübüler Nanofiber Mikrofiltrasyon Membranı Üretimi

Bu çalışmanın ilk aşamasında, TuNFO membran için destek tabakası olacak tübüler yapıda yüksek performanslı nanofiber mikrofiltrasyon (TuEN) membranları elektrospinning metodu ile üretilmiştir. Bu membranların karakterizasyon çalışmaları yapılmış, akı değerleri ve bulanıklık ile TOK giderim potansiyeli araştırılmıştır. Sonuç olarak TuEN membranı yüksek hidrofiliklik porozite, kesit kalınlığı, çapraz nanofiber bağ yapısı, gözenek boyut dağılımı sayesinde performans testlerinde başarılı sonuçlar sergilemiş ve 0,12 bar gibi düşük vakum basınçlarında bile yüksek akıyla beraber yüksek giderim verimleri ortaya koymuştur. Bu özellikler aynı zamanda TuEN membranın, üretilecek olan TuNFO membranı için hedeflenen yüksek su akısı, düşük konsantrasyon polarizasyonu ve harici basınç etkisinde akı değerlerinin iyileşmesi gibi özelliklerin sağlanması için PA tabakası için ideal bir destek tabakası olduğunu göstermektedir [10].

- İleri Osmoz Membranı Yapısında Poliamid Kaplı Yenilikçi Tübüler Nanofiber Membranı Üretimi

Çalışmanın ikinci aşamasında TuEN membran poliamid (İFK) tabaka ile kaplanmış ve ileri osmoz membran yapısına sahip tübüler formda ve destek tabakası nanofiber olan membranlar (TuNFO membran) üretilmiştir [11-14]. TuNFO membranların çapraz akışlı test düzeneğinde su ve ters tuz akıları araştırılmış ve özellikle saf su (besleme) tarafından tuzlu su tarafına uygulanan basıncın arttırıldığı durumlarda konvansiyonel İO membranlardan (harici basınç uygulanmayan ve tek sürücü kuvveti ozmotik basınç olan) farklı olarak 700 LMH gibi çok yüksek su akıları ve 0,5 GMH gibi çok düşük ters tuz akıları sergilediği görülmüştür [11-14].

Performans testleri aynı zamanda dâhili MBR'yi simüle eden reaktör tipi test düzeneğinde de yapılmıştır. Çapraz akış deney düzeneğinde besleme tarafındaki akış hızını arttırarak sağlanan basınç farkı, reaktör tipi testlerde membranın giriş ve çıkışına konulan ve membran içinden konsantre sirkülasyonu sağlayan iki pompanın farklı hızlarda çalıştırılması suretiyle sağlanmıştır. Bu sayede tuzlu çözelti hem membran içerisinden sirküle edilmiş hem de çıkıştaki pompanın (vakum pompası) girişteki pompadan (itme pompası) daha hızlı çalıştırılması suretiyle besleme tarafından tuzlu su (konsantre) tarafına vakum basıncı uygulanmıştır. Bu testlerde de çapraz akışlı testler kadar olmasa da (uygulanan basıncın daha az olması sebebiyle) yüksek su ve düşük ters tuz akıları elde edilmiş ve basıncın etkisinin çapraz akışlı testlere benzer şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir [5], [11-13].

Performans testlerinde elde edilen sonuçların (besleme tarafındaki iletkenlik artışı ve konsantre tarafındaki su miktarı artışı) literatürde bulunan ve basınç sürücüsüz sadece ozmotik basınçla çalışan konvansiyonel İO membranları için kullanılan matematiksel modellerdeki formüllerde yerine konulması sonucu negatif ters tuz akıları elde edilmiştir [18]. Termodinamik olarak mümkün olmayan bu durumdan hareketle, İO membran proseslerinden farklı olarak basınç altında TuNFO membranın farklı hareket ettiği ve besleme tarafından konsantre tarafına da basınç yardımıyla tuz geçişi olduğu tespit edilmiş ve matematiksel formüller buna göre modifiye edilmiştir [11], [18]. Bu sayede, İOMBR'lerin en önemli problemlerinden biri olan reaktör içerisinde tuz birikmesinin minimum ölçüde kalabileceği belirlenmiş ve bu yeni olgu bir sonraki aşamada laboratuvar ve pilot ölçekli MBR'lerde yeni işletme modeli ile başarıyla uygulanmıştır [14-17].

- Üretilen TuNFO Membranların MBR’de İşletilmesi

Çalışmanın üçüncü aşamasında, yeni hibrit işletme modeli ile dâhili MBR’de TuNFO membranı hem laboratuvar hem de pilot ölçekte basınç yardımıyla işletilmiş MBR’den sonra konulan TO sistemi ile yüksek kalitede çıkış suyu elde edilmiş ve çekme çözeltisi (ÇÇ) geri kazanımı sağlanmıştır. TO konsantresi tekrar TuNFO membran içerisine sirküle edilerek sıfır atık konsepti ile çalışılmıştır [14-17].

- Laboratuvar Ölçekli MBR İşletmesi Süresince:

Membran tıkanma eğilimi düşük olmuş ve membran yıkaması yapılmadan MBR, 8 ay boyunca 2 ayrı membran modülü ile toplam 16 ay işletilmiştir. (Pilot tesis de yine membrana müdahale edilmeden 2 ay boyunca işletilmiştir).

Su akısı, klasik İOMBR’ler ile karşılaştırıldığında nispeten yüksek denilebilecek bir seviyede kalmıştır. İki modül için ortalama 7,35 LMH’lık bir akı değeri elde edilmiştir. Su akısının gerçek MBR şartlarında performans testlerinden çok daha düşük olmasının temel sebebi hidrodinamik şartların zorlaşmasıdır [5], [11], [14].

TO konsantresinin TuNFO membran içerisinden geri sirküle edilerek geçirilmesi sırasında farklı pompa hızlarından oluşan vakum kuvveti sayesinde reaktör içerisinden konsantre tarafına tuz geçişi olmuş ve reaktör içinde tuz birikmesi basınç sürücüsüz işletilen klasik İOMBR’lerden farklı olarak çok kısıtlı olmuştur [5], [14].

Tüm sistemin (MBR+TO) arıtma verimi; toplam organik karbon için >% 99 toplam azot için % 70,8 ve toplam fosfor için % 99,8 olarak tespit edilmiştir [14].

Seyrelen ÇÇ, TO sistemine gönderilerek tuz geri kazanımı ve TO konsantresi MBR içindeki TuNFO membranına geri sirküle edilerek de konsantre yönetimi sağlanmıştır [14-17].

2. MEMBRAN TEKNOLOJİSİ VE MEMBRAN BİYOREAKTÖR SİSTEMLERİ

2.1. Literatür Özeti

Son yıllarda, sıkılaşılan deşarj limitleri ve yüksek kalitede deşarj suyu ihtiyaçlarından dolayı MBR'ler hem endüstriyel hem de evsel atıksuların arıtımında büyük önem kazanmıştır. MBR'ler, mikrofiltrasyon (MF) ya da ultrafiltrasyon (UF) gibi membran türlerinin askıda büyüyen biyoreaktör sistemleri ile kombine edildiği sistemlerdir. Klasik aktif çamur prosesinden farklı olarak membranların aktif çamur sistemlerinde kullanılması, aktif mikrobiyal kütle artması sonucu yüksek biyolojik reaktör performansı ve üretilen çamur miktarının azalması gibi avantajlar sağlar. Bunun haricinde proses, yüksek veya ani yüklere karşı direnci artırır ve UF gibi görece daha sıkı membranların kullanılması halinde bakteri ve virüslerin etkin şekilde deşarj suyundan ayrılmasını sağlar. Bundan dolayı MBR sistemlerin çıkış suyu tarımsal sulama faaliyetlerinde, endüstriyel proseslerde ve ekstra ileri arıtma teknikleri ile içme suyu olarak dahi kullanılabilir. Konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile karşılaştırıldığı zaman, MBR'lerin kompakt bir sistem olmaları, kolay işletme, yüksek süzöntü kalitesi ve daha az çamur üretimi gibi önemli avantajları mevcuttur. Bu güvenli ve etkin teknoloji, artık birçok evsel ve endüstriyel atıksuyun arıtımında klasik aktif çamur sistemine geçerli bir alternatif olmuştur. Bununla beraber membran tıkanması ve bunun bakım ve işletme açısından getirdiği sorunlar MBR'lerin geniş kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Membran ayırma prosesleri çevre koruma alanında ve endüstriyel uygulamalarda uzun yıllardır geniş bir spektrumda kullanılmaktadır. Bunlara, yüzeysel ve yeraltı sularının arıtılması, deniz suyu/kuyu suyu desalinasyonu, atıksu arıtma, sıvı gıdaların işlenmesi gibi spesifik endüstriyel amaçlar ve enerji geri kazanımı örnek olarak verilebilir. Membran prosesleri basınç, konsantrasyon farkı elektrik potansiyeli ve sıcaklık gradyanı gibi sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılır. Konsantrasyon sürücülü işletme şekli olan İO prosesi, düşük enerji gereksinimi ve tıkanma eğilimi, kolay membran temizliğinin yapılması ve yüksek su geri kazanımı gibi avantajlarından dolayı son dönemde yoğun ilgi çekmektedir [19-43].

Son yıllarda, sürücü kuvvet olarak hidrolik basınç yerine ozmotik basıncın kullanıldığı ozmotik membran biyoreaktörlerin (OMBR/İOMBR) kullanımı önem

kazanmıştır [5]. İOMBR'lerdeki temel fikir İO prosesine göre işletilen bir membran ile MBR sisteminin kombine edilerek yüksek enerji ihtiyacı ve membran tıkanması gibi işletme problemlerinin minimize edilmesidir [5]. Bu minimizasyonun temeli sürücü kuvvet olarak hidrolik basınç yerine ozmotik basıncın kullanılmasıdır. Ayrıca, İO membranlar, yüksek arıtma kapasitesine bağlı olarak son zamanlarda atıksu arıtma ve geri kazanım işlemlerinde İOMBR şeklinde yoğun olarak tercih edilmektedir. Tüm bunlarla beraber, İOMBR'lerde karşılaşılan konsantrasyon polarizasyonu, düşük akı ve biyolojik sistemi inhibe eden ters tuz akısı/tuz birikmesi gibi handikaplar işletme zorluklarına neden olmaktadır. Bundan dolayı, bu tezin konusu da olan basınç sürücülü ve İOMBR sistemlerinin hibrit şekilde çalışabilecek vaziyette membran yapısına bağlı olarak geliştirilmesi iki sistemin de dezavantajlarını giderebilmek açısından büyük önem taşımaktadır [5], [14].

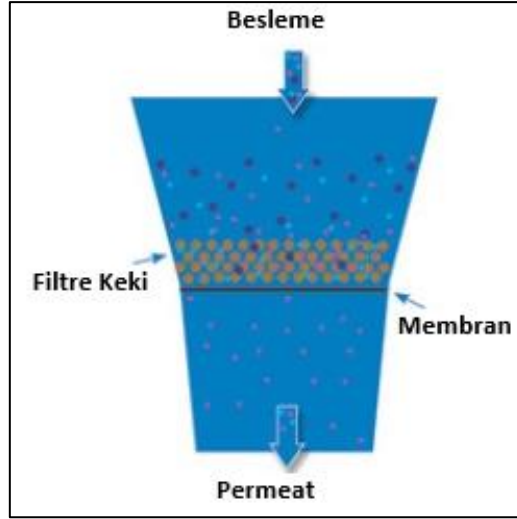
Atıksuların arıtılmasında son yıllarda son çöktürme havuzunun elimine edilip ayırma işleminin batık ya da harici olarak kullanılan membranlar ile yapıldığı MBR sistemleri çok daha fazla uygulama alanı bulmaktadır. MBR'ler konvansiyonel biyolojik sistemlerin dezavantajlarını minimize etmekle kalmayıp aynı zamanda yüksek kalitede deşarj suyu elde edilmesini sağlayarak atıksuların arıtıldıktan sonra tekrar kullanılmasının önünü de açmaktadır. MBR'ler, askıda sistemlerin ve membran proseslerinin avantajlarının birleştirilmesi sonucu, daha küçük alanda ve azot, fosfor, bakteri, BOİ ve TAKM gibi kirlilik unsurlarının daha yüksek giderimini sağlayacak şekilde tasarlanıp işletilebilmektedir. Membran filtrasyon, yüksek biyokütle konsantrasyonu ile daha küçük reaktörlerde sistemi işletmeyi sağlayabilmektedir. Membran sistemleri günümüzde evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında eskiye nazaran çok daha fazla kullanım alanı bulmaktadır. Bunun ana sebebi daha fazla enerji gereksinimi olmasına rağmen her geçen gün sıkılaştıran deşarj kriterleri ve geri kazanımın artık neredeyse bir zorunluluk haline gelmesidir. Membranların konvansiyonel atıksulara göre yüksek çıkış suyu kalitesi, daha az yer ihtiyacı ve kolay otomasyon gibi avantajları bulunmaktadır. Spesifik olarak membranlar, yüksek volumetrik yüklerde ve düşük HBS'lerde çalıştırılabilmektedir. Düşük HBS ise daha az yer ihtiyacı anlamına gelmektedir. MBR'ler daha uzun çamur bekletme sürelerinde çalıştırılabilmekte, bu da daha az çamur üretimini sağlamaktadır ancak bu bir zorunluluk olmamakla beraber konvansiyonel sistemlere yakın ÇBS'ler ile de çalıştırılabilmektedir. MBR çıkış suları daha düşük bakteri, AKM, BOİ ve fosfor konsantrasyonlarına sahiptir. Bu tesisler yüksek dezenfeksiyon kapasitesine sahip olup

MBR çıkış suları yüzeysel sulara deşarj edilebilmekte veya tarımsal amaçlı sulama gibi başka amaçlar için tekrar kullanılabilir [20-25].

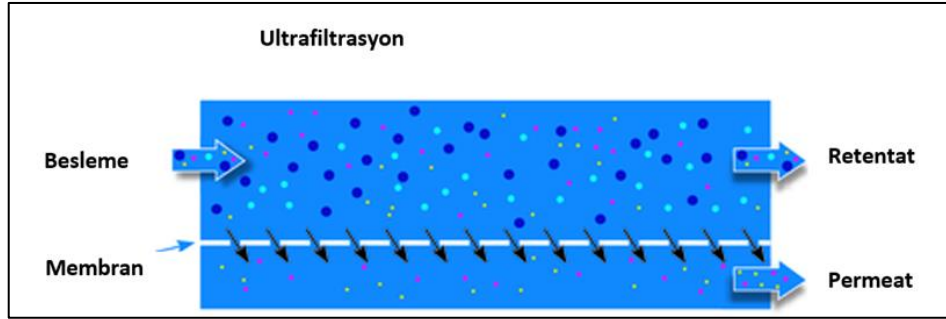
MBR'lerin en önemli dezavantajı, konvansiyonel sistemler ile karşılaştırıldığı zaman yüksek işletme ve bakım maliyetine sahip olmalarıdır. İşletme ve bakım maliyetleri membran tıkanma kontrolü, temizleme ve en sonunda membran değişimini kapsamaktadır. Enerji ihtiyacı da MBR'lerde, membran yüzeyindeki tıkanma kontrolünü sağlamak için hava ile sıyırma ihtiyacından dolayı daha fazladır [5].

2.2. Membran Filtrasyonu

Membran prosesi, atıksuların içerdiği kirlilik unsurlarının membranda tutulmasını içerir. Membran filtrasyonu, dead-end filtrasyon (Şekil 2.1.a) veya çapraz akışlı filtrasyon (Şekil 2.1.b) olabilir [44]. Çapraz akışlı filtrasyon, dead-end filtrasyona göre önemli yapısal avantajlar sağlar: Çapraz akışlı işletmede, membranı geçen su (süzüntü-permeat) ayrı bir kanalda toplanır. Suyun çapraz akış hareketinden dolayı kirlilik unsurları membranın yüzeyinde tutulur fakat birikme yapmadan suyun hareketi ile yüzeyden sıyrılır ve bir sonraki tekrar kullanım veya bertaraf prosesine gönderilir. Membranı geçen su, süzüntü olarak, daha konsantre olan membranı geçemeyen kısım ise konsantre veya retantat olarak adlandırılır. Arıtılan sıvılar membran boyunca sürekli aktığından, kirlenmeye ve düzensiz akışa yol açabilecek kek oluşumu sınırlıdır.



a)



b)

Şekil 2.1: Membran Filtrasyon Prosesi a) Dead-End b) Çapraz Akışlı.

İşletme modelinin ayanında membranların yapısı da proses performansı açısından son derece önemlidir. Membranlar, selüloz veya diğer polimer maddelerden üretim prosesinde tayin edilen maksimum por çapına göre üretilir. MBR uygulamalarında genelde iki tip membran kullanılır: demet şeklinde olan hallov fiber (Şekil 2.2) veya düz tabaka membranlar [45].



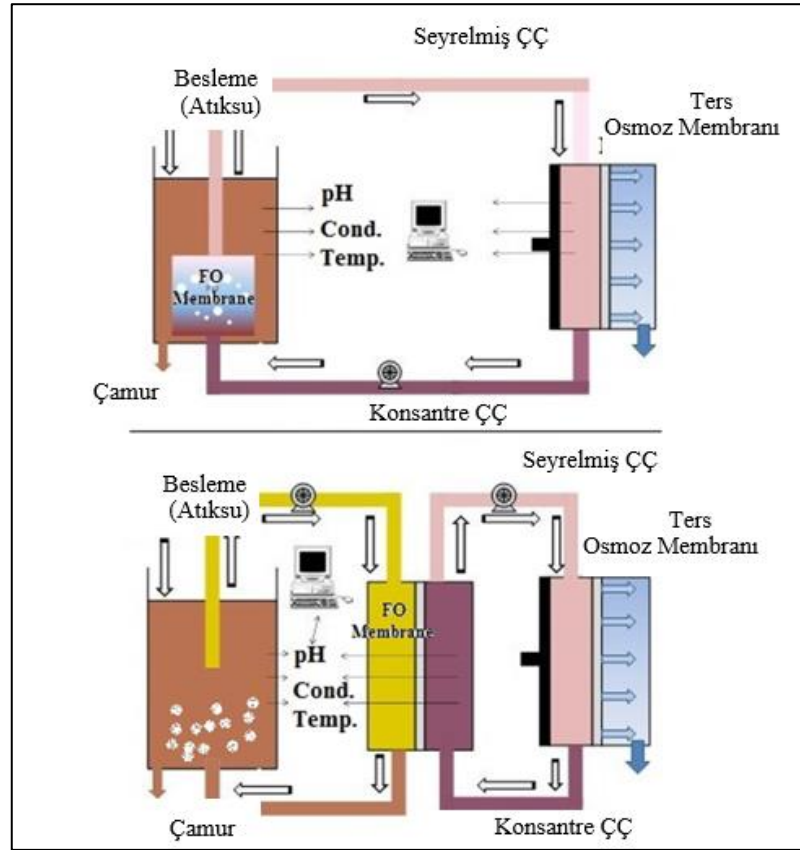
Şekil 2.2: Hallov Fiber İleri Osmoz Membranlardan Müteşekkil bir Silindirik Membran Modülü.

2.2.1. Membran Konfigürasyonu

MBR sistemlerin konfigürasyonu için atıksuların temel özelliklerinin (giriş suyu özellikleri, çıkış suyu özellikleri, debi bilgileri gibi) bilinmesi gerekir. Yüksek F/M oranlarında çalışılabilen ve buna rağmen yüksek giderim verimleri sağlanan MBR sistemlerinin çıkış suyu gereksinimlerine göre ayrıca tamamlayıcı seçenekler de kullanılabilir. Örnek olarak, çıkış suyunda düşük fosfor konsantrasyonları elde etmek için son filtrasyon kademesinden önce veya farklı kademelerde kimyasal eklenebilir [46], [47].

Membran sistemler geçmişte küçük ölçekli arıtma uygulamalarında kullanılıyordu. Günümüzde ise MBR sistemler tam kapasite arıtma sistemlerinde çoğunlukla kullanılabilmektedir. MBR sistemlerinde ünite sayılarını seçerken işletme ve bakım gereksinimlerini de göz önünde bulundurmak gerekir. Ekstra bir ünitenin kullanılması operatöre işletmede esneklik şansı verir ve yeterli işletme kapasitesini sağlar. MBR reaktörler debi ve ek ünite ekleme çıkarma gibi işletim açısından esneklik sağlasa da bu esnekliği kısıtlayan unsurlar vardır. Membranların yüzeyinin işletme boyunca ıslak kalması için minimum bir yükseklikte tutulması gerekmektedir. Membranın fiziksel özellikleri işletmedeki kısıtlamaları asıl belirleyen unsurdur ve pik debisi hesaplanan ortalama debinin 1,5-2 katından fazla olmamalıdır. Eğer pik debisi limitin üstüne çıkarsa, pik debiyi karşılamak için ek membran gerekir, ya da sistem içerisinde dengeleme tankı kullanılmalıdır. Dengeleme ayrı bir tank kullanılarak (harici dengeleme), ya da membran biyoreaktörlerde seviyenin yükseltilmesi ile (dâhili dengeleme) sağlanabilir.

MBR'ler, membranın reaktör içinde batık olarak bulunduğu dâhili sistemler veya ona alternatif olarak ayrı bir tank içinden biyolojik reaktör içindeki aktif çamurun geçirildiği harici sistemler olarak işletilebilir. İleri osmoz membranı kullanılan batık ve harici MBR sistemleri şematik olarak Şekil 2.3'te gösterilmiştir [5].



Şekil 2.3: Batık ve Harici Membran İleri Osmoz Sistem Konfigürasyonu.

MBR üreticileri membranları iki temel konfigürasyonda üretir: Hallov fiber demetleri ve düz plaka membranlar. Hallov fiber membranları, demetler şeklinde konfigüre edilen hallov fiber ve tübüler membranlardan oluşur. Birçok sayıda demet, manifold ile birbirine bağlanır, bakım ve değiştirme için kolayca sökülebilir. İkinci konfigürasyon ise düz tabaka membranlardır. Bunlar da keza bir manifold yardımı ile birbirine bağlanarak bütün bir ünite haline getirilir.

2.2.2. MBR İşletmesi

Bütün MBR sistemleri suyun membran içerisinden geçirilmesi için belli bir pompalama gücüne ihtiyaç duyar. MBR'ler dışındaki membran sistemleri ise genelde

suyun sisteme basıldığı basınçlı sistemlerdir. MBR sistemlerinde su genellikle vakum kuvvetiyle çekilir. Vakumla çalışan sistemin avantajı, membrana basıncın zarar vermemesidir. Basınçlı sistemin avantajı ise membran boyunca olan basıncın kontrol altında tutulabilmesidir. Bütün sistemler ayrıca membranların düzenli şekilde temizlenmesini gerektirir. Böylelikle membran ömrü uzatılır ve sistem mümkün olduğu kadar uzun süre işletilir. Bütün membran sistemler prensip olarak hava ile sıyırmayı ihtiva eder. Bu, havanın reaktör içine basılarak membran yüzeyinde sıyırma etkisi yapması ile meydana gelir. Böylelikle membran üzerindeki birikme sınırlı olur. Geri yıkama metodunda ise süzüntü membran içine basılarak membranın temizlenmesi sağlanır.

MBR çıkışındaki süzüntü, düşük askıda katı madde ve düşük bakteri konsantrasyonlarına sahiptir. BOİ, azot ve fosfor da oldukça düşüktür. Dezenfeksiyonu kolaydır ve deşarj kriterlerini çoğunlukla sağlayabilmektedir. Membranda tutulan katı maddeler tekrardan biyolojik sistemin içerisine geri devrettirilir ve sistem içerisinde bozunur.

MBR sistemlerden kaynaklanan çamurların bertarafında da konvansiyonel sistemlerden çıkan çamurlarda kullanılan metotlar kullanılabilmektedir. Konvansiyonel sistemlerde olduğu gibi periyodik olarak çamurun atılması çamur çürümesini önler ve çamur yaşının kontrol edilebilmesini sağlar. MBR sistemlerden çıkan çamur, çamur kalınlaştırma susuzlaştırma ve nihai çamur bertarafı gibi standart çamur arıtma proseslerinden geçer.

MBR sistemlerin maliyet etkinliğinde en önemli faktör membranın ömrüdür. Eğer membran ömrü kısalsa, bu daha sık membran değiştirmeyi ve maliyetlerin artmasını beraberinde getirecektir.

Membran ömrü aşağıdaki işlemler uygulanırsa uzatılabilir:

- Membranları büyük katıların fiziksel hasarından korumak için öncesinde atıksuyun uygun bir ızgaradan geçirilmesi.
- Uygulanan debilerin, tasarım debisinin uç noktalarında olmaması.
- Zayıf temizleyicilerin düzenli şekilde kullanılması: Sodyum hipoklorit ve sitrik asit MBR sistemlerde kullanılan temizleyici çözeltilere örnektir. Temizleme işlemi üretici firmanın belirttiği temizleme protokolüne göre yapılmalıdır.

Sistemin maliyet etkinliği açısından tedarikçi tarafından sistem için verilen garanti de oldukça onemlidir. Evsel atıksu arıtımı için endüstriyel arıtma sistemlerine göre daha uzun garanti süreleri söz konusu olabilmektedir (3-10 yıl). Bazı garantiler belli bir süreden sonra membranın değiştirilmesi gerektiğinde maliyetin paylaşılmasını içermektedir. Membran garantisi genellikle satın alma sürecinde pazarlık edilmektedir. Bazı üreticilerin garantisi direk olarak öncesinde uygulanan ızgara sisteminin aralığına bağlıdır. Eğer MBR öncesinde daha küçük ızgara aralığında ızgaralar kullanılırsa garanti süresi de uzamaktadır. Uygun membran ömrü garantileri uygun membran kullanım prosedürleri ile garanti edilebilir. Dünyada mevcut MBR tesislerine örnek verilecek olursa; Traverse, Michigan Şehri Atıksu Arıtma Tesisinde, tesis kapasitesinin arttırılması ve daha kaliteli çıkış suyu elde etmek için mevcut tesis üzerinden iyileştirmeye gidilmiştir. ZeeWeed sistemi (Hallow Fiber Membran-SUEZ Firması) ile tesiste bu hedeflere ulaşılmıştır. Tablo 2.1, 12 aylık bir süreyi kapsayan tesis sonuçları ile ilgili bir zet vermektedir. Tesis BOİ, TAKM, Amonyum-Azotu ve fosfor gideriminde çok iyi sonuçlar vermiştir [48], [49], [50].

Tablo 2.1: Traverse Şehri MBR Arıtma Tesis Performans Sonuçları 2005-Michigan.

Parametre	Giriş	ıkış
BOİ (mg/L)	280	< 2
TAKM (mg/L)	248	< 1
Amonyum Azotu (mg/L)	27,9	< 0,08
Fosfor (mg/L)	6,9	0,7
Sıcaklık (°C)	17,2	--

2.2.3. MBR İşletmesi

MBR'ler, membran maliyetinden dolayı konvansiyonel sistemlere nazaran daha yüksek yatırım maliyetine sahiptir. Buna karşın, MBR sistemler az yer ihtiyaından dolayı konvansiyonel sistemlere iyi bir alternatif sunmaktadır. MBR sistemler için işletme maliyetleri tipik olarak konvansiyonel sistemlere göre daha yüksektir. Bunun nedeni membranın tıkanmaması için gerekli havalandırma ihtiyaıdır. Konvansiyonel aktif çamur sistemine göre membran sistemlerinin havalandırma ihtiyaı çok daha fazladır. İşletme maliyetlerinde bu yükseklik kısmi olarak arıtma çamurunun az

ıkmasından kaynaklanan maliyet düşmesi ile dengelenir. İşletme maliyetlerinde bu yükseklik kısmi olarak arıtma çamurunun az çıkmasından kaynaklanan maliyet düşmesi ile dengelenir [51].

2.3. MBR’lerin İleri Arıtma Teknolojisi Olarak Kullanımı

2.3.1. Azot ve Fosfor Giderimi

Gübre ve pestisitlerin tarımda aşırı kullanımı ve endüstriyel/evsel atıksuların tamamıyla arıtılamaması, yüzeysel ve yer altı sularında azot ve fosfor konsantrasyonlarının yükselmesine neden olmuştur. Bu artış gllerde ve diğerk yüzeysel sularda ötrofikasyona ve birçok zararlı türün aşırı çoğalmasına neden olmaktadır. Azot ve fosforun trofikasyonda (alglerin aşırı çoğalması) kısıtlayıcı faktörler olması nedeniyle, iyi bir atıksu arıtımı için bu iki element yüksek bir öneme sahiptir. Ayrıca, nitrat ve nitrit ile kirletilmiş suların kullanımı mavi bebek hastalığı olarak da adlandırılan “methemoglobinemia” hastalığına neden olan faktörlerdendir.

Biyolojik nitrifikasyon amonyağın nitrite (NO_2^-) ve sonrasında nitrate (NO_3^-) dönüşümünü sağlayan oksik bir işlemidir. Sonrasında anoksik denitrifikasyon ile atık sudaki nitratın azot gazına dönüşümü ile sudan azot giderimi sağlanır. Nitrifikasyon bakterilerinin düşük çoğalma hızı ve hücre verimi nedeniyle nitrifikasyon, biyolojik azot gideriminde kısıtlayıcı faktör olmuştur. Nitrifikasyon bakterilerinin biyoreaktörden atılmasını engellemek için MBR sistemlerinde uzun BS’ler uygulanır. Ayrıca, nitrifikasyon bakterileri amonyağın ($\text{NH}_3\text{-N}$) kullanımı için, hızlı çoğalma hızına sahip olan heterotrofik bakteriler nedeniyle tehlike altındadır. Yüksek konsantrasyon amonyak azotuna sahip olan atıksuların nitrifikasyonu için MBR’nin yüksek hızlı nitrifikasyon teknolojisiyle işletilebileceği birçok çalışmada kanıtlanmıştır. MBR sistemiyle atık sudaki TKN’nin % 80’inin NO_3^- azotuna nitrifiye edilebileceğini kanıtlamıştır [52], [53], [54].

Anoksik periyotta birikmiş nitrat tamamıyla denitrifiye olurken fosfor da bioktledaki hücre yapılarına alınır. Net fosfor giderimi, havalandırılmalı aerobik periyottan sonra yüksek polifosfat (PolyP) içeren biokütlenin atık çamur ile uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir. Fosfor atık suda fosfat (ortofosfat, kondense fosfat, organik fosfat fraksiyonları) olarak bulunur ve sudan çöktürme ve/veya absorpsiyon, ile elimine edilebilir. Hücre metabolizması ve çoğalması için fosfor küçük miktarlarda

kullanılır (TAKM'nin % 1-2'si). Çöktürme ve absorpsiyon prosesleri uygun bir pH aralığı, suda demir ve kalsiyum bulunması gibi durumları gerektirir. Atıksu arıtma tesislerinde fosforun aşırı absorpsiyonu anaerobik fazın aerobik faz ile devam etmesi ve çamurun anaerobik ve aerobik fazlara geri devri ile gerçekleşir. Havalandırma ve havasız koşulların gerçekleşmesi aynı reaktör içerisinde belli bir zaman periyodu ile kesikli olarak işletilen havalandırmalı MBR'de, nitrifikasyon, denitrifikasyon ve fosfor alımı/salımı ile azot ve fosfor giderimi sağlanabilir. Ancak, kesikli reaktörde azot giderimi başarılı olsa bile fosfor gideriminde verim düşüktür [54]. Bu durum büyük oranda nitrat inhibisyonuna bağlı tutulabilir. Anaerobik fazda, nitrat fosfat salınımını indirger, aerobik fazda ise bünyeye alınımını kısıtlar. Substrat rekabeti mekanizması için fosfor salınımındansa denitrifikasyon daha fazla kapasiteye sahiptir. Bu durum polyP dışındaki diğer organizmalar tarafından nitratın son elektron alıcısı olmasından kaynaklanır. Dolayısıyla, polyP organizmaları tarafından kullanılacak substrat miktarı ve dolayısıyla fosfor giderimi azalır. Ueda ve arkadaşları, kesikli havalandırmalı MBR'nin kırsal bölge atık su arıtma uygulamasında yetersiz denitrifikasyon nedeniyle stabil olmayan bir azot giderim performansı gösterdiğini tespit etmiştir. Stabil nitrifikasyon ancak yüksek konsantrasyonda bir oksijen teminiyle sağlanır [54], [55].

Nitrosomonas ve Nitrospira benzeri bakteriler amonyak oksitleyen (AOB) ve nitrit oksitleyen bakteri (NOB) olarak tanımlanırlar. Bu iki bakteri de zorunlu aerobiktir ve anaerobik koşullarda substrat indirgeyemezler. Oksijen yokluğu başta daha hassas olan NOB olmak üzere bu bakterilere stres oluşturarak bunların metabolizmalarının zarar görmesine yol açar [56]. Azot gideriminde göz önünde bulundurulması gereken diğer parametreler alkalinite, sıcaklık, organik azot yükleme oranı (C/N), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve toplam azottur (TA). BOİ ve TA oranı azotun nitratta denitrifiye olmasına yetecek miktarda olmalıdır. Bu oran biyolojik olarak giderimi olabilen uçucu yağ asitleri gibi organik madde oranına bağlıdır. Yeterli bir nitrifikasyon olduğu kabul edildiğinde sağlanması gereken diğer bir koşul da sıcaklığın 40 °C'nin altında olması gerektiğidir. Eğer sıcaklık kontrol edilirse, girişteki TA konsantrasyonu dalgalansa dâhi yüksek nitrifikasyon verimi elde edilebilir. Nitrifikasyon/denitrifikasyon ve fosfor giderimi göz önüne alındığında MBR atıksu arıtımında değerli bir teknolojidir. Optimize edilmiş bir tasarım ve işletme parametreleri amonyak, nitrat ve fosfatın yüksek oranda giderimini garanti eder.

2.3.2. Çevresel Durum

MBR ve konvansiyonel aktif çamur (KAÇ) proseslerinin aynı şartlarda karşılaştırıldığı durumlarda MBR'nin, KOİ, NH₃-N ve AKM giderimi konularında daha yüksek performans gösterdiği bilinmektedir. MBR çıkışında, KAÇ çıkışına göre daha düşük organik karbon bulunmasının nedeni olarak uzun bekleme süresi ve küçük flok boyutlarının oluşması gibi birçok etken gösterilebilir. Önemli miktarlardaki çözünebilen organik moleküller ve kolloidlere karşı membranların davranışları bunların parçalanma sayesinde giderimini kolaylaştırır. Uzun çamur bekletme süreleriyle elde edilen yüksek çamur yaşları gelen ham atıksudaki biyolojik olarak giderilebilen organikler için bir mineralizasyon süreci sağlarken aynı zamanda mikroorganizmalar için de bir adaptasyon süresi oluşturur. Bu sebeple, mikroorganizmalar hızlı çoğalmalarına ve flok oluşturmalarına gerek kalmadan atıksuya akımla olabilir. Batık MBR'lerde çamur konsantrasyonunun 15-25 g/L olmasından dolayı organik madde ve bulanıklık giderimi neredeyse ÇBS'den bağımsızdır ve ortalama KOİ ve AKM giderimi yaklaşık % 90 ve 100 arasındadır. Farklı karbon substratlarına karşı biyokütlenin giderim mekanizması kapasitesi farklı çamur yaşlarına göre önemli ölçüde bir farklılık göstermez ve bu durum MBR'nin farklı karbon kaynaklarına sahip atıksuların arıtımında çok farklı bir performans sergilemeyeceğini kanıtlar. MBR'de giriş atıksuyunun KOİ içeriği büyük oranda dalgalansa dahi biyokütle bu etkiye artan solunum aktivitesiyle tepki vererek düşük ve dengeli bir KOİ içeriği yine elde edilebilir. MBR'de organik yükleme oranında bir üst limiti bulunmaktadır. Düşük organik yükleme hızlarında MBR'deki KOİ gideriminin MLSS konsantrasyon ve mikrobiyal kültür kompozisyonundan bağımsız olarak daha düşük ve stabil olduğu araştırmalarda tespit edilmiştir. MBR'de, bulanıklık giderimi düşünüldüğünde partiküler maddelerin tamamıyla membran içerisinde tutulduğundan KAÇ sistemlerin aksine çıkış suyunda askıda katı madde bulunmamaktadır. Uygun por çaplarına sahip olmalarından dolayı UF/MF membranları tüm AKM'leri tutabilir. Bundan dolayı, biyolojik olarak bozulamayan partiküler maddeler filtrasyon prosesiyle çıkış akımından ayrılır ve çamur ile sistemden atılır. Havalandırma miktarı, BOİ ve KOİ biyokimyasal giderim mekanizması açısından diğer bir önemli faktördür. Mikroorganizmanın ihtiyaç duyduğu doğru miktardaki oksijeni sağlamak gereklidir. SMP ve EPS gibi biyokütle karakterini gösteren bileşikler oksijen transferinde güçlü

bir etkiye sahiptir ve bu durum dolaylı olarak organik madde giderimini etkiler. Bu bileşikler genel olarak membran kirlenmesine yol açmalarıyla bilinirler. SMP çözünebilir bir maddedir bu nedenle de likit fazdadır. EPS ise hücrelere bağlı olarak katı fazda bulunur. Bakterinin aktif tabakasına ulaşabilmek için oksijen bakteri flokunun üzerini örten likit film tabakayı geçebilmeli ve flok kalıbına nüfus edebilmelidir. SMP-EPS miktarı reaktörün mikrobiyal durumuna ve işletme koşullarına göre değişir. Fazla havalandırılmalı koşulların, kötü bir çamur karakteristiği (kötü flok yapısı) ve düşük çamur hacim indeksi (ÇHİ) getirdiği belirtilmiştir. Sonuç olarak, kesikli MBR şok yüklemelere karşı dayanıklı ve giriş bulanıklık ve organik madde içeriğinden bağımsız bir arıtma verimine sahiptir. Uzun süreli işletmelerde iyi bir KOİ ve AKM giderimi sağlanabilmektedir. Nitrifikasyon sırasındaki mikrobiyal topluluğun yapısı, MBR sistemlerinin nasıl verimli işletileceği konusunda halen tartışılan bir konu olarak güncelliğini korumaktadır.

2.3.3. MBR Teknolojisinde Farklı Uygulamalar

MBR'lerin orijinal mimarisi havalandırılan çamur reaktörü ve dışardaki membran filtrasyonu (harici sistem) ya da çamur içerisine daldırılmış membran ve vakum filtrasyon (dâhili ya da batık) sisteminden oluşmaktadır. Bu konuda dünyada birçok farklı kombinasyonda işletme sistemleri geliştirilmiştir.

Örneğin; Sun ve arkadaşları, besleme suyunda C/N düzenlemesi ile MBR'deki nitrifikasyon bakterilerini zenginleştirmek için bir adsorpsiyon-MBR sistemi geliştirmiş ve bunun çamur filtrelenabilirliği ve altında yatan mekanizmalar üzerindeki olası olumlu etkisini araştırmıştır. Çalışmada, adsorpsiyon-MBR çamurunda geleneksel MBR'dekinin üç katı olan % 8,29'dan fazla nitrifikasyon bakterileri elde edilmiştir. Düzenlenmiş C/N oranı ve ardından nitrifikasyon bakterilerinin artması ile iyi bir çamur çökebilirliği, düşük bir süpernatant viskozitesi, düşük bulanıklığı ve organik madde konsantrasyonu ve iyileştirilmiş çamur filtrelenabilirliği elde edilmiştir [57].

Shin ve arkadaşları, ön çöktürme uygulanmış evsel atıksuyun arıtımında pilot ölçek anaerobik akışkan membran biyoreaktör kullanarak yüksek proses performansı elde etmiştir. Geniş sıcaklık aralığı değişimleri için önerilen sistem düşük enerji tüketimi ile > % 90 biyolojik ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamıştır [58].

Gao ve arkadaşları, anoksik MBR'nin işletilmesinde mikrobiyal topluluğun değişimini incelemiştir. Bu çalışmada, anoksik ve oksik bölgelerin bir arada olması mikrobiyal topluluğun yapısını değiştirdiği ve azot giderim kapasitesini arttırdığı tespit edilmiştir [53].

Deng ve arkadaşları, sünger yapıda ilave bir batık membran kullanarak MBR'de aktif çamurdaki çözünmüş mikrobiyal ürünlerden kaynaklanan kek tabakası formasyonunu ve por tıkanmasını azaltılabileceğini belirtmiştir [59].

Zuthi ve arkadaşları, geliştirdikleri matematik modeli ile sünger yapıda membranın kullanıldığı MBR'de biyokütle canlılığının matematiksel modellerini geliştirerek spesifik oksijen kullanım hızı (SOUR) üzerindeki temel biyokütle parametrelerinin etkisini araştırmıştır. Deneysel sonuçların istatistiksel analizleri, SOUR üzerindeki nispi etkilerinin $EPS > \text{bağlı } EPS > SMP > MLVSS/MLSS$ şeklinde olduğunu göstermektedir [60].

Shahbeiga ve arkadaşları, askıda katı madde konsantrasyonunu arttırmak ve böylece çözünmüş mikrobiyal ürünlerin miktarını azaltma ve transmembran basıncını düşürmek için hibrit bir MBR'de doğal bir zeolit olan klinoptilolit ilave etmiştir. Zeolit varlığı reaktör işletmesini kolaylaştırmak ve atıksu arıtım performansını yükseltmek için önerilmiştir [61].

Nguyen ve arkadaşları, granül aktif karbon içeren sünger yapıli membran kullanıldığı akışkan yatak biyoreaktör ve batık bir MBR'den oluşan pilot ölçek hibrit bir reaktörün performansını değerlendirmiştir. Test edilen pilot sistemde, çözünmüş organik karbonun % 90'ı, NH_4-N 'nin % 95'i ve PO_4-P 'nin % 70'i giderilmiştir. Trans membran basıncı deneysel çalışma süresince düşük seviyelerde kalmıştır. Nguyen ve arkadaşları, granül aktif karbon ve güçlendirilmiş aktif karbonun MBR ile kombine edildiği sistemlerde birçok iz organik kirleticiyi giderebilmiştir. [62].

Hu ve arkadaşları, yüzey suyundan mikrokirletici giderimini arttırmak için toz aktif karbon ilaveli pilot ölçek MBR sistem performansını araştırmıştır. Toz aktif karbon optimum oranlarda uygulandığı zaman organik karbon ve amonyum gideriminde yüksek verim elde edilmiştir [63].

Ding ve arkadaşları, membrana bağlı geniş granül çamur yatak reaktöre granül aktif karbon ilave ederek membran tıkanmasını ötelemişlerdir [64].

Zhou ve arkadaşları, batık MBR'de kek tabakası formasyonu üzerine titanyum dioksit nanopartikülünün etkisini araştırmıştır. Bu nanopartiküller membranda por tıkanmasını hızlandırırken organik ve inorganik bileşikler arasındaki etkileşimin

inhibisyonuna sebep olduğundan kek tabakasından kaynaklı tıkanmayı geciktirmiştir [65].

Guadie ve arkadaşları, bir akışkan yataklı reaktör-membran biyoreaktör kombine sistemi ile evsel atıksudan eş zamanlı fosfor ve azot giderimi için yeni bir yaklaşım geliştirmiştir. Çalışmada yüksek KOİ ve azot gideriminin yanında yüksek nitrifikasyon-denitrifikasyon aktivitesi ve düşük TMB elde edilmiştir [66].

Nguyen ve arkadaşları elektrokoagülasyon ile beraber batık MBR sisteminde azot ve fosforu atıksudan neredeyse tamamen gidermiştir [67]. Nguyen ve arkadaşları, diğer bir çalışmada ise geri devirli batık plaka membran biyoreaktör, döner asılı ortam bioreaktör ve dengeleme reaktöründen oluşan bir pilot ölçekli sistemi uygulamıştır. Geri devir besleme hızı 4 katına çıkarıldığı zaman BOİ, KOİ, NH₄-N, TA, TF ve TAKM sırasıyla % 99,88, % 95,01, % 100, % 90,42, % 73,44 ve % 99,93 seviyesinde giderilmiştir. Yerinde kimyasal yıkama ile membran sürekli bir şekilde sabit permeat akısını düşük güç tüketiminde sürdürmüştür [68].

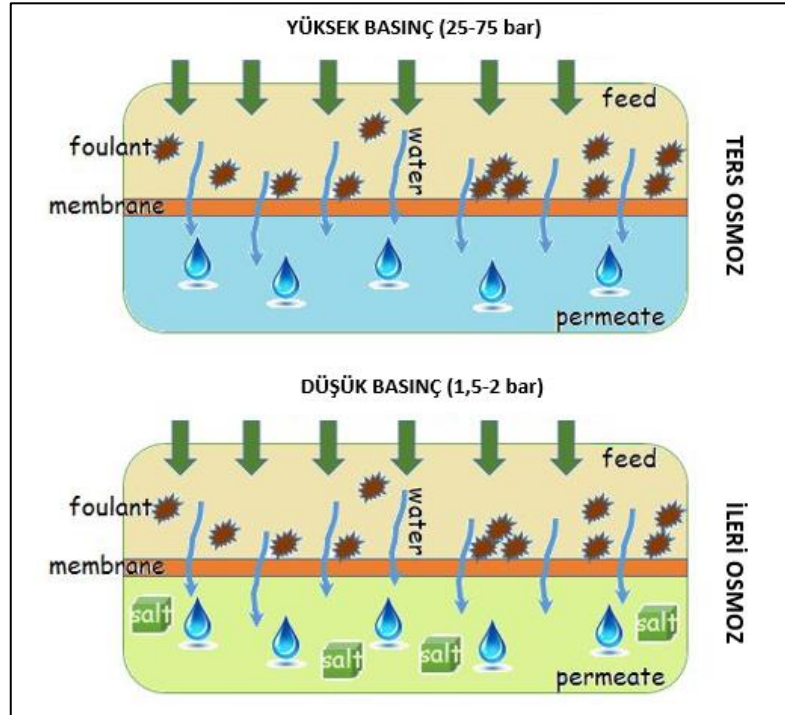
Di Trapani ve arkadaşları, kademeli tuzluluk artışına maruz kalan atık suyun arıtılması için iki pilot tesis sistemini karşılaştırmıştır (MBR ve hareketli yataklı biyofilm MBR). Çalışmada karbon ve amonyum giderimi, kinetik sabitler ve membran tıkanma oranları değerlendirilmiştir. Her iki tesis de karbon ve amonyum giderimi açısından çok yüksek verimlilik göstermiştir ve kademeli tuzluluk artışı respirometrik testlerle teyit edildiği gibi biyokütlenin ortama alışmasına yardım etmiştir [69].

Marbelia ve arkadaşları, bir MBR ve bir mikroalg membran fotobiyoreaktörünü birleştiren yeni bir atıksu arıtma konseptinin uygulanabilirliği araştırmıştır. Bu sistemde, atık sudaki organik karbon MBR'de tamamen oksitlenirken besin maddeleri sonraki mikroalg membran fotobiyoreaktöründe giderilmiştir. Laboratuvar ölçekli MBR'nin çıkış suyu, *Chlorella vulgaris* için büyüme ortamı sağlayan bir mikroalg membran fotobiyoreaktörüne beslenmiştir. Mikroalg membran fotobiyoreaktör sayesinde yüksek biyokütle konsantrasyonunda ve yüksek giderim verimlerinde çalışmak mümkün olmuştur [70].

2.4. İleri Osmoz Membran Biyoreaktör Uygulamaları

2.4.1. İleri Osmozun Temelleri

İO, osmozun doğal halini tanımlayan teknik bir terimdir ve su moleküllerinin yarı geçirgen bir zar boyunca taşınmasını ifade eder. Ozmotik basınç farkı, basınç sürücülü membran proseslerinin aksine su taşınmasının itici gücüdür [71]. Ozmotik basınca sahip konsantre bir çekme çözeltisi, besleme çözeltisinden su moleküllerini yarı geçirgen bir zar içerisinde difüzyon yoluyla kendine çeker. Seyreltilmiş çekme çözeltisi daha sonra konsantre edilerek hem saf su elde edilir hem de çözelti içindeki tuz içeriği geri kazanılmış olur. İO prosesi Şekil 2.4'te gösterilmektedir [5].



Şekil 2.4: Batık ve Harici Membran İO Prosesinin Gösterimi.

İO kullanmanın ana avantajları, hidrolik basınç ile çalışmaması, çok çeşitli kirlenmelerin yüksek oranda tutulabilmesi ve uygulanan hidrolik basıncın olmaması nedeniyle basınçla çalışan membran proseslerinden daha düşük geri dönüşü olmayan kirlenmeye sahip olabilmeleridir [72].

Suyu tuzdan arındırmak için bir yöntem olarak İO kırk yılı aşkın süredir araştırılmaktadır. Son dönemde ise birçok araştırmacı, yeni membran malzemelerinin seçimi ve geliştirilmesi, kolay geri kazanım, maksimum ozmotik basınç ve minimum

ters tuz difüzyonu için uygun çekme çözeltisinin belirlenmesi, kirlenme mekanizmasının anlaşılması, konsantrasyon polarizasyonunun karakterizasyonu gibi konulara odaklanılmıştır.

2.4.2. İOMBR'nin Temelleri

Klasik bir MBR, biyokütleyi gidermek için membran ayırma ile entegre edilmiş bir klasik aktif çamur prosesini (KAÇP) içerir. Etkili gözenek boyutu genellikle 0,1 mm'nin altında olduğundan MBR, iyi arıtılmış ve büyük ölçüde dezenfekte edilmiş bir atıksu üretir. Ek olarak, biyokütleyi yoğunlaştırır ve bunu yaparken gerekli tank boyutunu küçültür ve ayrıca biyo-arıtma işleminin verimliliğini artırır. Bu nedenle MBR'ler, organik madde ve amonyak gibi çözünmüş bileşenler açısından önemli ölçüde giderim verimi sağlar [20]. KAÇP'ye göre avantajlarına rağmen MBR'lerin bazı dezavantajları da vardır. MBR teknolojisinin ana dezavantajı hala yüksek yatırım ve işletme maliyetlerinin olmasıdır. MBR'lerin havalandırılması için toplam enerji maliyetlerinin % 60-70'ine kadar olan enerji talebi, işletme maliyetlerine en büyük etkidir. Bunun dışında, hem (MF/UF) membranlarda hem de aşağı akışlı (spiral sargılı) TO membranlarında membran tıkanması nedeniyle operasyonel problemler ortaya çıkar [66]. Bu nedenle MBR'ler ile entegre İO veya MD gibi bazı özel membran prosesleri (İOMBR veya MDMBR) son zamanlarda daha fazla ilgi görmektedir.

Bir İOMBR sisteminde atıksu, biyokütle için oksijen sağlamak ve membranı temizlemek için sürekli olarak havalandırılan bir reaktöre beslenir. Doğal osmoz işlemiyle, su molekülleri biyoreaktörden yarı geçirgen bir membranı geçerek daha düşük su kimyasal potansiyeline sahip bir çekme çözeltisine difüze olur [9]. İOMBR sistemlerinde, askıda katıların, çok değerlikli iyonların, doğal organik maddelerin ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin ayrılması için MF/UF membranları yerine NF veya TO membranları gibi benzer yapılara sahip İO membranları kullanılır. MF/UF membranları ile karşılaştırıldığında, su akıları ve tıkanma eğilimleri İO membranlarında daha düşüktür [28].

İlk İOMBR'de, Achilli ve arkadaşları tarafından bir biyoreaktör içinde düz tabakalı bir STA-İO membranı içeren batık bir İO membran modülü kullanılmıştır. Çekme çözeltisi, biyoreaktör içindeki membran tutucudan dolaştırılmıştır. Sirkülasyon sırasında ÇÇ, MBR biyoreaktörden çekilen su molekülleri ile seyreltilmiş seyrelen ÇÇ,

MBR akabinde uygulanan TO sisteminde tekrar konsantre edilerek sistemde kullanılmıştır. Achilli ve arkadaşları, sırasıyla organik karbon için % 99'dan ve amonyum-azotu için % 98'den daha yüksek giderim oranları elde etmiştir. Bu, İOMBR'nin geleneksel MBR'lerden TO sistemleri ile daha iyi bir uyumluluk sergilediğini göstermiştir [9], [73].

İO membran uygulamaları hakkındaki araştırmalarda; İOMBR'nin (i) MBR'deki nispeten yüksek enerji tüketimini azaltmak, (ii) hidrolik basınç kullanılmaması nedeniyle daha düşük kirlenme eğilimi nedeniyle (iii) yüksek giderim oranı nedeniyle daha kaliteli su üretmek için önerilmiştir. Ancak, İO işleminin bazı dezavantajları da mevcuttur; (i) DKP, HKP (ii) Düşük su akışı, (iii) Ters tuz difüzyonu (özellikle tuz birikimi: İOMBR'de yalnızca azaltılmış bir itici güce yol açmayan, aynı zamanda inhibitör veya biyoreaktördeki mikrobiyal aktivite ve popülasyon yapısı üzerindeki toksik etkiler), (iv) Reaktörde tuz birikmesi.

Bu kapsamda, İOMBR ile ilgili mevcut çalışmalar, özellikle optimize edilmiş membran elde etmek, uygun çekme çözünenlerini belirlemek/geri kazanmak/yeniden kullanmak, ters tuz akışını (biyolojik performans üzerinde yüksek tuz etkileri) en aza indirmek, teknik ve ekonomik kullanılabilirliği arttırmak ve yüksek kaliteli ürün suyu üretmek üzerine odaklanmıştır. Çalışmalardaki bir diğer odak noktası da MBR'ler ve İOMBR'ler arasındaki farklılıklardır. Konvansiyonel MBR'lerde genellikle MF/UF tipi membranlar kullanılır ve bu membranlar ürün suyunun membrana geri sirkülasyonu yardımıyla geri yıkama yapılarak temizlenir. Böylece sirküle edilen su, gözeneklerden besleme kanallarına akar ve iç ve dış kirleticileri bertaraf eder ancak İOMBR'de, çekme çözeltisinin konsantrasyonu ayarlanarak konsantrasyon gradyanının yönü değiştirilir ve ozmotik geri yıkama kullanılır. MF/UF permeatı, geleneksel MBR'lerde nihai ürün suyu olabilir ve deşarj limitlerini sağlayabilirken, İOMBR'de yüksek kaliteli ürün suyu üretmek ve çekme çözeltisini geri kazanmak için TO gibi ek bir ayırma işlemi gerekir.

2.4.3. İOMBR'nin Performansını Etkileyen İşletme Parametreleri

- İşletme Modu

Geleneksel MBR'lere benzer şekilde İOMBR, batık veya çapraz akış konfigürasyonunda tasarlanabilir ve çalıştırılabilir. Batık sistemde, membranlar doğrudan biyoreaktöre (havalandırma tankı) daldırılır. Permeat, kendi tarafından uygulanan düşük basınç sayesinde alınır. Çarpaz akış modunda ise İO membranları aktif çamur tankının (biyoreaktör) dışında bulunur. Basıncı oluşturmak ve membran yüzeyinde katıların birikmesini önlemek için çapraz akışı sağlayan bir pompa kullanılır [74].

İOMBR'de membran geometrisi göz önüne alındığında hem düz levha hem de hallov fiber türlerinin kullanıldığı farklı çalışmalar bulunmaktadır. Zhang ve arkadaşları, hem AT-BÇ hem de AT-ÇÇ konfigürasyonlarında çalıştırılan biyoreaktörde hallov fiber İFK membranı kullanmıştır. ÇÇ molaritesi 0,5 M olarak seçilmiş ve daha iyi akı stabilitesi gözlemlendiğinden AT-BÇ oryantasyonu AT-ÇÇ'ye göre daha üstün bulunmuştur. Deney sırasında ortalama su akısı yaklaşık 8 LMH olmuştur ve çalışma sonunda AT-BÇ konfigürasyonundaki permeat akısının besleme iletkenliğinden ve membran kirlenmesinden daha az etkilendiği sonucuna varılmıştır [75].

Luo ve arkadaşları, aktif katmana mekanik destek olması için polyester ağ ile kullanılan ticari selüloz bazlı İO membranı kullanmıştır. İO membranı, batık bir plaka ve çerçeve modülü üzerine monte edilmiştir. Çekme çözeltisi konsantrasyonunun su akısı davranışı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Çeşitli konsantrasyonlar için 6-12 LMH su akısı elde edilmiştir [76].

Bir İOMBR sisteminde atıksu, biyolojik bozulmaya uğradığı bir reaktöre beslenir. Biyoreaktöre daldırılan İO membranı, biyoreaktör içindeki besleme suyu (atıksu/çamur karışımı) ve membran içinden sirküle edilen ÇÇ arasında bir bariyer sağlar. Membran, su moleküllerinin ÇÇ tarafına geçmesine izin verir fakat biyoreaktördeki kirleticileri unsurların geçişine izin vermez. Biyoreaktörden su taşınması, ÇÇ'nin seyrelmesine neden olur. Seyreltilmiş ÇÇ'yi yeniden konsantre eden ve yüksek kaliteli bir ürün suyu üreten bir yeniden yoğunlaştırma işlemi (TO) uygulanır. Yüksek kaliteli atıksuyun yeniden kullanım uygulamaları (biyoreaktör mikrofiltreleme, İOMBR sistemleri daha az işlem, azaltılmış ayak izi ile yüksek kaliteli su üretmek için iyi bir potansiyele sahiptir. Tüm membran proseslerinde olduğu

gibi, batık İOMBR'lerde havalandırma veya çapraz akışı sağlayan pompalama sistemleri türbülansı sağlayarak kütle transferini artırır ve kirlenmeyi azaltır İOMBR ve konvansiyonel MBR arasındaki operasyonel parametrelerin karşılaştırılması Tablo 2.2.'de sunulmuştur [77-80].

Tablo 2.2: Konvansiyonel MBR ve İOMBR+TO Proseslerinin Karşılaştırılması.

Proses Bileşeni	MBR'YE NAZARAN İOMBR+TO
Membran Alanı	Daha yüksek; nispeten düşük su akışı (5-10 LMH) nedeniyle daha büyük batık membran alanı gereklidir.
Membran Havalandırma (scouring)	Daha yüksek; çünkü ileri osmoz membran yüzeyinde kek tabakası ve kirlenme daha düşük meydana gelir, ancak daha büyük membran yüzey alanı nedeniyle İOMBR'de membran havalandırmasının yüksek olması gerekir.
Havalandırma	Eşit; mikroorganizma yapısı için ihtiyaç duyulan hava, her iki sistem için de eşit olarak söylenebilir.
Karıştırıcılar	Eşit; batık İOMBR'de ihtiyaç duyulan karıştırıcılar her iki sistem için de eşit olarak söylenebilir.
Geri devir pompaları	Daha yüksek; permeatın çekilmesindeki serbest enerji kaybını telafi etmek için çekme çözeltisi geri kazanım sürecinde daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır.
Geri kalan (permeat pompaları, çamur deşarjı, ön arıtma kimyasalları, membran değişimi)	Daha yüksek; TO rekonsantre sistem olduğundan, İOMBR sıfır deşarj olarak çalıştırılabilir ancak tuzun TO ile rejenerasyonu (25-50 bar) geleneksel MBR+TO ile karşılaştırıldığında yüksek enerji tüketimi gerektirir, burada TO 7-15 bar'da çalıştırılır.

Tablo 2.2.'de, MBR ve İOMBR'nin karşılaştırılması yerine geleneksel MBR, İOMBR+TO ile karşılaştırılmıştır, çünkü İOMBR sistemi nihai ürün veya permeat elde etmek için tekil bir çözüm sunmamaktadır. Seyreltilmiş ÇÇ tekrar konsantre etme işlemine gönderilir, yüksek kaliteli bir ürün suyu üretilir, bu arada yeniden konsantre edilmiş ÇÇ, işlemin başına sirküle edilerek çekme çözeltisinin hazırlanmasında kullanılabilir.

- CBS ve HBS

Biyolojik atıksu arıtma sistemlerinde dikkat edilmesi gereken ana noktalardan biri mikroorganizmalara olan toksisitenin en aza indirilmesidir. Bu amaçla atıksu biyolojik işlemde önce toksik maddeleri uzaklaştırmak için arıtılır, biyokütleyle alıştırılır ve CBS optimize edilir. Konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde, tüm mikroorganizmalar hızlı büyüme yeteneğine sahip olmalıdır, aksi takdirde kısa CBS'ler seçildiğinde biyoreaktörden yıkanıp gideceklerdir. MBR, KAÇP'den çok daha uzun CBS'lerde çalıştığı için, bakterinin hızlı büyüme yeteneği KAÇP ile karşılaştırıldığında daha az öneme sahiptir. Bununla birlikte, düşük F/M'li uzun CBS'lerde MBR operasyonları, biyolojik çamur deşarjının azalmasına neden olur ve MLSS'de bir artışa ve bazen de yığın çamurda SMP birikmesine neden olur. Bu noktadan itibaren Meng ve arkadaşları (2009), MBR sistemleri için optimal bir CBS'nin sürdürülmesi gerektiğini belirtmiştir [81-85].

İOMBR prosesi, düşük membran tıkanması, yüksek kaliteli ürün suyu ve düşük enerji talebi gibi geleneksel MBR'lere göre avantajlar göstermesinin yanı sıra, biyoreaktörde ters tuz akısının ve sadece su moleküllerinin beslemeden ÇÇ tarafına geçmesinden kaynaklı tuz birikimi, bu proses için büyük bir zorluk olmaya devam etmektedir [86].

İOMBR'de ters tuz akısını en aza indirmek için ÇÇ seçimine ve İO membranının geliştirilmesine odaklanan bazı araştırmalar yapılmış olsa da CBS'nin biyoreaktörde tuzluluk artışına etkisi daha fazla araştırılmalıdır [87], [89], [90].

MLSS konsantrasyonu ve SMP dışında, İOMBR'lerde ters tuz akısı nedeniyle artan tuz konsantrasyonu, biyolojik sistemin CBS'sinden etkilenen önemli bir parametredir. Yap ve arkadaşları, biyoreaktördeki yüksek tuz konsantrasyonunun karbon, fosfor ve azotun biyolojik giderim verimlerini doğrudan olumsuz yönde etkileyebileceğini belirtmişlerdir [91]. Her şeyden önce, yüksek tuz konsantrasyonu, fiziksel yönlerden (oksijen transferi, yoğunluk, süspansiyonun bulanıklığı ve viskozitesi, tuz çökmesi, çözünen etkileşimler ve kolloid kimyası); mikrobiyolojik yönlerden (yüksek tuz ortamında mikrobiyoloji, biyokütle özellikleri ve biyolojik çalışma koşulları) ve membran açısından (itici güç, konsantrasyon polarizasyonu, akı ve ürün kalitesi, membran kirlenmesi) gibi önemli proses parametrelerini etkilemektedir [85].

İOMBR üzerine yapılan araştırmaların çoğu, İOMBR prosesinin birincil zorluğunun, İO membranı içinden geçen çekme çözeltisinden kaynaklı ters tuz akısı

ve membranın yüksek tuz tutma kapasitesinden nedeniyle biyoreaktörde tuz birikmesinin olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, mikrobiyal topluluğun arıtma performansını yeterli düzeyde tutmak amacıyla İOMBR'deki tuzluluk birikimi sorununu çözmek için hem mevcut hem de alternatif yöntemlerin optimizasyonunun araştırılması çok önemlidir. Wang ve arkadaşlarına göre, biyoreaktördeki tuz birikimi sadece İOMBR'nin çalışması sırasında günlük çamur deşarjı yoluyla azaltılabilir [88]. Bu nedenle ÇBS, İO biyoreaktörde tuz birikiminin kontrolü için optimize edilmesi gereken kritik bir parametredir [86], [91].

HBS'nin İO membran kirlenmesi üzerindeki etkileri literatürde çok araştırılmamıştır ancak Meng ve arkadaşları, düşük HBS'lerin EPS salınımına yol açtığını bildirmiştir. Düşük HBS'ler ayrıca filomentöz bakterilerin aşırı büyümesine ve düzensiz flokların oluşumuna yol açar [85].

• Besleme Suyu Karakteristiği

MBR prosesi hem evsel atıksular hem de çeşitli endüstriyel atıksu arıtmaları için yaygın olarak tercih edilmektedir. Bunlar: tekstil atıksuları [92], yağlı atık sular [93], çöp sızıntı suları [94], kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi atık suları [95], gıda işleme atıksuları [96], KAÇP'ye göre belirgin avantajları nedeniyle farmasötik atık sularıdır [97].

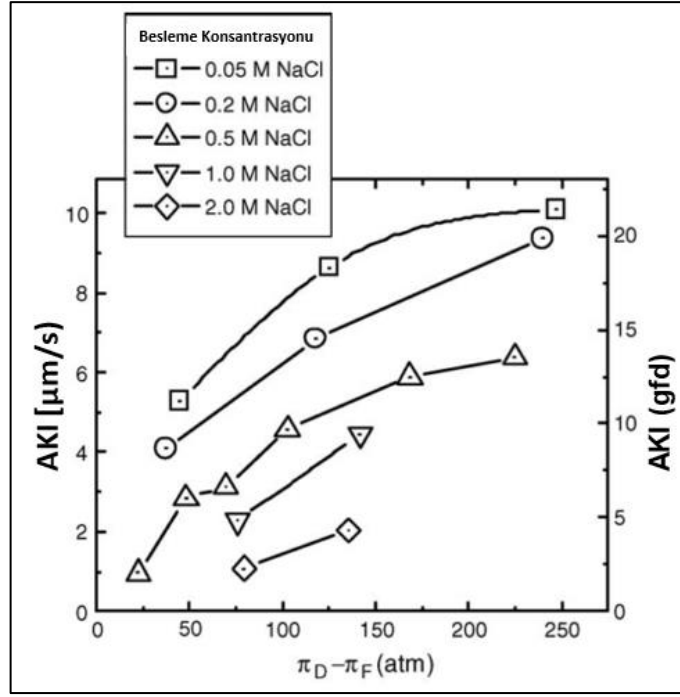
Yaygın olarak bilindiği gibi bu atıksular arasında yağlı ve petrokimyasal atıksular toksik ve refrakter özelliklerle temsil edilmektedir. İlaç endüstrisi, yapısal olarak karmaşık ve biyolojik bozulmaya dirençli organik kimyasallar içeren atık sular üretir. Çöp sızıntı suyu yüksek oranda organik ve amonyum nitrojen içerir. Tekstil atık suları boya ve polimer ürünleri, kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi atık suları asitleri ve alkollerini içerir ve yüksek sıcaklığa sahiptir. Gıda endüstrisi atıksuları değişken KOİ, pH ve sıcaklık değerleri sergilemektedir [82].

Endüstriyel atıksuların tüm bu özellikleri, MBR proseslerinin çözülmesi gereken zorlu sorunlarından biri olan membran kirlenmesini hem doğrudan hem de dolaylı olarak etkilemektedir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için, MBR prosesinde mikro gözenekli membran (MF veya UF) yerine yarı geçirgen bir İO membran kullanılması ilk olarak Achilli ve arkadaşları tarafından İOMBR olarak önerilmiştir. Ticari bir STA-İO mebranının kullanıldığı deney sırasında biyoreaktörde yaklaşık 9 LMH ortalama su akısı elde etmişlerdir. Saf su için akı değeri 11 LMH'dir ve bu, iki akı arasında % 18'lik bir farkı gösterir. Ters tuz akısı, ilk 14 günlük işletmede su akısının düşmesinde önemli

bir rol oynamıştır. Bu çalışmadaki sonuçlar, su akısının ilk akıya nazaran az bir düşüş gösterdiği ve basınç sürücülü membranlara nazaran tıkanmanın daha düşük olduğunu doğrulamaktadır [9].

Ayrıca, Luo ve arkadaşları, YT-MBR'lerin permeat akılarının 10 LMH'den daha düşük olduğunu bildirirken, Judd geleneksel MBR'lerin permeat akılarının 10-150 LMH arasında değiştiğini bildirmiştir. Bu çalışmaların dışında Goltara ve arkadaşları, yüksek tuz konsantrasyonları ve Cr^{6+} ve kükürt gibi inhibe edici bileşikler içeren deri tabaklama atıksuları için de MBR prosesinin etkin şekilde kullanılabileceğini belirtmiştir [20], [98], [99].

İO membran kullanılan proseslerde, membranın performansı, membranın her iki tarafındaki çözeltiler arasındaki ozmotik basınç farkı ile doğrudan ilişkilidir. İO sisteminde ÇÇ kadar besleme suyu tuzluluğu da önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, atık suyun yüksek tuzluluğa sahip olabileceği endüstriyel atık su arıtımı gibi çoğu durumda besleme tarafının ozmotik basıncını dikkate almak önemlidir. Örneğin, McCutcheon ve arkadaşları, ticari olarak mevcut bir İO membranı kullanarak su akılarını ve tuz tutulumunu araştırmıştır. Bu çalışmada, bir membran filtrasyon hücresindeki düz tabaka İO-Membranı, çeşitli çekme ve besleme çözeltisi konsantrasyonunda çapraz akış modunda çalıştırılmıştır. Şekil 2.5'te görüleceği üzere, besleme tarafındaki daha yüksek tuz konsantrasyonları, çekme çözeltisi ve besleme ($\pi D - \pi F$) arasındaki ozmotik basınç farkına dayanan net itici güç azalması nedeniyle su akısı düşüşüne neden olmuştur [30].



Şekil 2.5: Farklı Besleme (NaCl) Konsantrasyonlarında Elde Edilen Akılar.

Biyoreaktör ve membranda tuzluluk birikimi ve besleme ile çekme çözelti tarafları arasındaki ozmotik basınç farkı doğrudan akıyı etkilerken, organik karakteri temsil eden organik bileşikler ve mikroorganizmalarla ilgili bazı parametreler (MLSS konsantrasyonu, biyokütle fraksiyonları, flok özelliği, EPS ve SMP gibi) membran üzerindeki kirlenme mekanizmasını kontrol etmek için önemlidir [100], [101].

• Membran Yapısı

Zhang ve arkadaşları, İO membranların gözenek boyutu dağılımının MF veya UF membranlardan farklı olduğunu ve bakteri, koloidal materyal ve protein gibi küçük partiküllerin MF ve UF membranlarının gözeneklerinde birikerek İO membranlarına nazaran daha fazla bloke edilebileceğini belirtmişlerdir [102]. Lee ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, İO-Membran üzerinde küçük parçacıkların birikmesinin, büyük olanlardan daha ince kek tabakasına neden olduğunu göstermiştir [103]. Bu, tuzun daha fazla geri difüzyonuna neden olur ve tuz, membranın yüzeyinin yakınında önemli ölçüde birikmez. Öte yandan, daha büyük parçacıklar, membran üzerinde daha kalın bir kek tabakasına neden olarak, membranın yakınında göz ardı edilemez bir tuz birikmesine neden olur ve bu da İO membranlarının su akısını önemli ölçüde azaltır. Daha büyük koloidal parçacıkların neden olduğu daha kalın kek

tabakası ayrıca su akısına karşı daha büyük bir direnç gösterir, bu da akıyı ek olarak azaltır.

Ortalama gözenek boyutu ve gözenek boyutu dağılımının ozmotik membranlarda kirlenme mekanizmasını değerlendirmek için anahtar parametreler olduğu da söylenebilir. İO membranların verimli bir şekilde çalışmasını sağlamak için düzgün bir gözenek boyutu dağılımı önemlidir. İO membranlar tarafından gözenek boyutunun düzgün dağılımı, destek tabakası yapısına ve İFK kaplama prosedürüne bağlıdır [104].

Yu ve arkadaşları, ticari PA ve STA membranlarının özelliklerini araştırmıştır. Membran tabakalarının kalınlığı, hidrofiliği ve membran yapısı gibi İO membranın temel özellikleri değerlendirilmiştir. Çalışmada, kumaş ve kumaş olmayan PA membranlarının su ve ters tuz akıları belirlenmiştir. İki membran aynı hidrofilitate değerleri göstermiştir. Kumaş destek malzemesinin çıkarılması nedeniyle PA membranlarının 2 ve 10 kat daha fazla su ve ters tuz akısı sergilediği gösterilmiştir. Çalışma ayrıca kumaş destek tabaka PA ve STA membranlarının su ve ters tuz akılarını da karşılaştırmıştır. Bu membranlar, aynı destek malzemesine ve yaklaşık 150 µm'lik benzer membran kalınlığına sahiptir. Çalışmada, STA membranın PA membrandan daha hidrofilik yapıya sahip olduğu, bunun da STA membranın su akısının yaklaşık 4 kat daha fazla olmasını sağladığı belirtilmiştir. Öte yandan, her iki membranın ters tuz akısı ile ilgili kayda değer bir fark görülmemiştir [4].

Sonuç olarak su akısını arttırmak için İO membran kalınlığının azaltılmasının ideal bir çözüm olmadığı söylenebilir. Çünkü daha ince İO membranlarda ters tuz akısı da artar. Bu nedenle, membranın hidrofiliğinin arttırılmasıyla elde edilebilen İO membranlar ile optimum çalışma koşullarına sahip olmak için membran seçiciliğini arttırmak daha mantıklıdır. Bunun yanında She ve arkadaşları, İO membranın daha yüksek seçiciliğinin membran kirlenme oranını ve derecesini azaltabileceğini bildirmiştir. Bu bağlamda, daha yüksek seçiciliğe sahip İO membranların uygulanması İOMBR sistemleri için etkili bir kirlenme kontrol stratejisi olarak öne çıkmaktadır [105].

- Çekme Çözeltisi

Genel olarak, İOMBR'de çekme çözeltisi olarak NaCl çözeltisi tercih edilmektedir. Evsel atıksuların arıtılmasında denenen bazı İOMBR çalışmalarında 0,5-1,5 M arasında değişen benzer konsantrasyonlar kullanılmıştır [106-109]. She ve arkadaşları, farklı ÇÇ türlerinin İO membran tıkanması üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu çalışmada, ÇÇ'nin İO-Membranın kirlenme davranışı üzerindeki etkisini görmek için Cl⁻ anyonu (NaCl, MgCl₂ ve CaCl₂) içeren çekme çözeltileri kullanılmıştır. Çalışmada, farklı çekme çözeltileri ile işlemler altında tıkanma davranışını karşılaştırılmıştır. ÇÇ olarak NaCl ile yapılan deneylerde su akısı kaybı gözlenmemiştir. Öte yandan, çekme çözeltileri, MgCl₂ ve CaCl₂ için su akısı kaybı kısa sürede izlenmiştir. Kullanılan çekme çözeltileri için bağıl akı kayıpları aşağıdaki gibi belirlenmiştir; CaCl₂ (% 50) >> MgCl₂ (% 5) >> NaCl (% 0). Bu durum, ÇÇ'nin katyon tipinin, ters tuz difüzyonu ile ilişkili olduğu tahmin edilen İO membran kirlenme davranışını etkileyebileceğini göstermektedir [105]. Bunun dışında, Davis ve arkadaşları iki değerlikli katyonların aljinatta bulunan karboksilik gruplarla şelat oluşturarak yumurta kutusu şeklinde jel ağı oluşumuna sebep olduğunu bildirmiştir [110].

Çekme çözeltisinin sağlayacağı ozmotik basıncın (π) matematiksel ifadesi Van't Hoff eşitliğinden türetilmiş Morse eşitliğine göre aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\pi = i \cdot M \cdot R \cdot T = i \cdot (n/V) \cdot R \cdot T \quad (2.1)$$

Burada, i: Van't Hoff faktörünü, M: çözeltinin molaritesini, n: çözeltinin mol sayısını, V: çözelti hacmini, R: gaz sabitini (8,3145 J.K⁻¹.mol⁻¹) ve T: mutlak sıcaklığı (°K) ifade etmektedir. Dolayısıyla yüksek bir ozmotik basınç sağlamak için M veya n değerlerinin yüksek olması ÇÇ tuzunun sudaki çözünürlüğünün yüksek olması gerekir.

2.4.4. İOMBR Prosesinde Yaşanan Zorluklar

- Membran Tıkanması

MBR'lerle ilgili temel sorun, membran yüzeyi ve iç kısmındaki kirlenmedir. Membran kirlenmesine esas olarak mikroorganizmalar, kolloidler, çözünmüş

maddeler ve hücre kalıntıları neden olur. Biyolojik arıtma sistemindeki bu bileşenler membran gözeneklerinde veya membran yüzeyinde birikir. Meng ve arkadaşları, membran kirlenmesinin beş mekanizma yoluyla gerçekleştiğini açıklamıştır: (i) membran gözenekleri içinde çözünen maddelerin veya kolloidlerin adsorpsiyonu; (ii) membran yüzeyi üzerine çamur floklarının birikmesi; (iii) membran yüzeyinde bir kek tabakasının oluşması; (iv) esas olarak kesme kuvvetlerine bağlı olan kirleticilerin kopması; (v) uzun süreli işletme sırasında kirleticili bileşiminin konumsal ve zamansal değişiklikleri [85].

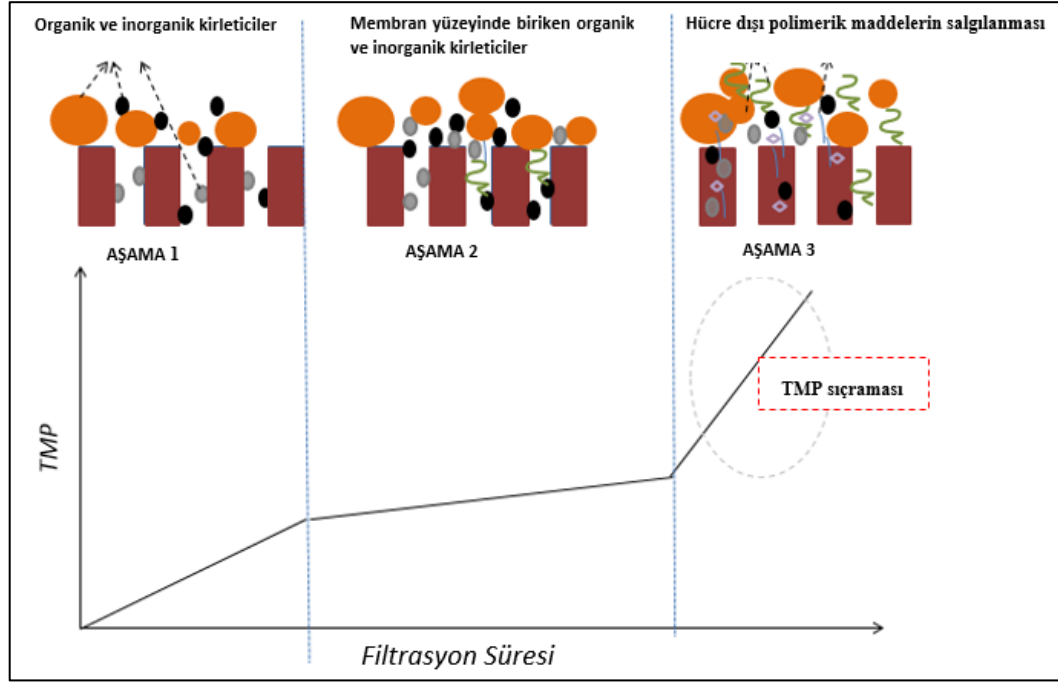
Kirlenme, permeat akısını azaltır, membran temizleme ve değiştirme sıklığını artırır [9]. Kirleticiler, işletme koşullarına ve besleme suyunun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak organik veya inorganik maddeler olabilir. MBR sistemlerinde görülen kirlenmenin bir kısmı geri döndürülebilir, bir kısmı ise geri döndürülemezdir. Geri döndürülemez kirlenme akıda da geri dönüşü olmayan kayıplara neden olur. Kek tabakasının sergilediği tersine çevrilebilir kirlilik, fiziksel yıkama (geri yıkama veya hidrodinamik havalandırma) ile giderilebilir. Öte yandan, gözenek tıkanması nedeniyle geri dönüşü olmayan kirlenme meydana gelir ve ancak detaylı bir kimyasal temizleme ile giderilebilir. Kimyasal temizleme de bazen bu bloke edici maddelerin membrandan uzaklaştırılmasında yetersiz kalabilmektedir. Böyle bir durumda MBR çalışmasını sürdürmek için membran değişimi gereklidir. MBR'lerde tıkanma, aktif çamur sisteminin karmaşık yapısı nedeniyle açıklanması zor bir süreçtir.

Bu nedenle, bu olguyu işletme açısından basitleştirmek için üç aşamalı bir kirlenme mekanizması önerilmiştir [111], [112].

- Aşama 1. Şartlandırmaya bağlı olarak TMB'de ilk kısa vadeli artış.
- Aşama 2. TMB'de doğrusal veya zayıf üssel olarak uzun vadeli artış.
- Aşama 3. TMB sıçraması olarak bilinen TMB'de ani bir artış ($dTMB/dt$ 'de keskin bir artış).

Şekil 2.6, kirlenmenin üç aşamasını göstermektedir. Aşama 1, küçük organik ve inorganik kirleticilerin membran gözenekleri içinde biriktiği ilk anda TMB'yi artıran gözenek tıkanmasını temsil etmektedir. Aşama 2'de kek tabakası, membran yüzeyinde organik ve inorganik kirleticilerin birikmesiyle oluşur ve bu da Aşama 1'den daha küçük bir TMB artış eğilimine neden olur. Aşama 3'te, oksijen transfer sınırlaması nedeniyle iç biyofilmdeki bakteriler ölme eğilimindedir. TMB sıçramasının nedeni

olarak gösterilebilecek daha fazla hücre dışı polimerik madde salgılanır. Hai ve Yamamoto ayrıca, membran gözenekleri içinde biriken hücrelerin gözenekleri tıkadığını ve yüksek akı azalmasına neden olan TMB sıçraması ile sona eren güçlü bir şekilde bağlı bir kirlilik tabakası oluşturduğunu bildirmiştir [111], [112].



Şekil 2.6: TMB Sıçraması Oluşumunun Şematik Gösterimi.

- Ters Tuz Akısı ve Konsantrasyon Polarizasyonu

Ozmotik sürücülü membran proseslerini etkin bir şekilde işletmek için gereksinimlerden biri, ÇÇ'den besleme çözeltisine çekilen tuzun ters akısının en aza indirilmesidir [113]. Hiçbir yarı geçirgen membran, herhangi bir ÇÇ'nin besleme çözeltisine nüfuz etmesini önleyen ideal bir bariyer değildir. Az miktarda tuzun membranı geçerek besleme tarafına taşınmasını engellenemez. Çekme çözeltisinde kullanılan tuzun pahalı olması, tuzun besleme tarafına geçerek kaybedilmesi nedeniyle prosesi daha az ekonomik hale getirmektedir. Bunun yanında, Nawaz ve arkadaşları bir İOMBR sisteminde besleme bölgesine çekilen ters tuz akısının mikrobiyal sistemi etkileyebileceğini ve bununla birlikte arıtma verimliliğinin düşebileceğini belirtmektedir [114]. Bu nedenle, ters tuz akısı, ozmotik olarak çalıştırılan membranların çalışmasında kritik bir role sahiptir ve İO membran teknolojileri üzerindeki etkisini en aza indirmek için daha iyi anlaşılması gerekir. ÇÇ'deki tuzun özellikleri İO membran özellikleri ile beraber sistemin performansını etkiler.

Membranın tuza olan afinitesi, ters tuz akısı için önemli bir parametredir. Tuzun suda çözünürlüğü, ozmotik basıncı artırır, bu da su akısının ve ters tuz akısının beraber artmasına neden olur ancak bunun tersi durumlarda olabilir. Achili ve arkadaşları, KCl'nin suda çözünürlüğünün NaCl'den daha az olmasına rağmen elde edilen su akılarının daha fazla olduğunu tespit etmiştir [115]. Bu da İOMBR uygulamalarında ters tuz akısı gibi parametrelerin yalnızca ÇÇ'nin özellikleri ile belirlenmediğini göstermektedir. Difüzyon katsayısı ve tuzun iyon veya molekül boyutu gibi çözünen özelliklerinin yanında membrana afinitesi gibi parametreler de çok önemlidir. Destek tabakası ve aktif tabaka arayüzünde yüksek bir tuz konsantrasyonunun oluşması, yüksek bir ozmotik gradyanın ve buna bağlı olarak yüksek bir su akısının oluşması için önemlidir. Bununla beraber yüksek ozmotik gradyan aynı zamanda aktif tabaka boyunca oluşacak konsantrasyon gradyanını da arttıracak için ters tuz akısının artmasına sebep olur. William ve arkadaşlarının oluşturduğu matematiksel modelde ters tuz akısının İO membranın aktif katmanının seçiciliğine (A/B) ve ÇÇ'nin oluşturduğu ozmotik basınca (n.Rg.T) bağlı olduğu belirtilir [116].

Klasik ozmotik MBR prosesinin en önemli handikaplarından biri ozmotik basınç sürücülü çalışmasından dolayı düşük su akısı elde edilmesidir. Bunun yanında membran tabaklarında oluşan konsantrasyon polarizasyonu da düşük olan akının daha da azalmasına sebep olarak İOMBR'lerde işletme zorluklarına neden olmaktadır [5].

Bu bağlamda, yüksek seçici bir aktif tabakaya (yani, yüksek A ve düşük B) sahip bir İO membranının ve yüksek bir ozmotik basınç sağlayacak çekme çözeltisinin İO prosesleri için önemlidir. Bununla beraber destek tabakasının yapısal parametresinin (S), İO prosesinin verimine olan etkisi de bir o kadar fazladır. Yapısal parametre, tuz iyonlarının aktif tabakaya ulaşabilmesi için destek tabakası boyunca taşınması gereken ortalama mesafeyi karakterize eder. Bir İO prosesinde, besleme suyunu seyreltilmiş çekme çözeltisinden ayırmak ve çekme çözeltisini yeniden konsantre etmek/geri dönüştürmek için gereken enerjiyi en aza indirmek için düşük çekme çözeltisi konsantrasyonlarında yüksek su akısı elde etmesi gerekir. Bu enerjinin azaltılması, dâhili konsantrasyon polarizasyonunun (DKP) etkilerinin en aza indirilmesi için düşük yapısal parametreye sahip destek tabakalı İO membranlara sahip olarak gerçekleştirilebilir.

- Biyolojik Sistem Üzerine Etki

MBR sistemlerindeki mikroorganizmalar, proses tipine ve enerji ihtiyacına göre sınıflandırılabilir; aerobik mikroorganizmalar organik karbonun aerobik biyodegradasyonu ve amonyağın nitrifikasyonu için kullanılırken, fakültatif mikroorganizmalar nitratın denitrifikasyonu için kullanılır. Anaerobik olanlar ise sülfat indirgemesi ve organik karbondan metan oluşumunu sağlar [20].

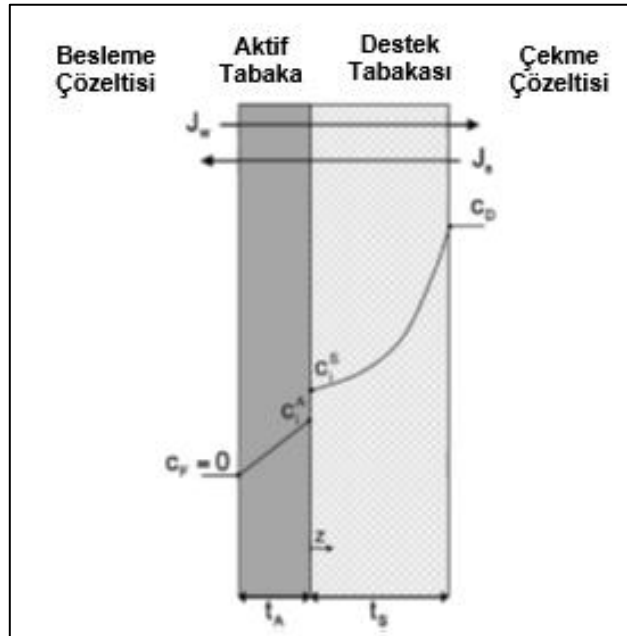
Mikrobiyal büyüme, toplam çözünmüş madde, pH ve sıcaklık gibi biyoreaktör koşullarına bağlıdır. Çoğu mikroorganizma sadece nötr pH'da ve ortam sıcaklığında aktif olabilirken, bazı ekstremofilik bakteriler asidik veya bazik ortam veya psikrofilik ve termofilik sıcaklıklar gibi aşırı koşullar altında büyüyebilir. Biyoreaktördeki yüksek tuzluluğun, uyum sağlayamayan bakteriler üzerinde engelleyici veya toksik etkileri olduğu bilinmektedir. Yüksek tuz konsantrasyonlarının ayrıca plazmolize ve hücre aktivite kaybına neden olduğu bilinmektedir. Ek olarak, tuzluluk biyolojik sistemin fiziksel ve biyokimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkiler ve yüzey yükü, hidrofobiklik, filtrelenebilirlik çökme ve biyoflokülasyonda değişikliklere yol açar [20], [117], [118].

İOMBR prosesinin temel zorluklarından biri olarak değerlendirilen biyoreaktördeki yüksek tuzluluk koşulları, sıklıkla ön plana çıkmaktadır. Yapılan çalışmalar, artan tuz konsantrasyonu ile popülasyonun mikrobiyal morfolojisinin ve baskın türlerinin değiştiğini ve tuz konsantrasyonu 10 g/L'nin üzerine çıktığında protozoa ve rotiferlerin yok olma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Tuz birikimi, mikrobiyal toplulukta değişikliklere neden olur ve yalnızca yeterli tuz toleransına sahip mikroorganizmalar (ekstremofiller arasında yer alan halofilik ve halotolerant bakteriler gibi) biyoreaktörde yüksek tuzlu ortamda adapte olabilir ve gelişebilir [119].

2.4.5. İO Prosesinin Matematiksel Olarak İfade Edilmesi

Phillip ve arkadaşları, İO tipte işletilen asimetric bir membranda tek bir çözünen maddenin olduğu çekme çözeltisinden besleme tarafına doğru olan ters tuz akısını deneyler ile tespit edip bunu matematik bir model ile doğrulamaya çalışmışlardır. Bunun için deneylerde özellikleri iyi bilinen bir ticari membran ve çekme çözeltisi kullanmışlardır. Asimetric İO membranlarda aktif tabakayı taşıyan daha poröz destek tabakası mevcuttur. Phillip ve arkadaşları tarafından kullanılan matematik modelde

çekme çözeltisinde kullanılan çözünen maddenin (tuz) difüzyon yolu ile konvektif akıya karşı ilk önce aktif tabaka ve destek tabaka arasındaki ara yüzeye ulaşacağı öngörülmüştür. Konvektif akıyı ise çekme çözeltisi tarafına besleme tarafından geçen su oluşturmaktadır. Matematik model bu iki akının da ters yönlü olarak hareket etmesi temeline dayanmaktadır. İki tabaka arasındaki ara yüzeye ulaşan tuz maddenin dağılıma sabitine bağlı olarak aktif yüzeye geçer. Besleme tarafında tuzun konsantrasyonu çok düşük olduğu için difüzyon hareketine besleme yönüne doğru konsantrasyon farkına bağlı olarak devam eder. Proses tuzun destek tabakası ve aktif tabaka içerisindeki kümülatif hareketi ile tanımlanabilir. İO modunda işletilen asimetric membranin şematik gösterimi Şekil 2.7’dir. Bu işleme moduna İO modu denmesinin sebebi beslemenin aktif tabaka tarafında yer almasıdır [18].



Şekil 2.7: Çekme Çözeltisinden Besleme Tarafına Doğru Tuz Hareketi.

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi su akısı J_w ve tuz akısını J_s sağlayan sürücü kuvvet besleme ve çekme çözeltisi arasındaki tuz konsantrasyonu farkıdır. Aradaki yarı geçirgen membranın ideal membrana yaklaşması, membranın tuzu çekme çözeltisi tarafında ne kadar iyi tuttuğu ve besleme tarafından çekme çözeltisine suyu ne kadar fazla geçirdiği ile ilgilidir. Phillip ve arkadaşları tarafından kullanılan modelde çekme çözeltisinde kullanılan madde tek çözünen madde ve bu maddenin besleme tarafındaki konsantrasyonu da sıfır kabul edilmiştir. Kullanılan modelde sistemin kararlı hale

geldiği kabul edilip destek tabakası için tuzun kütle dengesi diferansiyel eşitlik olarak aşağıdaki gibi ifade edilir [18].

$$\frac{dJ_s^S}{dz} = -D^S \frac{d^2c}{dz^2} + J_w \frac{dc}{dz} = 0 \quad (2.2)$$

Tuzun efektif difüzyon sabiti (ÇÇ) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$D^S = \frac{D\varepsilon}{\tau} \quad (2.3)$$

Eğer aşağıda belirtilen sınır koşullar kabul edilir ve bu koşullara göre 2.2. Eşitliğin iki kere integrali alınırsa 2.5 Eşitliği elde edilir.

$$z = 0, c = c_i^s \quad (2.4.a)$$

$$z = t_s, c = c_D \quad (2.4.b)$$

$$c = \frac{\exp(\frac{J_w t_s \tau}{D_\varepsilon t_s})(c_D - c_i^s) + \exp(\frac{J_w t_s \tau}{D_\varepsilon})(c_i^s - c_D)}{\exp(\frac{J_w t_s \tau}{D_\varepsilon}) - 1} \quad (2.5)$$

Toplam tuz akısını ifade edebilmek için difüzyon ve konvektif akıların ikisinin de kullanıldığı konsantrasyon profili kullanılabilir (2.6. Eşitlik).

$$J_s^S = -D^S \frac{dc}{dz} + J_w c \quad (2.6)$$

2.5 eşitliğinden elde edilen c, 2.6. Eşitlikte yerine koyulursa beslemeye doğru olan tuz akısı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [18].

$$J_s^S = \frac{J_w \left(\exp(\frac{J_w t_s \tau}{D_\varepsilon}) c_i^s - c_D \right)}{\exp(\frac{J_w t_s \tau}{D_\varepsilon}) - 1} \quad (2.7)$$

Aktif tabaka boyunca tuz akısı söz konusu modelde Eşitlik 2.8 ile ifade edilmiştir. Kullanılan eşitlikte tuzun besleme tarafındaki konsantrasyonu ihmal edilmiştir;

$$J_s^A = -\frac{D^A}{t_A}(C_i^A - 0) \quad (2.8)$$

Ara yüzeyde $z = 0$ noktasında herhangi bir birikme ve reaksiyon olmadığı kabul edilirse, tuzun destek tabakasındaki akısı ile aktif tabaka içerisindeki akısı eşit kabul edilebilir.

$$z = 0, \quad J_s^A = J_s^S \quad (2.9)$$

Bunun dışında ara yüzeydeki kimyasal potansiyel yüzey boyunca eşit kabul edilirse, tuzun ara yüzeyde destek tabakası tarafındaki konsantrasyonu (C_i^S) ve tuzun ara yüzeyde aktif tabaka tarafındaki konsantrasyonu (C_i^A) birbirleri ile dağılım sabiti (H) ile ilişkilendirilebilir.

$$C_i^A = H \times C_i^S \quad (2.10)$$

2.7. ve 2.8. Eşitlikleri birbirine eşitlenir ve Eşitlik 2.10'daki C_i^A yerine koyulursa Phillips ve arkadaşları temel aldığı matematik modelin eşitliği elde edilmiş olur (Eşitlik 2.11).

$$J_s = \frac{J_w C_D}{1 - (1 + \frac{J_w t_A}{D^A H}) \exp(\frac{J_w t_S \tau}{D_e})} = \frac{J_w C_D}{1 - (1 + \frac{J_w}{B}) \exp(\frac{J_w S}{D})} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikten iki önemli parametre elde edilir:

$$S = \frac{t_s \cdot \tau}{\varepsilon} \quad (2.12)$$

$$B = \frac{D^A \cdot H}{t_A} \quad (2.13)$$

Membranın yapısal parametresi olarak tanımlanan S parametresi tuzun çekme çözeltisinden aktif tabakaya geçene kadar kat ettiği ortalama mesafeyi belirtir. İkinci parametre olan B ise aktif tabakanın tuz geçirgenliği sabiti olarak tanımlanır.

Phillip ve arkadaşları deneysel çalışmalarda kullandıkları asimetrik selüloz asetat membran (HTI-CTA, Hydration Technology Innovations) saf su geçirgenliği (A) ile çözünen madde olarak kullanılan NaCl'nin geçirgenliğini (B) deneysel olarak belirlemişlerdir. Çalışmalarda farklı tuz konsantrasyonları ve seyrelmiş çekme çözeltisini arıtmak için laboratuvar ölçekli ters osmoz sistemi kullanılmıştır. Membranın yapısal parametresi (S), Eşitlik 2.11 ve van't Hoff Kanunu yardımı ile türetilen aşağıdaki eşitlik ile bulunmuştur.

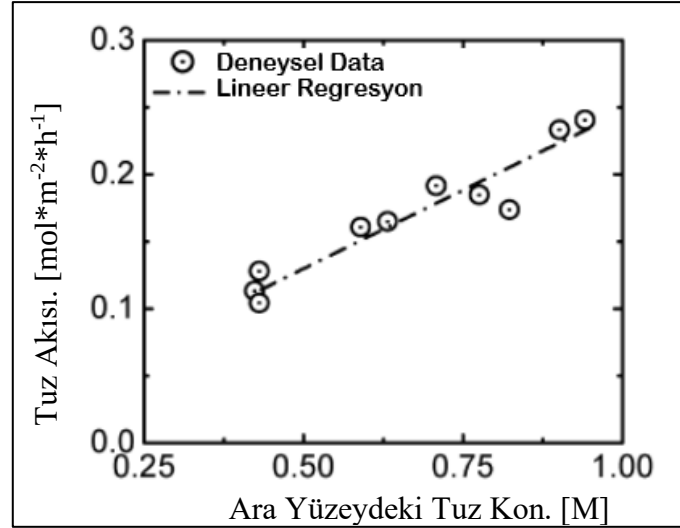
$$S = \left(\frac{D}{J_w} \right) \ln \frac{B + A\pi_{Db}}{B + J_w} \quad (2.14)$$

Eşitlikteki π_{Db} çekme çözeltisinin ozmotik basıncını ifade etmektedir. A ve B parametreleri ise besleme olarak distile suyun ve çekme çözeltisi olarak da 1M NaCl'nin (47,3 bar ozmotik basınca eşittir) kullanıldığı İO modunda çalıştırılan ticari membran denemeleri sonucu deneysel olarak elde edilmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda çekme çözeltisi ile van't Hoff Kanunu'ndan sapma olması nedeni ile çalışılmamıştır.

Phillip ve arkadaşları kullandıkları matematik model ile deneysel sonuçlardan elde ettikleri tuz akısı değerlerinin birbiri ile çok iyi örtüşüklerini tespit etmişler ve van't Hoff eşitliğini kullanarak aktif tabaka yüzeyindeki NaCl konsantrasyonunu hesaplamışlardır.

$$\pi_{Di} = \frac{J_w}{A} = nR_g T c_i^S \quad (2.15)$$

Şekil 2.8'de gösterilen, aktif tabakada, hesaplanan aktif tabaka tuz konsantrasyonu c_i^S ile tuz akısı arasında lineer korelasyon yine bu yapılan çalışmada tespit edilmiştir [18].



Şekil 2.8: Arayüzeydeki Tuz Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Ters Tuz Akısı.

Phillip ve arkadaşları tarafından kullanılan model ile membranın ters tuz akısı seçiciliği ile ilgili bir ifade geliştirilmiştir. Su akısı çekme çözeltisinin ozmotik basıncının πD_b bir fonksiyonu olarak ifade edilmiştir (Çekme çözeltisinin ozmotik basıncı van't Hoff eşitliği kullanılarak ifade edilmiştir).

$$J_w = A\pi_{D_b} \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) = AnR_g T c_D \exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) \quad (2.16)$$

Membranın ters tuz akısı seçiciliği 2.16 ve 2.11. Eşitlikleri oranlayarak ifade edilmiştir [106].

$$\frac{J_w}{J_s} = \frac{AnR_g T}{J_w} \left[\exp\left(-\frac{J_w S}{D}\right) - \left(1 + \frac{J_w}{B}\right) \right] \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17 basitleştirilecek olursa Eşitlik 2.18 elde edilir;

$$\frac{J_w}{J_s} = \frac{A}{B} nR_g T \quad (2.18)$$

Eşitlik 2.18'in bize anlattığı asıl olarak membranın ters tuz akısı seçiciliği aktif tabakanın seçiciliğine yani A/B oranına ve çekme çözeltisinin sağlayabileceği ozmotik basınca ($n.Rg.T$) bağlı olmasıdır.

Yüksek bir su akısı elde edebilmek için ozmotik basınç farkının yükselmesi gerekir, bu da aktif tabaka ve destek tabaka arasındaki ara yüzeyde yüksek bir tuz konsantrasyonu ile mümkündür, fakat bu aynı zamanda konsantrasyon farkını da arttıracığından ters tuz akısında da artışa sebep olacaktır.

İyi bir ileri osmoz prosesinin gerçekleşmesi için yüksek su akısının ve düşük ters tuz akısını sağlamak gerekmektedir (yüksek A/B oranı). Phillips ve arkadaşları deneysel çalışmalar ile doğruladığı matematik model dikkate alınırsa, seçiciliği iyi olan bir membran ve yeterli ozmotik basıncı sağlayacak bir çekme çözeltisi ile bu sağlanabilecektir ancak destek tabakanın yapısal parametresinin de S mümkün olduğu kadar düşük bir değere sahip olması gerekmektedir. Bunu sebebi destek tabakanın yapısal parametresinin yüksek olması dâhili konsantrasyon polarizasyonunu arttıracak ve bu da İO prosesinde itici kuvvet olan konsantrasyon farkını azaltacaktır. Ekonomik bir İO membran sistemi ancak düşük konsantrasyona sahip çekme çözeltisi ile yüksek su akısının sağlanabildiği şartlarda gerçekleşebilir çünkü seyreltilmiş çekme çözeltisinin de ayrı bir ters osmoz sistemi ile arıtılıp öyle deşarj edilmesi gerekmektedir. Yüksek konsantrasyona sahip bir seyrelmiş çekme çözeltisini TO sistemi ile arıtmak ise daha maliyetli olacaktır. Phillip ve arkadaşlarının kullandığı matematik modelde hem besleme hem de çekme çözeltisi tarafındaki konsantrasyon polarizasyonu ihmal edilmiştir. Bu kabul ile tuzun destek tabakası dış yüzeyi ile çekme çözeltisinin ve aktif yüzeyi dış tabakası ile besleme tarafının konsantrasyonlarının eşit olduğu varsayılmıştır [18].

İO membran proseslerde iki tip konsantrasyon polarizasyonundan söz edilir. Bunlardan birincisi destek tabaka içerisindeki dâhili konsantrasyon polarizasyonu, ikincisi ise aktif tabaka ve destek tabaka yüzeyinde oluşan harici konsantrasyon polarizasyonudur. Harici konsantrasyon polarizasyonu ileri osmoz membranlarda, destek tabakanın yüzeyinde tuz konsantrasyonunun çekme çözeltisine göre daha seyrelmesi, aktif tabaka da ise beslemeye nazaran daha konsantre olmasından kaynaklanır. Destek tabakası içerisindeki dâhili konsantrasyon polarizasyonu (DKP), İO modunda çalıştırılan membranlarda su ve tuz akılarını etkileyen en önemli unsurlardan biridir. İO modunda çekme çözeltisi destek tabakası tarafındadır. Fick Kanunu'na göre tuz ilk başta konsantrasyonunun sıfır olduğu destek tabakasına yayılır.

Aktif tabaka tarafından destek tabakasına doğru hareket eden su ise destek tabakası içerisindeki tuz konsantrasyonunu azaltır ve destek tabakası içerisinde çekme çözeltisine nazaran seyrelmiş bir tuz konsantrasyonu görülür. Çekme çözeltisi ve destek tabakası arasındaki konsantrasyon farkından dolayı oluşan konsantrasyon polarizasyonuna dâhili konsantrasyon polarizasyonu (DKP) denir [18], [120].

Phillip ve arkadaşlarının kullandığı ve deneysel çalışmalar ile de doğruladığı matematik modelde harici konsantrasyon polarizasyonu, destek tabaka içerisindeki dâhili konsantrasyon polarizasyonuna nazaran ihmal edilmiştir ve yukarıda anlatılan ters tuz akasını ifade eden matematik modelde harici konsantrasyon polarizasyonunun (HKP) olmadığı kabul edilmiştir. Harici konsantrasyon polarizasyonunu hem aktif tabaka yüzeyi ile besleme arasında, hem de destek tabakası ile çekme çözeltisi arasındaki konsantrasyon farklarından meydana gelmektedir [18].

Suh ve Lee ise ileri osmoz prosesinde harici konsantrasyon polarizasyonun ihmal edilebileceğini ancak düşük çapraz akış hızlarında veya yüksek su akısı söz konusu olduğunda HKP'nun önem kazandığı bildirilmektedir. Yüksek çapraz akış hızı membran yüzeyinden içeriye difüzyonu arttırdığı için HKP'yi azaltmaktadır. Aynı zamanda düşük çapraz akış hızlarında ters akı ile aktif tabaka tarafına geçen tuz, aktif tabaka yüzeyinde birikme yapar bu da suyun çekme çözeltisi tarafına geçişini azaltır. Buna benzer olarak yüksek su akısı destek tabakasındaki HKP'yi arttırdığından HKP önem kazanmaktadır. Suh ve arkadaşları ters tuz akısı ve harici konsantrasyon polarizasyonunu beraber simule edilebildiği bir matematik model üzerinde çalışmışlar ve bu modeli oluştururken daha önceki çalışmalardan faydalanmışlardır. Şekil 2.9'da HKP'nin de değerlendirildiği ileri osmoz modunda çalıştırılan membran görülmektedir. Bu modelde ayrıca Phillip ve arkadaşlarının modelinden farklı olarak beslemenin tuz konsantrasyonu ihmal edilmemiştir [121].

olmadığı görülmüştür ancak beslemenin tuz konsantrasyonunun yüksek olması durumunda net ozmotik basıncın azalmasının engellenmesine adına çekme çözeltisinin de konsantrasyonunun artırılması gerekecektir, hem besleme hem de çekme çözeltisinin yüksek olması ise aktif tabak tarafındaki harici konsantrasyon polarizasyonunu ve destek tabaka içindeki dâhili konsantrasyon polarizasyonunu arttıracığından net sürücü kuvvet ve su aksında azalmaya sebep olacaktır [18], [121].

Sonuç olarak, Phillips ve arkadaşlarının özellikleri iyi bilinen ileri osmoz tip ticari membranlar ile farklı çekme çözeltisi konsantrasyonları ile yaptıkları deneysel çalışmaların sonuçları kullandıkları matematik model ile çok iyi bir uygunluk göstermiştir. Bu model sonucunda ileri osmoz membaların performansının en önemli belirleyici parametresi olan su akısının tuz akısına oranı, matematik model içerisinde A/B parametrelerinin oranı ile belirtilen membranın seçiciliği ile belirlenir. Bir diğer önemli parametre ise membranın yapısal parametresi S'dir. Bu parametre maddenin destek tabakası içerisinde ne kadar yol aldığı ile alakalıdır. Membranın S değeri ne kadar büyük olursa, destek tabakasındaki dâhili konsantrasyon polarizasyonu o kadar çok olacağından membran performansı azalacaktır [18].

Suh ve Lee ise Phillips ve arkadaşlarının kullandığı matematik modelde harici konsantrasyon polarizasyonlarının bazı özel durumlarda ihmal edilmemesi gerektiğini belirterek yeni bir model oluşturmuşlardır. Bu çalışmada, düşük çapraz akış hızlarında veya yüksek su akısı söz konusu olduğunda HKP'nin destek tabakasında önem kazandığını kanıtlamışlardır. Yine, beslemenin tuz konsantrasyonunun yüksek olması net sürücü kuvvetin düşmemesi açısından çekme çözeltisinin konsantrasyonunun artmasını gerektirecektir. Bu da dâhili konsantrasyon polarizasyonunun artmasına sebep olacaktır. Suh ve Lee'nin yaptığı çalışma harici konsantrasyon polarizasyonun, bazı özel durumlarda dâhili konsantrasyon polarizasyonu da arttırdığı için tuz aksını belirten matematik modellerde göz ardı edilmemesi gerektiğini ortaya koymaktadır [121].

2.4.6. İOMBR Sistemlerinin Bütüncül Performansı

Konvansiyonel MBR sistemlerinde tek adımlı olarak uygulanan yüksek giderim verimine sahip sistemler YT-MBR sistemleri olarak adlandırılır ve NF, İO ve MD gibi prosesleri içerir. Bu sistemlerde, organik kirleticiler biyoreaktörde etkili bir şekilde

tutulabilir. Bu da bekleme sürelerini uzatarak biyobozunmalarını arttırır. Bu nedenle, YT-MBR'ler yüksek kaliteli çıkış suyu üretmek için güvenilir bir çözüm sunabilirler [122].

Konvansiyonel bir MBR'deki MF veya UF membranı ile karşılaştırıldığında, İOMBR, daha düşük bir hidrolik basınçta kirleticilerin çok daha yüksek oranda uzaklaştırılması gibi avantajlar sağlar. İO prosesi ayrıca basınç sürücülü sistemlere göre daha düşük kirlenme eğilimine sahiptir [31]. Achilli ve arkadaşları ilk olarak yeni bir batık İOMBR'yi ve onu takip eden TO'yu teklif etmiştir. Bu sistemde, İOMBR'nin atık suyu, konvansiyonel MBR ve TO'nun sistem kombinasyonu ile karşılaştırıldığında TO üzerinde daha düşük kirlilik etkisi gösterdiği belirlenmiştir. İOMBR-TO, aynı zamanda konvansiyonel MBR-TO kombinasyonu ile karşılaştırıldığında, daha yüksek kalitede bir ürün suyunun elde edilmesini sağlar. Achilli ve arkadaşları tarafından önerilen ve İOMBR ve ardından TO'yu içeren sistem, sırasıyla organik karbonun % 99'undan fazlasını ve amonyum-azotun % 98'inden fazlasını gidermiş ve bu çalışmadan sonra İOMBR ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır [73].

Başka bir çalışmada, Zhu ve Li, bisfenol A'nın giderimi açısından bir İOMBR ve konvansiyonel bir MBR'yi karşılaştırmıştır. Konvansiyonel MBR ve İOMBR tarafından bisfenol A'nın toplam giderim oranının sırasıyla % 93,9 ve % 98 olduğu tespit edilmiştir. Her iki konfigürasyonda da bisfenol A'nın tamamen gideriminde biyolojik bozunmanın baskın bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Membran tutunumu karşılaştırıldığında, İO membranının, MF membrandan çok daha yüksek bisfenol A'yı giderebildiği bulunmuştur [123].

2.5. Nanofiber Destekli İO Membranları

2.5.1. İO Membranları

İO ile atık su arıtımı, su saflaştırması ve deniz suyu desalinasyonu potansiyel uygulamaları hakkında çok sayıda çalışma yapılmaktadır. İlk olarak, Setiawan ve arkadaşları pozitif yüklü nanofiltrasyon membranları Torlon® poliamidimid (PAI) kullanılarak üretilmiş ve sonrasında polietilenimin (PEI) ile işlem uygulanmış asimetrik mikroporoz boşluklu membranlar ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Membran yapısı ve yüzey özellikleri; polimer dope içeriği, döküm şartları ve son işlem parametreleri ayarlanarak dikkatlice ayarlanmıştır. Geliştirilen PAI elyaf boşluklu membranları 1 bar basınçta 2,19-2,25 LMH saf su akısı ve kayda değer % 49 ve % 94 NaCl ve MgCl₂ tutulumu sağlamıştır. Ayrıca tuz çözeltisi olarak 0,5 M MgCl₂ ve besleme çözeltisi olarak de iyonize su kullanılan İO prosesinde, 23°C ve aktif tabaka ile besleme çözeltisinin karşılaştığı konfigürasyonda iki PAI/İO boşluklu elyaf fiber membranlardan 8,36 ve 9,74 LMH su akısı elde edilmiştir. Ayrıca, NF benzeri yüzeye sahip İO elyaf boşluklu fiber membranlar çok değerlikli ağır metal gideriminde iyi bir performans sergilemiştir. Bu sebeple, bu tip membranların İO prosesi ile su yumuşatma ve ağır metal içeren endüstriyel atık sularda iyi bir giderim performansı sergileme potansiyeli vardır [124].

Wang ve arkadaşları, boşluklu elyaf fiber membranları 0,5 M MgCl₂ nin çözeltisinin aktif tabakaya temas ettiği AT-ÇÇ konfigürasyonunda kullanarak 23°C’de 32,3 LMH gibi yüksek bir su akısı elde etmiştir. İlgili çalışmada ters tuz akısı 3,7 GMH olarak tarafından rapor edilmiştir. Wang ve arkadaşları, İO prosesi için ultra ince poliamid bazlı TO benzeri yüzey yapılı (300-600 nm) hem dışsal yüzeyi (A-İO) veya içsel yüzeyi (B-İO) poroz boşluklu yapılı fiber membranlardan iki tip ince film kompozit üretmiştir. Bu özgün İO elyaf boşluklu fiber membranları bir seri standart protokol ve kriter ile ticari olarak piyasaya sunulmuş İO yassı membranlarına karşı karakterize edilmiş ve İO prosesi için kullanılan NF elyaf boşluklu membran olarak rapor edilmişlerdir. Küçük por çapı dağılımıyla bu membranların üretiminde kullanılan ana madde yüksek poroziteye sahiptir. Hidrofilik rejeksiyon tabakası ve iyi mekanik dayanımı ile bu aktif tabaka mükemmel bir iç ayrıştırma özelliği göstermiştir [125].

Su ve arkadaşları, İO prosesi için selüloz asetat NF boşluklu elyaf membranları geliştirmişlerdir. 60 dk./60°C ve 20 dk./95°C olmak üzere iki adımlı ısıtma işlemi membranları por çaplarını 0,63 nm'den 0,3 nm'ye düşürmüştür. Bu işlem, SA-NF membranlarının NaCl için tuz tutunumunu % 24,61'den % 90,17'ye çıkarmış ancak su akışını 7,74 LMH/bar'dan 0,47 LMH/bar'a düşürmüştür. Bu sonuçlar SA-NF membranlarının İO prosesi için kullanılabileceğini göstermiştir [126].

2.5.2. Nanofiber Membranlar

Mevcut TO-İFK membranları, ileri osmoz membranları için gerekli olan seçicilik, kimyasal direnç ve mekanik özellikleri sağlamaktadır. Ancak, ters osmoz membranlarının mekanik dayanımı destek tabakası ile sağlanmaktadır. Ters osmoz destek tabakası içsel konsantrasyon polarizasyonu boyunca ileri osmoz membranlarının performansını sınırlandırmaktadır [127]. İçsel konsantrasyon polarizasyonuna sebep olan destek tabakası yapısı yapı parametresi S ile hesaplanır.

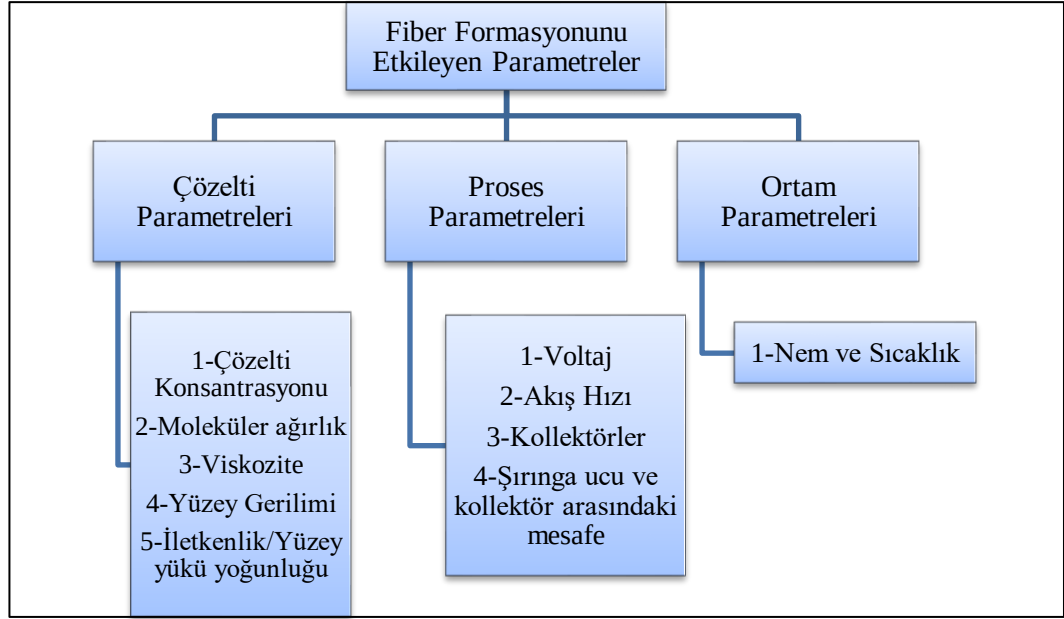
$$S = t_s \cdot \tau / \varepsilon \quad (2.20)$$

Burada t_s , τ , ε sırasıyla membran destek tabakasının kalınlığı, tortozitesi ve porozitesini temsil etmektedir [36, 89]. Yapılan bazı çalışmalar, ozmotik su akışını artırmak için TO-İFK membranlarının yapı parametresini azaltarak tekrar dizayn edilmekte olduğunu göstermiştir [39], [89]. Yine bazı çalışmalarda da oldukça iyi derecede tuz tutunumunu yüksek su akışı sağlayacak hem destek tabakası hem de aktif tabaka özellikleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır [128].

İFK membranlarının taşıma özelliklerini artırmaya yönelik son çalışmalar çoğunlukla mekanik dayanımı ihmal etmektedir. İO'da, TO'da uygulanan hidrolik basınç söz konusu olmamasına rağmen, İO membranları da ciddi mekanik zorlanmaya maruz kalabilir. PRO sistemleri etkili ozmotik basınç farkının neredeyse yarısına eşdeğer bir basınç ile çalışıldığından dolayı mekanik dayanım açısından daha başarılıdır. Hem İO hem de PRO membranlarında tıkanma ve dışsal konsantrasyon polarizasyonunu ötelemek için istenen yüksek çapraz akış hızları membranlara zarar verebilmektedir. Ayrıca, İO ve PRO membranları bu basınçlara ve kayma kuvvetlerine aynen basınç sürücülü membranlar gibi karşı koyabilmelidir.

İO için istenen mekanik ve taşınım özellikleri elektrospining ile potansiyel olarak sağlanabilmektedir. Bu üretim tekniği yüksek gerilim/ağırlık oranlarına sahip mikro veya nanofiber kümelerini üretmek için elektrostatik kuvvetleri kullanır [129]. Bu fiber kümelerinin kimyasal ve mekanik özellikler malzeme seçimi ve ileri iyileştirme ile optimize edilebilir. Birçok çeşit polimer, solvent, ilave maddeler ve malzemenin kendine has özellikleri fiber üretimini oldukça etkilemektedir [130]. Fiber morfolojisine, yüzey kimyası, mekanik özellikler, elektrospinning şartlarının ayarlanması ve ileri iyileştirme metotlarına bağlı olarak etkilenmektedir. İlave olarak, elektrospun fiberlerin yapı özellikleri yapı parametresindeki her bir terim için ideal değerlerle eşdeğer olabilir. Fiber kümeleri tipik olarak oldukça yüksek poroziteye sahip olup fiberlerin birbirine bağlantısı, arasındaki boşlukları tortozite minimize edilerek fiberlerin kalınlığı kolayca istenen aralıkta tutulabilir.

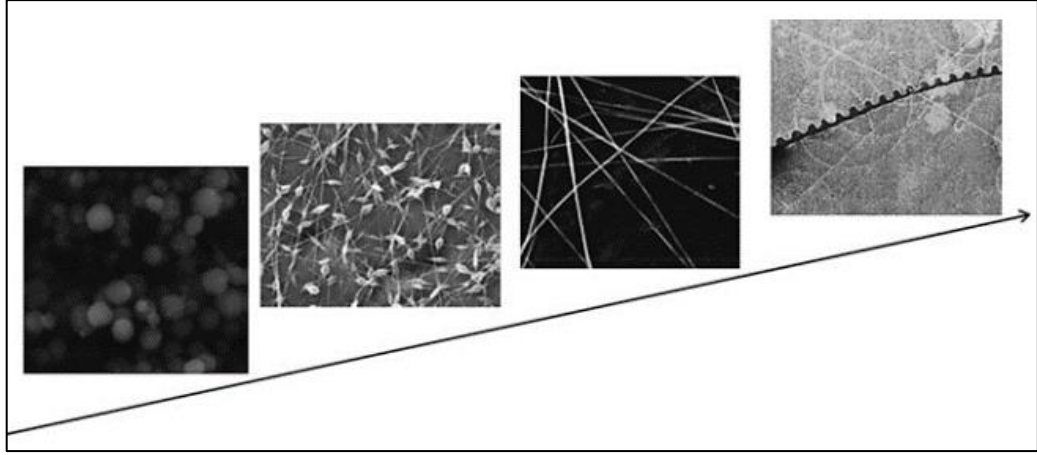
Elektrospun nanofiber kümeleri İFK membranlarında kullanılan polyester dokuma olmayan kumaş ya da faz inversiyon ile elde edilmiş mikroporöz polisülfon veya polietersülfon gibi geleneksel malzemeler üzerine toplanmaktadır. Son zamanlarda faz inversiyon ile üretilmiş iki adet farklı tabaka üzerine elektrospun nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Her iki çalışmada da düşük yapı parametresine sahip membranlar elde edilmiştir fakat bu çalışmalar üretilen nanofiber membranların mekanik dayanımı üzerine yok denecek kadar az değerlendirmede bulunmuştur. Bunlardan bir tanesi aktif tabakanın seçiciliği ve tabakaların ayrılmasını zor bir aşama olarak belirtmiştir. Arayüz polimerizasyonunda destek tabakası yüzeyinin yapı karakteristiği ve kimyasının önemi daha önce ortaya konmuştur. Elektrospun fiber üzerine seçici tabakanın oluşturulması ise zorlu bir iştir. Şekil 2.10'da elektrospun fiber üzerine seçici tabakanın oluşturulmasını etkileyen parametreler gösterilmiştir [131], [132].



Şekil 2.10: Elektrospun Fiber Üzerine Seçici Tabakanın Oluşturulmasını Etkileyen Parametreler.

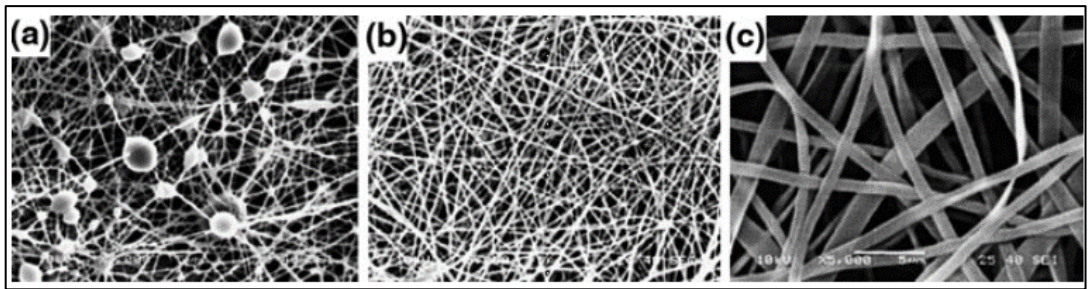
- Çözelti Parametreleri

Çözelti Konsantrasyonu: Polimer çözeltisinin konsantrasyonu düşük olduğunda polimerik mikro nano partiküller oluşur. Düşük viskozite ve yüksek yüzey gerilimi nedeniyle elektrospraying yerine elektrospray oluşur. Konsantrasyon az daha yükseldiğinde ufak topakçıklar (beads) ve fiber karışımı bir durum gerçekleşir. Eğer uygun bir konsantrasyon değeri seçilirse düzgün, pütürsüz nanofiberler elde edilir. Konsantrasyon değeri çok yüksek olması halinde ise nano ölçek fiberler yerine helix şekilli mikro şeritler gözlemlenmektedir. Genellikle artan çözelti konsantrasyonlarında fiber çapı artmaktadır. Şekil 2.11’de görüldüğü üzere çözelti viskozitesi çözelti konsantrasyonu optimize edilerek uygun değerlere ayarlanabilir



Şekil 2.11: Elektrosinning Çalışmasında Düşük Konsantrasyondan Yüksek Doğru Fiber Oluşumundaki Değişimi Gösteren SEM Görüntüleri.

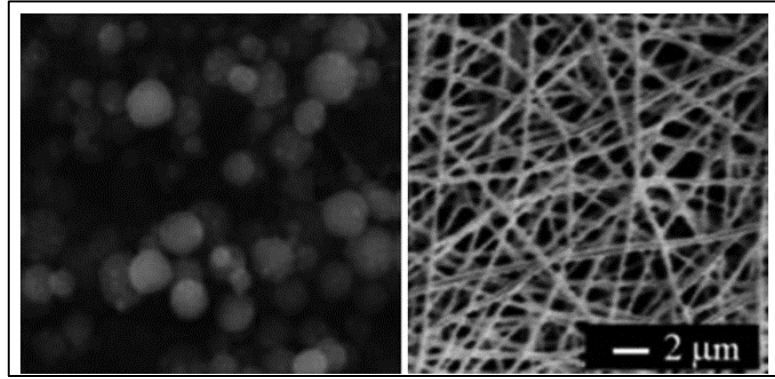
Moleküler Ağırlık: Polimerin moleküler ağırlığı fiber üzerine oldukça etkili bir parametredir. Prensipde, moleküler ağırlık solüsyondaki polimer zincirinin birbirine bağlanmasını temsil eder ki solüsyon viskozitesi olarak da isimlendirilir. Çözelti konsantrasyonunu sabit tutarak polimerin molekül ağırlığını azalttığımız da düzgün pütürsüz fiberlerden ufak topakçıklara (beads) doğru bir gidiş olur. Dahası, artan moleküler ağırlık ise mikro şeritler oluşmasına sebep olur. Eğer moleküller arası yeterli interaksiyon oligomer ile sağlanabiliyorsa moleküler ağırlık daima gerekli olmayabilir. Şekil 2.12’de, elektrosinning ile oligomer boyutta düzgün ve pütürsüz fosfolipit fiberleri elde ettiği görülmektedir.



Şekil 2.12: Çeşitli Moleküler Ağırlıklarda Elektropun Polimerlerinin Tipik Yapısı a) 9.000-10.000 g/mol; b) 13.000-23.000 g/mol; C) 31.000-50.000 g/mol (Solüsyon Konsantrasyonu: % 25).

Viskozite: Çözelti viskozitesi fiber morfolojisini belirlemede önemli bir anahtar parametredir. Çok düşük konsantrasyonlarda sürekli düzgün ve pütürsüz fiber elde edilemediği daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Çok yüksek viskozite ise çözeltinin zor tahliyesi ile sonuçlanmaktadır. Genellikle, çözelti viskozitesi çözeltinin

konsantrasyonu ayarlanarak uygun hale getirilebilmektedir. Viskozite, polimer konsantrasyonu ve polimerik moleküler ağırlık birbiri ile oldukça ilişkilidir. Şekil 2.13'te gösterilen düşük viskoziteye sahip çözelti için yüzey gerilimi baskın bir faktördür ve sadece ufak topakçıklar (beads) veya ufak ıslanmış topakçıklar elde edilir. Çözelti uygun viskoziteye sahip ise sürekli fiberler elde edilebilmektedir.

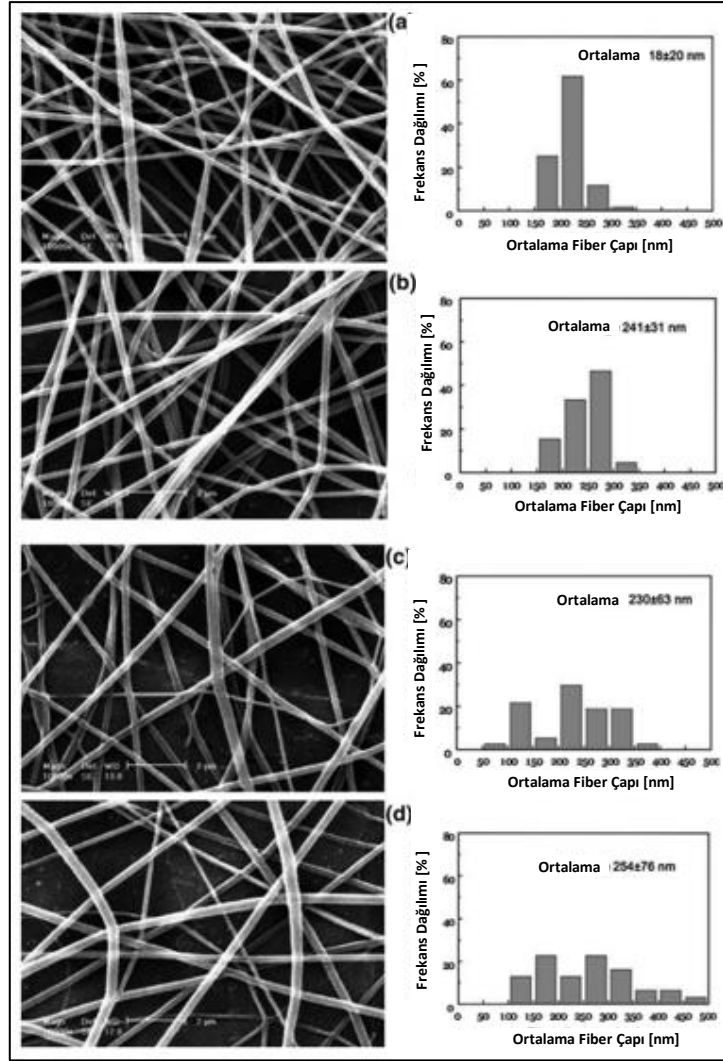


Şekil 2.13: Polimer Çözeltisinin Konsantrasyonu Değiştirilerek Elde Edilen Farklı Viskozitelerdeki Elektropsun PAN Nanofiber SEM Görüntüleri.

İletkenlik/Yüzey Yüğü Yoğunluğu: Çözelti iletkenliği başlıca polimer tipi ve çözücü tipi ile ilgilidir. Çözeltinin elektriksel iletkenliği KH_2PO_4 , NaCl veya diğer tuzlar ilave edilerek ayarlanabilir. İyonik tuzların yardımıyla nanofiberler daha küçük çapta elde edilebilirler [133-143].

- Proses Parametreleri

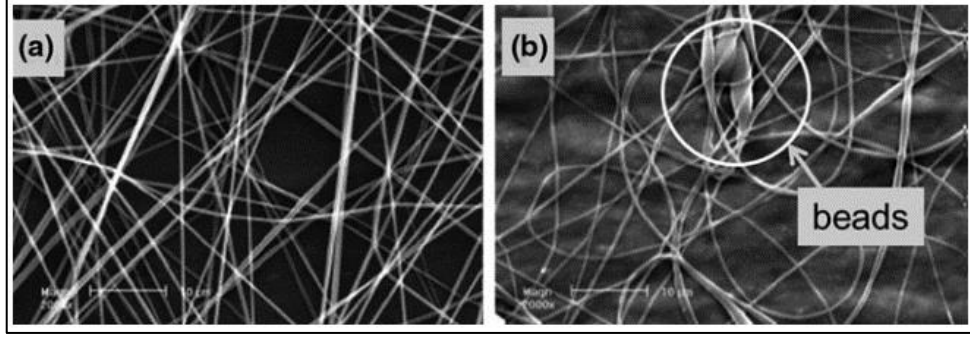
Voltaj: Elektropsinning prosesinde uygulanan voltaj önemli bir faktördür. Elektropsin fiberler üzerine uygulanan voltajın etkisi biraz tartışmalıdır. Örneğin, Reneker ve Chun polietilenoksit nanofiberlerinin çapları üzerine elektrik alanının çok etkisi olmadığını belirtmişlerdir [129]. Şekil 2.14'ten görüldüğü üzere, Zhang ve arkadaşları ise model olarak seçtikleri PVA/Su çözeltisinin fiber çapı dağılımı ve morfolojisi üzerine voltajın etkisini araştırdıkları çalışmalarında voltajın artırılmasının fiber kalınlıklarını arttırdığını ve daha heterojen bir por dağılımına neden olduğunu tespit etmişlerdir [144].



Şekil 2.14: % 7,4 PVA/Su Çözeltisinden Üretilen Nanofiberlerin Fiber Çapı ve Morfolojisi Üzerine Voltajın Etkisi (Şırınga ve Kollektör Arasındaki Mesafe:15 cm, Akış Hızı: 0,2 ml/Saat, Voltaj: a) 5 b) 8 c) 10 d) 13 kV.

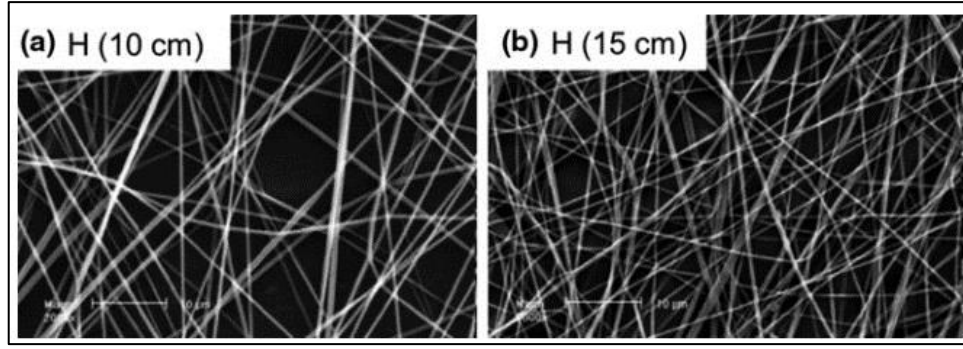
• Akış Hızı

Şırınga içerisinde polimer çözeltisinin akış hızı diğer önemli bir proses parametresidir. Genellikle, polimer çözeltisi polarizasyon için yeterli zamana sahip olabilmesi için düşük akış hızı daha çok tavsiye edilmektedir. Şekil 2.15'te, eğer akış hızı çok yüksek olursa kolektöre ulaşmadan önce kısa kuruma zamanından dolayı düzgün ve pütürlü fiberden ziyade ufak topakçıklı ve kalın fiberler oluştuğu görülmektedir. Yuan ve arkadaşları 10 kV'da % 20 PSF/DMAC çözeltisinden üretilen PSF fiberlerinin morfolojisi üzerine akış hızının etkisini araştırmıştır [145].

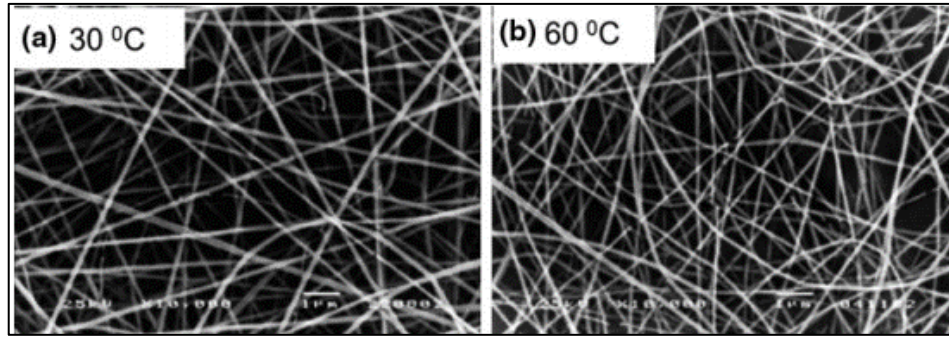


Şekil 2.15: 10 kV Voltaj Değerinde % 20 PSF/DMAC Çözeltisinden Üretilen PSF Fiberlerinin Akış Hızlarına Bağlı Morfolojik Değişikliği a) 0,40 ml/saat b) 0,66 ml/saat.

Kollektörler: Elektrospinning prosesinde kollektörler genelde yüklü fiberleri toplamak için iletken madde olarak hareket ederler. Genellikle, alüminyum folyo kollektör olarak kullanılır ancak farklı uygulamalar için toplanmış fiberleri başka bir maddeye transfer etmek oldukça zordur. Şırınga ucu ve Kollektör Arasındaki Mesafe: Şırınganın ucu ile kollektör arasındaki mesafenin fiberin morfolojisini etkilediği bilinmekteydi. Bu mesafe çok kısa olursa fiber katı faza geçmek için yeterli zamana sahip olamazken çok fazla olduğunda ise ufak topakçıklar oluşmuş fiber elde edilmektedir. Yuan ve arkadaşları, Şekil 2.16.1’de belirttiği gibi aynı şartlarda üretilmiş fiberler için mesafe nispeten daha uzun olanda daha ince fiber üretimi söz konusu olmaktadır [141], [145-147].



1)



2)

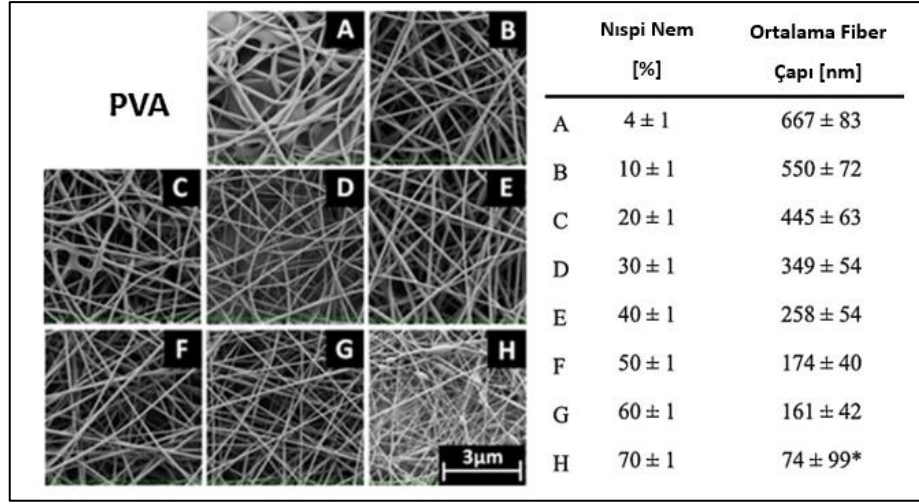
Şekil 2.16: 1) Farklı Mesafelerde 10 kV Voltaj Değerinde % 20 PSF/DMAC Çözeltilisinden Üretilen PSF Fiberlerinin SEM Görüntüleri; a) 10 cm b) 15 cm Fiber çapları: a) 438 nm b) 368 nm., 2) Farklı Sıcaklıklarda PA-6-32 Fiberlerinin SEM Görüntüleri. Fiber çapları: a) 98 nm b) 90 nm,

Ortam Şartları: Nem ve sıcaklık gibi ortam şartları da fiber çapı ve morfolojisini etkileyebilir. Mituppatham ve arkadaşları, artan sıcaklığın daha ince fiber oluşmasına sebep olduğunu ortaya koymuştur. Şekil 2.16.2, sıcaklık aynı zamanda çözelti viskozitesi ile de ters orantılı olarak değişim göstermektedir [148].

Pelipenko ve arkadaşları elektrospinning prosesi ile üretilen nanofiberlere ortam neminin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada % 10 w/w polivinil alkol ve % 3 w/w polieteroksit polimer olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 2.17' de detaylı olarak belirtilmiştir [149].

PVA nanofiberlerinde fiber çapı nispi nem % 60 olduğunda 161 ± 42 nm iken % 4 olduğunda ise 667 ± 83 nm olduğu görülmüştür. Nispi nem % 70'ten daha yüksek değerlere ulaştığında ise ufak topakçıklar (beads) fiber üzerinde oluşmaya başlamıştır.

PEO nanofiber de ise % 50 nemde ufak topakçıklar (beads) oluşurken % 70 nispi nem de fiber oluşumu da gözlemlenmemiştir. % 40 ve % 4 nem oranlarında fiber çapları sırasıyla 130 ± 50 nm ve 252 ± 39 nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 2.17: Elektrospining Prosesinde Farklı Nispi Nem Şartlarında Ortalama Fiber Çapları ve SEM Görüntüleri (*Ufak topakçık gözlenen nanofiberler).

2.5.3. İnce Film Kompozit Membranlar

Ara yüzey polimerizasyonu (AP), Mogan tarafından 1965 yılında ilk kez tanıtıldığından beri ince film kompozit (İFK) membranları hakkında muazzam gelişmelere yaşanmıştır. Mikro poroz madde üzerinde ultra ince film gelişmeler. Genellikle bilinir ki, mikroporoz substrat üzerinde ultra ince film oluşumunun geliştirilmesindeki bilimsel kırılma noktası, Loeb'in doksan altıdaki asimetrik membranındaki tarihi açıklamadan sonra olmuştur. Ultra ince seçici tabaka sayesinde, TO ve NF membranlarının kaplama tekniği ile hazırlanması, özellikle su ve atık su arıtma proseslerinde ayırma uygulamalarında bu membranları mükemmel birer aday olarak ortaya çıkmalarını sağlamıştır. İFK membranların endüstri tarafından keşfedilmiş olmasına rağmen, bilim insanları halen tek adımlı üretim prosesleri ile asimetrik membran üretimine ilgilidirler. Asimetrik membranlar; polyamide (PA) ile üretilen kompozit membranlar ile karşılaştırıldığında besleme suyundaki kloro karşı yüksek toleransa sahiptir. İFK membranların ana avantajları, onları ticari piyasada diğer membranlar ile yarışır durumda getirmektedir. Şunu söylemek gerekir ki; İFK membranların üzerindeki her tabaka (en seçici tabaka ve dip poroz madde) istenilen seçiciliği ve geçirimsliliği yüksek mekanik dayanım ve sıkıştırma direnci sağlamak için ayrı ayrı kontrol ve optimize edilebilir. AP tekniğinden ayrı olarak, foto-grefti, dip kaplama, elektron ışınlaması ve plazma öncelikli polimerizasyon gibi kaplama teknikleri destek membranı üzerinde ultra ince bariyer katmanına uygulamak için tanıtılmıştır. Bunlardan, kayda değer bir araştırma sonucu şu kanıya varılmıştır ki

kompozit membran hazırlanması için AP özellikle ilgi çekmiştir. İFK membran hazırlanması ve karakterizasyonunda geniş bir araştırma ve genel bilgi mevcuttur; ancak İFK membranlarındaki gelişmelerin altını çizmek ve ilerlemesini göstermek için yeni bir İFK membran teknolojisi ve bilimi inceleme makalesi gereklidir [150-156].

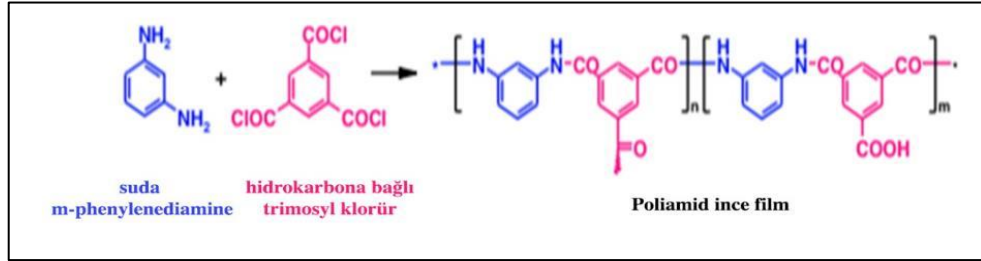
- İnce Tabaka Kompozit Membran Gelişiminin Kronolojisi

Kompozit membranların yeni gelişmelerinde, Mogan madde üzerinde ince polimerik tabaka oluşturmak için arayüzey çoklu yoğunlaşma yaklaşımını kullanmayı amaçlayan ilk araştırmacıdır. Ancak bu yaklaşım endüstriyel fabrikasyon için başarılı olamamıştır. Daha sonra Cadotte ve arkadaşları, bir seri kompozit membrandan piperazinin TMC/izoftaloil klorür karışımıyla arayüzey çapraz bağlamasıyla şaşırtıcı bir şekilde yüksek akı elde etmişlerdir. Yüksek akı eldesinin yanı sıra, sülfat iyonunun sulu çözeltisiyle yüksek tuz tutunumu ancak klor iyonunun sulu çözeltisinde düşük seçicilik elde etmişlerdir. Bu yaklaşıma katkı olarak sunulan arayüzlü polimerizasyon membran bilim ve teknolojisi için çok önemlidir, çünkü iyi bir tuz giderimi sağlayan yüksek akı/düşük basınçlı membranların üretimi için mihenk taşı niteliğindedir. Cadotte ve arkadaşları tarafından bulunan metodun kullanılmasıyla birçok firma çeşitli İFK membranların gelişiminde başarı sağlamıştır ve bu membranlar birçok endüstriyel ayırmada kullanılmıştır [157].

AP tekniğinin kullanılmasıyla, istenilen su akısı ve katı ayırma oranını elde etmek için hem substrat hem de üst bariyer tabaka film ayrı ayrı ayarlanabilir ve optimize edilebilir hale gelmiştir. Bununla beraber, bu yaklaşım henüz tamamıyla keşfedilememiştir çünkü literatüre bakıldığında çalışmalar daha çok üst ince aktif tabaka üzerinde yoğunlaşmıştır. İFK membran hazırlığında substrat çeşidi daha az ilgi çekmiştir, bu durum muhtemelen substratın katı ayırımı ve kirlenme azaltımında seçici tabaka kadar rol oynamamasından kaynaklıdır. Kompozit membran üretiminde alt tabaka etkisi genellikle ihmal edilmekte ve seyrek rapor edilmektedir. Yakın zamana kadar, çeşitli araştırma grupları üst aktif tabaka ve farklı yapı çeşitleriyle üretilmiş destek substratının oluşma mekanizmalarını daha iyi anlamak için bu konuyu işaret etmişlerdir. Bu araştırmaların getirileri bu çalışmada incelenmiştir.

- Monomer

İstenilen membran özellikleri ve ayırma performansını sağlamak için, temel olarak incelenen film yapısı (por çapı, kalınlık, pürüzlülük ve hidrofilite) ve kimyasal özelliklerinin yanında farklı monomerlerin etkilerini temel olarak anlamak da gereklidir. Yaygın olarak kullanılan reaktif monomerler; alifatik/aromatik diaminler PIP, MPD ve PPD ve TMC gibi asit klorür monomerler, IPC ve ICIC'dir. Bu maddelerin yanında, MPD ve İFK arayüzey polimerizasyonu ile üretilen çapraz bağlı aromatik poliamid kompozit membranlar en başarılı ticari ürünlerdir. Şekil 2.18'de iyi desalinasyon özelliklerine sahip ticari MPD/TMC poliamid membranların hazırlanması için sentetik izyolları göstermektedir.



Şekil 2.18: MPD ve TMC Ara Yüzey Polimerizasyonu.

Su ayrımı işleminde yüksek performanslı kompozit membranların asimetrik membranlar ile karşılaştırılmasına rağmen, üst aktif tabaka özelliklerinin daha iyiye geliştirilmesi halen araştırmalarda yüksek öncelikli bir konu olarak kalmıştır. Yeni sentezlenen monomerler membran araştırmacıları arasında popüler bir konu olarak yer almıştır. Yakın geçmişte, Li ve arkadaşları, amin monomer olarak MPD kullanarak sulu çözelti içinde İFK membran üretimi için bir seri izomerik BTEC sentezlemiştir. Yazarlara göre, organik faz reaktant membran performansı sulu faz reaktanta kıyasla üzerinde büyük bir etkiye sahiptir çünkü AP prosesi genellikle organik tabakada difüzyon kontrolüyle yapılır. Chen arkadaşları, suda çözünebilir amin reaktantlar SPES-NH₂ içeren sulu MPD çözeltilerinin seçicilik ve permeabilite arasındaki çapraz olumsuz gelişmede etkili olduğunu göstermişlerdir. SPES-NH₂ ile optimum koşullar altında üretilen İFK membranları SPES-NH₂ ile üretilmeyen membranlara göre (37,4 LMH ve % 99) kayda değer bir su akışı artışı (51,21 LMH) ve tuz tutunumu (% 97,5; 2000 ppm NaCl, 2 mPa) göstermişlerdir. Bu iyileştirilmiş sonuçlar ince tabaka üzerinde hidrofilik SPES-NH₂ ile poliamid ve yüksek oran çapraz bağlama oluşumuyla yorumlanabilir [158], [159].

Diğer bir yandan, İFK-NF membranlarının performanslarının artırılması için Tang ve arkadaşları tarafından çevreye dost ve ekonomik monomer TEOA kullanılmıştır [160]. Besleme çözeltisinin pH değişimine göre üçüncül amin grubu içerisindeki moleküller rahatça dördüncül amonyum grubu içerisine transfer olabilmesi TEOA'nın aktif monomer olarak kullanılmasına ilgiyi arttırmıştır. Ayrıca, bu TEOA ve TMC ile hazırlanan polyester kompozit membranlar asidik çözeltileri arıtmada kullanılabilir çünkü membran yüzeyi üzerindeki amino grubunun R_2HN^+ içerisinde değişimi düşük pH beslemelerinde hidrofilikliğin artmasıyla sonuçlanır ve su akısı beslemenin pH'ı düştükçe artar. Bu çalışmanın bir uzantısı olarak, başka bir alkol amin MDEA kullanımı ile aromatik PA kompozit membranları hazırlanmıştır. Lityum Bromür'ün (LiBr) sulu çözelti içerisinde bulunmasıyla hazırlanan membranlarda TEOA monomeri ile hazırlanan membranlar ile karşılaştırıldığında farklı ayırma özellikleri olduğu gözlenmiştir. Bu ayırma işlemindeki performans değişikliği bu iki monomer arasındaki farklı mekanizmalar ve LiBr katkısıyla açıklanmıştır.

PA ticari membranlardaki temel kısıtlama klor (su ve atıksu arıtımında kullanılan temel dezenfektan) ile temasta membran bozunumudur. PA'nın kimyasal doğal yapısındaki değişimlerin klora maruziyette membran performansını etkilediği ve ömrünü kısalttığı görülmüştür [161], [162]. Bu kısıtlamayı yenmek için, Buch ve arkadaşları, farklı şartlar altında sulu ortamda hegzan içerisinde TMC ve CHMA ara yüzey polimerasyonu ile klor dayanımını arttırmak için çalışmalar yapmıştır. Klor etkisinin membran özellikleri üzerindeki etkisini görmek için aromatik siklo alifatik PA üst yüzeyli membranlar NaOCl-NaCl karışık çözeltisine farklı NaOCl konsantrasyonlarında maruz bırakılmıştır. 24 saat boyunca 1 ppm klor maruziyetinde su akısı ve tuz tutunum açısından kompozit membranlarda başarısız sonuçlar elde edilmiştir. Bunun sebebi, amid N-H grubunun N-Cl grubuna dönüşümü sonucu PA tabakasının hidrofobik özelliğinin artması ve bu nedenle akı akının azalması gösterilebilir [163].

Liu ve arkadaşları, MPD ile ayrı ayrı TMC, ICIC ve CFIC'in ara yüzey polimerasyonu ile poli asit klorür yapısının klor dayanımına etkisini dikkate alarak kompozit membranlar geliştirmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, MPD-CFIC klor ataklarına karşı en yüksek dayanımı göstermiştir, bunları pH 8,5 de hipoklorit maruziyetinde bırakılan MPD-TMC ve MPD-ICIC membranları izlemiştir. N-

klorlama reaksiyonu üre (-NHCONH-) bağları ve pendant gurubu (NHCOOH) varlığına bağlı olarak MPD-ICIC membranlarında daha kolaydır [164].

PA kompozit membranların 1970'ten beri sürekli olarak geliştirilmesine rağmen, kirlenmeye karşı yüksek yüklü yüzeye sahip kompozit membranların üretilmesinin gerekli olduğu görülmektedir. Negatif yüklü humik asit moleküllerine karşı yüksek yüzey yüklü kompozit membranların uniform üst polyester tabaka ile düşük kirlenme özellikleri gösterdiği rapor edilmiştir. BPA' ya ek olarak, polivinil alkol (PVA)'nın ara yüzey polimerizasyonu sırasında PIP sulu çözeltisinin yardımcı katkı maddesi olarak kompozit membran üretiminde kullanılması An ve arkadaşları, tarafından kirlenmeye karşı membran performansını arttırdığı belirtilmiştir. PA aktif tabaka üzerinde hidrofilik PVA halkasının tanıtımı pürüzlü bir yüzey üretimi ve membran hidrofobikliğin arttırılmasında protein kirlenmesine karşı olumlu etki göstermiştir. Su ayırma işlemlerinde kirlenme problemine karşı akı bozunması kompozit membranlarda kaçınılmazdır, membran kirlenmesi kontrolü maalesef yıllardır yüksek öncelikli araştırma konularındandır [165], [166].

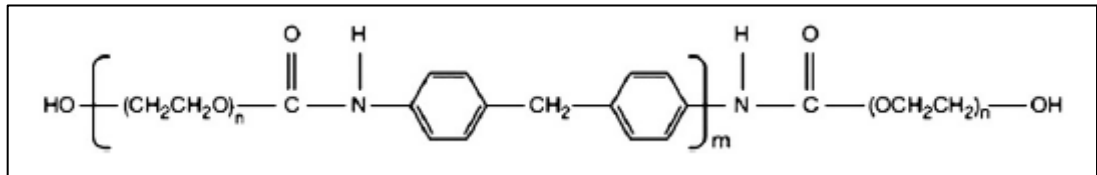
- Katkı Maddeleri

Birçok çalışma, sulu/organik çözeltilerde monomer konsantrasyonu, monomer oranı, reaksiyon zamanı ve son işlemler gibi hazırlık parametrelerinin optimizasyonu ile ara yüzey polimerizasyonu uygulanmış film ve membran ayırımı işlemi özelliklerini iyileştirmeye odaklanmıştır [150], [154]. Film yapısının değiştirilmesi için adı geçen parametreler kadar sulu/organik katkı çözeltilerinin, yüzey aktif maddelerin ve katalizörlerin de önemi büyüktür.

Jegal ve arkadaşlarının 2002 yılındaki çalışmasında, PA tabakası sentezinde üç farklı tip faz transfer katalizörü kullanılmıştır. 0,2 wt % TEBAB katkı maddesi ile su akısında % 40 artış göstererek kompozit membranların sonuçlarının iyileştirilmesini sağladığı bulunmuştur. TMBAB ve TEBAC gibi yüzey aktif maddelerin arayüzey özelliklerinin modifiye edilmesinde hiçbir rol oynamamıştır. Mansourpanah ve arkadaşları, organik faza farklı yük özelliklerine sahip yüzey aktif maddeleri kullanarak ince tabaka özelliklerini modifiye etmişlerdir. SDS'nin organik bileşik içerisindeki varlığı ince tabaka yüzeyi üzerinde hatalara neden olabilir çünkü ara yüzey ve organik faz arası monomer difüzyonu sebebiyle katyonik CTAB ve iyonik olmayan Triton X-100 yoğun bir yüzey tabakası oluşturmaktadır. Ara yüzey eklenmeden üretilen membranlara göre, ara yüzey eklenmiş membranlar daha yüksek özelliklere

sahiptir. Proses boyunca farklı özelliklere sahip yüzey aktif maddelerin bulunması değişimin temelini oluşturacak PA ince tabakasını geliştirilmesini sağlayabilir. Yüzey aktif maddelerin ara yüzey polimerizasyonunun verimine nasıl etki ettiğini açıklamak için halen geniş bir çalışma gereklidir. Bu sonuçlar katalizör ve yüzey aktif maddeleri kullanılarak çapraz bağ yapısına zarar vermeden PA tabakanın yüzey özelliklerinin geliştirilebileceğini göstermektedir [167-169].

Yakın zamanda, Tang ve arkadaşları tarafından AP işlemi sırasında sulu faz çözeltisine LiBr inorganik tuzu eklenerek polyester kompozit NF membranları üretimine dikkat çekmiştir. LiBr içeriği ağırlıkça % 0'dan 3'e çıktıkça kompozit membran yüzeyi daha pürüzlü hale gelmiştir. Daha pürüzlü yüzey ancak daha yüksek (% 5-7) miktarda LiBr konsantrasyonlarında gözlenmiştir. Membran performansına bakılarak, saf su ve tuz tutunum performansı LiBr içeriğinin artmasıyla asimetrik artış göstermiştir. Bu durum temel olarak LiBr ve hem alkol amin ve karbonil TMC etkileşiminden dolayı gelişmiştir. Li⁺ iyonları alkol aminin hidroksil oksijen atomuyla etkileşimi, OH gruplarının sulu çözeltide yoğunluk ve reaktivite artışı ve sonuç olarak kompozit membranlarda yoğun tabaka oluşmasıyla bilinir. Fazla yüzey tabakası oluşumu Li⁺ iyonu ve TMC karbonili arasındaki etkileşiminden kaynaklanmış olabilir çünkü TMC'nin asit klorür grubu sulu çözeltide Li⁺ iyonu varlığında hidroliz olmuş olabilir [160].



Şekil 2.19: Hidrofilik Yüzeyi Modifiye Edilmiş Makromoleküllerin Kimyasal Yapısı.

Şekil 2.19'da sentezlenen hidrofilik yüzey modifiye edici makromoleküllerin (LSMM'ler) kimyasal yapılarını göstermektedir. Abu Tarboush ve arkadaşları LSMM'lerin aktif PA tabakası üzerinde eklenmesiyle daha hidrofilik İFK membran yüzeyi oluşturmayı amaçlanmıştır. Yerinde polimerizasyon sırasında sentezlenmiş LSMM'ler, en üst hava-polimer ara yüzeyine hareket ederek membranı hidrofilik hale getirir ve LSMM'ler bulunmayan kompozit membranlara göre stabil yüksek akı sağlayarak çok daha iyi membran performansı sağlar. İyileştirilen dayanım ince film

tabakanın mekanik dayanımını arttıran LSMM'lerin PA tabakası içinde iyi dağılmasıyla açıklanabilir. Tuz tutunumu göz önünde bulundurulduğunda, yeni üretilen membranlar her zaman yüksek ayırma verimini çalışma süresi boyunca göstermiştir [170].

PA ince film oluşumu için HMPA sulu çözeltide katkı maddesi olarak kullanılabileceği ilk kez 2010 yılında rapor edilmiştir [171]. HMPA organik faza amin monomer difüzyon hızına kolaylaştırma yeteneğine sahip olduğu için, bir reaksiyon kalın bölgesi oluşturabilir. Katkı maddesi kullanılmayan membranlara kıyasla, ağırlıkça % 3 HMPA ile hazırlanmış kompozit membranlar tuz tutunumu ile birlikte su akısında (>% 70) bir artış göstermiştir. Bu akıdaki kayda değer iyileştirme membran yüzeyinin hidrofobikliğinin ve HMPA eklemesi ile PA yüzey tabakası üzerindeki çapraz bağ oluşumunun artmasıyla sağlanmıştır.

İFK membran teknolojisindeki önemli bir diğer gelişme ise nano boyutta partiküllerinde kompozit membran yapısına katılmasıyla sağlanmıştır. Bu nano teknoloji hali hazırda yüksek ileri ürünlerin üretilmesi için çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Su arıtımı için, membran bazlı ayırma teknolojisinde Lee ve arkadaşları titanyum oksit (TiO_2) nano partiküllerini PA ince film kompozit membran içerisine katmayı düşünmüşlerdir. PA- TiO_2 üst ince katmanı MPD ve TMC arasında ara yüzey reaksiyonu ile hazırlanmıştır [172]. Sonuçlar göstermiştir ki, TiO_2 konsantrasyonunun artmasıyla yüzey hidrofobikliği artmış ve bu durum su akısının iyileşmesiyle sonuçlanmıştır. Ancak MgSO_4 tutunumunun TiO_2 eklemesiyle azaldığı rapor edilmiştir. Tuz tutunumundaki kayda değer değişim, polimerizasyon prosesinde TiO_2 girişim reaksiyonu ile açıklanabilir. İFK membranlar üzerinde TiO_2 , tek olarak membran kirlenmesini azaltmıştır [173]. TiO_2 , karboksil grubunun Ti^{+4} 'le iki dişli koordinasyon oluşturması ve hidrojen bağlarının COOH grubu ve TiO_2 ile etkileşime girmesi nedeniyle TiO_2 membran yüzeyinden yıkanmış olabilir. Saf kompozit membranın TiO_2 koloidal çözeltisi içerisine saldırılmasıyla TiO_2 membranın üst yüzeyinde hidritleşmesiyle yeni nesil İFK membranlar mikrobiyal kirlenmeye karşı kolayca üretilir.

TiO_2 eklemesinden ayrı olarak, PA film içerisinde farklı tip elek moleküler nanopartiküller kullanarak TO membranlarının geçirim özelliklerini iyileştirmek için girişimler olmuştur. Jeong ve arkadaşları tarafından PA ince film tabakası içerisinde süper hidrofilik ve negatif yüklü zeolit-A'nın yerleştirilmesiyle İFNK membranlarında akının çarpıcı biçimde arttığı ve tuz tutunumunun PA saf kompozit membranlara göre

aynı kaldığı deneyimlenmiştir [174]. Zeolit partiküllerinin PA film kalınlığıyla uyması amacıyla tasarlanmasından dolayı membrana dâhil eklenen her partiküle elverişli bir su geçiş yolu sağlayarak su akısının yüksek olmasına neden olur [175].

- İFK Membranlarda Farklı Madde Uygulamaları

Yıllardır büyük bir genişlikte polimer çeşidi poroz bir destek oluşturmak için İFK membran üretiminde kullanılmaktadır. Polisülfon (PSF) kullanılan tüm polimerler arasında günümüze kadar hala ticari kompozit membranın da bir dayanak noktası olmaya devam etmektedir. PSF genel olarak destek tabaka olarak iyi kabul görmüştür ancak dezavantajları da yok değildir. Bu membranların hirdofobiklik özellikleri ve çözücü hassaslığı solvent bazlı çözeltilerden kompozit membranlarda ayırma işlemi uygulandığında ana endişelerdendir [176]. Ayrıca bu PSF membranları 50°C'den yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir [177]. Bu çalışmanın ışığında, polimerik maddelerin, su akısı ve tuz tutunum verimi etkilenmeden sert ortamlara dayanımı yükseltmek amacıyla; kimyasal ve termal dayanım özelliklerini artmış için substrat membranların özelliklerini iyileştirmek için çalışmalar yapılmıştır.

Genel olarak termal dayanımlı polimerik substratlar birçok endüstride gereklidir. Örneğin, kâğıt karton endüstrisinde, birçok ticari membranın dayanamadığı 70-90°C sıcaklıklar entegre mil işleminde oluşmaktadır. 2010 yılında Ba ve Economy, dökme çözeltisi içinde çinko klorür ($ZnCl_2$) kullanarak öncü madde PAA'dan PMDA/ODA PI geliştirmişlerdir. Çinko iyonları ve PAA'nın karboksil grubu iyonik çapraz bağ yapısı oluşturmaya uygun bulunmuş ve bu şekilde destek tabakası oluşumu ile yüzey özellikleri iyileştirilmiştir [178].

Ticari PSF bazlı kompozit membranlara kıyasla, 95°C'den daha yüksek sıcaklıklarda önemli bir su akısı iyileşmesi ve tuz geçişinde hiç damla oluşturmada sıcaklığa dayanıklı kompozit membranlar geliştirilmiştir. Bu önemli sonuçlar substratın mekanik dayanımının artması ve böylece sıcaklıkla beraber por çapı genişlemesine karşı direncin artmasıyla elde edilmiştir.

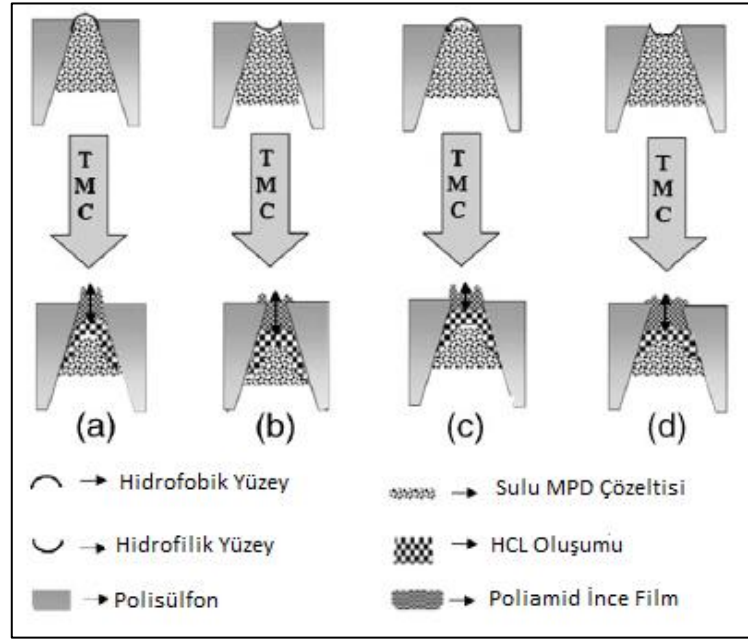
PPEA substart maddesi ile termal dayanımlı kompozit membranlar Wu ve arkadaşları tarafından başarı ile üretilmiştir [179]. Üretilen kompozit membranlar boyaların boya-tuz karışımından 1,0 Mpa ve 80°C sıcaklıkta ayrıştırılmasında üstün bir performans sağlamıştır. Akının göreceli sabitliği ve boya tutunumu 5 saatlik bir deney ile 80°C 'de çalışılarak PPEA bazlı kompozit membranın termal dayanımı ile test edilmiştir.

Kimyasallara, pH değişimlerine ve çok sayıda solvent çeşidine karşı yüksek dayanımları ve kararlılıkları nedeniyle İFK membran hazırlanmasında polipropilen (PP)'nin destek tabakası olarak kullanılması oldukça ilgi çekicidir. IP prosesinde, PP'nin göreceli olarak hidrofilik olması, substratın hidrofilize olabilmesi nedeniyle PP önerilir bir maddedir. Korikov ve arkadaşları, PP seçici tabakası ve destek tabakası arasındaki adhezyon kuvvetinin artırılmasını sağladığı için PP yüzeyine kimyasal yüzey oksidasyonu uygulanarak PP'nin ıslanabilirliği arttırılmıştır [180].

Kosaraju ve Sirkar, öte yandan düz film ve boşluklu fiber kompozit membranları üretmek için PP membranlarını geliştirmişlerdir. Hazırlanan kompozit membranlar 10 hafta boyunca tolüen maruziyetine kaldıktan sonra bile kararlı bir metanol akısı ve parlak mavi tutunumu göstermişlerdir, bu durum PP bazlı kompozit membranların solvent bazlı çözeltide bekletilebileceğini gösterir [181].

Burada bahsedilen polimerlerden farklı olarak, İFK membran üretiminde PAN mükemmel sonuçlar göstermişlerdir. Literatürde, ultra ince bariyer tabaka ve mikroporöz desteğin altındaki yüzey arasındaki etkileşim hakkında destek tabakasının karakteristiğine bağlı olarak birçok araştırma çalışması yayınlanmıştır. 2001 yılında, Oh ve arkadaşları, PA tabakasında kovalent ya da iyonik bağ oluşturmak için NaOH ile PAN maddesini modifiye etmişlerdir. Yüksek kararlı performans iyileştirilen adezyon kuvveti sebebiyledir. Benzer özellikler Liu ve arkadaşları tarafından da gözlemlenmiştir. PTFE substrat filmi ve PA tabakası arasındaki kovalent bağları iyi bir tabaka eşleşmesi oluşturmuş ve daha yüksek bir membran stabilitesi sağlamıştır. Singh ve arkadaşları, PA tabakası özelliklerini PSF maddesinin farklı por boyutu özellikleriyle ilişkilendirmişlerdir. Küçük por çapı boyut dağılımına sahip maddelerde (0,07 µm) daha büyük por boyutlu maddelere göre (0,15 µm) daha iyi tuz tutunumu performansı görülmüştür, bu durum temel olarak PA'nın substrat porlarına daha az geçiş yapmasıyla sonuçlanan yüzey tabakasının kalınlığındaki artış neden olmuştur. Ghosh ve Hoek, PSF destek özelliklerinin PA-PSF ara yüzey kompozit membranları üzerindeki etkilerini geniş bir destek özelliği üreterek araştırmışlardır. Bu tabakalar arasındaki etkileşimi daha iyi anlamak için 2.20, por çapı aralığı 30-70 µm ve su temas açısı aralığı 60°-80° ve RMS pürüzlülüğü 5-10 nm olan destek membranlarının dört farklı senaryosu hakkındaki açıklama yapmayı amaçlamaktadır. Şekil 2.20'den görüldüğü gibi, ince film tabakasındaki farklı su akısı ve yapıları büyük ihtimalle üretildikleri PSF bazlı membranların yapısı ve kimyasındaki değişimlerle açıklanabilir. Mikroporoz seçici olmayan tabaka özellikleri kesinlikle PA ince film

karakteristiğinin modifikasyonunda etkili rol oynar. Bu metot kullanılarak kolay kontrol edilebilir özellikler ticari İFK membranlarının tasarımında elde edilebilir ancak bu destek maddesi (substrat) özelliklerinin üst limitinin bulunması ve İFK membran üretiminin optimize edilebilmesi için daha fazla araştırma gereklidir [182-186].



Şekil 2.20: MPD-İFK ince film kompozit membran üretiminde PSF destek membranının yapısı ve kimyası a) Yüksek geçirimli ve pürüzlü yüzey, b) Göreceli sızdırmaz ve pürüzlü yüzey, c) En yüksek geçirimli ve en yüksek pürüzlü ve d) Yüksek geçirimli ve orta yüzey pürüzlülüğü.

• Yeni/Modifiye Edilmiş Kompozit Membran Hazırlığında AP Yaklaşımı

1960'lı yıllarda ilk kez tanındığından beri ara yüzey polimerizasyonu prosedürü sürekli olarak geliştirilmektedir. Bugüne kadar geliştirilen PA prosesi temel olarak İFK membranların ve /veya boşluklu fiber membranlarda bozukluğu olmayan PA yüzeyi ara yüzey özelliklerinin sağlanmasına odaklanmıştır. Yakın zamanda, PA film tabakasının artmasıyla takip eden reaksiyona girmemiş polifonksiyonel asit klor monomerlerinin fazlalığı ve bu durumun amin monomerlerinin organik kısma erişememesiyle sonuçlanması endişelerin artmasına neden olmuştur. Bu problemten kurtulmak için, Tang ve arkadaşları, amino monomerlerin tekrar reaksiyona girmemiş acyl klor gruplarıyla reaksiyona sokmuş ve bunu membranı iki dakika boyunca sulu çözeltide tutarak yapmışlardır. Bu geliştirilmiş yaklaşımla üretilen membranlar yüzey tabakasında büyük bir amino grubu ($-NH_2$) verimi görülmüş ve kirlenmeye karşı tipik

PA membranlarına göre daha iyi bir performans göstermişlerdir. Yazarlara göre, çok fonksiyonlu İFK membranları üçüncü fazda farklı çok fonksiyonlu amin monomerleri kullanılarak üretilebilir. Düz, kaset veya spiral konfigürasyonlara sahip kompozit membranlardan farklı olarak, IP prosesi ile üretilen membranların üretimi oldukça az deneyimlenmiştir, bunun nedeni çözelti akımının geometrisi ve kullanılması olabilir. İFK boşluklu fiber membranlar daha önce Tadros ve Trehu tarafından ABD’de patentlenmiştir. Ayrıca PA prosesini modifiye etmeden hatasız yüzeyli bir boşluklu fiber membran üretmek neredeyse imkânsızdır. Zorluğundan dolayı, bu konuda az sayıda makale yayınlanmış; boşluklu fiber membranlar hakkında sadece yüksek paketlenme yoğunluğuna sahip olduğu için yarar olduğu her zaman söylenmiştir. Anlaşıldığı üzere, hallov fiberin dış yüzeyinde mükemmel bir PA film oluşturmak, fiberin iç yüzeyinde oluşturmaktan çok daha zordur, çünkü hallov fiberin dış çapına kaplama, fiberler arasında yaklaşmaya ve dolayısıyla yapışmaya sebep olarak, İFK hallov fiber membranların tekrar üretilebilirliğini engeller. Bu nedenle, boşluklu fiber membran iç yüzeyine ara yüzey sentezi ile üretilmiş membranlar çeşitli araştırma grupları tarafından ilgi çekmiştir. Versimmo ve arkadaşları daha önce orta organik çözücüler ile sulu amin çözeltiler arası ve klor organik asit çözeltisi uygulamış ve böylece sadece PA tabakası üzerindeki pin boşlukları azaltmakla kalmamış ve aynı zamanda güçlü adezyon kuvveti üretmiştir. Wang ve arkadaşları, fazla PIP çözeltisini ve topakçıklarını uzaklaştırmak için fiberin iç kısmını azot fazı vererek yeni bir teknik geliştirmişlerdir. Sonuçlar göstermiştir ki, modifiye edilmiş bu IP prosesi daha güçlü IPA aktif tabakası sayesinde kompozit boşluklu fiberin uzun zamanlı çalışmalara daha kararlı hale gelmesini sağlamıştır. Korikov ve arkadaşları, diğer bir yandan ancak tüm kontrol parametrelerinin uygun bir kombinasyonu ile (monomer konsantrasyonu ve reaksiyon süresi, iç kısımdan fazla monomerin giderimi ve ısıtma işlemleri) PA işlemi sırasında uygun kaplı iç kısma sahip hidrofilik PP boşluklu membranlar üretilebilir. Konvansiyonel PA işleminden önce PP fiberlerin porunu hidrofilize etmek ve mükemmel ara yüzeyli film oluşturabilmek için ön ıslatma çözeltisi olarak aseton ve sonrasında ardışık sıcak kromik asit çözeltisi önermişlerdir [180], [187-190].

Ticari büyük ölçekli uygulamalardan yola çıkarak, iyi üretilmiş bir membranın tekrar üretilmesinin zor olması nedeniyle, mevcut teknoloji ticari kompozit düz ya da spiral şekilli membran üretmek için yeterince gelişmiş değildir. Ancak, PA yaklaşımı ile üretilmiş boşluklu fiber membranların tam kullanımı için bu konu odaklanmaya değer bir araştırma konusudur. Mogan tarafından ilk olarak 1965’te çalışıldığından

beri ara yüzey polimerizasyonu bilinmektedir. Bu konsept yoluyla, reaktif monomerler arası ara yüzey çapraz bağlaması ile yapılmış ultra ince seçici tabaka kolayca poroz destek membranı üzerinde kurulabilir, böylece mükemmel divalent iyon seçiciliği sağlayan membranlar üretilebilir. Halihazırda, İFK membran kullanımı NF ve RO membranlarında ileri uygulamalar için büyük bir potansiyel göstermektedir; gaz ayrımı, pervaporasyon, hidro karbon fraksiyonlaması gibi. Birçok seçenek mevcutken bu uygulamanın bir olgunluğa eriştiği tam olarak söylenemez. Çalışmalar yüksek akılı düşük basınçlı kompozit membranlarının, iyileştirilmiş ters tuz akısı ve aynı zamanda kirlenmeye, klora ve çözücülere dirençli hale getirilmesine yönelmeye devam etmelidir. Daha fazla dikkat PA üst tabakasının ve onun altındaki destek tabakasının arasındaki etkileşimler için harcanmalıdır. Daha önce kimsenin idealleştirilmiş substrat yüzey özellikleri (por çapı, yüzey pürüzlülüğü, hidrofiliklik, porozite vb.) gibi geniş bir çalışma yapmamış olmasından dolayı bu alan yoğun bir çalışmayı hak etmektedir böylece mükemmel sentezlenmiş ara yüzey PA tabakaları oluşturulabilir. Aynı zamanda, kompozit membranların uygulamalarını engelleyen şişme problemlerinden ötürü, aktif tabaka ve destek arasındaki adezyonu hakkındaki gelişmeler önem kazanmıştır. Akı, seçicilik ve kararlılık gibi özelliklerin İFK membran performanslarında iyileştirilmesi gelecekte membranların yeni alanlarda kullanımını genişletecektir.

3. MATERİYAL METOT

3.1. Ön Çalışmalar

Hazırlık aşamasında membran üretimi için gerekli olan kimyasallar temin edilmiştir. Her bir kimyasal maddenin özellikleri ve kullanım amacı ilerleyen ilgili başlıklar altında Tablolar halinde verilmiştir. Yine bu aşamada tübüler nanofiber membran üretimi için gerekli olan üretim sistemi kurulmuştur. MEMTEK laboratuvarlarında yer alan laboratuvar ölçekli elektrospinning ünitesinin düz tabaka membran üretimine elverişli olan dönen tambur kısmı, 2 mm çapında tübüler ipliğin takılabileceği şekilde modifiye edilmiştir. Modül üretimi için gerekli plastik parçaların ve bağlantı elemanlarının alımı da bu aşamada gerçekleştirilmiştir.

3.2. Analitik Yöntemler

3.2.1. Membran Destek Tabakasının Optimizasyonunda Gerçekleştirilen Analizler

Üretimi ve ileri osmoz membranında destek tabakası olarak kullanılmasına yönelik optimizasyonu gerçekleştirilen nanofiber destek tabakalarının karakterizasyonu için yapılan analizler Tablo 3.1’de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Optimize Edilen Destek Membranlarının Karakterizasyonlarında Kullanılan Analizler.

Analiz	Gözlemlenen Parametre
Taramalı Elektron Mikroskobu	Üretilecek olan membranların morfolojileri incelenmiştir. Kesit görüntüsü ve yüzey görüntüsü alınarak optimizasyonun sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilmiştir.
Optik Profilometre (Yüzey Pürüzlülüğü)	Üretilen membranların yüzeylerinin pürüzlülüğü incelenmiştir. Çok pürüzlü bir yüzey istenmemektedir.
Saf Su Akısı	Üretilecek membranlarda distile su akısına bakılmıştır. Yüksek permeabiliteli membranlar üretilmeye çalışılmıştır.
Por Çapı Analizi	Porozimetre cihazı kullanılarak üretilen membranların por çapları analiz edilmiştir.
Temas Açısı	Membranların hidrofilisitesi incelenmiştir. Membranların su sever olması istenmektedir.

3.2.2. Membran Aktif Tabakasının Optimizasyonunda Gerçekleştirilen Analizler

Tablo 3.1’de sunulan analizler gerçekleştirildikten sonra destek tabaka membranı seçilerek ince kompozit film ile kaplanmış ve İO membranı haline getirilmiştir. İnce film kaplı membranların karakterizasyonu için yapılan analizler Tablo 3.2’de sunulmuştur.

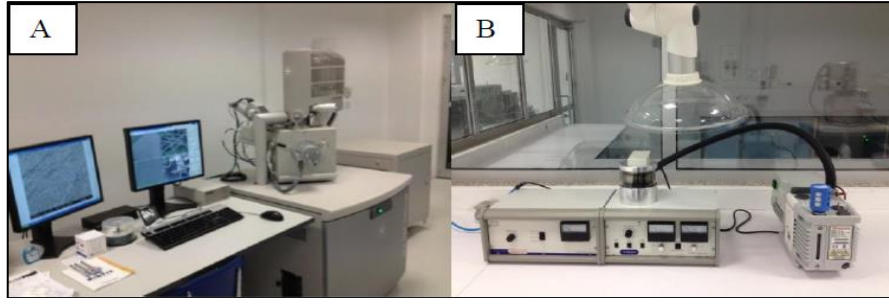
Tablo 3.2: İFK Kaplı Membranlarının Karakterizasyonlarında Kullanılacak Analizler.

Analiz	Gözlemlenecek Parametre
Taramalı Elektron Mikroskobu	Kaplanacak filmin kalitesi kontrol edilmiştir. Kaplamanın gerçekleşip gerçekleşmediği ve yüzeyde defo olup olmadığı gözlemlenmiştir. Membranların defosuz ve üniform kaplanması istenmektedir.
Optik Profilometre (Yüzey Pürüzlülüğü)	Üretilen membranların yüzeylerinin pürüzlülüğü incelenmiştir. Çok pürüzlü bir yüzey istenmemektedir.
Saf Su Akısı	Üretilen membranlarda distile su akısına bakılmıştır. Bunun için 1-5 tane 10 cm uzunluğunda ince nanofiber membran alınarak ufak ve basit bir modül haline getirilmiştir. Daha sonra 3 farklı basınçta saf su geçirilmiştir. Membrandan geçen saf su toplanarak terazi ile tartılmış ve zaman ile oranlanmıştır. Böylece birim membran alanından geçen birim su akısı yani saf su akısı elde edilmiştir. Membranların mümkün mertebe geçirgen olması istenmektedir. Üretilen membranların birbirileri ile kıyaslanmasında önemli bir parametredir.
Tuz Geçişi	Üretilen TuNFO membranlarında tuz giderme oranlarına bakılmıştır. Bunun için membran TO modunda basınç ile çalıştırılması gerekmektedir. Üretilen membran ince film kaplanarak ileri osmoz membranında destek tabaka olarak kullanılacağı için laboratuvar ölçekli bir ileri osmoz düzeneği kurularak ince film kaplı membranın hem saf su akısı, hem tuz giderim performansı hem de ters tuz akısı gibi değerleri elde edilmiştir.
Temas Açısı	Membranların hidrofilitesi incelenmiştir. Membranların su sever olması istenmektedir. Membranın su sever olması akıya katkıda bulunup biyo tıkanmayı geciktirecektir.

3.2.3. Analizler Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

• Cihazlar

Membran destek tabaka yüzeylerinin yakın görünümü ve pürüzlülükleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM) ve optik profilometre cihazları kullanılarak gözlemlenmiştir. Membranların morfoloji ve yüzey görüntülerinin alınması için FEI Quanta FEG 250 SEM cihazı kullanılmıştır. Membranlar görüntülenmeden önce üzerleri 3-4 nm kadar altın-paladyum (Pd-Au) ile kaplanmıştır (Şekil 3.1).



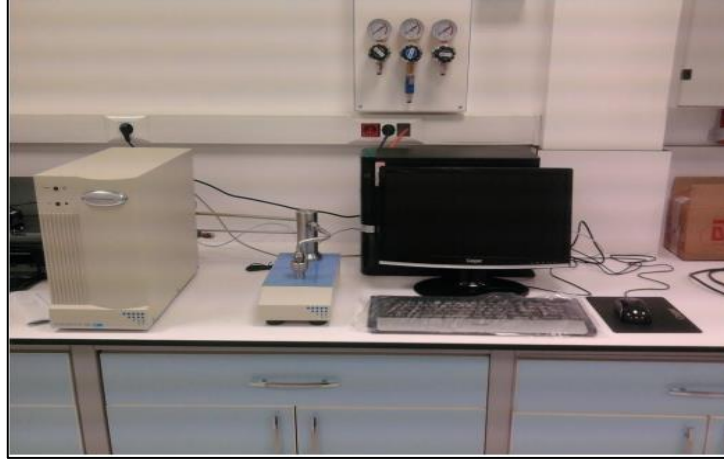
Şekil 3.1: a) SEM Cihazı, b) Sputter Kaplama Cihazı.

Nanofiber membran üretiminden sonra yüzey pürüzlülüğünün hızlı bir şekilde görüntülenebilmesi için stereo mikroskop görüntülerinden yararlanılmıştır. Görüntüleme için kullanılan cihaz Leica S8APO Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2: Stereo Mikroskop.

Por çapı analizi Quantachrome Porometer 3G cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Uygun ebatta kesilen numune por çapı ölçümü için hücreye yerleştirilmiş ve özel sıvısı yardımıyla yeterli miktarda nemlendirilerek ölçüm yapılmıştır.



Şekil 3.3: Quantachrome Porometer 3G Cihazı.

Membranların ıslanabilirliğinin bir göstergesi olan hidrofilik veya hidrofobik özelliğin (Temas Açısı) ölçümü için Şekil 3.4'te gösterilmiş olan KSV Attension Theta marka temas açısı cihazı kullanılmış ve damlatma yöntemi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bir şırınga sistemi ile 2-5 μ l hacmindeki su damlası membran yüzeyine bırakılmış ve su damlasının membran yüzeyi ile yaptığı açı ölçülmüştür. Yüzeydeki damlanın yüzey ile yaptığı açı arttıkça hidrofobik özelliği artmaktadır. Temas açısının azalması ise membranın hidrofilik özelliğinin arttığını göstermektedir. Ölçümler 3 farklı noktadan yapılarak ortalamalar alınmıştır.



Şekil 3.4: Temas Açısı Ölçüm Cihazı.

Destek tabakanın saf su akıları basınçlı test sisteminde (Sterlitech HP4750 Stirred Cell) gerçekleştirilmiştir.

- Kimyasallar

Tez kapsamında yapılan membran üretimi ve test çalışmalarında kullanılan kimyasal maddelerin listesi, saflık dereceleri ve temin edildikleri firma isimleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

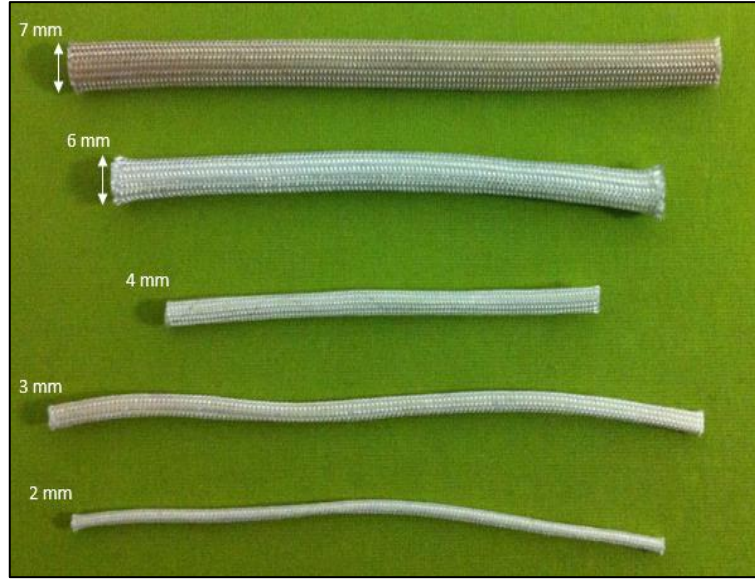
Tablo 3.3: Membran Üretimi ve Testlerde Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.

Kimyasal adı	Molekül formülü	Temin edilen firma	Saflık derecesi (%)
M-fenilen diamin (MPD)	$C_6H_8N_2$	Merck	98
Trimesoyl Klorür (TMC)	$C_6H_3(COCl)_3$	Sigma Aldrich	98
Hegzan	C_6H_{14}	Sigma Aldrich	95
Sodyum klorür	$NaCl$	Merck	99
Sodyum hidroksit	$NaOH$	Merck	99
Sodyum hipoklorit	$NaOCl$	Tekkim	6-14
N,N-dimethylformamide (DMF)	$(CH_3)_2NCOH$	Akkim	99,9
Poliakrilonitril (PAN)	$(C_3H_3N)_n$	Sigma Aldrich	-
Metanol	CH_3OH	Tekkim	99,8
Etanol	C_2H_5OH	Tekkim	96

3.3. Deneysel Preosedürler

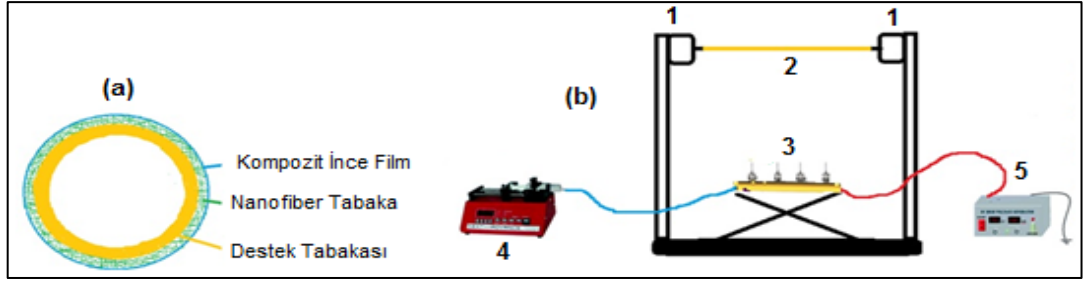
3.3.1. İO Membran için Tübüler Nanofiber Membran Destek Tabakasının Üretimi ve Optimizasyonu

Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi'nde (MEMTEK) hali hazırda bir elektrospinning membran üretimi cihazı bulunmakta olup çalışmalarda bu cihaz kullanılmıştır (Nanospinner NE100). Tübüler nanofiber membran 3 tabakadan oluşmaktadır. İlk tabaka destek tabakasıdır. Bu destek tabakası ayakkabı bağına benzeyen ve makaron olarak adlandırılan içi boş bir örgü iptir. Makaron, elektrik yalıtımında kullanılan bir malzemedir. 2-50 mm çapında boru şeklinde pamuk veya plastikten yapıp üzerine yalıtım verniği emdirilerek kullanılır. Tez kapsamında 2 mm çapında verniksiz makaron kullanılmıştır. Çeşitli çaplardaki makaronlar Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Nanofiber Kaplamada Destek Tabakası Olarak Kullanılan Makaronun Çeşitli Çaplardaki Görüntüleri.

Makaron, hem mekanik mukavemet arttırıcı, hem de nanofiber tabakayı taşıyıcı olarak görev yapmaktadır. Bu destek tabakasının üzeri elektrospinning yöntemi ile nanofiber tabakayla kaplanmıştır. Elektrospinning yöntemi, bir yüksek elektrik alanı içerisinde, yüklü bir polimer çözeltisinden nano boyutta fiber üretme esasına dayanır. Bu çalışma kapsamında, nanofiber tabakada PAN, SPSU (% 40) SPSU (% 60) polimerleri ayrı ayrı kullanılmıştır. Üretilen tübüler nanofiber ileri osmoz membranının kesitinin ve elektrospinning düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.6’da, nanofiber kaplanmış bir destek tabakanın görüntüsü ise Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.6: a) Tübüler Nanofiber İO Membranının Kesitinin Şematik Görünümü
b) Tübüler Nanofiber Membran Oluşturabilmek için Gerekli Düzenğin Şematik Görünümü (1. Nanofiberleri Eksenleri Etrafında Döndürmek için Gerekli DC Motorlar, 2. Örgü Estek Tabakası, 3. Polimer Besleme Nozülleri, 4. Polimer Beslemesi için Şırınga Pompa, 5. Yüksek Enerji Kaynağı.



Şekil 3.7: Çalışma Kapsamında Nanofiber Kaplanmış Bir Tübüler Membran Görüntüsü.

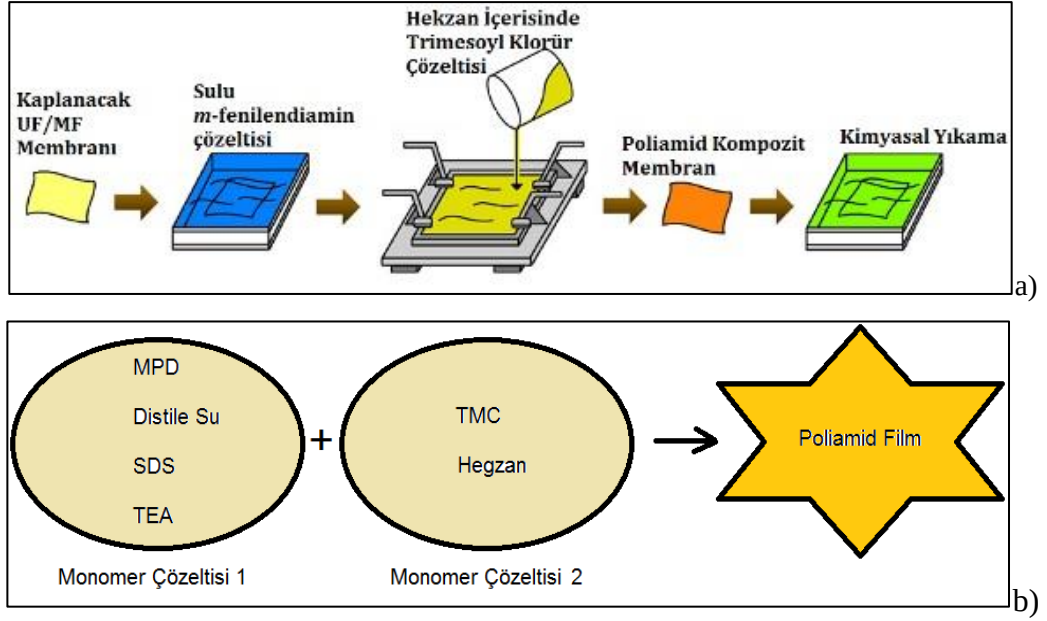
Destek tabakası üzerinde oluşturulacak nanofiber tabakanın ince film kaplanarak ileri osmoz membranı hale getirilebilecek yapıda olması gerekmektedir. Nanofiberin MF özelliklerine yakın gözenekliliğe sahip mümkün mertebe homojen ve pürüzsüz yapıda üretilmesi istenmektedir. Nanofiber üretimini etkileyen ve çalışmada değişken olarak seçilen işletme parametreleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4: Nanofiber Üretimi (Elektrospinning) Prosesindeki İşletme Parametreleri ve Etkileri.

Parametre	Açıklama	Referans
Polimer çözeltisi içindeki ana madde (polimer) (PAN miktarı (%))	Çok düşük polimer konsantrasyonlarında çözelti viskozitesi de düşük olmaktadır. Bu durumda nozülde fiber yerine partikül yapı meydana gelmektedir. Elektrosprey adı verilen bu durumun meydana gelmemesi için çözelti içindeki polimer konsantrasyonu uygun olarak seçilmelidir.	[192]
Polimer besleme hızı (mL/saat)	Düşük çözelti hızlarında nozül ucunda damla birikmesi meydana gelip, buharlaşma oluşmazken, çok yüksek hızlarda ise elektrosprey durumu meydana gelebilmekte, heterojen bir fiber dağılımı gözlemlenmektedir.	[193]
Nozül-ip arası mesafe (cm)	Nozül ve ip arasındaki elektrik alanın şiddeti, mesafe ile ters orantılıdır. Tipik olarak bu mesafe 10-15 cm seçilmektedir. Mesafe çok kısa olduğunda polimer çözeltisi yeterince buharlaşmayacak ve birbirine kaynaşmış (fused) fiberler meydana gelecektir. Mesafe çok artırılırsa fiberler esneyeceğinden fiber çapı küçülecektir. Ancak, belli bir mesafenin ötesinde çok zayıf elektrik alanı sebebiyle fiber çapının artabileceği de belirtilmektedir.	[194], [195]
Uygulanan gerilim (volt)	Uygulanan voltaj ile fiber oluşumu arasında doğrudan belirli bir korelasyon olmamasına rağmen çok düşük voltajlarda nanofiberler kesik kesik elde edilirken, nanofiberin sürekli/tek parça üretilmesi için daha yüksek voltajların etkili olduğu bildirilmektedir. Ayrıca voltajın artırılması, daha ince fiber üretilmesini sağlarken, kaplama üzerinde topaklanma (bead) oluşumunu da artırmaktadır.	[196], [197]
Süre (dakika)	Elektrospinning süresi, membran kalınlığını doğrudan etkileyen bir parametredir. Kalınlığın artması gözenek boyutunu küçültmekte ve sıvı giriş basıncını (LEP) artırmaktadır.	[187]
Isıl işlem	Nanofiber kaplamadan sonra uygulanan ısıtma işleminin membran gözenek boyutu dağılımını ile mekanik ve termal özelliklerini iyileştirdiği bildirilmektedir. Ayrıca ısıtma işlemi uygulanan fiberlerin hidrofilitesi de artmaktadır. Bu iyileşmelerin tuz tutunumu ve su akısını artırdığı rapor edilmektedir. Ancak ısıtma işlemi fiber tabakasına zarar da verebilmekte, kaplama yüzeylerinde çatlaklar da meydana getirebilmektedir. Bu yüzden uygun sıcaklık ve uygulama süresi bakımından optimize edilmelidir.	[192], [199]

3.3.2. Optimize Edilen Membranların (Destek Tabakanın) İnce Film Kaplanması

Optimizasyonu gerçekleştirilen ve karakterizasyonu yapılan membranların yüzeyi, arayüzey polimerizasyonu yöntemi ile ince kompozit film (İFK) kaplanmıştır. Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8: a) İnce Kompozit Film Kaplama Prosedürü ve Aşamaları b) İnce Kompozit Film Oluşturma.

İnce kompozit film kaplamada arayüzey polimerizasyonu (interfacial polymerization) tekniği kullanılmıştır. Arayüzey polimerizasyonunda ince kompozit film kaplanacak yüzey monomer çözeltisi içerisinde daldırılarak ıslatıldıktan sonra bu monomer kaplı ıslak yüzey çapraz bağlayıcı ajan içerisinde bulunan çözeltiyle temas ettirilmiştir. Monomer tabakalarının birbirlerine temas ettikleri yerde çaprazlayıcı ajan sayesinde reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon sonucu yüzey üzerinde çok ince (yaklaşık 500 nm) kalınlığında bir film tabakası meydana gelir. Literatürde bu ince kompozit filmleri oluşturmak için çok sayıda monomer kombinasyonu mevcuttur. Ancak bu çalışmada en yaygın olarak kullanılan m-fenilen diamin (MPD) ve trimesoyl klorür (TMC) monomerleri kullanılmıştır. Kaplama prosesinin adımları aşağıdaki şekilde şematize edilmiştir. Kullanılan kimyasalların etkileri Tablo 3.5’te sunulmuştur. En dış katmanda kompozit ince film tabakanın oluşması ile birlikte tübüler nanofiber İO yapısında membranının üretimi de tamamlanmış olmaktadır.

Tablo 3.5: İnce Kompozit Film Kaplama Proses Optimizasyon Parametreleri.

Parametre/Kimyasal	Açıklama
M-fenilen diamin	Membran yüzeyi bu monomerin sulu çözeltisi ile ıslatılır.
Trimesoyl Klorür	Hegzan içerisinde bulunan diğer monomerdir.
Hegzan	Çapraz bağlayıcı olarak görev yapmaktadır.
Reaksiyon süresi	Reaksiyon süresi oluşan filmin kalınlığını ve çapraz bağlanma derecesini belirlemektedir. Bu parametreler de tuz giderimi ve akı gibi parametreleri doğrudan etkilemektedir.
Kurutma süresi	Membran yüzeyi monomer ile ıslatıldıktan sonra bir süre kurutulur ve yüzeydeki suyun bir kısmı buharlaştırılır. Morfolojiyi ve film kalınlığını dolayısıyla su akısı ve tuz giderimini etkilemektedir.

3.3.3. İFK Kaplanan Membranların Karakterizasyonlarının Gerçekleştirilmesi

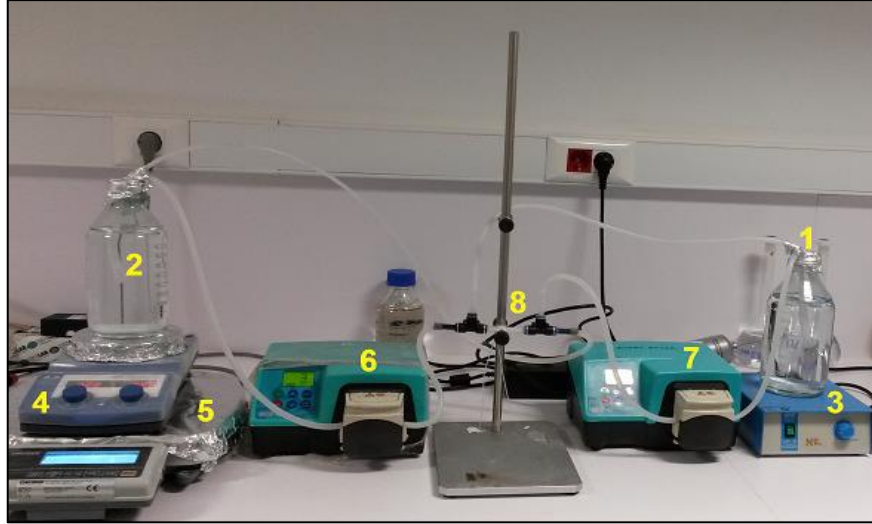
Yüzeyleri kaplanarak İO membranına dönüştürülen membranların, bir sonraki iş paketindeki Laboratuvar ölçekli çalışmalara geçmeden önce karakteristiklerinin ortaya konması gerekmektedir. Yapılan analizler ve gözlemlenen parametreler Tablo 3.6’da verilmiştir. Bu tablodaki veriler topluca değerlendirilmiş ve elde edilen membranlardan en uygun performans gösterenler seçilmiştir. Seçmede en önemli kriter tuz giderim oranıdır. Onu saf su akısı takip etmektedir. Çünkü çekme çözeltisinin etkin bir biçimde kullanımı, yani iyi bir İO prosesi iyi bir tuz giderim oranı ile mümkündür. Su akısı da doğrudan sistem performansını ve tasarım parametrelerini etkilediği için proses için ikinci önemli parametredir.

Tablo 3.6: İFK Kaplanan Membranların Karakterizasyonunda Gerçekleştirilen Analizler

Analiz	Açıklama
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Kaplamanın uniform gerçekleşip gerçekleşmediği ve yüzeyde defo olup olmadığı gözlemlenmiştir.
Optik Profilometre	Üretilen membranların yüzeylerinin pürüzlülüğü incelenmiştir.
TemasAçısı	Membranların hidrofilisitesi incelenmiştir. Membranın su sever (hidrofilik) olması akıya katkıda bulunup biyo tıkanmayı geciktirmektedir.
Su Akısı ve Tuz Tutunumu	Bu parametreler membranın performansını gösteren unsurlar olup ilerleyen bölümlerde detaylıca anlatılmıştır.

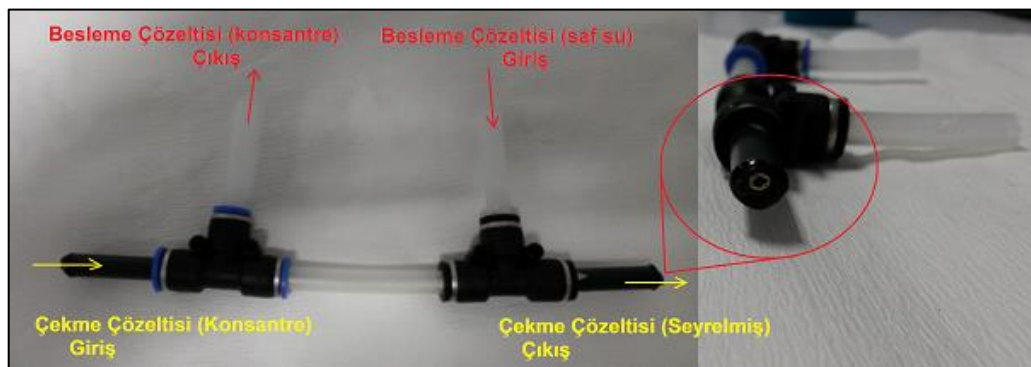
3.3.4. Membran Modüllerinin Üretilmesi ve İO Düzeneginde Denenmesi

İnce film kaplanan membranların denenmesi için tez önerisinde bildirilen yukarıdaki analizlerin yanında, saf su akısı, tuz akısı ve İO membranının ters tuz akısını bir arada ölçmeye imkân tanıyan bir de İO düzeneği kurulmuştur. Düzenekte, birisi saf su, diğeri çekme çözeltisi iletimini sağlayacak iki adet eşdeğer özellikte peristaltik pompa, çekme çözeltisinin ağırlık değişimini takip etmek için bir adet analitik terazi ve saf suyun (besleme çözeltisi) iletkenliğini sürekli olarak analiz eden bir adet iletkenlik ölçer yer almaktadır. İO düzeneğinin fotoğrafları aşağıda yer almaktadır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: Tezgâh üstü olarak kurulmuş laboratuvar ölçekli İO düzeneği, 1. Besleme Çözeltisi (Saf Su), 2. Çekme Çözeltisi (NaCl), 3 ve 4. Magnetik Karıştırıcılar, 5. Hassas Terazi, 6 ve 7. Peristaltik Pompalar, 8. Nanofiber Membranların Yerleştirildiği Modül.

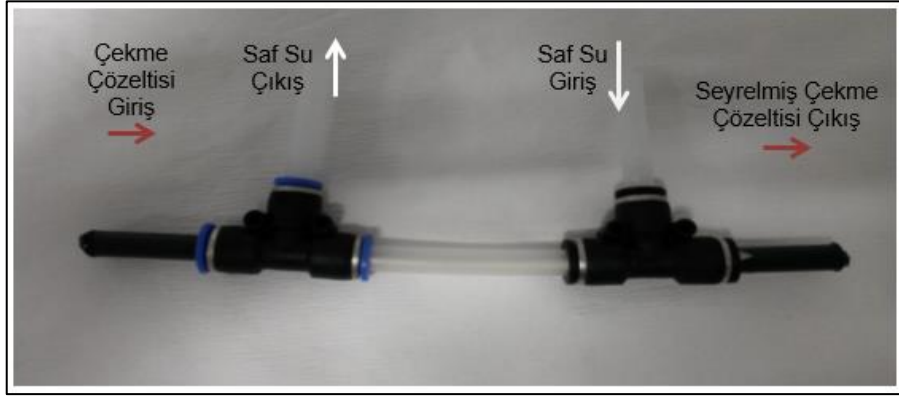
İçinde bir adet fiber bulunan bir membran modülünün detayları ise Şekil 3.10’da verilmiştir. Fiber membranlar dıştan-içe besleme çözeltisi, içten-dışa çekme çözeltisi geçişi olacak şekilde işletilmiştir. Bu konfigürasyon bazı araştırmacılar tarafından AT-BÇ (aktif tabaka besleme çözeltisine karşı) olarak adlandırılmakta ve İO prosesi olarak tanımlanmaktadır [200]. Modül içerisine aynı anda 1-3 fiber yerleştirilerek İO testleri yapılmış, akı hesabında membran alanı buna göre hesaplanmıştır. Modül üretiminde polietilen hortum kullanılmış, fiberin uç kısımlarının sabitlenmesi için siyah sıcak silikon tercih edilmiştir.



Şekil 3.10: Fiber Membranlar için Oluşturulan Polietilen Modül.

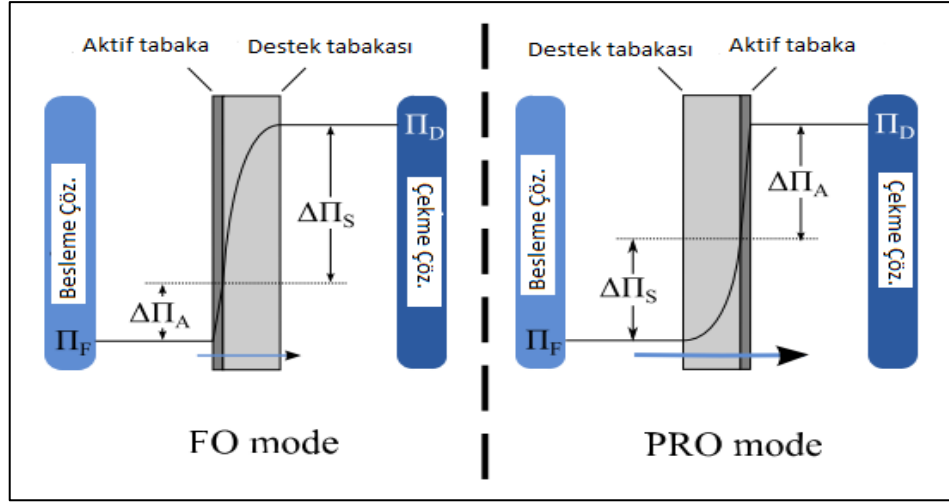
3.3.5. İO Prosesinde Su ve Tuz Akısı ile Tuz Tutunumunun Hesaplanmaları

İO akı ve ters tuz akısı değerleri daha önce yapılmış çalışmalarda belirtildiği gibi çapraz akış İO sistemi gibi işletilerek belirlenmiştir. Bu sistem de kullanılan tübüler membran alanı 10 cm² olarak çalışılmıştır. İO düzeneği hem aynı yönlü hem de zıt yönlü çapraz akış olarak işletilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: Modül İçinde Saf Su ve Çekme Çözeltisinin Akış Yönleri.

Bu çalışmada kullanılan pompalar çekme ve besleme çözeltilerinin sirkülasyonunu sağlamak için kullanılmıştır. Ayrıca bu sistem çapraz akış hızı 30 cm/s olarak işletilmiştir. Besleme ve çekme çözeltisi sıcaklığı 25±1 olacak şekilde oda sıcaklığında çalışılmıştır. Bütün denemeler de literatürde İO mod olarak bilinen besleme çözeltisinin aktif tabakaya karşı geldiği (AT-BÇ) sistem tercih edilmiştir. İO ve PRO mod Şekil 3.12’de detaylı olarak gösterilmiştir.



3.12: İO (FO) ve PRO Modunun Şematik Gösterimi.

Literatürde her ne kadar PRO modda elde edilen akı değerleri daha yüksek olsa da İO modda daha az membran tıkanma eğilimi gözlemlenmiştir. Hangi modda çalışılacağına bu tıkanma-akı ilişkisi değerlendirilerek karar verilmesi gereklidir. Tez kapsamında üretilen membranlar ileriki aşamada MBR içerisinde olacağından tıkanma eğilimini minimize ve akıyı yükseltmek için sistemde İO modu kullanılmıştır. İO düzeneğinde 42.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenliğe sahip (yaklaşık 0,5 M) ultra saf su ile hazırlanmış NaCl çekme çözeltisi olarak kullanılmıştır. Deneyin başlangıcında ilk önce çekme çözeltisi 10 dk boyunca çalıştırılmış daha sonra besleme çözeltisi sirkülasyonu da aktif hale getirilip sistem dengeye ulaşana kadar 30 dk çalıştırılmıştır. Sistem dengeye ulaştıktan sonra su akısı çekme çözeltisindeki ağırlık değişimi göz önüne alınarak belirlenmiştir. Besleme ye doğru gerçekleşen ters tuz akısı ise iletkenlik probu daldırılarak belirlenen periyotlarda takip edilmiştir.

Temel olarak su akısı:

$$J_w = A \times (\pi_{d,w} - \pi_{f,w}) \quad (3.1)$$

modeli ile ifade edilmektedir.

Bu eşitlikte A, saf su geçirgenlik katsayısını, parantez içerisinde belirtilen ifade ise aktif tabakadaki etkili basınç farkını ifade etmektedir.

Ters tuz akısı ise:

$$J_s = -B \times (\pi C_{d,w} - \pi C_{f,w}) \quad (3.2)$$

ile ifade edilmektedir.

İleri osmoz düzeneğinde ters tuz akısı kütle denkliğinden yola çıkılarak bulunabilmektedir:

$$c_F(V_{F0} - J_w \times A_m \times t) = J_s \times A_m \times t \quad (3.3)$$

Tuz tutunumları;

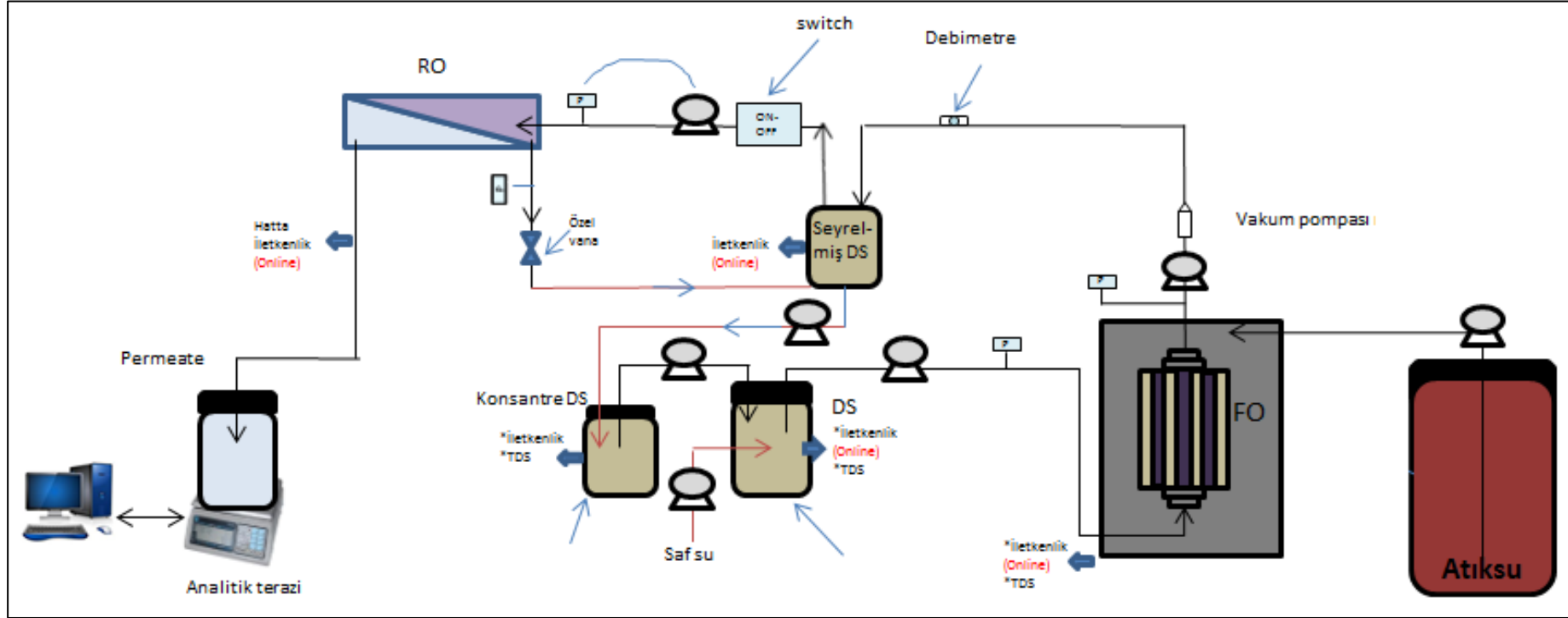
$$x = 1 - \frac{(\text{Besleme çözeltisine transfer olan mol NaCl})}{\text{Üretilen Su}(L) / (0.5 M)} \quad (3.4)$$

Formülü yardımı ile her bir döngü için birim zamanda besleme çözeltisine transfer olan tuz miktarının üretilen su miktarına oranlarının ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

3.4. Laboratuvar Ölçekli Dâhili MBR Sisteminin İşletilmesi için Ön Çalışmalar ve Deneysel Prosedür

Dâhili (batık) membranlı MBR sisteminde besleme atıksuyu bir peristaltik pompa yardımı ile biyoreaktöre iletilmektedir. Pompa, biyoreaktör içerisindeki hidrostatik seviye sensöründen gelen minimum/maksimum seviye sinyaline göre atıksu beslemesi yapmaktadır. MBR içerisinde yer alan tübüler ileri osmoz membranının dış yüzeyi atıksu ve çamur ile temas etmektedir. Membranın iç (boşluk) kısmından ise ÇÇ geçmektedir. Ozmotik basınç ve hidrodinamik kuvvetler etkisiyle membranın iç kısmına su geçişi olmakta ve seyrelen ÇÇ vakum pompası yardımıyla seyrelmiş ÇÇ tankında biriktirilmektedir. Seyrelmiş ÇÇ ile ters osmoz arasında yüksek basınçlı pompa yer almaktadır. Pompa, seyrelmiş ÇÇ tankı içerisindeki hidrostatik seviye sensöründen gelen minimum/maksimum seviye sinyaline göre seyrelmiş ÇÇ çözeltisini TO modülüne göndermektedir. Düz tabaka TO membranından geçen seyrelmiş ÇÇ süzüntüsü ürün suyu olarak toplanırken, konsantre ise bir başka

karıştırmalı tankta (konsantre  tankı) toplanmaktadır. Bu tank içerisinde biriken konsantre çözelti, biyoreaktördeki membranın boşluk kısmından geçen  çözeltisi hazırlamada kullanılmaktadır. Konsantre çözeltinin iletimi de bir pompa ile sağlanmakta ve pompa,  tankı içerisindeki ayarlanmış hidrostatik seviye sensöründen ve iletkenlik probundan gelen iki çeşit sinyale göre konsantre  çözeltisini  tankına göndermektedir. Aynı iki sinyalle çalışan bir pompa da üç tankına musluk suyu göndermekte, böylece istenen iletkenlikte  çözeltisi (otomasyonlu olarak) hazırlanmış olmaktadır. Dâhili MBR laboratuvar çalışmalarında kullanılacak MBR akım şeması şekil 3.13'te, gerçek sistem görünümü şekil 3.14'te sunulmuştur.



Şekil 3.13: Dâhili İO Membran Biyoreaktör Sisteminin Akım Şeması.



Şekil 3.14: Dâhili Laboratuvar Ölçekli MBR Sisteminin Görseli.

Şekil 3.15'te ise MBR sitemi içine daldırılan nanofiber ve İFK kaplı tübüler membranlardan oluşan modüllerin yeni ve kullanılmış haldeki görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 3.15: Dâhili MBR Sisteminde Yer Alan Yeni ve Kullanılmış Modüller.

Tablo 3.7.'de ise dâhili MBR sisteminde kullanılan ekipmanlar ve özellikleri detaylı şekilde verilmiştir. Biyoreaktörün havalandırması dip kısmına birbirine paralel olarak yerleştirilmiş olan iki adet difüzör ile sağlanmaktadır. Paşaköy Evsel Atıksu Arıtma Tesisinin havalandırma havuzundan alınan aktif çamur sisteme aşılannmıştır. Membranlar, laboratuvar ölçekli işletme sentetik atıksu, pilot ölçekli işletmede gerçek evsel atıksu ile işletilmişlerdir. Bu süre boyunca membranların kirlenme potansiyelleri ve kimyasal yıkama ihtiyaçları tespit edilmiştir.

Tablo 3.7: Laboratuvar Ölçekli Sistemlerde Kullanılan Ekipmanlar ve Özellikleri.

Ekipman	Özellik	Açıklama
Besleme Tankı	Mekanik karıştırıcı, 100 L hacminde, epoksi	Biyoreaktöre atıksu beslemektedir.
MBR	Havalandırma, 60 L hacminde, seviye sensörlü, pleksiglas	İçerisinde 30 L çamur ve besleme atıksuyu ile batık membran modülü yer almaktadır.
Çekme çözeltisi tankı	Mekanik karıştırıcı, seviye sensörlü, 30 L hacminde, pleksiglas	İçerisinde 0,5 M'lık NaCl çözeltisi bulunmaktadır
Konsantre çekme çözeltisi tankı	Mekanik karıştırıcı, seviye sensörlü, 30 L hacminde, pleksiglas	RO'nun konsantresi bu tankta toplanmaktadır.
Seyrelmiş çekme çözeltisi tankı	10 L hacminde, seviye sensörlü paslanmaz çelik	İleri osmoz membranının ürün suyu burada toplanmakta ve yüksek basınç pompası ile TO'ya iletilmektedir.
İletkenlik probu 1	Clean instruments marka, grafit malzeme, 0 to 30.0 mS/cm aralığında online ölçüm	MBR içerisinde reaktör tabanına yakın konumlandırılmış online iletkenlik ölçer
İletkenlik probu 2	Clean instruments marka, Pt malzeme, 0 to 500 mS/cm aralığında online ölçüm	Çekme çözeltisi tankı içerisinde reaktör tabanına yakın konumlandırılmış online iletkenlik ölçer
İletkenlik probu 3	Clean instruments marka, Pt malzeme, 0 to 500 mS/cm aralığında online ölçüm	Seyrelmiş çekme çözeltisi tankı içerisinde reaktör tabanına yakın konumlandırılmış online iletkenlik ölçer
İletkenlik probu 4	Clean instruments marka, titanyum malzeme, 0 to 4000 μ S/cm aralığında online ölçüm	TO ürün suyu iletkenliği ölçümü için akış hattı üzerinde konumlandırılmış online iletkenlik ölçer

MBR işletmesinde, evsel atıksuların karakterizasyonuna bağlı olarak işletme parametreleri değişmekle birlikte nitrifikasyonun gerçekleşebilmesi için en az 15 günlük ÇBS seçilmesi tavsiye edilmektedir. Organik içeriği yüksek atıksuların arıtılmasında ise en iyi performansı elde edebilmek için MLSS konsantrasyonunun yüksek olması gerekmektedir. Buna rağmen MBR sistemlerinde yüksek MLSS konsantrasyonu membran kirlenmesini hızlandırmaktadır. Bu nedenle evsel atıksu karakteristiğine bağlı olarak 5-15 g/L değerlerinde MLSS konsantrasyonları kullanılabilir. Sistemde işletmeye alındığı ilk 20 gün MLSS konsantrasyonunun 8-12 g/L seviyesine ayarlanmaya çalışılmıştır. Sonrasında MBR’lerde tipik olarak seçilen 15-30-45 gün ÇBS (çamur yaşı) denenmiş ve dâhili sistemde ileri osmoz membranı 8-20 LMH değerlerinde ürün suyu akıları ile çalışılmıştır. Literatürde MF veya UF kullanılan tipik bir MBR’de daha yüksek akı değerlerine ulaşılabildiği ancak İO kullanılan yeni MBR çalışmalarında 5-10 LMH değerlerinin elde edilebildiği görülmektedir [81], [82].

Dâhili İOMBR’lerin biyoreaktör kısmına 20 L çamur eklenmiştir. Besleme olarak kullanılan sentetik evsel atıksuyun KOİ’si de ortalama 1000 mg/L’ye ayarlanmıştır. Sentetik evsel atıksu günlük olarak hazırlanmıştır. Karbon kaynağı olarak glukoz kullanılırken, fosfor kaynağı olarak da KH_2PO_4 seçilmiştir. Sentetik atıksu hazırlamada kullanılan kimyasallar ve atıksuyun karakterizasyonu Tablo 3.8 ve 3.9’da gösterilmiştir. MBR’lerin işletilmesi süresince yapılan ölçümler, ölçüm noktaları ve ölçüm sıklıkları Tablo 3.10’da verilmiştir.

Tablo 3.8: Sentetik Atıksu Hazırlamada Kullanılan Kimyasallar ve Miktarları.

Kimyasal	Konsantrasyon (mg/L)
Glukoz ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	1430
Üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	85
KH_2PO_4	70
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70
Na_2CO_3	450
NaCl	70
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15

Tablo 3.9: Sentetik Atıksuyun Özellikleri.

Parametre	Değeri
KOI (mg/L)	1009±98
Çözünmüş KOI (mg/L)	855±91
İletkenlik (μS/cm)	1348±52
pH	7.36±0.64
Bulanıklık (NTU)	99±11
BOİ ₅ (mg/L)	630±42
NO ₃ -N (mg/L)	0.39±0.25
NO ₂ -N (mg/L)	0.06±0.03
Toplam fosfor (mg/L)	14.82±1.38
Toplam Azot (mg/L)	55±4
Amonyum azotu (mg/L)	15±2

Tablo 3.10: MBR’lerin İşletilmesi Süresince Yapılan Ölçümler, Ölçüm Noktaları ve Ölçüm Sıklıkları.

Parametre	Proses Giriş	MBR İçinde	Dâhili Çıkış İÖ	Proses çıkış
Sıcaklık		Hergün, günde iki kez		
pH	Hergün, günde iki kez	Hergün, günde iki kez		Hergün, günde iki kez
Çözünmüş oksijen		Hergün, günde iki kez		
İletkenlik	Hergün, günde iki kez	Hergün, günde iki kez		Hergün, günde iki kez
Süzüntü debisi				Hergün, günde iki kez
Transmembran basıncı		Hergün, günde iki kez		
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (5 günlük)	Haftada 1 gün		Haftada 1 gün	Haftada 1 gün
Kimyasal oksijen ihtiyacı	Haftada 3 gün		Hergün, günde bir kez	Hergün, günde bir kez
Askıda katı madde	Hergün, günde bir kez			Hergün, günde bir kez
Bulanıklık	Hergün, günde bir kez		Hergün, günde bir kez	
MLSS		Haftada 3 gün		
MLVSS		Haftada 3 gün		
Çamur hacim indeksi		Haftada 3 gün		
Toplam azot	Haftada 1 gün			Haftada 1 gün
Toplam fosfor	Haftada 1 gün		Haftada 1 gün	Haftada 1 gün

MBR sistemi başlangıç olarak 40 saatlik HBS değeri ile işletilmeye başlanmış, İÖ membranının akı düşüşlerine bağlı olarak bu değer 60 saate kadar yükselmiştir. HBS işletme parametresi de literatürdeki İOMBR-HBS değerlerine (30-80 saat) uygundur (Konvansiyonel MBR’lerde HBS genelde 6-12 saat olup bu tez kapsamındaki çalışmalarda MBR’deki nispeten düşük akılardan dolayı yüksek HBS’ler ile çalışılmıştır) [76]. Dâhili İOMBR sisteminde ileri osmoz membranı reaktör içine yerleştirilmiştir. İÖ membranı için ozmotik basıncı sağlayacak olan çekme çözeltisi sürekli bir şekilde sirküle edilecektir. Burada reaktör içindeki ileri osmoz membranındaki çekme çözeltisi içine geçen su molekülleri ters osmoz sistemine gönderilecektir. Burada uygulanan basınç ile su molekülleri ters osmoz

membranından geçerek ürün suyunu oluşturacaktır. Su molekülleri ile beraber seyrelmiş olan çekme çözeltisi ise bu aşama da tekrar konsantre hale gelip sisteme gönderilmiştir.

İO prosesinde uygun ÇÇ seçimi, gerekli ve yeterli ozmotik basıncın oluşturulması için çok önemlidir. Çekme çözeltisi hazırlamak için farklı tuzlar ve yeni olarak nano-magnetik parçacıklar kullanılmakta, hatta tuzlar çeşitli oranlarda karıştırılarak bir çekme çözeltisi içinde birden fazla tuzun yer aldığı bir ve ozmotik basınç değişiminin buna göre gözlendiği çalışmalar da literatürde mevcuttur. Bu çalışmada, kolay çözünürlüğü, yüksek difüzyon özelliği, kolay temin edilebilmesi ve literatürde de verimli bir şekilde sıklıkla tercih edilmesi sebebiyle NaCl tuzundan hazırlanacak çekme çözeltisi kullanılmıştır. Çekme çözeltisinin molaritesinin arttıkça genellikle ozmotik basıncının da arttığı bilinmektedir. Ancak bu artış her tuz için farklı hız ve büyüklükte ortaya çıkmaktadır. NaCl tuzu için de bu artış lineer olarak meydana gelmektedir. Literatürdeki NaCl ile hazırlanmış çekme çözeltisi içeren ileri osmoz çalışmalarında 1-2 M'lık çözeltilerin kullanıldığı görülmektedir [115]. Bu çalışmada da 0,5 M'lık NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

3.5. MBR İşletmesinde Yapılan Analizler

Tablo 3.11'de, MBR'ye beslenen atıksuyun özelliklerini belirlemek için işletme boyunca yapılan analizler gösterilmiştir.

Tablo 3.11: Besleme Atıksuyunda Yapılan Analizler.

Analiz	Ölçüm amacı
pH	Besleme çözeltisinin nötr pH civarında olması istenmektedir.
İletkenlik	İOMBR'deki muhtemel ters tuz akısı sebebiyle beslemeden ve membrandan gelen iletkenlik artışına bakılacaktır
Kimyasal oksijen ihtiyacı/TOK	Proses sonundaki ölçümüyle birlikte arıtma verimi değerlendirilmesinde kullanılacaktır.
Bulanıklık	Proses sonundaki ölçümüyle birlikte arıtma verimi değerlendirilmesinde kullanılacaktır.
Toplam azot	Proses sonundaki ölçümüyle birlikte arıtma verimi değerlendirilmesinde kullanılacaktır. Biyoreaktör içerisindeki mikroorganizmalar için besin kaynağı olarak kullanılmaktadır.
Toplam fosfor	Proses sonundaki ölçümüyle birlikte arıtma verimi değerlendirilmesinde kullanılacaktır. Biyoreaktör içerisindeki mikroorganizmalar için besin kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Tablo 3.12’de MBR içindeki aktiviteyi, işletme şartlarını incelemek için yapılan analizler gösterilmiştir.

Tablo 3.12: MBR’de Yapılan Analizler.

Analiz	Açıklama
Sıcaklık	Mikroorganizmaların faaliyeti ve membran çalışma özellikleri sıcaklıkla direkt ilgilidir.
pH	Biyoreaktör içerisinde mikroorganizma faaliyetleri pH ile yakından ilgilidir. pH’ın nötre yakın olması istenmektedir.
Çözünmüş oksijen	Biyoreaktör içinde çözünmüş oksijenin
İletkenlik	İOMBR'deki muhtemel ters tuz akısı sebebiyle membrandan gelen iletkenlik artışına bakılmıştır
Transmembran basıncı	Biyoreaktör içindeki membran tıkanıklığını kontrol etmek için izlenmiştir
MLSS-MLVSS	Biyoreaktörde mikroorganizma konsantrasyonunu gösterir

Tablo 3.13'te MBR içindeki giderim verimlerini izlemek için MBR çıkışı süzöntü suyunda yapılan analizler gösterilmiştir.

Tablo 3.13: Dâhili MBR'nin İO Süzöntüsünde Yapılan Analizler.

Analiz	Açıklama
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (5 günlük)	MBR'nin organik madde giderim performansı belirlenmiştir.
Kimyasal oksijen ihtiyacı/TOK	MBR'nin organik madde giderim performansı belirlenmiştir.
Bulanıklık	MBR'nin bulanıklık giderim performansı belirlenmiştir.
Toplam Azot	Prosesin azotlu madde giderim performansının belirlenmesi için belirlenmiştir.
Toplam fosfor	MBR'nin fosfat giderim performansı belirlenmiştir.

Tablo 3.14'te TO ve tüm sistem giderim verimlerini izlemek için TO permeat suyunda yapılan analizler gösterilmiştir.

Tablo 3.14: TO Süzöntüsünde Yapılan Analizler.

Analiz	Açıklama
pH	Ürün suyunun kullanılabilirliğini kontrol etmek için takip edilmiştir.
İletkenlik	Proses ürün suyunun ticari ve zirai olarak kullanılabilmesi için yüksek tuzluluk içermemesi gerekmektedir.
Süzöntü debisi	Prosesin ürün suyu üretim kapasitesini belirlemek için takip edilmiştir.
Kimyasal oksijen ihtiyacı/TOK	Prosesin organik madde giderim performansının belirlenmesi ve ürün suyunun kullanılabilirliğini ölçmek için takip edilmiştir.
Toplam azot	Prosesin azotlu madde giderim performansının belirlenmesi ve ürün suyunun kullanılabilirliğini ölçmek için takip edilmiştir.
Toplam fosfor	Prosesin fosfor maddesi giderim performansının belirlenmesi ve ürün suyunun kullanılabilirliğini ölçmek için takip edilmiştir.

Tablo 3.15'te, Tablo 3.11-3.14'te gösterilen analizleri yapmak için kullanılan kimyasal maddeler belirtilmiştir.

Tablo 3.15: Analizlerde Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.

Kimyasal adı	Temin Edilen Firma
Potasyum dihidrojen fosfat	Merck
Magnezyum sülfat	Tekkim
Kalsiyum klorür	Tekkim
Sodyum hidroksit	Merck
Sülfürik asit	Merck
Glukoz	Tekkim
Potasyum dikromat	Merck
Fenantrolin monohidrat	Merck
Demir II amonyum sülfat	Merck
Civa sülfat pentahidrat	Merck
Üre	Merck
Amonyum sülfat	Tekkim
Sodyum karbonat	Merck
5 µs referans iletkenlik çözeltisi	KS-5
100 µs referans iletkenlik çözeltisi	KS-100
84 µs referans iletkenlik çözeltisi	Hanna-84
1413 µs referans iletkenlik çözeltisi	Hanna-1413
5000 µs referans iletkenlik çözeltisi	Hanna-5000
12280µs referans iletkenlik çözeltisi	Hanna-12280
80000 µs referans iletkenlik çözeltisi	Hanna-80000
111800 µs referans iletkenlik çözeltisi	Hanna-111800
Demir II Sülfat Heptahidrat	Merck
Potasyum sülfat	Merck
Bakır sülfat	Merck
Sodyum tiyosülfat	Merck
Borik asit	Merck

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

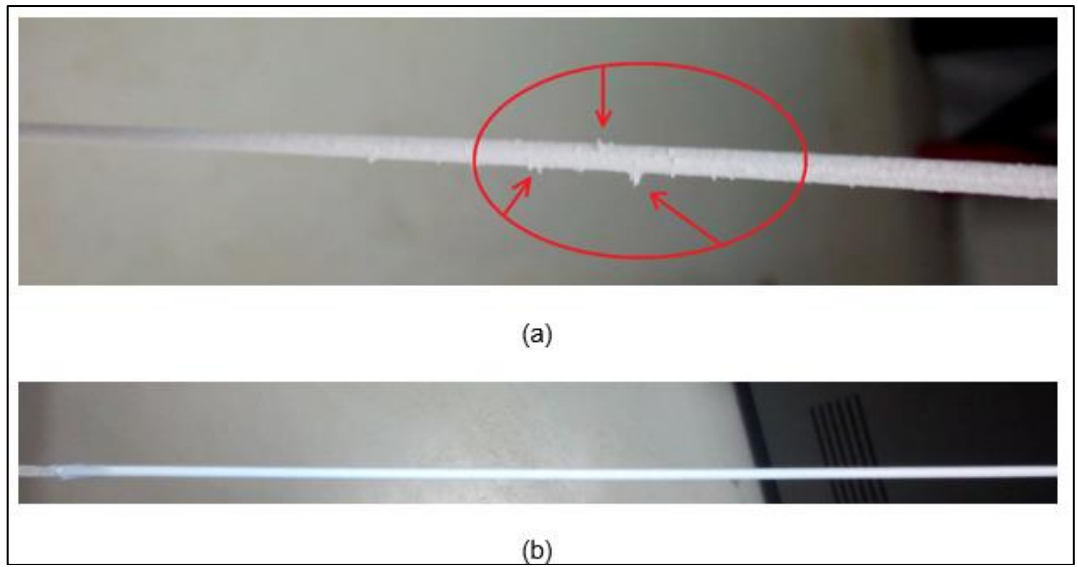
Bu çalışmada ile ilk defa tübüler nanofiber destek tabakalı ileri osmoz membranı üretilmiştir. Optimum işletme parametrelerini belirleyebilmek için her bir parametre deneyi sonrası literatürde yer alan bir ince film kaplama prosedürü SEM görüntülerinden seçilen en homojen nanofiber üzerine uygulanmıştır. Kaplama elde edilene kadar deney şartları optimize edilmeye devam edilmiştir. Kaplamanın oluşup oluşmadığı yine laboratuvar ölçekli İO düzeneği ile test edilmiştir.

4.1. İO Membran için Membran Destek Tabakasının Optimizasyonu ve Karakterizasyonu

İnce film kaplama ile ileri osmoz membranı üretebilmek için elektrospinning yöntemi ile üretilen nanofiber destek tabakasının destek tabakasının gözeneklilik bakımından MF mertebesinde (0,1-10 μm) olması ve farklı basınçlardaki akı/permeabilite ölçümlerinde de yüksek geçirgenlikte olması gerekmektedir. Ayrıca ara yüzey polimerizasyonu yöntemiyle oluşturulacak ince filmin yarı seçici geçirgen bir membran meydana getirebilecek yapıda tam olarak meydana gelebilmesi için yüzeyinin mümkün mertebe pürüzsüz olması gerekmektedir. Kaplanacak destek tabaka ve ince filmin kalınlıkları ise ileri osmoz membranının akı ve kirlenme gibi performans özellikleriyle ilgilidir. Bu nedenle öncelikle destek tabakaya yönelik optimum nanofiber membranını elde edebilmek için takip eden başlıklarda belirtildiği gibi farklı işletme şartlarında optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

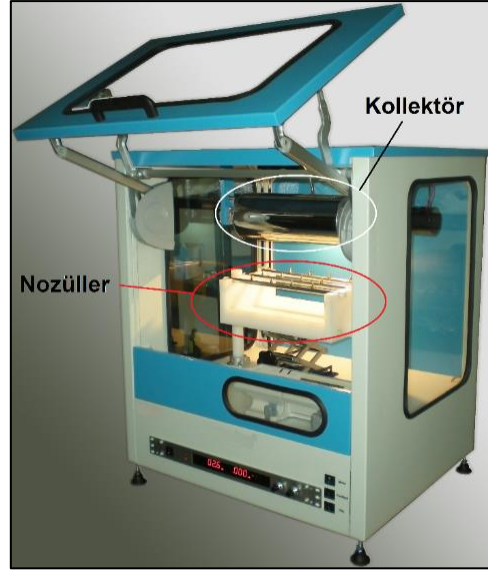
Tez kapsamında, elektrospinningte (nanofiber üretimi) araştırılan bir parametrenin optimum değerine karar verilirken düz tabaka nanofiber ya da hallov fiber membranlarda olduğu gibi üretilen nanofiberlerin tamamında SEM, akı, yüzey yükü, temas açısı ve por çapının belirlenmesi gibi karakterizasyon analizleri gerçekleştirilememiştir çünkü nanofiber üretiminde ise mevcut elektrospinning cihazı ile 2 saatlik bir denemede ancak 25 cm'lik bir adet fiber elde edilebilmektedir. Bu miktar hem analizler hem de ince film kaplamaları için yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, karakterizasyon analizleri yerine fiber üretimi ilk etapta gözleme dayalı yürütülmüştür. Yüzeyi homojen olmayan, üzerindeki topaklanma/damla oluşumu (beads) gözle fark edilebilen nanofiberin üretim prosesi tamamlanmadan durdurulmuş,

yeni üretime başlanmıştır. Üretim sonunda da homojen yapı elde edilememişse, yine deney şartı değiştirilerek bir başka denemeye geçilmiştir. Bu duruma örnek teşkil eden bir fiber üretim aşaması ve sonucu Şekil 4.1’de verilmiştir. Nanofiber yüzeyinde topak oluşumuna bir veya birden fazla parametrenin etkisi olabilmektedir. Bunlar ilerleyen maddelerde tartışılmıştır. Yarıda kesilen ve yeniden başlanan nanofiber üretim deneyleri sebebiyle yaklaşık 300 metre makaron (destek ipi) tüketilmiştir. Bunlardan sadece üretimi tamamlanabilen deneyler ilgili parametreyi temsil edici olarak aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

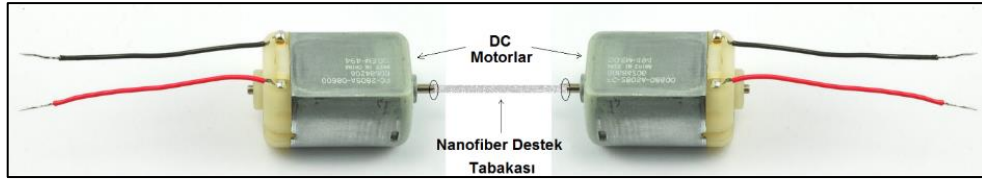


Şekil 4.1: a) Çalışmada Elde Edilen ve Pürüzlü Bir Yüzeye Sahip Bir Nanofiber, b) Çalışmanın İleriki Aşamalarında Elde Edilmiş Pürüzsüz Bir Yüzeye Sahip Nanofiber.

Literatürde yer alan ve laboratuvar ölçekli çalışmalarda kullanılan elektrospinning cihazlarındaki fiber kollektörü genellikle düz tabaka membranlar için geliştirilmiştir. Tipik bir laboratuvar ölçekli elektrospinning cihazı Şekil 4.2.a’da gösterilmiştir. Kollektör üzerine yaklaşık A4 boyutunda bir dokuma olmayan destek tabaka sarılarak sabitlenmekte ve nanofiberler bu tabaka üzerine kaplanmaktadır. Tez kapsamında, elektrospinning cihazındaki kollektör (drum) yerinden çıkarılarak, karşılıklı eşdeğer özellikte iki adet DC motor takılmış ve nanofiber kaplanacak iplik (makaron) destek tabaka bu motor uçlarına tutturularak gergin hale getirilmiştir (Şekil 4.2.b).



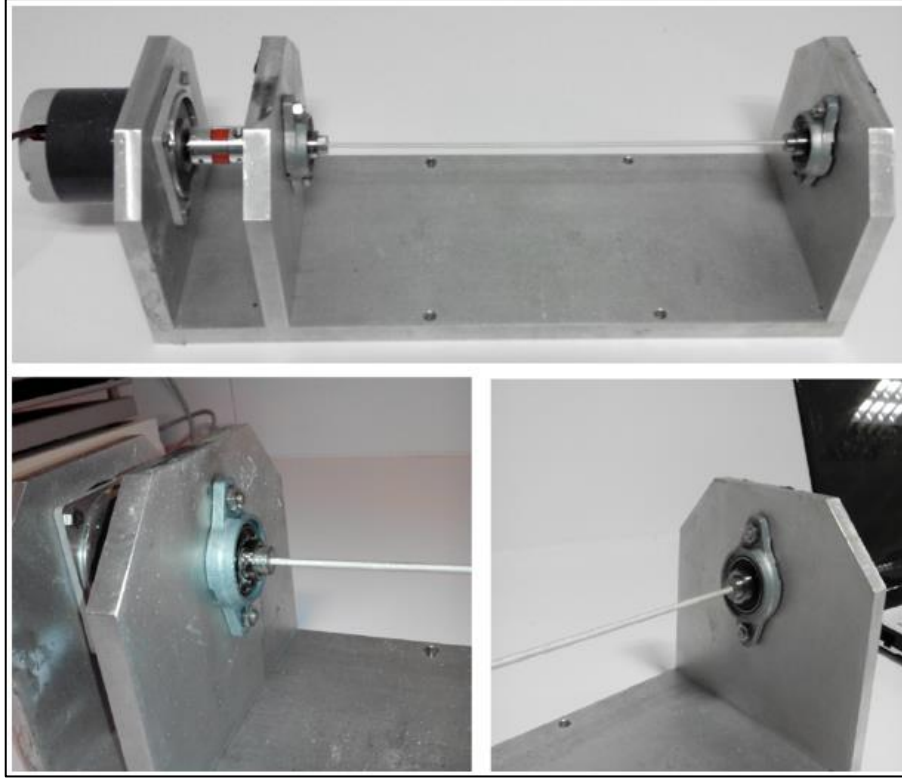
a)



b)

Şekil 4.2: a) Laboratuvar Ölçekli Bir Elektrospinning Cihazı b) Tübüler Nanofiber Üretebilmek İçin Destek Tabakanın Kendi Etrafında Dönmesini Sağlayan DC Motorlar.

Tezde tübüler nanofiber üretimine yukarıda şekli verilen DC motor içeren sistemle başlanmış, ön denemeler motor dönme hızı, nozül sayısı ve nozül şekli değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Bu tez ile literatürde ilk kez tübüler nanofiber üretileceğinden ve dolayısıyla öngörülemeyen proses şartlarıyla karşılaşıldığından, daha önce düz tabaka nanofiber membran üretiminde de kullanılan bu cihaz ile üretim, oldukça uzun sürmüş ancak ince film kaplama ve modül üretimi aşamaları nispeten daha hızlı ilerlemiştir. MEMTEK bünyesinde düz tabaka membran üretimine göre tasarlanmış mevcut elektrospinning cihazı ve DC motorlar ile yapılan denemelerden sonra kollektör kısmının modifiye edilmesine karar verilmiş ve düz tabaka nanofiber üretiminde kullanılan tambur çıkarılarak yerine, üzerine tübüler ipliğin (makaron) geçirilebileceği 1,5 mm çapında iletken bir çubuk takılmıştır. Modifiye edilen kısmın çeşitli açılardan gösterimi Şekil 4.3'tedir.



Şekil 4.3: Elektrosinning Cihazının Tamburunun Modifiye Edilmiş Hali.

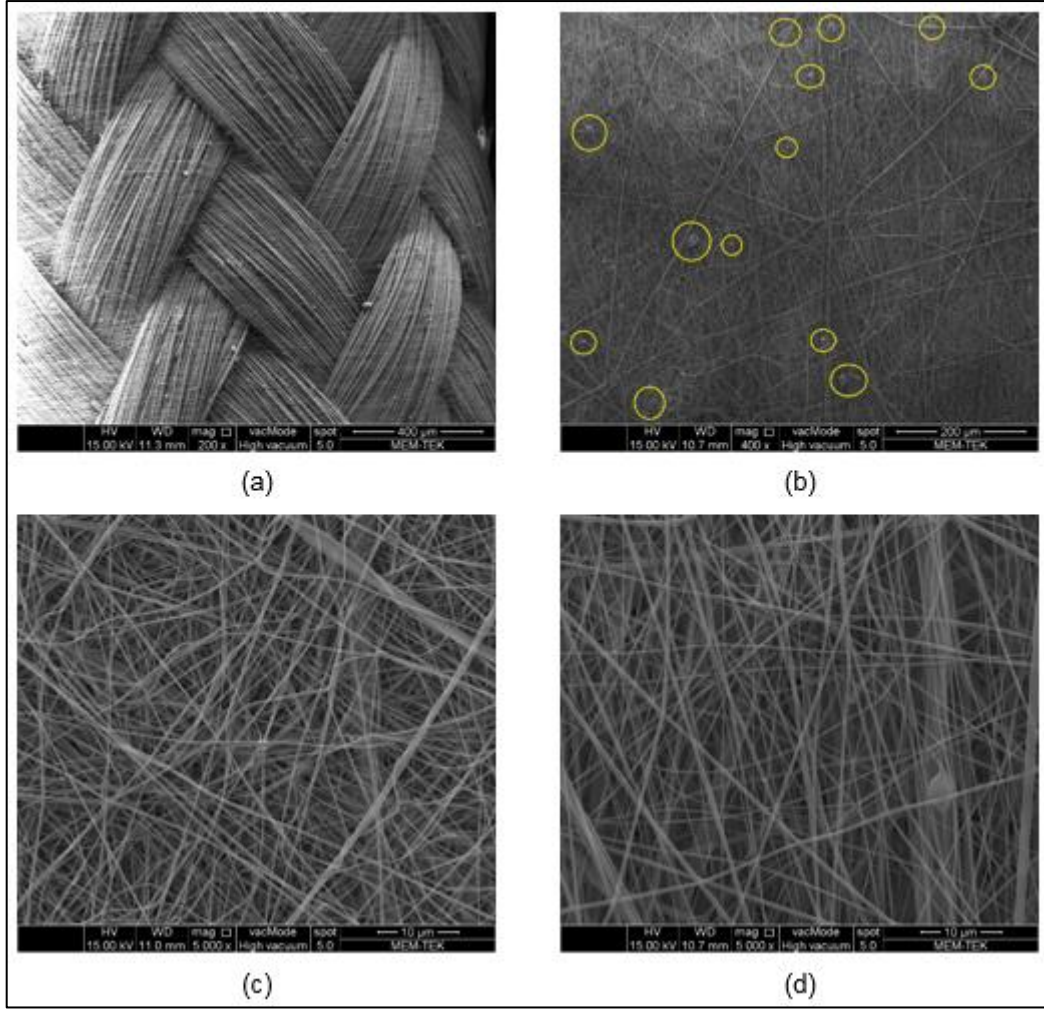
4.1.1. Polimer Besleme Hızının Etkisi

Elektrosinning prosesinde homojen nanofiber dağılımı elde edebilmek için polimer besleme hızının optimize edilmesi gerekmektedir. Düşük çözelti hızlarında nozül ucunda damla birikmesi meydana gelip, buharlaşma oluşmazken, çok yüksek hızlarda ise elektrosprey durumu meydana gelebilmekte, heterojen bir fiber dağılımı ortaya çıkmaktadır [193]. Nanofiber destek tabakasına polimer besleme hızının etkisini belirleyebilmek için polimer çözeltisi konsantrasyonu, nozüllerin ipliğe (kollektör-makaron) uzaklığı, uygulanan gerilim ve elektrosinning süresi gibi parametreler sabit tutulmuştur. Polimer besleme şiringası 6-15 ml/saat hızlarında işletilmiştir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: Polimer Besleme Hızının Etkisinin Araştırıldığı Deneylerin Şartları.

Deney No./Parametre	Besleme Hızı (ml/saat)	Polimer (PAN) miktarı (%)	Süre (dak.)	Nozul- ip arası mesafe (cm)	Voltaj (Kv)	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Süre (dak.)
1	6	8	120	15	20	170	120
2	7	8	120	15	20	170	120
3	8	8	120	15	20	170	120
4	9	8	120	15	20	170	120
5	10	8	120	15	20	170	120
6	11	8	120	15	20	170	120
7	12	8	120	15	20	170	120
8	13	8	120	15	20	170	120
9	14	8	120	15	20	170	120
10	15	8	120	15	20	170	120

Elektrospinning prosesinde genellikle polimer çözeltisi polarizasyon için yeterli zamana sahip olabilmesi için düşük akış hızı daha çok tavsiye edilmektedir. Eğer akış hızı çok yüksek olursa, kolektöre ulaşmadan önce kısa kuruma zamanından dolayı düzgün ve pütürlü fiberden ziyade ufak topakçıklı ve kalın fiberlerin oluştuğu bildirilmektedir [201]. Besleme hızı deneylerinden elde edilen bazı SEM görüntüleri aşağıda gösterilen Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4: Farklı Polimer Besleme Hızlarında Üretilmiş Nanofiberlerin SEM Görüntüleri a) Destek Makaron Tabakanın Ham Görüntüsü, b) Besleme Hızının 15 ml/saat Olduğu Nanofiberler (Oluşan Topaklar (Beads) Sarı ile İşaretlenmiştir), c) Besleme Hızının 8 ml/saat Olduğu Nanofiberler, d) Besleme Hızının 12 ml/saat Olduğu Nanofiberler).

Besleme hızı belirleme deneylerinde fiziksel olarak dış tabakası nanofiber ile tamamen örtülmüş olan 8 ve 12 ml/saat durumları tespit edilmiştir. Daha az polimer tüketimi ve fiberlerin daha sıkı dizilimleri sebebiyle 8 ml/saat besleme hızı optimum olarak seçilmiştir (Şekil 4.4) Seçilen fiber ince film kaplanarak İO düzeneğinde test edilmiştir. Yüksek ters tuz akısı ve tuz tutunumunun gerçekleşmemesi sebebiyle optimizasyona devam edilmiştir.

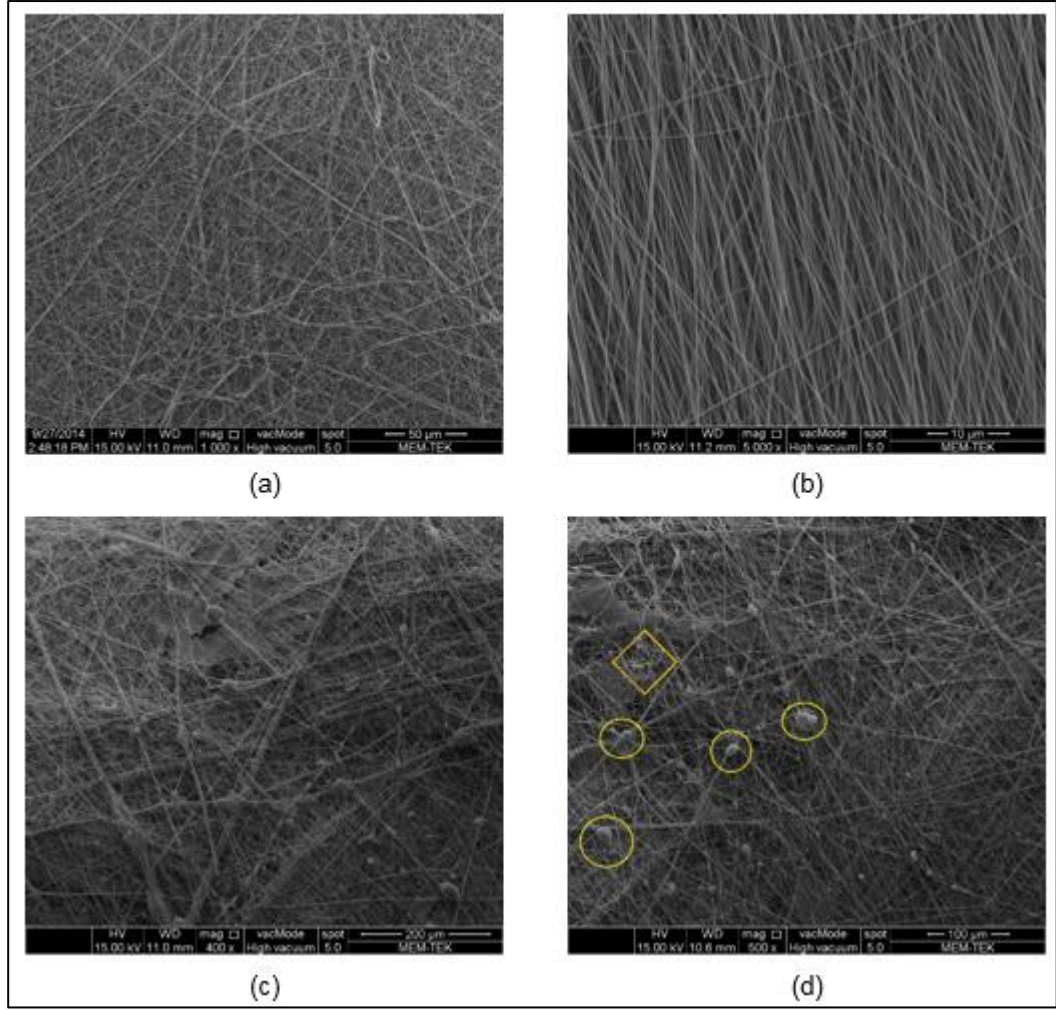
4.1.2. Polimer Konsantrasyonun Etkisi

İnce film kaplanacak destek tabaka membranlarında ara yüzey etkileşimlerinin ve kaplamanın tam olarak gerçekleşmesi için destek tabaka yüzeyinin pürüzsüz olması istenmektedir [202]. Bu pürüzsüzlüğü sağlayan parametrelerden biri de polimer çözeltisi konsantrasyonudur. Konsantrasyon düşük olduğunda polimerik mikro-nano partiküller oluşmaktadır. Konsantrasyon arttığında ise ufak topakçıkların (beads) oluşumu ve sayısı artmaktadır [133], [134]. Konsantrasyonun çok yüksek olması halinde ise nano ölçekte fiberler yerine helezon şekilli mikro şeritler gözlemlenmektedir [123].

Nanofiber destek tabakasına polimer konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek için polimer besleme hızı, nozüllerin ipliğe (kollektör) (makaron) uzaklığı, uygulanan gerilim ve elektrospinning süresi gibi parametreler sabit tutulmuştur. Dimetilformamid (DMF) çözeltisi içerisinde ağırlıkça % 8-12 PAN polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Deney şartları Tablo 4.2’de, SEM görüntüleri ise Şekil 4.5’te sunulmuştur.

Tablo 4.2 Polimer Konsantrasyonunun Etkisinin Araştırıldığı Deneylerin Şartları.

Deney No./Parametre	Besleme Hızı (ml/saat)	Polimer (PAN) miktarı (%)	Süre (dak.)	Nozül-ip arası mesafe (cm)	Voltaaj (Kv)	Isıl İşlem Sıcaklık (°C)	Isıl İşlem Süre (dak.)
1	8	8	120	15	20	170	120
2	8	9	120	15	20	170	120
3	8	10	120	15	20	170	120
4	8	11	120	15	20	170	120
5	8	12	120	15	20	170	120



Şekil 4.5: Farklı Polimer Konsantrasyonlarında Üretilmiş Nanofiberlerin SEM Görüntüleri a) % 9 PAN Kullanılan Nanofiberler, b) % 10 PAN Kullanılan Nanofiberler, c) % 11 PAN Kullanılan Nanofiberler, d) % 12 PAN Kullanılan Nanofiberler (Bazı Polimer Topakçıkları Bir Çember İçine Alınarak Gösterilirken, Köşeli Çerçeve İçerisinde ise Bir Helezonik Fiber Görülmektedir).

Şekil 4.5.'ten görüldüğü üzere polimer konsantrasyonu artırıldığında fiberlerin büyük topakçık oluşturma eğiliminde olduğu görülmektedir. DMF çözeltisi içerisindeki PAN yüzdesi artırıldığında çözelti viskozitesi de artmaktadır. Düşük viskoziteye sahip çözelti kullanıldığında ufak topakçıklar (beads) elde edilirken, çözelti uygun viskoziteye sahip ise sürekli fiberler elde edilebilmektedir [203]. Konsantrasyon deneyleri sonrasında Şekil 4.5'ten de görülebileceği gibi üzerinde topakçık oluşmayan fiberlerin elde edildiği % 10 konsantrasyon değeri optimum olarak seçilmiştir.

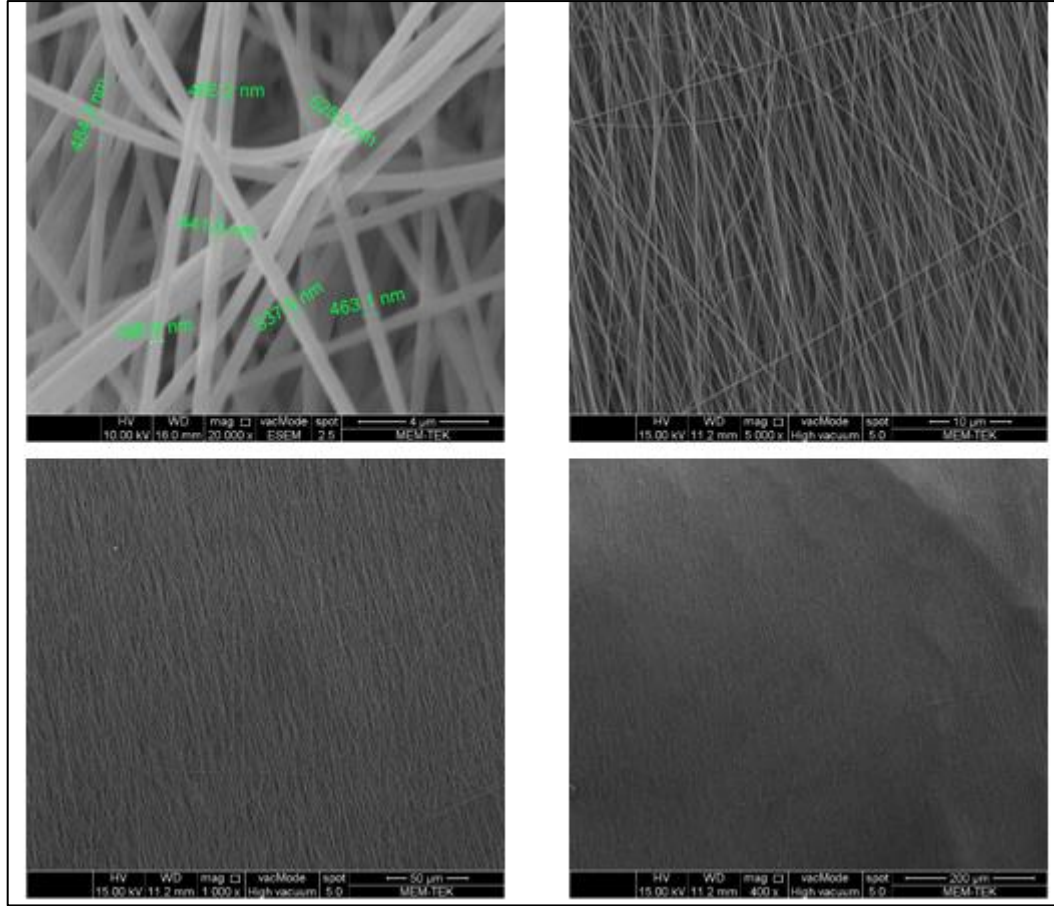
4.1.3. Kaplama Süresinin Etkisi

Elektrospining süresi, membran kalınlığını doğrudan etkileyen bir parametredir. Kalınlığın artmasının gözenek boyutunu küçülttüğü ve sıvı giriş basıncını artırdığı bildirilmektedir [204]. Nanofiber kalınlığı ileri osmoz membranının verimini de etkilemektedir. Çünkü ince filmin ara yüzey polimerizasyonu ile tutulduğu nanofiber tabakanın destek tabakaya (bu çalışmada makaron ip) tutunması (adhezyon) gerekmektedir. İO membranı ancak bu şekilde atıksu ortamındaki hidrodinamik şartlara dayanım gösterebilmektedir [205]. Nanofiber-makaron ip etkileşimini sağlayan parametre ise ısıtma işlemidir (post-treatment). Ayrıca nanofiber kaplamadan sonra uygulanan ısıtma işleminin membran gözenek boyutu dağılımı ile mekanik ve termal özelliklerini iyileştirdiği bildirilmektedir [188], [206]. Ancak ısıtma işleminin nanofiber-makaron etkileşimine yardımcı olabilmesi için nanofiberin makaron destek tabakasına temas ettiği yüzeye nüfuz edebilmesi gerekmektedir. Önceki deneylerde 120 dakika süresince kaplama yapılırken, takip eden beş deneyde süre azaltılarak elektrospining denenmiştir. Deney şartları Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Kaplama Süresinin Etkisinin Araştırıldığı Deneylerin Şartları.

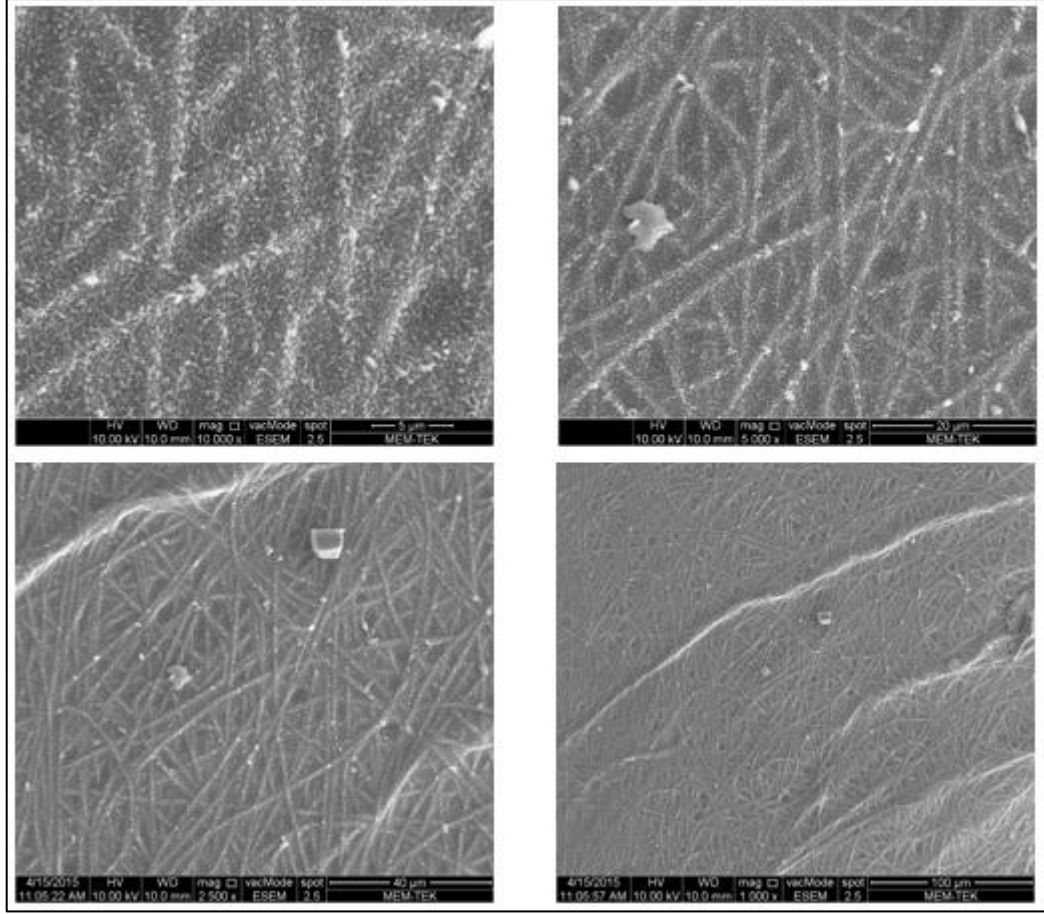
Deney No./Parametre	Besleme Hızı (ml/saat)	Polimer (PAN) miktarı (%)	Süre (dak.)	Nozul- ip arası mesafe (cm)	Voltaj (Kv)	Isıl İşlem Sıcaklık (°C)	Isıl İşlem Süre (dak.)
1	8	10	20	15	20	170	120
2	8	10	40	15	20	170	120
3	8	10	60	15	20	170	120
4	8	10	80	15	20	170	120
5	8	10	100	15	20	170	120

Nanofiber kaplama süresinin 20 dakika olduğu fiber ağının farklı ölçeklerde SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6: Nanofiber Kaplama Süresinin 20 Dakika Olduğu Fiber Ağının Farklı Ölçeklerde SEM Görüntüleri.

Üretilen beş fiberin hepsi için de ince film kaplama denenmiş, kaplı membranlardan sadece 20 dakikalık deney sonucu üretilen membranda tuz tutunumu gerçekleşmiştir. Aynı deney şartlarında tekrar üretim yapılarak numunelerde SEM analizi yapılmış, bu ileri osmoz membranına ait SEM görüntüleri 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Nanofiber Kaplama Süresinin 20 Dakika Olduğu Fiber Ağının İnce Film Tabakasının Farklı Ölçeklerde SEM Görüntüleri.

İFK kaplama ve ileri osmoz düzeneğindeki denemelerle ilgili detaylar Bölüm 4.2’de verilmiştir. Tez kapsamında elde edilen nanofiber membranının optimum işletme şartları ve literatürdeki benzer membran üretimindeki bazı işletme şartlarının mukayesesi Tablo 4.4’de sunulmuştur.

Tablo 4.4: Literatürde Yer Alan Nanofiber Membran Üretimindeki İşletme Şartları.

Membran Tipi	Polimer türü	Polimer miktarı (%)	Solvent Türü	Besleme Hızı (ml/saat)	Süre (dak.)	Nozül-ip arası mesafe (cm)	Voltaj (Kv)	Son işlem (post treatment) sıcaklık (°C)	Son işlem (post treatment) süre	Ref.
Düz tabaka	PSf ve PES	25 ve 20	DMF ve NMP (bi solvent sistem)	0.6	Belirtilmemiş	16	27.5	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	[131]
Düz Tabaka	PVDF	8	DMF	1.8	Belirtilmemiş	12-15	27-30	Etüv de 50 C de, 150 C de	1 gece, 1h ısıt pres	[207]
Düz Tabaka	PAN/CNT	13/0.25	DMF	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	15	20 KV	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	[208]
Düz Tabaka	Nylon 6	15-25	Formik asit	0.2-0.3		5-11	12-18	Ortam sıcaklığı	24 saat	[209]
Düz Tabaka	PAN	4-12	DMF	0.6-1.2		10-18	14-20	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	[210]
Düz Tabaka	PAN	14	DMF	0.293		20	11	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	[211]
Düz Tabaka	PAN	4-10	DMF	0.5		25	40	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	[212]
Düz Tabaka	PAN	3-10	DMF/H ₂ O	1.2		13	15	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	[213]
Düz Tabaka	PVDF	5	DMF/Aseton		180	12	28	60 °C- 170 °C	1 Gece-1 saat	[214]
Düz Tabaka	PVDF	18	DMF	2	Belirtilmemiş	18	18	Oda sıcaklığı	24 saat	[215]
Düz Tabaka	PSf	20	DMF	1.5	30	15	12	Oda sıcaklığı	48 saat	[216]

4.2. Optimize Edilen Membranların İnce Film Kaplanması ve Membran Modüllerinin Üretilmesi

PAN polimerinden üretilen ve optimum olarak seçilen tübüler nanofiber membranları literatürde yaygın olarak kullanılan ara yüzey polimerizasyonu yöntemine göre ince film kaplanmıştır. Kaplanan destek tabaka membran türünün her ikisi de fiziksel yapı olarak düz tabaka (flat-sheet) membranlardan farklı olduğundan kaplama prosesi de farklı olmaktadır. Fiberin yüzeyinin her bir monomerle tam olarak ıslatılması gerekmektedir.

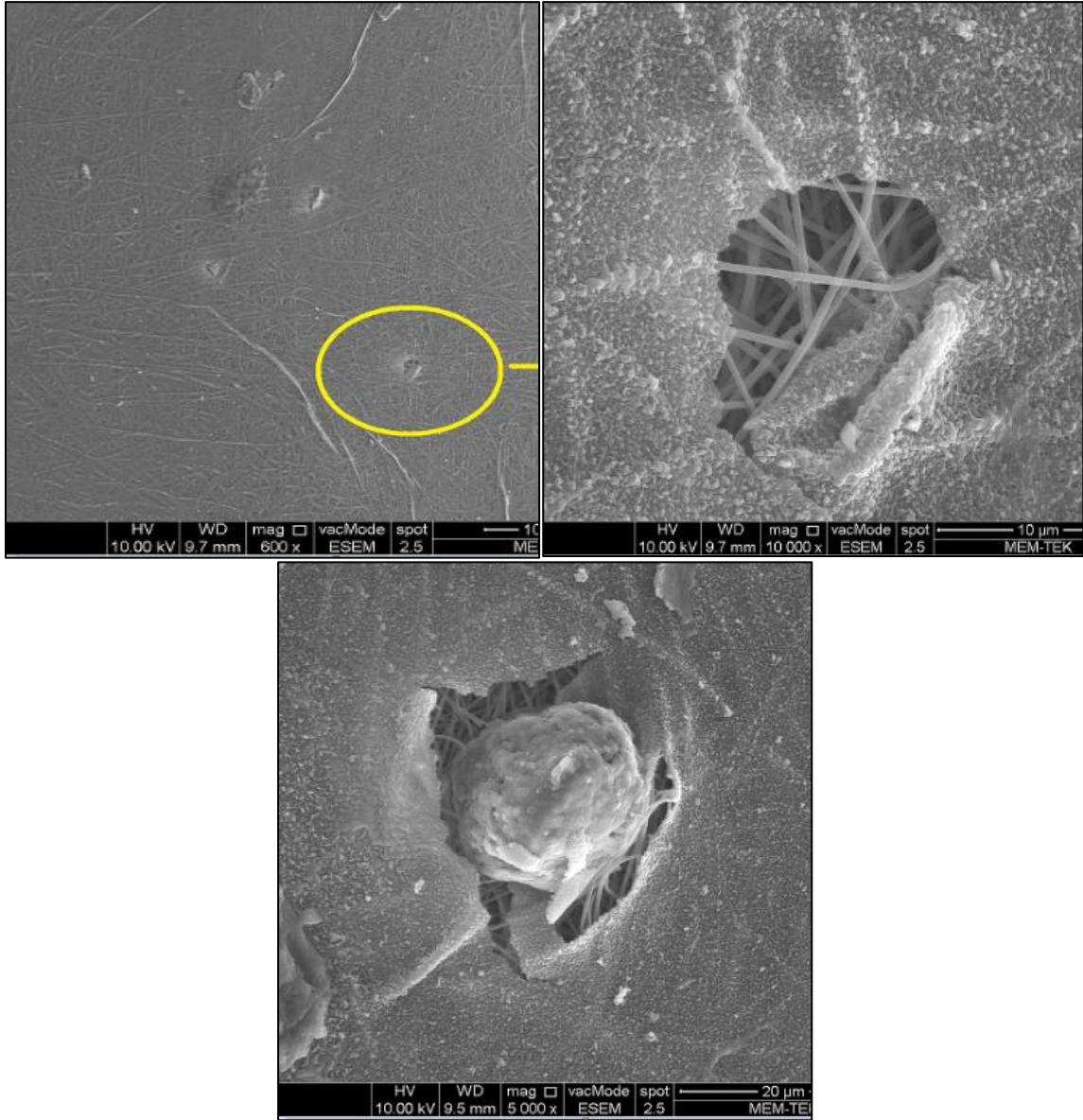
Nanofiber tabakanın üzerine poliamid aktif tabakanın hazırlanması esnasında PAN tabakanın amin çözeltisi içerisine daldırıldıktan sonraki durumu poliamid tabakanın düzgün bir şekilde oluşması açısından çok önemlidir. Kırılgan ve sabit olmayan, dağılan bir PA tabakası oluşmaması için nanofiber tabakanın MPD içerisine daldırıldıktan hemen sonra çıkarılıp TMC içerisine daldırılmaması, bu daldırma işleminin de optimize edilmesi gerekmektedir. Membran MPD çözeltisi ile optimum bir şekilde doyurulduğunda, MPD çözeltisi nanofiber destek üzerinde çok ince bir şekilde bulunacak ve sadece bu yüzeyde TMC ile reaksiyona girip PA tabaka oluşturacaktır. Bu nedenle fiberin her bir monomerde bekletme süresinden monomerin konsantrasyonuna kadar bir dizi parametrenin optimize edilmesi gerekmektedir. Burada zamandan kazanmak için literatürde yaygın kullanılan çözelti konsantrasyonları ile ince film kaplama prosesine başlanmış, laboratuvar ölçekli ileri osmoz düzeneğinde kaplanmış membranın test edilmesi sonucuna göre kaplama veya son işlem (post-treatment) parametreleri değiştirilmiştir. Her bir fiber tek tek monomer çözeltilerine daldırılarak ıslatılmıştır. Kaplama prosesine ait bazı denemeler Şekil 4.8’de sunulmuştur.



Şekil 4.8: Fiberlerin İnce Film Kaplama Denemeleri

4.2.1. Tübüler Nanofiber Membranların İnce Film Kaplanması ve Laboratuvar Ölçekli İleri Osmoz Düzeneginde Denenmesi

Nanofiber membranların İFK prosesindeki deney şartları aşağıdaki Tablo 4.5'te verilmiştir. İnce kaplama parametreleri kadar nanofiber üretiminin de optimize olması gerekmektedir. Yüzeyde oluşan polimer topakçıkları (beads) membran yüzeyinin homojen morfolojisini bozmakta, kaplamanın tam olarak gerçekleşmemesine sebep olmaktadır. Tez çalışmalarında membranlar arasında rastlanan böyle bir durumun SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9: İnce Film Kaplı Nanofiber Tübüler Membranının Yüzeyindeki Film Tabakasında Meydana Gelen Çeşitli Deformasyonlar.

Tablo 4.5’te tübüler nanofiber destek tabakalı membranın ince film kaplama prosesinde kullanılan parametreler ve deney şartları gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Tübüler Nanofiber Destek Tabakalı Membranın İnce Film Kaplama Prosesinde Kullanılan Parametreler ve Deney Şartları.

İFK Şartı Kod	Nanofiber üretim Süresi (dk)	Membran İçeriği (% 10 PAN)	Membran Çeşidi & Üretim Şartı	MPD Kons.	TMC Kons.	MPD Bekletme Süresi	Kurutma Süresi	TMC Bekletme Süresi	Isıl İşlem	Diğer İşlemler (metanol, hegzan vb)
1	15	Tübüler nanofiber (1 saat 2M NaOH da bekletildi)	180°C de 2 saat bekletilen	% 3,5 w/w	% 0,15 TMC	15 dk	30 sn hava ile	4 dk	1 dk havada kuruttuktan sonra 70°C 5 dk	Saf suda bekletme
2	15	Tübüler nanofiber (2 saat 2M NaOH da bekletildi)	180°C de 2 saat bekletilen	% 3,5 w/w	% 0,15 TMC	15 dk	60 sn hava ile	4 dk	1 dk havada kuruttuktan sonra 70°C 5 dk	Saf suda bekletme
3	15	Tübüler nanofiber (2 saat 2M NaOH da bekletildi)	180°C de 2 saat bekletilen	% 3,5 w/w	% 0,15 TMC	15 dk	30 sn hava ile	2 dk	1 dk havada kuruttuktan sonra 70°C 5 dk	Saf suda bekletme
4	15	Tübüler nanofiber (2 saat 2M NaOH da bekletildi)	180°C de 2 saat bekletilen	% 3,5 w/w	% 0,15 TMC	30 dk	30 sn hava ile	4 dk	1 dk havada kuruttuktan sonra 70°C 5 dk	Saf suda bekletme
5	20	Tübüler nanofiber (1 saat 2M NaOH da bekletildi)	180°C de 2 saat bekletilen	% 3,5 w/w	% 0,15 TMC	15 dk	30 sn hava ile	4 dk	1 dk havada kuruttuktan sonra 70°C 5 dk	Saf suda bekletme
6	20	Tübüler nanofiber (2 saat 2M NaOH da bekletildi)	180°C de 2 saat bekletilen	% 3,5 w/w	% 0,15 TMC	15 dk	60 sn hava ile	4 dk	1 dk havada kuruttuktan sonra 70°C 5 dk	Saf suda bekletme
7	20	Tübüler nanofiber (2 saat 2M NaOH da bekletildi)	180°C de 2 saat bekletilen	% 3,5 w/w	% 0,15 TMC	15 dk	30 sn hava ile	2 dk	1 dk havada kuruttuktan sonra 70°C 5 dk	Saf suda bekletme
8	20	Tübüler nanofiber (2 saat 2M NaOH da bekletildi)	180°C de 2 saat bekletilen	% 3,5 w/w	% 0,15 TMC	30 dk	30 sn hava ile	4 dk	1 dk havada kuruttuktan sonra 70°C 5 dk	Saf suda bekletme

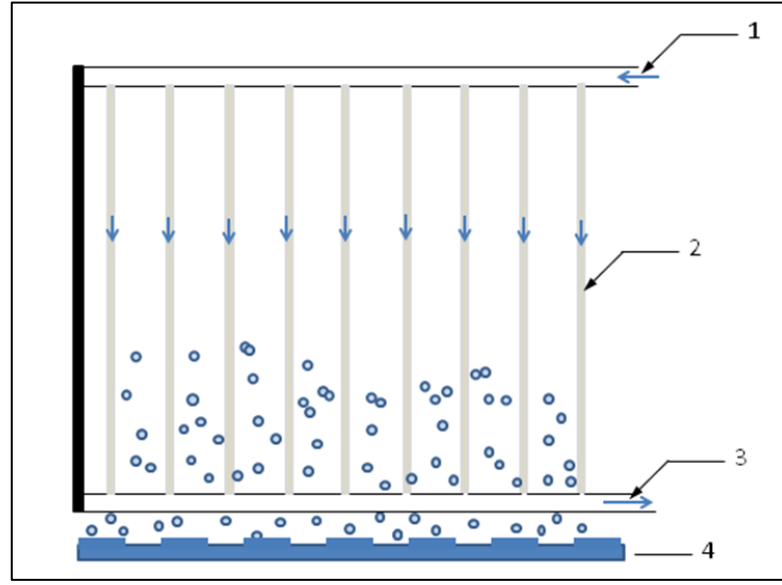
Tablo 4.5’te belirtilen ince film kaplama şartlarına göre elde edilen PAN tübüler nanofiber destekli ileri osmoz membranlarının laboratuvar ölçekli ileri osmoz düzeneğinde test edilmesiyle elde edilen su akısı (J_w), ters tuz akısı (J_s) ve J_s/J_w değerleri verilmiştir. Bütün denemelerde çekme çözeltisi olarak 0,5 M NaCl kullanılırken besleme ve konsantre hızları 1/1 olarak ayarlanmıştır. Her bir deneme için düzenek 3 saat işletilmiş, veriler 15 dakikada bir toplanmıştır. Hesaplamalar için çekme çözeltisinin tartımını almak üzere bir analitik terazi ve besleme çözeltisinin iletkenliğini ölçmek için de bir iletkenlik ölçer kullanılmıştır. İşletme sonundaki su akısı, ters tuz akısı, ortalama tuz tutunumu ve J_s/J_w (su akısı/ters tuz akısı) değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir. En iyi performansı İFK-5 membranı göstermiştir.

Tablo 4.6: Farklı İşletme Şartlarında Üretilen ve İnce Film Kaplanan Tübüler Nanofiber İO Membranlarının Performans Göstergeleri (1/1 besleme ve konsantre hız oranında).

Nanofiber İFK Şartı	İşletme Süresinin Sonundaki Su Akısı (LMH)	İşletme Süresinin Sonundaki Ters Tuz Akısı (GMH)	% Ortalama Tuz Tutunumu	İşletme Süresinin Sonundaki J_s/J_w
1	58	18	99.2	0.31
2	76	30	98	0.39
3	54	235	96	4.35
4	140	163	97	1.16
5	60	3.2	99.99	0.053
6	52	10	99.76	0.19
7	30	8	96.28	0.26
8	20	6	99.59	0.3

4.2.2. Membran Modüllerinin Üretilmesi

Dâhili MBR sisteminde kullanılacak membran modülü TuNFO membranların istenilen sayı ve boyda üretilerek tek tarafları kapalı olan iki boru arasına ya da iki şapka arasında sabitlenmesi suretiyle üretilmiştir. Membranların iç kısmından çekme çözeltisi geçerken, dış yüzeyleri biyoreaktör içerisinde atıksu ile temas halinde olacaktır (Şekil 4.10).



a)



b)

Şekil 4.10: Tez Kapsamında Üretilmiş Dahili Tipte TuNFO Membran Modülünün a) Şematik, b) Gerçek Gösterimi.

4.3. Tübüler Nanofiber İleri Osmoz Membranının Laboratuvar Ölçekli Dâhili MBR’lerde Sentetik Evsel Atıksu ile Denenmesi

Bu tezin kapsamı, TuNFO membranının dâhili MBR’de sentetik evsel atıksu kullanılarak değerlendirilmesidir. Bu tez kapsamındaki çalışmaların desteklendiği ÇAYDAG-113Y340 No’lu TÜBİTAK projesi kapsamında yürütülen diğer bir tez çalışmasında ise, TuNFO membranı harici MBR’de kullanılmış, MBR içerisinde batık olarak yer alan bir UF’nin çıkış suyu TuNFO’ya gönderilmiştir. Proseste, TuNFO’dan sonra kullanılan TO membranı çekme çözeltisini seyreltmış ve seyrelen çekme çözeltisi TO sistemine geri devredilirken, TO konsantresi de TuNFO membranının çekme çözeltisi olarak kullanılmıştır. Grafiklerde yer alan harici MBR’ye ait veriler, bahsedilen diğer tez çalışmasına ait olup aynı prensip ile çalışan iki MBR sisteminin aynı işletme parametrelerinde 90 gün boyunca işletilip mukayese edilerek, TuNFO membranının dâhili sistemdeki performansının daha iyi anlaşılması için sunulmuştur. Bundan dolayı Bölüm 4.3.’de sunulan grafikler, dâhili ve harici sistemlerin birebir aynı şartlarda işletildiği 90 günlük işletmeye ait verileri içermektedir.

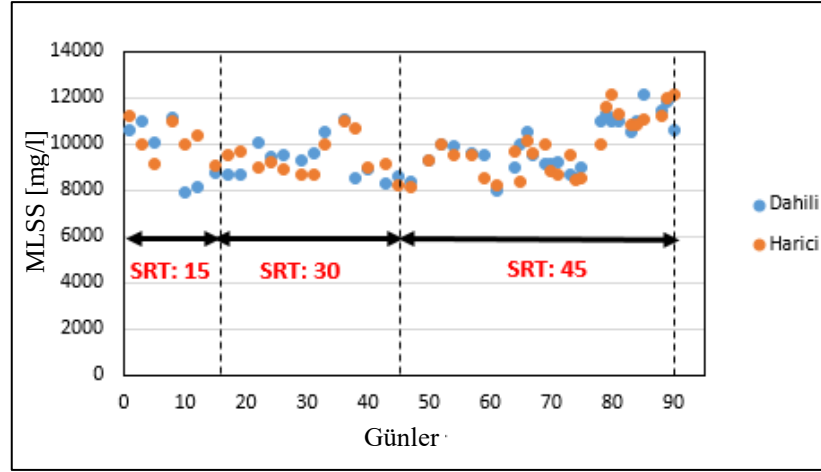
4.3.1. İşletme Şartları

- Biyoreaktörde MLSS ve MLVSS Konsantrasyonlarının İzlenmesi

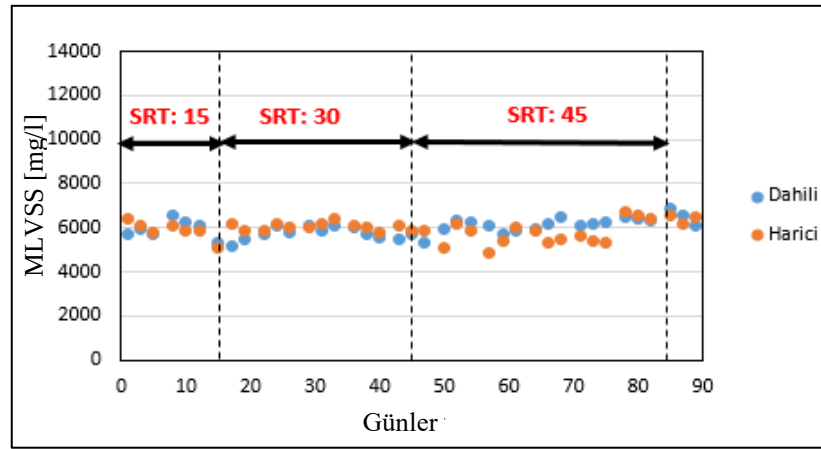
Dâhili MBR’de aynı hacimde çamur, aynı miktarda atıksu beslemesi yapılmıştır. Biyoreaktöre Paşaköy İleri Biyolojik Arıtma Tesisi’nin havalandırma havuzundan 20 L çamur konulmuştur. Membran modülü sisteme yerleştirilmeden önce yirmi gün boyunca MLSS ve MLVSS konsantrasyonlarının artırılması sağlanmıştır. Aşağıdaki konu başlığı altında bu konsantrasyonların membranlar ile işletme süresince değişimleri verilmiştir.

Konvansiyonel MBR sistemlerinde MLSS ve MLVSS miktarları hem membran kirlenmesi hem de biyoreaktördeki mikroorganizma faaliyeti açısından önemlidir. MLSS konsantrasyonu çamur-atıksu karışımının viskozitesini ve membran yüzeyindeki akısını da etkilemektedir. Yüksek MLSS konsantrasyonları membran yüzeyinde çamur bileşenlerinin birikim yapma ihtimalini de artırmaktadır [217], [218]. Özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında MLSS konsantrasyonu ve membran kirlenmesi arasında farklı çalışmalarda birbirinden farklı etkileşimler olduğu

raporlanmıştır. Buna göre MLSS konsantrasyonu < 6 g/L olduğunda membrandaki kirlenmenin düşük olduğu bildirilmiş; 8-12 g/L MLSS konsantrasyonlarında membran üzerinde kirlenme etkisi saptanmamıştır. Bu konsantrasyon > 15 g/L olduğunda ise membran kirlenmesi artmıştır. Qiu and Ting çalışmalarında, 12,6 g/L gibi yüksek MLSS konsantrasyonlarında bile İO membranının kirlenmeye dayanıklı (anti-fouling) özelliğinden dolayı mikroporöz membrana göre önemli bir kirlenme meydana gelmemiştir [217], [218]. Bu durum, membran kirlenmesinde yüzey morfolojisinin etkili olmasıyla açıklanmakla birlikte, İO membranı, yüzey karakteristiği sebebiyle kirlenmeye daha az eğilimlidir. Tez kapsamında da orta/yüksek konsantrasyonlarda MLSS ile çalışılmıştır. Biyoreaktör içerisindeki MLSS ve MLVSS konsantrasyonları Şekil 4.11’de gösterilmektedir. Dâhili MBR ortalama olarak 9737 ± 1090 mg/L MLSS ile işletilmiştir.



a)



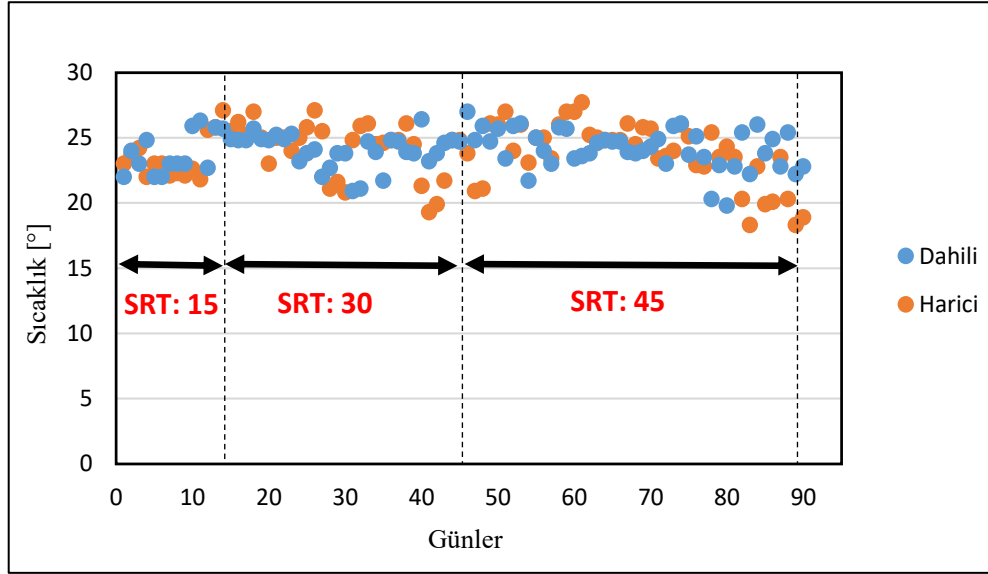
b)

Şekil 4.11: Sentetik Evsel Atıksu ve TNF-İO Membranı ile İşletilen MBR'lerde MLSS (a)'nin ve MLVSS (b)'nin Zamana Bağlı Değişimi.

Şekil 4.11'de ye göre farklı CBS'lerde MLSS (a) ve MLVSS'nin (b) benzer konsantrasyonlarda ve arzu edilen aralıkta (8-12 g/L) olduğu görülmektedir. Dâhili sistemde biyoreaktörün havalandırma ile birlikte iyi ve homojen karıştığı söylenebilir. Dâhili MBR ortalama olarak 6002±372 mg/L MLVSS ile işletilmiştir. Bu şartlarda MLVSS/MLSS oranı yaklaşık % 65 olmaktadır.

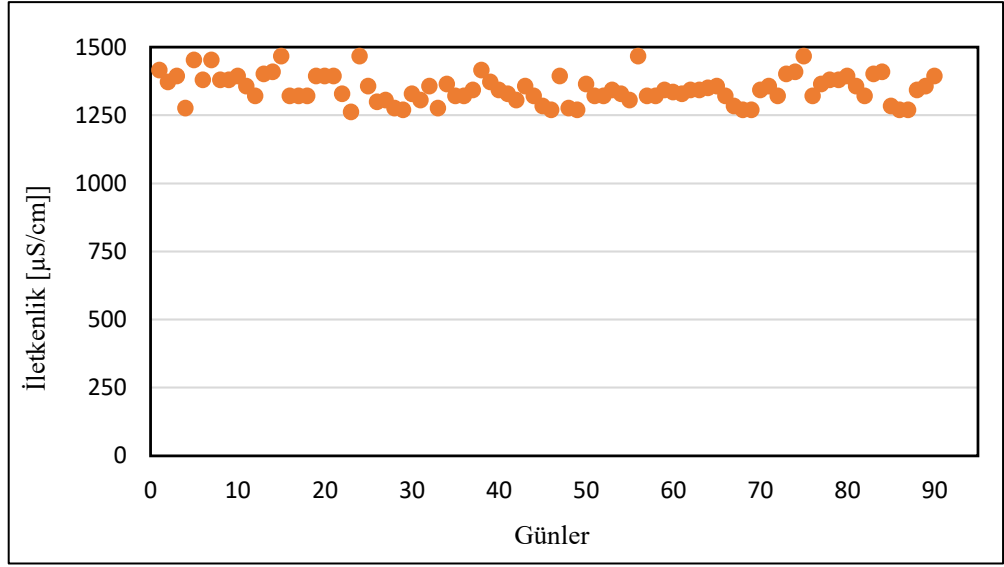
- Biyoreaktörde Sıcaklık ve İletkenliğin İzlenmesi

Dâhili İOMBR sisteminde biyoreaktör sıcaklığı günde iki kez sıcaklık probu ile ölçülerek ortalaması raporlanmıştır. Biyoreaktör içi sıcaklık değerleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir. İşletme süresinin tamamı için ortalama sıcaklık 24 °C’dir.

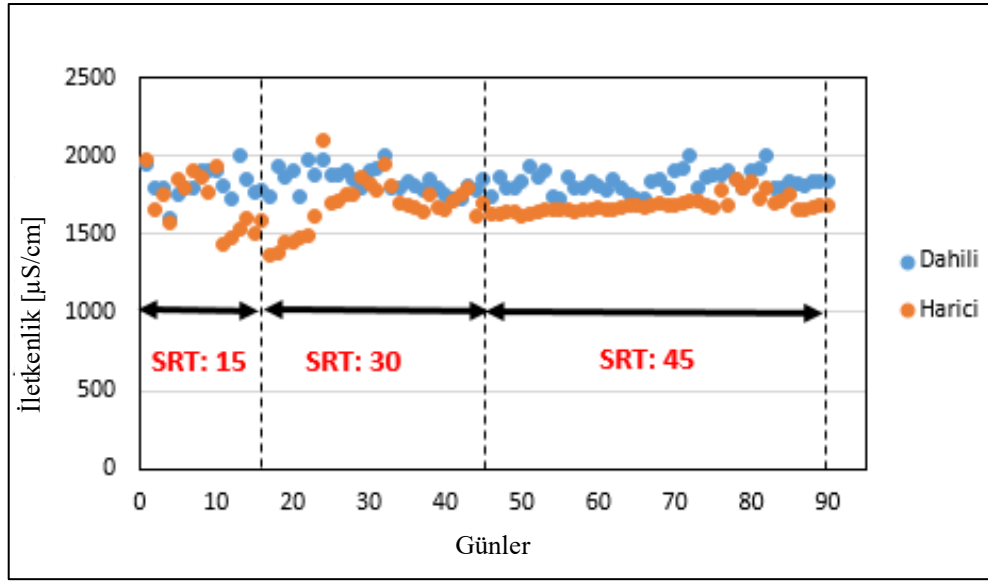


Şekil 4.12: Sentetik Evsel Atıksu ve TuNFO Membranı ile İşletilen MBR’lerde İşletme Süresince Sıcaklık Değişimi.

İOMBR sistemlerinin atıksu beslemesi yapılan tank içinde iletkenlik günde iki kez iletkenlik probu ile ölçülerek ortalaması raporlanmıştır. Atıksu besleme tankı içi iletkenlik değerleri Şekil 4.13’de gösterilmiştir. İşletme süresinin tamamının ortalama iletkenliği $1348 \pm 52 \mu\text{S}/\text{cm}$ ’dir.



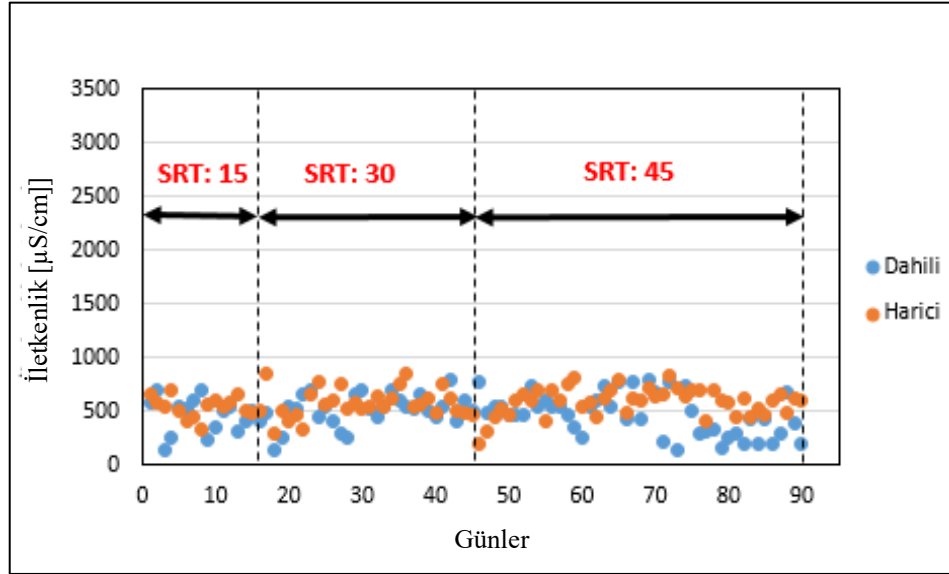
Şekil 4.13: MBR Sisteminde Atıksu Besleme Tankında İşletme Süresince İletkenlik Değişimi.



Şekil 4.14: Sentetik Evsel Atıksu ve TNF-İO Membranı ile İşletilen MBR’lerde İşletme Süresince İletkenlik Değişimi.

Dâhili MBR sisteminde biyoreaktör iletkenliği, tankın tabanında bulunan online iletkenlik probu ile ölçülerek ortalaması raporlanmıştır. Biyoreaktör içi iletkenlik değerleri Şekil 4.14’te gösterilmiştir. İşletme süresinin tamamı için tankların ortalama iletkenliği 1700 -1800 $\mu\text{S/cm}$ ’dir. Sentetik besleme atıksuyunun iletkenliğinin 1350 $\mu\text{S/cm}$ olduğu gözönünde bulundurulursa biyoreaktör içerisinde belirgin bir tuzluluk artışı olmadığı söylenebilir. Dâhili İOMBR sisteminde 0,5 M NaCl sulu çözeltisi olarak kullanılan ve tübüler membran içerisinde geçirilen çekme çözeltisi (~ 40.000

$\mu\text{S/cm}$) seyrelmiş çekme çözeltisi tankında biriktirilmekte ve tankta biriken çözeltinin iletkenliği $\sim 20.000 \mu\text{S/cm}$ olduğunda yüksek basınçlı pompa ile TO modülüne iletilmektedir. TO membranı konsantresi membrandan geçirilecek çekme çözeltisi hazırlamada kullanılırken süzüntü ise proses sonu ürün suyu olarak toplanmaktadır. Ürün suyuna ait iletkenlik değerleri Şekil 4.15'te gösterilmiştir. İOMBR/TO ile elde edilen ürün suyunun iletkenliği ortalama $400 \mu\text{S/cm}$ 'dir.

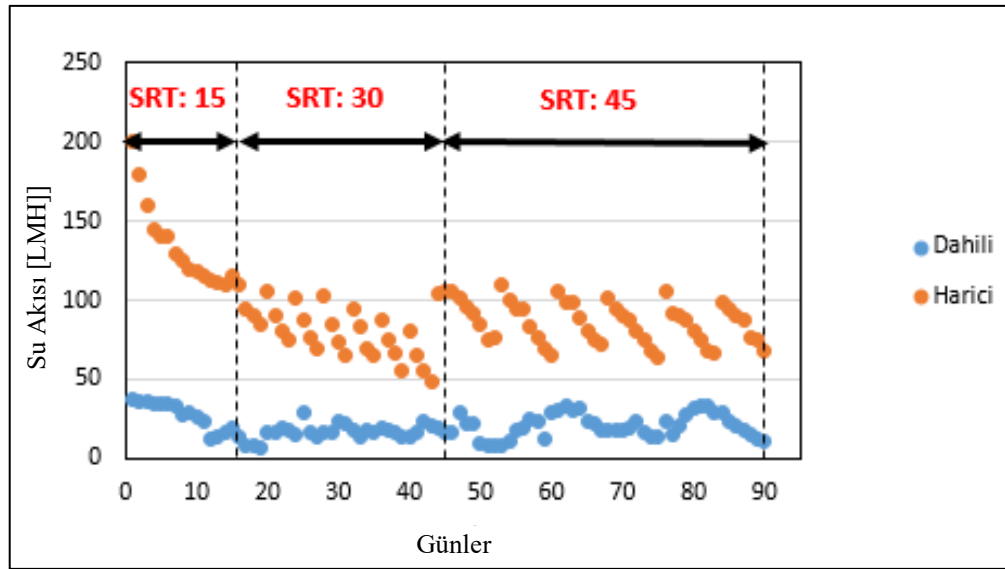


Şekil 4.15: MBR Prosesi Sonunda Ters Osmoz Süzüntülerinde İşletme Süresince İletkenlik Değerleri.

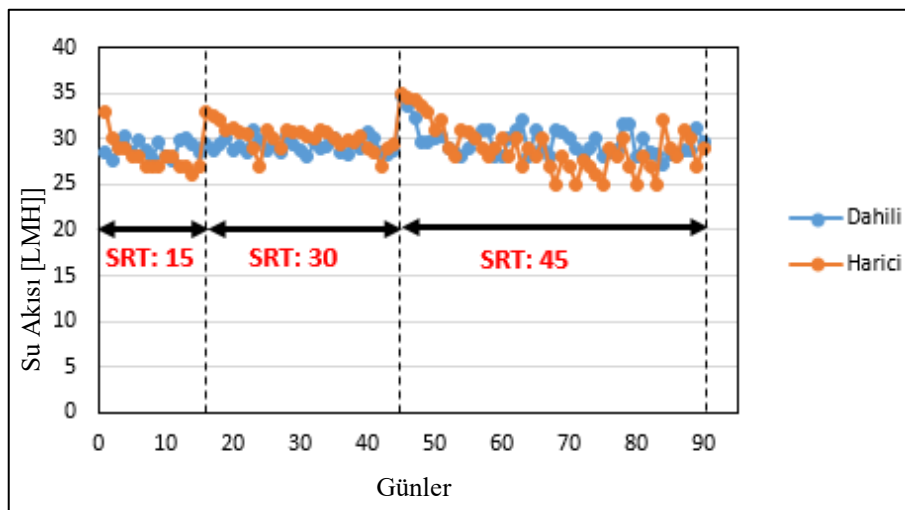
- İleri Osmoz ve Ters Osmoz Akılarının Ölçülmesi

Konvansiyonel MBR'lerde süzüntü akısı işletme şartları ve membran konfigürasyonuna bağlı olup tipik olarak 10-150 LMH aralığındadır [219]. Fakat yüksek performanslı (high retention) yeni MBR'lerde (YT-MBR) süzüntü akısının son yapılan çalışmalarda 10 LMH'den daha düşük olduğu görülmüştür [220]. Dolayısıyla, YT-MBR'ler elverişli bir su üretimi için yüksek membran alanına ihtiyaç duyarlar. Bu da şüphesiz membran yatırımı ile bakım ve yenileme maliyetlerini artırmaktadır. YT-MBR'lerde süzüntü akısı membran boyunca etkili olana sürücü kuvvet ile doğrudan bağlantılıdır. OMBR sisteminde sürücü kuvvet, çekme çözeltisinin konsantrasyonu ile belirlenen ozmotik basınç tarafından sağlanır. Teorik olarak, yüksek konsantrasyonlu bir çekme çözeltisi suyun difüzyonu için transmembran sürücü kuvvetini arttırabilir [220]. Örneğin, çekme çözeltisi konsantrasyonunun 0,5' ten 1,5 M NaCl' ye yükselmesiyle ileri osmoz prosesinin saf su akısı 5' ten 12 L/m²saat' e kadar

yükselebilir fakat, iç konsantrasyon polarizasyonu etkileri yüzünden bu konsantrasyonun ötesinde saf su akısında artış gözlenmemiştir [31], [221]. Ayrıca, yüksek konsantrasyonlu çekme çözeltisi ters tuz akısını arttırıp besleme çözeltisi içerisindeki tuz birikimini arttırmış ve böylece net transmembran sürücü kuvvetini azaltmıştır [222]. Dâhili MBR'nin işletilmesi süresince akı değişimleri Şekil 4.16'da ve sistemin sonunda yer alan ters osmoza ait akı değişimleri de Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



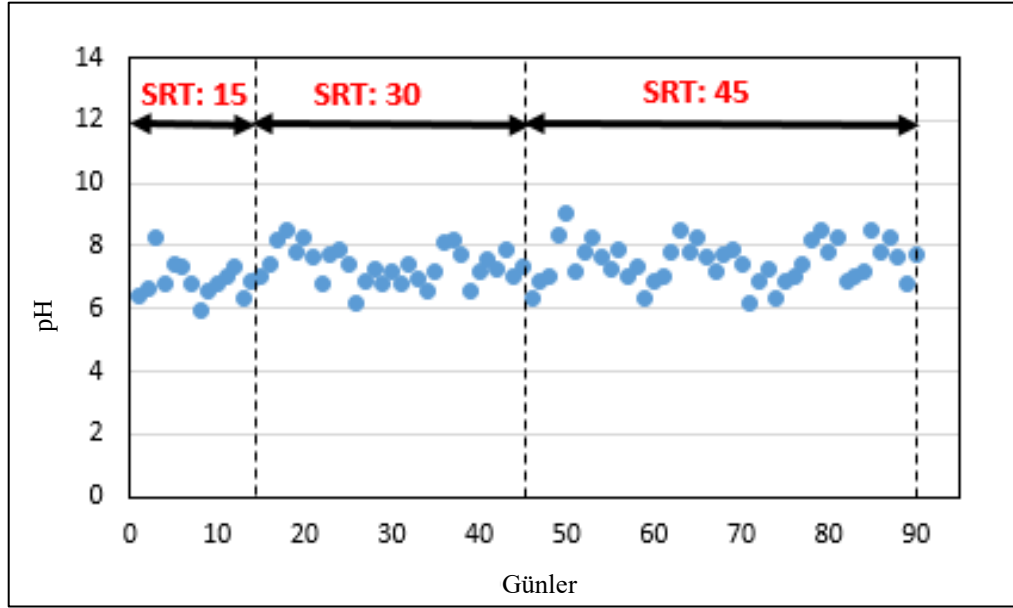
Şekil 4.16: MBR Sisteminin Proses Sonunda Ters Osmoz Süzöntülerinde İşletme Süresince İletkenlik Değerleri.



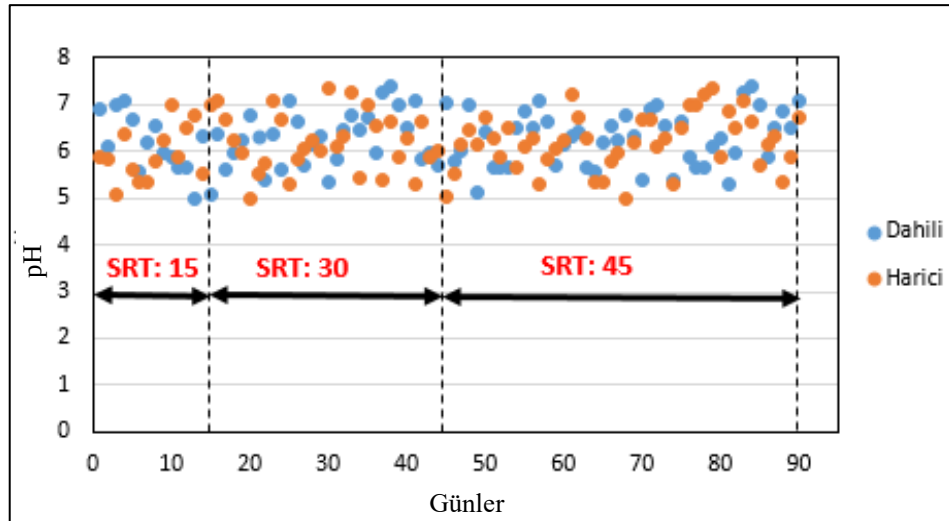
Şekil 4.17: MBR Sisteminin Proses Sonundaki Ters Osmoz Akılarının İşletme Süresince Zamanla Değişimi.

- İşletme Süresince pH'nın Değişimi

Sentetik atıksuyun ve biyoreaktörler içerisindeki karışımın pH'sı günde iki kez harici pH probu ile ölçülüp ortalaması alınarak sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Biyoreaktörler içerisinde pH ayarı sülfürik asit ve sodyum bi karbonat kullanılarak yapılmıştır. Atıksu pH'sı ortalama $7,36 \pm 0,64$ iken, biyoreaktörler içerisinde ortalama pH 6-6,5 arasındadır.



Şekil 4.18: MBR Sisteminin Atıksu Besleme Tankında İşletme Süresince pH Değişimi.



Şekil 4.19: Sentetik Evsel Atıksu ve TNF-İÖ Membranı ile İşletilen Dâhili MBR'de İşletme Süresince pH Değişimi.

4.3.2. Organik Madde Giderimi

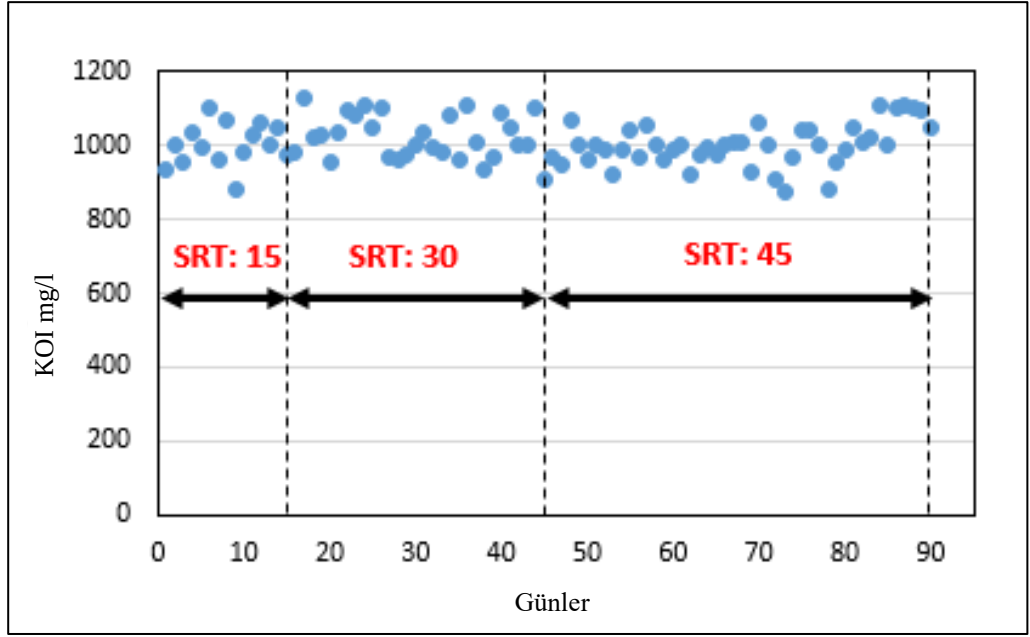
İOMBR sistemlerinde, İO membranının yüksek giderim kapasitesinden dolayı tek değerlikli tuzları içeren çoğu koloidal ve çözünmüş madde İO membranı tarafından tutulmakta ve kaliteli ürün suyu elde edilebilmektedir. Ancak bu durum, biyoreaktör içerisindeki tuzların birikerek artmasına sebep olmakta ve artan tuzluluk mikrobiyal aktivite ve mikroorganizma yapısını olumsuz etkilemektedir. Bununla birlikte çekme çözeltisinin biyoreaktör içerisine ters tuz akısı da tuzluluk artışına katkıda bulunmaktadır [223]. Bu nedenle İOMBR’lerde biyoreaktör içerisinde tuzluluk artışı, başlıca dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır.

Biyolojik arıtmanın verimliliği biyoreaktördeki mikrobiyal faaliyet ile doğrudan ilgili olduğundan mikroorganizmalar biyoreaktördeki tuzluluk artışına adapte olabildikleri takdirde arıtma veriminin düşmesi engellenebilir. Genel olarak mikroorganizmalar farklı yoğunluktaki tuzlu ortamlardaki gelişme ve büyüme kapasitelerine bağlı olarak değişik gruplar içerisinde sınıflandırılmaktadırlar [224]. Tipik konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde mikroorganizmalar yüksek tuzluluk içeren ortamlara alıştırılmadıklarından biyoreaktör içerisinde tuzluluk artışı olduğunda fonksiyonlarını yitirirler. Bu grup mikroorganizmalar tuzu sevmeyen (non-halophilic) mikroorganizmalar olarak adlandırılmaktadır [225]. Yüksek tuzluluk içeren ortamda (>10 g NaCl/L), ozmotik şiddet sebebiyle mikroorganizmanın hücre içerisindeki su hücre dışına salınmakta, hücre susuz kalmakta ve hücre plazması zamanla bozularak fonksiyonunu yitirmektedir. Halofilik mikroorganizmalar ise, yüksek tuzlulukta, içinde bulunduğu çevre ile sitoplazma arasındaki ozmotik dengeyi kurabilmekte ve fonksiyonlarını sürdürebilmektedir. Genellikle, biyolojik reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan enerji, mikroorganizmaların yüksek tuzluluk içeren ortamlarda hayatta kalmaları için gereken ozmotik adaptasyona yönelik enerji ihtiyacını karşılayabilmektedir. Bu duruma örnek olarak, aerobik solunum ve denitrifikasyon sırasında meydana gelen yüksek enerji sayesinde heterotrofik bakterilerin, nitrifikasyondaki ototrofik bakterilere göre tuzlu ortamda hayatta kalma kabiliyetlerinin daha yüksek olması verilebilir. Halofilik ve halotoleran mikroorganizmalar yüksek tuz içerikli ortamda biyolojik olarak organik maddelerin giderilmesi de zorluk meydana getirmez. Bu bakteriler tuz konsantrasyonunun 150 g L/1 NaCl’ye yükseldiği çevre koşullarında bile aktiftirler [226]. Ortam tuzluluğunun 30-50 g/L NaCl’den az olduğu koşullarda ise mikroorganizmaları bu tuzluluğa alıştırmak bir diğer yöntemdir. Alıştırılmış

mikroorganizmalar organik madde gideriminde yeterli olabilmektedirler. Sharrer ve arkadaşları yüksek NaCl ortam tuzluluğunda % 99,8'e varan BOİ giderildiğini bildirmektedir. Benzer bir çalışmada da çamuru yüksek tuzluluğa alıştırılmış bir hibrit MBR'de, % 92 KOİ giderimi sağlanmıştır [227], [228].

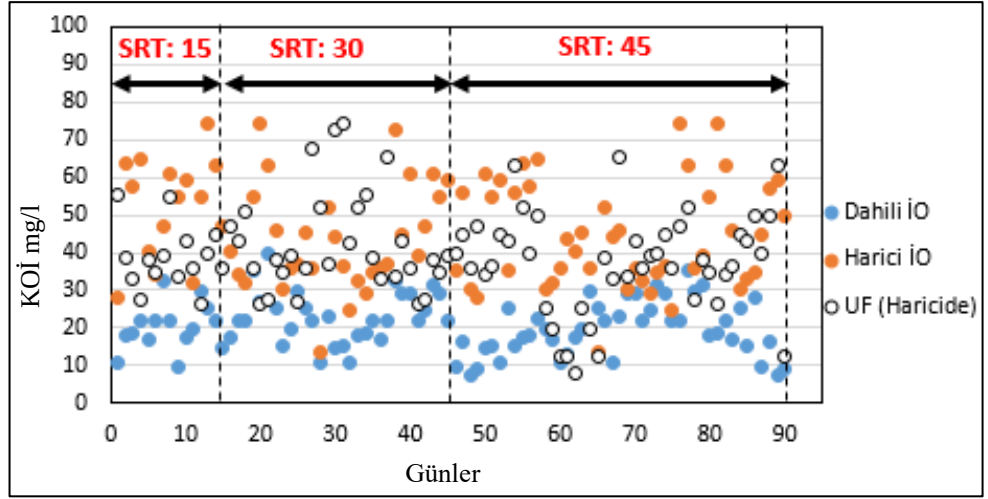
Laboratuvar ölçekli işletmede denenen yeni işletme modeli sayesinde besleme tarafından da konsantre tarafına tuz kaçıışı olmuş ve reaktör içi tuzluluk sentetik atıksuya yakın değerlerde muhafaza edilebilmiştir. Böylelikle mikroorganizmal faaliyetler üzerinde oluşabilecek muhtemel bir inhibisyon etkisinin de önüne geçilmiştir.

Laboratuvar ölçekli işletmede sentetik besleme atıksuyunun 90 günlük işletme süresince KOİ değerleri Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Organik yükleme hızını literatürde geçen tipik değerlerde tutabilmek için KOİ 1000 mg/L civarında ayarlanmıştır. Atıksu bu haliyle kuvvetli evsel atıksu sınıfına girmektedir [229].



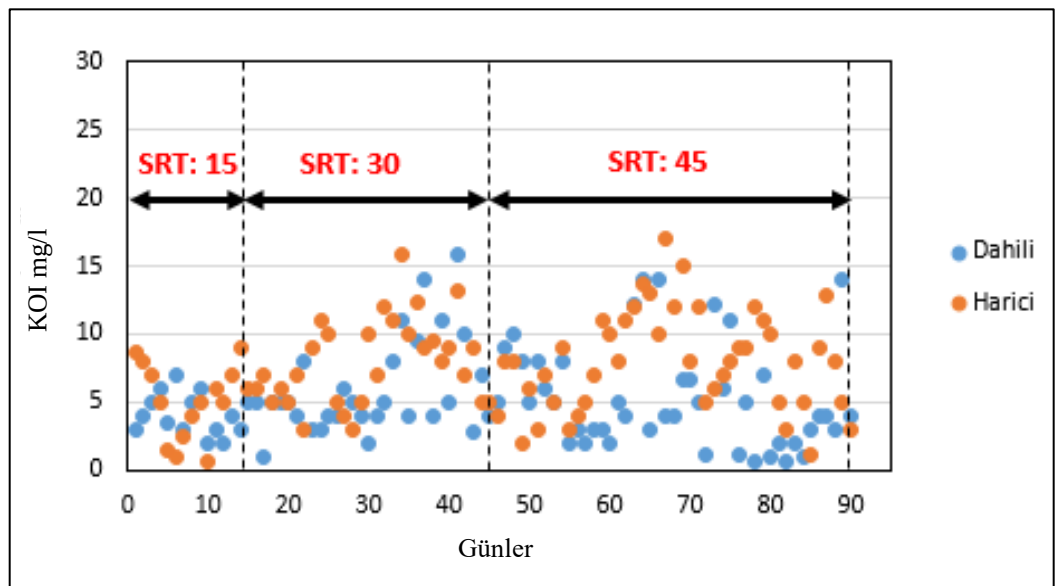
Şekil 4.20: Sentetik Evsel Atıksu KOİ Değerinin İOMBR'nin İşletme Süresince Değişimi.

Dâhili sistemde biyoreaktörde yer alan İO membranının süzüntüsünde ölçülen KOİ sonuçları Şekil 4.21'de sunulmuştur. İO membranlarının süzüntüleri seyrelmiş çekme çözeltisi olduğundan ve yüksek tuzluluk içerdiğinden KOİ ölçümlerinde modifiye edilmiş bir KOİ analiz yöntemi uygulanmıştır [230]. Bu yöntemde klorür girişi 20/1 oranında cıva sülfat/klorür ilavesi ve standart KOİ analizinden farklı olarak 0,01 N dikromat çözeltisi kullanılarak ortadan kaldırılmıştır.



Şekil 4.21: MBR Süzüntüsünün Farklı ÇBS'lere Göre Değişimi.

Şekil 4.21'e göre her üç farklı noktadaki numunelerde de farklı ÇBS'lerde benzer KOİ sonuçları elde edilmiştir. MBR çıkışında 10 mg/L değerleri gibi çok düşük KOİ konsantrasyonları ölçülmüştür. MBR çıkışında % 97'lere kadar ulaşan KOİ giderim verimleri görülmüş ve TO çıkışında (proses sonunda) toplam performans % 99'u aşmıştır. Dolayısıyla organik maddenin TO çıkışı olarak tamamen giderildiği ifade edilebilir (Şekil 4.22). Membran üretimindeki kısıtlardan dolayı, az sayıda (düşük alana sahip) tübüler nanofiber kullanılmıştır. Buna rağmen membranının organik kirleticileri yüksek oranda gidermesi TuNFO membranının organik tutunum kapasitesi için önemli bir göstergedir.



Şekil 4.22: Ters Osmoz Süzüntüsünün Farklı ÇBS'lere Göre Değişimi.

4.3.3. Azotlu Maddelerin Giderimi

MBR sisteminin nitrifikasyon/denitrifikasyon ve fosfor giderim mekanizmalarına CBS'nin etkisini gösteren birçok çalışma vardır. Çiçek ve arkadaşlarına göre, 2 gün gibi düşük CBS'lerde nitrifikasyon bakterilerinin sürekli düşüşü nedeniyle nitrifikasyon oranında düşüş görülür. Diğer yandan çamur konsantrasyonu arttıkça nitrifikasyon bakterilerinde bir azalma trendi olduğunu gözlemlemiştir [79], [231], [232].

Bu bulgular nitrifikasyon bakterilerinin sistemden atılmaması için uzun bir CBS süresinin gerektiğini ve aynı zamanda çok uzun süreli HBS'lerin negatif etkilerini göstermektedir ancak CBS'den bağımsız olarak $\text{NH}_3\text{-N}$ 'nin MBR sisteminde % 90 olarak giderimi başarılmıştır. Pollice ve arkadaşları herhangi bir çamur aşısı kullanmadan MBR sisteminin başlangıç performansını incelemiştir. Sistem kentsel atıksu ile beslenmiştir. İşletmenin ilk günlerinde reaktörde KOİ giderimi ve tam nitrifikasyon sağlanmıştır. Tesis kurulumundan 10 gün sonra, amonyak oksidasyonunu tipik bir nitrifikasyon eğimi sağlamış ve 2 saatlik bir HBS'de bile tam bir nitrifikasyon elde edilmiştir [233], [234], [235].

Literatürde İO membranlarının, kirleticileri yüksek oranda engelleme kapasitesine (high retention) sahip olmasına rağmen amonyak giderme veriminin ancak % 80 civarında kaldığı bildirilmektedir [27]. Bu nedenle biyoreaktörde biriken amonyak, mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yapmaktadır. Ayrıca, yüksek konsantrasyonlardaki amonyağın membrandan difüze olan kısmı süzüntü suyu kalitesini de bozmaktadır. Bu nedenle İOMBR için azotun biyolojik olarak arıtılması önemlidir.

Amonyağın giderilme prosesi olan nitrifikasyon, amonyağın önce nitrite sonra da nitrata dönüştürüldüğü iki basamaklı bir prosestir. Bu proseste amonyak oksitleyici (AOB) ve nitrit oksitleyici (NOB) olmak üzere iki tür bakteri faaliyet göstermektedir. Bu iki tür bakteri de İOMBR'lerde karşılaşılan, biyoreaktördeki yüksek tuzluluk içeriğine hassas mikroorganizmalardır. Örneğin 10 g/L'den düşük tuzluluk içeren ortamda NOB popülasyonu içerisinde sadece nitrobakterin baskın tür olduğu bildirilirken AOB popülasyonu içerisinde tuzluluğa dayanıklı olmayan nitrosomonasın bazı türlerinin tuzluluğa dayanıklı nitrosococcus bakterilerine dönüştüğü gözlenmiştir. Bununla birlikte tuzlu atıksuların arıtımında azotlayıcıların tuzluluğa karşı farklı seviyelerde tepkileri ölçülmüştür. Azotlayıcılar aklimasyon ile 40 g/L gibi yüksek

tuzluluklarda bile faaliyetlerini sürdürebilmektedirler. Bu değerden daha yüksek tuzluluklarda mikroorganizma topluluğunda kısmi ya da bütünüyle inhibisyon görülebilmektedir [56], [236], [237].

Tez kapsamında üretilen TuNFO membranının nispeten düşük ters tuz akısına sahip olması ve konsantre tarafına da tuz kaçıışı nedeniyle 15, 30 ve 45 günlük çamur yaşlarının her üçünde de yukarıda bahsedilen tuzluluk şartları oluşmamıştır. Biyoreaktör içerisindeki tuzluluk maksimum 2 g/L NaCl civarına yükselmektedir.

Dâhili MBR sisteminin farklı kademelerinde nitrit, nitrat, amonyum azotu ve toplam azot deneyleri gerçekleştirilmiştir. Giriş atıksuyunda ortalama nitrit ve nitrat konsantrasyonları sırasıyla 0,06 mg/L ve 0,39 mg/L olarak ölçülürken amonyum azotu ve toplam azot ise sırasıyla 15,3 mg/L ve 55,7 mg/L'dir. Nitrit azotu konsantrasyonu giriş atıksuyu ve MBR süzöntüsünde düşük miktarda çıkmıştır ancak nitrat azotu konsantrasyonlarında artış görülmüştür. Buna göre, nitrifikasyon bakterilerinin tam karışımli ve havalandırılmalı biyoreaktörde nitriti nitrata dönüştürdüğü söylenebilir.

Amonyum azotu atıksudaki 15 mg/L konsantrasyonlarından MBR sonrasında ortalama 3-4 mg/L konsantrasyonlarına inmiştir. Reaktörlerin toplam 90 günlük işletme süresinin 30-90. günleri arası amonyum azotu konsantrasyonu 0,1 mg/L seviyelerine inerken, aynı zaman aralığında nitrat konsantrasyonları da 12-13 mg/L seviyelerine yükselmiştir. ÇBS'nin 30 ve 45 gün olduğu işletme zamanlarında 15 günlük ÇBS'ye göre daha fazla amonyum azotu giderimi elde edilmiştir ve 30-90 günleri arasında atıksudaki amonyum azotunun tamamen nitrata dönüştüğü söylenebilir. 15 günlük çamur yaşına göre daha uzun çamur yaşlarında nitrifikasyon verimi artmıştır. Çamur yaşı değişiminin nitrifikasyon ve dolayısıyla amonyum ve nitrat azotu konsantrasyonlarına etkisi görülürken, toplam azot giderimine belirgin bir etkisi gözlemlenmemiştir. Atıksuda 55 mg/L civarında olan toplam azot konsantrasyonu hem dâhili hem de harici İOMBR ile 11 mg/L seviyelerine düşürülürken, proses sonunda TO süzöntüsünde bu değer 2 mg/L mertebesine inmiştir. Nitrit, nitrat, amonyum ve toplam azotun MBR'nin farklı kademelerindeki ortalama çıkış konsantrasyonları ve giderme verimleri Tablo 4.7.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: Nitrit, Nitrat, Amonyum ve Toplam Azotun MBR'nin Farklı Kademelerindeki Ortalama Çıkış Konsantrasyonları.

Parametre	Dâhili İO	Dâhili TO
Ortalama NO ₂ -N (mg/L)	0,15±0,16	0,07±0,08
Ortalama NO ₃ -N (mg/L)	13,10±3,20	0,12±0,13
Ortalama NH ₄ -N (mg/L)	2,68±3,09	0,42±0,38
Ortalama TN (mg/L)	11,02±2,64	2,05±0,62
NO ₂ -N giderimi (%)	-	35,40
NO ₃ -N giderimi (%)	-	69,54
NH ₄ -N giderimi (%)	82,49	97,24
TN giderimi (%)	80,22	96,31

Tablo 4.7'den görülebileceği gibi 90 günlük işletme süresinin tamamı dikkate alındığında nitrifikasyon ile amonyum azotu dâhili sistemin İOMBR kademesinde % 80 civarında giderilirken, MBR süzüntüsünün (seyrelmiş çekme çözeltisi) TO membranına iletilmesinden sonra ise toplam giderme verimi % 96'ya ulaşmaktadır. Nitrifikasyonun tam olarak gerçekleştiği amonyum azotunun tamamen nitrata dönüşmeye başladığı 45 günlük çamur yaşı döneminde ise (45-90 günleri arası) % 99'un üzerinde amonyum azotu giderilmiştir. Aynı dönemde toplam azot giderimi yine % 80 olarak elde edilmiştir.

Hancock ve Cath'in çalışmasında İO membranının nitrat iyonlarını gideriminde etkili olmadığı ve membrandan difüze olabilen tuzlar arasında nitrat konsantrasyonunun diğer tuzların konsantrasyonundan 5-10 kat daha yüksek olduğu raporlanmıştır. Böylece seyrelmiş çekme çözeltisinde nitrat birikimi olmaktadır. Bu nedenle toplam azotun (ve nitratin) denitrifikasyonla giderilebileceği bir ön anoksik prosesin İOMBR ile birlikte işletilmesi önerilebilir [238].

4.3.4. Fosforlu Maddelerin Giderimi

Halloway ve arkadaşları HTI-CTA ileri osmoz membranıyla % 99 fosfat giderdiklerini raporlamışlardır. Uygur ve Kargı, tuz konsantrasyonu 0'dan 60 g/L' ye yükseldiğinde fosfor giderim veriminin % 84'ten % 22'ye düştüğünü bildirilmiştir. Benzer olay Sharrer ve arkadaşları tarafından da gözlenmiştir. OMBR'de fosfor giderimi evsel atıksu arıtımı uygulamalarında zorluk olarak görülmektedir. Yüksek tuz konsantrasyonlarında fosfatın kimyasal olarak çöktürülmesi alternatif bir fosfor giderimi olarak düşünülebilir [10], [227], [239].

İOMBR'lerde biyoreaktör içerisindeki tuzluluk artışının en büyük sebebi İO membranının ters tuz akısı ve tuz tutma kapasitesidir. Tez kapsamında üretilen PA tübüler nanofiber İO membranının ters tuz akısı 0,38 GMH ve literatürdeki ters tuz akısı değerlerinin çok altında olup özellikle İO membranının (75 cm²) biyoreaktör içinde bulunduğu dâhili İOMBR sisteminde işletme süresince biyoreaktördeki günlük iletkenlik artışı normal çamur tahliyesi ile tolere edilebilmiştir. Bu nedenle biyoreaktör içinde, literatürde İOMBR'lerin dezavantajları arasında belirtildiği gibi toplam fosfor gideriminde tuzluluk artışı sebebiyle bir verim düşüşü gözlenmemiş, İO membranlarının yüksek giderim kapasitesi ile dâhili sistemde bütün çamur yaşlarında benzer ve % 99'a varan TF giderimi elde edilmiştir. Proses sonunda TO membranı süzöntüsünde TF konsantrasyonları ölçüm limitinin (0,15 mg/L TF) altında kaldığından ölçülememiştir.

4.3.5. Mikrokirletici Olarak Metformin Giderimi

Diyabetin yaygınlaşması ile birlikte son 50 yılda antidiyabetik ilaç kullanımı artmıştır. Tip 2 olarak sınıflandırılan metformin, tıp alanında en yaygın olarak kullanılan anti-diyabetik ilaçtır ve atık sularda 100 µg/L konsantrasyonuna kadar çıkabilmektedir [240], [241]. Klasik biyolojik arıtma sistemlerinde, bu ilacın belirli bir miktarı yan ürüne parçalanır, ancak bozunmayan kısmı yüzeysel su kaynaklarında görülebilmektedir. TuNFO membranı ile dâhili olarak işletilen MBR'de metformin için Tablo 4.8'de gösterilen giderim verimleri her arıtma kademesi için ayrı ayrı belirlenmiştir. Metformin ölçümleri, ultra yüksek performans sıvı kromatografi (UHPLC) cihazı ile yapılmıştır. Kromatografik ayırma, bir Dionex UltiMate 3000 UHPLC Sistemi (Thermo Scientific, San Jose, CA, ABD) kullanılarak sağlanmıştır. Tandem kütle spektrometrisi analizi, elektro-sprey iyonizasyon (ESI) kaynağı ile donatılmış üç aşamalı dört kutuplu bir kütle spektrometresi (Thermo Scientific, San Jose, CA, ABD) ile TSQ Quantiva üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm veriler, Xcalibur yazılımı sürüm 3.0 kullanılarak elde edilmiş ve işlenmiştir. Tablo 4.8'deki giderim verimleri metforminin atıksudan MBR kademesinde büyük ölçüde TO kademesinde tam olarak giderildiğini göstermektedir.

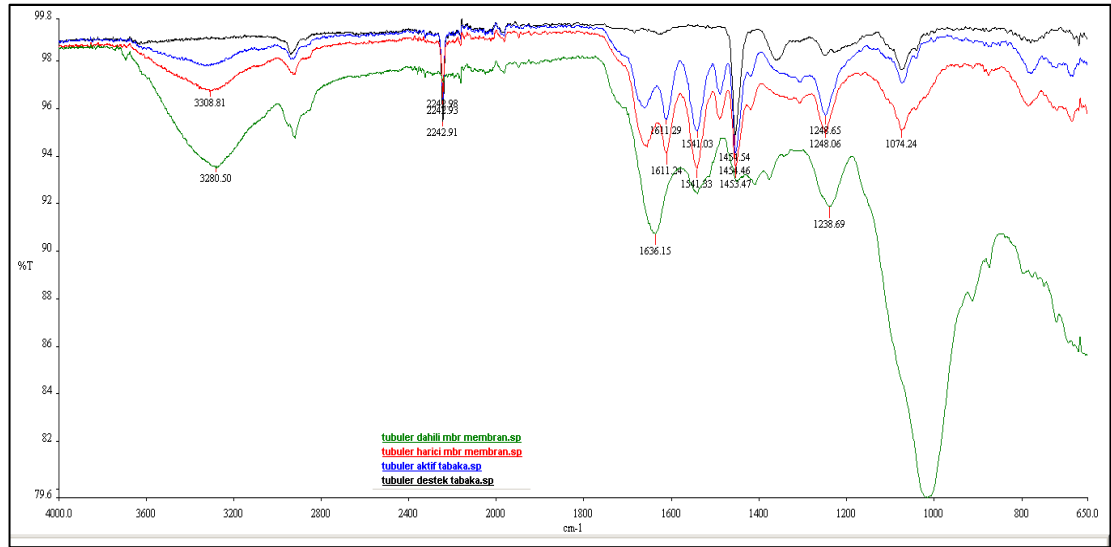
Tablo 4.8: Dâhili İOMBR'de Metformin Giderim Verimleri.

	Metformin Konsantrasyonu [µg/L]	Giderim Verimi [%]
Sentetik Atıksu	371,8	-
MBR Deşarj	13,41	96,4
TO Permeat	0	100
Biyolojik Sistem İçi	159	57,2

4.3.6. Membran Kirleneme Analizleri

Dâhili MBR'de kullanılmamış (temiz) membranla karşılaştırıldığında kullanılmış membranlar üzerinde ince bir jelimsi tabaka oluştuğu görülmüştür. Özellikle batık membran üzerindeki bu jelimsi tabaka birikiminin membran aktif tabaka üzerinde tutulmuş EPS matriksi içerisinde yer alan bakteri hücrelerinin karışımı olduğu bildirilmekte ve EPS'nin membran kirlenmesinde önemli etkisi olduğu bildirilmektedir [75].

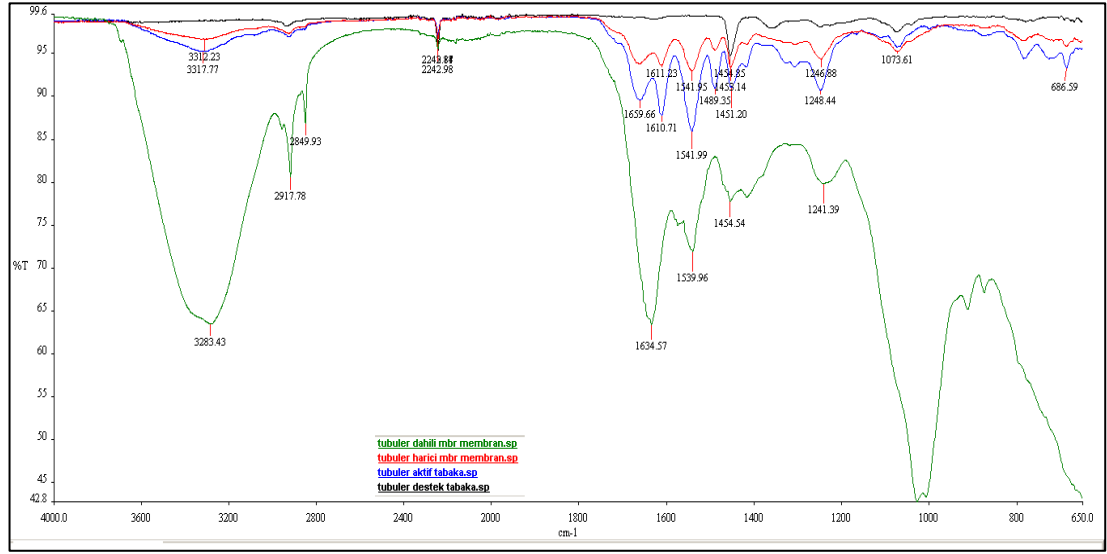
Tübüler nanofiber destek tabaka (siyah spektrum), poliamid tabaka ile kaplanmış tübüler nanofiber destek tabaka (kullanılmamış tübüler nanofiber İO membranı) (mavi spektrum), harici olarak kullanılan tübüler nanofiber İO membranı (kırmızı spektrum) ve batık olarak kullanılan tübüler nanofiber İO membranı (yeşil spektrum) membranlarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.23'te gösterilmektedir. Kullanılmış membranlardan harici ile temiz membranın spektrumları birbirine daha fazla benzerlik göstermektedir. Kullanılmış membranlara ait yeşil ve kırmızı spektrumda 1611-1636 ve 1541 cm^{-1} de görülen yüksek absorpsiyonlar protein içindeki amid I ve II olarak nitelendirilebilir [218], [240], [241]. 1074 cm^{-1} de elde edilen pikler ise polisakkaritler içerisindeki C-O gerilmelerinden kaynaklanmaktadır [240], [241]. 3308 ve 3280 pikleri ise N-H gerilmelerini göstermektedir [242].



Şekil 4.23: Kullanılmış Batık ve Harici Tübüler Nanofiber İO Membranının Aktif Tabaka ve Kirlenmiş Tabaka FTIR Spektrumları.

İşletme sonrasında saf su ile yıkanan dâhili membranın yer aldığı FTIR spektrumu Şekil 4.24'te gösterilmektedir. Yıkanan membranda temiz membran ve harici membranda görülen 2243, 1540 ve 1454 cm^{-1} pikleri ortaya çıkmıştır.

2243 cm^{-1} piki membranın nanofiber destek tabakasının üretildiği poliakrilonitril zinciri içerisindeki nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) bağları ve nitril grupları ile ilişkili iken, 1454 cm^{-1} piki ise CH_2 gerilimini göstermektedir [243]. Dâhili membranın yıkanmasıyla da temiz membrandaki pikler elde edilmiştir. Bu duruma göre batık membran üzerindeki biyokirlenme tabakasının tersinir (reversible) olduğu ve fiziksel geri yıkama ile giderilebileceği sonucuna varılabilir.



Şekil 4.24: Kullanılmış Batık Tübüler Nanofiber İO Membranının Aktif Tabaka ve Kirlenmiş Tabaka FTIR Spektrumları (Dâhili Membranı Yıkanmıştır).

4.4. TuNFO Membranının Pilot Ölçekli MBR’de Evsel Atıksu ile İşletilmesi

Pilot tesis İSKİ Baltalımanı Atıksu Arıtma Tesisi içerisine kurulmuştur. Tesisteki gerçek atıksu ile sistemde pompa ve debimetrelerin denemeleri yapılmış, difüzör, pH metre, çözülmüş oksijen probu gibi ekipmanların atıksu içerisindeki çalışmaları kontrol edilmiş ve MBR içine İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinden getirilen aktif çamur konularak AKM ve UAKM konsantrasyonlarının arzu edilen seviyeye getirilmesi için sistem işletilmeye başlanmıştır. Bu aklımasyon süresince MBR içinde düz levha şeklinde UF membranı kullanılmıştır. Aklımasyondan sonra pilot tesis 2 ay boyunca işletilmiştir. Tablo 4.9’da pilot tesiste arıtılan evsel atıksuyun özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.9: Pilot Tesiste Arıtılan Evsel Atıksuyun Özellikleri.

Parametre	Değeri
KOİ (mg/L)	474
TN (mg/L)	56
TF (mg/L)	4,5
AKM (mg/L)	441
UAKM	285
pH	6,7

Konvansiyonel MBR sistemlerinde MLSS ve MLVSS miktarları hem membran kirlenmesi hem de biyoreaktördeki mikroorganizma faaliyeti açısından önemlidir. MLSS konsantrasyonu çamur-atıksu karışımının viskozitesini ve membran yüzeyindeki akısını da etkilemektedir. Biyoreaktördeki yüksek MLSS konsantrasyonları membran yüzeyinde çamur bileşenlerinin birikim yapma ihtimalini de artırmaktadır. Özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında MLSS konsantrasyonu ve membran kirlenmesi arasında farklı çalışmalarda birbirinden farklı etkileşimler olduğu raporlanmıştır. Buna göre MLSS konsantrasyonu <6 g/L olduğunda membrandaki kirlenmenin düşük olduğu bildirilmiş; 8-12 g/L MLSS konsantrasyonlarında membran üzerinde kirletici etkisi saptanmamıştır. Bu konsantrasyon >15g/L olduğunda ise membran kirlenmesi artmıştır [217], [218], [244-248].

Pilot dahili MBR işletmesinde, MLSS ve MLVSS konsantrasyonları ortalama olarak 8807±471 mg/L MLSS ile işletilirken, 5811±179 mg/L MLVSS ile işletilmiştir. Biyoreaktörün havalandırma ile birlikte iyi ve homojen karıştığı söylenebilir. Bu şartlarda MLVSS/MLSS oranı yaklaşık % 66 olmaktadır.

Pilot MBR içerisinde sıcaklık ölçümü sıcaklık probu ile dakikada bir olmak üzere online ölçülerek raporlanmıştır. Biyoreaktör içi sıcaklık işletme süresinin tamamı için ortalama sıcaklık 26,5 °C'dir.

MBR tankı içerisinde iletkenlik dakikada bir, tankın tabanında bulunan online iletkenlik probu ile ölçülmüş ve iletkenlik değerleri işletme süresince ortalama 3260±26 µS/cm olmuştur. Bu da reaktör içerisinde tuz birikmesinin klasik İOMBR'ler ile kıyaslandığı zaman çok kısıtlı kaldığını göstermektedir.

Pilot sistemde 0,5 M NaCl sulu çözeltisi olarak kullanılan ve tübüler membran içerisinden geçirilen çekme çözeltisi (~40.000 µS/cm) seyrelmiş çekme çözeltisi tankında biriktirilmekte ve tankta biriken çözeltinin iletkenliği ~20.000 µS/cm olduğunda yüksek basınçlı pompa ile TO modülüne iletilmektedir. TO membranı

konsantresi membrandan geçirilecek çekme çözeltisi hazırlamada kullanılırken süzüntü ise proses sonu ürün suyu olarak toplanmaktadır. İOMBR-TO ile elde edilen ürün suyunun iletkenliği ortalama 785 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olmuştur.

Tez kapsamında üretilen tübüler nanofiber İO membranının dâhili sistemdeki ortalama akısı işletme süresince ortalama 20 LMH civarında iken gerçek atıksu kullanılan pilot tesiste ortalama 4,5 LMH olarak ölçülmüştür. TO akısı ile 15-25 LMH arasında değişmektedir. Pilot ölçekli MBR sisteminde elde edilen kümülatif akının laboratuvar ölçekli MBR'ye göre daha düşük olmuştur. Bunun sebebinin sentetik atıksu yerine gerçek atıksuyun kullanılması gösterilebilir.

Sentetik atıksuyun ve biyoreaktörler içerisindeki karışımın pH'sı günde online olarak ve dakikada bir biyoreaktör içerisine daldırılmış bir pH probu ile ölçülüp kaydedilmiştir. Biyoreaktörler içerisinde pH ayarı sülfürik asit ve sodyum bi karbonat kullanılarak yapılmıştır. Atıksu pH'sı ortalama $6,7 \pm 0,38$ iken, biyoreaktörler içerisinde ortalama pH 8 civarındadır.

Tez kapsamında üretilen tübüler nanofiberin membranın pilot İOMBR'de işletilmesi sırasında kirletici giderme performansı organik madde giderimi için KOİ; azotlu maddeler için TN ve fosfor için de TF giderimi üzerinden takip edilmiştir. Sentetik besleme atıksuyunun 90 günlük işletme süresince ortalama KOİ değeri 500 mg/L civarında olup, atıksu bu haliyle orta kuvvette evsel atıksu sınıfına girmektedir [229].

İO membranlarının süzöntüleri seyrelmiş çekme çözeltisi olduğundan ve yüksek tuzluluk içerdiğinden KOİ ölçümlerinde modifiye edilmiş bir KOİ analiz yöntemi uygulanmıştır [230]. Bu yöntemle göre klorür girişi 20/1 oranında civa sülfat/klorür ilavesi ve standart KOİ analizinden farklı olarak 0.01 N dikromat çözeltisi kullanılarak ortadan kaldırılmıştır. İO süzöntüsüne göre hesaplanan KOİ gideriminde ortalama % 90 verimleri elde edilirken prosesin son adımında yer alan TO ile evsel atıksu KOİ'sinin tamamının giderildiği söylenebilir.

Tez kapsamında üretilen İO membranının çok düşük ters tuz akısına sahip olması nedeniyle, laboratuvar ölçekli MBR çalışmalarında 15, 30 ve 45 günlük çamur yaşlarının her üçünde de yukarıda bahsedilen yüksek tuzluluk şartları oluşmamıştır. Pilot İOMBR sisteminde ise ÇBS değeri sonsuz çamur yaşına ayarlanmıştır. İşletme süresince atıksuda 55 mg/L civarında olan toplam azot konsantrasyonu pilot İOMBR ile 20 mg/L seviyelerine düşürülürken, proses sonunda ters osmoz süzöntüsünde bu değer 10 mg/L mertebesine inmiştir.

OMBR’de fosfor giderimi evsel atıksu arıtımı uygulamalarında zorluk olarak görülmektedir. Yüksek tuz konsantrasyonlarında fosfatın kimyasal olarak çöktürülmesi alternatif bir fosfor giderimi olarak düşünülebilir. Ancak, tez kapsamındaki pilot ölçekli sistemde biyoreaktör içerisinde iletkenlik günlük atıksu beslemesi ile tolere edilmiş, en fazla 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ civarına yükselmiş, tuzluluk en fazla 2 g/L seviyesinde kalmış ve biyolojik aktivitede inhibisyona sebep olacak şartlar meydana gelmemiştir. Proses sonunda TO membranı süzöntüsünde TF konsantrasyonları ölçüm limitinin (0,15 mg/L TF) altında kaldığından ölçülememiştir. Toplam fosforun atıksudan tamamen giderildiği söylenebilir.

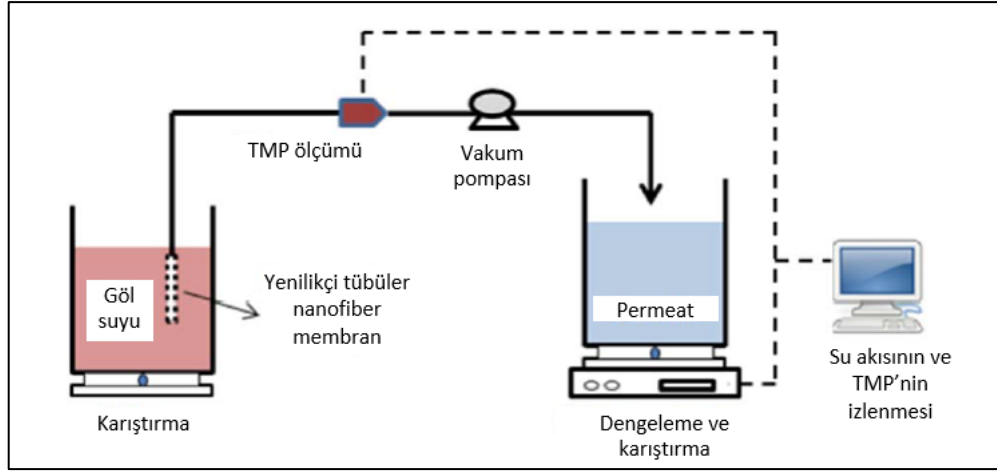
4.5. Tez Kapsamında Yapılan Çalışmaların Yenilikçi Yönleri

4.5.1. PAN-Nanofiber Kaplı Tübüler Mikrofiltrasyon Membranının Yüksek Performansı

Elektrospinning yöntemiyle üretilen nanofiberler, yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek gözeneklilik ve nano ölçekte veya mikro ölçekte düzgün gözenek boyutu dağılımı gibi birçok belirgin özelliğe sahiptir. Bu çalışmada, elektrospinning yöntemi ile içi boş örgülü bir ip üzerinde nanofiberleri toplayarak ilk defa yeni bir tür nanofiber membran geliştirilmiştir. Hazırlanan nanofiber membranlar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, gözenek boyutu, temas açısı ve gözeneklilik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Ek olarak, düşük vakum basınçları altında hem saf hem de yüzey suyu kullanılarak tübüler nanofiber ve ticari içi boş örgü takviyeli membranın su akısı performansları belirlenmiştir. Sonuç olarak, yeni tübüler nanofiber (TuEN) membran ticari membrana kıyasla daha yüksek su akısı, daha yüksek bulanıklık (% 95) giderimi ve daha yüksek toplam organik karbon (% 29) ve UV₂₅₄ giderimi (% 45) sağlanmıştır. Ek olarak, nanofiber membranın tübüler şekli, düz levha membranlara kıyasla hacim başına daha büyük membran yüzey alanı sağlayacaktır. Yeni tübüler nanofiber membranların önümüzdeki yıllarda daha fazla kullanım alanı bulacağı beklenmektedir [10].

• TuEN Membran Su Akısı ve TMP

Membranların saf su akıları ölü sonlu karıştırmalı Sterlitech HP4750 deney hücresinde ölçülmüştür. Filtrasyon performansı ise göl suyundan alınan su numunelerinin filtre edilmesi sonucu belirlenmiştir, Arıtma performansının yanında filtrasyon esnasında su akısındaki ve TMP'deki değişim de izlenmiştir.

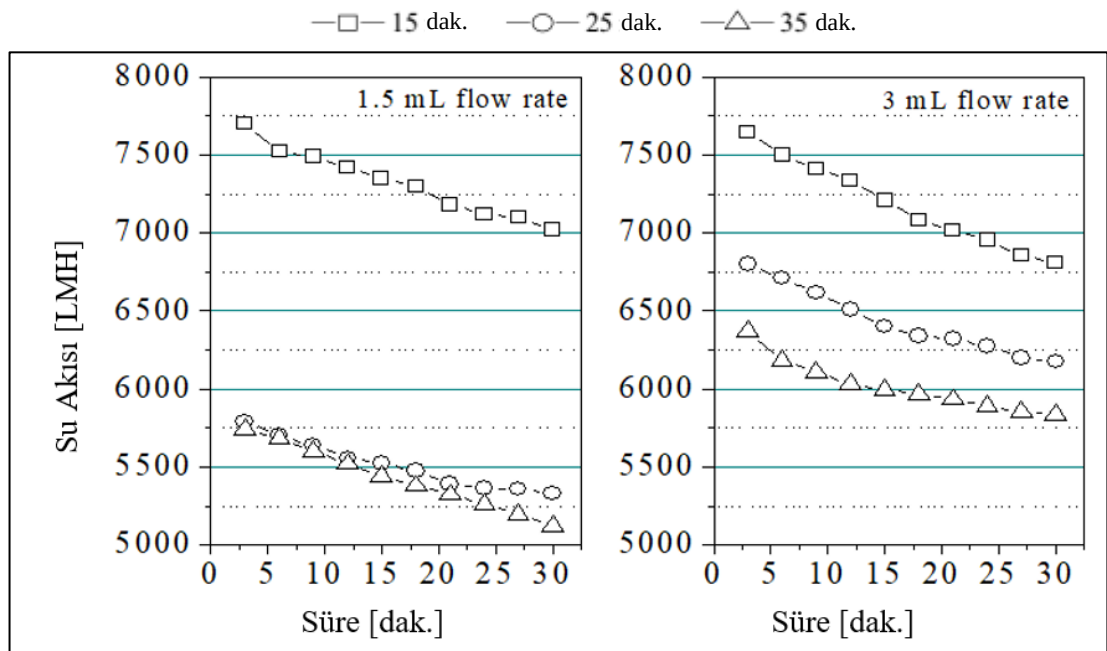


Şekil 4.25: Göl Suyu Filtrasyon Deney Düzenekinin Şematik Gösterimi.

Şekil 4.25'te gösterilen deney düzenekinde vakum basıncı sağlamak için değişken hızlı diyaframlı bir pompa kullanılmıştır. Membranların su akışı, bir bilgisayara bağlı elektronik terazi ve veri kayıt sistemi ile ağırlık değişimleri ölçülerek gerçek zamanlı olarak belirlenmiştir. Transmembran basıncının değişimi de su akışı ölçümü sırasında eş zamanlı olarak izlendi. Tüp şeklindeki nanofiber membran, İstanbul Teknik Üniversitesi Maslak-İstanbul'da bulunan küçük gölden alınan göl suyunu içeren bir behere daldırılmıştır. Her iki membranın çalışması sırasında, su akışı, membran yüzeyinin göl suyuna dönük olduğu membranın dışından içine doğru olmuştur.

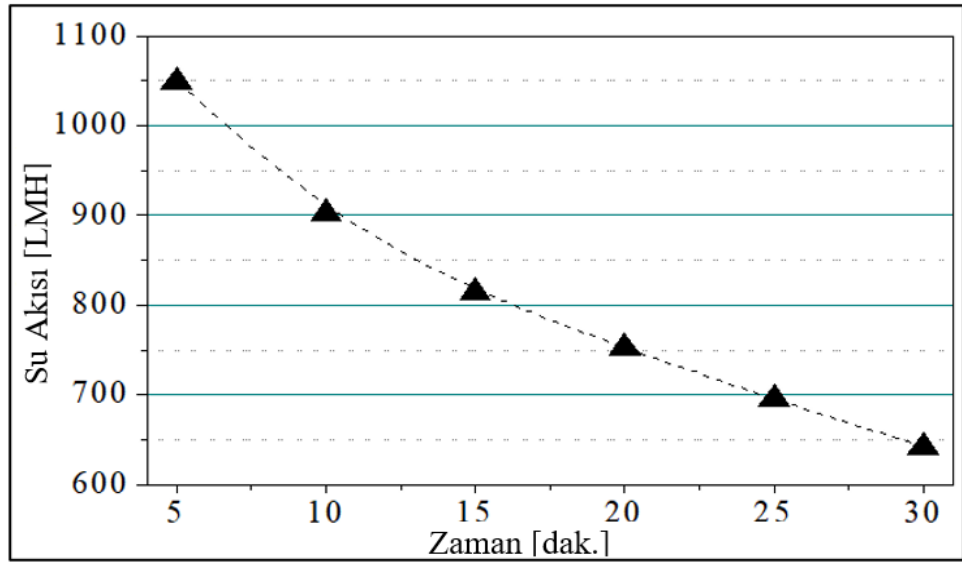
Nanofiber membranlar son yıllarda yapılan çalışmalarda da yüksek su akışı performansları ile ön plana çıkmıştır. TuEN membranları da 0,12 bar'lık düşük vakum basıncında bile yüksek bir su akışı performansı sergilemiştir. Şekil 4.26'da görüldüğü üzere en yüksek su akışını 15 dakikalık kaplama süresi ile üretilen membranlar sergilemiştir. Buna benzer sonuçları Benjamin ve arkadaşları elde etmiştir ve çalışmada artan nanofiber tabaka kalınlığı ile su akışının azaldığı tespit edilmiştir [249]. Sebep olarak, nanofiber membrandaki büyük gözeneklerin yüzdesinin artan kaplama süresi ile azalması bildirilmiştir. Bu çalışmaya benzer şekilde, tüm deneyler arasında minimum su akışı, 35 dakikalık en uzun kaplama süresinde üretilen membranlarla ölçülmüştür. Buna karşılık olarak, 15 dakikalık en kısa kaplama süresinde üretilen membranlar en yüksek su akışlarını sergilemiştir. Daha önce belirtildiği gibi, daha uzun kaplama süresi, daha kalın membran tabakası ve daha düzgün gözenek boyutu dağılımı sağlar. 25 dakika ve 3 ml/saatlik nanofiber membran, 35 dakika ve 3 ml/saat ile karşılaştırıldığında nispeten daha yüksek oranda 0,5 μm , 0,6

μm ve $0,7 \mu\text{m}$ gözenekler içerir. Aynı zamanda, $0,3 \mu\text{m}$ 'lik gözeneklerin yüzdesi, 25 dakikada üretilen membranlara kıyasla 35 dakikalık kaplama süresinde üretilen membranlarda daha yüksektir [10]. Bu nedenle, 25 dakikada üretilen membranlar, 35 dakikalık kaplama süresinde üretilen membranlara kıyasla daha yüksek su akısı sergilemiştir. $1,5 \text{ ml/h}$ akış hızında ve 25 ve 35 dakikalık kaplama sürelerinde üretilen nanofiber membranlar, 3 ml/h akış hızında ve 25 ve 35 dakikalık kaplama sürelerinde üretilen nanofiber membranlara göre daha ince nanofiber tabakasına sahip olmalarına rağmen, daha kapalı su geçiş yolları oluşturmaya neden olan çok daha ince nanofiberler içermeleri nedeniyle daha fazla suya dayanıklılık sağlamıştır.

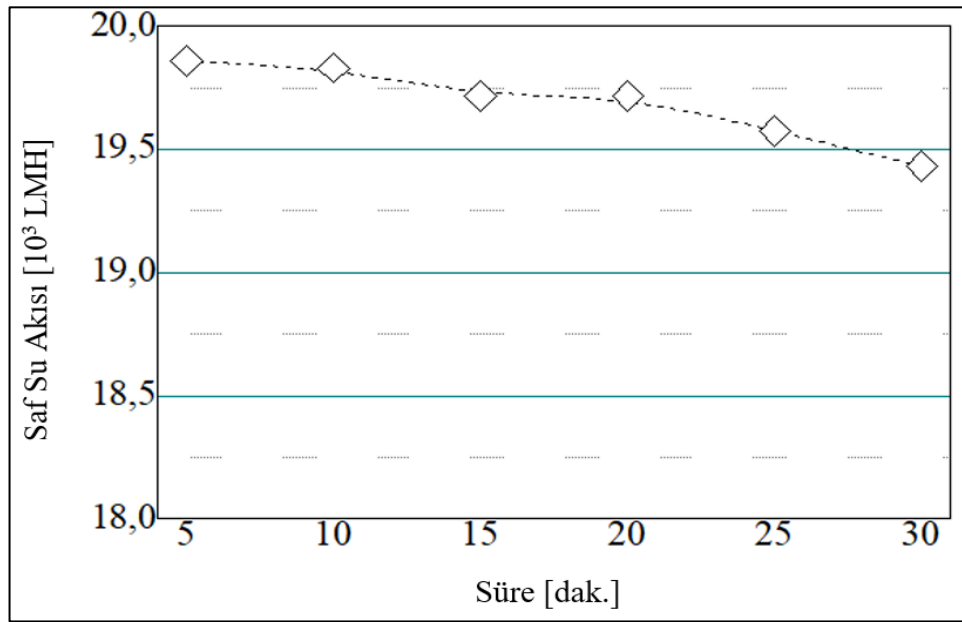


Şekil 4.26: Farklı Kaplama Sürelerinde ve Akış Hızlarında Üretilen TuEN Membranların Distile Su Akıları.

Şekil 4.27'de $0,12 \text{ bar}$ vakum basıncında bir günlük işletimde ticari membranın su akısı gösterilmektedir. Tübüler membranların su akıları ve ticari membranların karşılaştırılması, tübüler membranların sergilediği su akıları, ticari membranlardan çok daha yüksektir. Su direncini görmek için ham ipin su akısı da ölçülmüştür. 4.28'de görüldüğü gibi, içi boş örgülü ip, TuEN membranı tarafından yüksek su akısının ana nedenlerinden biri olarak çok düşük su direnci sergilemiştir.



Şekil 4.27: Ticari Membranın Distile Su Akısı.



Şekil 4.28: Destek İpinin Distile Su Akısı.

Toplam organik karbon (TOK), bir otomatik örnekleyicisi olan bir TOK analizörü (TOK-VcPN,) ile ölçülmüştür. UV₂₅₄ absorbans ölçümleri bir Hach DR5000 spektrofotometre ile yapılmıştır ve bulanıklık da bir türbidimetre (Hach 2100Q) kullanılarak ölçülmüştür. Her numune üç kere analiz edilmiş ve ortalama değerler rapor edilmiştir [10].

Hem TuEN hem de ticari membranlar için reddetme etkinliğini değerlendirmek için mevcut standart polistren partikül (Sigma-Aldrich Micro Particles) boyutları (3

μm , 1 μm , 0,5 μm , 0,1 μm) kullanılmıştır. Besleme solüsyonu olarak 250 ppm konsantrasyonda polistren partikül süspansiyonları hazırlanmıştır. Partikül giderim testleri 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Sıkıştırmadan sonra 0,1 bar'da, her test için besleme ve permeat konsantrasyonunu ölçmek için ana parametre olarak bulanıklık seçilmiştir. Giderim verimleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

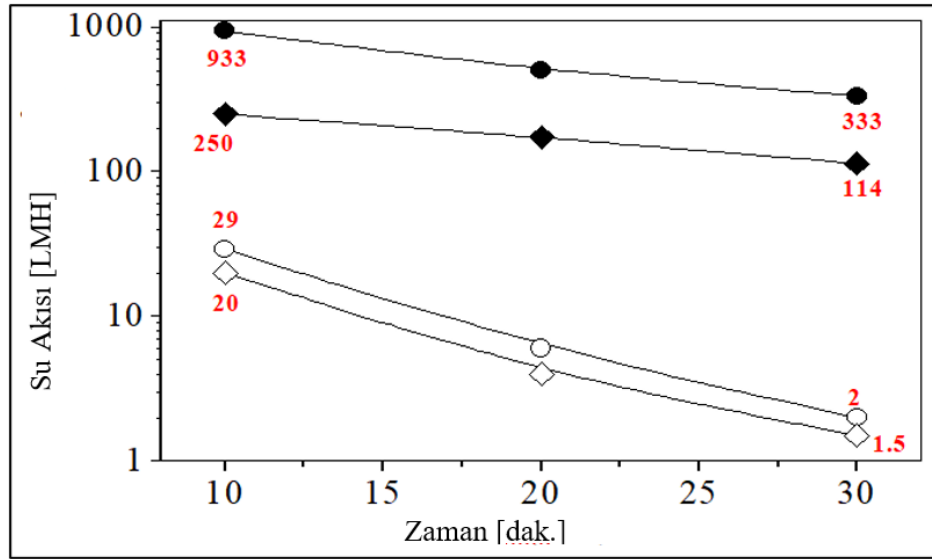
$$Giderim\ Verimi = \left(1 - \frac{C_{Permeat}}{C_{besleme}}\right) \times 100 \quad (4.1)$$

Hem TuEN hem de ticari MF membranlarının filtrasyon özelliklerini değerlendirmek ve karşılaştırmak için 100-3000 nm aralığında dört standart polistren süspansiyonu hazırlanmıştır. Partikül giderimi ve su akılarındaki değişim hem TuEN hem ticari membran için izlenmiştir (Tablo 4.10 ve Şekil 4.29). Şekil 4.29'da görüldüğü gibi, konvansiyonel gözenekli polimerik membranların yapısına dayanan nispeten düşük yüzey gözenekliliği nedeniyle ticari membran ile daha düşük su akısı elde edilmiştir. Öte yandan nanofiber membran, filtrasyon sırasında nanofiberlerin birbirine bağlı gözenek yapısından kaynaklanan yüksek açık su yolları nedeniyle yüksek su akısı sergilemiştir [10]. Her iki membran için de beklendiği gibi 1-3 μm çaplı büyük partiküller için yüksek giderim oranları elde edilmiştir. Ancak ticari membran, benzer gözenek boyutuna sahip olmalarına rağmen, ince partiküller (500 nm ve 100 nm) için TuEN membranına kıyasla daha yüksek verim sergilemiştir (Tablo 4.10).

Tablo 4.10: Partikül Giderim Oranları

Standart partikül boyutu (μm)	3	1	0,5	0,1
TuEN Membranı (%)	>99,9	>99,9	84,72	81,4
Ticari membran (%)	>99,9	>99,9	97,3	95,12

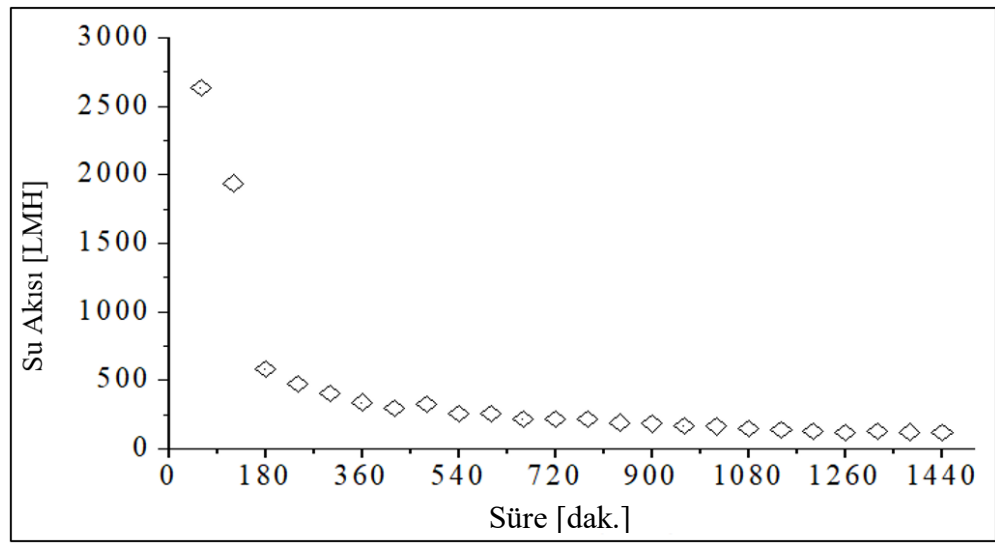
Bunun nedeni, tübüler nanofiber membranın yapısından dolayı nanofiber tabakadaki elektrospun membranın gözenek boyutunun ticari membrandan daha büyük olmasıdır. Bu nedenle, daha ince partiküller, 30 dakika gibi kısa filtrasyon sürelerinde ticari membranda daha etkin bir şekilde tutulabilmektedir. Bu aynı zamanda ticari membranın daha hızlı akı azalmasının nedeni olmuştur.



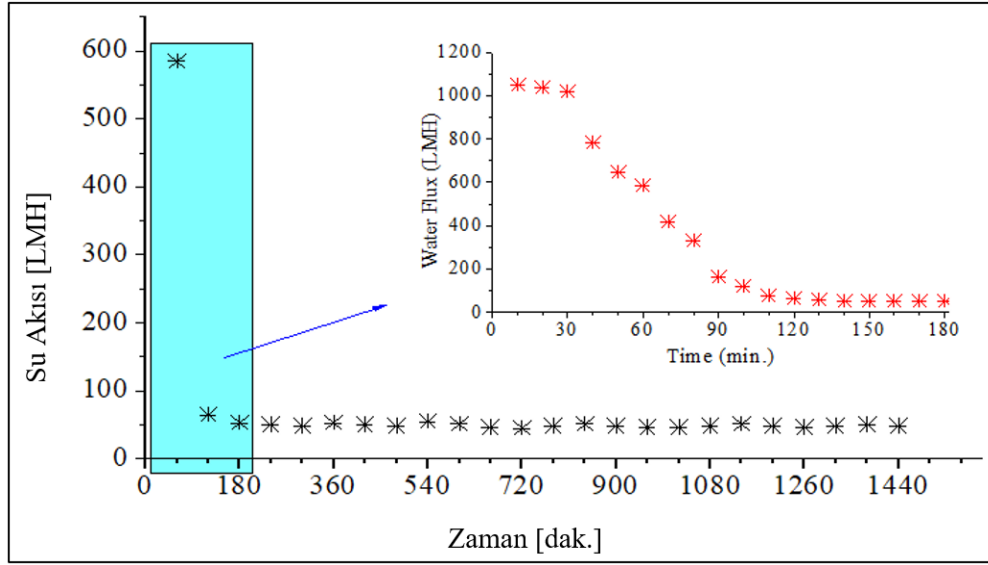
Şekil 4.29: Standart Partikül Çözeltilerinin Filtrasyonu Süresince Su Akısı Değişimi (Kırmızı Sayılar Tam Akış Değerlerini Gösterir) Göl Suyunun Filtrasyonu.

Bu çalışmada, nispeten küçük gözenek boyutu ve düzgün gözenek boyutu dağılımı özelliklerinden dolayı 0,03 bar'da filtrasyon performansını araştırmak için tüm membranlar arasından 1,5 ml/saat polimer besleme hızı ve 25 dakikalık kaplama süresinde üretilen tübüler nanofiber membran seçilmiştir. Membran kalınlığı da aslında su akısını, kirlenme eğilimini ve giderme verimliliğini etkileyen membran yapısının çok önemli bir parametresidir ancak bu çalışmada üretilen membranlar, membran kalınlıkları bakımından birbirinden önemli ölçüde farklılaşmamıştır. Bu çalışma esas olarak tübüler membranın yeniliğine odaklandığından, membran kalınlığının etkisi sonraki çalışmalarda daha ayrıntılı olarak araştırılacaktır.

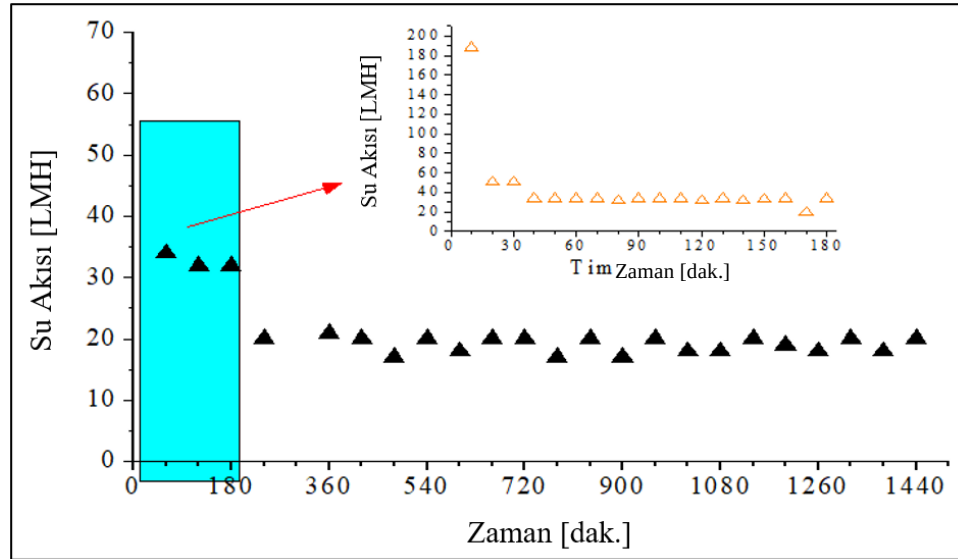
Çalışmada TuEN membranın filtrasyon performansı belirlenmiş ve ticari membran ile karşılaştırılmıştır. Membranın kirlenme eğilimini ve destek malzemesinin bu eğilime katkısını belirlemek için hem membran hem de ip için su akısı değişimi belirlenmiştir. Şekil 4.30 ve 4.31'de, göl suyunun bir günlük filtrasyonu süresince ip ve tübüler membranın su akılarındaki değişimler gösterilmektedir. Kaplanmamış ip çok hızlı tıkanma eğilimi sergilemiş ve bu, su akısının dramatik bir şekilde azalmasına neden olmuştur. Bu da Şekil 4.31'de gösterilen ilk üç saatte tübüler membranın dramatik akış azalmasının ana nedenlerindendir. İlk üç saatte hızla 60 LMH'ye kadar düşen su akısı, kalan filtrasyon süresinde 45 LMH seviyesinde sabit kalmıştır.



Şekil 4.30: Göl Suyunun İçi Boş Örgülü İp ile Filtrasyonu Süresince Su Akısı Değişimi.



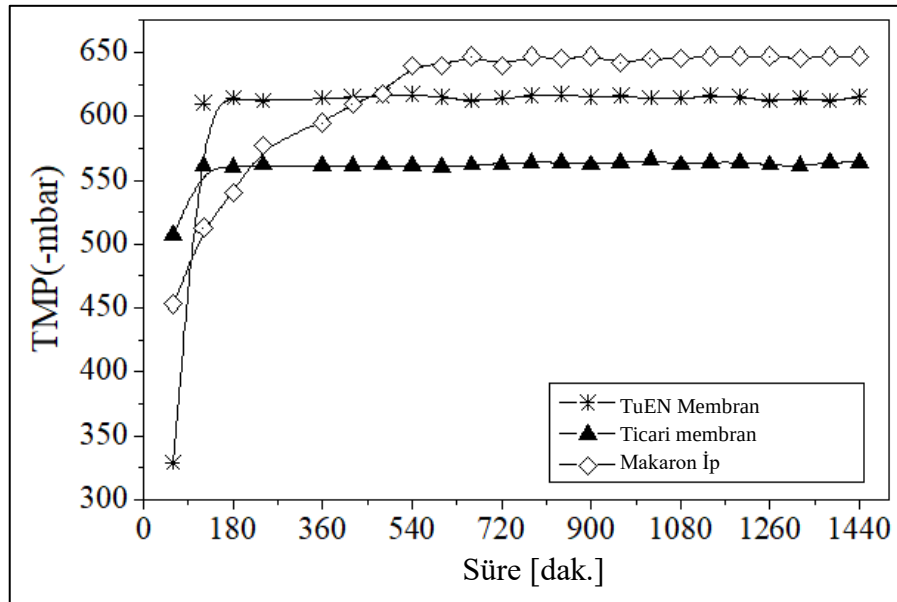
Şekil 4.31: Göl Suyunun TuEN Membranı ile Filtrasyonu Süresince Su Akısı Değişimi.



Şekil 4.32: Göl Suyunun Ticari Membran ile Filtrasyonu Süresince Su Akısı Değişimi.

Şekil 4.32, bir günlük göl suyu filtrasyonu süresince ticari membranın su akısı değişimini göstermektedir. Ticari membranın su akısı da bir saat içinde hızlı şekilde 34 LMH'ye düşmüştür. Kalan çalışma süresinde, ticari membranın su akısı 18-20 LMH aralığında sabit kalmıştır. Sonuç olarak, TuEN membranı, ticari membrana kıyasla bir günlük göl suyu filtrasyonu sırasında daha yüksek su akısı performansı sergilemiştir. Her iki membran için de su akılarındaki azalma, membran gözeneklerinin partiküller ile tıkanması sonucu hızlı gerçekleşmiştir.

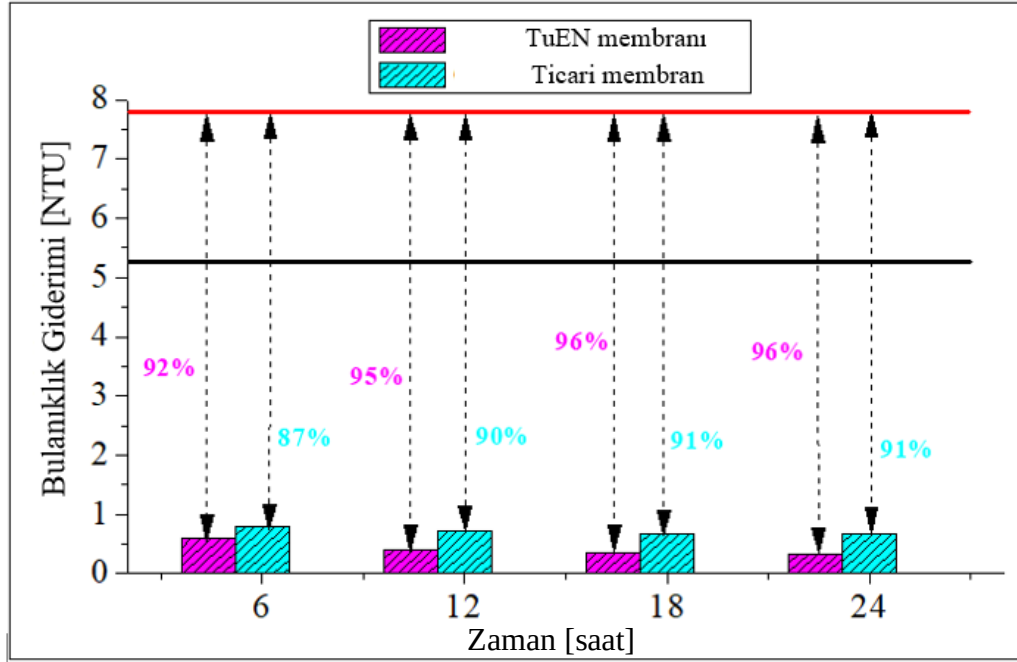
TuEN membranının su akısı, içi boş örgülü ip ve nanofiber tabakasının gözenekli yapısı nedeniyle filtrasyon periyodunun başlangıcında ticari membrandan çok daha yüksek olmuştur. Bununla birlikte, TuEN membranının yüksek saf su akısının yüksek olmasını sağlayan ipin makro gözeneklerinin ve nanofiber tabakasının filtrasyonun ilk aşamasında çok hızlı tıkanması sebebiyle TuEN membranının ticari membrana kıyasla ilk üç saatteki akı düşüşü çok daha yüksek olmuştur. Şekil 4.33'te, ip, TuEN membranı ve ticari membran için transmembran basınçlarındaki değişim gösterilmiştir. Her iki membranda da başlangıçta gözenek tıkanması meydana geldiğinden, TMP değerleri ilk üç saatte hızlı bir şekilde (-) 610 mbar ve (-) 560 mbar'a ulaşmıştır. Daha sonra filtrasyon işlemi stabil bir duruma gelmiş ve kalan yirmi bir saat içinde TMP değeri önemli ölçüde değişmemiştir. Bu sonuçlar filtrasyonun başlangıcında her iki membran için hızlı su akısı düşüşü ile de örtüşmektedir. İpin TMP'si, yüksek gözenekli yapısı nedeniyle gözenek tıkanması daha yavaş gerçekleştiğinden, diğer iki membrana nazaran biraz daha yavaş artmıştır. İpteki daha yüksek TMP artışının nedeni olarak yüksek su akısı nedeni ile daha fazla partiküle maruz kalarak daha fazla tıkanması gösterilebilir.



Şekil 4.33: İp, TuEN Membran ve Ticari Membran için Göl Suyu Filtrasyonu Süresince TMP Değişimleri.

Göl suyundan bulanıklık giderim verimleri hem TuEN hem de ticari membran için Şekil 4.34'te gösterilmiştir. İpin giderime etkisi de şekilde siyah bir taban çizgisi ile gösterilmektedir. Ham göl suyunun bulanıklığı kırmızı bir taban çizgisi ile

gösterilen 7,6 NTU olarak ölçülmüştür. TuEN membranının her altı saatte bir ölçülen giderim verimleri sırasıyla % 92, % 95, % 96 ve % 96 olmuştur. Bu durum, ticari membran için de geçerli olan daha fazla gözenek tıkanması ile giderim veriminin artması ile açıklanabilir.

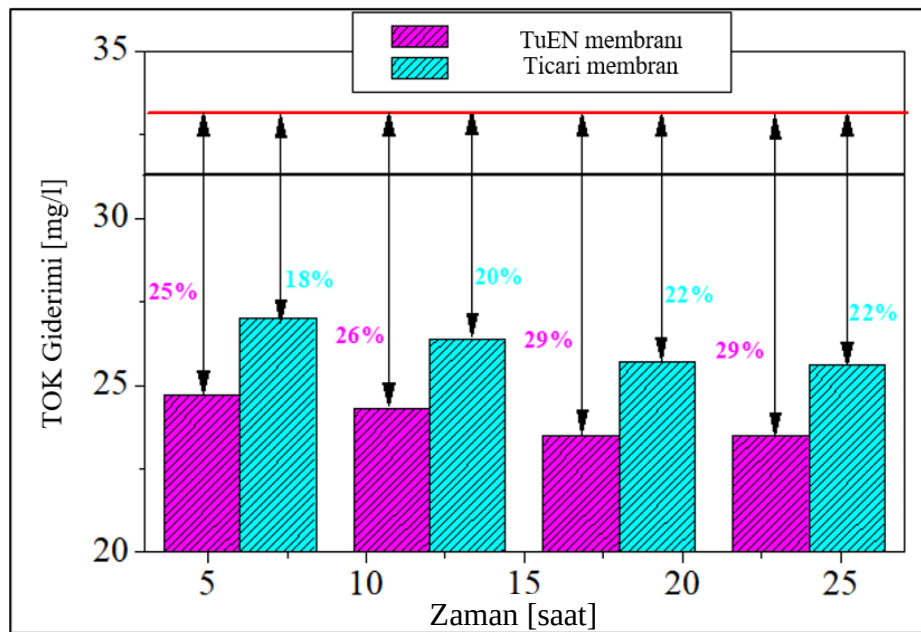


Şekil 4.34: TuEN ve Ticari Membranların Bir Günlük Filtrasyon Süresince Göl Suyundan Bulanıklık Giderim Performansları (Koyu Kırmızı Çizgi, Ham Suyun Bulanıklığını, Siyah Düz Çizgi İçerik Boş Örgü İçin Bulanıklık Giderimini Temsil Eder).

Yüzey sularındaki doğal organik maddeler, membran proseslerinde ana kirlenmeler olarak tanımlanır. Bu kirlenme problemlerinden dolayı membran operasyonları zaman kısıtlıdır. TOK ve UV_{254} , karmaşık yapıları nedeniyle yüzey sularındaki doğal organik materyaller için temsili parametreler olarak bilinir [250]. Şekil 4.35'te hem TuEN hem de ticari membran için bir günlük çalışma süresince göl suyundan TOK giderim verimlilikleri gösterilmiştir. PAN nanofiber yapısının ticari MF membranına kıyasla TOK gideriminde nispeten daha iyi performans göstermiştir.

Şekil 4.35'te kırmızı çizgi, 33 mg/l ile ham göl suyunun konsantrasyonunu temsil etmektedir (Ham göl suyunun TOK değeri oldukça yüksek olup bunun nedeni olarak, çok küçük bir göl (gölet) olması ve mevsimsel yüksek ötrofikasyon gösterilebilir). TOK giderim verimleri, filtrasyon süresi boyunca hafif artarak 6 saat, 12 saat, 18 saat ve 24 saat için sırasıyla % 25, % 26, % 28 ve % 29 olarak gerçekleştirmiştir. 12 saatlik

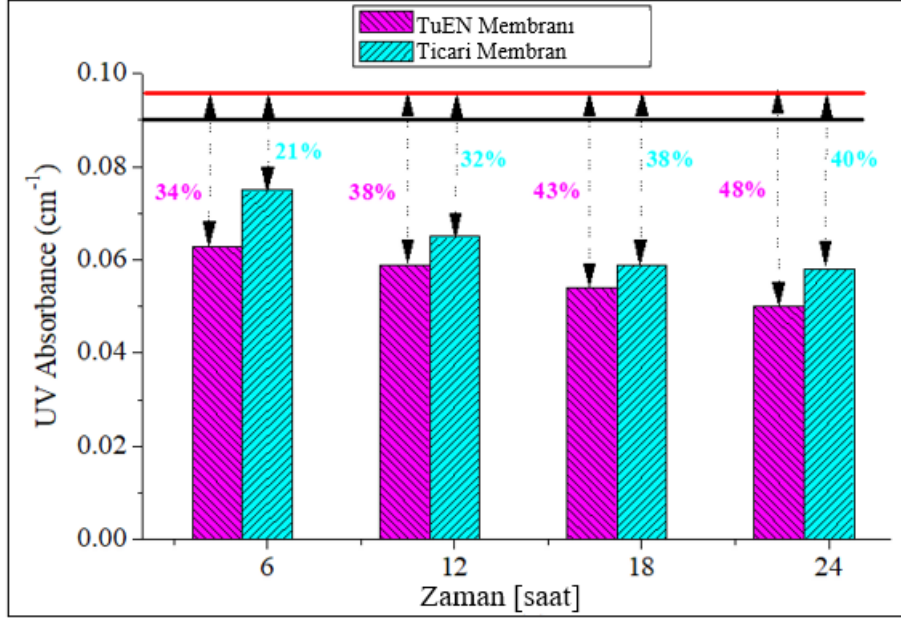
filtrasyon süresinden sonra, TOK'nin giderim verimi sabit kalmıştır. Ticari membran da TOK'nin uzaklaştırılmasıyla ilgili olarak TuEN membranına benzer bir davranış sergilemiştir. Giderim verimi işletme süresince bir miktar artmış ve 24 saatlik çalışma süresi sonunda % 22'ye ulaşmıştır. Nanofiber membranlar, yüksek spesifik yüzey alanı ve tübüler membranın yapısından kaynaklanan yüksek su akışı ve TOK açısından nispeten yüksek giderim verimi sergilemiştir. TuEN membranın yüksek spesifik yüzey alanı ve fiber yapısı nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin ticari mikro ve ultrafiltrasyon membranlarından daha yüksek olduğu ve bu sayede doğal organik madde (NOM) gideriminde daha iyi sonuç verdiği düşünülmektedir.



Şekil 4.35: Bir Günlük Filtrasyon Süresince TuEN ve Ticari Membranın Göl Suyundan TOK Giderim Performansları (Koyu Kırmızı Çizgi Ham Suyun TOK'sini, Siyah Düz Çizgi İp için TOK Giderim Temel Çizgisini Temsil Eder).

TOK ile ilişkili olan UV_{254} parametresi de göl suyunun filtrasyonunda ölçülmüştür (Şekil 4.36). İlk altı saatten sonra TuEN membran ve ticari MF, sırasıyla % 34 ve % 21 giderim verimi sağlamıştır. Kaplamasız ipin UV_{254} 'ün giderim verimi yaklaşık % 10 olarak ölçülmüştür. UV_{254} 'ün her iki membran için giderim verimi zamanla kademeli olarak artmıştır. Elde edilen giderim verimleri literatür ile de uyumludur. Mo ve arkadaşları yüzey suyunun arıtılması için dışarıdan içeriye ve vakum basıncı altında çalıştırılan bir mikrofiltrasyon membranı ($0,1 \mu m$ gözenek boyutuna sahip polietilen içi boş fiber membran) kullanmıştır. Bu çalışmada UV_{254}

giderim verimi % 30 olarak elde edilmiştir. Öte yandan, membran yüzeyinde biriken daha kompakt kek tabakası nedeniyle düşük su akısı elde etmişlerdir. Bu da membranın gözenekliliğini azaltarak organik kirleticilerin daha fazla giderimini sağlamıştır [251].



Şekil 4.36: Bir Günlük Filtrasyon Süresince Göl Suyundan TuEN ve Ticari Membranın UV₂₅₄ Giderim Performansları (Koyu Kırmızı Çizgi, Ham Suyun UV₂₅₄'ünü Temsil Eder ve Siyah Düz Çizgi İçi Boş Örgülü İp için Giderim Verimini Temsil Etmektedir.

4.5.2. PA Kaplı Tübüler Nanofiber Membranın Basınç Altındaki Akı Performansının Belirlenmesi ve Matematiksel Olarak İfade Edilmesi

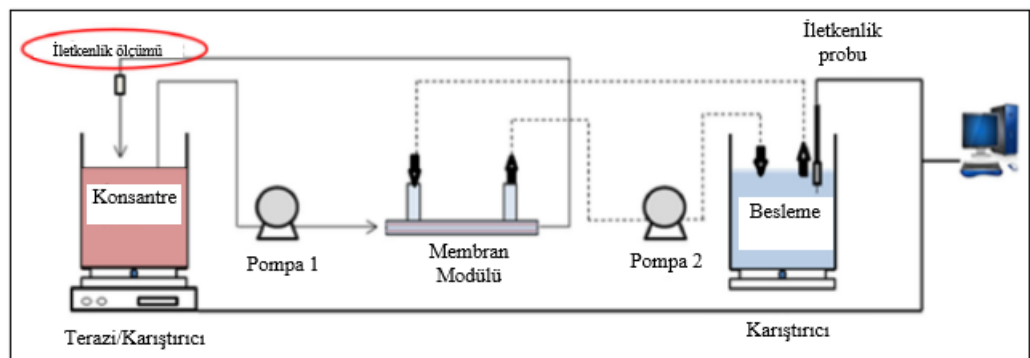
Tez kapsamında, tübüler nanofiber (TuEN) destek membranı üzerine poliamid (PA) kaplama ile yeni bir ozmotik (TuNFO) membranı geliştirilmiştir. Elde edilen membranın su ve ters tuz akısı özellikleri, ozmotik kuvvetlere ek olarak basınç uygulanarak incelenmiştir. Membranın yüzey karakterizasyonu Fourier-dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Membranlar hem çapraz akışlı hem de batık membran test sistemlerinde performans testlerine tabi tutulmuştur. Besleme tarafından konsantr tarafına basınç uygulanarak, basıncın su ve tuz akısına etkisi incelenmiştir. Besleme ve konsantr tarafları arasındaki basınç farkının arttırılması 700 LMH gibi beklenmedik yüksek su akılarının elde edilmesini sağlamıştır. Ayrıca beslemeden konsantr tarafına doğru

uygulanan basınç yardımıyla ozmotik prosesten farklı olarak besleme tarafının tuz içeriğinin konsantre tarafına geçmesi sağlanmış böylelikle besleme tarafında tuz birikmesi engellenmiştir.

- Çapraz Akışlı Akı Performans Testleri ve Matematiksel İfadesinin Belirlenmesi

Üretilen membranların akı özellikleri çapraz akış test düzeneğinde belirlenmiştir. Besleme olarak saf su ve konsantre olarak ise sırasıyla üç farklı molar konsantrasyonda (0,5 M, 1 M ve 2 M) sodyum klorür (NaCl) çözeltisi kullanılmıştır. Konsantre, membranın iç kısmından sirküle edilirken, besleme dış tarafından sirküle edilmiştir. Deneylere 1500 ml besleme ve 500 ml konsantre ile başlanmıştır. Su akısı (J_w), hacimsel debinin membran yüzey alanına bölünmesiyle hesaplanmıştır. Konsantre tarafındaki ağırlık artışı ile hacimsel akı da dijital bir terazi ile belirlenmiştir.

Tuz akısı (J_s), belirlenen zaman aralıklarında besleme tarafının iletkenliği ölçülerek hesaplanmıştır. Hem beslemeyi hem de konsantreyi istenen çapraz akış hızlarında dolaştırmak için peristaltik pompalar (Watson Marlow 323Du) kullanılmıştır. Seyrelmiş konsantrenin iletkenliği, konsantrenin membrandan sirkülasyonunun olup olmadığını kontrol etmek için konsantre tankına (Şekil 4.37'de kırmızı daire içine alınmış) devridaim olduğu noktada sürekli ölçülmüştür. Çapraz akış testleri, besleme ve çekme çözeltilerinin aynı yönde sirküle edildiği eş-akım modunda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.37: Çapraz Akışlı Test Sistemi Şematik Görünümü.

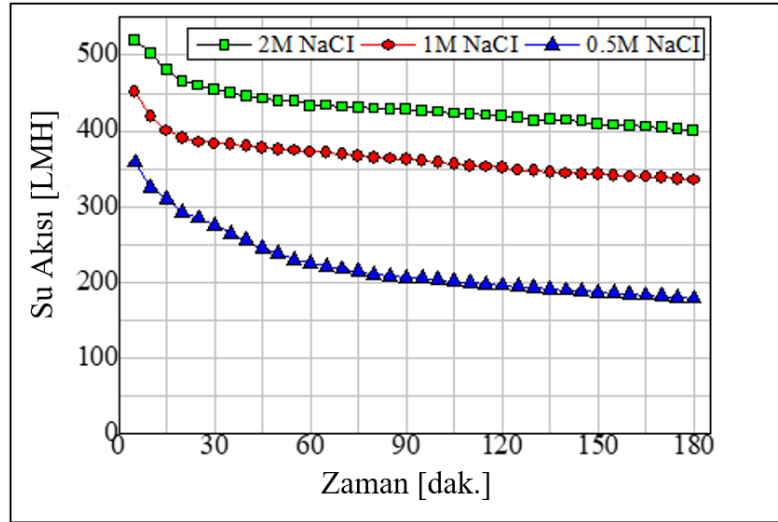
SEM ve FTIR analizlerinde daha önce görüldüğü gibi tipik bir ozmotik membran yapısı elde edilmesine rağmen, çapraz akışlı testlerde beslemeden konsantre tarafa harici basınç uygulandığında yeni membranın farklı davranış sergilediği görülmüştür.

Bu davranış, basınç yardımıyla konsantre (iç) tarafından besleme (dış) tarafına tuz moleküllerinin geçmesinin engellenmesi ve tersi olarak besleme tarafından konsantre tarafına su moleküllerinin geçişinin arttırıldığı yeni bir olguyu içermektedir. Bu yeni olgu, bir ozmotik işleminden farklı olarak, tuz moleküllerinin düşük konsantre tarafa (besleme) doğru geçmesini önleyen ve besleme tarafından basınç uygulanması ile konsantre tarafına suyun yüksek konveksiyonuna dayanır.

Besleme tarafından uygulanan basınç da son derece yüksek su akısı ile sonuçlanmıştır ki bu literatürde benzer yapıya sahip membranlar için bile alışılmadık bir durumdur [252]. Çapraz akış testlerinde su akısı Eşitlik 4.2'ye göre hesaplanmıştır.

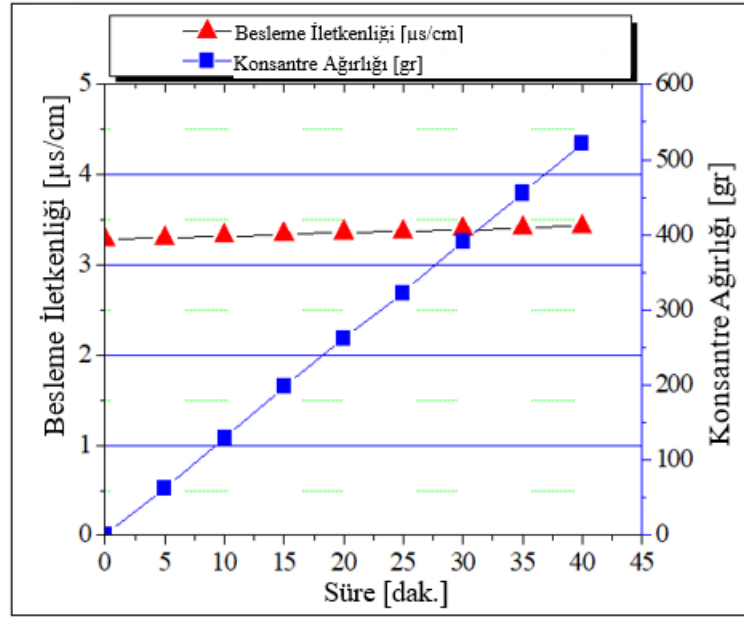
$$J_W = (V_{T,t} - V_{T,0}) / (A_m t) \quad (4.2)$$

J_W su akısı, $V_{T,t}$ konsantrenin t zamanındaki hacmidir, $V_{T,0}$ konsantrenin başlangıç hacmidir, A_m membran alanıdır ve t işletme süresidir. Şekil 4.38'de farklı konsantre konsantrasyonlarında TuNFO membranın kümülatif su ve tuz akılarındaki değişim gösterilmiştir. Besleme ve konsantrenin hızları sırasıyla 12,2 cm/s ve 4,16 cm/s'ye ayarlanmıştır (3/1 oranı). İlk bakışta, net itici ozmotik basıncın değişmesinden dolayı kümülatif su akısının ozmotik prosese uyumlu olarak konsantrenin molaritesine bağlı düştüğü gözlenirse de bu deneylerde elde edilen 200-500 (LMH) ve 0,5-3 GMH aralığındaki yüksek su ve düşük tuz akıları literatürdeki tüm ozmotik membranlara göre alışılmamış şekilde iyidir. Gerçek MBR koşullarında basınç sürücülü İO membran gibi işletilen TuNFO membranın su akısı değerleri klasik MBR ve İO-MBR akıları düzeyine gelmiş ve normal HRT'lerde MBR sistemleri işletilmiştir.



Şekil 4.38: Farklı Konsantrasyonlarda İşletme Süresi Boyunca Kümülatif Su ve Ters Tuz Akısının Değişimi (Besleme Hızı/Konsantrasyon Hızı $\approx 3/1$).

Çapraz akışlı denemelerde, besleme ve konsantrasyon çözeltiler arasındaki hız oranının $3/1$ 'den $5/1$ 'e artırılması su akısını 700 LMH'ye kadar daha yükseltmiştir. Ayrıca konsantrasyon tarafında herhangi bir iletkenlik artışı da gözlemlenmemiştir (Şekil 4.39). Şekil 4.39 besleme tarafındaki iletkenlik ve konsantrasyon tarafındaki ağırlık değişimini göstermektedir. Besleme suyunun üçte biri konsantrasyon tarafına geçmesine rağmen, besleme tarafında neredeyse hiç iletkenlik değişikliği yoktur. Bu da tuz moleküllerinin basınç yardımıyla konsantrasyon tarafına geçebildiğini göstermektedir. Sadece ozmotik bir proses olsaydı tuzun besleme tarafında birikmesi ve ters tuz akısı ile beraber besleme tarafındaki iletkenliğin artması gerekirdi. Besleme tarafından konsantrasyon tarafına uygulanan basıncın yardımı ile besleme çözeltisinin tuz içeriği konsantrasyon tarafına geçmiş ancak konsantrasyon tarafından besleme tarafına tuz akısı olmamıştır. Grafiğin ozmotik prosesden diğer bir farkı da konsantrasyon tarafındaki su miktarının doğrusal olarak artmasıdır, bu da nispeten sabit bir su akısı anlamına gelmektedir. Klasik bir ozmotik processte konsantrasyon tarafındaki seyrelmeden dolayı düşen elektrik potansiyel farkından kaynaklı su akısında da düşüş olması gerekirdi.



Şekil 4.39: Sırasıyla Besleme ve Konsantre Taraflarında İletkenlik ve Ağırlık Değişimi (Besleme Hızı/Konsantre Hızı = 5/1).

Çapraz akışlı denemelerde elde ettiğimiz değerler, Philip ve arkadaşlarının önerdiği matematik modeldeki formüle yerleştirildiği zaman termodinamik olarak mümkün olmayan negatif ters tuz akıları elde edilmiştir. Bu yüzden bu çalışmada farklı olarak besleme tarafından konsantre tarafına geçen tuz akısı sıfır kabul edilmemiş ve aşağıdaki yeni matematik formül önerilmiştir. Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da gösterilen ters tuz akıları bu çalışmada yeni olarak önerilen Eşitlik 4.3 ve 4.4'e göre hesaplanmıştır [11].

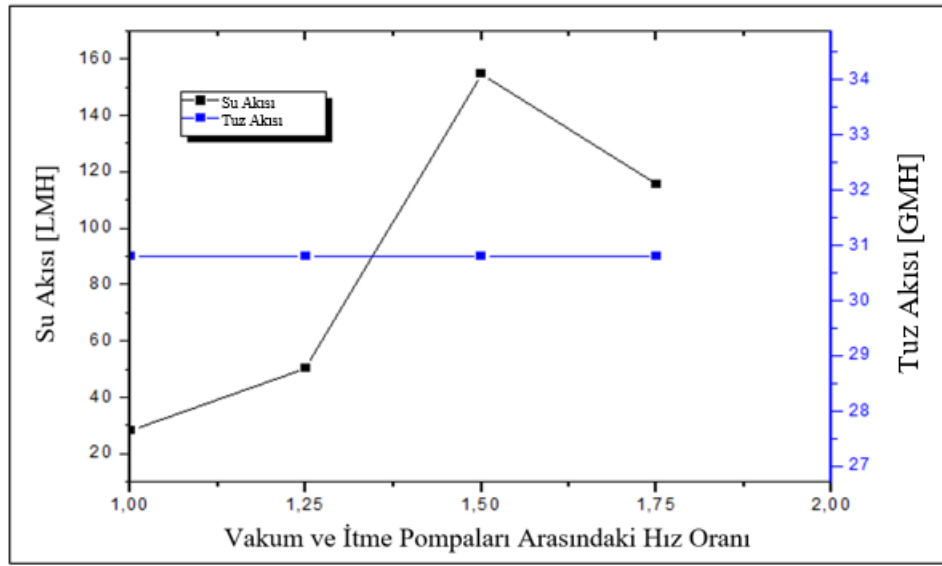
$$C_{F0}V_{F0} - C_{Fpass}J_WA_mt + J_SA_mt = C_{F,t}(V_{F0} - J_WA_mt) \quad (4.3)$$

MBR tipi denemeler için ise farklı pompa basınçlarında elde edilen değerlerin Eşitlik 4.3'ün MBR'ye uyarlanmış hali olan Eşitlik 4.4.'te yerine konulması sonucu elde edilen su ve tuz akıları Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Burada C_{Fav} deneyin başlangıç ve bitişindeki tank içi ortalama tuzluluğu (besleme tarafı) ifade etmektedir.

$$V_{F0} * C_{F0} - V_{Fpass} * C_{Fav} + J_SA_mt = (V_{F0} - V_{Fpass}) * C_{F,t} \quad (4.4)$$

MBR tipi denemede artan vakum basıncı ile su akısı 150 LMH'ye kadar yükselmiştir. Bu noktadan sonra vakum basıncının artırılması akıda artışa değil

azalmaya sebep olmuştur. Bu bize gerçek MBR uygulamasında uygulanacak vakum kuvvetinin bir limitinin olduğunu göstermektedir. İtme ve vakum hızının 1/1 olduğu kısımda elde edilen su akısının ozmotik basınç farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. Vakum kuvvetinin arttırılması ile TuNFO membran çapraz akışlı deneylerdekine çok benzer hareket etmiştir. Böylelikle TuNFO membranın gerçek MBR’de hem konsantre sirkülasyonu ile hem de basınç sürücülü çalıştırılabileceği görülmüş ve tez çalışmalarının son aşamasında gerçekleştirilen MBR işletmelerinde bu yeni işletme modeli kullanılmıştır [11].



Şekil 4.40: Vakum ve İtme Pompalarının Çeşitli Hız Oranlarında Çalıştırıldığı Batık MBR Tipi Akı Değerleri.

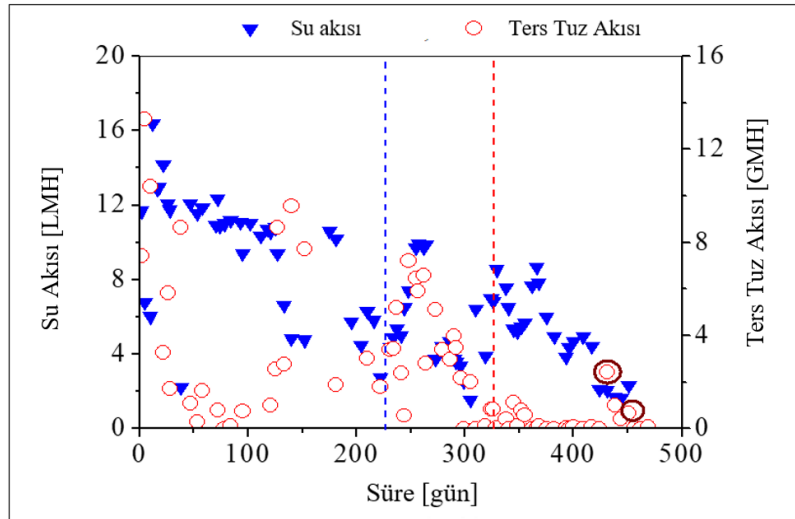
4.5.3. TuNFO Membranın Yeni İşletme Modeli ile MBR’de İşletilmesi

Achilli ve arkadaşları [9] tarafından ilk OMBR'nin uygulanmasından bu yana basınç sürücülü membranlara alternatif bir proses olarak bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. OMBR'lerin basınçla sürücülü MBR'lere kıyasla önemli avantajları vardır. Konsantrenin sirkülasyonu için gerekli kuvvet dışında membrana basınç uygulanmadığından ozmotik membran sistemleri daha düşük kirlenme eğilimi gösterirler. Poliamid kaplı membran yapısı ile yüksek giderim kapasitesi nedeniyle deşarj suyunun kalitesi mikro ve ultrafiltrasyon membranlarına göre nispeten daha yüksektir. MBR'de İO membranının uygulanması, MBR'ye bağlı bir TO sisteminin

konsantresinin yönetilmesini de sağlar. Buna karşın OMBR'lerde düşük su akısı ve reaktörde tuz birikmesi gibi problemler mevcuttur.

TuNFO membranı yeni işletme modeli ile 16 ay boyunca laboratuvar ölçekli gerçek MBR'de işletilmiştir. 8 ay sonunda membran modülü yenilenmiş, kalan 8 ay yeni modül ile tamamlanmıştır. Şekil 4.41, tüm işletme boyunca ölçülen su ve tuz akılarını göstermektedir. Mavi noktalı çizgi, membran modülünün yenilendiği zamanı göstermektedir. Kırmızı noktalı çizgiden sonra, MBR'ye doğru olan ters tuz akısındaki değişikliği görmek için 0,5 M'den düşük NaCl konsantrasyonuna sahip TO konsantresi membrandan sirküle edilmiştir.

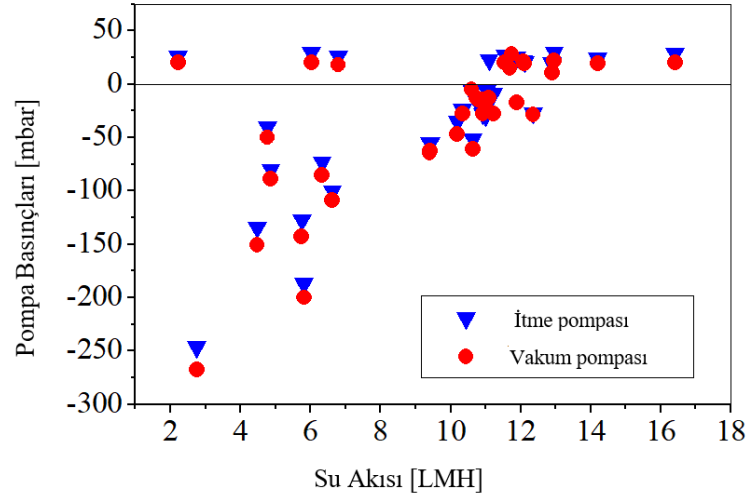
Su akısının, büyük ölçüde membran tıkanmasına ve buna bağlı toplam membran direncinin artmasına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Daha önce yapılan MBR tipi testlerde vakum basıncının fazla arttırılmasının akı stabilitesini bozduğu tespit edilmiştir. Bunu temel alarak, MBR'de uzun işletme süresi boyunca vakum pompası ve itme pompası arasındaki fark düşük tutulmuş ve stabil bir akıda uzun süre (8 ay*2) membrana hiç dokunmadan işletme sağlanmıştır. On altı aylık çalışma sırasında ortalama su ve tuz akıları sırasıyla ortalama 7,35 LMH ve 2,85 GMH olarak gerçekleşmiştir. Son işletme periyodunda (Şekil 4.41'deki kırmızı noktalı çizgiden sonra) konsantrenin tuz oranının azaltılması, MBR'ye olan ters tuz akısının da önemli ölçüde azalmaya sebep olmuştur. Kırmızı ile daire içine alınmış noktalar, konsantre tuzluluğunun tekrar çevrimin başında tekrar 0,5 M'ye ayarlandığı noktalar. Konsantrenin çevrim başında tuzluluğunun arttırılması, ters tuz akısının da hızlı şekilde artmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.41: MBR’deki Su ve Ters Tuz Akıları.

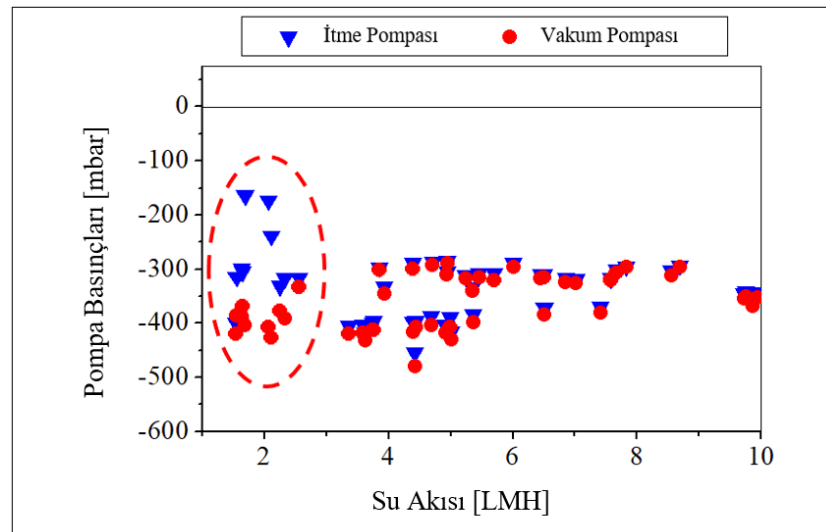
- Laboratuvar Ölçekli Membranda Tıkanma Eğilimi

MBR işletmesi boyunca sirkülasyon pompalarının basınç değerleri ile su akısı arasında membranın tıkanmasına bağlı olarak yakın bir ilişki olduğu görülmüştür. Pompa basınçları ve su akısı arasında iki temel ilişki belirlenmiştir. Su akısının azalmasının birinci nedeni membranın su akısına karşı toplam direncinin artmasıdır. Bu direnç artışı Şekil 4.42’de, iki pompanın TMP değerlerinin de aynı anda düşmesi ile kendini göstermiştir. TMP artışı, konsantre sirkülasyona karşı kümülatif membran direncinin artmasına bağlıdır. Bu, konsantrenin organik içeriğindeki sürekli artışın bir sonucu olarak konsantrenin viskozite artışı ile açıklanabilir. Diğer nedenler, membran tabakalarında kirlenme ve tuz birikmesi nedeniyle membranın iç çapındaki daralmalar olabilir.



Şekil 4.42: Vakum/İtme Pompa Basınçları ve Su Akısı Arasındaki Birinci İlişki.

Su akısı ve pompa basınçları arasındaki ikinci ilişki Şekil 4.43'te gösterilmiştir. Pompa basınç değerlerinin özellikle işletmenin son periyodunda birbirlerinden uzaklaştığı (kırmızı daire ile gösterilmiştir) ve bunun da su akısının azalmasına neden olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak membranın iç kısmında konsantrenin düzgün akışını engelleyen bir tıkanma gösterilebilir. Bununla birlikte, tüm işletme boyunca su akısındaki dalgalanmalar çok sık görülmüştür. Bu da olası tıkanmanın tersinir olduğunu göstermektedir. Tıkanma eğiliminden sonra işletme devamında pompa basınçlarının tekrar birbirine yaklaşarak akının tekrar stabil değerine yükseldiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.43: Vakum/İtme Pompa Basınçları ve Su Akısı Arasındaki İkinci İlişki.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, membran tıkanması, düşük su akısı, konsantre yönetimi ve reaktörde tuz birikmesi gibi MBR'lerde karşılaşılan işletme problemlerine çözüm bulmak amacı ile yenilikçi tübüler nanofiber ileri osmoz (TuNFO) membranı üretilmiştir. MBR'de işletmeden önce yapılan performans testlerinde besleme tarafından konsantre tarafına uygulanan basınç altında su akısı ve ters tuz akısı açısından üstün özellikler göstermiştir. Basınç altında çalışan TuNFO membran, klasik ileri osmoz proseslerinden farklı olarak tuz akısının konsantre tarafına doğru da olmasına da izin vererek MBR içerisinde İOMBR'lerin en büyük problemi olan tuz birikmesinin engellenmesini sağlamıştır.

Uzun periyotlarda hiç yıkama yapılmadan biyoreaktör içerisinde işletilen TuNFO membran akabinde konulan TO sistemi ile entegre edilerek konsantre yönetimi sağlanmış ve tüm sistem olarak değerlendirildiğinde; toplam organik karbon için $>99\%$, toplam azot için $70,8\%$ ve toplam fosfor için $99,8\%$ oranında giderim verimleri elde edilmiştir. Hem basınç sürücülü hem İOMBR'ler gibi işletilen TuNFO membran ve yeni işletme modeli ileride atıksu ve su arıtımı teknolojileri açısından önemli bir potansiyele sahip olacağı düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar üç aşamada gerçekleşmiştir.

- Birinci aşamada, TuNFO membran için destek tabakası olacak tübüler formda yüksek performanslı nanofiber mikrofiltasyon (TuEN) membranları üretilmiştir.

- İkinci aşamada, TuEN membranların üzeri PA tabaka kaplanarak yenilikçi İO (TuNFO) membranlar üretilmiş ve performans testleri yapılmıştır. Çapraz akışlı testlerde TuNFO membranların klasik İO membranlarından farklı hareket ettiği tespit edilmiş ve bu farklı davranış matematiksel olarak ifade edilmiştir. Sonrasında yapılan batık MBR tipi performans testlerinde aynı matematik formül kullanılarak membranın davranışı tekrar teyit edilmiştir.

- Üçüncü aşamada, TuNFO membranlarından yapılmış membran modülleri batık şekilde gerçek biyolojik sistemde batık olarak işletilmiş ve biyolojik sistem akabinde gelen bir TO sistemi ile entegre çalıştırılarak yüksek kalite çıkış suyu elde

edilmiştir. İşletme sonucunda konsantre yönetimi sağlanmış, biyoreaktör içi tuz birikmesi önlenmiş membranlar düşük tıkanma eğilimi göstermiş ve yüksek kalite çıkış suyu elde edilmiştir.

Birinci aşamadaki çalışmalarda altlık malzemesi olarak hammaddesi cam elyaf olan içi boş örgülü ip kullanılarak yüksek mekanik mukavemet sağlanmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen % 10 PAN wt. konsantrasyonunda topakcık oluşumunun oluşmadığı tespit edilmiş ve bu konsantrasyonda 15, 25 ve 35 dakikalık kaplama sürelerinde ve 1,5 ile 3,5 ml/saat polimer çözeltisi besleme hızlarında nanofiber tabakaların kalınlıkları 140 μm - 218 μm olarak belirlenmiştir. Polimer çözeltisi besleme hızının arttırılmasının da daha kalın fiberler oluşmasını ve nanofiber tabakanın kalınlığının artmasını sağladığı tespit edilmiştir. Nanofiber membranların gözenek boyutu dağılımları tüm deneylerde elde edilen dağılımlar temel olarak 0,3 μm ile 0,4 μm arasında olmuştur. Bunun dışında 15 dakika kaplama süresi ve 1,5 ml/saat polimer besleme hızında 0,5-0,6 μm arasında küçük bir orana sahip olan gözeneklerin oranı, 25 ve 35 dakikalık kaplama sürelerinde artmıştır. Nanofiber tabakasının düşük temas açısına (44°) yani yüksek hidrofilikliğe sahip olması da yüksek su akısı değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Saf su ile yapılan su akısı denemelerinde 0,12 bar'lık çok düşük vakum basınçlarında bile 15 dakikalık kaplama süresinde üretilen TuEN membranlar (1,5 ve 3 ml/saat polimer besleme hızı) için 7000-8000 LMH arasında bir su akı değeri elde edilmiştir ki bu değer karşılaştırma yapılan yine içi boş örgü ip üzerine kaplanmış PVDF bazlı ticari mikrofiltrasyon membranın yaklaşık sekiz katına tekabül etmektedir. Bunun yanında, daha yüksek kaplama sürelerinde (25 dakika gibi) üretilen TuEN membranların daha kalın ve uniform bir nanofiber tabakaya sahip olduğu ve daha iyi giderim verimleri sergilediği tespit edilmiştir. Bu yüzden göl suyu filtrasyonu denemelerinde 1,5 ml/saat besleme hızında 25 dakika kaplama süresi ile üretilen TuEN membran kullanılmıştır. Yapılan göl suyu filtrasyon testlerinde, TuEN ve PVDF bazlı mikrofiltrasyon membranlarının her ikisinde de tıkanmaya bağlı olarak hızlı bir TMP yükselmesi ve buna bağlı olarak hızlı bir su akısı düşüşü gözlenmiştir. İşletmenin sonrasında 35-45 LMH değerlerinde su akıları her iki membran için de stabil hale gelmiştir. Giderim verimleri açısından bulanıklık, TOK ve UV_{254} parametreleri incelenmiştir. 24 saatlik bir arıtma süreci içerisinde giderim verimi TuEN membranı için % 96'ya kadar ulaşmıştır. Zamanla artan giderim verimi porların bloke olması ile beraber giderim veriminin de arttığını göstermiştir. Ticari membran da benzer bir eğilim göstermiş olup 24 saat sonraki

giderim verimi % 91 olmuştur. TOC ve UV_{254} parametrelerini baz alan ölçümlerde 24 sonunda sırasıyla % 29 ve % 48 oranlarındaki giderim verimleriyle TuEN membranı bulanıklık da olduğu gibi ticari membrandan daha iyi bir performans sergilemiştir. Üretilen TuEN membran aynı zamanda, çalışmaların ikinci aşamasında uygulanacak poliamid tabakası için uygun bir destek tabaka teşkil etmiştir.

Tez çalışmalarının ikinci aşamasında, daha önce elde edilen TuEN membran üzerine poliamid tabakası kaplanmış ve ilk defa tübüler nanofiber İO (TuNFO) membranı üretilmiştir. Üretim sırasında literatürde de olan nanofiberlere ısı işlem uygulanması ve membranların NaOH çözeltisinde bekletilmesi poliamid tabaka ile destek tabakası arasındaki kovalent ve iyonik bağların arttırılmasını sağlamıştır. Yapılan SEM analizlerinde jel yapıda poliamid tabakanın nanofiberler üzerine pürüzsüz olarak kaplandığı ve kalınlığının 200-350 nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir. PA için FTIR analizlerinde elde edilen spektrumlar literatürde bildirilen pikler ile uyumlu olmuştur. PA varlığının doğrulanması sağlayan amid karakteristiği (C=O), aromatik halka (C=C) ve amid gerilmesi (C-N) sırasıyla, 1661, 1610 ve 1544 cm^{-1} pik yoğunluklarında gözlenmiştir.

PA tabakası kaplanan nanofiber tübüler membranlar, ilk önce çapraz akışlı deney sisteminde su ve ters tuz akısı açısından performans testine tabi tutulmuştur. Bu testlerde, besleme hızı/konsantre hızı oranı 3/1 oranında tutulduğunda 200-500 LMH ve 0,5-3 GMH aralığında elde edilmiştir. Bu değerler literatür ile karşılaştırıldığında su akısı açısından çok yüksek ters tuz akısı açısından ise çok düşüktür ve bu durum da sıra dışı bir İO performansına işaret etmektedir. Besleme hızı/konsantre hızı oranı 5/1'e çıkartıldığında ise su akısı 700 LMH gibi literatürde hiç görülmeyen bir değere çıkmıştır. Çapraz akışlı testlerde klasik İO prosesinden farklı gözlenen bir diğer konu da besleme tarafından konsantre tarafına uygulanan basıncın arttırılması ile besleme tarafının iletkenliğinin neredeyse sabit kalmasıdır. İO proseslerinde teorik olarak hiç ters tuz akısının olmadığını kabul etsek bile su moleküllerinin konsantre tarafına geçmesinden dolayı besleme tarafında akümülyasyondan dolayı iletkenlik artışı beklenmektedir. Bu çalışmadan yapılan çapraz akışlı deneylerde, besleme tarafının iletkenliğinin sabite yakın olması basınç yardımıyla tuz moleküllerinin konsantre tarafına geçebildiğini ve besleme tarafında tuz birikmesinin engellendiğini göstermektedir. Bu yüzden bu tez kapsamındaki çalışmalarda, Phillip ve arkadaşlarının kullandığı matematik modeldeki formül revize edilerek kullanılmıştır. Bu çalışmada çapraz akış testlerinde elde edilen verilerin yukarıdaki Phillip ve

arkadaşlarının kullandığı formüle yerleştirilmesi durumunda negatif ters tuz akısı değerleri elde edilmiştir ki bu termodinamik olarak mümkün değildir. Bu da çapraz akış testlerinde, tuz moleküllerinin besleme tarafından konsantre tarafına basınç yardımıyla geçebildiğini kanıtlamaktadır.

Bu yeni durum, besleme tarafından konsantre tarafına geçen ters tuz akısının da eşitliğe katılması gerektiğini göstermektedir. Böylelikle aşağıdaki yeni kütle denkliği formülü elde edilmiş olur.

$$C_{F0}V_{F0} - C_{Fpass}J_WA_mt + J_SA_mt = C_{F,t}(V_{F0} - J_WA_mt)$$

Yukarıda belirtilen yeni formül batık MBR tipi performans testlerinde de aşağıdaki belirtildiği şekilde kullanılmıştır.

$$V_{F0} * C_{F0} - V_{Fpass} * C_{Fav} + J_SA_mt = (V_{F0} - V_{Fpass}) * C_{F,t}$$

Batık MBR tipi testlerde, çapraz akışlı testlerden farklı olarak itme kuvveti yerine vakum kuvveti kullanılmıştır. Besleme tarafından uygulanan basıncın çapraz akışa göre nispeten daha düşük olması hasebiyle daha düşük su akısı ve daha yüksek ters tuz akısı değerleri elde edilmiştir. Buna karşın etki, nitelik olarak aynı olmuştur. Besleme tarafından konsantre tarafına uygulanan basıncın etkisi ile konsantrenin membran içerisinden sirküle edilmesine dayanan bu yeni olgu gerçek MBR işletilmesinde yeni bir işletme modeli olarak çalışmaların son aşamasında kullanılmıştır.

Tez çalışmalarının üçüncü ve son aşamasında yenilikçi TuNFO membran konsantre sirkülasyonu ve basıncın aynı anda uygulandığı yeni işletme modeliyle laboratuvar ve pilot ölçekli dâhili MBR'de sırasıyla 16 ay (farklı iki membran modülü ile) ve 2 ay (tek membran modülü ile) süresince işletilmiştir. Laboratuvar ölçekli işletmede, su akısının büyük ölçüde membran tıkanmasına ve buna bağlı olarak artan toplam membran dirence bağlı olduğu görülmüştür. MBR'de, uzun bir çalışma süresi boyunca membrandan yeterli akışı sağlayabilmek için pompalar düşük basınçta çalıştırılmıştır. Farklı modüller ile yapılan on altı aylık toplam laboratuvar ölçekli işletmede ortalama su ve tuz akıları sırasıyla 7,35 LMH ve 2,85 GMH olarak elde edilmiştir. İşletme boyunca farklı konsantre tuzluluk dereceli denenmiş ve tuzluluk

oranının konsantre tarafında yüksek olduğu zamanda MBR'deki tuzluluğun da arttığı tespit edilmiştir.

Çalışma sırasında, itme ve vakum pompaları arasındaki basınç farkının artmasının, su akısına karşı toplam direncin artmasına ve daha düşük su akılarına neden olduğu açıkça görülmüştür. Bu nedenle sabit ve sürekli bir akı elde etmek için pompalar arasındaki basınç farkları düşük seviyede tutulmuştur. Su akısında zamanla görülen düşüşün ana sebepleri olarak.

- Konsantrenin organik içeriğinin sürekli artmasının bir sonucu olarak viskozite artışı,
- Membran tabakalarındaki kirlenme ve tuz birikmesi nedeniyle membranın iç çapının daralması,
- Hidrodinamik kuvvetlerin etkisini azaltan membran yüzeyindeki organik kirlenme gösterilebilir.

MBR ve TO çıkış suyu itibari ile giderme verimleri karbon için KOİ ve TOK parametreleri ile ölçülmüştür. İşletme boyunca kullanılan iki modül içinde MBR çıkışı giderim verimi % 95 olarak gözlenmiştir. Bu oran TO sistemi çıkışı için yaklaşık ortalama % 99 hesaplamıştır. MBR'deki TA ve TF giderim verimliliği, beklendiği gibi zamanla azalmıştır. Ters osmoz çıkışı olarak değerlendirildiğinde konsantrenin sürekli geri devrettirmesi nedeniyle TA ve TF'nin konsantre tarafında birikmesi nedeniyle TO çıkışındaki giderim verimleri de zamanla düşmüştür. Buna rağmen işletme boyunca TO çıkışı olarak % 70,8 ve TF için de % 99,8 giderim verimleri elde edilmiştir. Öte yandan, bu akümülyasyon organik karbon tarafından bu derece gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi olarak karbon bozunum/asimilasyon mekanizmalarının MBR içinde azot ve fosfora göre daha hızlı olması ve konsantre sirkülasyonu sırasında ek bir biyolojik bozunma mekanizması gösterilebilir.

İleriki aşamalarda araştırılması gereken en önemli konular ise şunlardır;

- Çapraz akış testlerinde karşılaşılan farklı su ve tuz akılarının, membran yapısı ile olan ilişkisinin daha net ve ayrıntılı şekilde ortaya konulması,
- Aynı şekilde, membran yapısı ile MBR'deki yeni çalışma modeli arasındaki ilişkinin daha net ve ayrıntılı olarak ortaya konulması,

- Daha yüksek MLSS konsantrasyonlarının su akısı ve giderim verimi üzerindeki etkisinin araştırılması,
- Besleme tarafından da konsantre tarafına tuz geişı olması sebebiyle akabinde uygulanan TO sisteminin seyreden beslemeyi konsantre etme sürecindeki tuz birikmesinin incelenmesi,
- Divalent tuzların kullanılması halinde MBR'deki akı değişimleri ve tuz birikmesi durumunun incelenmesi.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ile kanıtlanan; TuNFO membranı gibi uygun yapıya sahip bir membran sayesinde düşük tuz konsantrasyonlu besleme ile karıştırılmadan, tuzlu su konsantresinin basınç desteği ile membran içinden sirkülasyonu, su/atıksu arıtımı uygulamalarında MBR dışında gelecekte farklı uygulama alanları da bulacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Web 1, (2022) <https://waterfootprint.org/en/about-us/news/news/water-stress-affect-52-worlds-population-2050/> (Erişim Tarihi: 01/01/2022).
- [2] Venkata Swamy B., Madhumala M., Prakasham R.S., Sridhar, S., (2013), "Nanofiltration of bulk drug industrial effluent using indigenously developed functionalized polyamidemembrane", Chemical Engineering Journal, (233), 193-200.
- [3] Zheng X., Zhang Z., Yu Dawei, Chen X., Cheng R., Min. S, Wang J., Xiao Q., Wang J., (2015), "Overview of membrane technology applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply", Resources, Conservation and Recycling, (28), 1-5.
- [4] Yu Y., Seo S., Kim I, Lee S., (2011), "Nanoporous polyethersulfone (PES) membrane with enhanced flux applied in forward osmosis process", Journal of Membrane Science, (375), 63-68.
- [5] Eyvaz M., Aslan T., Arslan S., Yuksel E., Koyuncu İ., (2016), "Recent developments in forward osmosis membrane bioreactors: A Comprehensive review", Desalination and Water Treatment, (57 59), 28610-28645.
- [6] Yang W.B., Cicek N., Ilg J., (2006), "State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America", Journal of Membrane Science, (270), 201-211.
- [7] Judd S., (2008), "The status of membrane bioreactor technology", Trends BioTechnology, (26), 109-116.
- [8] Chelme-Ayala P., Smith D. W., Gamal El-Din M., (2009), "Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review", Canadian Journal of Civil Engineering, (36 6), 1107-1119.
- [9] Achilli A., Cath T.Y., Marchand E.A., Childress A.E., (2009), "The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes", Desalination, (239), 10-21.
- [10] Aslan T., Arslan S., Eyvaz M., Güçlü S., Yüksel E., Koyuncu İ., (2016), "A novel nanofiber microfiltration membrane: fabrication and characterization of tubular electrospun nanofiber (TuEN) membrane", Journal of Membrane Science, (520), 616-629.
- [11] Arslan S., Eyvaz M., Güçlü S., Yuksekdağ A., Koyuncu İ., Yüksel E., (2020), "Investigation of water and salt flux performances of polyamide coated tubular electrospun nanofiber membrane under pressure", Journal of Environmental Science and Health, Part A., (55), 606-614.

- [12] Türk Patent ve Marka Kurumu (İncelemeli Patent), Koyuncu, İ., Güçlü, S., Eyvaz, M., Yüksel, E., Aslan, T., Arslan, S., Yüksekdağ, A., "İnce Boşluklu Nanofiber İleri Osmoz Membran Üretim Yöntemi", Başvuru Sahibi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Türk Patent Enstitüsü, Patent No: 2015/14718 B.
- [13] United States Patent Publication (US20180043311, İ., Güçlü, S., Eyvaz, M., Yüksel, E., Aslan, T., Arslan, S., Yüksekdağ, A., "Manufacturing of a Nanofiber Forward Osmosis Membrane with Tubular Shape", Grant Date: March. 10, 2020. Assignee: İstanbul Technical University. Application Date: November, 2016.
- [14] Arslan S., Eyvaz M., Güçlü S., Yüksekdağ A., Koyuncu İ, Yüksel E., (2020), "Pressure assisted application of tubular nanofiber forward osmosis (tunfo) membrane in membrane bioreactor coupled with reverse osmosis system", Journal of Water Chemistry and Technology, (43), 67-68.
- [15] Arslan S., Eyvaz M., Aslan T., Güçlü S., Yüksekdağ A., Koyuncu İ, Yüksel E., "İleri Osmoz Membran Biyoreaktör Sistemi İçin Vakum Destekli Yeni Bir İşletme Yöntemi", Türk Patent ve Marka Kurumu (İncelemeli Patent), TR 2016 15208 B.
- [16] Arslan S., Eyvaz M., Aslan T., İmer D., Koyuncu İ, Yüksel E., "A New Operation Method for Osmotic Membrane Bioreactors", US Patent, 2019/0263693 A1.
- [17] Arslan S., Eyvaz M., Aslan T., İmer D., Koyuncu İ, Yüksel E., "A new vacuum enhanced operation method for forward osmosis membrane bioreactors", Korea Patent, PCT/TR2017/050524.
- [18] Phillip W.A., Yong J.S., Elimelech M., (2010), "Reverse draw solute permeation in forward osmosis: modeling and experiments", Environmental Science Technology. (44). 5170-5176.
- [19] Yang W.B., Cicek N., Ilg J., (2006), "State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America", Journal of Membrane Science, (270) 201-211.
- [20] Judd S., (2008), "The status of membrane bioreactor technology", Trends in Biotechnology (26), 109-116.
- [21] Wang Z., Wu Z., Mai S., Yang C., Wang X., An Y., Zhou Z., (2008), "Research and applications of membrane bioreactors in China: Progress and prospect", Separation and Purification Technology, (62), 249-263.
- [22] Huang X., Xiao K., Shen Y., (2010), "Recent advances in membrane bioreactor technology for wastewater treatment 15 in China", Frontiers of Environmental Science & Engineering, (4), 245-271.
- [23] Brindle K., Stephenson T., (1996), "The application of membrane bioreactor for the treatment of wastewaters", BioTechnology Bioengineering, (49), 601-610.
- [24] Peters T.A., Gunther R., Vossenkaul K., (2000), "Membrane bioreactors in wastewater treatment", Filtration and Separation, (25), 18-21.

- [25] Lawrence P., Adham S., Barro L., (2002), "Ensuring water reuse projects succeed institutional and technical issues for treated wastewater reuse", *Desalination*, (152), 291-298.
- [26] Le-Clech P., Chen V., Fane T.A.G., (2006), "Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment", *Journal of Membrane Science*, (284), 17-53.
- [27] Hallovay R.W., Childress A.E., Dennett K.E., Cath T.Y., (2007), "Forward osmosis for concentration of 35 anaerobic digester centrate", *Water Research*, (41), 4005-4014.
- [28] Cornelissen E.R., Harmsen D., Dekorte K.F., Ruiken C.J., Qin J.J., Oo H., Wessels L.P., (2008), "Membrane fouling and process performance of forward osmosis 40 membranes on activated sludge", *Journal of Membrane Science*, (319), 158-168.
- [29] Mccutcheon J.R., McGinnis R.L., Elimelech M., (2005), "A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process", *Desalination*, (174), 1-11.
- [30] Mccutcheon J.R., McGinnis R.L., Elimelech M., (2006), "Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance", *Journal of Membrane Science*, (278), 114-123.
- [31] Cath T.Y., Childress A.E., Elimelech M., (2006), "Forward osmosis: Principles, applications and recent developments", *Journal of Membrane Science*, (281), 70-87.
- [32] Petrotos K.B., Quantick P., Petropakis H., (1998), "A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in 60 tubular membrane module configuration. I. The effect of certain basic process parameters on the process performance", *Journal of Membrane Science*, (150), 99-110.
- [33] Petrotos K.B., Quantick P.C., Petropakis H., (1999), "Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane module configuration. II. The effect of using clarified tomato juice on the process performance", *Journal of Membrane Science*, (160), 171-177.
- [34] Petrotos K.B., Lazarides H.N., (2001), "Osmotic concentration of liquid foods", *Journal of Food Engineering*, (49), 201-206.
- [35] Garcia-Castello E.M., Mccutcheon J.R., Elimelech M., (2009), "Performance evaluation of sucrose concentration using forward osmosis", *Journal of Membrane Science*, (338), 61-66.
- [36] Lee K.L., Baker R.W., Lonsdale H.K., (1981), "Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis", *Journal of Membrane Science*, (8), 141-171.

- [37] Seppala A., Lampinen M.J., (1999), "Thermodynamic optimizing of pressure retarded osmosis power generation systems", *Journal of Membrane Science*, (161), 115-138.
- [38] McGinnis R.L., Elimelech M., (2008), "Global challenges in energy and water supply: The promise of engineered osmosis", *Environmental Science Technology*, (42), 8625-8629.
- [39] Arena J.T., McCloskey B., Freeman B.D., Mccutcheon J.R., (2011), "Surface Modification Of Thin Film Composite Membrane Support Layers With Polydopamine: Enabling Use Of Reverse Osmosis Membranes In Pressure Retarded Osmosis", *Journal of Membrane Science*, (375), 55-62.
- [40] McGinnis R.L., Elimelech M., (2007), "Energy requirements of ammonia-carbon dioxide forward osmosis desalination", *Desalination*, (207), 370-382.
- [41] Mi B., Elimelech M., (2010), "Gypsum scaling and cleaning in forward osmosis: Measurements and mechanisms", *Environmental Science Technology*, (44), 2022-2028.
- [42] Mi B., Elimelech M., (2010), "Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents", *Journal of Membrane Science*, (348 95), 337-345.
- [43] Martinetti C.R., Childress A.E., Cath T.Y., (2009), "High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, (331), 31-39.
- [44] Web 2, (2022) <https://www.alfalaval.com/products/separation/membranes/what-is-membrane-filtration/>, (Erişim Tarihi: 01/01/2022).
- [45] Web 3, (2022) <https://www.forwardosmosisTechnology.com/hallof-fiber-forward-osmosis-membrane-modules/> (Erişim Tarihi: 01/01/2022).
- [46] Liu W.J., Hu Z.R., Walker R.L, Dold P.L., (2011), "Enhanced nutrient removal MBR system with chemical addition for low effluent TP", *Water Science and Technology*, (64 6), 1298-1306.
- [47] Trussell R. S., Merlo R. P., Hermanowicz S. W., Jenkins D., (2006), "The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater", *Water Research*, (14), 2675-2683.
- [48] Wallis-Lage C., Hemken B., (2006)., "MBR Plants: Larger and More Complicated. Presented at the Water Reuse", Association's 21st Annual Water Reuse Symposium, Hollywood, CA.
- [49] Crawford G., Fernandez A., Shawwa A. And Daigger G., (2002), "Competitive Bidding and Evaluation of Membrane Bioreactor Equipment-Three Large Plant Case Studies", In *Proceedings of the Water Environment Federation 75th Annual Conference & Exposition*.

- [50] Crawford G., Daigger G., Fisher J., Blair S., Lewis R., (2005), "Parallel Operation of Large Membrane Bioreactors at Traverse City", In Proceedings of the Water Environment Federation 78th Annual Conference & Exposition, Washington.
- [51] Fleischer E.J., Broderick T.A., Daigger G.T., Fonseca A. D., Holbrook R.D., Murthy S.N., (2005), "Evaluation of Membrane Bioreactor Process Capabilities to Meet Stringent Effluent Nutrient Discharge Requirements", *Water Environment Research*, (77), 162-178.
- [52] Barnes D., Bliss P. J., (1983), "Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment" E. & F.N. Spon ISBN: 0419123504, 9780419123507.
- [53] Gao D., Wen Z., Li B., Liang H., (2014), "Microbial community structure characteristics associated membrane fouling in A/O-MBR system", *Bioresource Technology*, (154), 87-93.
- [54] Chiemchaisri C., Yamamoto K., Vigneswaran S., (1993), "Household Membrane Bioreactor in Domestic Wastewater Treatment", *Water Science and Technology*, (27 1), 171-178.
- [55] Ueda T., Hata K., Kikuoka Y., Seino O.I., (1997), "Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor", *Water Research*, (31), 489-494.
- [56] Chen G. H., Wong M. T., Okabe S., Watanabe Y., (2003), "Dynamic response of nitrifying activated sludge batch culture to increased chloride concentration", *Water Research*, (37), 3125-3135.
- [57] Sun F., Lv X., Li J., Peng Z., Li P., Shao M., (2014), "Activated sludge filterability improvement by nitrifying bacteria abundance regulation in an adsorption membrane bioreactor (Ad-MBR)", *Bioresource Technology*, (170), 230-238.
- [58] Shin C., Mccarty P.L., Kim J., Bae J., (2014), "Pilot-scale temperate-climate treatment of domestic wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR)", *Bioresource Technology*, (159), 95-103.
- [59] Deng L., Guo W., Ngo H., Zhang J., Liang S, Xia S., Zhang Z., Li J., (2014), "A comparison study on membrane fouling in a sponge-submerged membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor", *Bioresource Technology*, (165), 69-74.
- [60] Zuthi M.F.R., Ngo H. H., Guo W., Nghiem L. D., Hai F. I., Xia S., Zhang Z., Li J., (2015), "Biomass viability: an experimental study and the development of an empirical mathematical model for submerged membrane bioreactor", *Bioresource Technology*, (190), 352-358.
- [61] Shahbeiga H., Mehrniaa M. R., Tashauoeib H. R., Rezaeia M., (2017), "Role of zeolite in reducing membrane fouling in a hybrid membrane bioreactor system applied for wastewater treatment", *Desalination and Water Treatment*, (98), 52-58.

- [62] Nguyen T.T., Ngo H. H., Guo W., (2013), “Pilot scale study on a new membrane bioreactor hybrid system in municipal wastewater treatment”, *Bioresource Technology*, (141), 8-12.
- [63] Hu J.Y., Shang R., Deng H., Heijman S. G. J., Rietveld L. C., (2014), “Effect of PAC dosage in a pilot-scale PAC-MBR treating micro-polluted surface water”, *Bioresource Technology*, (154), 290-296.
- [64] Ding A., Liang H., Qu F. S., Bai L., Li G.B., Ngo H.H, Guo. W., (2014), “Effect of granular activated carbon addition on the effluent properties and fouling potentials of membrane-coupled expanded granular sludge bed process”, *Bioresource Technology*, (171), 240-246.
- [65] Zhou L., Zhang Z., Xia S., Jiang W., Ye B., Xu X., Gu Z., Guo W., Ngo H. H., Meng X., Fan J., Zhao J., (2014), “Effects of suspended titanium dioxide nanoparticles on cake layer formation in submerged membrane bioreactor”, *Bioresource Technology*, (152), 101-106.
- [66] Guadie A., Xia S., Zhang Z., Guo W., Ngo H. H., Hermanowicz S. W., (2013), “Simultaneous removal of phosphorus and nitrogen from sewage using a novel combo system of fluidized bed reactor-membrane bioreactor (FBR-MBR)”. *Bioresource Technology*, (149), 276-285.
- [67] Nguyen D.D., Ngo H .H., Yoon Y. S., (2014), “A new hybrid treatment system of bioreactors and electrocoagulation for superior removal of organic and nutrient pollutants from municipal wastewater”, *Bioresource Technology*, (153), 116-125.
- [68] Nguyen D.D., Ngo H .H., Kim S. D., Yoon Y. S., (2014), “A specific pilot-scale membrane hybrid treatment system for municipal wastewater treatment”, *Bioresource Technology*, (169) 52-61.
- [69] Di Trapani D., Bella G., Mannina G., Torregrossa M., Viviani G., (2014), “Comparison between moving bed-membrane bioreactor (MB-MBR) and membrane bioreactor (MBR) systems: influence of wastewater salinity variation”, *Bioresource Technology*, (162), 60-69.
- [70] Marbelia L., Bilad M.R., Passaris I., Discart V., Vandamme D., Beuckels A., Muylaert K., Vankelecom I. F. J, (2014), “Membrane photobioreactor for integrated microalgae cultivation and nutrient remediation of membrane bioreactor effluent”, *Bioresource Technology*, (163), 228-235.
- [71] Lutchmiah K., Lauber L., Roest K., Harmsen D.J.H., Post J.W., Rietveld L.C., van Lier J.B., Cornelissen E.R., (2014), “Zwitterions as alternative draw solutions in forward osmosis for application in wastewater reclamation”, *Journal of Membrane Science*, (460), 82-90.
- [72] Alsvik I.L., Haegg M. B., (2013), “Pressure retarded osmosis and forward osmosis membranes: Materials and methods”, *Polymerers*, (51), 303-327.

- [73] Achilli A., Cath T.Y., Childress A.E., (2009), "Power generation with pressure retarded osmosis: An experimental and theoretical investigation", *Journal of Membrane Science*, (343), 42-52.
- [74] Le-Clech P., Jefferson B., Judd, S.J., (2005), "A comparison of submerged and sidestream tubular membrane bioreactor configurations", *Desalination*, (173), 113-122.
- [75] Zhang J., Loong W.L.C., Chou S., Tang C., Wang R., Fane A.G., (2012), "Membrane biofouling and scaling in forward osmosis membrane bioreactor", *Journal of Membrane Science*, (403-404), 8-14.
- [76] Luo, W., Hai. F. I., Price, W. E., Nghiem, L. D., (2015), "Water extraction from mixed liquor of an aerobic bioreactor by forward osmosis: membrane fouling and biomass characteristics assessment", *Separation Purification Technology*, (145), 55-62.
- [77] Bowden K.S., Achilli A., Childress A.E., (2012), "Organic ionic salt draw solutions for osmotic membrane bioreactors", *Bioresource Technology*, (122), 207-216.
- [78] Le-Clech P., Alvarez-Vazquez H., Jefferson B., Judd S., (2003), "Fluid hydrodynamics in submerged and sidestream membrane bioreactors", *Water Science Technology*, (48), 113-119.
- [79] Yoon S.H., "Membrane Bioreactor Processes: Principles and Applications", CRC Press, 2015.
- [80] Krzeminski P., van der Graaf J. H.J.M., van Lier J.B., (2012), "Specific energy consumption of membrane bioreactor (MBR) for sewage treatment", *Water Science Technology*, (65), 380-392.
- [81] Liao B.Q., Kraumer J.T., Bagley D.M., (2006), "Anaerobic membrane bioreactors: Applications and research directions. *Crit. Rev. Environmental Science Technology*", (36), 489-530.
- [82] Lin H., Gao W., Meng F., Liao B-Q., Leung K-T., Zhao L., Chen J., Hong H., (2012), "Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: A Critical Review", *Environmental Science Technology*, (42), 677-740.
- [83] Radjenović J., Matosic M., Mijatovic I., Petrovic M., Barceló D., (2008), "Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology", *Handbook Environmental Chemistry*, (5 Part S/2), 37-101.
- [84] Han S.S., Bae T.H., Jang G.G., Tak T.M., (2005), "Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system", *Process Biochemistry*, (40), 2393-2400.

- [85] Meng F., Chae S.R., Drews A., Kraume M., Shin H.S., Yang F., (2009), "Recent advances in membrane bioreactors (mbrs): Membrane fouling and membrane material", *Water Research*, (43), 1489-1512.
- [86] Tan J.M., Qiu G., Ting Y.P., (2014), "Osmotic membrane bioreactor (OMBR) for municipal wastewater treatment and the effects of silver nanoparticles on system performance", *Journal of Cleaner Production*, (88), 146-151.
- [87] Kim S., (2014), "Scale-up of osmotic membrane bioreactors by modeling salt accumulation and draw solution dilution using hallov-fiber membrane characteristics and operation conditions", *Bioresource Technology*, (165), 88-95.
- [88] Wang X.H., Chen Y., Yuan B., Li X.F., Ren Y.P., (2014), "Impacts of sludge retention time on sludge characteristics and membrane fouling in a submerged osmotic membrane bioreactor", *Bioresource Technology*, (161), 340-347.
- [89] Tiraferri A., Yip N.Y., William W.A., Schiffman J.D., Elimelech M., (2011), "Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure", *Journal of Membrane Science*, (367), 340-352.
- [90] Winson C. L. L., Zhang Q., Zhang J., Mcdougald D., Tang C., Wang R., Liu Y., Fane A. G., (2012), "Effect of Pharmaceuticals on the Performance of a Novel Osmotic Membrane Bioreactor (OMBR)", *Separation Science and Technology*, (47 4), 543-554.
- [91] Yap W. J, Zhang J., Lay W.C.L., Cao B., Fane A. G., Liu Y. (2012) "State of the art of osmotic membrane bioreactors for water reclamation", *Bioresource Technology*, (2012,) 217-222.
- [92] Badani Z., Ait-Amar H., Si-Salah A., Brik M., Fuchs W., (2005), "Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse", *Desalination*, (185), 411-417.
- [93] Alberti F., Bienati B., Bottino A., Capannelli G., Comite A., Ferrari F., Firpo R., (2007) "Hydrocarbon removal from industrial wastewater by hallov- fibre membrane bioreactors, *Desalination*, (204), 24-32.
- [94] Visvanathan C., Choudhary M.K., Montalbo M.T., Jegatheesan V., (2007), "Landfill leachate treatment using thermophilic membrane bioreactor", *Desalination*, (204), 8-16.
- [95] Dufresne R., Lavallee H.C., Lebrun R. E., Lo S. N., (1998), "Comparison of performance between membrane bioreactor and activated sludge system for the treatment of pulping process wastewaters", *Tappi Journal*, (81-4), 131-135.
- [96] Bae T.H., Han S.S., Tak T.M., (2003), "Membrane sequencing batch reactor system for the treatment of dairy industry wastewater", *Process Biochemistry*, (39), 221-231.

- [97] Bouju H., Buttiglieri G., Malpei F., (2008), "The use of microcalorimetry to compare the biological activity of a CAS and a MBR sludge-application to pharmaceutical active compounds", *Water Science Technology*, (58), 529-535.
- [98] Luo W., Hai F. I., William Price W. E., Guo W., Ngo H. H., Yamamoto K., Nghiem L. D., (2014), "High retention membrane bioreactors: Challenges and opportunities", *Bioresource Technology*, (167), 539-546.
- [99] Goltara A., Martinez J., Mendez R., (2003), "Carbon and nitrogen removal from tannery wastewater with a membrane bioreactor", *Water Science Technology*, (48), 207-214.
- [100] Yigit N.O., Harman I., Civelekoglu G., Koseoglu H., Çicek N., Kitis M., (2008), "Membrane fouling in a pilot-scale submerged membrane bioreactor operated under various conditions", *Desalination*, (231), 124-132.
- [101] Li J., Liu Y., Song H., Li D., Cheng F., (2012), "Microbial community and biomass characteristics associated severe membrane fouling during start-up of a hybrid anoxic-oxic membrane bioreactor", *Bioresource Technology*, (103), 43-47.
- [102] Zhang H., Yanjie M., Tao J., Guangyi Z., Fenglin Y., (2012a), "Influence of activated sludge properties on flux behavior in osmosis membrane bioreactor (OMBR)", *Journal of Membrane Science*, (390-391), 270-276.
- [103] Lee S., Boo C., Elimelech M., Hong S., (2010), "Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO)", *Journal of Membrane Science*, (365), 34-39.
- [104] Fang Y., Bian L., Bi Q., Li Q., Wang X., (2014), "Evaluation of the pore size distribution of a forward osmosis membrane in three different ways", *Journal of Membrane Science*, (454), 390-397.
- [105] She Q.H., Jin X., Li Q.H., Tang C.Y.Y., (2012), "Relating reverse and forward solute diffusion to membrane fouling in osmotically driven membrane processes", *Water Research*, (46), 2478-2486.
- [106] Luo W., Hai F.I., Kang J., Price W.E., Nghiem L.D., Elimelech M., (2015), "The role of forward osmosis and microfiltration in an integrated osmotic-microfiltration membrane bioreactor system", *Chemosphere*, (136), 125-132.
- [107] Lay W.C.L., Zhang Q., Zhang J., McDougald D., Tang C., Wang R., Liu Y., Fane A.G., (2012), "Effect of pharmaceuticals on the performance of a novel osmotic membrane bioreactor (OMBR)", *Separation Science and Technology*, (47), 543-554.
- [108] Ding Y., Tian Z.P., Y. Li, Li Z.P., Liu F., You H., (2014), "Characterization of organic membrane foulants in a forward osmosis membrane bioreactor treating anaerobic membrane bioreactor effluent", *Bioresource Technology*, (167), 137-143.

- [109] Gu Y., Chen L., Ng J.W., Lee C., Chang V.W.C., Tang C.Y., (2015), "Development of anaerobic osmotic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment at mesophilic condition", *Journal of Membrane Science*, (490), 197-208.
- [110] Davis T.A., Llanes F., Volesky B., Mucci A., (2003), "Metal selectivity of *Sargassum* spp. And their alginates in relation to their alpha-L-guluronic acid content and conformation", *Environmental Science and Technology*, (37), 261-267.
- [111] Zhang J., Chua H.C., Zhou J., Fane A.G., (2006), "Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors", *Journal of Membrane Science*, (284), 54-66.
- [112] Hai F. I., Yamamoto K., (2011), "Membrane Biological Reactors". In P. Wilderer (Eds.), *Treatise on Water Science*, UK: Elsevierpp., 571-613.
- [113] William A., Jui William S.Y., Menachem E., (2010), "Reverse draw solute permeation in forward osmosis: modeling and experiments", *Environmental Science Technology*, (44), 5170-5176.
- [114] Nawaz M.S., Gadelha G., S.J. Khan and N. Hankins, (2013), "Microbial toxicity effects of reverse transported draw solute in the forward osmosis membrane bioreactor (FO-MBR)", *Journal of Membrane Science*, (429), 323-329.
- [115] Achilli A., Cath T.Y., Childress A.E., (2010), "Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications", *Journal of Membrane Science*, (364) 233-241.
- [116] William A., Jui William S.Y., Menachem E., (2010), "Reverse draw solute permeation in forward osmosis: modeling and experiments", *Environmental Science Technology*, (44 13), 5170-5176.
- [117] Peyton B.M., Wilson T., Yonge D.R., (2002), "Kinetics of phenol biodegradation in high salt solutions", *Water Research*, (36), 4811-4820.
- [118] Wang Y., Huang X., Yuan Q., (2005), "Nitrogen and carbon removals from food processing wastewater by an anoxic/aerobic membrane bioreactor", *Process Biochemistry*, (40), 1733-1739.
- [119] Lay W.C.L., Liu Y., Fane A.G., (2010), "Impacts of salinity on the performance of high retention membrane bioreactors for water reclamation: a review", *Water Reserach*, (44), 21-40.
- [120] Mehta G.D., Loeb S., (1979), "Performance of permasep B-9 and B- 10 membranes in various osmotic regions and at high osmotic pressures", *Journal of Membrane Science*, (4), 335-349.

- [121] Suh, C., Lee, S., (2013), “Modeling reverse draw solute flux in forward osmosis with external concentration polarization in both sides of the draw feed solution”, *Journal of Membrane Science*, (427), 365-374.
- [122] Luo W., Hai F.I., Kang J., Price W.E., Guo W., Ngo H.H., Yamamoto K., Nghiem, L.D., (2015), “Effects of salinity build-up on biomass characteristics and trace organic chemical removal: implications on the development of high retention membrane bioreactors”, *Bioresource Technology*, (177), 274-281.
- [123] Zhu H., Li W., (2013), “Bisphenol A removal from synthetic municipal wastewater by a bioreactor coupled with either a forward osmotic membrane or a microfiltration membrane unit”, *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, (7), 294-300.
- [124] Setiawan L., Wang R., Li K., Fane A.G., (2011), “Fabrication of novel poly (amide-imide) forward osmosis hallov fiber membranes with a positively charged nanofiltration-like selective layer”, *Journal of Membrane Science*, (369), 196-205.
- [125] Wang K.Y., Ong R.C., Chung T.-S., (2010), “Double-skinned forward osmosis membranes for reducing internal concentration polarization within the porous sublayer”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (49), 4824-4831.
- [126] Su J., Yang Q., Teo J.F., Chung T., (2010), “Cellulose acetate nanofiltration hallov fiber membranes for forward osmosis processes”, *Journal Membrane Science*, (355), 36-44.
- [127] Mehta G.D., Loeb S., (1978), “Internal Polarization In The Porous Substructure Of A Semipermeable Membrane Under Pressure-Retarded Osmosis”, *Journal of Membrane Science*, (4), 261-265.
- [128] Yip N.Y., Elimelech, M., (2011), “Performance limiting effects in power generation from salinity gradients by pressure retarded osmosis”, *Environmental Science Technology*, (45), 10273-10282.
- [129] Reneker D.H., Chun, I., (1996), “Nanometre diameter fibres of Polymerer, produced by electrospinning”, *Nanotechnology*, (7 3), 216-223.
- [130] Greiner A., Wendorff J.H., (2008), “Functional self-assembled nanofibers by electrospinning in: T. Shimizu (Ed.), *Self-Assembled Nanomaterials I*”, Springer, Berlin/Heidelberg, 107-171.
- [131] Bui N., Lind M.L., Hoek E.M.V., Mccutcheon J.R., (2011), “Electrospun nanofiber supported thin film composite membranes for engineered osmosis”, *Journal of Membrane Science*, (385 386), 10-19.
- [132] Song X., Liu Z., Sun D.D., (2011), “Nano gives the answer: breaking the bottleneck of internal concentration polarization with a nanofiber composite forward osmosis membrane for a high water production rate”, *Advanced Materials*, (23), 3256-3260.

- [133] Deitzel J.M., Kleinmeyer J., Harris D., Beck Tan N.C., (2001), "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles", *Polymer*, (42 1), 261-272.
- [134] Eda G., Shivkumar S., (2007), "Bead-to-fiber transition in electrospun polystyrene", *Journal of Applied Polymer Science*, (106 1) 475-487.
- [135] Fong H., Chun I., Reneker D.H., (1999), "Beaded nanofibers formed during electrospinning", *Polymer*, (40 16), 4585-4592.
- [136] Koski A., Yim K., Shivkumar S. (2004), "Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning", *Material Letters*, 58, (3 4), 493-497.
- [137] McKee M.G., Layman J.M., Cashion M.P., Long T.E., (2006), "Phospholipid nonwoven electrospun membranes", *Science*, (311 5759), 353-355.
- [138] Larrondo L., St. John Manley R., (1981), "Electrostatic fiber spinning from Polymerer melts, I. Experimental observations on fiber formation and properties", *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition*, (19 6), 909-920.
- [139] Sukigara S., Gandhi, M., Ayutsede, J., Micklus, M., Ko, F., (2003), "Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning- part 1: Processing parameters and geometric properties", *Polymer*, (44 (19), 5721-5727.
- [140] Ding B., Kim H.Y., Lee S.C., Shao C.L., Lee D.R., Park S.J., Kwag G.B., Choi K.J., (2002), "Preparation and characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method", *Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics* (40-13), 1261-1268.
- [141] Ki C.S., Baek D.H., Gang K.D., Lee K.H., Um I.C., Park Y.H., (2005), "Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution", *Polymer*, (46 14), 5094-5102.
- [142] Yang Q., Li Z., Hong Y., Zhao Y., Qiu S., Wang C., Wei Y., (2004), "Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning", *Journal Polymer Science*, (42 20), 3721-3726.
- [143] Huang C., Chen S., Lai C., Reneker Darrell H., Qiu H., Ye Y., Hou H., (2006), "Electrospun Polymerer nanofibres with small diameters", *Nanotechnology*, (17 6), 1558-1563.
- [144] Zhang Y., Ouyang H., Lim C.T., Ramakrishna S., Huang Z.M., (2005), "Electrospinning of gelatin fibers and gelatin/PCL composite fibrous scaffolds", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterial*, (72B-1), 156-165.
- [145] Yuan X., Zhang Y., Dong C., Sheng J., (2004), "Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning", *Polymer International*, (53 11), 1704-1710.

- [146] Wang X., Um I.C., Fang D., Okamoto A., Hsiao B.S., Chu B, (2005) "Formation of water-resistant hyaluronic acid nanofibers by blowing-assisted electro-spinning and non-toxic posttreatments", *Polymer*, (46 13), 4853-4867.
- [147] Sundaray B., Subramanian V., Natarajan T.S., Xiang R-Z., Chang C.C., Fann W-S., (2004), "Electrospinning of continuous aligned Polymer fibers", *Applied Physics Letters*, (84 7) 1222-1224.
- [148] Mituppatham C., Nithitanakul M., Supaphol P., (2004), "Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter", *Macromolecular Chemistry and Physics*, (17), 2327-2338.
- [149] Pelipenko J., Kristl J., Jankovic B., Baumgartner S., Kocbek P., (2013), "The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers", *International Journal of Pharmaceutics*, (456), 125-134.
- [150] Lau W.J., Ismail A.F., (2009), "Polymeric nanofiltration membrane for textile dyeing wastewater treatment: preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling controls- a review", *Desalination*, (245), 321-348.
- [151] Nataraj S.K., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M., (2009), "Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures", *Desalination*, (249), 12-17.
- [152] Harisha R.S., Hosamani K.M., Keri R.S., Nataraj S.K., Aminabhavi T.M., (2010). "Arsenic removal from drinking water using thin-film composite nanofiltration membrane", *Desalination*, (252), 75-80.
- [153] Wang K.Y., Chung T.S., (2006), "Fabrication of polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes for removal of chromate", *Journal of Membrane Science*, (281), 307-315.
- [154] Schafer A.I., Fane A.G., Waite T.D., (2003), "Nanofiltration: Principles and Applications", Elsevier, Britain.
- [155] Petersen R.J., (1993), "Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, (83), 81-150.
- [156] Wang H., Li L.S., Zhang X., Zhang S., (2010), "Polyamide thin-film composite membranes prepared from a novel triamine 3,5-diamino-N-(4-aminophenyl)-benzamide monomer and m-phenylenediamine", *Journal of Membrane Science*, (353), 78-84.
- [157] Cadotte J.E., Cobian K.E., Forester R.H., Petersen R.J., (1976), "Continued evaluation of insituformed condensation polymers for reverse osmosis membranes", NTIS Report No. PB-253193, loc. Cit.

- [158] Li L., Zhang S., Zhang X., Zheng G., (2008), "Polyamide thin film composite membranes prepared from isomeric biphenyl tetraacyl chloride and m-phenylenediamine", *Journal of Membrane Science*, (315), 20-27.
- [159] Chen G., Li S., Zhang S., Zheng X., (2008), "Novel thin-film composite membranes with improved water flux from sulfonated cardo poly (arylene ether sulfone) bearing pendant amino groups", *Journal of Membrane Science*, (310), 102-109.
- [160] Tang B., Zou C., Wu P., (2010), "Study on a novel polyester composite nanofiltration membrane by interfacial Polymerization. II. The role of lithium bromide in the performance and formation of composite membrane", *Journal of Membrane Science*, (365), 276-285.
- [161] Koo J.Y., Petersen R.J., Cadotte J.E., (1986) "ESCA characterization of chlorine-damaged polyamide reverse osmosis membrane", *Polymer Preparation*, (27), 391-392.
- [162] Tessaro I.C., da Silva J.B.A., Wada K., (2005), "Investigation of some aspects related to the degradation of polyamide membranes: aqueous chlorine oxidation catalyzed by aluminum and sodium lauryl sulfate oxidation during cleaning", *Desalination*, (181), 275-282.
- [163] Buch P.R., Jagan Mohan D., Reddy A.V.R., (2008) "Preparation, characterization and chlorine stability of aromatic-cycloaliphatic polyamide thin film composite membranes", *Journal of Membrane Science*, (309), 36-44.
- [164] Liu M., Wu D., Yu S. Gao C., (2009), "Influence of the polyacyl chloride structure on the reverse osmosis performance, surface properties and chlorine stability of the thin film composite polyamide membranes", *Journal of Membrane Science*, (326), 205-214.
- [165] Hilal N., Al-Zoubi N., Darwish N.A., Mohammad A.W., Arabi M.A., (2004), "A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy", *Desalination*, (170), 281-308.
- [166] An Q., Li F., Ji Y., Chen H., (2011), "Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, (367), 158-165.
- [167] Alsari A.M., Khulbe K.C., Matsuura T., (2001), "The effect of sodium dodecyl sulfate solutions as gelation media on the formation of PES membranes", *Journal of Membrane Science*, (188), 279-293.
- [168] Mansourpanah Y., Madaeni S.S., Rahimpour A., (2009), "Fabrication and development of interfacial Polymerized thin-film composite nanofiltration membrane using different surfactants in organic phase; study of morphology and performance", *Journal of Membrane Science*, (343), 219-228.

- [169] Jegal J., Min S.G., Lee K.H., (2002), "Factors affecting the interfacial Polymerization of polyamide active layers for formation of polyamide composite membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, (86), 2781-2787.
- [170] Abu Tarboush B.J., Rana D., Matsuura T., Arafat H.A., Narbaitz R.M., (2008), "Preparation of thin film composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules", *Journal of Membrane Science*, (325), 166-175.
- [171] Duan M., Wang Z., Xu J., Wang J., Wang S., (2010) "Influence of hexamethyl phosphoramide on polyamide composite reverse osmosis membrane performance", *Separation and Purification Technology*, (75), 145-155.
- [172] Lee H.S., Im S.J., Kim J.H., Kim, J.P. Min, B.R., (2008), "Polyamide thin film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles", *Desalination*, (219 48), 56.
- [173] Kim S.H., Kwak S.Y., Sohn B.H., Park T.H., (2003), "Design of TiO₂ nanoparticles self-assembled aromatic polyamide thin-film composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem", *Journal of Membrane Science*, (211), 157-165.
- [174] Jeong B.H., Hoek E.M.V., Yan Y., Subramani A., Huang X., Hurwitz G., Ghosh A.K., Jawor A., (2007), "Interfacial Polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes", *Journal of Membrane Science*, (294), 1-7.
- [175] Lind M.L., Ghosh A.K., Jawor A., Huang X.F., Hou W., Yang Y., Hoek E.M.V., (2009) "Influence of zeolite crystal size on zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes", *Langmuir*, (25), 10139-10145.
- [176] Petersen R.J., (1993), "Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, (83), 81-150.
- [177] Snow M.J.H., de Winter D., Buckingham R., Campbell J., Wagner J., (1996), "New techniques for extreme conditions: high temperature reverse osmosis and nanofiltration", *Desalination*, (105), 81-86.
- [178] Ba C., Economy J., (2010) "Preparation of PMDA/ODA polyimide membrane for use as substrate in a thermally stable composite reverse osmosis membrane", *Journal of Membrane Science*, (363), 140-148.
- [179] Wu C., Zhang S., Yang D., Jian X., (2009), "Preparation, characterization and application of a novel thermal stable composite nanofiltration membrane", *Journal of Membrane Science*, (326), 429-434.
- [180] Korikov A.P., Kosaraju P.B., Sirkar K.K., (2006), "Interfacially Polymerized hydrophilic microporous thin film composite membranes on porous polypropylene hollow fibres and flat films", *Journal of Membrane Science*, (279), 588-600.

- [181] Kosaraju P.B., Sirkar K.K., (2008), "Interfacially Polymerized thin film composite membranes on microporous polypropylene supports for solvent-resistant nanofiltration", *Journal of Membrane Science*, (321), 155-161.
- [182] Dai Y., Jian X., Zhang S., Guiver M.D., (2002), "Thin film composite (TFC) membranes with improved thermal stability from sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone) (SPPEK)", *Journal of Membrane Science*, (207), 189-197.
- [183] Oh N.W., Jegal, J., Lee, K.H., (2001), "Preparation and characterization of nanofiltration composite membranes using polyacrylonitrile (PAN). II. Preparation and characterization of polyamide composite membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, (80), 2729-2736.
- [184] Liu, Y.-L., Yu, C.H., Lai, Y. J. 2008. "Poly(tetrafluoroethylene)/polyamide thin-film composite membranes via interfacial Polymerization for pervaporation dehydration on an isopropanol aqueous solution", *Journal of Membrane Science*, 315, 106-115.
- [185] Singh P.S., Joshi S.V., Trivedi J.J., Devmurari C.V., Rao A.P., Ghosh P.K., (2006), "Probing the structural variations of thin film composite RO membranes obtained by coating polyamide over polysulfone membranes of different pore dimensions", *Journal of Membrane Science*, (278), 19-25.
- [186] Ghosh A.K., Hoek E.M.V., (2009), "Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes", *Journal of Membrane Science*, (336), 140-148.
- [187] Tang, B., Zou, C., Wu, P. 2010. "Study on a novel polyester composite nanofiltration membrane by interfacial Polymerization. II. The role of lithium bromide in the performance and formation of composite membrane", *Journal of Membrane Science*, 365, 276-285.
- [188] Tadros, S.E., Trehu, Y.M. 1990. "Coating process for composite reverse osmosis membranes", U.S. Pat. 4980061.
- [189] Veríssimo S., Peinemann K.V., Bordado, J., (2005), "Thin-film composite hallov fiber membranes: an optimized manufacturing method", *Journal of Environmental Science*, (264), 48-55.
- [190] Wang R., Shi L., Tang C.Y., Chou S., Qiu C., Fane A.G, (2010), "Characterization of novel forward osmosis hallov fiber membranes", *Journal of Membrane Science*, (355), 158-167.
- [191] Hearn E.J., Hons C., Mech E., Prod E., Diag. E., (1997), "Mechanics of Materials-1 (Third Edition).
- [192] Li Z., Wang C., (2013), "Effects of working parameters on electrospinning, One-Dimensional Nanostructures", Springer, Berlin Heidelberg, 15-28.

- [193] Zargham S., Bazgir S., Tavakoli A., Rashidi A. S., Damerchely R., (2012), "The Effect of Flow Rate on Morphology and Deposition Area of Electrospun Nylon 6 Nanofiber", *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, (7), 42-49.
- [194] Ding B., Kim H.Y., Lee S.C., Shao C.L., Lee D.R., Park S.J., Kwag G.B., Choi K.J., (2002), "Preparation and characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method", *Journal Polymer Science, Part B, Polymer Physic*, (40 13), 1261-1268.
- [195] Mazoochi T, Hamadani M., Ahmadi M., Jabbari V., (2012), "Investigation on the morphological characteristics of nanofibrous membrane as electrospun in the different processing parameters, *Journal of Industrial Chemistry*, (3 2).
- [196] Stranger J., Tucker N., Staiger M., (2009), "Electrospinning, Smithers Rapra, Shrewsbury, Shropshire", GBR.
- [197] Sener A.G., Altay A.S., (2011), "Effect of voltage on morphology of electrospun nano- fibers, *Electrical and Electronics Engineering (ELECO)*", 7th International Conference, 324-328.
- [198] Essalhi, Khayet M., (2013), "Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers at different electrospinning times: 1. Desalination by direct contact membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, (433), 167-179.
- [199] Lalia B.S., Guillen-Burrieza E., Arafat H.A., Hashaikh R., (2013), "Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, (428), 104-115.
- [200] Klayson C., Hermans S., Gahlaut A., Van Craenenbroeck S., Vankelecom I.F.J., (2013), Polyamide/Polyacrylonitrile (PA/PAN) thin film composite osmosis membranes: Film optimization, characterization and performance evaluation", *Journal of Membrane Science*, (445) 25-33.
- [201] Buchko C.J., Chen L.C., Shen Y., Martin D.C., (1999), "Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein Polymer thin films", *Polymer*, (40 26), 7397-7407.
- [202] Carraher, C.E., (2003), *Polymer Chemistry*, (6th ed.), New York, Marcel Dekker.
- [203] Kim K.H., Jeong L., Park H.N., Shin S.Y., Park W.H., Lee S.C., Kim T.I., Park Y.J., Seol Y.J., Lee Y.M., Ku Y., Rhyu I.C., Han S.B., Chung C.P., (2005), "Biological efficacy of silk fibroin nanofiber membranes for guided bone regeneration", *Journal of Biotechnology*, (120 3) 327-339.
- [204] Essalhi, Khayet M., (2013), "Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers at different electrospinning times: 1. Desalination by direct contact membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, (433) 167-179.

- [205] Kaur S., Sundarrajan S., Rana D., Sridhar R., Gopal R., Matsuura T., Ramakrishna S., (2014), "Review: the characterization of electrospun nanofibrous liquid filtration membranes", *Journal of Material Science*, (49), 6143-6159.
- [206] Ahmed F. E., Lalia B.S., Hilal N., Hashaikh R., (2014), "Underwater superoleophobic cellulose/electrospun PVDF-HFP membranes for efficient oil/water separation", *Desalination*, (344), 48-54.
- [207] Tian M., Qiu C., Liao Y., Chou S., Wang R., (2013), "Preparation of polyamide thin film composite forward osmosis membranes using electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofibers as substrates", *Separation and Purification Technology*, (118), 727-736.
- [208] Heikkilä P., Harlin A., (2009), "Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: Effect of conductive additive and filler on the process", *Express Polymer Letters*, (3), 437-445.
- [209] Chowdhury M., Stylios G., (2010), "Effect of Experimental Parameters on the Morphology of Electrospun Nylon 6 fibres", *International Journal of Basic & Applied Sciences. IJBAS-IJENS* (10), No:06.
- [210] Yoon K., Kim K., Wang X.F., Fang D.F.; Hsiao B.S., Chu B., (2006), "High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating", *Journal of Polymer Science*, (47), 2434-2441.
- [211] Ravandi S.A.H., Sadrjehani M., (2011), "Mechanical and Structural Characterizations of Simultaneously Aligned and Heat Treated PAN Nanofibers", *Journal of Applied Polymer Science*, (124), 3529-3537.
- [212] Qin X., Yang E., Li N., Wang S., (2006), "Effect of Different Salts on Electrospinning of Polyacrylonitrile (PAN) Polymer Solution", *Journal of Applied Polymer Science*, (103), 3865-3870.
- [213] Yu X., Xiang H., Long Y., Zhao N., Zhang X., Xu J., (2010), "Preparation of porous polyacrylonitrile fibers by electrospinning a ternary system of PAN/DMF/H₂O", *Materials Letters*, (64), 2407-2409.
- [214] Liao Y., Wang R., Fane A.G., (2013), "Engineering superhydrophobic surface on poly(vinylidene fluoride) nanofiber membranes for direct contact membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, (440), 77-87.
- [215] Feng C., Khulbe K.C., Matsuura T., Gopal R., Kaur S., Ramakrishna S., Khayet M., (2008), "Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane", *Journal of Membrane Science*, (311), 1-6.
- [216] Liu L., Pan Z., (2014), "Properties of Hydrophilic Chitosan / Polysulfone Nanofibrous Filtration Membrane", *Journal of Engineered Fabrics & Fibers*, (1), 76.

- [217] Qiu G., Ting Y.P., (2014a),. “Direct phosphorus recovery from municipal wastewater via osmotic membrane bioreactor (OMBR) for wastewater treatment”, *Bioresource Technology*, (170), 221-229.
- [218] Qiu G., Ting Y.P., (2014b), “Short-term fouling propensity and flux behavior in an osmotic membrane bioreactor for wastewater treatment”, *Desalination*, (332), 91-99.
- [219] Judd S., (2011) “MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for water and Wastewater Treatment”, Second Ed. Elsevier.
- [220] Qin J., Kekre K., Oo M., Tao G., Lay C., Lew C., Cornelissen E.R., Ruiken C, (2010), “Preliminary study of osmotic membrane bioreactor: effects of draw solution on water flux and air scouring on fouling”, *Water Science Technology*, (62), 1353-1360.
- [221] Alturki A., Mcdonald J., Khan S.J., Hai F.I., Price,W.E. Nghiem L.D., (2012), “Performance of a novel osmotic membrane bioreactor (OMBR) system: flux stability and removal of trace organics”, *Bioresource Technology*, (113), 201-206.
- [222] Xiao D., Tang C.Y., Zhang J., Lay W.C.L., Wang R., Fane A.G., (2011), “Modeling salt accumulation in osmotic membrane bioreactors: implications for FO membrane selection and system operation”, *Journal of Membrane Science*, (366), 314-324.
- [223] Yong J.S., Phillip W.A., Elimelech M., (2012), “Coupled reverse draw solute permeation and water flux in forward osmosis with neutral draw solutes”, *Journal of Membrane Science*, (392-393), 9-17.
- [224] Ventosa A., Nieto J.J., (1995), “Biotechnological applications and potentialities of halophilic microorganisms”, *World Journal of Microbio & BioTechnology*, (11), 85-94.
- [225] Woolard C., Irvine R., (1995), “Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor”, *Water Research*, (29), 1159-1168.
- [226] Peyton B.M., Wilson T., Yonge D.R., (2002), “Kinetics of phenol biodegradation in high salt solutions”, *Water Research*, (36), 4811-4820.
- [227] Sharrer M.J., Tal Y., Ferrier D., Hankins J.A., Summerfelt, S.T., (2007), “Membrane biological reactor treatment of a saline backwash flow from a recirculating aquaculture system”, *Aquaculture Engineering*, (36), 159-176.
- [228] Artiga P., Garcia-Toriello G., Mendez R., Garrido J.M., (2008), “Use of a hybrid membrane bioreactor for the treatment of saline wastewater from a fish canning factory”, *Desalination*, (221), 518-525.
- [229] Metcalf-Eddy (2016).

- [230] Vyrides and Stuckey. 2009. "A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics", *Bioresource Technology*, 100, (2), 979-982.
- [231] Çiçek N., Macomber J., Davel J., Suidan M.T. (2001) "Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor", *Water Science & Technology*, (43 11), 43-50
- [232] Hongyan L., Yang M., Zhang Y., Yu T., Kamagata Y., (2006), "Nitrification performance and microbial community dynamics in a submerged membrane bioreactor with complete sludge retention" *Journal of Biotechnology*, (123 1), 60-70.
- [233] Lübbecke S, Vogelpohl A, Dewjanin W, (1995), "Wastewater treatment in a biological (high-performance system with high biomass concentration", *Water Research*, (29), 793-802.
- [234] Pollice A, Brookes A, Jefferson B, Judd S., (2005), "Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors-a review of recent literature", *Desalination*, (174 3), 221-230.
- [235] Chaize S., Huyard A., (1991), "Membrane Bioreactor on Domestic Wastewater Treatment Sludge Production and Modeling Approach", *Water Science Technology*, (23 7-9), 1591-1600.
- [236] Bassin J.P., Dezotti M., Sant'Anna Jr. GL, (2011) "Nitrification of industrial and domestic saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor", *Journal of Hazard. Materials*, (185), 242-248.
- [237] Moussa M.S., Sumanasekera, D.U., Ibrahim, S.H., Lubberding, H.J., Hooijmans, C.M., Gijzen, H.J., van Loosdrecht, M.C.M. 2006. "Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers", *Water Research*, (40), 1377-1388.
- [238] Hancock N.T., Cath, T.Y., (2009), "Solute Coupled Diffusion in Osmotically Driven Membrane Processes". *Environmental Science Technology*, (43), 6769-6775.
- [239] Uygur A., Kargı F, (2004), "Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor", *Enzyme and Microbial Technology*, (34), 313-318.
- [240] Kimura K., Amy G., Drewes J.E., Heberer T., Kim T.U., Watanabe Y., (2003), "Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes", *Journal of Membrane Science*, (227), 113-121.
- [241] Ramesh S, Leen K.H., Kumutha K., Arof A K , (2007), "FTIR studies of PVC/PMMA blend based Polymer electrolytes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (66 4-5), 1237-1242.

- [242] Zularisamaba A.W., İsmailarazmansalimc F., (2006), “Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review”, *Desalination*, (194 1-3) 211-231.
- [243] Shimada I., Takahagi T., Fukuhara M., Morita K., Ishitani A., (1986), “FT-IR study of the stabilization reaction of polyacrylonitrile in the production of carbon fibers”, *Journal of Polymer Science Part A*, (24), 8.
- [244] Trussell R., Merlo R., Hermanowicz S., Jenkins D., (2006), “The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater”, *Water Research*, (40), 2675-2683.
- [245] Rosenberger S., Kraume M., (2003), “Parameters influencing filterability of activated sludge in membrane bioreactors”, *AWWA Membrane Technology*”.
- [246] Choi J.H., Fukushi K., Yamamoto K., (2007a), “A submerged nanofiltration membrane bioreactor for domestic wastewater treatment: the performance of cellulose acetate nanofiltration membranes for long-term operation”, *Separation and Purification Technology*, (52), 470-477.
- [247] Qin J.J., Chen S., Oo M.H., Kekre K.A., Cornelissen E.R., Ruiken C.J., (2010), “Experimental studies and modeling on concentration polarization in forward osmosis”, *Water Science Technology*, (11), 2897-904.
- [248] Yoon T.I., Lee H.S., Kim C.G., (2004), “Comparison of pilot scale performances between membrane bioreactor and hybrid conventional wastewater treatment systems”, *Journal of Membrane Science*, (242 1-2), 5-12.
- [249] Benjamin C., Benjamin S.H., Hongyang M., “High Flux High Efficiency Nanofiber Membranes and Methods of Production”, U.S. Patent No.12/126, 7322011.
- [250] Uyak V., Akdagli M., Cakmakci M., Koyuncu İ., (2014), “Natural organic matter removal and fouling in a low pressure hybrid membrane systems”, *Science World Journal Article ID* 893203.
- [251] Mo L., Huang X., Wu J., (2007), “Effect of operational conditions on membrane permeability nacoagulation–microfiltration processforwaterpurification”, *Journal of Environmnetal Scince Health Part A*, (37 2), 273-285.
- [252] Yoon K., Hsiao B.S., Chu B., (1993), “High flux nanofiltration membranesbasedon interfacially Polymererized polyamide barrier layer on polyacrylonitrile nanofibrous scaffolds”, *Journal of Environmental Science*, (326), 484-492.

ÖZGEÇMİŞ

Serkan Arslan, 2009 yılında Berlin Teknik Üniversitesi Lisans-Yüksek Lisans birleşik sistem eğitimini tamamladı. Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 2012 yılında doktora eğitime başladı. Özel sektörde Ar-Ge Mühendisi, Ar-Ge Müdürü, Proje Müdürü, Baş Denetçi ve GTÜ'de araştırma görevlisi olarak çalıştı.

EKLER

Ek A: Tez Kapsamında Çıkarılan Yayınlar

Eyvaz M., Aslan T., Arslan S., Yüksel E., Koyuncu İ., (2016), “Recent developments in forward osmosis membrane bioreactors: A Comprehensive review”, *Desalination and Water Treatment*, (57 59), 28610-28645.

Aslan T., Arslan S., Eyvaz M., Güçlü S., Yüksel E., Koyuncu İ., (2016), “A novel nanofiber microfiltration membrane: fabrication and characterization of tubular electrospun nanofiber (TuEN), *Membrane, Journal of Membrane Science*, (520), 616-629.

Arslan S., Eyvaz M., Güçlü S., Yüksekdağ A., Koyuncu İ., Yüksel E., (2020), “Investigation of water and salt flux performances of polyamide coated tubular electrospun nanofiber membrane under pressure”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, (55), 606-614.

Arslan S., Eyvaz M., Güçlü S., Yüksekdağ A., Koyuncu İ., Yüksel E., (2020), “Pressure assisted application of tubular nanofiber forward osmosis (TuNFO) membrane in membrane bioreactor coupled with reverse osmosis system”, *Journal of Water Chemistry and Technology*, (43), 67-68.

Ek B: Tez Kapsamında Alınan Patent Tescilleri

Türk Patent ve Marka Kurumu (İncelemeli Patent), Koyuncu, İ., Güçlü, S., Eyvaz, M., Yüksel, E., Aslan, T., Arslan, S., Yüksekdağ, A., "İnce Boşluklu Nanofiber İleri Osmoz Membran Üretim Yöntemi", Başvuru Sahibi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Türk Patent Enstitüsü, Patent No: 2015/14718 B.

United States Patent Publication (US20180043311, İ., Güçlü, S., Eyvaz, M., Yüksel, E., Aslan, T., Arslan, S., Yüksekdağ, A., "Manufacturing of a Nanofiber Forward Osmosis Membrane with Tubular Shape", Grant Date: March. 10, 2020. Assignee: İstanbul Technical University. Application Date: November, 2016.

Arslan S., Eyvaz M., Güçlü S., Yüksekdağ A., Koyuncu İ., Yüksel E., (2020), “Pressure assisted application of tubular nanofiber forward osmosis (tunfo) membrane in membrane bioreactor coupled with reverse osmosis system”, *Journal of Water Chemistry and Technology*, (43), 67-68.

Arslan S., Eyvaz M., Aslan T., Güçlü S., Yüksekdağ A., Koyuncu İ., Yüksel E., "İleri Osmoz Membran Biyoreaktör Sistemi İçin Vakum Destekli Yeni Bir İşletme Yöntemi", Türk Patent ve Marka Kurumu (İncelemeli Patent), TR 2016 15208 B.

Arslan S., Eyvaz M., Aslan T., İmer D., Koyuncu İ., Yüksel E., “A New Operation Method for Osmotic Membrane Bioreactors”, US Patent, 2019/0263693 A1.

Arslan S., Eyvaz M., Aslan T., İmer D., Koyuncu İ, Yüksel E., “A new vacuum enhanced operation method for forward osmosis membrane bioreactors”, Korea Patent, PCT/TR2017/050524.