T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANAEROBİK OSMOTİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE KULLANILAN ÇEKME ÇÖZELTİLERİNİN İNHİBİSYON ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

İlknur YALÇIN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Yasemin KAYA

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, 4.01.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Yasemin KAYA(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Bülent ARMAĞAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Coşkun AYDINER
Gebze Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

20.04.2016 tarihli Resmî Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin **35022** numaralı projesi ve **119Y413** numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca her anımda yanımda olan, benden bilgisini, emeğini ve özverisini esirgemeyen, her konuda kıymetli tavsiyeleri ve desteği ile bu çalışmanın yapılmasına olanak sağlayan kıymetli hocam Prof. Dr. Yasemin KAYA'ya bana göstermiş olduğu insanüstü çabalarından ve sabrından dolayı sonsuz şükranlarımı sunarım. Yüksek Lisans çalışmalarım süresince bilgisi, tecrübesi ve değerli tavsiyeleri ile beni hep destekleyen II. tez danışmanım Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ'a sonsuz teşekkür ederim. Tez danışmanlarım ile birlikte öğrenim hayatım boyunca değerli vakitlerinden ödün vererek her türlü karşılaştığım problemde bilgi ve tecrübeleri ile benden yardımlarını hiç esirgemeyen Prof. Dr. İlda VERGİLİ ve Prof. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP'e teşekkürü bir borç bilirim. Çalışma hayatına girdiğim andan itibaren tecrübesi ve tavsiyeleri ile bana her an destek olan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Bülent ARMAĞAN'a teşekkürlerimi sunarım. Yüksek Lisans eğitimime başladığım süreçte değerli tavsiyeleri ile beni hep destekleyen GTÜ'den kıymetli hocam Prof. Dr. Coşkun AYDINER'e sonsuz teşekkür ederim.

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'ya başladığım ilk günden itibaren mesai arkadaşım olan, yükseköğrenim hayatımız boyunca her şeyi birlikte deneyimlediğimiz ve zorluklarla mücadele etmemde maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Araş. Gör. Sümeyye HASANOĞLU'na, çalışmalarımda verdikleri destek ve yardımları için Dr. Gökhan BALCIOĞLU ve Dr. Ahmet Murat BACAKSIZ'a ayrı ayrı teşekkür ederim.

Eğitim hayatıma adım attığım ilk andan itibaren her an arkamda olup desteklerini esirgemeyen, bu zorlu yolculukta bana gösterdikleri anlayış, sabır, dua ve emekleri için kardeşim Sefa YALÇIN, babam Mustafa YALÇIN ve annem Seçkin YALÇIN'a en içten şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin **35022** numaralı projesi ve **119Y413** numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

Ocak 2022 İlknur YALÇIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **5**
2.1. ANAEROBİK ARITMA 5
2.1.1. Anaerobik Arıtma Esasları 5
2.1.2. Anaerobik Arıtmada Etkili Olan Faktörler 10
2.1.2.1. Sıcaklık *10*
2.1.2.2. pH ve Alkalinite *11*
2.1.2.3. Nütrient İhtiyacı *11*
2.1.3. Anaerobik Arıtmada İnhibisyon ve Toksisite 13
2.1.3.1. Ağır Metal İnhibisyonu *13*
2.1.3.2. Uçucu Yağ Asitleri (UYA) İnhibisyonu *14*
2.1.3.3. NH_3 İnhibisyonu *15*
2.1.3.4. Sülfür (S^{-2}) İnhibisyonu *15*
2.1.3.5. Tuz İnhibisyonu *15*
2.2. İLERİ OSMOZ PROSESİ 16
2.2.1. İleri Osmoz (İO) Çalışma Prensibi 16
2.2.1. İO Membranlarında Kirlilik ve Temizleme Yöntemleri 21
2.2.2. İO Prosesleri için ÇÇ Seçimi Konusunda Yapılan Çalışmalar 24
2.2.3. ÇÇ'lerin Anaerobik Ortama Etkisi 30
2.3. ANAEROBİK OSMOTİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (ANOMBR) 34
2.3.1. AnOMBR ile İlgili Yapılan Çalışmalar 37

3. MALZEME VE YÖNTEM 51
3.1. ATIKSU VE ÇAMUR KARAKTERİZASYONU 51
3.1.1. Mezbaha Atıksuyu Karakterizasyonu 51
3.1.2. Sentetik Atıksu Karakterizasyonu 51
3.1.3. Çamur Karakterizasyonu 53
3.2. İSTATİSTİKSEL ANALİZ YÖNTEMİ 53
3.2.1. Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP) 53
3.2.1.1. AHP'nin çalışmaya uyarlanmasında dikkate alınan kriterler 56
3.2.1.2. AHP'nin Tez Çalışmasına Uyarlanması 59
3.3. İLERİ OSMOZ (İO) MEMBRANININ ÖZELLİKLERİ 63
3.4. KESİKLİ DAHİLİ İO PERFORMANS DENEMELERİ 63
3.5. BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİ (BMP) ANALİZİ 67
3.6. MEMBRAN OTOPSİ ANALİZLERİ 70
3.6.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 70
3.6.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 71
3.6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM-EDS) 71
3.6.4. Temas Açısı 71
3.7. DENEYSEL YÖNTEMLER 72
3.7.1. pH 72
3.7.2. İletkenlik 72
3.7.3. Toplam Alkalinite 72
3.7.4. Askıda Katı Madde (AKM) 72
3.7.5. Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) 72
3.7.6. Toplam Katı Madde (TKM) 72
3.7.7. Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM) 72
3.7.8. Toplam Sertlik 73
3.7.9. Klorür 73
3.7.10. Sülfat 73
3.7.11. Yağ Gres 73
3.7.12. Toplam Kjheldahl Azotu (TKN) 73
3.7.13. Hidrofobisite 73
3.7.14. Viskozite 73
4. BULGULAR 74
4.1. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILACAK ÇEKME ÇÖZELTİSİ SEÇİMİ 74

4.1.1. ÇÇ Ön Eleme Çalışması 74
4.1.2. ÇÇ'lerin Maliyet Karşılaştırılması 76
4.1.3. ÇÇ'lerin Osmotik Basınç Karşılaştırılması 76
4.1.4. ÇÇ'lerin Maksimum Çözünürlüklerinin Karşılaştırılması 77
4.1.5. ÇÇ'lerin İO Performansı Karşılaştırılması 78
4.1.6. ÇÇ'lerin İnhibisyon Değerlerinin Karşılaştırılması 79
4.1.7. ÇÇ'lerin AHP Analizi ile Ön Eleme Sonuçları 80
4.2. KESİKLİ DAHİLİ İLERİ OSMOZ ÇALIŞMA SONUÇLARI 81
4.2.1. ÇÇ'lerin Farklı Konsantrasyonlarındaki TÇM-İletkenlik Değerleri 82
4.2.2. ÇÇ'lerin Kesikli İO Çalışma Sonuçları 85
4.2.2.1. Saf Su ile Yapılan Kesikli İO Çalışmaları 85
4.2.2.2. Sentetik Mezbaha Atıksuyu ile Yapılan Kesikli İO Çalışmaları 98
4.3. BMP TESTİ SONUÇLARI 111
4.4. KESİKLİ İO ÇALIŞMALARI VE BMP TEST SONUÇLARININ AHP ANALİZİ İLE DEĞERLENDİRİLMESİ 122
4.5. MEMBRAN OTOPSİ ANALİZİ SONUÇLARI 136
4.5.1.1. Temas Açısı 137
4.5.1.2. SEM- EDX Görüntüleri 137
4.5.1.3. AFM Analizi 140
4.5.1.4. FTIR 141
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 144
KAYNAKLAR 157
ÖZGEÇMİŞ 168

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Kompleks organik maddelerin anaerobik ayrışma süreci. 6

Şekil 2.2: İO prosesi. 17

Şekil 2.3: İO işletim sistemleri. 19

Şekil 2.4: İO teknolojilerinin avantajları. 19

Şekil 2.5: Seyreltik ve konsantre ICP. 22

Şekil 2.6: AnOMBR sistemlerinin İO membran yerleştirilme şekline göre sınıflandırılması; a) harici AnOMBR, b) dahili/batık AnOMBR. 35

Şekil 2.7: AnOMBR sistemlerinde geri kazanım alternatifleri. 36

Şekil 3.1: AHP ön eleme süreci. 57

Şekil 3.2: İO prosesinin şematik gösterimi. 64

Şekil 3.3: İO prosesi görsel gösterim. 64

Şekil 3.4: BMP şişesi şematik gösterimi. 68

Şekil 3.5: BMP şişesi görsel gösterim. 68

Şekil 4.1: ÇÇ'lerin maliyetlerinin karşılaştırılması. 76

Şekil 4.2: ÇÇ'lerin osmotik basınçlarının karşılaştırılması. 77

Şekil 4.3: ÇÇ'lerin maksimum çözünürlüklerinin karşılaştırılması. 78

Şekil 4.4: ÇÇ'lerin İO performanslarının karşılaştırılması. 79

Şekil 4.5: ÇÇ'lerin inhibisyon frekanslarının karşılaştırılması. 80

Şekil 4.6: Uygun ÇÇ seçimi için oluşturulan AHP analizi sonucu. 81

Şekil 4.7: ÇÇ'lerin iletkenlik değerleri (a) 0.1-1 M (b) 1-3 M. 82

Şekil 4.8: Farklı molaritelerdeki $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ 'nın iletkenlik değerleri. 84

Şekil 4.9: ÇÇ'lerin TÇM değerleri; (a) 0.1-1 M, (b) 1-3 M. 84

Şekil 4.10: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 30 bar osmotik basınç altındaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS. 86

Şekil 4.11: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 0.75 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS. 88

Şekil 4.12: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS. 90

Şekil 4.13: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1.5 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS. 92

Şekil 4.14: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 2 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS. 94

Şekil 4.15: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı farklı ÇÇ konsantrasyonlarında (30 bar, 0.75, 1, 1.5, 2 M) kesikli İO performans test sonuçları; a) J_W, b) J_S, c) RSFS. 96

Şekil 4.16: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 30 bar osmotik basınç altındaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS. 99

Şekil 4.17: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 0.75 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS. 101

Şekil 4.18: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS. 103

Şekil 4.19: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1.5 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS 105

Şekil 4.20: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 2 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS. 107

Şekil 4.21: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı farklı ÇÇ konsantrasyonlarında (30 bar, 0.75, 1, 1.5, 2 M) kesikli İO performans test sonuçları; a) J_W, ... 109

Şekil 4.22: İnorganik ÇÇ'lerin farklı konsantrasyonlarında kümülatif CH_4 miktarları; a) NaCl (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), b) $MgCl_2$ (0.47, 0.75, 1, 1.5, 2 M), c) $KHCO_3$ (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), d) $(NH_4)_2SO_4$ (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), e) Deniz suyu (0.45, 0.75, 1, 1.5, 2 M). 113

Şekil 4.23: Organik ÇÇ'lerin farklı konsantrasyonlarında kümülatif CH_4 miktarları; a) CH3COONa (0.72, 1, 1.5, 2 M), b) HCOONa (0.72, 1, 1.5, 2 M), c) $Mg(CH3COO)_2$ (0.84 M), d) $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (0.3 M). 116

Şekil 4.24: İnorganik ve organik ÇÇ'lerin spesifik metan üretim miktarları (0.75, 1, 1.5, 2 M). 120

Şekil 4.25: İnorganik ve organik ÇÇ'lerin spesifik metan üretim miktarları (30 bar basınca karşılık gelen konsantrasyonlar). 120

Şekil 4.26: AHP analizinde Senaryo-1 için AHP skorları. 125

Şekil 4.27: AHP analizinde Senaryo-2 için AHP skorları. 127

Şekil 4.28: AHP analizinde Senaryo-3 için AHP skorları. 129

Şekil 4.29: AHP analizinde Senaryo-4 için AHP skorları 131

Şekil 4.30: AHP analizinde Senaryo-5 için AHP skorları. 133

Şekil 4.31: AHP analizinde Senaryo-6 için AHP skorları. 135

Şekil 4.32: Temiz ve kirli İO membranında yüzey ve kesit SEM görüntüleri. 138

Şekil 4.33: Temiz ve kirli İO membranlarında EDX spektrumları. 139

Şekil 4.34: Temiz ve kirli İO membranlarına ait AFM görüntüleri. 141

Şekil 4.35: Temiz ve kirli İO membranlarının FTIR Spektrumları. 142

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Karbonhidrat ve aminoasitlerin asidojen ayrışımı. 8

Tablo 2.2: Çeşitli ürünlerden CH_4 oluşumu.....9

Tablo 2.3: Anaerobik arıtmada kullanılan substratlar için teorik biyokütle dönüşüm katsayıları ve en uygun KOİ/N/P oranları. 12

Tablo 2.4: Anaerobik arıtma için nütrient ihtiyacı. 12

Tablo 2.5: Ağır metallerin IC_{50} karşılaştırması. 14

Tablo 2.6: Literatürde yer alan İO proseslerinde ÇÇ seçimi hakkındaki çalışmalar.....25

Tablo 2.7: Literatürde yer alan bazı ÇÇ'lerin anaerobik aktiviteye etkileri. 31

Tablo 2.8: İO ve anaerobik arıtma performansına etkisinin incelendiği çalışmalar.....32

Tablo 2.9: Literatürde yer alan AnOMBR ile ilgili çalışmalar. 38

Tablo 2.10: Literatürde AnOMBR'de membran kirlenmesi ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalar.....47

Tablo 3.1: Mezbaha atıksuyu karakterizasyonu. 51

Tablo 3.2: Sentetik mezbaha atıksuyu kompozisyonu (Stephenson ve Lester, 1985). 52

Tablo 3.3: İz element kompozisyonu (Stephenson ve Lester, 1985).....52

Tablo 3.4: Çamur karakterizasyonu.....53

Tablo 3.5: AHP önem derecesi.....54

Tablo 3.6: AHP kriter matrisi.....54

Tablo 3.7: AHP normalizasyonu örnek matris. 55

Tablo 3.8: AHP birim normalizasyonu. 55

Tablo 3.9: AHP normalizasyonu örneği. 55

Tablo 3.10: AHP birim normalizasyonu örneği. 56

Tablo 3.11: AHP geometrik ortalama.....56

Tablo 3.12: Ön eleme prosedürüne göre belirlenen ÇÇ'lerin literatürden alınan bilgileri. 58

Tablo 3.13: Katyonların inhibisyon konsantrasyonları. 60

Tablo 3.14: AHP analizinde kullanılan kriterler ve önem dereceleri. 60

Tablo 3.15: ÇÇ ön eleme kriter ağırlık katsayısı korelasyonu. 61

Tablo 3.16: ÇÇ ön eleme kriter normalizasyon katsayıları. 61

Tablo 3.17: ÇÇ ön eleme çalışması kriterleri ve öz vektörleri. 61

Tablo 3.18: BMP ve kesikli performans testi parametrelerinin AHP önem seviyeleri. 62

Tablo 3.19: İO membranının özellikleri. 63

Tablo 3.20: Çekme Çözeltilerinin Moleküler Ağırlıkları. 65

Tablo 3.21: Kesikli çalışmalarda kullanılacak olan ÇÇ'ler ve 30 bar osmotik basınca karşılık gelen konsantrasyonları. 66

Tablo 3.22: BMP testi için başlangıç koşulları. 70

Tablo 4.1: Ön eleme sonucunda seçilen 18 ÇÇ ve bu ÇÇ'lere ait bilgiler. 75

Tablo 4.2: BÇ olarak saf su kullanılan ÇÇ'lerinin farklı konsantrasyonlarındaki elde edilen C_R değerleri. 112

Tablo 4.3: BMP deneyi sonuçları. 119

Tablo 4.4: En uygun ÇÇ seçimi için gerçekleştirilen AHP analizi senaryoları. 122

Tablo 4.5: AHP Analizi İO performansı için alt kriterler. 123

Tablo 4.6: AHP analizinde Senaryo-1 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri. 124

Tablo 4.7: AHP analizinde Senaryo-1 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi. 124

Tablo 4.8: AHP analizinde Senaryo-1 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi. 125

Tablo 4.9: AHP analizinde Senaryo-2 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri. 126

Tablo 4.10: AHP analizinde Senaryo-2 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi. 126

Tablo 4.11: AHP analizinde Senaryo-2 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi. 126

Tablo 4.12: AHP analizinde Senaryo-3 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri. 128

Tablo 4.13: AHP analizinde Senaryo-3 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi. 128

Tablo 4.14: AHP analizinde Senaryo-3 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi. 128

Tablo 4.15: AHP analizinde Senaryo-4 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri. 130

Tablo 4.16: AHP analizinde Senaryo-4 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi. 130

Tablo 4.17: AHP analizinde Senaryo-4 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi. 130

Tablo 4.18: AHP analizinde Senaryo-5 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri. 132

Tablo 4.19: AHP analizinde Senaryo-5 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi. 132

Tablo 4.20: AHP analizinde Senaryo-5 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi. 132

Tablo 4.21: AHP analizinde Senaryo-6 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri. 133

Tablo 4.22: AHP analizinde Senaryo-6 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi. 134

Tablo 4.23: AHP analizinde Senaryo-6 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi. 134

Tablo 4.24: En Uygun ÇÇ seçimi için gerçekleştirilen AHP analizi senaryo ve sonuçları. 136

Tablo 4.25: Temiz ve Kirli İO membranlarına ait temas açıları. 137

Tablo 4.26: EDX analizinde elde edilen elementlerin ağırlık yüzdeleri. 139

Tablo 4.27: Temiz ve kirli İO membranlarında yüzey pürüzlülüğü sonuçları. 140

Tablo 4.28: Temiz ve kirli İO membranlarının FT−IR spektrumlarına ait fonksiyonel gruplar..... 142

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Etkin Membran Alanı (cm^2)
dV/dt	: Süzüntü Akış Hızı (m/s^2)
J_0	: Başlangıç Su Akısı ($L/m^2 \cdot saat$)
J_w	: Akı ($L/m^2 \cdot saat$)
Js	: Ters Tuz Akısı ($g/m^2 \cdot saat$)
T	: Sıcaklık (^oC)
ΔC	: Zamana Karşı Toplam Çözünmüş Madde Konsantrasyonu Değişimi
R_a	: Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülük değeri (nm)
R_{rms}	: Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülğün standart sapması (nm)
R_z	: Membran yüzeyindeki en yüksek beş ve en düşük beş noktanın ortalaması (nm)

Kısaltmalar	Açıklama
AD	: Anaerobik Çürüme
AHP	: Analitik Hiyerarşi Prosesi
AKM	: Askıda Katı Madde (mg/L)
AnMBR	: Anaerobik Membran Biyoreaktör
AnOMBR	: Anaerobik Osmotik Membran Biyoreaktör
AT	: Aktif Tabaka
BÇ	: Besleme Çözeltisi
BMP	: Biyokimyasal Metan Potansiyeli
CLSM	: Konfokal Lazer Taramalı Mikroskop
CTA	: Selülöz Triasetat
ÇÇ	: Çekme Çözeltisi
ÇY	: Çamur Yaşı (gün)

ECP : Dış Konsantrasyon Polarizasyonu

EDS : Enerji Dağılım Spektrumu

EPS : Hücre Dışı Polimerik Madde (mg/g UAKM)

FAN : Serbest Amonyak Azotu

FDFO : Gübre Sürücü Kuvvetli İleri Osmoz Sistemi

FT−IR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

HBS : Hidrolik Bekletme Süresi (saat)

ICP : İç Konsantrasyon Polarizasyonu

cICP : Konsantre İç Konsantrasyon Polarizasyonu

dICP : Seyreltik İç Konsantrasyon Polarizasyonu

İO : İleri Osmoz

KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)

MBR : Aerobik Membran Biyoreaktör

MD : Membran Distilasyonu

MF : Mikrofiltrasyon

MEC : Mikrobiyal Elektroliz Hücresi

MRC : Mikrobiyal Geri Kazanım Hücresi

NF : Nanofiltrasyon

OYH : Organik Yükleme Hızı (kg KOİ/m^3·gün)

OMBR : Osmotik Membran Biyoreaktör

PA : Poliamid

PAO : Basınç Destekli Osmotik Proses

PRO : Basınç Geciktirmeli Osmotik Proses

PVDF : Poliviniliden Florür

RSF : Ters Tuz Difüzyonu

RSFS : Ters Tuz Akısı Seçiciliği (L/g)

SÇÇ : Seyreltik Çekme Çözeltisi

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

SMP : Çözünebilir Mikrobiyal Ürün (mg/L)

SRB : Sülfat İndirgeyen Bakteri

TD : Tehlikelilik Derecesi

TÇM : Toplam Çözünmüş Madde (mg/L)

TFC : İnce Film Kompozit

TKM : Toplam Katı Madde (g/L)

TKN : Toplam Kjeldahl Azotu (mg/L)

TN : Toplam Azot (mg/L)

TO : Ters Osmoz

TOK : Toplam Organik Karbon

TP : Toplam Fosfor (mg/L)

TUKM : Toplam Uçucu Katı Madde (g/L)

UAKM : Uçucu Askıda Katı Madde (g/L)

UYA : Uçucu Yağ Asiti (mg/L)

ZTY : Zayıflatılmış Toplam Yansıtma

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANAEROBİK OSMOTİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE KULLANILAN ÇEKME ÇÖZELTİLERİNİN İNHİBİSYON ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

İlknur YALÇIN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Yasemin KAYA

II. Danışman : Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ

Atıksulardan su, enerji ve nütrient geri kazanımı gün geçtikçe daha çok önem kazanmakta olup; bu kaynakların geri kazanım uygulamalarında ileri osmoz (İO) sisteminin anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR) sistemiyle birlikte kullanıldığı yenilikçi hibrit sistemler dikkat çekmektedir. Bu tez çalışmasının amacı, anaerobik osmotik membran biyoreaktör (AnOMBR) sistemlerinde kullanılabilecek çekme çözeltilerinin (ÇÇ) anaerobik arıtmaya inhibisyon etkisinin araştırılarak, en uygun ÇÇ'nin belirlenmesidir. Bu amaçla çalışma kapsamında, kesikli İO ve biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. ÇÇ seçiminde, İO performansı ve ÇÇ'lerin anaerobik inhibisyona etkisi dikkate alınmıştır. Uygun ÇÇ seçimi kapsamında yapılan deneysel çalışma sonuçları analitik hiyerarşi prosesi (AHP) analizine tabii tutulmuş ve AnOMBR sistemi için en uygun ÇÇ seçimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, temiz İO membranı ve $MgCl_2$ ile gerçekleştirilen kesikli İO çalışmaları sonucu elde edilen kirli İO membranlarında otopsi çalışmaları yapılmıştır. Membran otopsi çalışmaları kapsamında, membran yüzey ve gözeneklerindeki kirlenmeyi tespit etmek için taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ray dedektörü (SEM-EDX), membran yüzey pürüzlülüğünün tespit edilmesi için atomik kuvvet mikroskobu (AFM), membran yüzeyindeki kimyasal bağları incelemek amacıyla fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT–IR) ve membranın hidrofilik/hidrofobik özelliğini belirlemek için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

AnOMBR sistemleri için kullanılabilecek uygun ÇÇ'ler için, literatürde İO çalışmalarında kullanılan çeşitli ÇÇ türleri araştırılmış ve bir ön eleme prosedürüne tabii tutulmuştur. Ön eleme sonucunda belirlenen 4 adet organik ve 14 adet inorganik ÇÇ ile yapılan AHP analizi; maliyet,

osmotik basınç, İO performansı (RSFS-Ters tuz akısı seçiciliği (L/g)), inhibisyon ve maksimum çözünürlük parametreleri dikkate alınarak uygulanmıştır. Bu AHP analizine göre belirlenen ÇÇ'ler; sodyum klorür (NaCl), magnezyum klorür ($MgCl_2$), amonyum sülfat ($(NH_4)_2\ SO_4$), potasyum bikarbonat ($KHCO_3$), sodyum format (HCOONa), sodyum asetat (CH_3COONa), magnezyum asetat ($Mg(CH_3COO)_2$) ve etilentetradiamintetraasetik asit (EDTA) ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8)'$dır. Seçilen 8 adet ÇÇ ve deniz suyunun farklı konsantrasyonları (30 bara karşılık gelen konsantrasyon, 0.75 M, 1 M, 1.5 M, 2 M) ile kesikli İO ve BMP testi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. BMP testi, kesikli İO denemelerinde elde edilen C_R değerleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiş ve ÇÇ'lerin performansı kümülatif CH_4 (mL) cinsinden belirlenmiştir. Kesikli İO çalışmaları, besleme çözeltisi (BÇ) olarak sentetik mezbaha atıksuyu ve saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı ÇÇ konsantrasyonlarında BÇ'nin saf su olarak kullanıldığı kesikli İO deneylerinde en yüksek RSFS değeri 0.3 M $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ ile (24.8 L/g), en düşük RSFS değeri ise 2 M HCOONa ile (2.6 L/g) yapılan çalışmada gözlemlenmiştir. Farklı ÇÇ konsantrasyonlarında BÇ'nin sentetik mezbaha atıksuyu olarak kullanıldığı kesikli İO deneylerinde en yüksek RSFS değeri 0.3 M $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ ile (13.19 L/g), en düşük RSFS değeri ise 2 M ile $(NH_4)_2SO_4$ ile (0.85 L/g) yapılan çalışmada gözlemlenmiştir. BMP testi çalışmaları dikkate alındığında, inorganik ÇÇ'lerden; NaCl'nin 0.75 M, $MgCl_2$'nin 0.47 M, $KHCO_3$'ün 0.65 M, deniz suyunun 1.5 M ve $(NH_4)_2SO_4$'ün 1 M'dan sonra CH_4 üretiminin azaldığı ve inhibisyon oluştuğu belirlenmiştir. Organik ÇÇ'lerin CH_4 üretim miktarları dikkate alındığında HCOONa'nın 0.72 M ve CH_3COONa'nın 1.5 M konsantrasyonundan sonra inhibisyon meydana gelmiştir. Kesikli İO çalışmalarından elde edilen RSFS değerleri ve BMP testinden elde edilen CH_4 miktarları dikkate alınarak ikinci bir AHP analizi gerçekleştirilmiştir. AHP skorları dikkate alındığında en uygun ÇÇ'nin $MgCl_2$ olduğu belirlenmiştir. Temiz ve kirli membranlarda gerçekleştirilen membran otopsisi çalışmaları sonucunda, kirlenmenin membran porlarında ve yüzeyde görüldüğü, artan ÇÇ konsantrasyonu ile inorganik kirlenmede artışın meydana geldiği fakat membran yapısının bozulmadığı sonucuna varılmıştır. Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlara göre, $MgCl_2$'ün AnOMBR sistemi çalışmalarında kullanılabilecek bir ÇÇ olduğu, 6 saatlik kesikli İO çalışmaları sonucunda yoğun bir membran kirlenmesine sebep olmadığı ve anaerobik performansta CH_4 üretimine olumlu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Ocak 2022, 188. sayfa.

Anahtar kelimeler: AHP analizi, Anaerobik osmotik membran biyoreaktör, Biyokimyasal Metan Potansiyeli, İleri osmoz, Mezbaha atıksuyu, Membran kirlenmesi

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE INHIBITION EFFECT OF DRAW SOLUTIONS USED IN ANAEROBIC OSMOTIC MEMBRANE BIOREACTOR

İlknur YALÇIN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Yasemin KAYA

Co-Supervisor : Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ

Water, energy and nutrient recovery from wastewater is becoming more and more important, and in recovery of these resources the innovative hybrid systems such as the combination of forward osmosis (FO) and anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) draw attention. The aims of this thesis are to investigate the inhibition effect of the draw solutions (DSs) used in anaerobic osmotic membrane bioreactor (AnOMBR) systems and to determine the optimal DSs for these systems. In this context, the batch FO and biochemical methane potential (BMP) test studies were carried out. In the selection of optimal DSs, the FO performances and the effect of DSs on anaerobic inhibition were taken into account. The results of the studies carried out within the scope of optimal DS selection were subjected to analytical hierarchy process (AHP) analysis, and the optimal DS was selected for the AnOMBR systems. In addition to that, membrane autopsy studies were performed on the clean FO membrane and the fouled membrane obtained as the result of FO studies with DS $MgCl_2$. Membrane autopsy studies were performed as in atomic force microscopy (AFM) to detect membrane surface roughness, fourier transform infrared spectroscopy (FT–IR) to examine chemical bonds on the membrane surface, and contact angle measurements to determine the hydrophilic/hydrophobic property of the membrane, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray detector (SEM-EDX) to detect contamination on the membrane surface and pores. In deciding procedure of optimal DSs

that can be used for AnOMBR systems, various DS types used in FO studies were studied in the literature and subjected to a pre-screening procedure. AHP analysis were applied for 4 organic and 14 inorganic DSs determined as a result of pre-screening procedure considering the parameters of cost, osmotic pressure, FO performance (RSFS-reverse salt flux selectivity (L/g)), inhibition effect and maximum solubility. The DSs determined according to AHP results were sodium chloride (NaCl), magnesium chloride ($MgCl_2$), ammonium sulfate ($(NH_4)_2SO_4$), potassium bicarbonate ($KHCO_3$), sodium formate (HCOONa), sodium acetate (CH_3COONa), magnesium acetate ($Mg(CH_3COO)_2$) and ethylenetetradiaminetetraacetic acid (EDTA) ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$). The batch FO and BMP test studies were carried out with 8 selected DSs and seawater in different concentrations (concentrations corresponding to 30 bar, 0.75 M, 1 M, 1.5 M, 2 M). Overall anaerobic activity performances were determined in terms of cumulative CH_4 (mL) in the BMP tests which were performed with C_R values obtained from the batch FO studies. The batch FO experiments were carried out using synthetic slaughterhouse wastewater and distilled water as feed solution (FS). In the batch FO experiments which distilled water was used as FS in different DS concentrations, the highest RSFS was obtained in 0.3 M $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (24.8 L/g), and the lowest RSFS was obtained in 2 M HCOONa (2.6 L/g). In the batch FO experiments which synthetic slaughterhause wastewater was used as FS in the different DS concentrations, the highest RSFS was obtained in 0.3 M $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (13.19 L/g), and the lowest RSFS was obtained in 2 M ($(NH_4)_2SO_4$) (0.85 L/g). According to the BMP test results, the inhibition effect of DSs was observed in the batch tests after 0.75 M for NaCl, 0.47 M for $MgCl_2$, 0.65 M for $KHCO_3$, 1.5 M for seasalt, 1 M for $(NH_4)_2SO_4$ in which the cumulative CH_4 production decreased. In the BMP batct tests with organic DSs, the inhibition effect was observed in the batch tests after 0.72 M for HCOONa and 1.5 M for CH_3COONa. A second AHP analysis was performed considering the RSFS values obtained from the batch FO studies and the cumulative CH_4 production obtained from the BMP tests. According to the AHP scores, it was determined that the optimal DS was $MgCl_2$. As a result of the membrane autopsy studies performed on the clean and fouled membranes, it was observed that the fouling was observed in the membrane pores and on the surface, and an increase in inorganic scaling occurred with increasing DS concentration, but the membrane structure did not deteriorate. According to the results obtained from this thesis study, it was determined that $MgCl_2$ did not cause an intense membrane fouling as a result of 6 hours batch FO studies and had a positive effect on the cumulative CH_4 production in the anaerobic performance. As a conclusion, $MgCl_2$ was determined as the optimal DS which could be used in an AnOMBR system.

January 2022, 188. pages.

Keywords: AHP analysis, Anaerobic osmotic membrane bioreactor, Biochemical methane potential, Forward osmosis, Slaughterhouse wastewater, Membrane fouling

1. GİRİŞ

Artan nüfus, ekonomik kalkınma ve kentleşmedeki hızlı yükselişle birlikte enerji, su ve doğal kaynaklara olan talebin artarak devam edeceği öngörülmektedir. Bu durum, evsel ve endüstriyel faaliyetler sonucunda açığa çıkan atıksuların arıtılarak suyun geri kazanımının yanı sıra nütrient ve enerji geri kazanımı konularını da önemli hale getirmiştir (Burn ve diğ., 2014; Song ve diğ., 2018).

Anaerobik atıksu arıtma sistemleri 19. yüzyılın sonlarından beri bilinmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik arıtma sistemleri, ilk ortaya çıktığında çamurun çürütülmesi için kullanılsa da günümüzde; oksijene ihtiyaç duyulmaması, düşük alan ihtiyacı, düşük enerji sarfiyatı, düşük çamur üretimi ve yüksek biyogaz eldesi sebebiyle atıksu arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, anaerobik mikroorganizmaların çoğalma hızının yavaş olması nedeniyle bu sistemlerde çamur yaşı (ÇY) ve hidrolik bekletme süresi (HBS) yüksek olmaktadır. Bu durum anaerobik membran biyoreaktörlerinin (AnMBR) gelişmesine yol açmıştır. AnMBR sistemleri, anaerobik arıtma ile filtrasyon sisteminin birleştirildiği proseslerdir (Lew ve diğ., 2009; Chen ve diğ., 2014; Gu ve diğ., 2015). AnMBR sistemlerinde filtrasyon sistemi sayesinde mikroorganizma kaçışına izin verilmediğinden düşük HBS ve yüksek ÇBS sayesinde organik maddelerin parçalanması sağlanabilmektedir. Ayrıca bu sistemler, düşük çamur üretimi ve düşük enerji ihtiyacı ile işletilebilmektedir (Gu ve diğ., 2015). Bununla birlikte, AnMBR sistemleri itici güç olarak hidrolik basınç gerektirmekte ve yüksek membran kirlenmesi gibi sorunlara sebep olmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelmek için enerji talebi düşük, kirletici maddeleri yüksek oranda gideren ve düşük kirlenme eğilimi gösteren Anaerobik Osmotik Membran Biyoreaktörler (AnOMBR) geliştirilmiştir (Kim ve diğ., 2016).

AnOMBR sistemleri, AnMBR sistemlerine İleri Osmoz (İO) membranlarının entegre edilmesi ile ortaya çıkmış sistemlerdir (Gu ve diğ., 2015). AnOMBR sistemleri, çözünen maddeleri tutan ve yarı geçirgen bir membrandan yalnızca suyun difüze olmasına izin veren osmotik basınç farkı tarafından yönlendirilmektedir. Bu osmotik basınç farkı; besleme çözeltisi (BÇ) ile besleme çözeltisinden daha yoğun tuz konsantrasyonuna sahip çekme çözeltisi (ÇÇ)'nin oluşturduğu farklı osmotik basınçlardan meydana gelmekte ve bu sayede besleme çözeltisinin

İO membranından geçişi ile arıtım sağlanmaktadır (Cath ve diğ., 2006). AnOMBR sistemleri hidrolik basınç ile çalışan sistemler ile karşılaştırıldığında, yüksek giderim verimi ve daha az membran kirlenmesine sebep olması nedeniyle son zamanlarda atıksu arıtımında öne çıkmaya başlamıştır (Kim ve diğ., 2016). Bununla birlikte, ÇÇ içinde toplanan arıtılmış suyun ÇÇ'den geri kazanılması için ileri bir arıtma sisteminin gerekliliği, düşük seviyede de olsa membrandan meydana gelen kirlenme ve proseste oluşan ters tuz akısı nedeniyle sistemde biriken tuzun inhibisyona sebep olması AnOMBR'in en önemli dezavantajlarıdır (Chang ve diğ., 2018). AnOMBR sistemlerinde kullanılacak ÇÇ'lerin seçimi önem arz etmektedir. Seçilecek ÇÇ'lerin, yüksek su akısı üretmek için besleme çözeltisinden daha yüksek osmotik basınca sahip olması gerekmektedir. Ayrıca ÇÇ'lerin etkin bir şekilde yeniden konsantre edilebilmesi için, düşük maliyetli ve yüksek geri kazanım oranına sahip olması da gerekmektedir. Uygun ÇÇ seçiminde diğer hususlar ise; ÇÇ'lerin çözünürlüklerinin yüksek olması, ortam sıcaklığı ve basıncında katı halde olması, kolay ulaşılabilir olması, maliyetinin düşük olması ve inhibisyon etkisinin düşük olması olarak sıralanabilir (Achilli ve diğ., 2010).

Literatürde, AnOMBR sistemlerinde kullanılan ÇÇ'lerin seçiminde inorganik ve organik ÇÇ'ler ile kesikli dahili ve harici denemeler yapıldığı ve bu ÇÇ'lerin İO performansına ve anaerobik aktiviteye olan etkisinin araştırıldığı 6 farklı çalışmaya rastlanmıştır (Ansari ve diğ., 2015; Kim ve diğ., 2016; Chekli ve diğ., 2017; Kim ve diğ.,2017; Li ve diğ., 2017; Bacaksız, 2019). Bu çalışmalarda anaerobik aktiviteye etki Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) testi ile incelenmiş olup, farklı ÇÇ'lerin anaerobik arıtmaya etkisi ve uygun ÇÇ seçimi konuları üzerinde durulmuştur. Yapılan çalışmaların bir kısmında uygun ÇÇ seçimi amacıyla ön eleme yapılarak maliyet, osmotik basınç, İO performansı, maksimum çözünürlük ve inhibisyon olmak üzere 5 kriter belirlenmiştir. Bu çalışmalarda yaygın kullanılan ÇÇ'ler; NH_4HCO_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $KHCO_3$, KBr, KCl, K_2SO_4, $NaHCO_3$, NaCl, Na_2SO_4, $NaNO_3$ (Achilli ve diğ., 2010), NH_4NO_3, $(NH_4)_2HPO_4$, KNO_3, $NH_4H_2PO_4$ (Phuntsho ve diğ., 2011), $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, $C_6H_{12}O_6$, $C_3H_8O_3$, $C_2H_5NO_2$, $Mg(CH_3COO)_2$, CH_3COONa, HCOONa (Ansari ve diğ., 2015), PAA-Na, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Ge ve diğ., 2013), Na3PO4 (Parveen ve diğ. 2019) ve CH_4N_2O (Yong ve diğ., 2012)'dir.

Literatürde son 7 yılda gerçekleştirilmiş olan 24 farklı çalışmada TFC ve CTA membranları kullanılmış olup, su (J_W) ve ters tuz akısı (J_S) değerleri ile akı kayıpları ve sistem içerisinde biriken tuz konsantrasyonu ve bu tuz konsantrasyonunu azaltma çalışmaları incelenmiştir

(Chen ve diğ., 2014; Gu ve diğ., 2015**;** Kim ve diğ.,2016; Hou ve diğ., 2017; Hu ve diğ.,2017; Kim ve diğ.,2017; Li ve diğ., 2017(a); Li ve diğ., 2017(b); Wang ve diğ., 2017; Wu ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2017; Chang ve diğ., 2018**;** Wang ve diğ., 2018; Bacaksız ve diğ., 2019**;** Chang ve diğ., 2019(a); Chang ve diğ., 2019(b); Wang ve diğ., 2019; Zhang ve diğ., 2019; Gao ve diğ., 2020; Nguyen ve diğ., 2020; Arcanjo ve diğ. 2021; Gao ve diğ., 2021; Ricci ve diğ., 2021; Schneider ve diğ., 2021; Zhu ve diğ., 2021). Literatürde, AnOMBR için uygun ÇÇ türü seçimi konusunda ön eleme yapılarak ÇÇ türlerinin İO performansının ve anaerobik arıtmaya inhibisyonunun araştırıldığı yalnızca 1 çalışmaya rastlanmıştır (Bacaksız, 2019).

Ayrıca çalışmaların bir kısmında membran kirlenmesi ve kontrolü de araştırılmıştır **(**Gu ve diğ., 2015; Hou ve diğ., 2017; Hu ve diğ.,2017; Wang ve diğ., 2017; Wu ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2017; Bacaksız ve diğ., 2019; Chang ve diğ., 2019; Wang ve diğ., 2019; Zhang ve diğ., 2019; Gao ve diğ., 2020; Nguyen ve diğ., 2020; Arcanjo ve diğ. 2021; Gao ve diğ., 2021). Bu çalışmalarda, ÇÇ tür ve konsantrasyonlarının, İO membran yerleşim düzeninin ve membran türünün membran kirlenmesine etkileri araştırılmıştır.

Bu yüksek lisans tezi çalışması kapsamında literatürde yer alan AnOMBR ve uygun ÇÇ türü seçimi çalışmalarında görülen eksikliklerin giderilmesi amacı ile mezbaha atıksularının arıtılmasında kullanılacak AnOMBR sistemi için uygun ÇÇ türü seçimi ve ÇÇ'lerin anaerobik arıtmaya inhibisyon etkisi araştırılmış ve böylece literatüre katkıda bulunulması amaçlanmıştır. Bu kapsamda dahili kesikli İO çalışmaları ve BMP testi gerçekleştirilerek uygun ÇÇ türü belirlenmiş ve membran kirlenme mekanizmaları araştırılmıştır.

Yüksek Lisans tezinde gerçekleştirilen çalışmalar şu kapsamda yürütülmüştür:

- Literatür araştırmaları sonucunda AnOMBR ve İO proseslerinde yaygın olarak kullanılan ÇÇ'ler belirlenmiş ve bu ÇÇ'ler bir ön eleme prosedürüne tabii tutulmuştur. Ön eleme prosedüründe kullanılan kriterler şu şekildedir; ÇÇ'lerin 1 M konsantrasyondaki osmotik basınçlarının deniz suyunun osmotik basıncı olan 30 bar'dan daha yüksek olması, İO membranı olarak Selüloz Triasetat (CTA) membranı kullanılması, 30 bar basıncı oluşturacak 1 L'lik konsantrasyonunun maliyetinin 1 € /mol'den düşük olması, kolay ulaşılabilir, suda çözünebilir ve katı formda olması ile birlikte Tehlikelilik Derecesi (TD)'nin 2'den küçük olması. Ön eleme sonucunda 4 organik ve 14 inorganik olmak üzere toplam 18 adet ÇÇ seçilmiştir.

- Ön eleme çalışmaları sonrasında belirlenen 18 ÇÇ için Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP) analizi uygulanmıştır. AHP analizinde 30 bar osmotik basıncı oluşturacak konsantrasyon dikkate alınarak hesaplanan kimyasal maliyetleri, 1 M konsantrasyondaki osmotik basınçları, İO performans değerleri (ters tuz akısı seçiciliği (RSFS (J_W/J_S)), maksimum çözünürlükleri ve %50 inhibisyona neden olabilecek inhibisyon frekansları parametre olarak kabul edilmiştir. Bu parametrelerle yapılan AHP analizi sonucunda 8 adet ÇÇ belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda en uygun ÇÇ türleri, Sodyum klorür ($NaCl$), Magnezyum klorür ($MgCl_2$), Amonyum sülfat ($(NH_4)_2\,SO_4$), Potasyum bikarbonat ($KHCO_3$), Sodyum format ($HCOONa$), Sodyum asetat (CH_3COONa), Magnezyum asetat ($Mg(CH_3COO)_2$) ve Etilentetradiamintetraasetik asit (EDTA) ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$) olarak belirlenmiştir.
- AHP sonrası seçilen ÇÇ'ler ve deniz suyunun belirli konsantrasyon aralıklarında (0.1-3 M) iletkenlik ve Toplam Çözünmüş Madde (TÇM) değerleri ölçülmüştür. Seçilen ÇÇ'ler ve deniz suyu ile 25°C sıcaklıkta 6 saat süren dahili kesikli İO çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Dahili kesikli İO çalışmalarında besleme çözeltisi olarak saf su ve sentetik mezbaha atıksuyu kullanılmıştır. ÇÇ'lerin farklı konsantrasyon değerlerinde (30 bara karşılık gelen konsantrasyon, 0.75 M, 1 M, 1.5 M, 2 M) çalışmalar gerçekleştirilmiş ve ÇÇ'lerin su (J_W) ve ters tuz akısı (J_S) değerleri elde edilerek RSFS değerleri hesaplanmıştır.
- AHP sonrası seçilen ÇÇ'ler ve deniz suyu ile BMP testi gerçekleştirilmiştir. Üretilen biyogaz ve CH_4 miktarı kümülatif hacim (mL) cinsinden ifade edilmiştir.
- Dahili kesikli İO çalışmalarından elde edilen J_W ve J_S değerleri ve BMP testinden elde edilen CH_4 miktarları dikkate alınarak ikinci bir AHP analizi gerçekleştirilerek en uygun ÇÇ belirlenmiştir.
- Deneylerin tamamlanmasını takiben temiz ve kirli İO membranlarında otopsi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Membran otopsi analizleri; membran yüzey ve gözeneklerindeki kirlenmeyi tespit etmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX), membran yüzey pürüzlülüğünün tespit edilmesi için Atomik Güç Mikroskobu (AFM), membran yüzeyindeki kimyasal bağları incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT–IR) ve membranın hidrofilik/hidrofobik özelliğini belirlemek için temas açısı ölçümlerini içermektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ANAEROBİK ARITMA

2.1.1. Anaerobik Arıtma Esasları

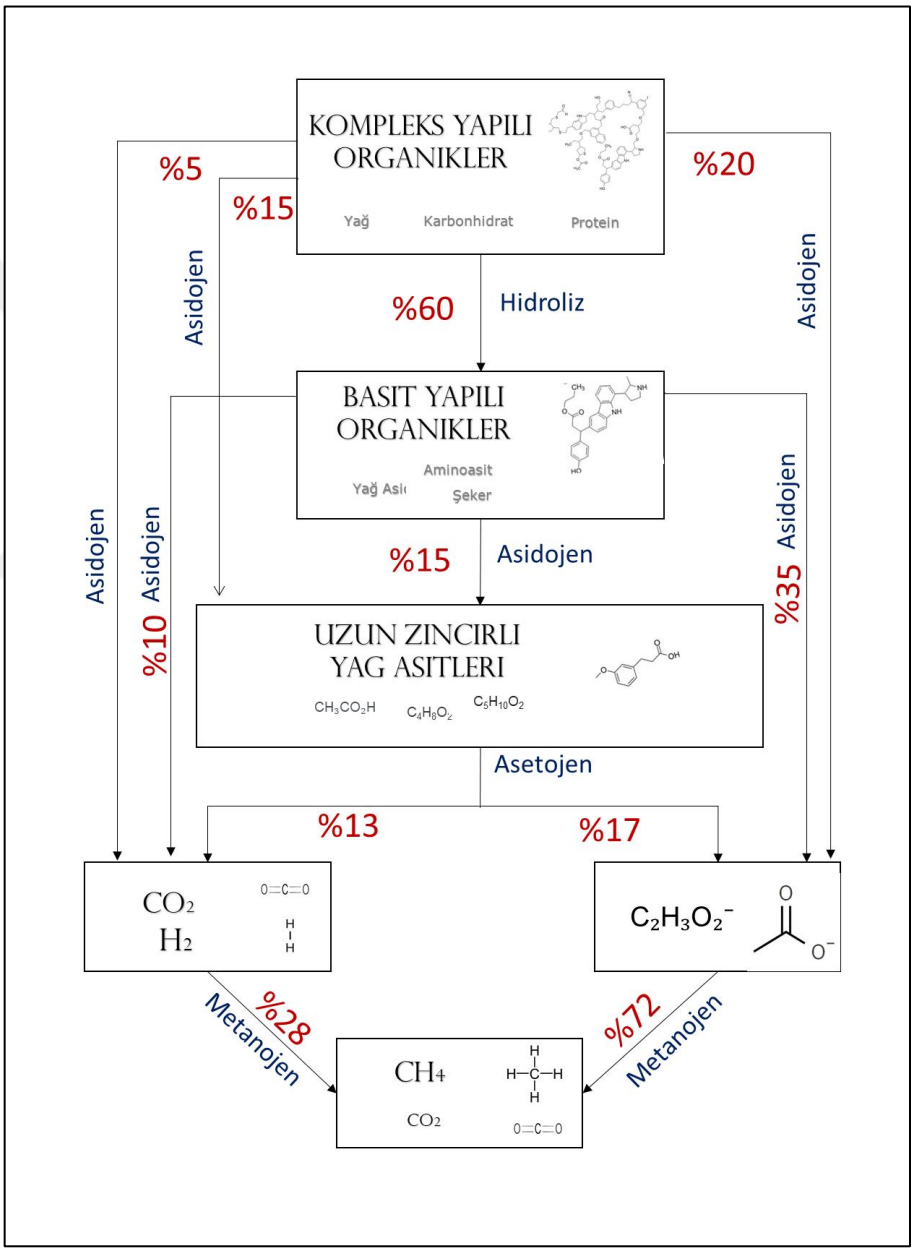
Anaerobik arıtma sistemleri, organik ve inorganik maddelerin anaerobik mikroorganizmalar tarafından oksijensiz ortamda parçalanarak CH_4, CO_2, NH_3 ve H_2S gibi nihai ürünlere dönüştürülmesini sağlayan sistemlerdir (Öztürk, 2005). Bu sistemler ilk olarak 19. yy. sonlarında çamur çürütülmesi amacıyla kullanılmıştır (Gu ve diğ., 2015).

Anaerobik arıtma sistemleri, aerobik arıtma sistemlerine kıyasla oksijensiz ortamda gerçekleştirdiği için havalandırma ihtiyacı bulunmamaktadır. Ayrıca anaerobik arıtma sistemleri sonucu oluşan nihai ürünlerden biri olan CH_4 gazı enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir. Bu da enerji ihtiyacını düşüren faktörlerden biridir (Gençsoy, 2003; Erkuş, 2012). Aerobik arıtma yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen anaerobik arıtma sistemleri ile giderilen 1000 kg KOİ karşılığında 2700 kW/saat eşdeğerinde enerji üretilebilmektedir. Bu nedenle, enerji tüketen aerobik sistemlere göre daha ekonomiktir (Gençsoy, 2003). Aerobik arıtmada, anaerobik arıtmaya kıyasla daha yüksek biyolojik çoğalma hızı görülür. Bu nedenle, aerobik arıtma sonucunda oluşacak biyolojik çamur, anaerobik arıtmadan daha yüksek miktardadır. Anaerobik arıtma sonucunda organik maddelerin yalnızca bir kısmı (%5-15) biyokütleye dönüşmektedir. Geri kalan ise CH_4, CO_2, NH_3 ve H_2S gibi nihai ürünlere dönüştürülmektedir. Anaerobik sistemlerde, aerobik sistemlere göre $5-10$ kat daha yüksek miktarda organik yük verilebilmektedir. KOİ değeri 5000 mg/L'den yüksek konsantrasyondaki atıksuların arıtımında anaerobik arıtma sistemleri tercih edilmektedir (Öztürk, 2005).

Anaerobik arıtma sistemlerinde daha az inşa alanı ihtiyacı duyulmaktadır. Bunun sebebi aerobik arıtmaya kıyasla daha az biyokütle oluşturmasıdır. Proses sonucunda oluşan biyogaz kontrol edilebilmekte ve enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir. Farklı sıcaklıklarda sistem stabil hale getirilebilmektedir. Besi maddesi ihtiyacının azlığı ve köpük problemi yaşanmaması gibi avantajlara sahip olmakla birlikte uzun süren başlangıç evresi, bazı durumlarda çıkış suyu standart değerlerinin sağlanamaması, yüksek sülfat konsantrasyonlu atıksularda koku problemi yaşanması, metanojen safhasının çevresel faktörlerden fazlasıyla etkilenmesi, seyreltik

atıksularda düşük alkalinite ve biyogaz eldesi ve düşük sıcaklıklarda düşük kinetik hıza sahip olması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Speece, 1996).

Anaerobik arıtma sürecinde mikroorganizmaların dahil olduğu 4 ana safha bulunmaktadır: hidroliz, asidojen, asetojen ve metanojen (Ülkü, 2006). Organik maddelerin anaerobik ayrışma süreci ve % cinsinden değerleri Şekil 2.1'de verilmektedir (Show ve diğ., 2017).



Şekil 2.1: Kompleks organik maddelerin anaerobik ayrışma süreci.

Şekil 2.1'de de görülebileceği gibi, kompleks organik yapılı maddelerin büyük bir kısmı hidroliz ile basit yapılı organiklere dönüşmektedir. Aynı zamanda bir kısmı asidojen safhasına

dahil olup CO_2 ve uzun zincirli yağ asitlerine dönüşmektedir. CH_4 dönüşüm sürecinin yaklaşık %72'si asetat kullanılarak, %28'i ise CO_2 ve H_2 kullanılarak gerçekleşmektedir.

Hidroliz safhasında polimerler monomer yapılara dönüşmektedir. Hidrolitik mikroorganizmaların proteazlar, lipazlar, amilazlar, selülazlar ve pektinazlar gibi hücre dışı enzimlerince çözünür olmayan polimerler parçalanarak diğer mikroorganizmaların kullanımına hazır hale getirilir. Bu nedenle nispeten daha yavaş bir süreçtir. Hidroliz süresi ve reaksiyon hızı pH, sıcaklık ve mikroorganizmaların sistemde bekleme süresi olan çamur yaşı (ÇY)'ye bağlıdır (Speece, 1996; Erkuş, 2012). Hidroliz safhasında etkin olan birçok farklı mikroorganizma türü bulunmakla birlikte bunların çoğu zorunlu anaerobtur. Bu süreçten sorumlu mikroorganizmalar fakültatif anaerob, zorunlu anaerob ya da ikisinin karışımı halinde bulunabilmektedirler. *Streptococci* ve *Enterics* gibi fakültatif anaerob türler bulunmaktadır. Hidrolizden sorumlu mikroorganizmalar için *Clostridium spp., Peptococcus anaerobus, Bifidobacterium spp., Desulphovibrio spp., Corynebacterium spp., Lactobacillus, Actinomyces, Staphylococcus ve Escherichia Coli* gibi türler örnek gösterilebilir (Gençsoy, 2003; Erkuş, 2012; Show ve diğ., 2017). Hidroliz safhası, asidojen, asetojen ve metanojen safhalarından daha hızlı ilerleyen ve pH'dan çok etkilenmeyen bir süreçtir. Bu nedenle, çözünmüş organik madde konsantrasyonundaki ani artış, hızlı hidrolizleşme sonucunda metanojen safhası için inhibisyona sebep olabilmektedir. Fakat yağ, selüloz ve lignin gibi polimerlerin ayrıştırılma hızları yavaş olduğundan bu içerikleri bulunduran atıksularda anaerobik arıtımında hız sınırlayıcı safha hidroliz safhasıdır (Öztürk, 1999).

Asidojen safhasında, hidroliz sonucu oluşan basit yapılı monomerler; asetik, propiyonik, bütirik ve valerik asit gibi ikiden fazla karbon içeren yağ asitlerine dönüştürülür. Karbonhidrat ve aminoasitlerin Uçucu Yağ Asitleri (UYA)'ne dönüştürüldüğü kimyasal denklemler aşağıda Tablo 2.1'de yer almaktadır (Ülkü, 2006).

Tablo 2.1: Karbonhidrat ve aminoasitlerin asidojen ayrışımı.

Girenler→Ürünler	**ΔG(Kj)**
Karbonhidratların Asidojen Ayrışımı	
$C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + CH_3CH_2COO^- + HCO_3^- + 3H^+ + H_2$	-283
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + CH_3CH_2CH_2COO^- + 2HCO_3^- + 3H^+ + 2H_2$	-255
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + CH_3CH_2OH + 2HCO_3^- + 2H^+$	-226
$C_6H_{12}O_6 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2HCO_3^- + 4H^+ + 4H_2$	-206
Aminoasitlerin Asidojen Ayrışımı	
$2CH_2(NH_2)COOH + 4H_2O \rightarrow CH_3COO^- + + 2HCO_3^- + H^+ + 2H_2 + 2NH_4^+$	-52
$COOHCH(NH_2)(CH_2)2COOH + 3H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2H_2 + NH_4^+$	-34
$CH_2(NH_2)COOH + H_2 \rightarrow CH_3COO^- + + HCO_3^- + H^+ + 2H_2 + NH_4^+$	-78
$CH_3CH(NH_2)COOH + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + + HCO_3^- + H^+ + 2H_2 + NH_4^+$	8

Fermentatif asidojenik bakteriler, basit yapılı organik bileşikleri bünyelerine dahil ederek etanol ve asetat gibi yeni ürünler oluştururlar. Oluşturulan ürün, ortamdaki organik bileşik türlerinin yoğunluğuna ve ortam koşullarına göre değişiklik göstermektedir (Gençsoy, 2003; Erkuş, 2012).

Asetojen safhası, asidojen safhası sonucu oluşan propiyonat, bütirat ve valerat gibi ürünlerin asetat ve hidrojene dönüştürülmesi sürecidir. Asetojen safhası birçok kaynakta asit üretimi süreci içine dahil edilmektedir. Asetojenik bakteriler; metan oluşturan arkeler ile birlikte de görev alabilmektedirler (Ülkü, 2006; Amani, 2010). Asetojenik bakteriler; bazı yağ asitlerini ve alkolleri asetat, karbondioksit ve hidrojene dönüştürme görevini üstlenirler. Hidrojen üreten ve tüketen asetojenik bakteriler olarak ikiye ayrılmaktadırlar ve sistemdeki H_2 kısmi basıncını sağlamak amacıyla simbiyotik olarak çalışırlar. Hidrojen üreten asetojenik bakteriler bazı aromatik bileşikleri, propiyonat ve diğer uzun karbon zincirli organik asitleri, asetata ve karbondioksite dönüştürürken; hidrojen tüketen asetojenik bakteriler homoasetojenler olarak adlandırılarak hidrojen ve karbondioksiti asetata dönüştürmektedirler (Eldem, 2004; Bozkurt, 2013). Asetojenler, Wood-Ljungdahl yolu üzerinden asetat üremekte ve zorunlu anaerob olarak

çalışmaktadırlar. Bu mikroorganizmalara *A. woodii, Sporomousa spp., Acetobacterium* spp ve *Firmicules* örnek olarak gösterilebilmektedir (Schumann ve Müller, 2016).

Anaerobik arıtma prosesinin son basamağı; oluşan ara ürünlerin, CH_4 ve CO_2'ye dönüştürüldüğü metanojen safhasıdır. Bu safhada metan yüksek oranda (%72) asetatın ayrışması ile meydana gelmekle birlikte karbondioksitin CO_2 indirgeyici bakteriler tarafından indirgenmesi sonucu da oluşabilir (Demir ve diğ., 2000). Asetatın ayrıştırılmasıyla metan oluşturulmasına asetoklastik metanojen; hidrojen ve karbondioksitten CH_4 üretimine ise hidrojentrofik metanojen adı verilmektedir (Astals ve diğ., 2015). Metanojen safhası düşük çoğalma hızına sahip ve dönüşüm oranı düşük mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu mikroorganizmalar az sayıda substrat kullanabildikleri ve H_2 kullanma eğilimine sahip oldukları için metanojen safhası çok yavaş ilerlemektedir ve genellikle anaerobik arıtmada hız sınırlayıcı aşama olarak bilinmektedir. CH_4 oluşumundan sorumlu mikroorganizmalar anaerobtur ve metanojenik arke olarak da adlandırılmaktadır. Metanojenik arkeler, CH_4 üretici zorunlu anaerob mikroorganizmalar olup, iki alt kategoride incelenmektedir. Bunlar; hidrojen ve CO_2'yi CH_4'ye çeviren hidrojentrofik metanojenler ile asetatı CH_4 ve CO_2'ye çeviren asetotrofik metanojenlerdir (Eldem, 2004; Erkuş, 2012; Bozkurt, 2013). *Methanobacterium, Methanobacillus, Methanococcus ve Methanosarcina* bu mikroorganizmalara örnek gösterilebilir (Show ve diğ., 2017). Çeşitli ara ürünlerin CH_4 oluşturma süreci Tablo 2.2'de yer almaktadır.

Tablo 2.2: Çeşitli ürünlerden CH_4 oluşumu.

Girenler→Ürünler	**ΔG(Kj)**
$4CO + H_2O \rightarrow CH_4 + 3CO_2$	-155.1
$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-139.2
$HCOO^- + 3H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	134.3
$4HCOO^- + 2H^+ \rightarrow CH_4 + 2HCO_3 + CO_2$	-126.8
$CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	121.1
$4CH_3OH \rightarrow CH_4 + 2H_2O + CO_2$	102.5
$4CH_3NH_2 + 2H_2O + 4H^+ \rightarrow 3CH_4 + 4NH_4^+ + CO_2$	101.6
$2(CH_3)_2NH + 2H_2O + 2H^+ \rightarrow 3CH_4 + 2NH_4^+ + CO_2$	-86.3
$4(CH_3)_2N + 6H_2O + 4H^+ \rightarrow 9CH_4 + 4NH_4^+ + 3CO_2$	-80.2

Bu 4 aşamada yer alan mikroorganizmalar birbirleri ile ortak çalıştıklarından dolayı aşamaları birbirinden ayrı dikkate almak mümkün olmamaktadır. Hidroliz ve asidojen safhaları aynı mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilebilmektedir fakat asetojen ve metanojen mikroorganizmaların birbirinden ayrı görev alması mümkün değildir (Ülkü, 2006).

2.1.2. Anaerobik Arıtmada Etkili Olan Faktörler

Anaerobik arıtma proseslerinde görev alan mikroorganizmaların işlevleri ve popülasyonları ortam koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Bu süreçte etkili olan faktörler sıcaklık, pH, nütrient ihtiyacı ve inhibisyondur. Bu çevresel koşullar, genellikle değişikliğe en hassas mikroorganizmalardan olan metanojenik arkelere olan etkileri nedeniyle belirlenmiştir.

2.1.2.1.Sıcaklık

Sıcaklık faktörü, anaerobik süreçlerde en önemli parametrelerden biridir. Tasarım aşamasıyla birlikte tesislerde gerçekleştirilen işletimlerde de dikkate alınması gerekir. Sıcaklığın artması ile mikroorganizmaların çoğalma hızı artar ve proses verimi de bununla paralel olarak artış gösterir. Mikroorganizmalar; sakrofilik ($<20^oC$), mezofilik ($20-45^oC$) ve termofilik ($50-65^oC$) olmak üzere 3 sıcaklık aralığında incelenmektedir. $45-50^oC$ aralığı geçiş fazı olarak adlandırılmakta ve işletme koşulları açısından stabil olmayan bir durum teşkil etmektedir. Sakrofilik mikroorganizmaların hücre zarlarında yoğun doymamış yağ asidi bulunduğundan düşük sıcaklıklarda çoğalabilmektedir ve bu mikroorganizmalar için en uygun sıcaklık 17^oC olarak belirlenmiştir. Termofilik mikroorganizmaların hücre zarlarında yoğun doymuş yağ asidi bulunduğundan yüksek sıcaklıklarda çoğalabilmektedir ve bu mikroorganizmalar için en uygun sıcaklık 55^oC olarak belirlenmiştir. Arıtma sistemlerinde termofilik mikroorganizmaların kullanılması için yüksek sıcaklık sağlanması gerekmektedir. Bu nedenle de termofilik mikroorganizmaların kullanılacağı sistemlerde yüksek enerji tüketimi görülmektedir. Aynı zamanda biyolojik ayrıştırılabilirliği yüksek atıksularda termofilik mikroorganizmalar kullanıldığında ortamda asit birikmesi görülebilmektedir. Bu nedenle hâlihazırda yüksek sıcaklığa sahip atıksu üreten endüstriler dışında termofilik mikroorganizmaların kullanıldığı sistemler pek tercih edilmemektedir (Alvarez, 2003; Gençsoy, 2003; Eldem, 2004; Bozkurt, 2013). 20^oC altı ve 70^oC üstünde metan verimi düşük olduğundan genellikle mezofilik şartlarda arıtım gerçekleştirilmektedir. Mezofilik mikroorganizmalar için uygun sıcaklık 35^oC'dir. Her ne kadar uygun sıcaklık aralıkları

belirlenmiş olsa da ortam sıcaklığındaki ufak bir değişim çoğalma hızı yüksek olan asidojenik bakterilere kıyasla anaerobik sürecin çevresel koşullara en hassas reaksiyon göstereni olan metanojenik arkeler için inhibisyon etkisi yaratmaktadır (Öztürk, 1999).

2.1.2.2. pH ve Alkalinite

pH, enzimatik reaksiyonlar üzerindeki etkisi nedeniyle anaerobik süreçlerin önemli parametrelerinden biridir. pH'ın 8'den yüksek ve 5.5'tan düşük olması durumunda metan verimi düşmektedir. En uygun pH aralığı belirlenirken çeşitli değerler ortaya konulmuştur. Yapılan literatür çalışmalarında metanojenik aktivite için en uygun pH aralıkları;

- 6.6 − 7.6 (McCarty ve diğ., 1964)
- 6.8 − 8.9 (Balch ve diğ., 1979)
- 6.5 − 7.1 (Van den Berg ve diğ., 1976)
- 6.4 − 7.8 (Grady ve diğ., 1999)
- 6.5 − 8.2 (Anderson ve diğ., 1982; Öztürk, 1999)

pH'ın 5'ten düşük olduğu durumlarda asit bakterileri inhibe olduğundan asit üretimi durabilmektedir. Sistemde optimum alkalinite bulunması pH'daki değişimi tamponlayabilmektedir. Sistem için optimum alkalinite 2000 mg $CaCO_3$ /L olup, alkalinitenin 1000 − 4000 mg $CaCO_3$/L aralığında olması istenmektedir (Öztürk, 2007). Sistemdeki pH değişiklikleri uygun kimyasalların dahil edilmesi ile önlenebilmekle birlikte eklenecek kimyasalın yaratabileceği inhibisyon durumu dikkate alınmalıdır. Genellikle toksisite potansiyeli nispeten düşük ve daha uzun süre etkili olan sodyum bikarbonat tercih edilmektedir (Eldem, 2003).

2.1.2.3.Nütrient İhtiyacı

Tüm biyolojik proseslerde gerek mikroorganizma sentezi gerekse enzim aktiviteleri için sistemde makro ve mikronütrientlerin bulunması önemlidir. Anaerobik proseslerde giderilen KOİ'den dönüştürülen biyokütle oranı yaklaşık % 4 − 10 aralığındadır. Anaerobik arıtma için kullanılan substratlar ile bu substratlar için teorik biyokütle dönüşüm katsayıları ve en uygun KOİ/N/P oranları Tablo 2.3'te yer almaktadır (Öztürk, 1999).

Tablo 2.3: Anaerobik arıtmada kullanılan substratlar için teorik biyokütle dönüşüm katsayıları ve en uygun KOİ/N/P oranları.

Substrat	Dönüşüm Katsayısı (kg/kg KOİ)	Optimum KOİ/N/P Oranı
Hidrojen	0.13	416/ 6.7 / 1
Asetik Asit	0.038	1420 / 6.7 / 1
Propiyonik Asit	0.12	451 / 6.7 / 1
Bütirik Asit	0.16	338 / 6.7 / 1
Uzun Zincirli Yağ Asitleri	0.14	396 / 6.7 / 1
Yağlar	0.22	246 / 6.7 / 1
Karbonhidratlar	0.14	386 / 6.7 / 1

KOİ/N/P oranı dikkate alındığında kararlı işletme koşulları olarak 700/5/1 oranı dikkate alınabilir. Sistemdeki azot konsantrasyonunun düşük miktarda olması metan arkeleri için kullanılabilecek azot miktarının azalmasına; yüksek miktarda olması ise inhibisyona sebep olmaktadır. Aynı şekilde fosforun 95 mg/L'den yüksek olduğu durumlarda metan üreten arkelerin inhibisyona uğradığına dikkat çekilmiştir **(**Bozkurt, 2013**).** Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo, Ca, Ba, Se ve W gibi mikronütrientler de anaerobik aktiviteyi etkilemektedir. Anaerobik arıtmada gerekli olan makro ve mikro nütrientlerin miktarları ve müsaade edilen maksimum konsantrasyonlar Tablo 2.4'te verilmektedir (Öztürk, 2005).

Tablo 2.4: Anaerobik arıtma için nütrient ihtiyacı.

	Element	Gerekli Nütrient Miktarı (mg/g KOİ)	Müsaade edilen maksimum konsantrasyon (mg/L)
Makro Nütrientler	N	5-15	50
	P	0.8-2.5	10
	S	1-3	5
Mikro Nütrientler	Fe	0.03	10
	Co	0.003	0.02
	Ni	0.004	0.02
	Zn	0.02	0.02
	Cu	0.004	0.02
	Mn	0.004	0.02
	Mo	0.004	0.02
	Se	0.004	0.08
	W	0.004	0.02
	B	0.004	0.02
Genel Katyonlar	Na	-	10-200
	K	-	200-400
	Ca	-	100-200
	Mg	-	75-250

2.1.3. Anaerobik Arıtmada İnhibisyon ve Toksisite

Anaerobik arıtma sistemlerinde önem arz eden konulardan biri de inhibisyon ve toksisite kavramlarıdır. Net olarak birbirinden ayrılması mümkün olmamakla beraber, inhibisyon mikroorganizma aktivitesinde geri döndürülebilir bir bozulma ile sonuçlanan biyostatik bir etki olarak, toksisite ise genellikle mikroorganizma aktivitesine geri döndürülemeyecek hasarlar veren biyosidal bir etki olarak ifade edilmektedir. Bir maddenin inhibisyon potansiyeli, maksimum büyüme hızını yarıya düşüren konsantrasyon (KI_{50}); toksisite potansiyeli ise mikroorganizma popülasyonunun yarısının ölümüne sebep olan konsantrasyon (LC_{50}) olarak belirlenmiştir (Astals ve diğ., 2015). Anaerobik arıtma sürecinde neredeyse her madde belli konsantrasyonlarda inhibisyon etkisi gösterebilmektedir (Bacaksız, 2019). Halojenli benzenler, halojenli fenoller, fenol ve alkil fenoller, halojenli alifatikler ve UYA gibi organik bileşikler, bazı konsantrasyonlarda anaerobik aktiviteyi inhibe edebilirler. Ağır metaller, NH_3 ve SO_3^- gibi birçok inorganik bileşiğin de inhibe edici olduğu bildirilmiştir (Chen ve diğ., 2014).

2.1.3.1.Ağır Metal İnhibisyonu

Ağır metaller, yoğunlukları 5 g/cm^3'ten büyük elementlerin oluşturduğu bir grup olarak anılmaktadır (Mudhoo ve diğ., 2013). Biyolojik sistemlerde metaller iki basamakta sistem içine dahil edilmektedir. İlk basamakta metaller biyokütlenin yüzeyine pasif olarak adsorblanmakta, sonrasında ise hücre içine alınmaktadır. Bu işlemin gerçekleşmesi için enerji gerekmektedir. Mikroorganizmalar normalde iki tür metal alım mekanizması kullanır. Biri hızlıdır, spesifik değildir, yapısal olarak ifade edilir ve mikroorganizmaların sitoplazmik membranı boyunca kemiosmotik gradyan tarafından yönlendirilir; diğeri ise daha yavaş ve indüklenebilirdir, genellikle enerji kaynağı olarak adenozin trifosfat ATP hidrolizini kullanır ve hücre tarafından sadece ihtiyaç, açlık veya özel metabolik durumlarda kullanılır. Adsorpsiyonun, hücre yüzeyinde bulunan, hücre dışı polimerik madde veya hücre yüzeyinde bulunan negatif yüklü gruplar ve serbest metaller arasındaki elektrostatik etkileşimler ve kompleksleşme nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir (Aquino ve diğ., 2007).

Ağır metallerin toksik etkisi, metallerin tiyol ve diğer gruplarla protein molekülleri üzerinde bağlanması veya enzim protez gruplarında doğal olarak oluşan metallerin değiştirilmesiyle enzim fonksiyonunun ve yapısının bozulmasına bağlanmaktadır (Yüzer, 2012). Yapılan çalışmalarda bu ağır metallerin genellikle krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), çinko

(Zn), kadmiyum (Ca) ve nikel (Ni) olduğu belirlenmiştir. Ağır metallerin bir diğer özelliği ise çoğu toksik bileşenin aksine biyolojik olarak parçalanmayıp biyokütle içerisinde birikebilmeleridir (Chen ve diğ., 2008). Anaerobik arıtmada yer alan 6 adet ağır metalin (Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Pb), hücrelerin %50 canlılık gösterdikleri inhibisyon konsantrasyon (IC_{50}) değerleri Tablo 2.5'te yer almaktadır (Chen ve diğ., 2014). 5 mg/L'den fazla Cr^{+3} ve 20 mg/L'den yüksek Cd konsantrasyonu, asidojenik safhanın inhibisyonuna sebep olmaktadır (Mudhoo ve diğ., 2013).

Tablo 2.5: Ağır metallerin IC_{50} karşılaştırması.

Biyoaktivite Parametresi	Sıcaklık (°C)	Ürün	Karbon Kaynağı	IC_{50} (mg/L)						Referans
				Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	
Metan Üretim Potansiyeli	35	Metan	UYA	330	250	130	1600	270	8000	Lin & Chen, 1999
Metan Üretim Potansiyeli	37	Metan	Peynir Altı Suyu	-	-	-	-	19.2	27.7	Zayed & Winter, 2000
Hidrojen Üretim Potansiyeli	35	Hidrojen	Süt Ürünleri	170	72	65	-	120	-	Yu & Fang, 2001
Sülfat İndirgeyen Bakteri İnhibisyonu	36	Sülfit	Maya özü	-	-	1136	-	1648	-	Utgikar ve diğ., 2003
Hidrojen Üretim Potansiyeli	37	Hidrojen	Glikoz	-	-	350	-	>500	-	Zheng & Yu, 2004
Hidrojen Üretim Potansiyeli	26	Hidrojen	Sükroz	3300	3000	30	1300	1500	>5000	Li& Fang, 2007
Metan Üretim Potansiyeli	35	Metan	Glikoz	36	27	n.a.	35	7.5	-	Altaş, 2009

Ayrıca metallerin sistemde sinerjistik ve antagonistik etkileri de bulunmaktadır. Sinerjistik etki, bir metalin küçük miktarlarda başka bir metalin varlığında artmış toksik etkisi anlamına gelirken, antagonistik etki, bir metalin başka bir metalin toksik etkisini hafifleten etkisi anlamına gelmektedir (Chen ve diğ., 2014). Oleszkiewicz ve Sharma (1990)'nın gerçekleştirdiği Pb, Cu, Cd, Zn ve Hg'nin toksisitesi üzerine yapılan bir çalışmada, aluminyum silikatın diğer ağır metallerin toksisitesi konusunda antagonistik etki yarattığı, Babich ve Stotzky (1983) yaptıkları Ni metalinin antagonist-sinerjistik etkisini araştırdığı çalışmada Ni, Ni–Cu, Ni–Mo–Co ve Ni–Hg sistemlerinde sinerjistik; Ni-Zn ve Ni-Cd sistemlerinde antagonistik etki yarattığı gözlemlenmiştir.

2.1.3.2.Uçucu Yağ Asitleri (UYA) İnhibisyonu

UYA, anaerobik sistemlerin performansını test etmek için kullanılan önemli bir parametredir. Kompleks organik maddelerin parçalanması ile oluşmaktadırlar. Sistem içerisinde UYA konsantrasyonlarının artması pH değerinde düşüş yaratacağından metanojenik safhada aksamaya sebep olmaktadır. Metanojenik safhada UYA'ların kullanılmadığı durumda pH daha da düşecek, diğer mikroorganizmalar da zarar görecektir. Ayrıca yapılan çalışmalarda, pH sabit

tutulsa da UYA'nın 2000 mg/L konsantrasyonun üstüne çıktığı durumlarda metan üretiminin aksadığı gözlemlenmiştir (McCarty, 1983).

2.1.3.3.NH_3 İnhibisyonu

Zayıf bir asit olan NH_3 sularda amonyum iyonu (NH_4^+) halinde bulunmaktadır (Bacaksız, 2014). Genellikle protein ve üre gibi azot kaynaklı maddelerin parçalanması sonucunda oluşur. NH_3 inhibisyonu; hücre içi pH değişimi, enerji ihtiyacının artışı ve spesifik enzim reaksiyonlarının sekteye uğraması olarak görülebilmektedir. NH_3 inhibisyonu, pH ve sıcaklığa bağlı olmakla birlikte genellikle amonyum iyonlarından daha hidrofobik olmasından dolayı hücre duvarından kolayca geçebilen serbest NH_3 iyonlarından kaynaklanmaktadır (Chen ve diğ., 2008; Yenigün & Demirel, 2013). 200 mg/L NH_4^+ L'den daha az konsantrasyonda bulunduğunda anaerobik aktivite için yararlıyken, 2000 mg/L'nin üzerinde inhibisyona sebep olabilmektedir (Tian ve diğ., 2017). Anaerobik mikroorganizmalar arasında NH_3 inhibisyonuna karşı en az toleranslı olanları asetoklastik metanojenlerdir (Chen ve diğ., 2008).

2.1.3.4.Sülfür (S^{-2}) İnhibisyonu

SO_4^{-2}'ın SO_3^{-2}'e indirgenmesi, metana dönüştürebilecek mevcut organik miktarını azaltmakla birlikte, sülfit varlığı, temel besin maddeleri olan demir, kobalt, nikel ve diğer metallerin çökelmesine neden olabilmektedir. Artan S^{-2} ve iyonize edilmemiş H_2S seviyelerinden kaynaklanan toksisite, proses performansının azalmasına yol açmaktadır (Krishanand ve diğ., 1993). Anaerobik reaktörlerde, SO_4^{-2}, sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) tarafından SO_3^{-2}'ye indirgenir (Chen ve diğ., 2008). Anaerobik sistemlerde, metanojenik mikroorganizmalar ile sülfat indirgeyici bakteriler $C_2H_3O_2^-$ ve H kaynakları konusunda yarış halindedir. SO_3^{-2} konsantrasyonunun 200 mg/L olduğu durumda CH_4 üretiminin %70 azaldığı rapor edilmiştir (McCartney, 1993).

2.1.3.5.Tuz İnhibisyonu

Yüksek tuz konsantrasyonları, osmotik basınç nedeniyle bakteri hücrelerinin dehidrasyonuna neden olarak hücrenin hidroliz olmasına sebep olmaktadır. Tuz inhibisyonu ve toksisitesi genellikle katyonlardan kaynaklanmaktadır. Bu katyonlar, büyüme için gereklidir ve diğer besinler gibi spesifik büyüme oranını etkilerler. Ortalama konsantrasyonlar mikrobiyal büyümeyi teşvik ederken, aşırı miktarlar büyümeyi yavaşlatmakta ve hatta daha yüksek

konsantrasyonlar ciddi inhibisyon veya toksisiteye neden olabilmektedir. Mikroorganizmalar, hücre dışı çözünen konsantrasyonu hücre sitoplazmasınınkini aştığında, uyumlu çözücüler olarak bilinen katyonları ve / veya düşük moleküler ağırlıklı organik bileşikleri biriktirmektedir (Chen ve diğ., 2008). McCarty ve McKinney (1961a) tarafından yapılan bir çalışmada; Na^{+}, $Ca^{+2,}$ Mg^{+2} gibi iyonların düşük seviyelerde dahi asetojenik metanojenlerin aktivitelerini yavaşlattığı belirlenmiştir. Aynı çalışmada, Na^{+} iyonunun Ca^{+2}, Mg^{+2} ve NH_4^{+} iyonları ile; Mg^{+2} iyonunun NH_4^{+} ve Ca^{+2} iyonları ile sinerjistik etki yarattığı belirtilmiştir. Na^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, NH_4^{+}ve K^{+} ile yapılan bir çalışmada, divalent katyonlardan Ca^{+2} ve Mg^{+2}'nin düşük, NH_4^{+}'ün ise yüksek toksisiteye sahip olduğu belirlenmiştir (McCarty ve diğ., 1961b). Na^{+} inhibisyonununun ve diğer katyonların inhibisyona etkisinin araştırıldığı bir çalışmada (Feijoo ve diğ., 1994); diğer tuzların ortamda bulunmadığı durumda anaerobik arıtmada 3 − 16 g/L'e kadar Na^{+} toleransı bulunduğu, anaerobik çamurunun artan Na^{+} konsantrasyonuna adaptasyonunun mümkün olduğu belirlenmiştir. Aynı çalışmada, farklı iyonların inhibisyona etkisi incelenmiş olup, NaCl yerine deniz suyunun kullanıldığı çalışmada Na^{+} konsantrasyonunun 4 − 10 g/L aralığında %50 inhibisyona sebep olduğu gözlemlenmiştir. Çeşitli NaCl konsantrasyonlarında (0 – 40 g/L) hazırlanan sentetik atıksuyun anaerobik sistemlerle arıtılması incelenen bir çalışmada (Chen ve diğ., 2019), tuz konsantrasyonunun 0'dan 5, 10, 20 ve 40 g NaCl/L'ye kademeli olarak artmasıyla KOİ giderim veriminin sırasıyla %96.4'ten %95.0, %91.4, %86.7 ve %77.7'ye düştüğü gözlemlenmiştir.

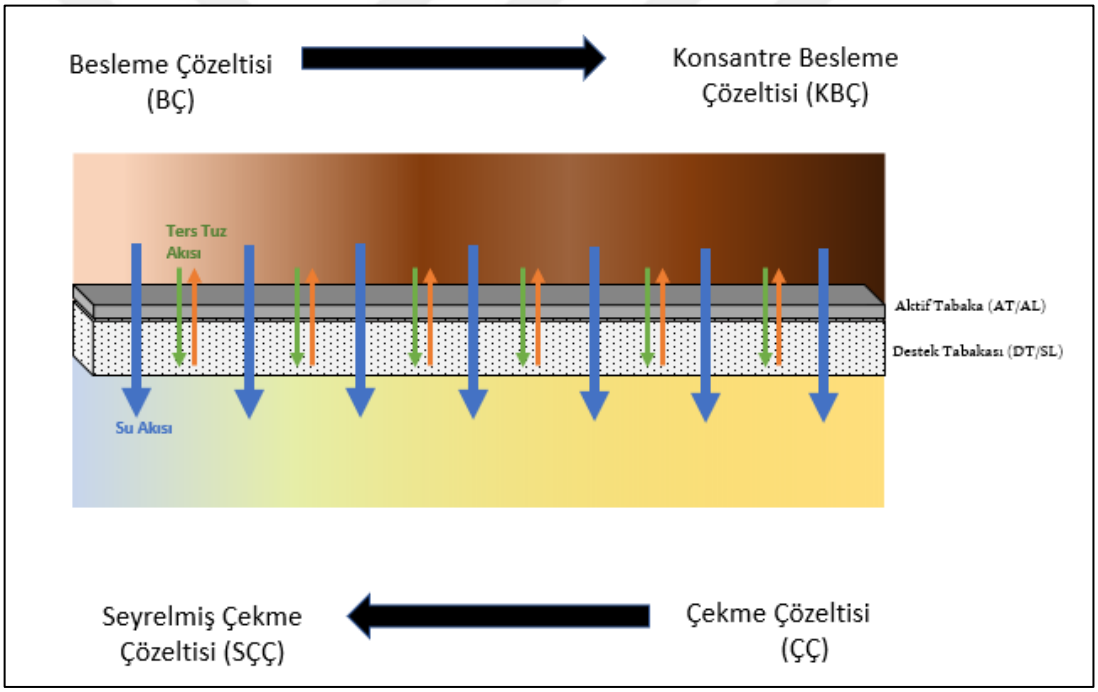
2.2.İLERİ OSMOZ PROSESİ

2.2.1. İleri Osmoz (İO) Çalışma Prensibi

Osmoz suyun az yoğun ortamdan çok yoğun ortama geçmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu geçiş işlemi yarı geçirgen bir membran aracılığı ile iki ortam arasında osmotik basınç dengesi sağlanana dek devam eden bir işlemdir (Aslan, 2016). İlk osmoz tanımı 18. yüzyılda bilim insanları tarafından ortaya atılmıştır. Yaklaşık 80 yıl kadar önce uygun bir ayırma yöntemi olarak belirlenmiş olsa da 50 yıldan uzun süredir meyve suyu konsantre etmek için kullanılmaktadır. Son 10 − 15 yıldır tam ölçekli çalışmaları literatürde yer almaya başlamıştır. Nadiren tam ölçekli tesislerde kullanılmakta iken, literatürde laboratuvar ölçekli çalışmalara rastlanmaktadır (Awad ve diğ., 2019). İleri osmoz tanımı ise aslında su moleküllerinin yarı geçirgen bir membran olan İO membranı boyunca taşınmasını açıklayan osmoz ile bağdaştırılmış teknik bir terimdir (Lutchmiah ve diğ., 2014). Düşük çözünmüş katı madde

konsantrasyonuna sahip bir çözeltideki çözücünün yarı geçirgen bir membran bariyerinden geçerek daha yüksek çözünmüş katı madde konsantrasyonuna sahip çözeltiye tercihli difüzyonu olarak açıklanabilmektedir (Awad ve diğ., 2019).

İO prosesindeki konsantre/yoğun konsantrasyonlu çözeltiye, yüksek tuzluluktaki çözeltinin suyu çekmesi nedeniyle çekme çözeltisi (ÇÇ); düşük konsantrasyondaki çözeltiye ise sürece suyu besleyen anlamına gelen besleme çözeltisi (BÇ) adı verilir (Mohammadifakhr ve diğ., 2020). Osmotik basıncın yarattığı itici güç ile düşük tuz konsantrasyonundaki BÇ'de yer alan su, yüksek tuz konsantrasyonu içeren çekme çözeltisine geçiş yapmaktadır. Bu sayede ÇÇ bünyesine katılan su ile seyrelmekte, BÇ ise su kaybederek konsantre olmaktadır (Shaffer ve diğ., 2015). İO çalışma prensibi Şekil 2.1'de gösterilmektedir (Haupt ve diğ., 2018).



Şekil 2.2: İO prosesi.

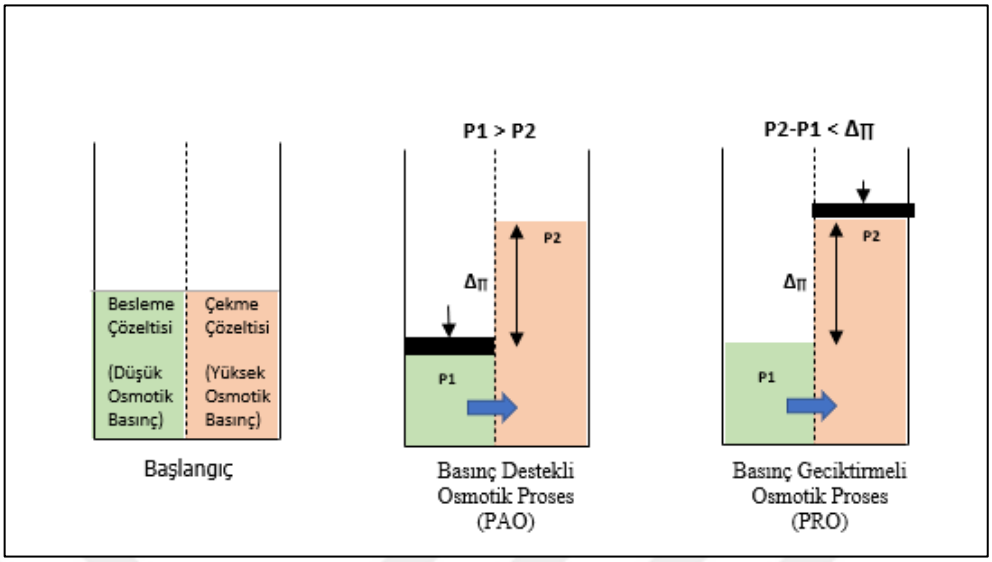
İyi bir İO membranının belirli karakteristik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler;

- Tuz geçişini engellemesi amacıyla ince ve yoğun bir aktif tabakası (AT) bulunması
- Yüksek mekanik dayanıklık, uzun süreli kullanım ve düşük iç konsantrasyon polarizasyonu (ICP) oluşturması amacıyla olabildiğince ince ve hidrofilik bir destek tabakasına sahip olması,

- Düşük kirlenme eğilimi ve yüksek akı eldesi için yüksek su afinitesine sahip olması (hidrofiliklik) olarak gösterilebilmektedir (Lutchmiah ve diğ., 2014).

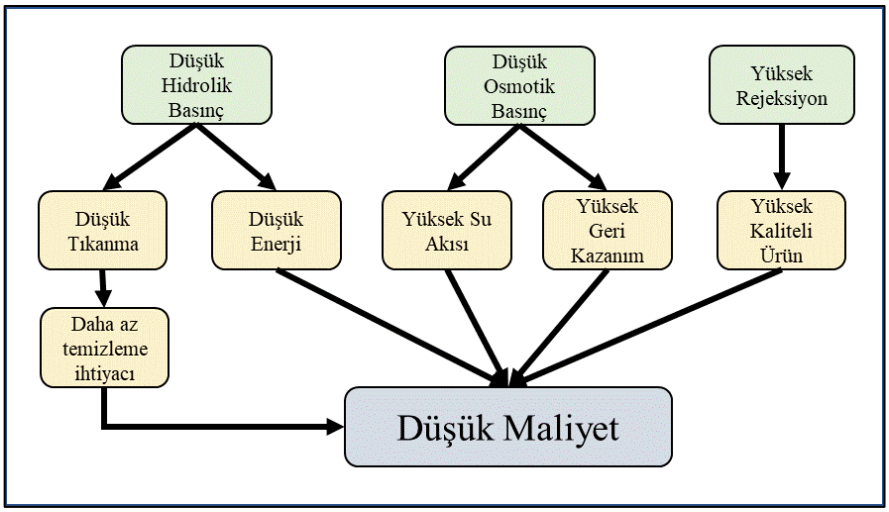
Birçok membran materyali bulunsa da selüloz tri-asetat (CTA) membranı en çok kullanılan membranlar arasındadır. Ayrıca ince film kompozit (TFC) membranları da son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır (Lutchmiah ve diğ., 2014).

İO süreçleri iki farklı şekilde yönetilebilmektedir. Bunlardan birincisi, itici kuvvet olarak kullanılan osmotik basıncı oluşturan ÇÇ'nin, ÇÇ tankı sirkülasyonu ve/veya bu tankın yüksek hidrolik kuvvete sahip pompalar ile basınçlandırılmasını sağlayan, basınç geciktirmeli osmotik proses (PRO)'tir (Chung ve diğ., 2012; Lutchmiah ve diğ., 2014). Bu işletim sistemi, İO membranlarında meydana gelen dış konsantrasyon polarizasyonu (ECP) kirliliğinin azaltılması amacıyla kullanılmakta olup, kullanılacak membranın yüksek basınca dayanıklı olduğundan emin olunması gerekmektedir. Ayrıca membran modülünün ve sirkülasyon gerçekleştirilecek kanalların oluşacak basınç değişikliklerine de uyumlu olması ve buna uygun "spacer (koruyucu tabaka)" seçilmesi gerekmektedir **(**Straub ve diğ., 2014; Cheng ve diğ. 2018). Bir diğer işletim sistemi ise basınç destekli osmotik proses (PAO)'tir **(**Chung ve diğ., 2012). Bu işletim sistemi, J_S'nin azaltılması ve yüksek J_W elde edilmesi için kullanılmaktadır. Bu sistemde besleme çözeltisi sirkülasyonu ve/veya bu tankın yüksek hidrolik kuvvete sahip pompalar ile basınçlandırılması gerekmektedir. Bu sistemde, membran aktif yüzeyi direkt olarak besleme çözeltisi ile temas etmekte olup, yüksek J_W ve düşük ICP kirlenmesi oluşturmaktadır (Cath ve diğ. 2006; Cornelisen ve diğ., 2011; Hancock ve diğ., 2011; Blandin ve diğ., 2013; Jamil ve diğ., 2016). PAO ve PRO işletim sistemleri, Şekil 2.3'te yer almaktadır (Haupt ve diğ., 2018).



Şekil 2.3: İO işletim sistemleri.

İO proseslerinin; TO gibi konvansiyonel membran teknolojilerine kıyasla daha yüksek kalitede su üretmesi, hidrolik basınca ihtiyaç duymaması, uygun ÇÇ kullanımı ile istenilen osmotik basınca sahip olunabilmesi, yüksek geri kazanım elde edilebilmesi, düşük elektrik enerjisi ihtiyacı, düşük membran kirlenmesi oluşturması gibi avantajları bulunmaktadır (Lay ve diğ., 2012). İO proseslerinde, yüksek tuzlu suların arıtılmasında TO'ya oranla daha yüksek verim elde edilebilmekte, yüksek kirlilikteki atıksuların arıtımında güvenilir bir arıtma imkânı sunabilmektedir (Lutchmiah ve diğ., 2014). İO proseslerinin avantajları Şekil 2.4'te yer almaktadır.



Şekil 2.4: İO teknolojilerinin avantajları.

İO teknolojileri, düşük miktarda tıkanmaya sebep olması sayesinde daha az temizleme ihtiyacına ve düşük enerji maliyetine sahiptir. Yüksek J_W oluşturması ve yüksek geri kazanımı ile düşük işletme maliyetine sebep olmaktadır.

İO çalışmaları ile ilgili yayınlanan makaleler dikkate alındığında son 5 yılda yayınlanan makale sayısının %30'dan fazla arttığı gözlemlenmiştir. Önceki çalışmalar genellikle İO'nun yiyecek ve enerji sektörlerinde potansiyel kullanımını dikkate alırken, günümüzde kütle transfer analizi, membran karakterizasyonu, kirlenme mekanizması, yeni çekme çözeltilerinin araştırılması, farklı ÇÇ kombinasyonları ve hibrit sistem denemeleri gibi konular ele alınmaktadır (Shaffer ve diğ., 2015).

İO prosesinde kullanılan membranlar, genellikle asimetrik gözenekli membranlardır ve yapıları ile iletim özellikleri membran kalınlığı boyunca değişmektedir. Asimetrik membranlar genellikle 0,1 − 1 μm kalınlığında yoğun bir katmandan oluşmaktadır ve bu aktif tabaka olarak adlandırılmaktadır. Aktif tabaka, 100 − 200 μm kalınlığında bir destek tabakası ile desteklenmektedir (Eyvaz, 2016; Haupt ve diğ., 2018). İO prosesinde membran, içerisinde yoğun tuz konsantrasyonu bulunduran bir ÇÇ ile az yoğunluktaki BÇ arasına yerleştirilmektedir. Bu membranlar 2 şekilde yerleştirilebilmektedir. Bunlar; aktif tabakanın BÇ'ye, destek tabakasının ÇÇ'ye bakacak şekilde yerleştirildiği AT-BÇ ya da İO modu ve aktif tabakanın ÇÇ'ye, destek tabakasının BÇ'ye bakacağı şekilde yerleştirilen AT-ÇÇ ya da PRO modudur. AT-ÇÇ modunda konsantrasyon polarizasyonu daha az şiddetli görülürken, su akıları ise daha yüksektir. Kirlenmenin destek tabakasında oluşması ve bu kirliliğin daha kolay giderilmesi nedeniyle genellikle AT-BÇ modu kullanılır (Haupt ve diğ., 2018).

Günümüzde İO teknolojileri için 3 büyük zorluk bulunmaktadır. Bunlar; etkili bir İO membranının üretim zorluğu, geri kazanılabilir ve ekonomik ÇÇ seçimi ve membran kirlenmesi hakkında sınırlı bilgi bulunması olarak sıralanabilir (Eyvaz, 2016).

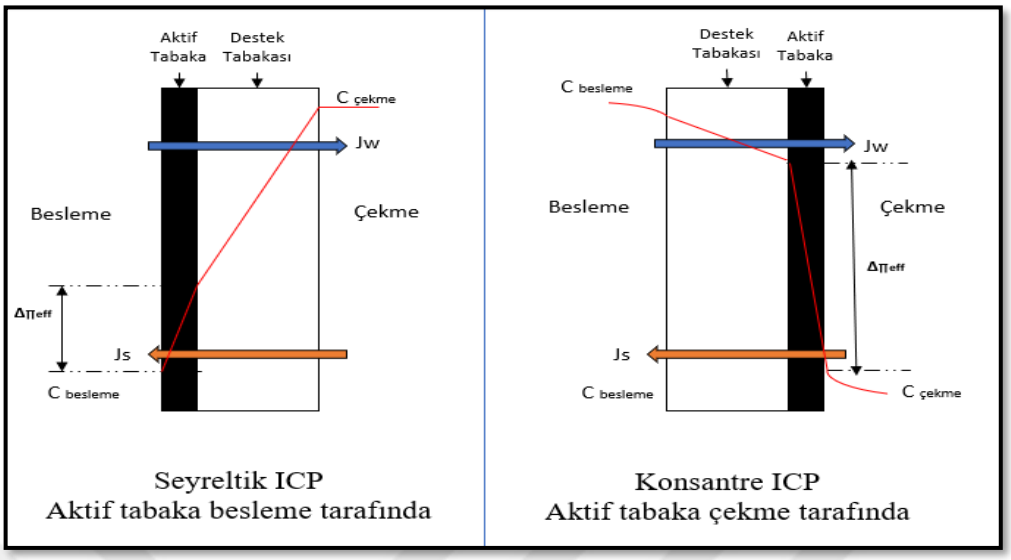
İdeal bir ÇÇ, osmotik basınç, toksisite, viskozite, J_S, ICP, ulaşılabilirlik, geri kazanım ve maliyet açısından değerlendirilmelidir **(**Chung ve diğ., 2012; Haupt ve diğ., 2018). Prensip olarak, küçük moleküller, tuzlar ve elektrolitlerin kullanılması ve ciddi kirlenme ve iç konsantrasyon polarizasyonu ile sonuçlanmasının yanı sıra geri kazanım ve tuz sızıntısı zorlukları nedeniyle ekonomik ve pratik olmayabilmektedir (Chung ve diğ., 2012).

Düşük difüzyon katsayısına sahip çok değerlikli iyon barındıran çözeltiler yüksek giderim (high rejection) istenen durumlarda kullanılabilmektedir. Fakat Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi çok değerlikli iyonlar ters difüzyon sonrasında besleme çözeltisinde membran kirliliği yaratan kirleticiler ile etkileşime geçebilmektedir (Zhao ve diğ., 2012). Tek değerlikli (monovalent) iyonlar daha yüksek bir difüzyon katsayısına sahip olduklarından daha yüksek su akısı elde edilmesini sağlamaktadırlar. Yapılan bir çalışmaya göre, literatürde yapılan çalışmalarda en çok sodyum klorür ($NaCl$) kullanılmış olup, onu magnezyum klorür ($MgCl_2$) takip etmektedir (Lutchmiah ve diğ., 2014).

İO proseslerinde performans, J_W ve J_S değerlerine göre belirlenmektedir. J_W, birim zamanda birim alandan geçen su hacmini ifade etmektedir ve $L/m^2 \cdot$saat ile gösterilmektedir. J_S ise birim zamanda birim alandan geçen tuz miktarını ifade etmekte ve $g/m^2 \cdot$saat ile gösterilmektedir. Spesifik Ters Tuz Akısı (RSFS) ise difüze olan ÇÇ miktarı başına düşen permeat hacmi olarak ifade edilmektedir. J_W'nin J_S'ye bölünmesi ile elde edilmekte ve L/g olarak gösterilmektedir. Bu oran düştükçe, membran seçiciliği düşmekte ve daha düşük bir İO performansı elde edilmektedir (Zhao ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015; Kim ve diğ., 2016).

2.2.1. İO Membranlarında Kirlilik ve Temizleme Yöntemleri

İO proseslerinde en önemli konulardan biri de membranlarda meydana gelen kirlenmedir. Konsantrasyon polarizasyonu, membrandan geçen su akısı nedeniyle BÇ'nin membran yüzeyinde yoğunlaşması olayıdır. Bu olay, TO gibi konvansiyonel membran teknolojilerinde de gerçekleşebilmektedir. Membran yüzeyinde gerçekleşen konsantrasyon polarizasyonuna dış konsantrasyon polarizasyonu (ECP) adı verilmektedir. İç konsantrasyon polarizasyonu (ICP), membranın gözenekli destek tabakasında meydana gelen konsantrasyon polarizasyonu olarak adlandırılmaktadır. İO prosesinde bu durum konsantre iç konsantrasyon polarizasyonu (cICP) olarak adlandırılmaktadır. Bu fark membranın diğer tarafındaki ÇÇ'nin seyrelmesi nedeniyle oluşan seyreltik iç konsantrasyon polarizasyonu (dICP) oluşmasından kaynaklanmaktadır. Konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle gerçek etkili osmotik basınç azaldığından su akısı beklenenden daha düşük elde edilmektedir (Haupt ve diğ., 2018). Seyreltik ve konsantre ICP kirlenmesi Şekil 2.5'te yer almaktadır.



Şekil 2.5: Seyreltik ve konsantre ICP.

Yapılan çalışmalara göre, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi çok değerlikli iyonlar ters difüzyon sonrasında besleme çözeltisinde membran kirliliği yaratan kirleticiler ile etkileşime geçebilmekte ve büyük iyon çapları ile düşük difüzyon katsayıları nedeniyle şiddetli ICP'ye sebep olmaktadır (Zhao ve diğ., 2012). İO prosesinde kullanılan ÇÇ'lerden inorganik içerikli olanların membranda inorganik çökeltilere sebep olduğu; organik içerikte olanların ise daha çok biyokirlenme ve organik kirlenmeye sebep olduğu gözlemlenmiştir (Ge ve diğ. 2013; Yadav ve diğ., 2020).

Membran kirlenmesi, membran gözenekleri içinde ya da membran yüzeyinde partikül ve/veya çözelti birikmesi olarak adlandırılmakta ve etkin osmotik basıncı düşürerek su geçirgenliğini azaltmaktadır. Bu kirlenme, sistem sabit basınçta çalıştırıldığında akıdaki bir azalma sırasında meydana gelmektedir (Lutchmiah ve diğ., 2014). Membranlara genel olarak bakıldığında, 3 tür membran tıkanması/kirlenmesi gözlemlenmektedir. Bunlar; fiziksel temizleme ile giderilebilecek ve kirletici maddelerin membran yüzeyine birikmesinden kaynaklanan tersinir kirlenme/tıkanma, kimyasal temizleme ile giderilebilecek ve kirleticilerin membran yüzeyine ve gözeneklerine biriktiği tersinir olmayan kirlenme/tıkanma ve fiziksel ya da kimyasal temizleme yöntemleri ile gidilerilemeyen ve membran üzerinde kalıcı kirliliğe sebep olan geri dönüştürülemez kirlenmedir (Koyuncu, 2018).

Membran tıkanmasına ise başlıca 4 mekanizma sebep olmaktadır. Bunlar; (i) membranın gözenek yapısında ile yüzeyinde gerçekleşebilen ve çözünmüş maddeler ile membranın yapısında yer alan bileşiklerin kimyasal ilişkisi sonucu ortaya çıkan adsorpsiyon; (ii) çözünmüş

maddelerin membran gözeneklerinin içerisine girip orada birikmesiyle meydana gelen gözenek tıkanması; (iii) bazı büyük moleküllerin membran yüzeyinde birikmesi ve jel tabakası oluşturması nedeniyle jel oluşumu ve (iv) mikroorganizmaların membran yüzeyine birikmesi ve membran yüzeyinde bakteri üremesi meydana gelmesine sebep olan biyokirlenme olarak sıralanmaktadır (Koyuncu, 2018).

Membranda kirlenmeye sebep olan kirleticiler ise genellikle 4 kategoride incelenebilmektedir. Bunlar; (i) partiküller (membran yüzeyini ve gözenekleri tıkayabilen maddeler), (ii) organik maddeler (hümik ve fulvik asitler, proteinler); (iii) inorganik maddeler (çökelme eğiliminde olan çözünmüş bileşenler) ve (iv) mikroorganizmalardır (algler ve biyofilm oluşumuna neden olabilen bakteriler) (Guo ve diğ., 2012). Membranda gerçekleşen bu kirlenmeye sebep olan maddelerin organik kaynaklı olması durumunda hidrofobik membranların hidrofilik membranlara göre daha fazla kirlenmeye yatkın olduğu gözlemlenmiştir (Koyuncu, 2018).

Besleme suyunda kalsiyum sülfat, baryum sülfat ve kalsiyum karbonat gibi az çözünür tuzların bulunması, yüksek su geri kazanımında membranda inorganik çökeltilerin oluşumuna sebep olmaktadır. Bu durum, membran ömrünü önemli ölçüde kısaltabilmekte ve prosesin bakım maliyetini ve enerji tüketimini artırabilmektedir. Bu nedenle, inorganik çökeltilerin kontrolüne yönelik bazı yöntemler bulunmaktadır: antiskalant eklenmesi, çalışma koşullarının ayarlanmasını, uygun membran modülü konfigürasyonunun belirlenmesi ve ön arıtma yapılması (Mi ve diğ., 2010).

İO membranları genellikle hidrolik basınca ihtiyaç duymamaları nedeniyle konvansiyonel membran teknolojilerine göre daha düşük membran kirlenmesi riski taşımaktadır (Lutchmiah ve diğ., 2014). Ayrıca İO membranları, ICP'nin etkisi ile kirlilik eğilimi göstermekte olduğundan kalıcı kirlenme gerçekleşmez ve periyodik temizleme yöntemleri ile temizlenebilmektedir (Bacaksız, 2019). Membran türünün ve yerleşim düzeninin kirlenmeye etkisinin incelendiği bir çalışmada (Mazlan ve diğ., 2016), yüzey kimyası, membran morfolojisi ve yapısal özellikler ile ilişkili çeşitli faktörlerden kaynaklanan TFC membranındaki kirlenmenin CTA'ya kıyasla daha önemli olduğunu gösterilmiştir. İO modunda, yüzey pürüzlülüğü gibi bazı özelliklerin, kirlenme üzerinde diğerlerinden daha büyük bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Membran yüzey özelliklerinin, kirlenme tabakası özelliklerine hâkim faktör olduğu gözlemlenmiştir.

İO proseslerinde membran temizliği ve akı kaybını azaltmak adına çeşitli temizleme yöntemleri geliştirilmiştir (Bacaksız, 2019). Bu temizleme yöntemlerinden biri kimyasal temizlemedir. Kimyasal temizlemede farklı kimyasal maddeler kullanılarak membran yüzeyinin ve membran kanallarının yıkanması sağlanmaktadır. Kimyasal temizleme yöntemlerinde NaOH (Holloway ve diğ., 2007), NaOCl (Linares ve diğ. 2013), $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (Martinetti ve diğ. 2009), HCl, $C_6H_8O_7$, $NaC_{12}H_{25}SO_4$ ve H_2O_2 (Wang ve diğ. 2017) gibi kimyasalların düşük konsantrasyonları kullanılabilmektedir. Osmotik geri yıkama ile İO membranlarında temizlik yapılabilmektedir. Osmotik geri yıkama, membran yüzeyinin saf su ile yıkanması; hava difüzörleri ile membran yüzeyinden kirleticilerin giderilmesi vb. işlemler sonrasında farklı kimyasallar ile İO membranının ters kanalından kimyasal/saf su sirkülasyonu sağlanması ile gerçekleştirilebilmektedir (Mi ve diğ., 2010, Linares ve diğ., 2013; Kim ve diğ., 2017).

2.2.2. İO Prosesleri için ÇÇ Seçimi Konusunda Yapılan Çalışmalar

İO membranları ile işletilen sistemlerde, sürücü kuvvet, ÇÇ'den kaynaklanan osmotik basınçtır. Osmotik basınç, ÇÇ konsantrasyonunun oluşturduğu bir kuvvet olduğundan İO proseslerinin performansında en etkili parametrelerden biri ÇÇ seçimidir (Bacaksız, 2019). ÇÇ Seçimi konusunda yapılan çalışmalar Tablo 2.6'da özetlenmiştir.

Tablo 2.6: Literatürde yer alan İO proseslerinde ÇÇ seçimi hakkındaki çalışmalar.

Araştırma Konusu	BÇ	ÇÇ	ÇÇ Konsantrasyonu	ÇÇ Seçim Kriterleri	Membran Türü	Dahili/Harici	Yerleştirme Düzeni	Süre	Uygun ÇÇ	Kaynak
İnorganik ÇÇ türlerinin etkisi, osmotik basıncın su akısına ve tuz akısına etkisi	Ultra saf su	K_2SO_4, $MgCl_2$, $MgSO_4$, NaCl, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, NH_4Cl, NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$	14, 28 ve 42 bara denk gelen konsantrasyonlar	Çözünebilir, katı fazda, 1 M konsantrasyondaki çözeltisi 10 bardan yüksek, spesifik maliyeti 10$/L'den az, TD<2	CTA	Harici	AL-FS	24 saat	$MgCl_2$	Achilli ve diğ., 2010
Gübre olarak kullanılabilecek çekme çözeltilerinin su ve ters tuz akısına etkisi ve uygun ÇÇ seçimi	Saf su	$(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, KCl, $KNO_3Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3,$NaNO_3$,$NH_4H_2PO_4$	2 M	İçeriğinin gübre olarak kullanılabilmesi	CA	Harici	AL-FS	10 saat	$(NH_4)_2SO_4$, $NH_4H_2PO_4$, $Ca(NO_3)_2$	Phuntsho ve diğ., 2011
OMBR sistemleri için uygun organik iyonik tuz çözeltisi kullanımı	Saf su	$Mg(CH_3COO)_2$, CH_3COONa, HCOONa, $C_3H_5NaO_2$	14, 28 ve 42 bara denk gelen konsantrasyonlar	Çözünebilir, katı fazda, biyolojik olarak parçalanabilir, 1 M konsantrasyondaki çözeltisi 10 bardan yüksek, spesifik maliyeti 10$/L'den az, TD<2	CTA	Harici	AL-FS	-	$Mg(CH_3COO)_2$, $C_3H_5NaO_2$	Bowden ve diğ., 2012
Polielektrolitlerin İO çalışmalarında kullanımı	Saf su	PAA-Na	Mw: 1200-1800-5000 g/mol	-	CTA	Harici	AL-FS	-	PAA-Na	Ge ve diğ., 2012
Atıksu arıtımında kaynak geri kazanımı için kullanılabilecek uygun ÇÇ seçimi	Önceden konsantre edilmiş atıksu	CH_3COONa, NaCl, $MgSO_4$, $Mg(CH_3COO)_2$, CHOONa, EDTA, Glikoz, Glisin, Gliserol, Üre	30 bar basınca denk gelen konsantrasyonlar	Düşük Js, yüksek Jw, yüksek anaerobik aktivite, düşük membran tıkanması	CTA	Harici	AL-FS	25 gün	CH_3COONa	Ansari ve diğ., 2015
CTA membranı kullanılan İO'da ÇÇ türünün ve BÇ oranının etkisi	Sentetik Atıksu (süksinik asit)	NaCl, $MgCl_2$, Na_2SO_4	1 M	Ekonomik olarak uygun	CTA	Harici	AL-FS	150 dakika	$MgCl_2$	Law ve diğ., 2017
Farklı organik ÇÇ'lerin İO prosesinde kullanımı	Yoğun tuzlu su	(KCH_3COO, $C_3H_5NaO_2$, HCOOK, CH_5NO_2, $C_2H_7NO_2$, $(NH_4)_2CO_3$)	28 bar osmotik basınca denk gelen konsantrasyonlar	Katı fazda, suda çözünebilir, osmotik basıncı 156.8 bardan yüksek	TFC	Harici	AL-FS	120 dakika	KCH_3COO, $C_3H_5NaO_2$, HCOOK	Islam ve diğ., 2019
Yüzey Surfaktanlarının OMBR'de kullanım	Sentetik kentsel atıksu	PEGBE, pDADMAC, TEAB, SDS, NaCl, Na_3PO_4	0.5 M	-	TFC, CTA	-	AL-FS, AL-DS	8 saat	-	Parveen ve diğ., 2019
Tuzlu su arıtımında ÇÇ etkisi	Distile su, sentetik tuzlu su (10000-20000 mg/L)	NaCl, KCl, KCl+KNO_3, KNO_3	-	-	Özel üretim	Harici	İO	-	-	Suwaileh ve diğ., 2019
Bira endüstrisi arıtımında AnOMBR kullanımı ve uygun ÇÇ seçimi	Distile su, bira atıksuyu	$CaCl_2$, $MgCl_2$, $NH_4H_2PO_4$ CH_3COONa, HCOONa, $NaNO_3$, NaCl, deniz suyu	Farklı konsantrasyonlar (30 bar basınca denk gelen konsantrasyonlar, 0.75 M, 1 M, 1.5 M, 2 M	Çözünebilir, katı fazda, 1 M konsantrasyondaki çözeltisi 10 bardan yüksek, spesifik maliyeti 10$/L'den az, TD<2	CTA	Dahili & Harici	AL-FS	6 saat	$CaCl_2$	Bacaksız ve diğ., 2021

Tablo 2.6 dikkate alındığında, farklı ÇÇ'lerin farklı konsantrasyonlarda kullanıldığı görülmektedir. İO proseslerinin anaerobik arıtma gibi farklı proseslerle birleştirilerek hibrit prosesler elde edildiği de dikkat çekmektedir. Yapılan çalışmalar genellikle CTA membranı kullanılarak tamamlanmış ve neredeyse tamamı harici işletim sistemi ile çalıştırılmıştır. Aşağıda, çalışmalara ilişkin literatür özeti verilmiştir.

Achilli ve diğ. (2010) tarafından yapılan çalışmada, 500 adet inorganik bileşik arasından suda çözünür, katı formda, tehlikelilik derecesi (TD) 2'den düşük, 1 M çözeltisi 1MPa'dan büyük ve 1 M çözeltisinin maliyeti 10 dolardan daha düşük olacak 14 bileşik seçilmiştir: KBr, KCl, $KHCO_3$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, K_2SO_4, $MgCl_2$, $MgSO_4$, NaCl, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, NH_4Cl, NH_4HCO_3 ve $(NH_4)_2SO_4$. Her bir ÇÇ için 3 farklı osmotik basınç seçilmiş ($1.4 - 2.8 - 4.2$ MPa) ve CTA membranı kullanılmıştır. AT, BÇ'e bakacak şekilde yerleştirilmiştir. Her bir ÇÇ için ilgili osmotik basıncı sağlayan konsantrasyon belirlenmiştir. Sıcaklık, besleme ve çekme çözeltisinde 25°C olarak sabit tutulmuştur. Sistem 24 saat çalıştırılmıştır. ÇÇ'ler incelendiğinde yüksek osmotik basınca sahip olan çalışmalarda daha yüksek J_W ve J_S gözlemlenmiştir. En yüksekten en düşüğe J_W değerleri sıralaması şu şekildedir: KCl| >NH_4Cl>KBr>NaCl>$CaCl_2$>K_2SO_4>$NaHCO_3$>$Ca(NO_3)_2$>$MgCl_2$>$(NH_4)_2SO_4$>$KHCO_3$>Na_2SO_4>NH_4HCO_3>$MgSO_4$. Daha büyük hidre olmuş anyon içeren ÇÇ'lerin ($MgSO_4$, $KHCO_3$, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4), katyonlarının ne olduğu gözetilmeksizin daha düşük J_S değerine sahip olduğu görülmüştür. Anyonları aynı olan Na_2SO_4 ve $(NH_4)_2SO_4$; NH_4 iyonları Na^+ iyonlarından daha küçük olsa da benzer J_S değeri oluşturmaktadır. J_S değerinde negatif yüklü CTA'nın anyonlar tarafından kontrol edilmesi buna sebep olarak gösterilmiştir. Yalnızca NH_4HCO_3'ün daha yüksek ters tuz akısı göstermesi buna uymamaktadır. Bu durumun NH_4^+ ve HCO_3 iyonlarının spefisik birleşme özelliklerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. En yüksek J_S ise KBr'de görülmüştür. Bunun sebebi hem K^+ hem de Br^- iyonlarının küçük çapta olmasıdır. Deneyler sonucu elde edilen sonuçlar ile J_S/J_W hesaplanmış, karşılaştırma yapılmıştır. Buna göre en yüksek J_S/J_W değeri NH_4HCO_3'te görülmüştür Yapılan eleme sonucunda iyi özellik gösteren ÇÇ ler; $CaCl_2$, $KHCO_3$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ ve $NaHCO_3$ olarak belirlenmiştir. $CaCl_2$ ve $MgCl_2$ yüksek J_W, $KHCO_3$ ve $NaHCO_3$ nispeten yüksek J_W ve düşük J_S ve $MgSO_4$ düşük J_S nedeniyle seçilmiştir. Seçilen ÇÇ'lerin inorganik çökelme yapabilme olasılığının yüksek olduğu belirtilmiştir. Yüksek J_W ve düşük J_S nedeniyle $KHCO_3$ ve $NaHCO_3$ önerilmiştir. Aynı zamanda, içeriğinde Ba^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, SO_4^{-2} ve CO_3^{-2} gibi iyonların bulunduğu BÇ'ler için membran yüzeyinde $BaSO_4$, $CaCO_3$, $CaSO_4$ ve $Mg(OH)_2$ gibi bileşikler halinde çökelti

gerçekleşmektedir. Mg'nin ana çökeltilerinden biri olan $Mg(OH)_2$'nin yalnızca pH>9 durumunda çökeldiği belirtilerek $MgCl_2$'nin membranda kirlenme olmadan kullanılabileceği not düşülmüştür.

Phuntsho ve diğ. (2011) tarafından gübre olarak kullanılabilecek ÇÇ'lerin J_S ve J_W değerine etkisi ve uygun ÇÇ seçimi konusunda yapılan çalışmada ÇÇ olarak, $(NH_4)_2SO_4$, NH4Cl, KCl, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3, $NaNO_3$ ve $NH_4H_2PO_4$ kullanılmıştır. Osmotik basınçlar karşılaştırıldığında aynı molarite değerlerinde en yüksek osmotik basınç $Ca(NO_3)_2$'de, en düşük osmotik basınç ise KNO_3'te görülmüştür. J_W'ler karşılaştırıldığında KCl'de en yüksek değer görülmüş olup en düşük değer $(NH_4)_2HPO_4$'de elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen tahmini ve gerçek J_W birbirlerine bölünerek performans oranı bulunmuş ve ÇÇ'ler buna göre karşılaştırılmıştır. Buna göre, en yüksek değeri KCl ve $NaNO_3$ verdiğinden bu iki çözeltinin nispeten hesap-ölçüm değerlerinin birbirine daha yakın olduğu söylenebilmektedir. Bu farklılığın sebebinin osmotik basıncı ölçmekte yaşanan sıkıntılar olduğu belirtilmiştir. J_S dikkate alındığında; en yüksek J_S değeri NH_4NO_3 ile yapılan çalışmada, en düşük J_S değeri ise $(NH_4)_2SO_4$ ile yapılan çalışmada görülmüştür. Ayrıca Js/Jw hesaplanarak karşılaştırma yapılmıştır. Bu değer NH_4NO_3 için 189.34 mmol/L; $(NH_4)_2SO_4$ için 1.03 mmol/L olarak belirlenmiştir. Genel olarak, düşük RSF değeri elde edilen yani RSF açısından iyi performans gösteren bileşikler sülfat ve fosfatın amonyum bileşikleri ile monovalent elementler içeren $Ca(NO_3)_2$ olarak belirlenmiştir. $(NH_4)_2SO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $(NH_4)_2HPO_4$ ve $NH_4H_2PO_4$ çözeltilerinin hidrasyon çapları daha büyük iyonlara (SO_4^{2-},PO_4^{3-},Ca) sahip olmasının, diğer iyonlara göre daha düşük J_S değerine sahip olmalarının sebebi olarak gösterilmiştir. $NH_4H_2PO_4$ ve $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltileri ise küçük iyon içeren NH_4 katyonuna sahip olsa da daha geniş çapa sahip PO_4^{3-} ve HPO_4 iyonları nedeniyle daha düşük J_S oluşturmuştur. NH_4NO_3'ün en yüksek J_S' ye sahip olmasının sebebi olarak iki iyonunun da daha düşük çapta olması ve 2 M'lik çözeltisinin tam olarak çözünmemesi gösterilmiştir. Elde edilen düşük J_W'e rağmen hem sahip olduğu düşük J_S hem de içeriğinde N ve P bulundurması sayesinde $(NH_4)_3PO_4$'ün İO çalışmalarında kullanılabileceği not düşülmüştür.

Bowden ve diğ. (2012) tararafından yapılan çalışmada, osmotik membran biyoreaktörler için organik ve iyonik ÇÇ seçimi araştırılmıştır. Kullanılan ön eleme prosedüründe, organik bileşikler arasından suda çözünür, katı formda, TD'si 2'den düşük, 1 M konsantrasyonu 1MPa'dan büyük ve 28 bar osmotik basınca karşılık gelecek 1 L çözeltisinin maliyeti 10 $'dan

daha düşük, biyolojik olarak çözünebilir 4 ÇÇ (CH_3COONa, $HCOONa$, $Mg(CH_3COO)_2$, $C_3H_5NaO_2$) seçilmiştir. 3 farklı osmotik basınç (1.4, 2.8, 4.2 MPa) kullanılmıştır. İO performansları J_S/J_W olarak belirlenmiş, minimum J_S/J_W değeri $Mg(CH_3COO)_2$'da (0.11 g/L), maksimum J_S/J_W değeri $C_3H_5NaO_2$ (0.65 g/L)'de görülmüştür.

Ge ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, İO uygulamalarında polielektrolitlerin uygulanabilirliği incelenmiş olup ÇÇ olarak 3 farklı (1200‑1800‑5000 g/mol) moleküler ağırlıkta poliakrilik asit sodyum tuzu (PAA-Na) kullanılmıştır. Yapılan deneylerde en yüksek J_W değeri PAA-Na (1200) için elde edilirken en düşük J_W değeri ise PAA-Na (5000) için gözlemlenmiştir. J_S dikkate alındığında en düşük J_S PAA-Na (5000)'de görülmesine rağmen en düşük osmotik basınç da PAA-Na (5000)'de gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda polielektrolitlerin iyonik tuzlar kadar J_W üretebilirken nispeten daha düşük J_S oluşturabildiği ve İO uygulamalarında kullanılabileceği sonucu çıkartılmıştır.

Ansari ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada, ÇÇ olarak CH_3COONa, $NaCl$, $MgCl_2$, $Mg(CH_3COO)_2$, $MgSO_4$, $CHOONa$, EDTA, glikoz, glisin, gliserol ve üre kullanılmıştır. İO membranı olarak CTA membranı kullanılmıştır. Üre ve gliserol, ortalama J_W üretmiş olmasına rağmen yüksek J_S nedeniyle çalışmaya dahil edilmemiştir. En yüksek J_W ve J_S değerleri NaCl'de, en düşük J_W ve J_S değerleri ise $MgSO_4$'te görülmüştür. Ayrıca RSFS (L/g) oranı ile karşılaştırma yapılmıştır ve buna göre en yüksek RSFS değeri $MgSO_4$'te en düşük değer ise NaCl'de görülmüştür. %90 geri kazanım oranına göre belirlenen C_f miktarı ile BMP testi ile metan üretimleri karşılaştırılmıştır. En yüksek CH_4 üretimi glisinde görülürken en düşük CH_4 üretiminin $MgSO_4$'te görüldüğü belirtilmiştir. İnorganik tuz içerikli olan çözeltilerin anaerobik arıtmayı düşük konsantrasyonlarda olsa bile inhibe edebileceği ortaya konmuştur. Çalışma sonunda BMP testi esas alınarak glisin, glukoz, CH_3COONa ve $Mg(CH_3COO)_2$ en uygun ÇÇ ler olarak önerilirken, CH_3COONa hem İO performansı açısından hem de metan potansiyeli açısından en uygun ÇÇ olarak seçilmiştir.

Law ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, BÇ olarak hem saf su hem de süksinik asit kullanılmıştır. CTA membranı kullanılan çalışmada ÇÇ çözeltisi olarak NaCl, $MgCl_2$ ve Na_2SO_4 çözeltilerinin 1 M konsantrasyonları kullanılmıştır. Çalışma sonunda saf su kullanıldığında ÇÇ etkilerine bakılmış ve $MgCl_2$ ve Na_2SO_4'ün NaCl'den daha yüksek ama kendi aralarında benzer J_W değerleri elde ettiği gözlemlenmiştir. J_W'deki farklılıkların ICP etkisi nedeniyle oluştuğu not edilmiştir. Sentetik atıksu ile yapılan çalışmada BÇ'deki iletkenlik

ölçülmüş ve bu ölçüm sonucunda en net iletkenlik artışı NaCl'de görülmüştür. J_W değerleri birbirine benzese de 150 dakika sonucunda Na_2SO_4'te daha yüksek iletkenlik gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin ÇÇ'lerin molekül boyutları olduğu, NaCl'nin monovalent anyon ve katyona sahip olmasının $J_{S,i}$ arttıran bir parametre olduğu belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada BÇ ve ÇÇ hacim oranları (1:0.6, 1:1, 1:2, 1:3) da karşılaştırılmıştır. 1 L besleme çözeltisi sabit tutulmuş, NaCl hacmi değiştirilmiştir. Buna göre 1:0.6 ve 1:1 oranlarındaki çalışmalar nispeten daha yüksek J_W değerine sahip olsa da genel olarak fazla bir fark görülmemiştir.

Islam ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada, ÇÇ olarak 7 adet organik ÇÇ (KCH_3COO, $C_3H_5NaO_2$, HCOOK, CH_5NO_2, $C_2H_7NO_2$, $(NH_4)_2CO_3$) ve NaCl kullanmışlardır. TFC membranı kullanarak yoğun tuzlu atıksularda bu ÇÇlerin performanslarını incelemişlerdir. 28 bar osmotik basınçta distile su ile yapılan İO denemelerinde; en yüksek J_W değeri $C_3H_5NaO_2$ (19.71 $L/m^{2}\cdot saat$) ile elde edilmişken, en düşük J_W değeri NaCl ile (12.7 $L/m^{2}\cdot saat$) elde edilmiştir. J_S dikkate alındığında ise en yüksek J_S değeri NaCl (0.15 $mol/m^{2}\cdot saat$) ile, en düşük J_S değeri ise KCH_3COO ile (0.02 $mol/m^{2}\cdot saat$) gözlemlenmiştir. Çalışma sonunda ilgili organik ÇÇ'lerin yüksek tuz konsantrasyonlu atıksuların arıtımında kullanılabilir olduğu ortaya konulmuştur.

Parveen ve diğ. (2019), sentetik kentsel atıksu ile yaptıkları çalışmada ÇÇ olarak sodyum dodesil sülfat (SDS), tetraetil amonyum bromür (TEAB), polietilen glikol bütil eter (PEGBE), polidialildimetilamonyum klorür (pDADMAC), NaCl ve NaH_2PO_4; membran olarak ise TFC (İnce Film Kompozit) membranı kullanarak sürfaktan ve polielektrolitlerin İO uygulamalarında kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Ayrıca çalışmada iki farklı İO çalıştırma modu kullanılmış (AL-FS ve AL-DS) ve bu iki mod karşılaştırılmıştır. 8 saatlik AL-DS çalışması sonunda en düşük akı kaybı SDS, 2.3 $L/m^{2}\cdot saat$'ten 2 $L/m^{2}\cdot saat$'e düşerek %13; ve en yüksek akı kaybını NaH_2PO_4 5.8 $L/m^{2}\cdot saat$'ten 3.2 $L/m^{2}\cdot saat$'e düşerek %44.8 ile yaşamıştır. 8 saatlik AL-FS çalışması sonunda ise en yüksek akı kaybı NaCl ile %43 (5.3 $L/m^{2}\cdot saat - 3\ L/m^{2}\cdot saat$); en düşük akı kaybı ise SDS ile %14.2 (2.1 $L/m^{2}\cdot saat - 1.8\ L/m^{2}\cdot saat$) yaşanmıştır. J_S dikkate alındığında en yüksek değer NaCl (9.33 $g/m^{2}\cdot saat$); en düşük değer PEGBE'de (1.2 $g/m^{2}\cdot saat$) gözlemlenmiştir.

Suwaileh ve diğ. (2019) saf ve yüksek konsantrasyonda tuzlu su kullanılan çalışmalarında ÇÇ olarak NaCl, KCl, $KCl+KNO_3$ ve KNO_3'ün 0.1-1.5 M kullanmışlardır. En yüksek akı geri kazanımı %53.3 ile 1.5 M ÇÇ'de gözlemlenmiştir. Elde edilen J_W açısından ÇÇler şu şekilde

sıralanmıştır: KCl>NaCl>KCl+KNO_3>KNO_3. ÇÇ konsantrasyonu arttıkça daha yüksek ICP, membran kirlenmesi ve RSF ile daha net bir akı düşüşü gözlemlenmiştir. Aktif tabaka üzerinde tuzların çökelmesi daha düşük bir J_W'ye katkıda bulunsa da, su akısındaki ciddi azalma temel olarak azalan itici güç ve ICP etkilerinden kaynaklanmıştır. NaCl ve KCl daha düşük moleküler ağırlığa sahip olduğundan daha yüksek J_S (33.3 ve 31.2 g/m^2.saat) göstermiştir. KNO_3 ve KCl+KNO_3 karışımı NaCl ve KCl takip etmiştir. Js/Jw oranı dikkate alındığında en yüksek değer KNO_3 için (0.66 − 1.52) ve en düşük değer ise KCl için belirlenmiştir. BÇ'nin konsantrasyonu arttıkça Js azalmıştır. En düşük J_s değerine sahip olan KCl+KNO_3 karışımı aynı zamanda en düşük J_w de oluşturmuştur. İnce bir inorganik çökelme tabaka oluşumu ile görülen membran kirlenmesinin ise yüksek akış hızı ile kolayca temizlenebildiği rapor edilmiştir.

Bacaksız ve diğ. (2021) yaptıkları çalışmada bira endüstrisi arıtımında AnOMBR kullanımı ve uygun ÇÇ seçimi konusunu araştırmış ve BÇ olarak hem saf su hem de bira atıksuyu kullanmışlardır. ÇÇ seçimi için bir ön eleme prosedürü oluşturulmuş ve suda çözünür, katı formda, TD'si 2'den düşük, 1 M konsantrasyonu 1MPa'dan büyük ve 30 bar osmotik basınca karşılık gelecek 1 L çözeltisinin maliyeti 10 dolardan daha düşük, biyolojik olarak çözünebilir ÇÇ'ler arasından gerçekleştirilen AHP analizi sonucunda ÇÇler $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NH_4H_2PO_4$ CH_3COONa, HCOONa, $NaNO_3$ ve NaCl olarak seçilmiştir. Bu ÇÇlerin farklı konsantrasyonları (30 bar basınca denk gelen konsantrasyonlar, 0.75 M, 1 M, 1.5 M, 2 M) ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Dahili ve harici gerçekleştirilen ve 6 saat süren kesikli çalışmalar sonucunda; maliyet, İO performansı ve anaerobik arıtma performansı kriterleri dikkate alınarak hazırlanan AHP analizi en uygun ÇÇ'nin $CaCl_2$ olduğunu göstermiştir.

Yukarıda özetlenen çalışmalarda kullanılan ÇÇlerin yanı sıra, son 5 yılda İO çalışmalarında farklı kimyasallar ve sentez ürünler ÇÇ olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu ÇÇ'lere $Zn(NO_3)_2$; $Fe(NO_3)_2$ (Borsalani ve diğ., 2019); PEG kaplamalı MNP (Guizani ve diğ., 2020); $NH_4CH_3CO_2$, NH_2COONH_4, NH_4HCO_2, $C_3H_5NaO_2$, $C_2H_3NaO_3$ (İslam ve diğ., 2019) ve SDS ($NaC_{12}H_{25}SO_4$), TEAB ($C_8H_{20}NBr$), pDADMAC ($C_8H_{16}NCl$), PEGBE (Parveen ve diğ., 2019) gibi yüzey aktif maddeler örnek gösterilebilir.

2.2.3. ÇÇ'lerin Anaerobik Ortama Etkisi

Literatürde, ÇÇ'lerin doğrudan anaerobik aktiviteye etkisinin araştırıldığı çalışmalar bulunmamakla ile birlikte bazı çalışmalarda İO performansı ve BMP testi çalışmaları ile

anaerobik aktiviteye etkisinin araştırıldığı görülmüştür. Literatürde, ÇÇ'lerin anaerobik aktiviteye etkilerinin biyogaz ve CH_4 üretimi parametreleri ile değerlendirildiği çalışmalar Tablo 2.7'de verilmiştir (Bacaksız ve diğ., 2021).

Tablo 2.7: Literatürde yer alan bazı ÇÇ'lerin anaerobik aktiviteye etkileri.

Kimyasal Formül	**Anaerobik Aktiviteye Etkisi**	**Kaynak**
$NH_4H_2PO_4$	Yüksek biyogaz eldesi sağlanabildiği ve yüksek CH_4 verimi elde edilebildiği görülmüştür.	Phuntsho ve diğ., 2011; Huang ve diğ., 2012
$CaCl_2$	CH_4 üretim verimine olumsuz etkisi görülmemiştir.	Achilli ve diğ., 2010
$MgCl_2$	Anaerobik aktiviteye olumsuz etkisi görülmemiştir.	Achilli ve diğ., 2010; Ge ve diğ., 2013; Hamdan ve diğ., 2015
$MgSO_4$	Birikim halinde, artan pH nedeniyle inhibisyon görülmüştür.	Huang ve diğ., 2012; Holloway ve diğ., 2015; He ve diğ., 2016
NaCl	Yüksek konsantrasyonda metanojenik arkelerin aktivitelerini yavaşladığı görülmüştür.	Duncan ve diğ., 1968; Öztürk ve diğ., 2005; Yong ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015; Hamdan ve diğ., 2015
$NaNO_3$	Düşük konsantrasyonda CH_4 aktivitesini arttırdığı görülmüştür.	Duncan ve diğ., 1968; Phuntsho ve diğ., 2011; Sakthivel ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015
$C_6H_{12}O_6$	Biyogaz üretimine olumlu etkisi görülmüştür.	Rodrigues ve diğ., 2005; Yong ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015; Gajaraj ve diğ., 2017
$C_2H_5NO_2$	Tuz konsantrasyonununu yoğun olduğu ortamlarda CH_4 üretimini desteklediği görülmüştür.	Vyrides ve diğ., 2009; Lutchmiah ve diğ., 2014; Ansari ve diğ., 2015
$C_3H_8O_3$	Düşük konsantrasyonda CH_4 aktivitesini arttırdığı, toplam konsantrasyonun %2'sinden fazla olduğu durumlarda toksik etki yarattığı görülmüştür.	Rodrigues ve diğ., 2005; Smith ve diğ., 2008; Thomas ve diğ., 2011; Ansari ve diğ., 2015
HCOONa	CH_4 verimine olumlu etkisi görülmüştür. Mikrobiyal yapıyı desteklediği gözlemlenmiştir.	Phuntsho ve diğ., 2011; Bowden ve diğ., 2012; Ge ve diğ., 2013; Ansari ve diğ., 2015
CH_3COONa	Düşük konsantrasyonda CH_4 aktivitesini arttırdığı, yüksek konsantrasyonda ise metanojenik arkeler üzerinde olumsuz etkisi görülmüştür.	Bowden ve diğ., 2012; Holloway ve diğ., 2015

Literatür araştırmaları sonucunda, ÇÇ'lerin hem İO performansına hem de anaerobik aktiviteye etkisini araştıran kısıtlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. ÇÇ'lerin İO performansları ve anaerobik aktiviteye etkisinin araştırıldığı çalışmalar Tablo 2.8'de yer almaktadır.

Tablo 2.8: İO ve anaerobik arıtma performansına etkisinin incelendiği çalışmalar.

Kullanılan ÇÇ	ÇÇ İşletme Modu	İşletme	İşletme Süresi	İO Sonuçları		BMP İşletme		BMP Sonuçları		Kaynak
				Su Akısı (Jw)	Ters Tuz Akısı (Js)	Çalışılan Hacim	Çalışma Süresi	Biyogaz	CH_4	
$MgSO_4$, NaCl, $C_2H_3NaO_2$, $Mg(CH_3COO)_2$, HCOONa, PAA−Na, $C_2H_5NO_2$, $C_3H_8O_3$, $C_6H_{12}O_6$, CH_4N_2O	Sabit osmotik basınç (30bar)	İO-Harici	6 Saat	Jw_{max}*: NaCl (4.1 L/m^2·saat); Jw_{min}**: $MgSO_4$ (2.1 L/m^2·saat)	Js_{max}***: NaCl (3.1 L/m^2·saat); Js_{min}****: $MgSO_4$ (0.2 L/m^2·saat)	1000 mL (700 mL aşı çamuru + 50 mL ÇÇ)	24 gün	-	En yüksek $C_2H_5NO_2$ (1550 mL); en düşük $MgSO_4$ (750 mL)	Ansari ve diğ., 2015
NH_4Cl, $(NH_4)_2HPO_4$, $NaNO_3$, KCl, KH_2PO_4, SOA, CH_4N_2O, NH_4NO_3, $NH_4H_2PO_4$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$	Sabit konsantrasyon (1 M)	İO Harici & Dahili	10 gün	Jw_{max}: KCl (11 L/m^2.saat) Jw_{min}: CH_4N_2O (2.1 L/m^2.saat)	Js_{max}: CH_4N_2O (257.7 g/ m^2.saat), Js_{min}: $NH_4H_2PO_4$ (0.1 g/ m^2.saat)	1000 mL (700 mL aşı çamuru + 50 mL ÇÇ)	4 gün	En yüksek biyogaz KH_2PO_4 (400 mL); en düşük NH_4NO_3 (70 mL)	-	Kim ve diğ., 2016
NH_4NO_3, SOA, NH_3Cl, $Ca(NO_3)_2$, KCl, $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, KNO_3, KH_2PO_4	Değişen konsantrasyonlar (1 ve 2 M)	İO-Harici	24 saat	Jw_{max}: DAP (11.8 L/m^2·saat); Jw_{min}: SOA (7.9 L/m^2·saat)	Js_{max}: KNO_3 (24.5 g/ m^2·saat), $Js_{min:}$ MAP (1.0 g/ m^2·saat)	1000 mL (700 mL aşı çamuru + 50 mL ÇÇ)	11 gün	%95 geri kazanım ile en yüksek biyogaz eldesi	-	Chekli ve diğ., 2017
$KHPO_4$, MAP, KCl	Sabit konsantrasyon (1 M)	İO-Harici	12-15 gün	--	-	-	-	-	En yüksek CH4 % KCl (%40), En düşük %20 MKP	Kim ve diğ., 2017
KCl, KNO_3, KH_2PO_4	Sabit konsantrasyon (1 M)	İO-Harici	30 gün			1000 mL (700 mL aşı çamuru + 50 mL ÇÇ)	20 gün	En yüksek KNO_3 (1400 mL) en düşük KCl (1100 mL)	En yüksek KH_2PO_4 (200-250 mL), en düşük KNO_3 (50-60 mL)	Li ve diğ., 2017a
$CaCl_2$, $MgCl_2$, $NH_4H_2PO_4$, HCOONa, NaCl, CH_3COONa, $NaNO_3$	Sabit basınç (30 bar) ve farklı konsantrasyonlar (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 ve 2 M)	İO Harici & Dahili	6 saat	Jw_{max}: $CaCl_2$ (5.87 L/m^2·saat); Jw_{min}: NaCl (1.13L/m^2·saat)	Js_{max}:0.071 g/ m^2·saat); Js_{min}: NaCl 1.94 g/ m^2·saat)	50 mL Çamur + 100 mL atıksu+ÇÇ	30 gün	-	En yüksek CH_3COONa (447 mL), En düşük $NaNO_3$ (4.7 mL)	Bacaksız ve diğ., 2019

*$Jw_{max:}$ Maksimum Su Akısı (L/m^2·saat)
**$Jw_{min:}$ Minimum Su Akısı (L/m^2·saat)
***$Js_{max:}$ Maksimum Ters Tuz Akısı (g/m^2·saat)
****$Js_{min:}$ Minimum Ters Tuz Akısı (g/m^2·saat)

Ansari ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada CH_3COONa, NaCl, $MgCl_2$, $Mg(CH_3COO)_2$, $MgSO_4$, CHOONa, EDTA, Glikoz, Glisin, Gliserol ve Üre olmak üzere 10 adet ÇÇ kullanılmıştır. Üre ve gliserol ortalama miktarda J_W üretmiş olmasına rağmen yüksek ters tuz akısı nedeniyle çalışmaya dahil edilmemiştir. En yüksek J_W değeri NaCl ile (4.1 L/m^{2}·saat); en düşük J_W değeri ise $MgSO_4$ (2.1 L/m^{2}·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Tuz akılarına bakıldığında ise en yüksek J_S değeri NaCl (3.1 L/m^{2}·saat); en düşük J_S değeri ise $MgSO_4$ (0.2 L/m^{2}·saat) ile yapılan çalışmada gözlemlenmiştir. BMP testi kapsamında, her bir ÇÇ'nin İO performansları RSFS cinsinden hesaplanmış ve %90 geri kazanım oranı ile reaktörde birikebilecek konsantrasyon (C_f) hesaplanmıştır. CH_4 miktarı sırasıyla; $C_2H_5NO_2$ (1550 mL CH_4), $C_6H_{12}O_6$ (1250 mLCH_4), CH_3COONa (1200 mL CH_4), $Mg(CH_3COO)_2$ (1100 mL CH_4) ve saf suda (1050 mL CH_4) olarak belirlenmiştir.

Kim ve diğ. (2016) tarafından yapılan gübre amaçlı ÇÇ kullanımını içeren anaerobik osmotik membran biyoreaktör (AnFDFOMBR) sistemi için uygun ÇÇ seçimi çalışmasında; NH_4Cl, DAP, $NaNO_3$, KCl, KH_2PO_4, SOA, üre, NH_4NO_3, MAP, KNO_3, ve $Ca(NO_3)_2$ ÇÇ olarak kullanılmıştır. BMP testi için İO performansı RSFS olarak hesaplanmış ve 9 kat seyreldiği kabul edilerek sistemde bulunacak konsantrasyon hesaplanmıştır. İO performans çalışmaları sonucunda en yüksek J_S'nin üre'de (257.7 g/m^{2}·saat), en düşük J_S 'nin ise MAP'da (1.15 g/m^{2}·saat) olduğu görülmüştür. J_w'lere bakıldığında ise en yüksek değerin KCl'de (11.13 L/m^{2}·saat), en düşük değerin ise ürede (2.12 L/m^{2}·saat) olduğu görülmüştür. İO performans değerlerine göre belirlenmiş konsantrasyonlarla hazırlanan BMP çalışmaları sonucunda en yüksek CH_4 üretiminin MAP'ta (430 mL CH_4) olduğu görülmüş olup çalışmalar sonucunda en uygun ÇÇ'nin MAP olduğuna karar verilmiştir.

Chekli ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada gübre amaçlı ÇÇ kullanımını içeren İO (FDFO) prosesinde atıksu arıtımı ile suyun yeniden kullanımına ve nütrient geri kazanım performansına odaklanılmıştır. FDFO prosesindeki atıksuyun anaerobik aktiviteye etkisinin belirlenmesi amacıyla BMP testi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için 9 farklı gübre çözeltisi seçilmiştir. Ön eleme çalışmaları sonucunda elde edilebilecek maksimum su geri kazanımını araştırmak için uzun vadeli deneyler için mono amonyum fosfat (MAP), amonyum sülfat (SOA) ve mono-potasyum fosfat (MKP) seçilmiştir. En yüksek su geri kazanım oranı %75 ile SOA'da, en düşük geri kazanım oranı ise MAP'ta görülmüştür. Bununla birlikte, geri kazanım

oranı artırılmış olsa bile, gübre standartlarına uymak için yine de önemli miktarda seyreltme gerektiği belirtilmiştir.

Kim ve diğ. (2017) sentetik atıksu ile yaptıkları çalışmada, UF ile birleştirilmiş osmotik membran biyoreaktör (UF–FDFOMBR) hibrit sistemi önermiş ve 55 gün boyunca çalıştırılmıştır. $KHPO_4$, MAP ve KCl ÇÇ olarak kullanılmıştır. En yüksek CH_4 değeri % cinsinden %40 ile KCl için en küçük CH_4 değeri %20 ile MKP için elde edilmiştir.

Li ve diğ. (2017a), RSF değerinin mikroorganizma topluluğuna ve BMP üretimine etkisini araştırdıkları çalışmalarında FO–AnMBR sistemini kullanmıştır. ÇÇ olarak KCl, KNO_3 ve KH_2PO_4 seçilmiştir. J_S değerleri KH_2PO_4 (19.1 mM/m^{2}·saat), KCl (32.2 mM/ m^{2}·saat), KNO_3 (120.8 mM/ m^{2}·saat) olarak rapor edilmiştir. Biyometan üretimine bakıldığında en yüksek değerin KH_2PO_4 ile en düşük değerin ise KNO_3 ile elde edildiği görülmüştür. Bu çalışma, RSF'nin biyometan üretimi üzerinde olumsuz bir etkisi olduğunu göstermiştir.

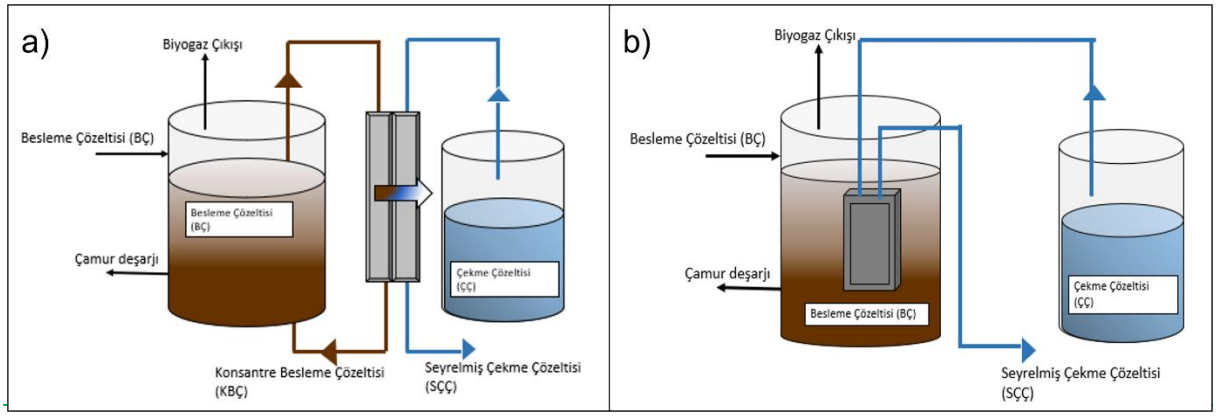
Bacaksız ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada AnOMBR kullanılarak bira atıksuyunun arıtımı incelemiştir. Bu çalışma kapsamında uygun ÇÇ türleri seçilmiştir. Literatürde araştırılan ÇÇ'ler bir ön eleme prosedürüne tabii tutularak 29 ÇÇ belirlenmiştir. Bu 29 ÇÇ nin içinden Kalsiyum klorür ($CaCl_2$), Magnezyum klorür ($MgCl_2$), Mono−amonyum fosfat ($NH_4H_2PO_4$), Sodyum format (HCOONa), Sodyum klorür (NaCl), Sodyum asetat (CH_3COONa) ve Sodyum nitrat ($NaNO_3$) seçilmiştir. Seçilen 7 farklı ÇÇ türü ve deniz suyu ile kesikli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. BMP deneyleri ile anaerobik aktiviteleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda en uygun ÇÇ'lerin HCOONa ve $CaCl_2$ olduğu belirlenmiştir.

2.3.ANAEROBİK OSMOTİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (AnOMBR)

Anaerobik arıtma teknolojileri; düşük enerji talebi ve biyogaz formundaki enerji geri kazanımı nedeniyle düşük kirlilikteki atıksuların arıtımında önem arz eden bir teknoloji olmuştur. Bununla birlikte, anaerobik arıtma sırasında düşük mukavemetli atık suyun arıtılması için kısa HBS'ye sahip yavaş büyüyen anaerobik mikroorganizmaların tutulması, daha düşük biyogaz üretimi ve daha düşük kaliteli çıkış suyu oluşturması nedeniyle bir endişe konusu oluşturmuştur. Bu nedenle anaerobik arıtma teknolojilerinde yenilik arayışına girilmiştir (Lee ve diğ., 2021).

Anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR), anaerobik biyolojik arıtma sürecini membran filtrasyonu ile entegre eden sistemlerdir. AnMBR'ler genellikle yüksek kirliliğe sahip atıksuları arıtmak için kullanılmaktadır. Düşük kirliliğe sahip evsel atıksuların arıtılması için AnMBR'nin etkinliği, düşük organik yükleme ve metanojenlerin yavaş büyüme hızı nedeniyle sınırlıdır (Gu ve diğ., 2015). Son yıllarda, enerji ve kısmi olarak su geri kazanımı yapabilen AnMBR'lerin dezavantajlarını azaltan/ortadan kaldıran, anaerobik osmotik membran biyoreaktör (AnOMBR)'ler geliştirilmeye başlanmıştır. AnOMBR, İO prosesinin AnMBR'ye entegre edilmesiyle oluşturulan bir arıtma teknolojisidir (Wang ve diğ., 2020). Bu proseste, osmotik basınçla işletilen ve gözeneksiz yapıya sahip İO membranı kullanılmaktadır (Achilli ve diğ., 2009). İO membranları ile yüksek oranda askıda katı madde ve tuz giderimi sağlanabilmekte ve yüksek kaliteli su elde edilebilmektedir (Chang ve diğ., 2018). İO membranına sahip AnOMBR sistemi ile, MF ve UF gibi membran proseslerinin dahil edildiği konvansiyonel AnMBR ile karşılaştırıldığında, daha yüksek kirletici giderimi, daha düşük kirlenme eğilimi ve daha yüksek kaliteli su eldesi sağlanmaktadır.

AnOMBR'ler, İO membranın yerleştirilme şekline bağlı olarak batık (İO modülünün anaerobik reaktöre daldırılması) ve harici (İO modülünün reaktör dışında kullanımı) olarak sınıflandırılmaktadır (Wang ve diğ., 2018). Harici ve batık AnOMBR sistemleri Şekil 2.6'da yer almaktadır (Liu ve diğ., 2020).



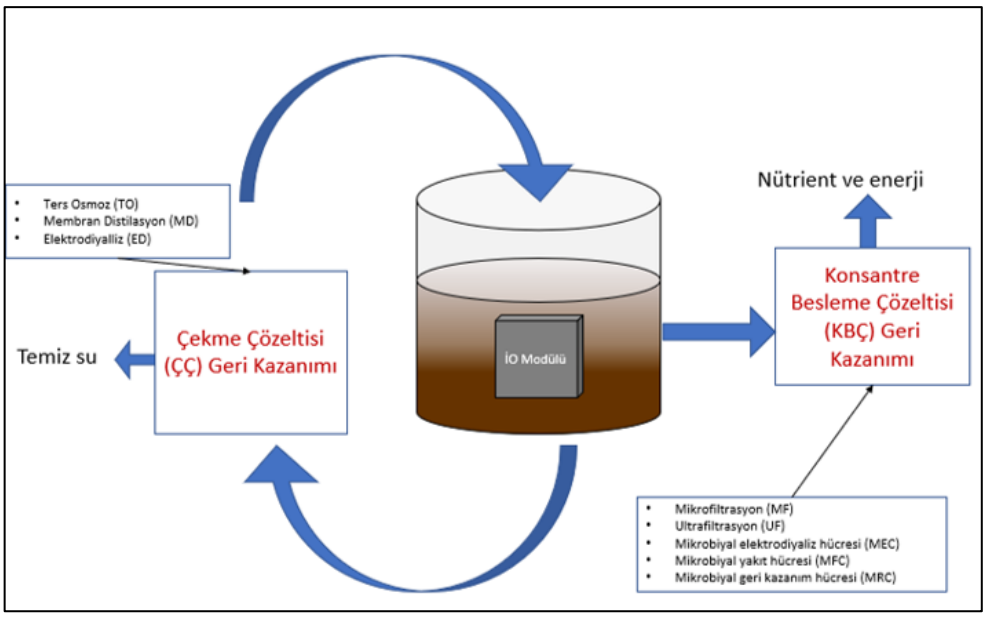
Şekil 2.6: AnOMBR sistemlerinin İO membran yerleştirilme şekline göre sınıflandırılması; a) harici AnOMBR, b) dahili/batık AnOMBR.

Şekilde de görüleceği üzere harici sistemlerde, İO membran modülü biyoreaktörün dışına yerleştirilmektedir. Modülün bir yüzeyinden BÇ, diğer yüzeyinden ise ÇÇ sirkülasyonu sağlanmaktadır. Batık ya da dahili sistemlerde ise İO membran modülü biyoreaktörün içine

konumlandırılmakta ve membran modül kanallarından ÇÇ sirkülasyonu sağlanmaktadır (Liu ve diğ., 2020).

Osmotik basıncın sağlanması için, atıksuya göre çok daha fazla çözünmüş madde içeren çekme çözeltisi (ÇÇ) kullanılmaktadır. Bu ÇÇ'ler, membran kirlenmesi, CH_4 üretimi, mikrobiyal topluluk yapısı ve akı açısından önem taşımaktadır. ÇÇ'lerin ters difüzyonu sonucu reaktörde tuz birikimi; su akısında ani düşüşlere, membran kirlenmesine ve mikrobiyal aktivitede inhibisyona yol açabilmektedir (Lee ve diğ., 2021). Ayrıca, seyreltilmiş çekme çözeltisi (SÇÇ) kolayca geri kazanılabilmeli ya da direkt olarak kullanılabilmelidir. Bu özelliklere sahip uçucu bileşikler, inorganik ve organik tuzlar, sentetik polimerler gibi birçok ÇÇ geliştirilmiş olmasına rağmen bu ÇÇ'lerin AnOMBR'ye etkisini değerlendiren az sayıda çalışma bulunmaktadır (Liu ve diğ. 2020). AnOMBR sistemlerinde genellikle ÇÇ olarak NaCl kullanılmıştır. NaCl gibi inorganik tuzlar, sistemde tuz birikmesine sebep olarak AnOMBR performansını negatif yönde etkileyebilmektedir. Organik tuzlar ise sistemde tuz birikmesini nispeten azaltsa da membran yüzeyindeki biyofilm oluşturabilecek ek karbonlara sahip olduğundan yüksek membran kirlenmesine sebep olmaktadır (Liu ve diğ., 2020).

AnOMBR sistemleri, geri kazanım amaçlarına göre ek prosesler dahil edilerek çalıştırılabilmektedir. Bu sistemler Şekil 2.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.7: AnOMBR sistemlerinde geri kazanım alternatifleri.

AnOMBR sistemleri, ÇÇ geri kazanımı ve arıtılmış su üretimi amacıyla TO, MD ve elektroliz gibi desalinasyon prosesleri ile kullanılabilmektedir. Aynı zamanda, bu sistemler dahil edilmeden elde edilen SÇÇ; sulama suyu ve gübre olarak direkt kullanıma da uygundur. Buna ek olarak, AnOMBR biyoreaktörlerindeki tuzluluğun giderilmesi amacıyla farklı prosesler dahil edilmiştir. AnOMBR'deki tuzluluk artışı, İO membranından ÇÇ ters difüzyonu nedeniyle oluşmaktadır. Bunu önlemek amacıyla gözenekli membranlar (MF, UF), elektroliz, MEC, MFC, MRC gibi sistemler kullanılmaktadır. Gözenekli membranlar, tuz geçişine izin verdiklerinden reaktör içerisindeki tuzluluk oranını düşürmektedirler. Bu sistemler ayrıca reaktörde biriken nütrientlerin geri kazanımı için de uygun bir prosestir. Elektrodiyaliz, suyu tuzdan arındırmak için iyon seçici membranlar kullanan elektrik potansiyeline dayalı bir işlemdir. Elektrodiyaliz prosesinin AnOMBR'ye entegre edilmesi ile biyoreaktördeki tuzlar doğrudan ekstrakte edilerek ÇÇ'ye tekrar dahil edilebilmektedir. MEC, organik maddenin biyolojik olarak bozunmasından üretilen elektronların harici devre yoluyla anottan katoda aktarıldığı ve daha sonra hidrojen oluşturmak için protonlarla birleştiği voltaj eklenmiş bir sistemdir (Liu ve diğ., 2020). Yapılan bir çalışmada, MEC'nin biyoreaktörde tuzluluk birikimini azaltarak membran kirlenmesini azalttığı ve CH_4 verimini arttırdığı belirtilmiştir (Zhang ve diğ., 2019). MFC, atıksudan biyoelektrik üretmek için elektrokimyasal olarak aktif mikroorganizmaları kullanmaktadır. AnOMBR'de artan iletkenlik, MFC'nin güç üretimini sağlamaktadır. MRC ise, iyon değişim membranları kullanılarak nütrientlerin ve tuzların anotlara ve katotlara taşınmasını sağlamak için organik maddelerin biyolojik olarak parçalanmasından elektrik potansiyeli üreten mikrobiyal bir elektrokimyasal işlemdir (Liu ve diğ., 2020). Yapılan bir çalışmada biyoreaktörde biriken tuz konsantrasyonunun ve nütrientlerin MRC ile geri kazanılabileceği ve bu prosesin aynı zamanda J_W'yi arttırmakla kalmayıp, AnOMBR'den elde edilen arıtılmış suyun kalitesini de iyileştirdiği belirtilmiştir (Hou ve diğ. 2017).

2.3.1. AnOMBR ile İlgili Yapılan Çalışmalar

AnOMBR ile ilgili yapılan çalışmalar son 7 yılda gerçekleşmiş olmakla birlikte sınırlı sayıda çalışma olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmalara ait literatür araştırması Tablo 2.9'da verilmiştir.

Tablo 2.9: Literatürde yer alan AnOMBR ile ilgili çalışmalar.

Atıksu Türü	Membran Tipi	İşletim Tipi	İO Membran Aktif Alanı	Reaktör ve ÇÇ Hacmi	İşletme Süreçleri	ÇÇ Türü	ÇÇ Kons.	İşletme Süresi	Giderim Verimleri	Su Akısı Geri Kazanım Oranı	Jw Değişimi	Kaynak
Sentetik kentsel atıksu	CTA	Dahili	250 cm^2	Reaktör: 3.6 L ÇÇ: 2 L	HRT: 15–40 saat SRT: 90 gün	NaCl	Sabit 0.5 M	150 gün	TOK %96, TP %100, TN %62	%90–94	9.5- 3.5 L/m^2·saat	Chen ve diğ., 2014
Sentetik seyreltilmiş atıksu	CTA	Dahili	250 cm^2	Reaktör: 3.6 L	HRT: 15 saat, SRT: 90 gün	NaCl	0.5 M	90 gün	KOİ %95	-	2.0–10.0 L/m^2·saat	Gu ve diğ., 2015
Kentsel atıksu	CTA	Harici	20.02 cm^2	Reaktör: 6 L ÇÇ: 2 L	SRT: 10 gün HRT: başlangıç akı değerine bağlı değişken	NH_4Cl, DAP, $NaNO_3$, KCl, KH_2PO_4, SOA, Üre, NH_4NO_3, MAP, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$	Sabit 1 M kons.	10 gün	-	90%	2.0–11.13 L/m^2·saat	Kim ve diğ., 2016
Glikoz bazlı sentetik atıksu	CTA	Dahili	272 cm^2	Reaktör: 4.5 L	-	NaCl	0.5 M	70 gün	0.15 L CH_4/g KOİ TP: >99, KOİ: >93, $NH4^+$-N: %25-45	90%	3.8–10 L/m^2·saat	Hou ve diğ., 2017
Sentetik kentsel atıksu	CTA	Harici	100 cm^2	Reaktör: 2 L ÇÇ: 2 L	HRT: 20-24 saat, SRT: 160 gün	MAP, KH_2PO_4, KCl	1 M	55 gün	-	%70–100	9.0–9.82 L/m^2·saat	Kim ve diğ., 2017
-	CTA	Harici	20 cm^2	Reaktör: 1 L ÇÇ: 1 L	-	KCl, KNO_3, KH_2PO_4	Sabit 1 M	20 saat kesikli işletim	-	80%	2.0–4.0 L/m^2·saat	Li ve diğ., 2017a
Sentetik tekstil atıksuyu	CTA	Dahili	44.5cm^2	Reaktör: 10 L ÇÇ: belirtilmemiş	HRT: 48 saat SRT: sonsuz	$MgCl_2$	1 M	60 gün	KOİ %99.4; Renk %100	-	9.63-2.0 L/m^2·saat	Li ve diğ., 2017b
Sentetik kentsel atıksu	CTA	Dahili	250 cm^2	Reaktör: 4.98 L, ÇÇ: belirtilmemiş	HRT: 35-60 saat, SRT: 80 gün	NaCl	0.5 M	100 gün	NH4+-N: %39-50 (MF ile %81) 0.25–0.28 L CH4/gKOİ TP: %90	75%	1.5–6.0 L/m^2·saat	Wang ve diğ., 2017a
Sentetik atıksu	TFC	Dahili	250 cm^2	Reaktör: 4.98 L, ÇÇ:4 L	HRT: 12.5-90 saat; SRT: 90 gün	NaCl	0.5 M	25 gün	-	-	9.3-2.0 L/m^2·saat	Wang ve diğ., 2017b
İlaç aktif madde içeren sentetik atıksu	TFC	Dahili	250 cm^2	-	HRT: 15-40 saat; SRT: 60 gün	NaCl	0.5 M	90 gün	% 80 TOK	-	-	Wu ve diğ., 2017
Sentetik atıksu	CTA	Dahili	150 cm^2	Reaktör: 6.8 L, ÇÇ: 1.8 L	-	$Mg(CH_3COO)_2$	2 M	42 gün	KOİ %96, $NH4^+$-N %51.43, TP %73.22 (AnOMBR) KOİ %98, $NH4^+$-N %57, TP %77.29 (AnOMEBR)	90%	1.0–3.7 L/m^2·saat	Zhang ve diğ., 2017
Sentetik atıksu	CTA-FO; PVDF-MF ; PTFE-MD	Dahili	İO- İlk 15 gün 270 sonra 351 cm^2	Reaktör: 5 L	HRT: 2; SRT 43 gün	$MgSO_4$	1.5	43 gün	KOİ: >%99 ; PO_4 : >%98 ; $NH4^+$-N %90	-	1.46-1.05 L/m^2·saat	Chang ve diğ., 2018

Tablo 2.9 (Devam): Literatürde yer alan AnOMBR ile ilgili çalışmalar.

Atıksu Türü	Membran Tipi	İşletim Tipi	İO Membran Aktif Alanı	Reaktör ve ÇÇ Hacmi	İşletme Süreçleri	ÇÇ Türü	ÇÇ Kons.	İşletme Süresi	Giderim Verimleri	Su Akısı Geri Kazanım Oranı	Jw Değişimi	Kaynak
İlaç aktif madde içeren sentetik atıksu	TFC	Dahili	250 cm^2	Reaktör: 5 L ÇÇ: 5 L	HRT: 15-40 saat; SRT: 60 gün	NaCl	0.5 M	100 gün	TN: %62.7-81.2; TP: %99; TOK: %94	-	10.5-1.5 L/m^2·saat	Wang ve diğ., 2018
Sentetik kentsel atıksu	CTA-FO; PVDF-MF; PTFE-MD	Dahili	İO- İlk 15 gün 270 sonra 351 cm^2	Reaktör: 5 L ÇÇ: 5 L	HRT: 2 gün; SRT: 43 gün	$MgSO_4$	1.5 M	43 gün	KOİ:>%99; NH_4^+-N: %85-96	-	1.46-1.05 L/m^2·saat	Chang ve diğ., 2019a
Sentetik atıksu	TFC	Dahili	331 cm^2	Reaktör: 0.5 L	HRT: 2.2 gün	$MgSO_4$	116.6 g/L	40 gün	KOİ, NH_4^+-N,	-	0.78-0.26 L/m^2·saat	Chang ve diğ., 2019b
Sentetik kentsel atıksu	TFC	Dahili	250 cm^2	Reaktör: 4.98 L, ÇÇ:4 L	HRT: 7-15 saat; SRT: 100 gün	NaCl	0.25, 0.5, 1, 2 M	60 gün	NH_4^+-N: %35-53 TP: %89-99; TOK: %98-99	-	4.2-1.85 L/m^2·saat (0.25 M); 7.6-2.3 L/m^2·saat (0.5 M); 13.8-5.0 L/m^2·saat (1 M); 17-3 L/m^2·saat (2 M)	Wang ve diğ., 2019
Sentetik atıksu	CTA	Dahili	76 cm^2	Reaktör: 3.37 L	-	$Mg(CH_3COO)_2$	2	40	KOİ: %93	-	S1 4.19 L/m^2·saat S2 (5.20 L/m^2·saat S3 (L/m^2·saat) S4 5.52 L/m^2·saat; S5 6,1 L/m^2·saat; S6 6,2 L/m^2·saat, S7 5,9 L/m^2·saat	Zhang, 2019
Kentsel atıksu	CTA	Harici	56 cm^2	Reaktör: 2 L, ÇÇ: belirtilmemiş	-	NaCl	0,5 ; 1 ; 1,5 M	-	KOİ: %96, NH_4^+-N: %88; TN: %89, TP: %100	-	13-3.2 L/m^2.saat (1.5 M), 10-1 L/m^2·saat (1 M); 6-2.5 L/m^2·saat (0.5 M)	Gao ve diğ., 2020
Kentsel atıksu	CTA	Dahili	120 cm^2	Reaktör: 6 L, ÇÇ: belirtilmemiş	-	Na_3PO_4+ EDTA	0.2 M, 0.45 M	60	$NH4^+$-N, PO_4^{3-}P, KOİ (>99%)	-	3 L/m^2·saat	Nguyen ve diğ., 2020
Sentetik atıksu	CTA	Dahili	236 cm^2	Reaktör: 4.5 L ÇÇ: 6 L	SRT: 45 gün	NaCl	2 M	45	-	-	-	Arcanjo ve diğ. 2021
Sentetik bira atıksuyu	CTA	Dahili- Harici	100 cm^2	Reaktör: 3 L ÇÇ: 2 L	SRT: sonsuz	HCOONa, $CaCl_2$	0.1-2.0 M	40 gün	KOİ: %48-90 (HCOONa); %31-54 ($CaCl_2$)	-	-	Bacaksız ve diğ. 2021
Kentsel atıksu	CTA	Dahili	70 cm^2	Reaktör: 2 L, ÇÇ: belirtilmemiş	-	NaCl	0,5; 0,75 1; 1,5 M	60	KOİ>%90	-	4.01 L/m^2·saat	Gao ve diğ., 2021
Sentetik atıksu	CTA	Dahili	157 cm^2	Reaktör: 6 L, ÇÇ: 6 L	-	NaCl	2 M	55 gün	TOK: %91; NH_4^+-N: %71	-	-	Ricci ve diğ., 2021
Gerçek ve sentetik bira atıksuyu	TFC	Harici	140 cm^2	Reaktör: 2 L, ÇÇ: 2 L	HRT: (20-25 gün)	NaCl	0.01, 0.015, 0.05, 0.1 ve 0.15 M	110 gün	-	-	-	Schneider ve diğ., 2021
Sentetik kentsel atıksu	CTA	Harici	40 cm^2	Reaktör: 2 L, ÇÇ: 2 L	-	NaCl, $MgCl_2$	1 M, 0.9 M	27 gün	TOK: %98	-	8.5-2.1 L/m^2·saat	Zhu ve diğ., 2021

Literatür çalışmaları sonucunda bilinen ilk AnOMBR bilimsel yayının **Chen ve diğ. (2014)**'ne ait olduğu görülmüştür. Chen ve diğ. (2014), sentetik kentsel atıksuyun AnOMBR'de 160 gün süresince arıtımını araştırmışlardır. Yapılan çalışmada 0.025 m^2 yüzey alana sahip CTA membranı kullanılmış olup, sisteme dahili şekilde eklenmiştir. 0.5 M NaCl ÇÇ kullanılmış olan çalışmada iletkenliğin sabit tutulması için 5 M stok çözelti kullanılmış ve iletkenlikte azalma gözlemlendiğinde stok ÇÇ çözeltisinden sirkülasyon sağlanmıştır. %96 TOK, %100'e yakın TP ve %62 NH_3-N giderimi görülen çalışmada 0.21 L CH_4/g KOİ üretimi sağlanmıştır. Çalışma sonunda düşük kirlilikteki atıksuların arıtılmasında AnOMBR kullanımının uygun olabileceğine dikkat çekilmiştir.

Gu ve diğ. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, 0.025 m^2 yüzey alana sahip CTA membranı ile 3.6 L'lik reaktörde 35^oC'de çalışılmıştır. BÇ olarak sentetik seyreltilmiş atıksu ve ÇÇ olarak 0.5 M NaCl kullanılmış olan çalışmada iletkenliğin sabit tutulması adına 5 M stok çözelti kullanılmış ve iletkenlikte azalma gözlemlendiğinde stok ÇÇ'den sirkülasyon sağlanmıştır.120 gün süren çalışmada toplam 9 döngüde işletim sağlanmıştır. Döngüler reaktördeki iletkenliğin ise 1.0 mS/cm'den 20.5 mS/cm'ye yükselmesine kadar devam etmiştir. Her bir döngü, yaklaşık 15 gün sürmüş ve döngü sonunda reaktör çökmeye bırakılmıştır. Çökelme işlemi sonrasında reaktörün üst fazı atılmış ve işletime devam edilmiştir. Tüm döngülerde J_W, 10 L/$m^{2.}$ saat'ten 3 L/$m^{2.}$saat'e düşmüştür. 90 günlük işletme sonucunda %95 KOİ giderimi elde edilebilmiştir. Reaktör içerisindeki tuzluluğun azaltılması konusunda çalışmalar yapılmasını öneren çalışmada 0.25-0.3 L CH_4/g KOİ metan üretimi sağlanmıştır.

Kim ve diğ. (2016) yaptıkları bir çalışmada AnOMBR (AnFDFOMBR) hibrit sistemi için uygun ÇÇ seçimi araştırılmış ve 0.02 m^2 alana sahip CTA İO membranı kullanılmıştır. NH_4Cl, DAP, $NaNO_3$, KCl, KH_2PO_4, SOA, üre, NH_4NO_3, MAP, KNO_3, ve $Ca(NO_3)_2$'nin ÇÇ olarak kullanıldığı çalışmada tüm ÇÇ'ler sabit 1 M konsantrasyonda hazırlanmıştır. Çalışma sonucu %90 su geri kazanımı sağlanmıştır. Her bir ÇÇ ile 10 gün çalışılmıştır. Gübre olarak kullanılabilecek ÇÇ'lerin seçimi sonrasında anaerobik aktivite BMP testi ile İO performans ise kesikli İO çalışmaları ile değerlendirilmiştir. İO performans çalışmaları sonucunda en yüksek J_S'nin üre'de (257.7 g/$m^{2.}$saat), en düşük J_S'nin ise MAP'da (1.15 g/$m^{2.}$saat) olduğu görülmüştür. J_W'lere bakıldığında ise en yüksek değerin KCl'de (11.13 L/$m^{2.}$saat), en düşük değerin ise ürede (2.12 L/$m^{2.}$saat) olduğu görülmüştür. BMP çalışmaları sonucunda en yüksek

biyogaz üretiminin MAP'ta (430 mL CH_4) olduğu görülmüş olup çalışmalar sonucunda en uygun ÇÇ'nin MAP olduğuna karar verilmiştir.

Hou ve diğ. (2017) AnOMBR sistemine eklenen mikrobiyal geri kazanım hücresi (MRC) ile nütrient geri kazanımı ve AnOMBR sistemine MEC (mikrobiyal elektroliz hücresi) eklenerek glikoz içeren sentetik atıksu arıtımını hedeflediği çalışmada, 4.5 L reaktör hacmi ile 70 gün çalışma gerçekleştirmiş ve çalışma sonunda AnOMBR–MRC sistemi ile %90 su geri kazanımı sağlanmıştır. 0.272 m^2 yüzey alana sahip CTA membranı kullanılan çalışmada 0.5 M NaCl ÇÇ olarak kullanılmıştır. Reaktörde 0.15 L CH_4/g KOİ ortalama CH_4 üretimi gözlemlenmiştir. Tuzluluk seviyesinin azaltılması amacıyla MEC sistemi eklenen reaktörde tuzluluk seviyesinin 12.57–12.7 mS/cm'de ancak tutulabildiği görülmüştür. MEC eklenmiş çalışmada su akısının 10 L/m^2·saat'ten 3.8 L/m^2·saat'e; MRC eklenen sistemde ise su akısının 8.7 L/m^2·saat'ten 4.0 L/m^2·saat'e düştüğü gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda giderim verimlerinin TP: >99, KOİ: >93, NH_4^+-N: %25–45 aralığında olduğu görülmüştür.

Kim ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, AnFDFOMBR ile UF sistemlerini birleştirerek ÇÇ seçiminin arıtım performansına ve mikrobiyal topluluk yapısına olan etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma 55 gün sürdürülmüş ve 6 L reaktör, 2 L ÇÇ hacimleriyle çalışılmıştır. NH_4Cl, DAP, $NaNO_3$, KCl, KH_2PO_4, SOA üre, NH_4NO_3, MAP, KNO_3 ve $Ca(NO_3)_2$ ÇÇ olarak seçilmiş ve sabit 1 M konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır. İO membranı olarak 0.02 m^2 yüzey alana sahip CTA membranı seçilmiştir. Çalışma sonucunda %90 su geri kazanımı sağlanmış ve 2 büyük problem olduğu not düşülmüştür. Bunlardan ilkinin, İO sistemleri ile çalışılmasından kaynaklı yüksek membran kirlenmesi; ikincisinin ise J_S'den kaynaklı anaerobik aktivitede düşüş gözlemlenmesi olduğu belirtilmiştir. Membran kirlenmesinin ÇÇ'den bağımsız olarak gerçekleştiği, fakat mikroorganizma kaynaklı kirlenme açısından farklılıklar gösterdiği görülmüştür. Anaerobik aktivitenin ve çamur kompozisyonunun nütrient birikmesinden etkilendiği rapor edilmiştir.

Li ve diğ. (2017a) tarafından AnOMBR'lerde CH_4 üretiminde J_S'nin etkisinin araştırıldığı çalışmada, ÇÇ olarak KCl, KH_2PO_4 ve KNO_3 1 M sabit konsantrasyonda kullanılmıştır. 0.02 m^2 yüzey alana sahip CTA İO membranı kullanılan çalışmada, reaktör ve ÇÇ hacmi 1 L seçilerek 24 saat kesikli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. KCl, KH_2PO_4 ve KNO_3 için sırasıyla 2.4, 2.6 ve 12.2 g/m^2·saat J_S değerleri gözlemlenmiştir. 20 gün süren BMP çalışmaları sonucunda en yüksek CH_4 üretimi KNO_3'te (238 mL) gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda

ÇÇ'lerin J_S değişimlerinin arke topluluklarında dikkate değer bir değişim göstermediği, asıl değişimin bakteriyel topluluklarda olduğuna dikkat çekilmiştir.

Li ve diğ. (2017b) yaptıkları çalışmada, sentetik tekstil atıksuyunun AnOMBR ile arıtılmasını incelemiştir. BÇ olarak, Lanaset red G. Gr. boyasını içeren sentetik tekstil atıksuyu, ÇÇ olarak ise 0.1 M $MgCl_2$ kullanılmıştır. CTA membranı kullanılarak yapılan çalışma sonucunda J_W'nin 9.63 L/m^2·saat'ten 1.98 L/m^2·saat'e düştüğü gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda %100 renk giderimi ve % 99.4 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Wang ve diğ. (2017a) tarafından yapılan batık MF ile AnOMBR'nin birlikte kullanıldığı çalışmada, sentetik kentsel atıksuyun arıtımı incelenmiştir. ÇÇ olarak 0.5 M NaCl ve 0.25 m^2 yüzey alana sahip CTA İO membranı kullanılmıştır. 100 gün süreyle çalışan sistemde %75 su geri kazanımı sağlanmış ve %39 – 50 aralığında NH_4^+-N ve %90 TP giderimi gözlemlenmiştir. Reaktörde 0.25 – 0.28 L CH_4/g KOİ CH_4 üretimi elde edilmiştir.

Wang ve diğ. (2017b) tarafından yapılan çalışmada, AnOMBR sisteminde kimyasal temizleme prosedürleri karşılaştırılmış ve İO üzerindeki etkileri incelenmiştir. ÇÇ olarak NaCl ve BÇ olarak sentetik atıksuyun kullanıldığı bu çalışma dahilinde, kimyasal temizleme gerçekleştirebilmek adına sitrik asit ($C_6H_8O_7$), EDTA, hidroklorik asit (HCl), SDS, sodyum hidroksit (NaOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmıştır. Çalışma sonucunda en yüksek temizleme verimi H_2O_2 ile (%100) gerçekleşmesine rağmen, uzun süreli temasta membran yüzeyine kalıcı zarar verildiği not edilmiştir.

Wu ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmada, azatloprin, siklofosfamid, doksorubisin, epirubisin, flutamid, metotreksat, mitotan ve tamoksifen ilaç aktif maddeleri içeren sentetik atıksu kullanılarak atıksudaki tuzluluk ve sitostatik ilaçların mikrobiyal aktiviteye etkisi araştırılmıştır. Çalışmada ÇÇ olarak NaCl kullanılmıştır. Sistemde 5 mS/cm iletkenlik değerinin altında (5.gün) 0.15 L CH_4/g KOİ CH_4 verimine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. 24 mS/cm iletkenlik değerine ulaşıldığında ise CH_4 veriminin 0.18 L CH_4/g KOİ'ye yükseldiği görülmüştür.

Zhang ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmada, içeriğinde $C_6H_{12}O_6$, NH_4Cl ve KH_2PO_4 bulunduran sentetik bir atıksuyun AnOMBR ve AnOMEBR ile arıtımını incelemişlerdir. Bu çalışmada ÇÇ olarak 2 M $Mg(CH_3COO)_2$ kullanılmış ve çalışma 42 gün sürdürülmüştür. Reaktör hacminin 6.8 L, ÇÇ hacminin 1.8 L olduğu çalışmada 0.15 m^2 yüzey alana sahip CTA İO membranı

kullanılmıştır. AnOMBR ve AnOMEBR sistemlerinde su akısı sırasıyla 3.8–1.09 L/m²·saat ve 3.53–1.09 L/m²·saat aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda AnOMBR ile %96 KOİ, %51.43 NH_4^+-N, %73.22 TP; AnOMEBR ile %98 KOİ, %57 $NH4^+$-N, %77.29 TP giderim sağlanmıştır.

Chang ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmada, fosfor giderimi sağlamak amacıyla MF-AnOMBR-MD hibrit sistemi geliştirmişlerdir. Bu çalışmada İO için CTA, MF için polivinilidenflorit (PVDF) ve membran distilasyon (MD) için politetrafloroetilen (PTFE) membranları kullanılmıştır. 43 gün süren çalışmada ÇÇ olarak 1.5 M $MgSO_4$ kullanılmış ve çalışma süresince konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Çalışmanın ilk 15 günü süresince 0.27 m^2'lik etkin membran yüzey alanı kullanılmış ve sonrasında ise bu alan 0.351 m^2'ye çıkartılmıştır. 30. günde MF sisteme dahil edilerek reaktör içerisindeki tuz birikiminin azaltılması sağlanmıştır. Çalışma sonunda % 99.9 KOİ, % 96 azot ve %98 fosfor giderimi sağlanmıştır.

Wang ve diğ. (2018) yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, azatloprin, siklofosfamid, doksorubisin, epirubisin, flutamid, metotreksat, mitotan ve tamoksifen ilaç aktif maddeleri içeren sentetik atıksu kullanılarak bu ilaç aktif maddelerin AnOMBR sistemi ile arıtımı incelenmiştir. Çalışma sonucunda ilaç aktif maddelerin tümünün giderildiği gözlemlenmiştir. İşletim süresi boyunca 0.15 ile 0.25 L CH_4/g KOİ üretimi gerçekleşmiş, J_W ise 10.5 ile 1.5 L/m^2·saat aralığında değişmiştir.

Chang ve diğ, (2019a) yaptıkları çalışmada, mezofilik şartlarda AnOMBR sistemine MF ve MD sistemlerinin dahil edilmesi ile sentetik kentsel atıksuyun arıtımı incelenmiştir. Çalışmada fosfat geri kazanımı hedeflenmiştir. ÇÇ olarak $MgSO_4$ kullanılmıştır. MF membranı 30. günde sisteme dahil edilmiştir. MF permeatından 0.4 mol/L NaOH kullanılarak pH'ın ayarlanmasıyla fosfat geri kazanılmıştır. pH ayarı yapılmış MF permeatı, 1 saat boyunca manyetik bir karıştırıcı kullanılarak hafifçe karıştırılmış ve struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) içeren çökeltileri geri kazanmak için 0.45 µm cam filtrelerden süzülmüştür. Geri kazanılan katılar, bir desikatörde oda sıcaklığında hava ile kurutulmuş ve süzüntüler analiz için 4°C'de saklanmıştır. Fosfat geri kazanım miktarı, pH'a bağlı olarak 5 ile 60 mg/L olarak belirlenmiştir. MF sisteminin dahil edilmesi ile reaktör içerisindeki tuzluluk artışının engellendiği, ÇÇ geri kazanımının ve biyogaz eldesinin mümkün olduğu belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada yüksek organik yükleme yapılarak arıtma performansı incelenmiştir.

Chang ve diğ, (2019b) yaptıkları çalışmada, yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktör (YAÇYAR) ile AnOMBR sisteminin birleştirilmesi ile oluşan hibrit sistemin sentetik kentsel atıksu arıtımında kullanılması incelenmiştir. Sistemde kullanılan çamur 1.5 ay boyunca aklime edilmiştir. Anaerobik biyoreaktör, 0.5 L hacminde olup HRT'si 2.2 gündür. Çalışmanın 25. gününde MF membranı dahil edilmiştir. MF süzüntüsünde farklı pH değerleri çalışılarak nütrient geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. MF sisteme dahil edilmeden önce (20.gün) ve sonra (30.gün) sistemden örnekler alınarak mikrobiyal topluluk yapısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucuda asetoklastik Methanosaeta'nın baskın tür olduğu belirlenmiştir. pH 9 − 12 aralığında 57 − 105 mg/L fosfat geri kazanımı sağlanmıştır.

Wang ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada, farklı NaCl konsantrasyonları (0.25, 0.5, 1 ve 2 M) ÇÇ olarak kullanılmış, sentetik kentsel atıksu arıtımı incelenmiştir. Sisteme MF eklenerek arıtma verimlerinde ve J_W'de artış sağlanması hedeflenmiştir. J_W dikkate alındığında farklı konsantrasyonlarda farklı J_W değerleri gözlemlenmiştir (4.2–1.85 L/m^2·saat (0.25 M); 7.6–2.3 L/m^2·saat (0.5 M); 13.8–5.0 L/m^2·saat (1 M); 17–3 L/m^2·saat (2 M)). En yüksek RSF değeri 2 M ile yapılan çalışmada gözlemlenmiştir.

Zhang ve diğ. (2019) tarafından yapılan çalışmada, ÇÇ olarak 2 M $Mg(CH_3COO)_2$ kullanılmış olup, AnOMBR'de çözünmüş gaz transferi ve enerji geri kazanımı incelenmiştir. Farklı CTA membranları (CTA-ES ve CTA-NW), farklı membran yerleştirme düzenleri (AL-DS, AL-FS), farklı sıcaklıklar (25 ve 30 ^oC) ve farklı giriş konsantrasyonları (3 g/L, 6 g/L, 9 g/L) çalışılmıştır. Çalışma sonunda CTA membranının çözünmüş H_2 gazının nüfuz etmesine izin verdiği ve ÇÇ tarafındaki H_2 gazının BÇ tarafındaki H_2'den daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu da H_2 kısmi basıncını düşürdüğünden anaerobik arıtma için avantaj sağlamıştır. Az miktarda çözünmüş CO_2'nin (ÇÇ tarafında yaklaşık 7 mg/L, BÇ tarafında ise 56 mg/L ile 256 mg/L arasında) CTA membranından geçtiği belirtilmiştir. CTA membranının farklı çalışma koşullarında çözünmüş CH_4'ün geçişini yaklaşık %100 engellediği belirtilmiştir. En yüksek CH_4 verimi, 6 g/L KOİ konsantrasyonunda ve 35°C'de görülmüştür (0.256 L CH_4/g KOİ). Bunun AnOMBR'nin konvansiyonel anaerobik arıtmada çözünmüş CH_4 sorununu çözebileceği ve enerji geri kazanımında etkin bir potansiyele sahip olduğu not edilmiştir.

Gao ve diğ. (2020) yaptıkları çalışmada, ÇÇ olarak farklı konsantrasyonlarda (0.5-1-1.5 M) NaCl kullanmış ve kentsel atıksuyun AnOMBR sistemi ile arıtılması araştırılmıştır. Çalışma sonucunda %96 KOİ, %88 NH_4^+-N ve %100 TP giderimi sağlanmıştır. J_W değerinin 1.5 M

konsantrasyonda 13 L/m^{2}·saat'ten 3,2 L/m^{2}·saat'e, 1 M konsantrasyonda 10 L/m^{2}·saat'ten 1 L/m^{2}·saat'e; 0,5 M konsantrasyonda ise 6 L/m^{2}·saat'ten 2,5 L/m^{2}·saat'e düştüğü gözlemlenmiştir. 10 gün süren çalışmada reaktördeki iletkenlik 3–8 mS/cm aralığında değişim göstermiştir. Çalışma sonunda 1 M NaCl'nin en uygun konsantrasyon olduğu belirlenmiştir.

Nguyen ve diğ. (2020) yaptıkları çalışmada; hibrit AnOMBR-MD sistemi ile su ve nütrient geri kazanımını incelemiştir. ÇÇ olarak Na_3PO_4 (0.2 M) ve EDTA-2Na (0.45 M) karışımı ve membran olarak da 0.12 m^2 yüzey alana sahip CTA İO membranı kullanılmıştır. Çalışma sonucunda %99'dan fazla KOİ, PO_4^{-3}-P ve NH_4^{+}-N giderimi elde edilmiştir. 45 gün çalıştırılan sistemde 4.01 L/m^{2}·saat sabit akı elde edilmiştir. Ayrıca sisteme dahil edilen MF prosesi ile nütrient geri kazanımı sağlanmıştır. AnOMBR ile elde edilen seyreltilmiş ÇÇ ise MD prosesi ile arıtılarak 2.48 L/m^{2}·saat su akısı ile %99.99 tuz giderimi sağlanmıştır.

Arcanjo ve diğ. (2021) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, membran distilasyon (MD) sistemi entegre edilen bir anaerobik osmotik membran biyoreaktörünün (AnOMBR-MD) performansının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. MD modülünün entegre edilmesi ile yüksek kaliteli süzüntü suyu elde edilmesi hedeflenmiştir. ÇÇ olarak 2 M NaCl kullanılmıştır. Söz konusu arıtma prosesi ile 7 adet ilaç aktif maddenin (17a-etinilestradiol, betametazon, fenofibrat, flukanazol, ketoprofen, loratadin, prednizon) giderimi araştırılmıştır. Çözünmüş organik karbon ve PO_4^3-P'ın giderim verimleri sırasıyla %97.2 ve %98 olarak elde edilmiştir. NH_4^{+}-N ise anaerobik arıtma ile giderilemediği için biyoreaktörde birikime uğramıştır. Çalışmada ayrıca, biyoreaktörde biriken tuza bağlı olarak mikrobiyal türlerdeki değişim de araştırılmıştır. Arıtma sistemi ile %96.4'ün üzerinde ilaç aktif madde giderimi elde edilmiştir.

Gao ve diğ. (2021) ham aktif çamur arıtımında su ve enerji geri kazanımını inceledikleri çalışmalarında ÇÇ olarak farklı konsantrasyonlarda (0.5–0.75–1–1.5 M) NaCl kullanmışlardır. İO membranı olarak CTA membranı kullanılmış ve etkili membran yüzey alanı 0.07 m^2 olarak seçilmiştir. Çalışma süresince 0.5 ve 0.75 M konsantrasyonlarda su akısı sabit bir azalma göstermekle birlikte 1 ve 1.5 M çalışmalarda ani bir akı düşüşü gözlemlenmiştir. Başlangıç J_w değeri, konsantrasyona bağlı olarak en düşük 0.5 M değerinde (5.78 L/m^{2}·saat), en yüksek ise 1.5 M değerinde (17.4 L/m^{2}·saat) görülmüştür.

Bacaksız ve diğ. (2021) yaptıkları çalışmada, ÇÇ olarak AHP analizi sonucu en yüksek skoru alan HCOONa ve $CaCl_2$ ile uzun süreli AnOMBR çalışmaları gerçekleştirerek bira atıksuyunun

arıtımını incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda ÇÇ olarak HCOONa kullanılan çalışmada % 48 − 90 KOİ giderimi, ÇÇ olarak $CaCl_2$'nin kullanıldığı çalışmada ise %31 − 54 KOİ giderimi gözlemlenmiştir. Çalışmada 0.25-0.35 L CH_4/g KOİ CH_4 verimine ulaşılmıştır.

Ricci ve diğ. (2021) yaptıkları çalışmada, kentsel atıksu (gerçek) arıtımı için AnOMBR sistemini bir MD sistemi ile entegre ederek kullanmışlardır. Sistemde, çekme çözeltisi olarak 2 M NaCl kullanılmıştır. Sistemin organik madde, fosfor ve amonyum azotu giderim verimleri sırasıyla %91, %95 ve %71'dir. AnOMBR-MD sisteminde 7 adet ilaç aktif maddenin tamamı için %96'dan daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Biyoreaktör içindeki alkalinite birikiminin, çözelti pH'ında (8.0 – 8.4) önemli bir değişikliği önleyerek UYA'ların metanojenik performans üzerindeki etkilerini azalttığını raporlamışlardır. Ayrıca, MD distilatı, Escherichia coli dahil olmak üzere, Brezilya yasaları ve ABD EPA'nın tavsiyelerinde belirtilen içme suyu standartları için değerlendirilen dokuz parametreden sekizini sağlamıştır. Sonuç olarak, bu yeni AnOMBR-MD'nin kentsel atıksuların arıtılması için uygun bir alternatif olduğu ve yüksek kaliteli bir distilat ürettiği kanıtlanmıştır.

Schneider ve diğ. (2021) yaptıkları çalışmada, gerçek ve sentetik bira atıksuyunun harici İO-AnMBR sistemi ile arıtılabilirliğini ve geri kazanımını araştırmışlardır. CH_4 üretim potansiyelini belirlemek üzere BMP deneyleri yürütmüşlerdir. Hem BMP hem de İO-AnMBR deneyleri için, gerçek ve sentetik bira atıksuyu kullanılmıştır. ÇÇ olarak farklı konsantrasyonlarda (0.01, 0.015, 0.05, 0.1 ve 0.15 M) NaCl kullanılmıştır. İşletme süresince (110 gün) OLR kademeli olarak artırılmış ve HRT 20 günden 2.5 güne düşürülmüştür. HRT'nin 20 gün olduğu ilk deneysel çalışmalarda membranlar olmadan çalışılmıştır. Daha sonraki periyotlarda membranlar reaktöre entegre edilmiştir. Gerçek ve sentetik atıksu ile çalışılan her iki İO-AnMBR sisteminde de CH_4 üretimi, membranlar entegre edildiğinde dokuz kata kadar artmıştır. Gerçek ve sentetik bira atıksuları için gaz üretim değerleri sırasıyla 276.3 ± 37.7 mL CH_4 /g KOİ ve 305.6 ± 0.8 mL CH_4 /g KOİ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan yola çıkarak, İO-AnMBR sisteminin bira atıksuyu arıtımında kullanılabileceği belirtilmiştir.

Zhu ve diğ. (2021) ÇÇ olarak $MgCl_2$ ve NaCl kullandığı çalışmalarında, ÇÇ'nin membran kirlenmesine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada İO membranı sisteme harici olarak dahil edilmiştir. 40 cm^2 efektif İO membranı alanı ile 27 gün çalıştırılan sistem sonunda, $MgCl_2$ ile çalıştırılan sistemin daha ciddi membran kirlenmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bunun

yanısıra reaktör içerisindeki tuzluluk oranının $MgCl_2$ ile yapılan çalışmada daha düşük olduğu görülmüştür.

AnOMBR'de membran kirlenmesinin araştırıldığı literatür çalışmaları ise Tablo 2.10'da verilmiştir.

Tablo 2.10: Literatürde AnOMBR'de membran kirlenmesi ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalar.

Araştırma Kounusu	**Sistem**	**İşletim Durumu**	**Membranda kirlilik ölçüm yöntemi**	**Kirlenmeye Etkisi**	**Kaynak**
Zayıf atıksuların arıtımında mezofilik şartlarda AnOMBR kullanımını araştırılması	AnOMBR	ÇÇ olarak NaCl kullanılmış ve 35ºC'de çalıştırılmıştır.	SEM, EDX, FTIR	Membran kirlilik tabakasında protein, polisakkarit ve polisakkarit benzeri madde bulunduğu gözlemlenmiştir.	Gu ve diğ., 2015
MF destekli AnOMBR'de inorganik ÇÇ'lerin TFC membranının performansı üzerindeki etkilerini araştırılması	AnOMBR+MF	NaCl ve $MgCl_2$ kullanılarak AnOMBR-MF sistemi çalıştırılmıştır.	SEM, EDX, CLSM	Membranların aktif tabakasında çok daha yoğun biyokirlenme olduğu, Ca^{2+} ve Mg^{2+}'nin EPS'lerle oluşturabildikleri katyonik köprüler nedeniyle biyolojik kirliliği artırabileceği belirlenmiştr.	Hu ve diğ., 2017
Zayıf atıksuların arıtımında AnOMBR-MF kullanımını araştırılması	AnOMBR+MF	ÇÇ olarak NaCl kullanılarak AnOMBR işletilmiştir.	SEM, EDX, CLSM	Mikroorganizmaların ve polisakkaritlerin biyolojik kirleticilerin ana bileşeni olduğu, proteinlerin ise sadece bazı noktalarda gözlemlenebildiği ve İO membranında biyo-kirlenme ve inorganik çökelme varlığı belirlenmiştir.	Wang ve diğ., 2017
UASB-AnOMBR-MF hibrit sisteminin kullanılabilirliği ve membran kirlenmesi	UASB-AnOMBR-MF	ÇÇ olarak $MgSO_4$ kullanılmış, AnOMBR ve UASB-AnOMBR-MF sistemleri çalıştırılmıştır.	FEEM	UASB-AnOMBR sisteminde daha düşük membran kirlenmesi gözlemlenmiştir.	Chang ve diğ., 2019
AnOMBR'lerde İO membranın J_W'sinni membran kirlenmesinde etkilerinin değerlendirilmesi	AnOMBR+MF	ÇÇ olarak NaCl kullanılmış ve 2 aşamalı AnOMBR çalışılmıştır.	CLSM	Artan ÇÇ konsantrasyonu ile membranda kirliliğin arttığı, biyokirleticilerin bileşenlerinin proteinler, β-D-glukopiranoz polisakaritleri ve mikroorganizmalar, olduğu görülmüştür.	Wang ve diğ., 2019
AnOMBR-TO hibrit sisteminin filtrasyon performansı ve kirlenme davranışı incelenmesi	AnOMBR+MF+TO	R1: TO ünitesi olmayan AnOMBR; R2: TO üniteli AnOMBR hibrit sistemi; R3:ÇÇ'ye EDTA eklenen TO üniteli AnOMBR hibrit sistem, R4: 5 günde bir periyodik olarak NaClO kimyasal temizliği yapılan TO üniteli AnOMBR hibrit sistem	SEM, EDX	R2, R1'den daha fazla membran kirlenmesine uğramıştır. R3 membran kirlenmesini azaltması için kullanılmasına rağmen daha kalın biyofilm tabakası oluşturmuştur.	Wang ve diğ., 2020
Atık aktif çamur arıtımında AnOMBR ve AnOMBR-MEC kullanımı	AnOMBR+ MEC	ÇÇ olarak NaCl'nin farklı konsantrasyonları (0,5 ; 0,75 1 ; 1,5 M) ve farklı sıcaklık değerlerinde AnOMBR işletilmiştir.	FTIR, SEM, EDX, EEM	Artan ÇÇ konsantrasyonu ile membranda kirliliğin arttığı,0.75 M'dan yüksek konsantrasyonlarda yüksek membran tıkanması gözlemlendiği not düşülmüştür.	Gao ve diğ., 2021

*SEM-EDX: Taramalı Elektron Mikroskobu; FTIR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi; FEEM: Floresan Uyarma-Emisyon Matrisi Spektrofotometresi; CLSM: Konfokal Lazer Taramalı Mikroskop

Gu ve diğ. (2015) yılında yaptıkları çalışmada, zayıf atıksuların arıtımında mezofilik şartlarda AnOMBR kullanımını araştırılmıştır. Kirli membranlarda yapılan EDX analizi sonrasında

karbon (%43.1), oksijen (%26.3), azot (%18.1), kalsiyum (%6.5) ve fosforun (%4.3) membran kek tabakasında yoğun olarak bulunan elementler olduğu görülmüştür. CTA membranı N içermediğinden, çok daha düşük konsantrasyonda Ca ve P varlığı ile birlikte yüksek N içeriği, biyolojik kirlilik ve inorganik kirlenmenin bir arada bulunduğu göstermektedir. FTIR analizi sonucunda kirlilik tabakasında protein kaynaklı kirlenmenin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, polisakkaritlerin veya polisakkarit benzeri maddelerin varlığına atfedilen bağlar gözlemlenmiştir.

Hu ve diğ. (2017)'nin MF destekli AnOMBR'de inorganik ÇÇ'lerin TFC membranının performansı üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmada, ÇÇ olarak NaCl ve $MgCl_2$ kullanmışlardır. Bu çalışma sonucunda, NaCl-reaktörü ve $MgCl_2$-reaktörü arasında aktif tabaka (AL) ve destek tabaka (SL) yerleşim düzeninde önemli farklılıklar olduğu fakat $MgCl_2$-reaktöründe Mg bulunması dışında, her iki reaktörde de kirlenmiş İO membranları üzerindeki elementlerin bileşiminde önemli farklılık bulunmadığı belirtilmiştir. Her iki reaktörde de kirlenmiş İO membranların SL'sinde biyokirlenmeye sebep olacak maddelerin bulunmadığı; AL'de ise yoğun bir biyokirlenme olduğu gözlemlenmiştir. İnorganik kirlenmenin (scaling) SL'deki ana kirlenme olduğu, biyokirlenmenin ise ÇÇ olarak inorganik tuzlar uygulanan AnOMBR'lerin AL kirlenmesinde önemli bir rol oynadığı not edilmiştir. AL üzerindeki kirlenme tabakasının $MgCl_2$-reaktöründe NaCl-reaktöründekine kıyasla çok daha kalın olduğu gözlemlenmiştir (40 mm'ye karşı 30 mm). Bu duruma Ca^{2+} ve Mg^{2+}'nın EPS'lerle oluşturdukları biyokirlenmenin neden olduğu not edilmiştir.

Wang ve diğ. (2017) tarafından düşük kirliliğe sahip atıksuların arıtımında AnOMBR-MF kullanımının araştırıldığı çalışmada, AnMF-OMBR'nin 101 günlük çalışmasından sonra İO membranında kirlenme tabakası gözlemlenmiştir. Kirlenmiş membranın EDX sonuçları C (%51.8), O (%29.7), N (%6.5), Na (%3.3), S (%2.7), P (%2.5), Cl (% 1.2) ve Ca (% 0.9) olarak rapor edilmiştir. Temiz CTA membranında N bulunmadığı göz önüne alındığında, kirlenme tabakasında N, P ve Ca'nın varlığı, İO membranında biyokirlenme ve inorganik kirlenmenin (scaling) oluştuğunu göstermektedir. Biyofilm tabakası kalınlığının yaklaşık 180 µm olduğu ve bunun, aynı kirletici konsantrasyonuna sahip düşük kirlilikteki atıksuları arıtmak için kullanılan OMBR'lerdekinden çok daha kalın olduğu belirtilmiştir. Mikroorganizmaların ve polisakkaritlerin kirliliğin ana bileşeni olduğu belirlenmiştir.

Chang ve diğ. (2019) gerçekleştirdikleri çalışmada, UASB-AnOMBR ile MF proseslerini birleştirmiş ve kullanılabilirliği ile birlikte kirlenmeye olan etkisi araştırılmıştır. Yukarı akışlı çamur yataklı biyoreaktörde membran ile çamur yatağı birbirine temas etmediğinden, membran kirlenmesinin çok yüksek olmadığı gözlemlenmiştir. Yapılan FEEM (floresan uyarma-emisyon matrisi spektrofotometresi) analizi sonucunda, membran yüzeyinde EPS ve SMP görüldüğü, içerik olarak bakıldığında hümik ve fulvik asit benzeri maddeler olduğu not edilmiştir. Bu maddelerin, AnOMBR sistemi ile arıtım sonucu incelenen membranda çok daha yoğun olduğu gözlemlenmiştir. Sistem, fiziksel temizleme sonrasında %8 akı düşüşü yaşamıştır. Bunun da kek tabakasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Wang ve diğ. (2019) AnOMBR'lerde J_W'nin membran kirlenmesi üzerindeki etkilerini değerlendirmek ve J_W'yi artırmak, amacıyla bir çalışma yapmışlardır. İO membranı üzerindeki kirlilik tabakasının kalınlığı, 1 M ve 2 M ÇÇ konsantrasyonlarında benzer olmasına rağmen, polisakkaritler ve proteinler dahil organik kirleticilerin, 1 M ÇÇ konsantrasyonunda çok daha az olduğunu ve 1M'lik ÇÇ konsantrasyonunda kirlenme tabakasının daha gözenekli olduğunu not etmişlerdir. CLSM analizi sonucunda membran yüzeylerindeki biyofilm tabakasının kalınlığının, sırasıyla 0.25, 0.5, 1 ve 2 M'lik ÇÇ konsantrasyonları için 35.20, 64.65, 84.44 ve 96.51 μm olduğu belirtilmiştir. Çalışma sonucunda, ÇÇ konsantrasyonlarının artmasıyla artan kirlenme tabakası kalınlığının AnOMBR'lerde artan ÇÇ konsantrasyonlarının biyokirlenmeyi daha şiddetli hale getirdiğini ortaya koyduğunu saptamışlardır. Proteinler, β-D-glukopiranoz polisakaritleri ve mikroorganizmaların, biyokirleticilerin baskın bileşenleri olduğu görülmüştür.

Wang ve diğ. (2020) yaptıkları çalışmada, ÇÇ'yi yeniden konsantre etmek için TO ünitesi ile hibrit bir AnOMBR sisteminde membran kirlenmesini araştırmışlardır. Sistemin periyodik kimyasal temizliği her beş günde bir yapılmıştır. Yapılan çalışmaya göre, AnOMBR-TO sisteminde hem inorganik kirlenmeye (scaling) hem de biyofouling'e duyarlı olduğu belirlenmiştir. R1: TO ünitesi olmayan AnOMBR; R2: TO üniteli AnOMBR hibrit sistemi; R3: ÇÇ'ye EDTA eklenen TO üniteli AnOMBR hibrit sistem, R4: 5 günde bir periyodik olarak NaClO kimyasal temizliği yapılan TO üniteli AnOMBR hibrit sistem olmak üzere 4 sistem karşılaştırılmıştır. Kimyasal temizlik amacıyla 2 L NaClO solüsyonu (50 mg/L) peristaltik pompa aracılığıyla modülde 15 dakika sirküle edilmiştir. Membran kirlenmesi açısından, R1 ve R2 karşılaştırıldığında, R2'deki membran kirlenmesinin R1'den daha şiddetli olduğu

gözlemlenmiştir. R1 ve R2'de membran yüzeyindeki kirletici tabaka kalınlığı sırasıyla 61.68 ± 1.92 μm ve 57.33 ± 0.38 μm olarak not edilmiştir. R2'de biyofilm tabakasının birikimine bağlı olarak biyokirlenme olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebi olarak ÇÇ'deki düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin membran yüzeyinde birikimi belirtilmiştir. Bakterilerin ÇÇ'de biriken besin maddelerini kullanması ve böylece EPS gibi metabolitleri salgılamasıyla membran destek tabakası içinde biyofilm büyümesini kolaylaştırmaktadır. R3 düzeninde EDTA'nın ÇÇ'ye eklenmesi ile mikroorganizmaların kullanacağı organik madde miktarı arttığından biyofilm tabakasının arttığı gözlemlenmiştir. NaClO ile periyodik yıkama yapılan R4 düzeninde biyofilm tabakasının azaltıldığı ve bu yöntemin membran tıkanmasının engellenmesinde kullanılabileceği not düşülmüştür.

Gao ve diğ. (2021) tarafından yürütülen çalışmada membran yüzeyinde yapılan FTIR ve SEM analizleri sonucunda konsantrasyonla paralel olarak membran yüzeylerinde biyokirlenmenin arttığı gözlemlenmiştir. FTIR spektrumlarına göre, proteinlerin, hümik asitlerin ve polisakkaritlerin membran kirlenmesinin bileşenleri olduğu belirtilmiştir. İO membran yüzeylerindeki kirlilik tabakasının kalınlığı, sırasıyla 0.5 M, 0.75 M, 1.0 M ve 1.5 M ÇÇ konsantrasyonları için 23.07, 36.45, 43.84 ve 61.22 μm olarak rapor edilmiştir. EDX sonuçları karbon ve oksijenin kirleticiler içerisinde büyük bir paya sahip olduğunu göstermiş ve bu da AnOMBR'de biyokirlenmenin daha önemli bir rol oynadığını ortaya koymuştur. Çalışma sonunda 0.75 M'dan yüksek konsantrasyonlarda yüksek membran kirlenmesi gözlemlendiği not düşülmüştür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ATIKSU VE ÇAMUR KARAKTERİZASYONU

3.1.1. Mezbaha Atıksuyu Karakterizasyonu

Kesikli İO çalışmalarında kullanılacak olan sentetik atıksuyun içeriğinin belirlenmesi amacıyla öncelikle Kocaeli'nde yer alan bir mezbahadan atıksu temin edilmiştir. Atıksu karakterizasyonu Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1: Mezbaha atıksuyu karakterizasyonu.

Parametre	**Dengeleme havuzu**	**DAF çıkışı**
pH	6.55	6.52
İletkenlik (µS/cm)	1906	2225
Toplam Sertlik (mg $CaCO_3$/L)	900	600
KOİ (mg/L)	4580	3910
AKM (mg/L)	1940	1160
UAKM (mg/L)	1700	1010
TKM (mg/L)	5294	3912
TUKM (mg/L)	4500	3005
Toplam Alkalinite (mg $CaCO_3$/L)	1500	1400
Klorür (mg/L)	200	175
TKN (mg/L)	269	235
NH_3-N (mg/L)	210	196
Yağ-gres (mg/L)	-	224
Sülfat (mg/L)	282	211

*DAF: Çözünmüş hava flotasyonu

3.1.2. Sentetik Atıksu Karakterizasyonu

Kesikli dahili İO çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanan sentetik atıksu, Stephenson ve Lester (1985)'in çalışmalarında yer alan atıksu kompozisyonu dikkate alınarak hazırlanmıştır. İlgili çalışmada hazırlanan sentetik atıksuda KOİ değeri 2500 mg/L olarak belirtilmiş olup, reçeteki kimyasal maddelerin miktarları, tez çalışması kapsamında 5000 mg/L KOİ konsantrasyonunu sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Stephenson ve Lester (1985) çalışmasında yer alan atıksu kompozisyonu Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Sentetik mezbaha atıksuyu kompozisyonu (Stephenson ve Lester, 1985).

Kimyasal	**Konsantrasyon (mg/L)**
Meat extract	1950
Gliserol	200
Amonyum klorür	360
Sodyum klorür	50
Potasyum dihidrojen ortofosfat	30
Kalsiyum klorür	24
Magnezyum sülfat	7.5

Hazırlanan sentetik mezbaha atıksuyu, iz element çözeltisinin eklenmesiyle desteklenmiştir. İz element çözeltisi Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3: İz element kompozisyonu (Stephenson ve Lester, 1985).

Parametre	**Birim**	**Değer (susuz formül)**
Kobalt Nitrat	g/L	2.0
Demir (II) Klorür	g/L	2.0
Etilendiamintetraasetik Asit (EDTA)	g/L	1.0
Mangan Klorür	g/L	0.5
Sodyum Selenat	g/L	0.1
Amonyum Molibdat	g/L	0.09
Borik asit	g/L	0.05
Nikel Klorür	g/L	0.05
Çinko Klorür	g/L	0.05
Bakır Nitrat	g/L	0.03
Hidroklorik Asit	g/L	1.0

Hazırlanan sentetik atıksuda, C:N:P oranı ***333/10/1*** olarak belirlenmiştir. Bu oran, anaerobik arıtılabilirlik koşullarını sağladığı için sentetik atıksuya dışarıdan azot ve fosfor ilavesi yapılmamıştır.

3.1.3. Çamur Karakterizasyonu

BMP testlerinde kullanılan aşı çamuru, İstanbul İli sınırlarında bulunan bir şekerleme endüstrisine ait anaerobik reaktörden temin edilmiştir. Temin edilen aşı çamuruna ait karakterizasyon Tablo 3.4'te yer almaktadır.

Tablo 3.4: Çamur karakterizasyonu.

Parametre	Değer
AKM (g/L)	31.7
UAKM (g/L)	27.2
UAKM/AKM	0.86
Hidrofobisite (%)	27
Viskosite (cP)	69

3.2.İSTATİSTİKSEL ANALİZ YÖNTEMİ

3.2.1. Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP)

Analitik Hiyerarşi Prosesi, diğer bir adıyla Analitik Hiyerarşi Süreci analizi, Thomas Saaty tarafından geliştirilmiş olup, önceden belirlenmiş bir amaç doğrultusunda ortaya koyulan kriterler için alternatif oluşturulması ve bu alternatifler ve kriterler ile bir hiyerarşik yapı oluşturulmasını hedef alır (Aytaç ve diğ., 2001). Diğer bir deyişle, amaç doğrultusunda oluşturulan alternatiflerin ilgili kriterlere ulaşma seviyesi belirlenerek bunların rakamsal değerler ile sıralama yapılmasını ele alır (Bacaksız ve diğ., 2021).

Saaty yöntemine göre AHP analizi, 4 basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta problem belirlenir. Sonrasında karar hiyerarşi yapısı oluşturulur. Bu yapı en tepede verilen karar, en aşağıda ise alternatifler yer alacak şekilde oluşturulmalıdır. Üçüncü basamakta karşılaştırma matrisleri hazırlanarak her bir matristeki elementin bir üst seviyedeki kriterlere göre kıyaslanması yapılır. Son basamakta ise her bir elementin karşılaştırmadan gelen öncelik değerleri alınarak bir üst seviyedeki karşılaştırma işlemi yapılır. Karşılaştırma işlemi tüm elementler ve kriterler için tekrarlanır. Sonrasında ise kriterler ve kriterlere göre sıralanmış öncelik değerleri yeni bir matris oluşturularak ilgili kriterler için en yüksek skor alan alternatif seçilir (Saaty ve diğ., 2008).

AHP analizinde bu rakamsal değerler her bir kriter için matris kurularak bu matriste bulunan tüm kriterlerde ve alternatiflere birer önem seviyesi verilerek tamamlanmaktadır. Birim değerlere karşılık gelen önem seviyeleri Tablo 3.5'te verilmiştir. Bu önem derecelerine göre oluşturulacak matris Tablo 3.6'da yer almaktadır.

Tablo 3.5: AHP önem derecesi.

Önem Derecesi	**Tanım**	**Açıklama**
1	Eşit Önem	İki seçenek de eşit seviyede katkı sağlıyorsa
2	Düşük Derecede Önem	
3	Orta Derecede Önem	Bir aktivite diğerinden çok düşük derecede daha katkı sağlıyorsa
4	Orta Üstü Derecede Önem	
5	Yüksek Derecede Önem	Bir aktivite diğerinden orta derecede daha katkı sağlıyorsa
6	Yüksek Üstü Derecede Önem	
7	Çok Yüksek Derecede Önem	Bir aktivite diğerinden yüksek derecede daha fazla katkı sağlıyorsa ve pratikte daha baskınsa,
8	Çok Yüksek Üstü Derecede Önem	
9	En Yüksek Derecede Önem	Bir aktivite diğerinden olabilecek en yüksek seviyede katkı sağlıyorsa

Tablo 3.6: AHP kriter matrisi.

	v1	**v2**	
v1	v1/v1	v1/v2	**v1**
v2	v2/v1	v2/v2	**v2**
	v1	**v2**	

Tablo 3.7'de verilen örnek matriste Kriter 1, 5 *"Yüksek derecede önem"* ; Kriter 2, 9 önem derecesi *"En yüksek derecede önem"* seçilerek oluşturulmuştur.

Tablo 3.7: AHP normalizasyonu örnek matris.

	Kriter 1	**Kriter 2**	
Kriter 1	1.00	0.56	**Kriter 1**
Kriter 2	1.80	1.00	**Kriter 2**
	Kriter 1	**Kriter 2**	

Her bir kriter için belirlenen önem seviyeleri ile oluşturulan matriste yer almakta olan birim değerlerin aralarındaki kıyaslarını sağlamak için normalizasyon yapılmaktadır. Normalizasyon matriste yer alan birim değerlerin ilgili birim değer kümesinin toplamına bölünmesi ile gerçekleştirilmektedir. Normalizasyon hesabı Tablo 3.8'de verilmektedir.

Tablo 3.8: AHP birim normalizasyonu.

v1	**v2**
V1/((v1/v1)+(v2/v1))	V1/((v1/v2)+(v2/v2))
V2/((v1/v1)+(v2/v1))	V2/((v1/v2)+(v2/v2))

Tablo 3.9'da örnek matriste yer alan veri örnekleri üzerinden normalizasyon hesabı verilmektedir.

Tablo 3.9: AHP normalizasyonu örneği.

	Kriter 1	**Kriter 2**	
Kriter 1	0.357	0.357	**Kriter 1**
Kriter 2	0.643	0.643	**Kriter 2**
	Kriter 1	**Kriter 2**	

Normalizasyon sonrasında elde edilen birim ağırlık katsayılarının tek bir katsayı olarak ifade edilmeleri amacıyla, bu birim katsayılarının geometrik ortalaması alınarak hesaplanan öz vektörleri kullanılmaktadır. Bu öz vektörlerin hesaplanması Tablo 3.10'da yer almaktadır.

Tablo 3.10: AHP birim normalizasyonu örneği.

V1	$\sqrt{V1 + V2 + V3 + \cdots . + Vn}$
V2	$\sqrt{V1 + V2 + V3 + \cdots . + Vn}$

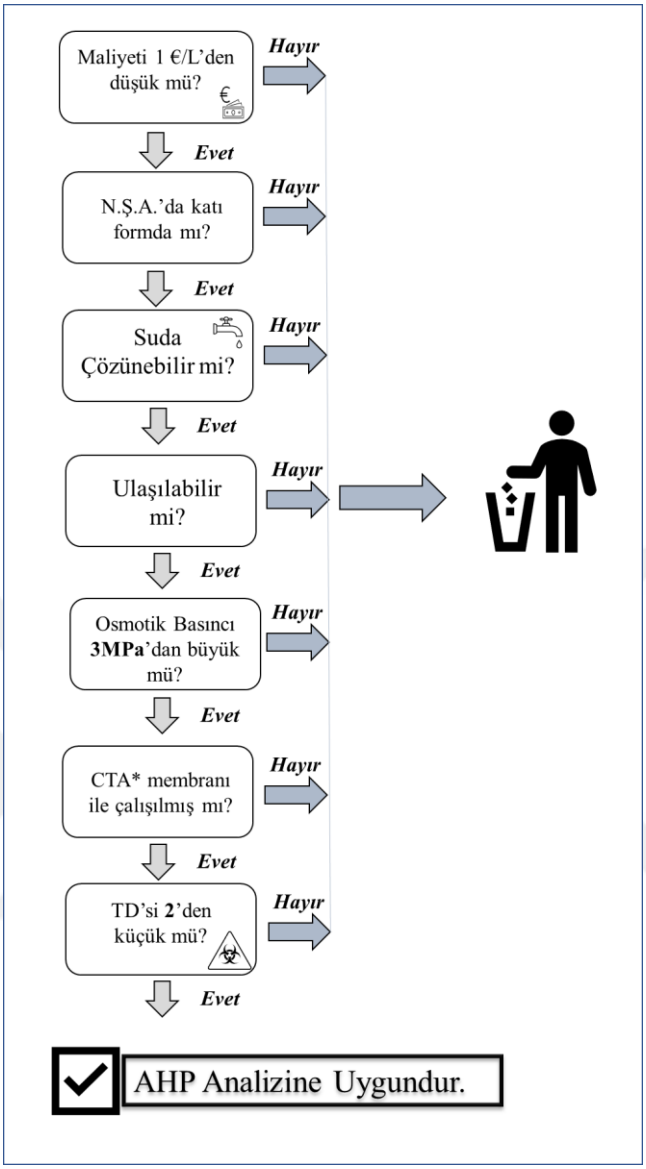
Örnek matriste yer alan veri örnekleri üzerinden hesaplanan geometrik ortalama hesabı Tablo 3.11'de verilmektedir.

Tablo 3.11: AHP geometrik ortalama.

Kriter 1	0.357
Kriter 2	0.643

3.2.1.1.AHP'nin çalışmaya uyarlanmasında dikkate alınan kriterler

AHP analizine alınacak ÇÇ'ler literatürden taranarak ön bir elemeye tabii tutulmuştur. Ön eleme prosedürü; Achilli ve diğ. (2010) ve Bowden ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmalar örnek alınarak hazırlanmıştır. Hazırlanan ön eleme prosedürü Şekil 3.1'de yer almaktadır.



*TD : Tehlikelilik derecesi, CTA : Selüloz triasetat, NŞA: Normal şartlar alında

Şekil 3.1: AHP ön eleme süreci.

Kesikli deneylerde CTA İO membranı kullanılmıştır. Bu nedenle, CTA membranının kullanılması ön eleme kriterlerinden biri olarak alınmış ve literatürde CTA membranının kullanıldığı çalışmalar değerlendirilmiştir. Diğer kriterler; ÇÇ'lerin suda çözünebilir olması, kolay ulaşılabilir olması, katı fazda olması, 1 M'lık çözeltilerinin osmotik basınçlarının deniz suyunun osmotik basıncı olan 3 MPa'dan büyük olması, 3 MPa (30 bar) basınç oluşturacak 1 L'lik çözeltilerinin maliyetinin 1 €'dan az olması olarak belirlenmiştir. Bu kriterler esas alınarak yapılan ön eleme çalışması sonucunda 14 adet inorganik ve 4 adet organik olmak üzere 18 adet ÇÇ seçilmiştir. Seçilen ÇÇ'lerin; literatürde çalışılan osmotik basınçları, kullanılan konsantrasyonları ve J_W ve J_S değerleri Tablo 3.12'de yer almaktadır.

Tablo 3.12: Ön eleme prosedürüne göre belirlenen ÇÇ'lerin literatürden alınan bilgileri.

Çekme Çözeltisi	Kimyasal Formül	Kullanılan Konsantrasyon	Osmotik Basınç (bar)	Jw	Js (g/m^2.h)	Kaynak
Amonyum bikarbonat	NH_4HCO_3	0.32-0.67-1.05 M	14-28-42	1.52-2.04-2.85 10^{-6} m/s	11.7-18.2-20.6	Achilli ve diğ., 2010
Amonyum klorür	NH_4Cl	0.32-0.61-0.901 M	14-28-42	1.88-2.9-3.61 10^{-6} m/s	5.3-7.6-10.2	Achilli ve diğ., 2010
Amonyum sülfat	$(NH_4)_2SO_4$	0.30-0.56-0.82 M	14-28-42	1.65-2.28-2.74 10^{-6} m/s	2.5-3.3-3.6	Achilli ve diğ., 2010
Kalsiyum klorür	$CaCl_2$	0.219-0.395-0.561 M	14-28-42	1.75-2.64-3.22 10^{-6} m/s	4.8-7.9-9.5	Achilli ve diğ., 2010
Kalsiyum nitrat	$Ca(NO_3)_2$	0.25-0.53-0.80 M	14-28-42	1.66-2.46-2.97 10^{-6} m/s	3.7-6.0-6.6	Achilli ve diğ., 2010
Magnezyum klorür	$MgCl_2$	0.21-0.36-0.5 M	14-28-42	1.58-2.332.7 10^{-6} m/s	3.4-4.8-5.6	Achilli ve diğ., 2010
Magnezyum sülfat	$MgSO_4$	0.613-1.174 M	14-28	1.18-1.54 10^{-6} m/s	0.9-1.2	Achilli ve diğ., 2010
Potasyum bikarbonat	$KHCO_3$	0.32-0.65-0.99 M	14-28-42	1.48-2.25-2.8 10^{-6} m/s	0.8-1.4-2.0	Achilli ve diğ., 2010
Potasyum bromür	KBr	0.32-0.6-0.88 M	14-28-42	1.84-2.84-3.59 10^{-6} m/s	12.3-22.0-29.2	Achilli ve diğ., 2010
Potasyum klorür	KCl	0.31-0.63-0.94 M	14-28-42	1.87-3.02-3.74 10^{-6} m/s	6.8-12.3-15.3	Achilli ve diğ., 2010
Potasyum sülfat	K_2SO_4	0.28-0.58 M	14-28	1.74-2.52 10^{-6} m/s	2.3-3.7	Achilli ve diğ., 2010
Sodyum bikarbonat	$NaHCO_3$	0.36-0.76 M	14-28	1.68-2.47 10^{-6} m/s	0.9-1.7	Achilli ve diğ., 2010
Sodyum fosfat	Na_3PO_4	0,5 M	21.58	5.8 L/m^2.h	7.2	Parveen ve diğ., 2019
Sodyum klorür	NaCl	0.306-0.602-0.886 M	14-28-42	1.73-2.68-3.38 10^{-6} m/s	4.6-7.2-9.1	Achilli ve diğ., 2010
Sodyum sülfat	Na_2SO_4	0.29-0.6-0.9 M	14-28-42	1.48-2.14-2.56 10^{-6} m/s	1.9-2.7-3.1	Achilli ve diğ., 2010
EDTA disodyum tuzu	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$	0.3 M	30	2,5 L/m^2.h	0.416	Ansari ve diğ., 2015
Magnezyum asetat	$Mg(CH_3COO)_2$	0.541-1.166-1.854 M	13.99-27.99-41.99	1.59-2.25-2.47 10^{-6} m/s	0.63-1.07-1.06	Bowden ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015
Sodyum asetat	$CH_3COONa.3H_2O$	0.524-1.109-1.694 M	14-28-42	1.61-2.5-2.89 10^{-6} m/s	1.5-2.73-3.55	Bowden ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015
Sodyum Format	HCOONa	0.32-0.68-0.72 M	14-28-42	1.65-2.6-3.25 10^{-6} m/s	3.86-6.04-7.63	Bowden ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015; Ge ve diğ., 2013

3.2.1.2.AHP'nin Tez Çalışmasına Uyarlanması

Çalışmada AHP analizi, ÇÇ ön eleme çalışmasında ve BMP ile kesikli İO çalışmaları sonrası uygun ÇÇ belirlenmesinde kullanılmıştır. İlk AHP analizinde, literatürden ön eleme prosedürü sonucu belirlenen 18 ÇÇ birbiri ile kıyaslanmış ve 4 adet organik ve 4 adet inorganik olmak üzere toplam 8 adet ÇÇ seçilmiştir. Bu AHP analizi dahilinde 5 kriter seçilmiştir. Bu kriterler aşağıda özetlenmektedir:

1) Osmotik basınç: Her bir ÇÇ'nin 1 M hazırlanmış konsantrasyonlarının osmotik basıncını ifade etmektedir. ÇÇ'lerin osmotik basınç değerleri literatürden alınmıştır.

2) İO performansı (ters tuz akısı seçiciliği-reverse salt flux selectivity-RSFS) (Jw/Js): Her bir ÇÇ'nin su akısının ters tuz akısına oranı olarak hesaplanmaktadır. ÇÇ'lerin RSFS değerleri literatürden alınmıştır.

3) Maksimum çözünürlük: Her bir ÇÇ'nin maksimum çözünürlük değeri M olarak belirlenmiştir. ÇÇ'lerin aksimum çözünürlük değerleri literatürden alınmıştır.

4) Maliyet: Her bir ÇÇ için Kasım 2020 yılına ait maliyet değerleri esas alınmıştır. Her bir ÇÇ'nin maliyeti, tonajlı siparişi esas alınarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada, 30 bar basıncı oluşturacak 1 L'lik çözeltinin hazırlanmasında sarf edilen gram miktarının maliyeti kullanılarak yapılmıştır. Maliyet hesabı aşağıda denklem 1'de verilmektedir.

$$Maliyet\ \left(\frac{€}{L}\right) = Tonaj\ sipariş\ fiyatı\ \left(\frac{€}{ton}\right) \times 30\ bar\ molar\ kons.\ \left(\frac{mol/L}{30\ bar}\right) \times Kimyasal\ molekül\ ağırlığı\ \left(\frac{g}{mol}\right) \quad (1)$$

5) İyonik inhibisyon frekansı: Literatürde inhibisyon ile ilgili yapılan çalışmalarda daha çok katyonik inhibisyon dikkate alındığından, iyonik inhibisyon frekansının hesaplanmasında katyonik inhibisyon kullanılmıştır. İnhibisyon frekans değerleri hesaplanırken; her bir ÇÇ'nin ters tuz akısı (J_s) değerleri literatürden alınmış olup, ilgili çalışmalarda kullanılan membran alanı (m^2) dikkate alınarak öncelikle besleme çözeltisine geçen tuz miktarı (g/gün) hesaplanmıştır. Sonrasında yine literatürden anaerobik aktivitede %100 inhibisyona sebep olan katyon konsantrasyon değerleri esas alınarak günlük tuz birikiminden, ilgili konsantrasyona ulaşmak için geçen süre (gün) bulunup frekans olarak ifade edilmiştir (1/gün). Kullanılacak olan ÇÇ'lerdeki katyonlar; Sodyum (Na), Magnezyum (Mg), Kalsiyum (Ca), Potasyum (K) ve

Amonyak (NH_3) olarak belirlenmiştir. Bu katyonların inhibisyon konsantrasyonları Tablo 3.13'te yer almaktadır.

Tablo 3.13: Katyonların inhibisyon konsantrasyonları.

Katyon	**İnhibisyon Konsantrasyonu (mg/L)**	**Referans**
Na	8000	McCarty ve diğ., 1964
Mg	7000	Ahring ve diğ., 1991
Ca	8000	Parkin ve diğ., 1986
NH_3	5764	Koster ve Lettinga 1988
K	7500	Chen ve diğ., 2007

AHP analizinde dikkate alınacak kriterler, birimleri ve AHP önem dereceleri Tablo 3.14'te yer almaktadır.

Tablo 3.14: AHP analizinde kullanılan kriterler ve önem dereceleri.

Kriter	**İsim**	**Birim**	**Önem Derecesi**
1	Osmotik basınç	Bar	5
2	İO Performansı (RSFS)	Jw/Js	9
3	Maksimum Çözünürlük	Molar	5
4	Maliyet	€/L	7
5	İyonik inhibisyon frekansı	1/gün	6

Tablodan görüleceği üzere; Kriter 1 *yüksek önem* derecesinde, Kriter 2 *en yüksek önem* derecesinde, Kriter 3 *yüksek önem* derecesinde yer almaktadır. Kriter 4 *çok yüksek önem* derecesinde ve Kriter 5 ise *yüksek üstü önem* derecesinde belirlenmiştir. Bu önem derecelerine göre kurulan matriste kriterler ve ağırlık katsayıları Tablo 3.15'te verilmektedir. Elde edilen katsayıların normalize edilmiş halleri Tablo 3.16'da yer almaktadır. AHP skorlarını belirleyecek öz vektör değerleri ise Tablo 3.17'de yer almaktadır.

Tablo 3.15: ÇÇ ön eleme kriter ağırlık katsayısı korelasyonu.

	Kriter 1	**Kriter 2**	**Kriter 3**	**Kriter 4**	**Kriter 5**
Kriter 1	1.00	0.56	1.00	0.71	0.83
Kriter 2	1.80	1.00	1.80	1.29	1.50
Kriter 3	1.00	0.56	1.00	0.71	0.83
Kriter 4	1.40	0.78	1.40	1.00	1.17
Kriter 5	1.20	0.67	1.20	0.86	1.00

Tablo 3.16: ÇÇ ön eleme kriter normalizasyon katsayıları.

	Kriter 1	**Kriter 2**	**Kriter 3**	**Kriter 4**	**Kriter 5**
Kriter 1	0.1563	0.1563	0.1563	0.1563	0.1563
Kriter 2	0.2813	0.2813	0.2813	0.2813	0.2813
Kriter 3	0.1563	0.1563	0.1563	0.1563	0.1563
Kriter 4	0.2188	0.2188	0.2188	0.2188	0.2188
Kriter 5	0.1875	0.1875	0.1875	0.1875	0.1875

Tablo 3.17: ÇÇ ön eleme çalışması kriterleri ve öz vektörleri.

Kriter	**İsim**	**Önem Derecesi**	**Öz Vektör**
Kriter 1	Osmotik basınç	5	0.15625
Kriter 2	İO Performansı (RSFS)	9	0.28125
Kriter 3	Maksimum Çözünürlük	5	0.15625
Kriter 4	Maliyet	7	0.21875
Kriter 5	İyonik inhibisyon frekansı	6	0.1875

Çalışmada yapılan ikinci AHP analizinde ise belirlenen 8 farklı ÇÇ ve deniz suyu (buraya değerlendirmeye katılmadığı halde deniz suyunun neden eklendiğini açıklamak gerekli gibi) kesikli dahili İO prosesine tabi tutulup daha sonrasında elde edilen C_R değerleri ile BMP testi gerçekleştirilerek elde edilen verilerin kıyaslanması sağlanmıştır. Bu AHP Analizi dahilinde 2 kriter seçilmiştir. Bu kriterler aşağıda özetlenmektedir:

1) Anaerobik Arıtma Performansı: Her bir ÇÇ'nin BMP testi sonucunda üretilen CH_4 miktarları hesaplanmış ve hacim bazında dahil edilmiştir.

2) İO Performansı – RSFS): Her bir ÇÇ'nin kesikli dahili İO çalışmaları sonucunda sentetik ve distile su ile yapılan çalışmalarda elde edilen J_W ve J_S değerlerinin birbirine oranı dikkate alınmıştır.

BMP testi CH_4 sonuçları ve kesikli İO performans değerleri dikkate alınarak uygulanan ikinci AHP analizinde kullanılacak parametreler ve ağırlık katsayıları Tablo 3.18'de yer almaktadır.

Tablo 3.18: BMP ve kesikli performans testi parametrelerinin AHP önem seviyeleri.

Kod	**Parametre**	**Ağırlık Katsayısı**
K_1	Maliyet-30bar	5
K_2	Maliyet-0.75 M	5
K_3	Maliyet-1 M	5
K_4	Maliyet-1.5 M	5
K_5	Maliyet-2 M	5
K_6	Üretilen CH_4 (mL)- 30 bar	9
K_7	Üretilen CH_4 (mL)- 0.75 M	9
K_8	Üretilen CH_4 (mL)- 1 M	9
K_9	Üretilen CH_4 (mL)- 1.5 M	9
K_{10}	Üretilen CH_4 (mL)- 2 M	9
K_{11}	Sentetik Atıksu -RSFS-30 bar	9
K_{12}	Sentetik Atıksu -RSFS-0.75 M	9
K_{13}	Sentetik Atıksu -RSFS-1 M	9
K_{14}	Sentetik Atıksu -RSFS-1.5 M	9
K_{15}	Sentetik Atıksu -RSFS-2 M	9
K_{16}	Saf Su-RSFS-30 bar	8
K_{17}	Saf Su -RSFS-0.75 M	8
K_{18}	Saf Su -RSFS-1 M	8
K_{19}	Saf Su -RSFS-1.5 M	8
K_{20}	Saf Su -RSFS-2 M	8

Tablo 3.18'de görüleceği gibi, İO performansını gösteren RSFS kriterleri, BÇ olarak Sentetik atıksu kullanılan çalışmalar, gerçek mezbaha atıksuyu kullanılan çalışmalara örnek olacağından önem derecesi *çok yüksek üstü derecede*; BÇ olarak saf su kullanılan çalışmalar, İO

performansını gösteren kriterlerden olduğundan *çok yüksek derecede*; üretilen CH_4 miktarı ve birim maliyet değerlerinin anaerobik koşullarda sürdürülen işletme ve sistem yatırım maliyetlerine olan önemli etkisi nedeniyle önem derecesi *en yüksek derecede* olarak belirlenmiştir. Birim maliyet değerleri, ön eleme aşamasında kullanıldığından *yüksek önem derecesinde* belirlenmiştir

3.3.İLERİ OSMOZ (İO) MEMBRANININ ÖZELLİKLERİ

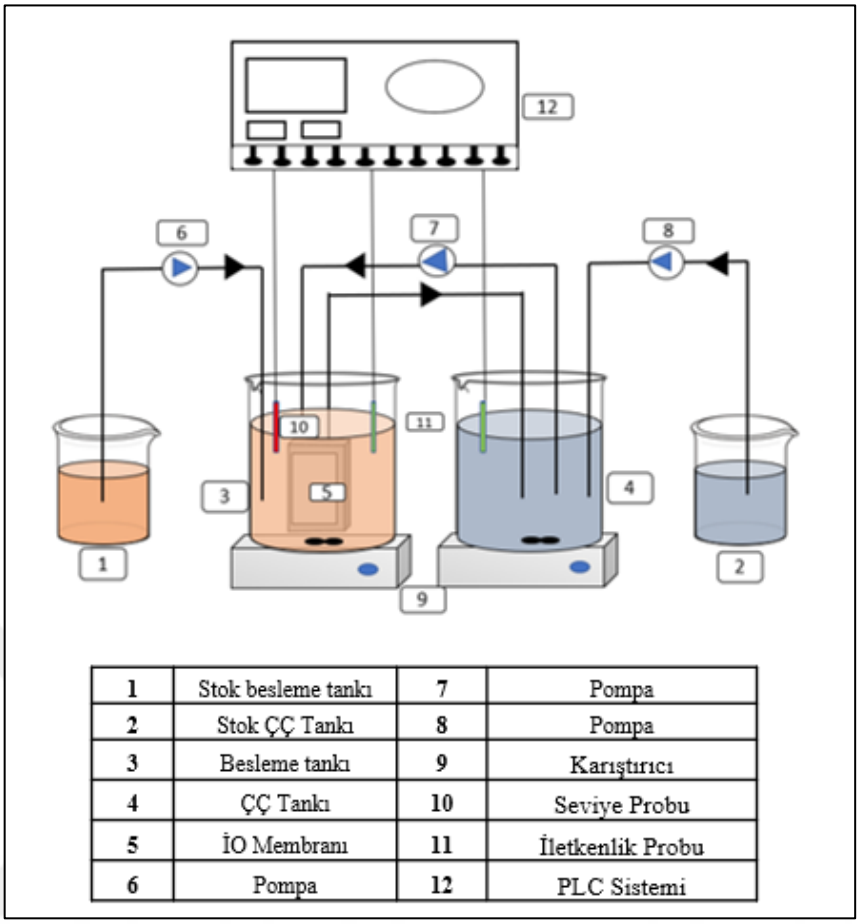
Deneylerde kullanılan İO membranı FTS-H_2O firmasından temin edilmiş olup membran özellikleri Tablo 3.19'da verilmiştir.

Tablo 3.19: İO membranının özellikleri.

Membran Ticari İsmi	CTA - İO
Membran Malzemesi	Selüloz Triasetat
Maksimum Sıcaklık (^oC)	50
pH Aralığı	$3-7$
Maksimum İç Basınç (bar)	5.2
Minimum Transmembran Basıncı (bar)	0.35

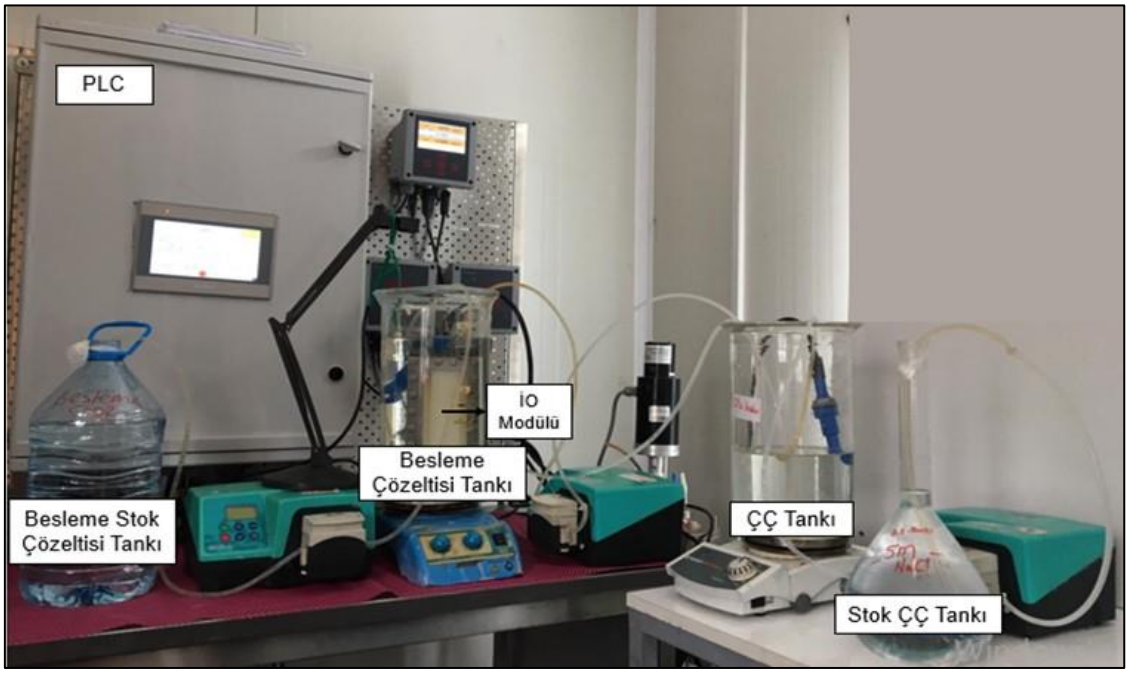
3.4.KESİKLİ DAHİLİ İO PERFORMANS DENEMELERİ

Kesikli İO çalışmaları, dahili İO modülünün kullanıldığı kesikli çalışmalar olarak planlanmıştır. Dahili kesikli İO performans çalışması düzeneğinin şematik görünümü ve fotoğrafı Şekil 3.2 ve 3.3'te verilmektedir.



1	Stok besleme tankı	7	Pompa
2	Stok ÇÇ Tankı	8	Pompa
3	Besleme tankı	9	Karıştırıcı
4	ÇÇ Tankı	10	Seviye Probu
5	İO Membranı	11	İletkenlik Probu
6	Pompa	12	PLC Sistemi

Şekil 3.2: İO prosesinin şematik gösterimi.



Şekil 3.3: İO prosesi görsel gösterim.

Kesikli İO deneyleri, PLC sistemine bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör hacmi 4 L, ÇÇ tankı hacmi 2 L olarak tasarlanmıştır. Kesikli İO sisteminde, besleme stok çözeltisinden (1) besleme tankına (3), stok ÇÇ tankından (2) ÇÇ tankına (4) ve ÇÇ tankından (4) membran modülü içerisine (5) sirkülasyonun sağlanması amacıyla 3 adet peristaltik pompa kullanılmıştır. ÇÇ tankında, iletkenlik değeri sabit tutulmuştur. İletkenlik takibi anlık gerçekleştirilmiş ve stok ÇÇ tankından ÇÇ tankına otomatik ÇÇ eklemesi yapılmıştır. Besleme çözeltisi tankında da, anlık iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Besleme çözeltisi tankında seviye probu kullanılarak çözelti seviyesi 4 L'de sabitlenmiştir. Tüm sistem PLC sistemine bağlanmış olup anlık değişimler gözlemlenmiştir.

Kesikli İO denemeleri 6 saat süre ile gerçekleştirilmiş olup; 30 bar basınca karşılık gelen molar konsantrasyonu ile birlikte 0.75 M, 1 M, 1.5 M ve 2 M konsantrasyonları denenmiştir. Denemeler öncesinde her bir ÇÇ için Toplam Çözünmüş Madde (TÇM) miktarına bağlı olarak değişen iletkenlik değerleri grafikleri oluşturulmuştur.

TÇM- İletkenlik eğrilerinin oluşturulabilmesi amacıyla, her bir ÇÇ için moleküler ağırlıkları dikkate alınarak farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Bu ÇÇ'lerin moleküler ağırlıkları Tablo 3.20'de yer almaktadır.

Tablo 3.20: Çekme Çözeltilerinin Moleküler Ağırlıkları.

Çekme Çözeltisi	**Kimyasal Formülü**	**Moleküler Ağırlığı**
Sodyum Klorür	NaCl	58.44
Magnezyum Klorür	$MgCl_2.6H_2O$	203.31
Amonyum Sülfat	$(NH_4)_2SO_4$	132.14
Potasyum Bikarbonat	$KHCO_3$	100.12
Deniz Suyu	–	60
Sodyum Asetat	$CH_3COONa.\ 3H_2O$	136.08
Sodyum Format	HCOONa	68.01
Magnezyum Asetat	$Mg(CH_3COO)_2$	214.46
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8.\ 2\ Na$	336.21

TÇM-İletkenlik eğrileri oluşturulan ÇÇ'ler için, 30 bar osmotik basınç oluşturacak konsantrasyon değerleri literatürden alınarak belirlenmiştir. Bu değerler Tablo 3.21'de verilmektedir.

Tablo 3.21: Kesikli çalışmalarda kullanılacak olan ÇÇ'ler ve 30 bar osmotik basınca karşılık gelen konsantrasyonları.

Çekme Çözeltisi	**30 bara Karşılık Gelen Konsantrasyon (M)**	**Referans**
Sodyum Klorür	0.65	Kim ve diğ., 2016
Magnezyum Klorür	0.47	Bacaksız, 2019
Amonyum Sülfat	0.56	Achilli ve diğ., 2010
Potasyum Bikarbonat	0.65	Achilli ve diğ., 2010
Deniz Suyu	0.45	Bacaksız, 2019
Sodyum Asetat	0.72	Bacaksız, 2019
Sodyum Format	0.72	Ansari ve diğ., 2015
Magnezyum Asetat	0.84	Ansari ve diğ., 2015
EDTA	0.3	Hau ve diğ., 2014

Ayrıca 30 bar osmotik basınca karşılık gelen konsantrasyonu 0.75 M'a yakın olan ÇÇ'ler dışında (Magnezyum Asetat, Sodyum Asetat, Sodyum Format), tüm ÇÇ'ler için 0.75, 1, 1.5 ve 2 M çözeltiler hazırlanmıştır.

J_W ve J_S değerleri, ÇÇ ve besleme tanklarındaki iletkenlik problarından okunan değerler ile tanklarda bağlı peristaltik pompaların çalışma süreleri ve aktardıkları hacim kullanılarak hesaplanmaktadır. Su ve ters tuz akı hesaplamaları Kim ve diğ. (2016) çalışmalarında yer alan hesaplar kullanılarak yapılmıştır.

Kesikli İO deneylerinde, Kim ve diğ. (2016) tarafından yapılan çalışmalarda belirtilen J_W ve J_S hesabı kullanılmıştır (Denklem 2, Denklem 3). J_W değeri, çözeltilerin konsantrasyon değişimine bağlı hacim değişimleri hesaplanarak elde edilmiştir. Besleme çözeltisine geçen TÇM (g/L)

konsantrasyonu değişimi ile konsantrasyon değişimi (ΔC) değeri elde edilmiştir. ΔC değeri ile Jw değerinin çarpılarak Js (g/m²·saat) değeri hesaplanmıştır.

$$J_w = \frac{1}{A}\frac{dV}{dt} \quad (2)$$

Burada;

J_w : Su akısı, L/m^2·saat
A : Etkin membran alanı, cm^2
dV/dt : Akış oranı (L/saat)

$$J_s = J_w\,\Delta C \quad (3)$$

Burada;

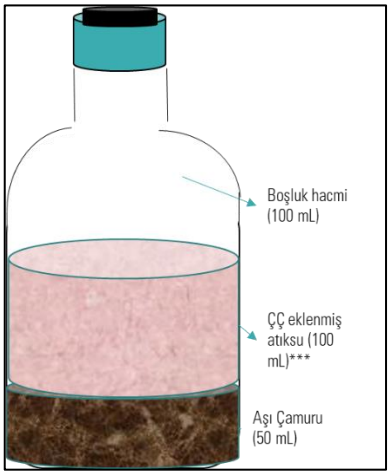
J_s : Tuz akısı, g/m^2·saat
ΔC : Zamana karşı toplam çözünmüş madde konsantrasyonu değişimi

Ayrıca kesikli İO çalışmalarının performansını belirlemek amacıyla ters tuz akısı seçiciliği (RSFS) hesaplanmıştır (Denklem 4). Ters tuz akısı seçiciliği, su akısının ters tuz akısına oranı ile bulunmakta olup birimi L/g'dır.

$$\mathrm{RSFS}\left(\frac{L}{g}\right) = \frac{J_w}{J_s} \quad (4)$$

3.5. BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİ (BMP) ANALİZİ

BMP testi, kesikli dahili İO çalışmalarında da kullanılan 30 bar basınca karşılık gelen ÇÇ konsantrasyonlarında ve farklı ÇÇ konsantrasyonlarında yapılmıştır. BMP çalışmaları, 250 mL'lik fermantasyon şişelerinde gerçekleştirilmiş olup, şişe içerisine 50 mL anaerobik aşı çamuru ve 100 mL sentetik mezbaha atıksuyu-ÇÇ karışımı eklenmiştir. Kullanılan fermantasyon şişelerinin şematik görünümü ve fotoğrafı Şekil 3.4 ve 3.5'te verilmektedir.



Şekil 3.4: BMP şişesi şematik gösterimi.



Şekil 3.5: BMP şişesi görsel gösterim.

Oluşan biyogaz geriye kalan 100 mL'lik alanda toplanmaktadır. Sentetik atıksu – ÇÇ karşımı, sentetik mezbaha atıksuyuna ÇÇ miktarları aşağıda yer alan C_R formülü ile hesaplanıp eklenerek oluşturulmuştur. C_R değeri, Kim ve diğ. (2016) tarafından yapılan çalışmaya göre hesaplanmıştır.

$$C_R = \frac{1}{J_w/J_S} \cdot \frac{V_Ç}{V_B}(DF - 1) \quad (5)$$

Burada;

J_w : Su akısı, $L/m^2 \cdot saat$
J_s : Tuz akısı, $g/m^2 \cdot saat$
$V_Ç$: Çekme çözeltisi hacmi, L
V_B : Besleme çözeltisi hacmi, L
DF : Seyreltme faktörü

Denklemde yer alan seyreltme faktörü (Dilution factor; DF), Kim ve diğ. (2016) tarafından yapılan çalışması esas alınarak 9 olarak alınmıştır. Fermantasyon şişelerine anaerobik aşı

çamuru ve sentetik atıksu-ÇÇ karışımı eklendikten sonra şişe içerisindeki havanın uzaklaştırılması amacıyla şişelerden 5 dakika süre ile azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra 35^{o}C sabit sıcaklıktaki çalkalamalı inkübatöre alınmıştır. Deney sırasında oluşan biyogaz hacmi, şişelerin boşluk kısmından manometre cihazı ile alınarak günlük ölçülmüştür. Oluşan biyogazın metan içeriği ise Advance Optima AO 2020 Gas Analyzer cihazı ile tespit edilmiştir.

Tablo 3.22'de yer almakta olan C_R değerlerine göre eklenmesi gereken ÇÇ miktarları, 100 mL sentetik atıksuda çözülerek 50 mL aşı çamurunun üzerine eklenmiştir. Toplam hacim göz önüne alınarak her bir ÇÇ için eklenmesi gereken miktarlar, başlangıç KOİ (mg/L), pH ve iletkenlik (mS/cm) değerleri Tablo 3.22'de verilmektedir.

Tablo 3.22: BMP testi için başlangıç koşulları.

Deneme No	ÇÇ Türü	ÇÇ Kons.	Eklenen ÇÇ Miktarı (mg/150 mL)	C_R (g/L)	Başlangıçta Ölçülen		
					KOİ (mg/L)	pH	İletkenlik (mS/cm)
1	Ham Çamur	-	-	-	1150	7.98	2.4
2	Sentetik Atıksu	-	-	-	4350	8.03	7.48
3	NaCl	0.65 M	56.4	0.376	4400	6.52	4.02
4		0.75 M	72.4	0.482	4475	6.70	4.56
5		1 M	87.2	0.581	4560	6.57	4.78
6		1.5 M	98.8	0.658	4780	6.55	4.85
7		2 M	205.0	1.367	5120	6.56	5.21
8	$MgCl_2$	0.47 M	30.7	0.204	4670	6.33	3.43
9		0.75 M	34.5	0.223	4650	6.38	3.46
10		1 M	52.4	0.350	4830	6.43	3.67
11		1.5 M	63.3	0.422	4870	6.38	3.75
12		2 M	186.4	1.243	4990	6.37	4.24
13	$KHCO_3$	0.65 M	52.9	0.353	4750	7.19	7.2
14		0.75 M	61.2	0.408	4800	7.25	7.36
15		1 M	80.3	0.535	4320	7.33	7.51
16		1.5 M	87.4	0.583	4770	7.39	7.66
17		2 M	118.1	0.787	4850	7.50	7.82
18	Deniz suyu	0.45 M	28.0	0.187	4540	6.50	3.19
19		0.75 M	96.7	0.644	4840	6.62	3.9
20		1 M	102.2	0.681	4910	6.70	5.21
21		1.5 M	129.6	0.864	5060	6.77	5.27
22		2 M	154.8	1.032	5110	6.78	5.3
23	$(NH_4)_2SO_4$	0.56 M	29.7	0.198	4375	6.97	2.9
24		0.75 M	31.8	0.212	4450	7.00	3.04
25		1 M	33.0	0.220	4575	7.10	3.14
26		1.5 M	37.1	0.247	4600	6.89	3.21
27		2 M	40.1	0.267	4760	7.40	4.06
28	CH_3COONa	0.72 M	43.0	0.286	5395	7.00	3.01
29		1 M	48.4	0.322	5790	7.08	3.1
30		1.5 M	54.4	0.362	6240	6.47	3.12
31		2 M	76.3	0.509	6750	7.02	3.27
32	HCOONa	0.72 M	81.2	0.541	4950	6.58	3.79
33		1 M	119.8	0.799	5450	6.49	4.22
34		1.5 M	153.6	1.024	5760	6.90	4.45
35		2 M	233.7	1.558	6010	7.15	4.95
36	$Mg(CH_3COO)_2$	0.84 M	56.6	0.377	5110	6.59	2.8
37	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$.2 Na	0.3 M	24.2	0.162	5450	6.53	2.6

3.6.MEMBRAN OTOPSİ ANALİZLERİ

3.6.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FT-IR çalışmaları, temiz ve kirli İO membranlarında, membran yüzeyinde bulunan kimyasal bağların değişiminin gözlemlenmesi amacıyla İTÜ MEMTEK Prof.Dr. Dincer Topacık Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi'nde yer almakta olan Perkin Elmer Universal ZTY

Sampling Accessory FT-IR spektrofotometresinde (ölçüm aralığı 4000-450 cm^{-1}) Zayıflatılmış Toplam Yansıtma (ZTY) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.6.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kirli ve temiz İO membranları yüzeyindeki kirlenmenin analizi için kullanılmaktadır. Yapılan ölçümler Gebze Teknik Üniversitesi'nde yer alan NanoScope IV model (Digital Instruments, USA) AFM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. AFM ölçümleri sonucunda Kaya ve diğ. (2009) tarafından tanımlanan denklemler kullanılarak Ra, Rrms ve Rz parametreleri hesaplanmaktadır.

$$R_a = \frac{1}{p}\sum_{i=0}^{p} |z_{cu} - z_{av}| \quad (6)$$

R_a : membran yüzeyinde ortalama pürüzlülük değeri (nm)

p :membran yüzey alanındaki ölçüm yapılan nokta sayısı

z_{cu} : membran yüzeyinde belli bir noktadaki yükseklik (nm)

z_{av} : membran yüzeyinde belli bir noktadaki yüksekliklerin ortalaması (nm)

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum(z_{cu}-z_{av})^2}{p}} \quad (7)$$

R_{rms} : membran yüzeyinde ortalama pürüzlülüğün standart sapması (nm)

R_z : membran yüzeyinde en yüksek beş ve en düşük beş noktanın ortalama pürüzlülük değeri (nm)

3.6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM-EDS)

İO membranlarının morfolojik yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla, Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler AR-GE merkez laboratuvarlarında yer almakta olan Philips XL30 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, EDX analizi ile numunelerin yüzeyleri taranmış ve membran yüzeyindeki spektrumlar tespit edilmiştir.

3.6.4. Temas Açısı

İO membranlarında yüzey hidrofobiklik/hidrofiliklik özelliklerinin incelenmesi için KSV CAM 101 Model Gonyimetre cihazı ile "Sessile Drop" metodu kullanılarak temas açısı analizi yapılmıştır. Temas açısı analizi, saf su içinde beklemiş kirli ve temiz İO membranlarının oda sıcaklığında kurutulması sonrasında lamel üzerinde gonyimetre cihazına yerleştirilmesi ve

üzerine 2 µL saf su damlatılması ile oluşan görüntünün kamera yardımı ile görüntülenmesi sonucunda gerçekleştirilmektedir

3.7.DENEYSEL YÖNTEMLER

3.7.1. pH

pH ölçümleri, Thermo Orion marka 3-star modeli pH metre ile tamamlanmıştır. Ölçümlerde 4500-H^+ (APHA-AWWA-WEF, 1995)'teki standart yöntemler uygulanmıştır. pH metre ölçümleri; ölçüm yapılacak çözeltiler ile pH metrede yer alan elektrotlar arasında meydana gelen potansiyel farkın ölçülmesi ile yapılmaktadır.

3.7.2. İletkenlik

İletkenlik ölçümleri, Thermo Orion marka 3-star modeli iletkenlik ölçer ile tamamlanmıştır. Ölçümlerde 2510-B (APHA-AWWA-WEF, 1995)'teki standart yöntemler uygulanmıştır.

3.7.3. Toplam Alkalinite

Toplam alkalinite analizinde 2320-A (APHA-AWWA-WEF, 1995)'teki standart yöntemler uygulanmıştır.

3.7.4. Askıda Katı Madde (AKM)

AKM analizinde 2540-A (APHA-AWWA-WEF, 1995)'teki standart yöntemler uygulanmıştır.

3.7.5. Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM)

UAKM analizinde 2540-E (APHA-AWWA-WEF, 1995)'teki standart yöntemler uygulanmıştır.

3.7.6. Toplam Katı Madde (TKM)

TKM analizinde 2540-B (APHA-AWWA-WEF, 1995)'teki standart yöntemler uygulanmıştır.

3.7.7. Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM)

TUKM analizinde 2540-E (APHA-AWWA-WEF, 1995)'teki standart yöntemler uygulanmıştır.

3.7.8. Toplam Sertlik

Toplam sertlik analizi, 2340 C (APHA−AWWA−WEF, 1995)'de belirtilen standart yönteme göre yapılmıştır.

3.7.9. Klorür

Klorür analizi, 4500–Cl—B (APHA-AWWA-WEF, 1995)'de yer alan standart yönteme göre titrimetrik metot kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.7.10. Sülfat

Sülfat ölçümü, 4500-SO4 2- E (APHA−AWWA−WEF, 1995)'de belirtilen standart yönteme göre gerçekleştirilmiştir.

3.7.11. Yağ Gres

Yağ gres ölçümleri Standart Metot 5520-E (APHA, AWWA, WEF, 1998)'ye göre yapılmıştır. Kolorimetrik yöntem kullanılmıştır.

3.7.12. Toplam Kjheldahl Azotu (TKN)

TKN ölçümleri Standart Metot 4500–Norg–B (APHA, AWWA, WEF, 1998)'de belirtilen standart yönteme göre yapılmıştır.

3.7.13. Hidrofobisite

Hidrofobisite analizi, mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitesinin tespit edilmesi ile gerçekleşmektedir. Bu deney için bakteri süspansiyonu Tris–HCl tamponu (0.05M, pH=7.1) ile üç kere yıkanmış olup 600 nm'de ilk optik yoğunluğu (OD) okunmuş sonrasında n–hexadecan eklenmiştir. 15 dakika sonunda 600 nm'de OD değeri okunarak yüzde cinsinden hesaplanmıştır.

3.7.14. Viskozite

Viskozite deneyi ASTM D445–12 – Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity) standardı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Viskozite deneyinde Brookfield firmasının 'DV–E VISCOSIMETER' cihazı kullanılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILACAK ÇEKME ÇÖZELTİSİ SEÇİMİ

Kesikli İO denemelerinde ve BMP çalışmalarında kullanılacak olan ÇÇ'lerin seçimi için literatür taraması yapılmıştır. Bu literatür araştırması sonucunda İO proseslerinde kullanılmış olan kimyasallar listelenmiş ve ön eleme çalışmasına tabii tutulmuştur. Ön eleme çalışması sonucunda 18 ÇÇ seçilmiş olup bu ÇÇ'ler daha sonrasında AHP analizine tabii tutulmuştur.

Kesikli İO denemelerinde kullanılacak ÇÇ'lerin maliyetinin düşük, İO performansının yüksek olması istenmektedir. Ayrıca anaerobik arıtmaya tabii tutulacağından kullanılacak ÇÇ'lerin inhibisyona sebep olmaması gerekmektedir. Tüm veriler sonrasında kesikli İO ve BMP çalışmaları için en uygun 4 organik ve 4 inorganik ÇÇ seçilmiştir.

4.1.1. ÇÇ Ön Eleme Çalışması

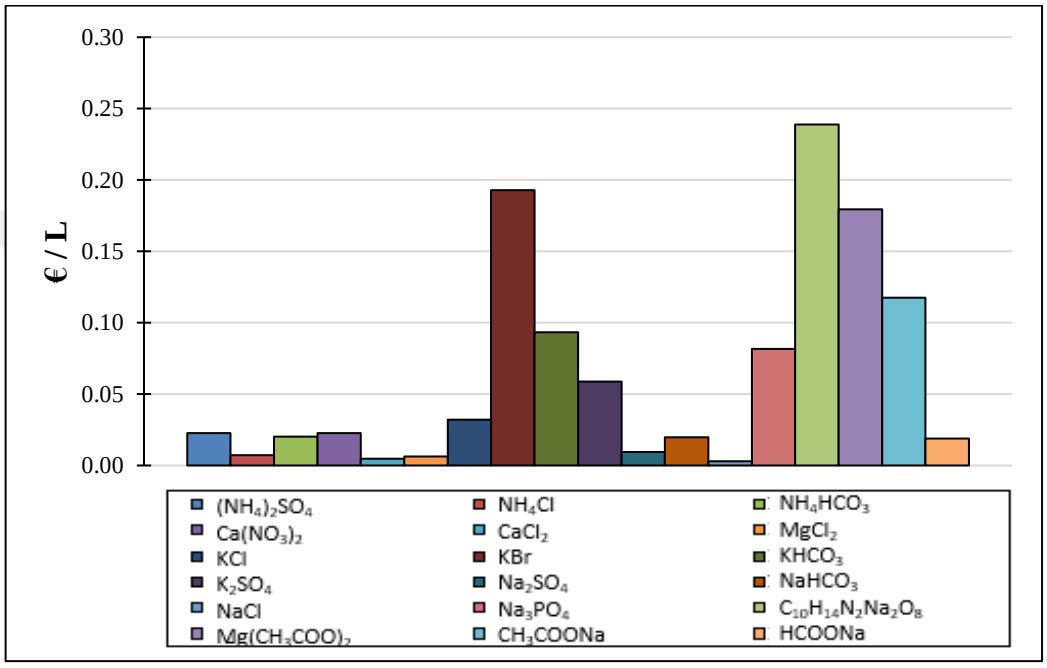
Kesikli İO ve BMP testlerinde kullanılacak ÇÇ'ler AHP analizi kullanılarak seçilmiştir. AHP Analizinde yer alabilecek kimyasallar literatür araştırmaları ile belirlenerek bir ön eleme prosedürüne tabii tutulmuştur. Ön eleme prosedürü malzeme ve yöntemlerde yer almaktadır. Ön eleme çalışması sonucunda seçilen 18 adet ÇÇ Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Ön eleme sonucunda seçilen 18 ÇÇ ve bu ÇÇ'lere ait bilgiler.

Çekme Çözeltisi	Kimyasal Formülü	Tipi	Kullanılan Membran	Membran Tür	Çalıştırma Modu	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Kullanılan Kons.	Osmotik Basınç (bar)	J_w	J_s (g/m^2.saat)	Kaynaklar
Amonyum bikarbonat	$NH_4\,HCO_3$	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	79	0.32_0.67_1.05 M	14_28_42	1.52_2.04_2.85 10^{-6} m/s	11.7_18.2_20.6	Achilli ve diğ., 2010;
Amonyum klorür	NH_4Cl	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	53.5	0.32_0.61_0.901 M	14_28_42	1.88_2.9_3.61 10^{-6} m/s	5.3_7.6_10.2	Achilli ve diğ., 2010;
Amonyum sülfat	$NH_4)_2\,SO_4$	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	132.1	0.30_0.56_0.82 M	14_28_42	1.65_2.28_2.74 10^{-6} m/s	2.5_3.3_3.6	Achilli ve diğ., 2010;
Kalsiyum Klorür	$CaCl_2$	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	110.98	0.219_0.395_0.561 M	14_28_42	1.75_2.64_3.22 10^{-6} m/s	4.8_7.9_9.5	Achilli ve diğ., 2010;
Kalsiyum Nitrat	$Ca(NO_3)_2$	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	164.1	0.25_0.53_0.80 M	14_28_42	1.66_2.46_2.97 10^{-6} m/s	3.7_6.0_6.6	Achilli ve diğ., 2010;
Magnezyum klorür	$MgCl_2)$	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	95	0.21_0.36_0.5 M	14_28_42	1.58_2.33_2.7 10^{-6} m/s	3.4_4.8_5.6	Achilli ve diğ., 2010;
Magnezyum sülfat	$MgSO_4$	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	120.366	0.613_1.174 M	14_28	1.18_1.54 10^{-6} m/s	0.9_1.2	Achilli ve diğ., 2010;
Potasyum bikarbonat	$KHCO_3$	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	100.115	0.32_0.65_0.99 M	14_28_42	1.48_2.25_2.8 10^{-6} m/s	0.8_1.4_2.0	Achilli ve diğ., 2010;
Potasyum bromür	KBr	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	119.002	0.32_0.6_0.88 M	14_28_42	1.84_2.84_3.59 10^{-6} m/s	12.3_22.0_29.2	Achilli ve diğ., 2010;
Potasyum klorür	KCl	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	74.6	0.31_0.63_0.94 M	14_28_42	1.87_3.02_3.74 10^{-6} m/s	6.8_12.3_15.3	Achilli ve diğ., 2010;
Potasyum sülfat	K_2SO_4	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	174.259	0.28_0.58 M	14_28	1.74_2.52 10^{-6} m/s	2.3_3.7	Achilli ve diğ., 2010;
Sodyum Bikarbonat	$NaHCO_3$	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	84.007	0.36_0.76 M	14_28	1.68_2.47 10^{-6} m/s	0.9_1.7	Achilli ve diğ., 2010;
Sodyum fosfat	Na_3PO_4	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	141.96	0,5 M	21.58	5,8 L/m^2.s	7.2	Parveen ve diğ., 2019
Sodyum klorür	$NaCl$	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	58.5	0.306_0.602_0.886 M	14_28_42	1.73_2.68_3.38 10^{-6} m/s	4.6_7.2_9.1	Achilli ve diğ., 2010;
Sodyum Sülfat	$Na_2\,SO_4$	Inorganik	CTA	Flat Sheet	FO Mod	142.04	0.29_0.6_0.9 M	14_28_42	1.48_2.14_2.56 10^{-6} m/s	1.9_2.7_3.1	Achilli ve diğ., 2010;
EDTA disodyum tuzu	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$	Organik (iyonik)	CTA	Flat Sheet	FO Mod	372.24	0,3 M	30	2,5 L/m^2.s	0.416	Ansari ve diğ., 2015
Magnezyum Asetat	$Mg(CH_3COO)_2$	Organik (iyonik)	CTA	Flat Sheet	FO Mod	142.39	0.541_1.166_1.854 M	13,99_27,99_41,99	1.59_2.25_2.47 10^{-6} m/s	0.63_1.07_1.06	Bowden ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015
Sodyum asetat	CH_3COONa	Organik (iyonik)	CTA	Flat Sheet	FO Mod	136.08	0.524_1.109_1.694 M	14_28_42	1.61_2.5_2.89 10^{-6} m/s	1.5_2.73_3.55	Bowden ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015
Sodyum format	$HCOONa$	Organik (iyonik)	CTA	Flat Sheet	FO Mod	68	0.32_0.68_0.72 M	14_28_42	1.65_2.6_3.25 10^{-6} m/s	3.86_6.04_7.63	Bowden ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015; Ge ve diğ., 2013

4.1.2. ÇÇ'lerin Maliyet Karşılaştırılması

AHP analizine dahil edilen ÇÇ'lerin maliyetleri piyasa araştırması sonucunda bulunmuştur. ÇÇ'lerin 2020 yılı Kasım ayı tonajlı siparişlerdeki maliyet değerleri dikkate alınmıştır. Her bir ÇÇ için 30 bar basıncı oluşturacak konsantrasyondan 1 L hazırlamak için gereken maliyet € cinsinden hesaplanmıştır. ÇÇ'lerin maliyet karşılaştırılması Şekil 4.1'de verilmektedir.

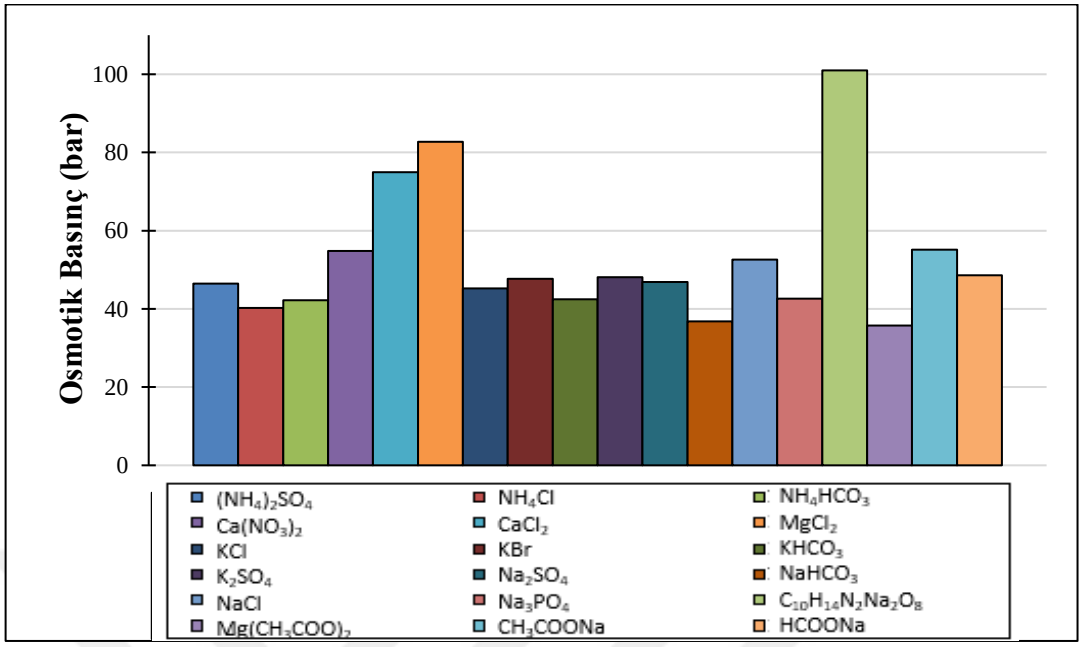


Şekil 4.1: ÇÇ'lerin maliyetlerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.1 dikkate alındığında $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (0.24 € /L)'nın en yüksek maliyet değerine sahip olduğu gözlemlenmektedir. Bunun yanısıra, KBr (0.19 € /L) ve $Mg(CH_3COO)_2$'ın (0.18 € /L) da yüksek maliyetlere sahip olduğu gözlemlenmiştir. En düşük maliyet NaCl (0.003 € /L) olduğu belirlenmiştir.

4.1.3. ÇÇ'lerin Osmotik Basınç Karşılaştırılması

İO proseslerinde sürücü kuvvet ÇÇ'den kaynaklanan Osmotik basınçtır. Bu nedenle AHP analizine dahil edilecek ÇÇ'lerin osmotik basınçlarının nispeten yüksek olması beklenmektedir. Hazırlanan 1 M konsantrasyondaki çözeltileri 3MPa (30 bar)'dan düşük olan ÇÇ'ler ön eleme kapsamında AHP analizine dahil edilmemiştir. Şekil 4.2'de yer alan osmotik basınç kıyaslamaları 1 M konsantrasyonlarının literatür araştırması sonucu elde edilen osmotik basınç değerleri dikkate alınarak yapılmıştır.

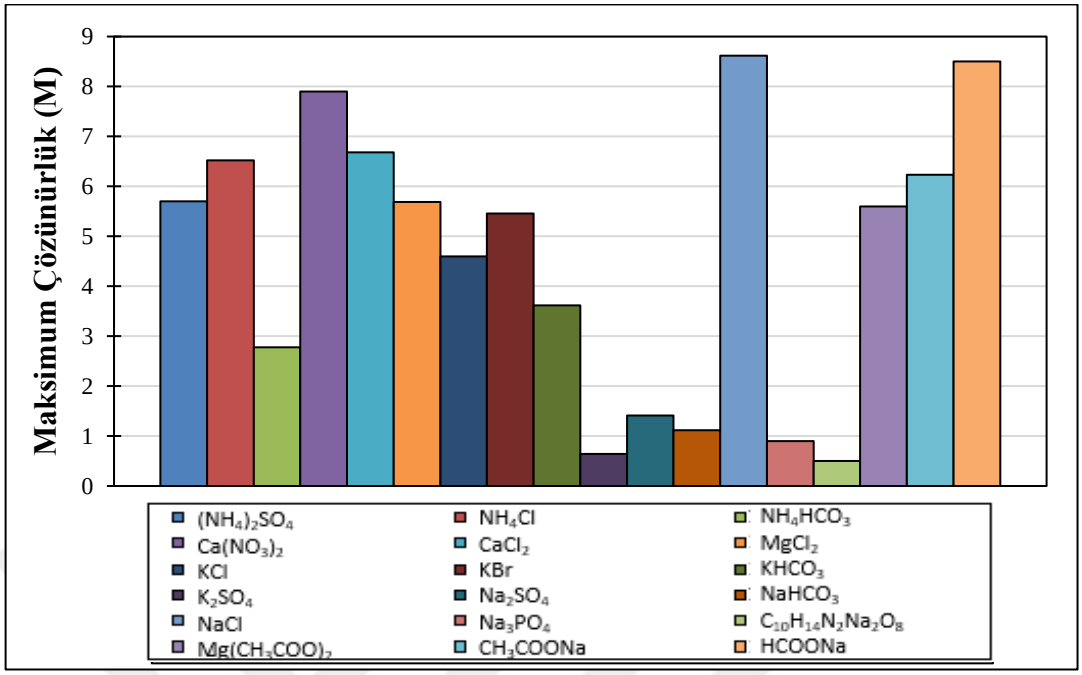


Şekil 4.2: ÇÇ'lerin osmotik basınçlarının karşılaştırılması.

Şekil 4.2 dikkate alındığında, 1 M konsantrasyonları 101 bar basıncı ile $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'da görülmektedir. Bununla birlikte $MgCl_2$ ve $CaCl_2$ (82.7 ve 75 bar) osmotik basınçlarının da diğer ÇÇ'lere kıyasla daha yüksek Osmotik basınç oluşturduğu belirlenmiştir. En düşük osmotik basınç 35.72 bar ile $Mg(CH_3COO)_2$'de görülmektedir.

4.1.4. ÇÇ'lerin Maksimum Çözünürlüklerinin Karşılaştırılması

Kesikli dahili İO denemelerinde kullanılacak ÇÇ'ler farklı konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Bu nedenle ÇÇ'lerin çözünürlüklerinin yüksek olması gerekmektedir. ÇÇ'lerin maksimum çözünürlüklerinin karşılaştırılması Şekil 4.3'te verilmektedir.

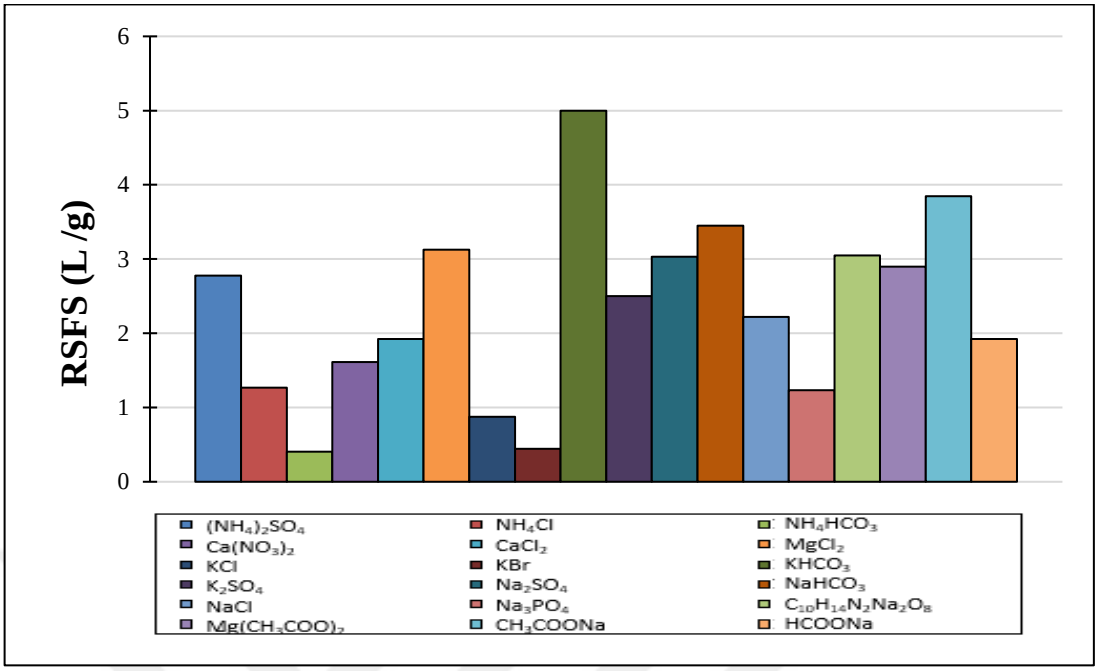


Şekil 4.3: ÇÇ'lerin maksimum çözünürlüklerinin karşılaştırılması.

Maksimum çözünürlük karşılaştırılması yapıldığında en yüksek çözünürlüğe sahip olan ÇÇ'nin 8.62 M ile NaCl; en düşük çözünürlüğe sahip olan ÇÇ'nin ise 0.5 M ile $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'nin olduğu görülmektedir.

4.1.5. ÇÇ'lerin İO Performansının Karşılaştırılması

İO proseslerinde, performans kriteri su (J_W) ve ters tuz akısı (J_S) ile belirlenmektedir. RSFS adı verilen değer su akısının ters tuz akısına oranı ile elde edilmektedir. Birim membrandan geçen tuz miktarı başına birim membrandan geçen su olarak hesaplanmaktadır. Yüksek performans yüksek RSFS ile ifade edilmektedir. Ön eleme kapsamında tüm ÇÇ'lerin literatürden İO performans değerleri RSFS cinsinden alınarak karşılaştırma yapılmıştır. ÇÇ'lerin literatürden alınan İO performans değerleri karşılaştırılması Şekil 4.4'te verilmektedir.

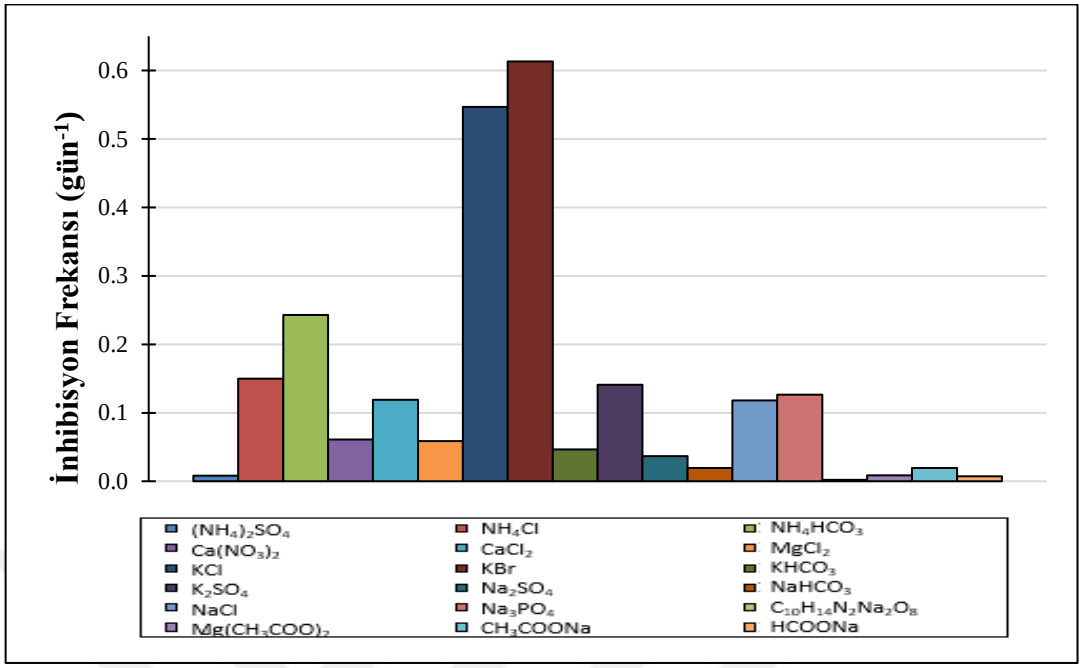


Şekil 4.4: ÇÇ'lerin İO performanslarının karşılaştırılması.

Şekil 4.4 dikkate alındığında, en yüksek RSFS değerinin 5 L/g ile $KHCO_3$'te olduğu görülmektedir. $KHCO_3$'ü takiben CH_3COONa (3.85 L/g) ve $NaHCO_3$ (3.45 L/g) geldiği gözlemlenmektedir. En düşük RSFS değerlerinin ise 0.4 L/g ve 0.44 L/g ile NH_4HCO_3 ve KBr'de olduğu görülmektedir.

4.1.6. ÇÇ'lerin İnhibisyon Değerlerinin Karşılaştırılması

AnOMBR proseslerinde kullanılacak ÇÇ'ler için en önemli kriterlerden biri de inhibisyon değeridir. AnOMBR, İO ve anaerobik arıtmanın birleştirildiği hibrit bir proses olduğundan anaerobik arıtmayı etkileyen tüm faktörler, AnOMBR sistemlerini de etkilemektedir. Bu nedenle çalışmalarda kullanılacak ÇÇ'lerin inhibisyona sebep olmaları istenmemektedir. İnhibisyon değeri hesapları frekans olarak yapılmıştır. İnhibisyon değerleri karşılaştırması Şekil 4.5'te yer almaktadır.

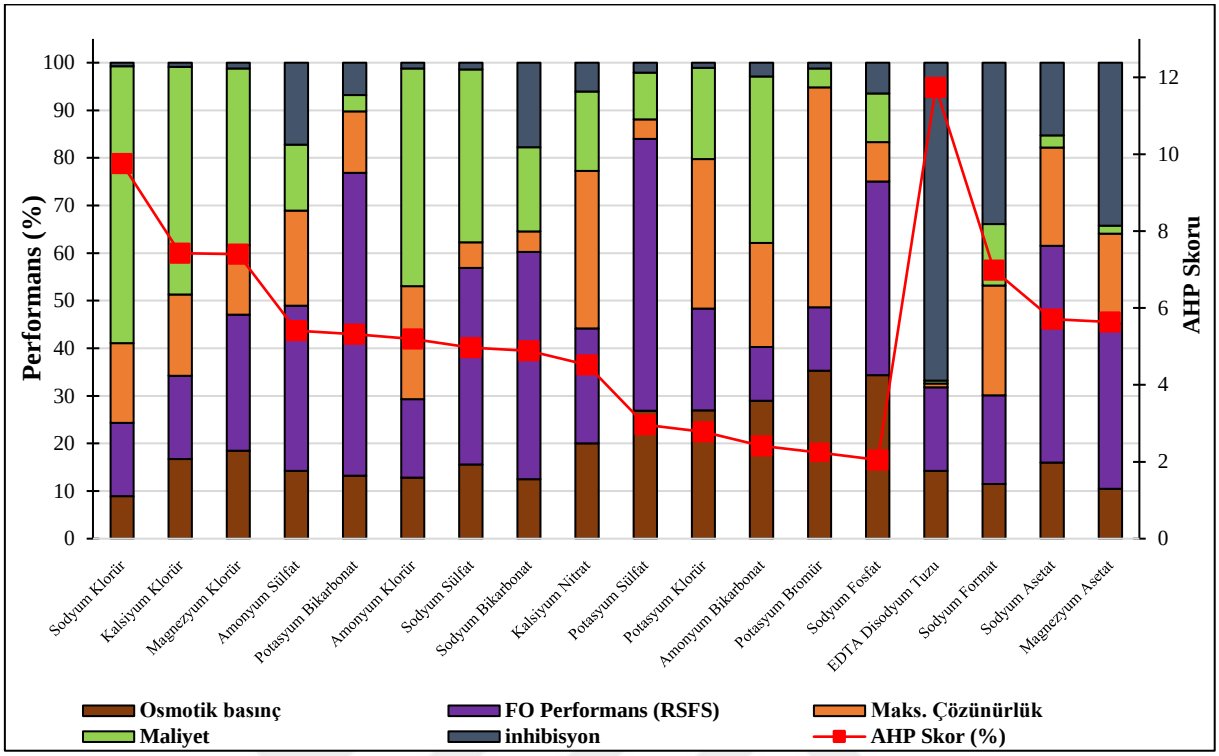


Şekil 4.5: ÇÇ'lerin inhibisyon frekanslarının karşılaştırılması.

Şekil 4.5 dikkate alındığında, 5 ÇÇ'nin düşük inhibisyon değeri dikkat çekmektedir. Bunlar sırasıyla; $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (0.002 gün^{-1}), HCOONa (0.007 gün^{-1}), $(NH_4)_2\,SO_4$ (0.008 gün^{-1}), $Mg(CH_3COO)_2$ (0.009 gün^{-1}) ve CH_3COONa (0.01 gün^{-1})'dır. KBr (0.61 gün^{-1}) ve KCl (0.55 gün^{-1}) ise en yüksek inhibisyon değerine sahiptir.

4.1.7. ÇÇ'lerin AHP Analizi ile Ön Eleme Sonuçları

18 ÇÇ ile yapılan AHP analizi sonucunda elde edilen karşılaştırma sonuçları Şekil'de verilmektedir. ÇÇ'ler organik ve inorganik ÇÇ'ler olarak ayrılmış ve AHP skorlarına göre sıralanmıştır. AHP skorları, toplam 1 olacak şekilde hesaplanmış fakat Şekil 4.6 üzerinde 100 ile çarpılarak gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Uygun ÇÇ seçimi için oluşturulan AHP analizi sonucu.

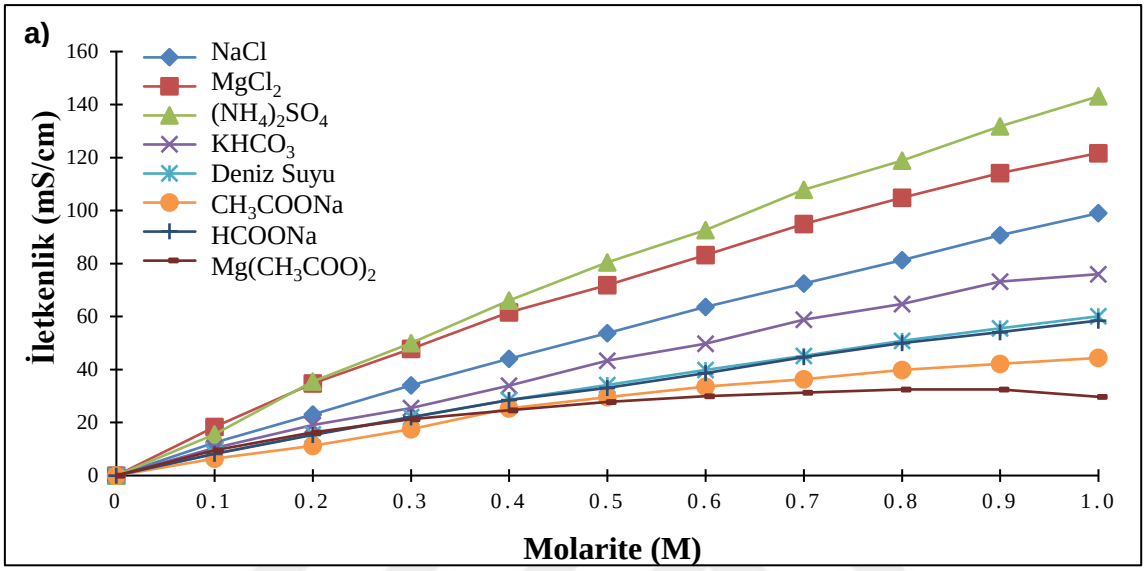
Şekil 4.6'da görüldüğü üzere, en düşük AHP skorunu Na_3PO_4 almıştır. Bunun sebebi olarak yüksek maliyeti, inhibisyon değerinin yüksek olması ve maksimum çözünürlüğünün nispeten diğer ÇÇ'lere göre daha düşük olması gösterilebilir. En yüksek AHP skorunu organik ÇÇ'ler için $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$, inorganik ÇÇ'ler için ise NaCl almıştır. NaCl'ün düşük maliyeti, yüksek İO performansı ve yüksek maksimum çözünürlüğü en yüksek AHP skorunu almasında etkili olmuştur. $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ 'nın yüksek AHP skoru alması, düşük inhibisyon değeri, yüksek İO performansı ve yüksek osmotik basıncı ile açıklanabilir. AHP skorlarına göre 8 ÇÇ seçilmiştir. Bu ÇÇ'ler; NaCl, $MgCl_2$, $NH_4)_2\,SO_4$, $KHCO_3$, HCOONa, CH_3COONa, $Mg(CH_3COO)_2$, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ olarak seçilmiştir. Seçilen ÇÇ'ler ve deniz suyu kullanılarak kesikli dahili İO çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İO performansları elde edilen ÇÇ'ler ile BMP testi yapılmıştır.

4.2.KESİKLİ DAHİLİ İLERİ OSMOZ ÇALIŞMA SONUÇLARI

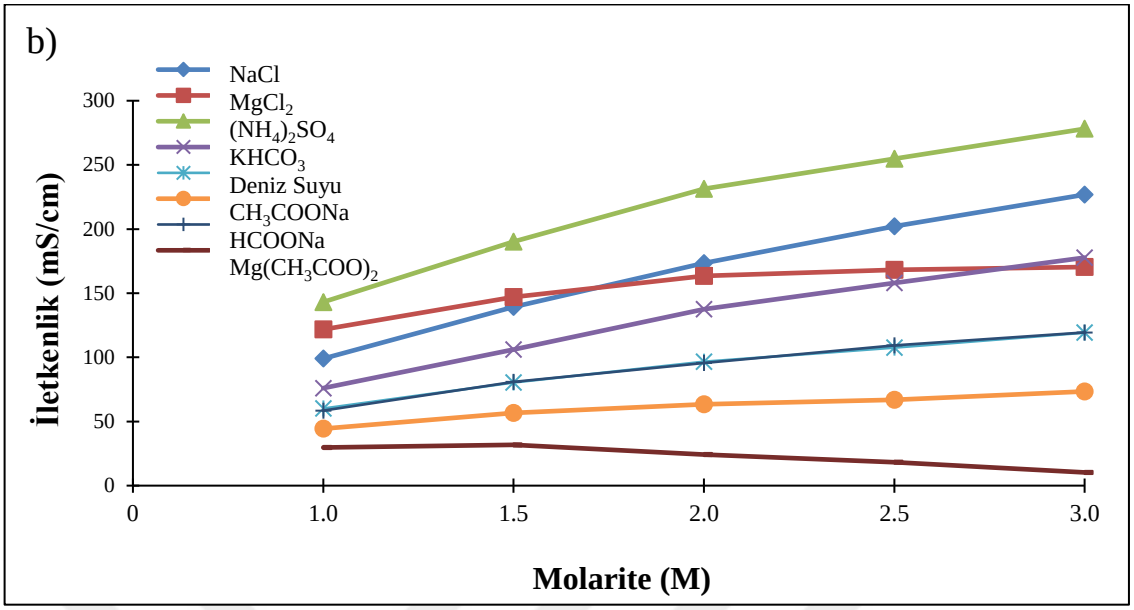
Kesikli dahili İO çalışmaları, belirlenen 8 ÇÇ ve deniz suyu kullanılarak BÇ olarak saf su ve sentetik mezbaha atıksuyu ile 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. ÇÇ'lerin Farklı Konsantrasyonlarındaki TÇM-İletkenlik Değerleri

AHP analizi sonucunda seçilen 8 ÇÇ ve deniz suyu farklı konsantrasyonlarda (0.1-1 M ve 1-3 M) hazırlanarak iletkenlik değerleri ölçülmüş ve TÇM değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.7).



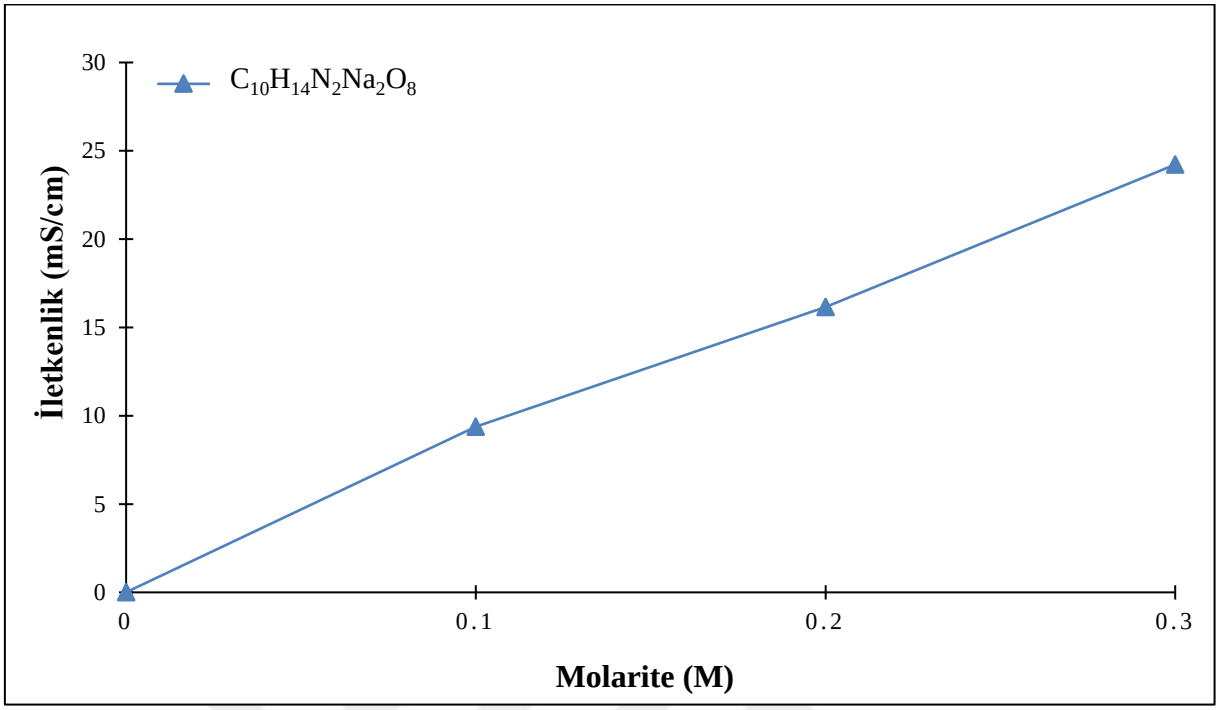
Şekil 4.7: ÇÇ'lerin iletkenlik değerleri (a) 0.1-1 M (b) 1-3 M.



Şekil 4.7 (Devam): ÇÇ'lerin iletkenlik değerleri (a) 0.1-1 M (b) 1-3 M.

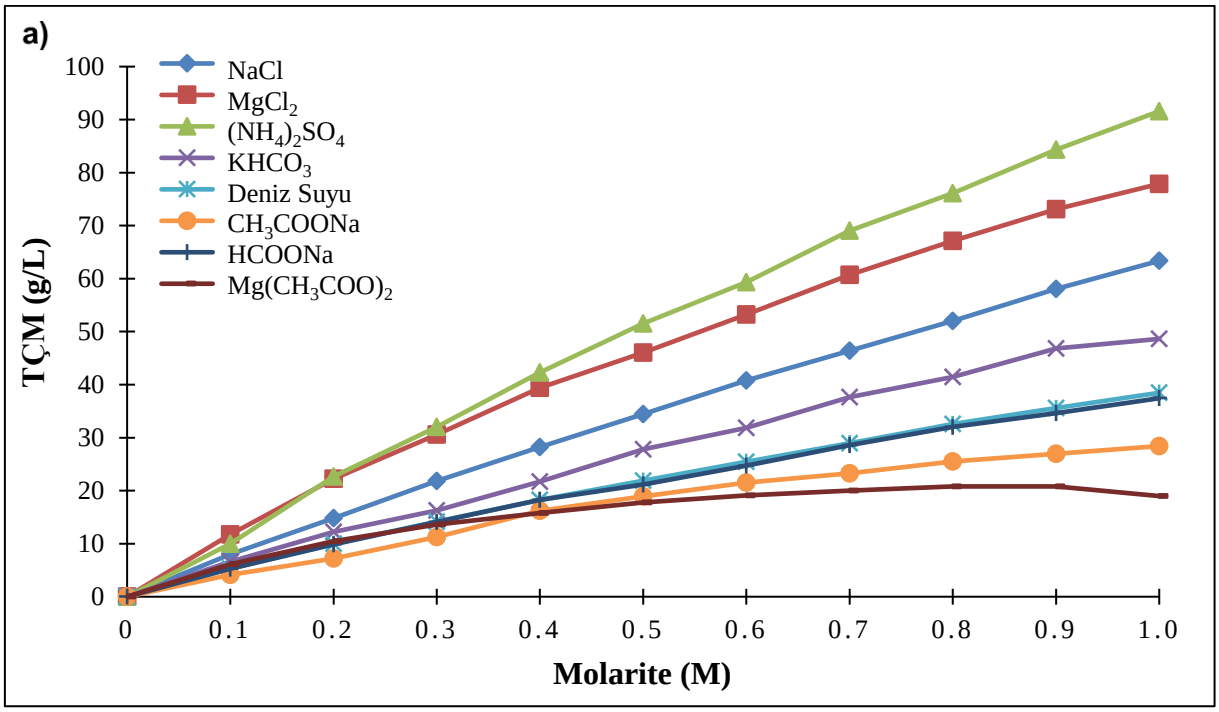
Şekil 4.7 (a)'da yer alan ÇÇ'lerin 0.1-1 M aralığında hazırlanan konsantrasyon-iletkenlik değerleri dikkate alındığında, en yüksek iletkenlik değerlerinin $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2$ ve NaCl'de olduğu görülmektedir. En düşük değerler ise, organik ÇÇ'lerden $Mg(CH_3COO)_2$, CH_3COONa ve HCOONa ile yapılan çalışma sonucu elde edilmiştir. Şekil 4.7 (b) dikkate alındığında ÇÇ'lerin artan molariteleri ile iletkenlik değerleri artış göstermekle birlikte iletkenlik değerleri $MgCl_2$ için 2M'dan itibaren hemen hemen sabit kalmış, $Mg(CH_3COO)_2$ için ise 0.9 M'dan itibaren azalma gözlemlenmiştir. Bu durum $Mg(CH_3COO)_2$ ile gerçekleştirilecek olan kesikli denemelerde J_s değerinde azalmaya sebep vereceğinden, kesikli İO çalışmaları sadece 30 bar osmotik basınca denk gelen 0.84 M konsantrasyon değerinde yapılmıştır. Bowden ve diğ., (2012) tarafından yapılan çalışmada, benzer sonuçlar elde edilmiş ve bazı tuzların iyonik etkileşimler sonucunda elektronlarının daha az kullanılabilir hale gelebildiği ve elektrik akımı akışını azaltabildiği ifade edilmiştir. Bu nedenle, bazı iyonların yüksek konsantrasyonlarda iletkenlik değerleri azalabilmektedir.

$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ maksimum çözünürlüğü 0.3 M olduğundan yalnızca ilgili konsantrasyona kadar çözeltiler hazırlanabilmiştir. Bu nedenle 0.75-2 M aralığındaki $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ ile kesikli denemeler gerçekleştirilmemiş, yalnızca 30 bar osmotik basınca karşılık gelen 0.3 M konsantrasyondaki ÇÇ kullanılmıştır. $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ ile hazırlanan farklı konsantrasyondaki çözeltiler ve iletkenlik değerleri Şekil 4.8'de verilmektedir.

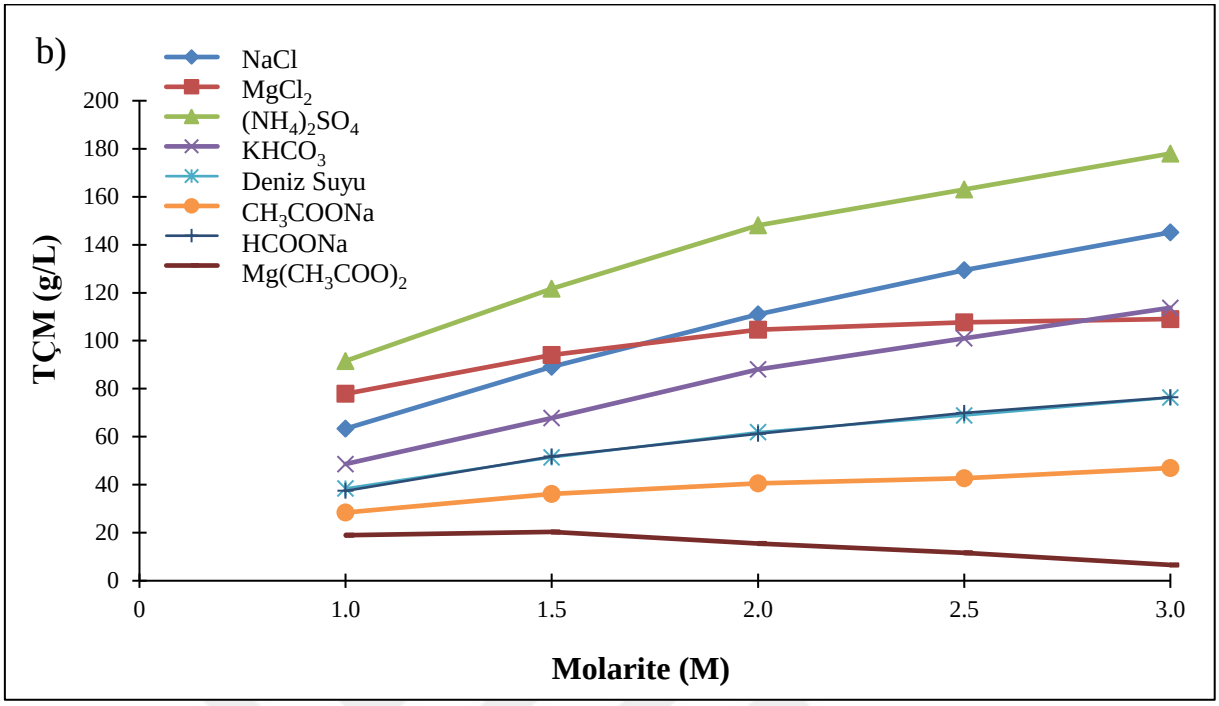


Şekil 4.8: Farklı molaritelerdeki $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ 'nın iletkenlik değerleri.

TÇM değerleri, ölçülen iletkenlik değerleri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Her bir ÇÇ için elde edilen TÇM değerleri Şekil 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.9: ÇÇ'lerin TÇM değerleri; (a) 0.1-1 M, (b) 1-3 M.



Şekil 4.9 (Devam): ÇÇ'lerin TÇM değerleri; (a) 0.1-1 M, (b) 1-3 M

Şekil 4.9 dikkate alındığında, TÇM değerlerinin iletkenlik değerleri ile benzer şekilde değiştiği görülmektedir.

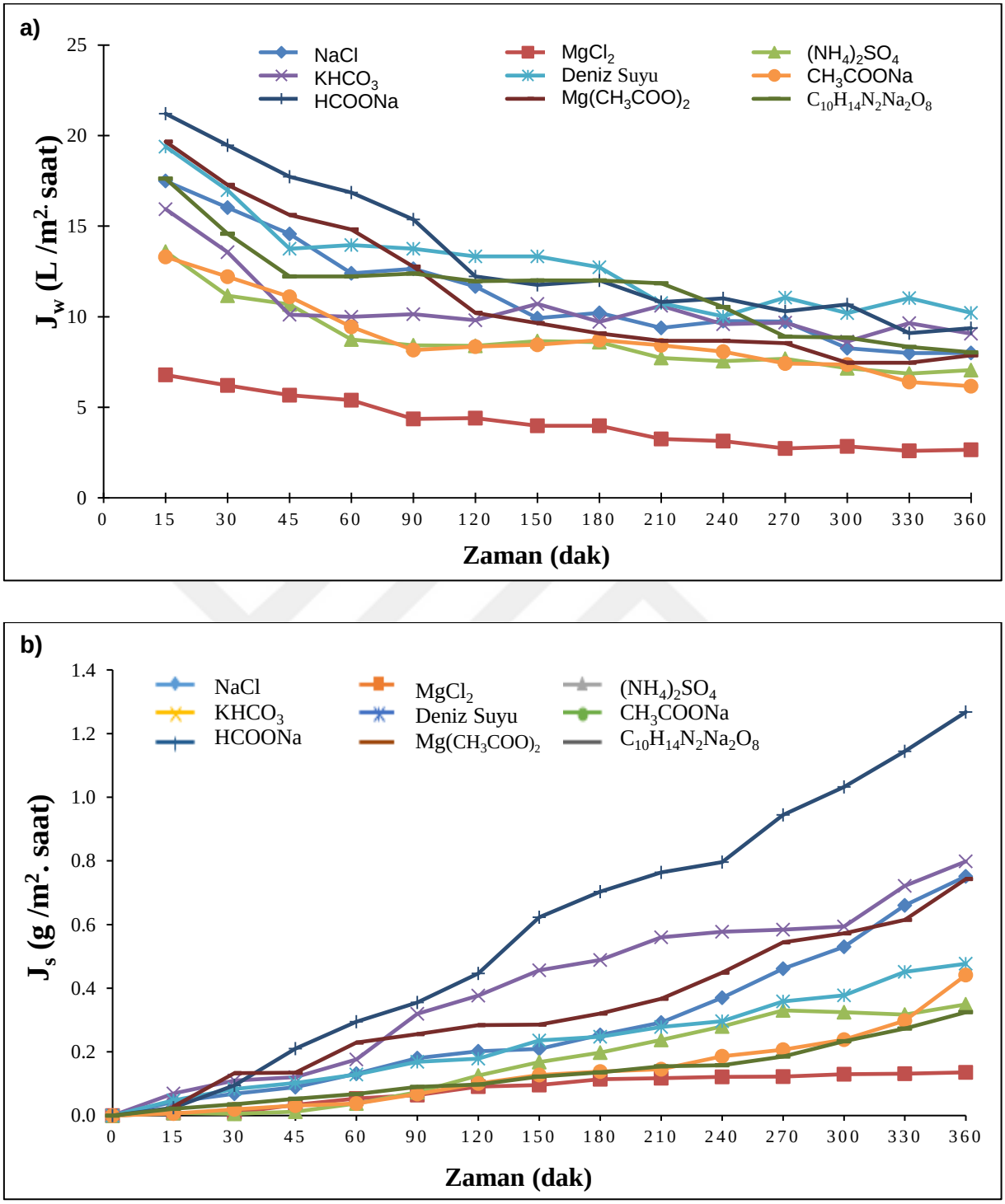
4.2.2. ÇÇ'lerin Kesikli İO Çalışma Sonuçları

Kesikli İO deneyleri; NaCl, $MgCl_2$, $KHCO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, CH_3COONa, HCOONa, $Mg(CH_3COO)_2$, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ ve deniz suyu için 30 bar sabit basınca karşılık gelen molar konsantrasyon ve farklı konsantrasyonlarda (0.75, 1, 1.5, 2 M) dahili sistemde yapılmıştır. Kesikli İO deneyleri, 25 °C'de 6 saat sürdürülmüş, besleme çözeltisi olarak saf su ve sentetik mezbaha atıksuyu kullanılmıştır.

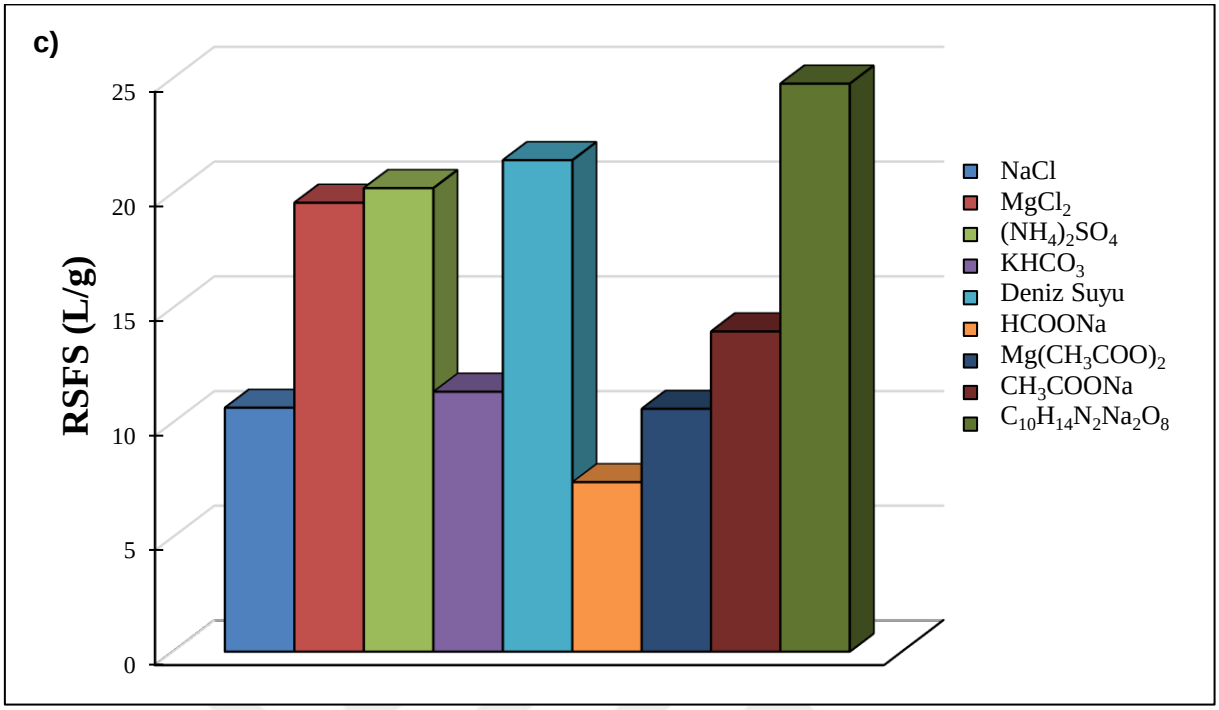
4.2.2.1. Saf Su ile Yapılan Kesikli İO Çalışmaları

<u>30 bar osmotik basınç altında İO performansı</u>

Saf su ile gerçekleştirilen kesikli dahili İO çalışmalarında Şekil 4.10'da yer alan 30 bar osmotik basınca denk gelen konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Çalışma sonucunda 30 bar osmotik basınç altında saf suyun BÇ olarak kullanıldığı kesikli İO performans deneylerine ait J_w, J_s ve RSFS değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 30 bar osmotik basınç altındaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS.

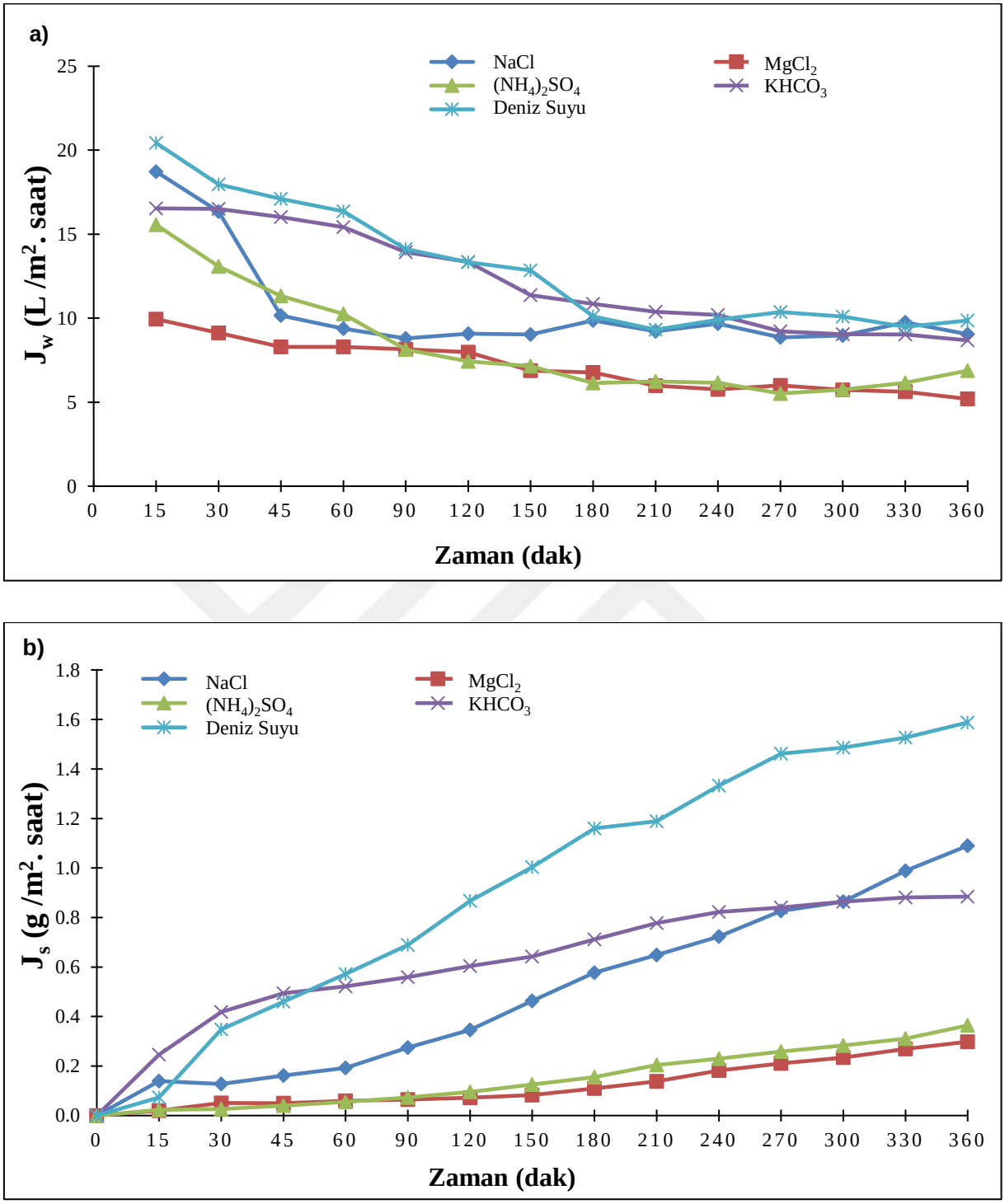


Şekil 4.10 (Devam): Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 30 bar osmotik basınç altındaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS.

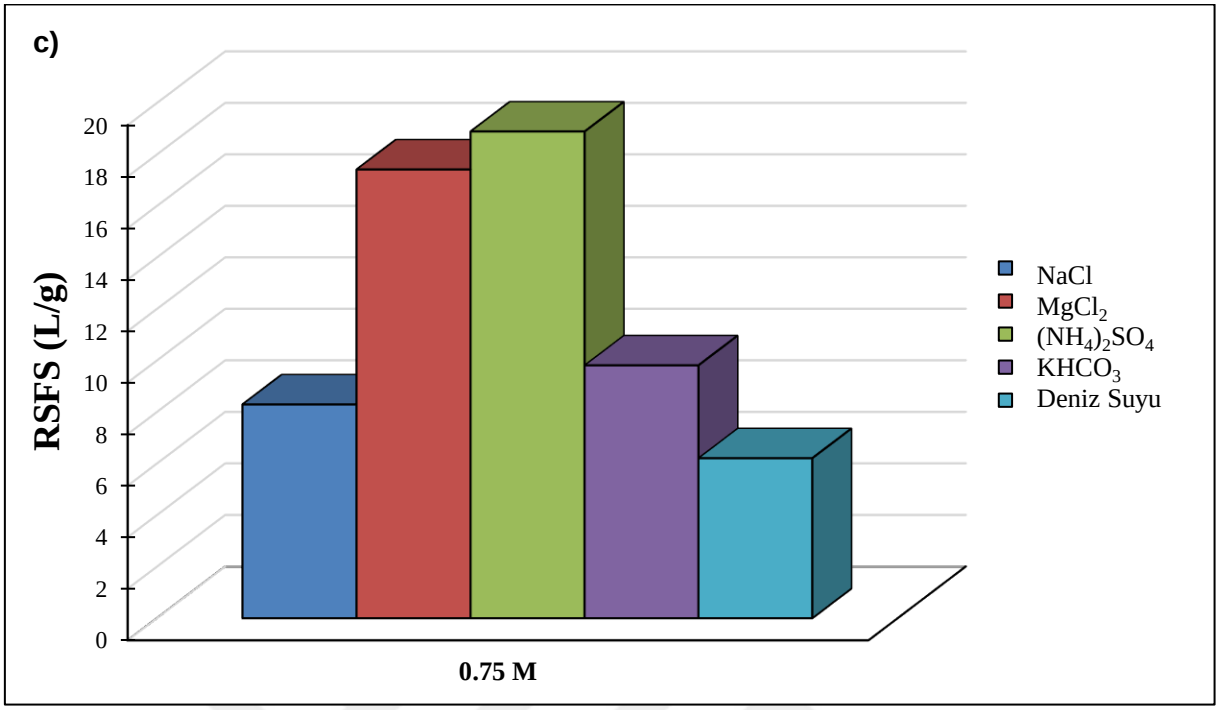
Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, 30 bar osmotik basınç altında 6 saat süren deney süresinde J_W değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. ÇÇ'lerin büyük bir çoğunluğunda özellikle ilk 60 dakikada J_W değerlerinde önemli bir azalma meydana gelmiştir. Deney sonunda, en düşük J_W değeri $MgCl_2$ (2.66 L/m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilirken en yüksek J_W değeri deniz suyu (10.22 L/m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında, en yüksek J_S değeri HCOONa (1.27 g/m^2·saat), en düşük J_S değeri $MgCl_2$ (0.14 g/m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (24.76 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise HCOONa (7.40 L/g) ile elde edilmiştir.

Farklı ÇÇ konsantrasyonlarında İO performansı

Farklı ÇÇ konsantrasyonlarında (0.75, 1, 1.5, 2 M) saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı kesikli İO deneyleri gerçekleştirilmiştir. $Mg(CH_3COO)_2$, CH_3COONa ve HCOONa 30 bar basınca karşılık gelen molar konsantrasyon değerleri 0.75 M'a yakın veya az daha büyük olduğundan bu ÇÇ'ler için 0.75 M'da kesikli İO performans testleri gerçekleştirilmemiştir. Gerçekleştirilen kesikli dahili İO performans deneylerine ait J_W, J_S ve RSFS değerleri Şekil 4.11'de verilmiştir.



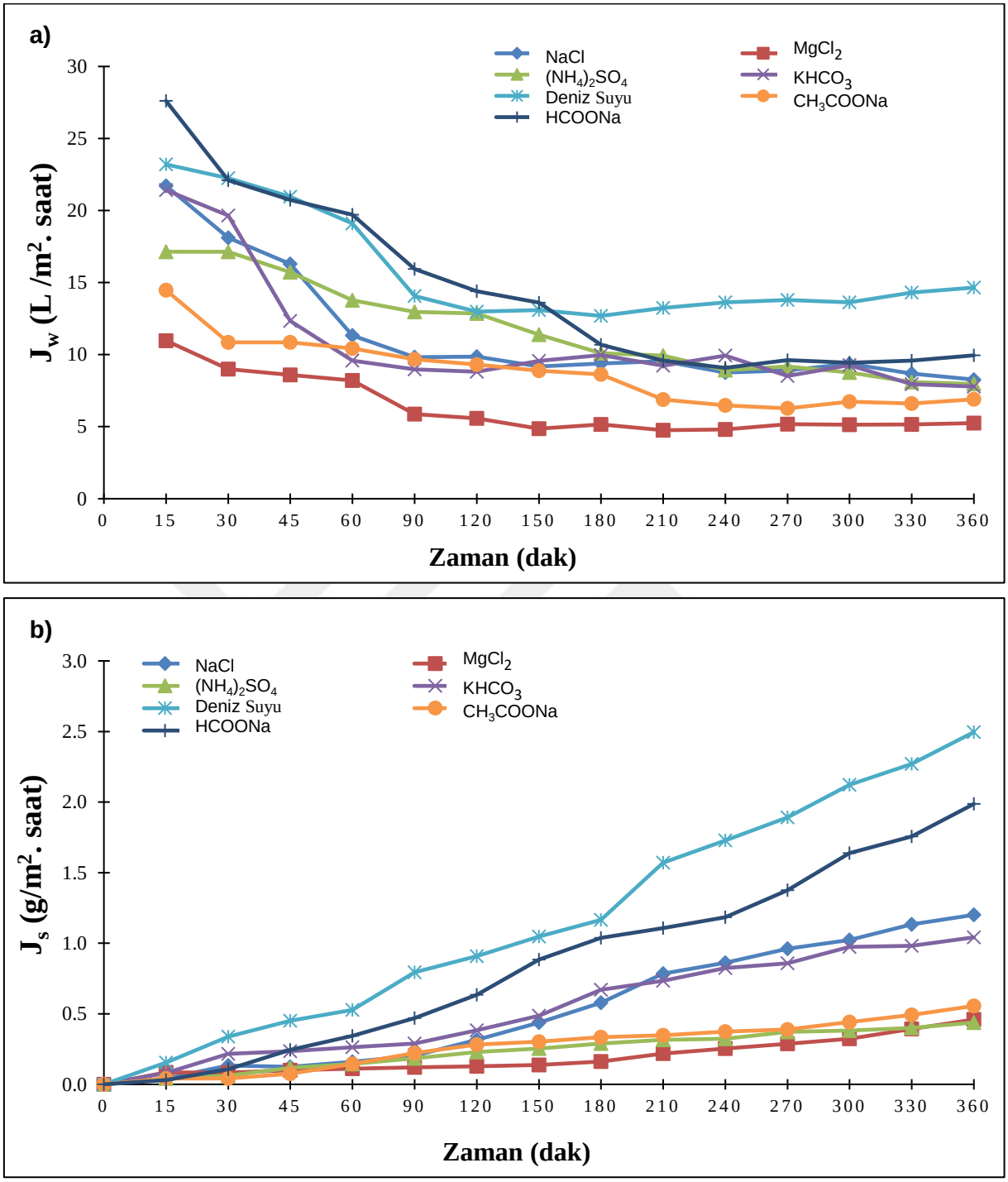
Şekil 4.11: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 0.75 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.



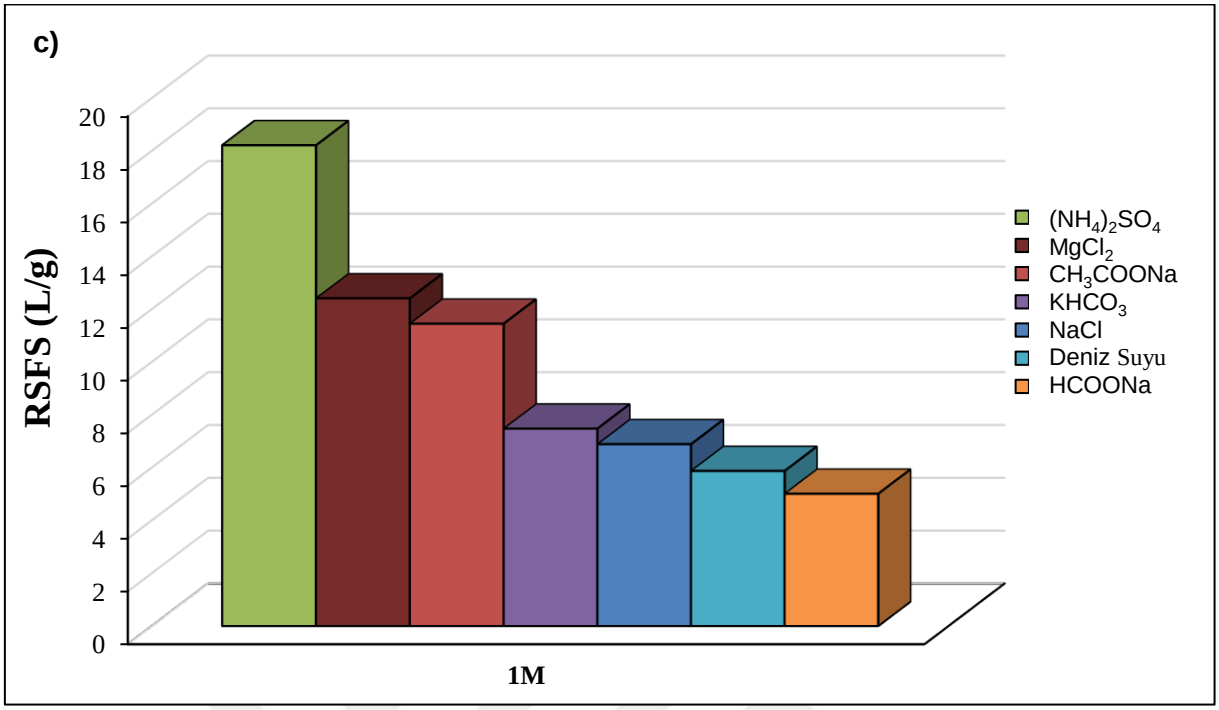
Şekil 4.11 (Devam): Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 0.75 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.

İO performans deneyleri kapsamında 0.75 M konsantrasyonda yürütülen çalışma sonucunda en yüksek J_W değeri (9.86 L/m^{2}·saat) deniz suyu, en düşük J_W değeri $MgCl_2$ (5.19 L/m^{2}·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek J_S değeri 1.59 g/m^{2}·saat ile deniz suyu ile en düşük J_S değeri ise 0.36 g/m^{2}·saat ile $MgCl_2$ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri $(NH_4)_2\,SO_4$ ile (18.89 L/g), en düşük RSFS ise deniz suyu ile (6.21 L/g) yapılan çalışmada elde edilmiştir.

1 M konsantrasyonda gerçekleştirilen kesikli dahili İO performans deneylerine ait J_W, J_S ve RSFS değerleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



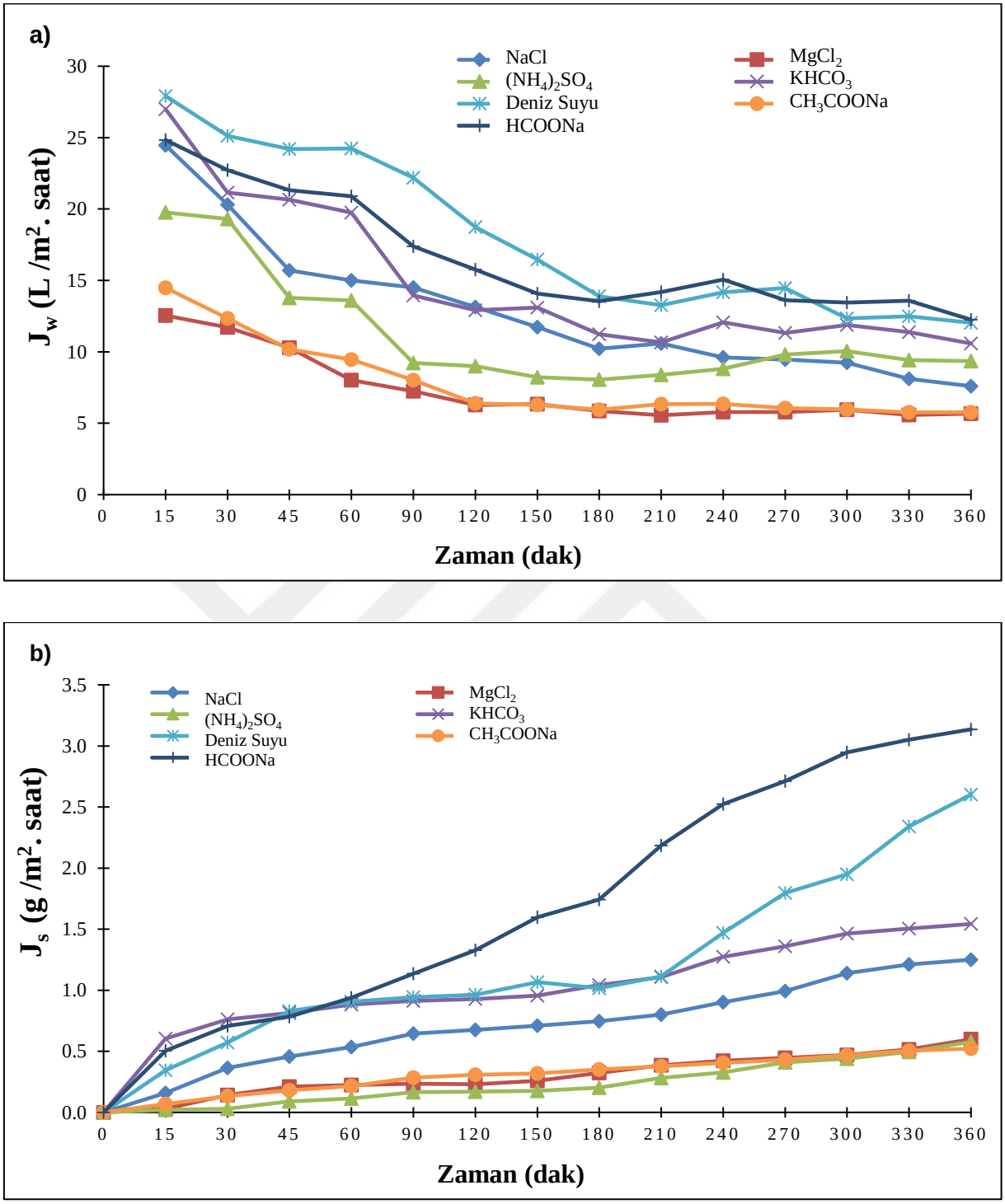
Şekil 4.12: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.



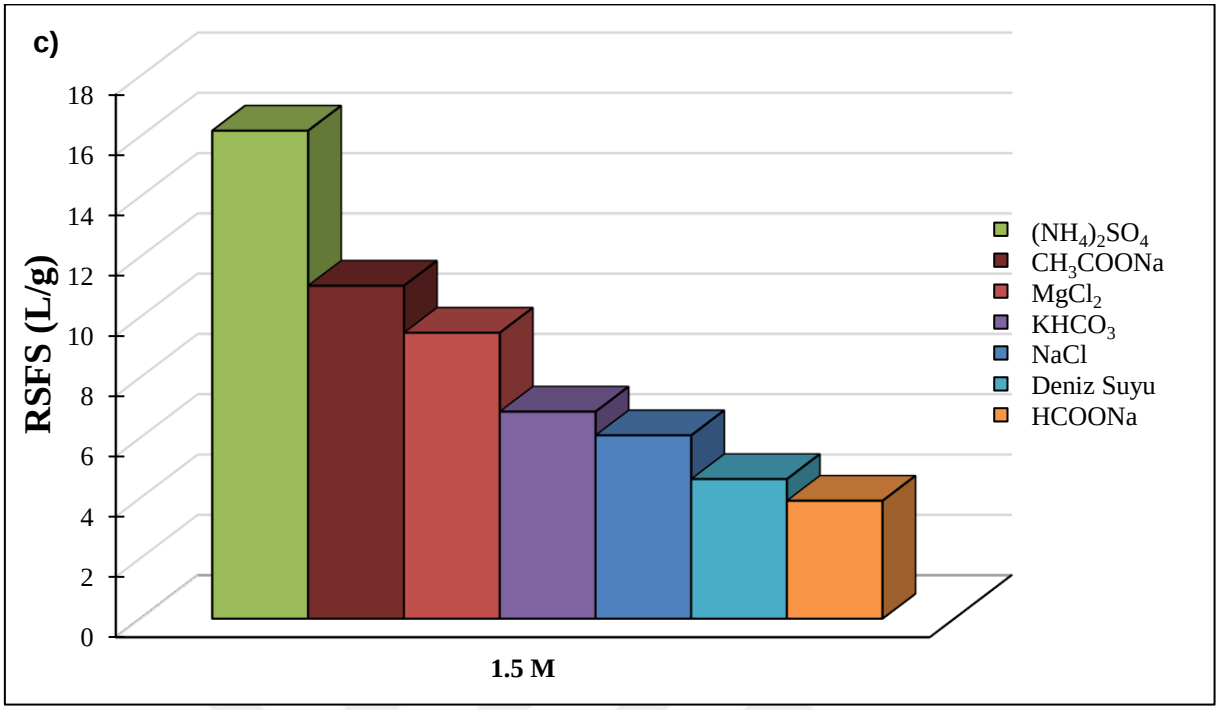
Şekil 4.12 (Devam): Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.

Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performans deneyleri sonucunda en düşük J_W değeri $MgCl_2$ (5.26 L/m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilirken; en yüksek J_W değeri deniz suyu (14.65 L/m^2·saat) ile yapılan çalışmada; en yüksek J_S değeri deniz suyu (2.5 g/m^2·saat), en düşük J_S değeri $(NH_4)_2\ SO_4$ (0.44 g/m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. RSFS değerleri dikkate alındığında en yüksek değer $(NH_4)_2\ SO_4$ (18.21 L/g) ile, en düşük değer ise HCOONa (3.91 L/g) ile elde edilmiştir.

Kesikli İO performans deneyleri sonucunda deniz suyu ve diğer ÇÇ'lerin 1.5 M'daki performans J_W, J_S ve RSFS değerleri verilmiştir. Bu değerler ile çizilmiş grafik Şekil 4.13'te verilmektedir.



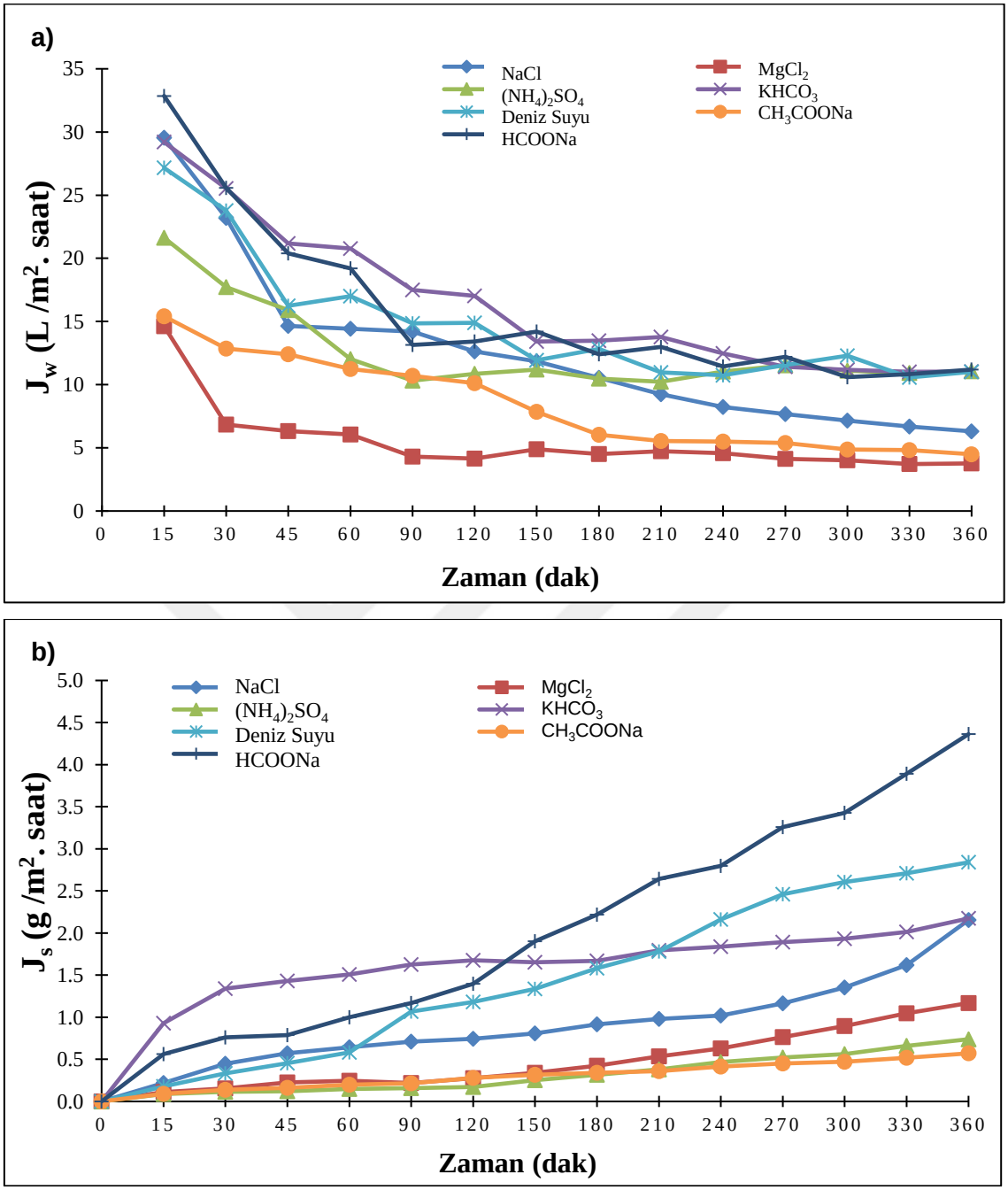
Şekil 4.13: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1.5 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.



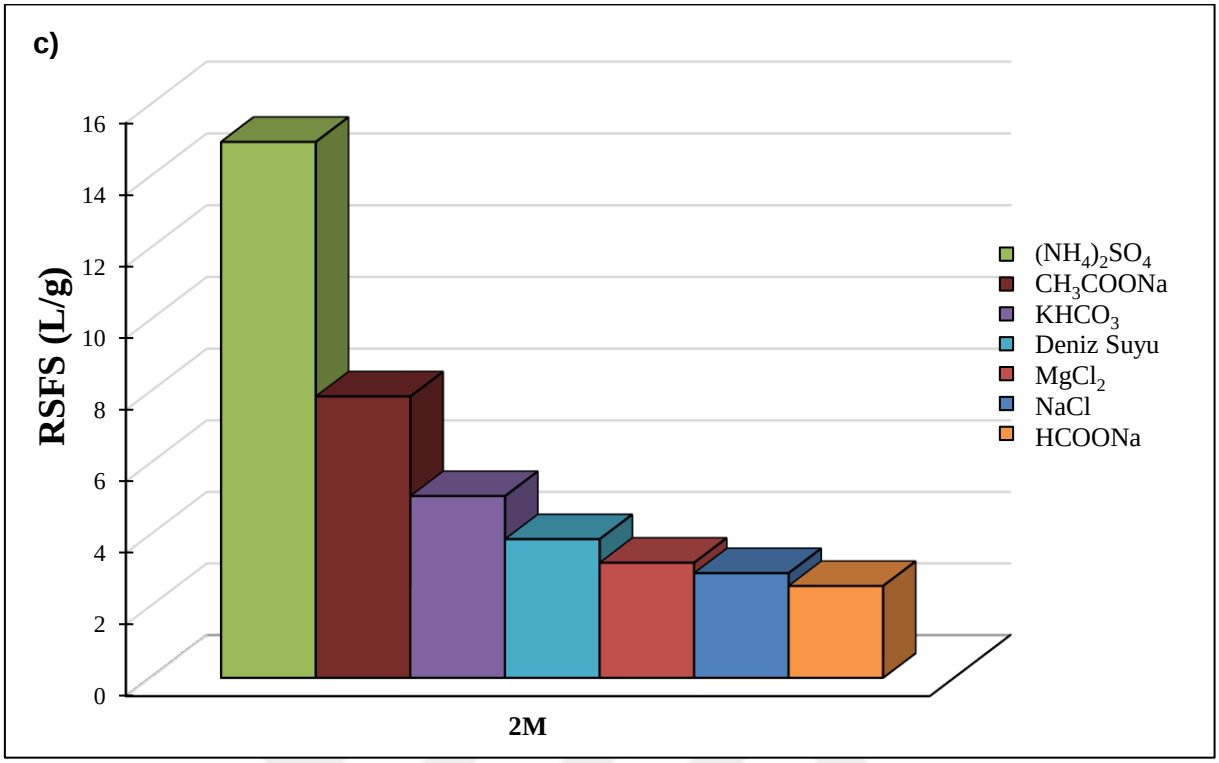
Şekil 4.13 (Devam): Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1.5 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.

1.5 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performanslarının araştırıldığı deney sonunda, en düşük J_W değeri $MgCl_2$ (5.67 L/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilirken; en yüksek J_W değeri HCOONa (12.25 L/m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında, en yüksek J_S değeri HCOONa (3.14 g/ m^2·saat), en düşük J_S değeri CH_3COONa (0.52 g/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri $(NH_4)_2\,SO_4$ (16.18 L/g) ile en düşük RSFS değeri ise HCOONa (3.91 L/g) ile elde edilmiştir.

Kesikli İO performans deneyleri sonucunda deniz suyu ve diğer ÇÇ'lerin 2 M'daki performansları Şekil 4.14'te verilmektedir.



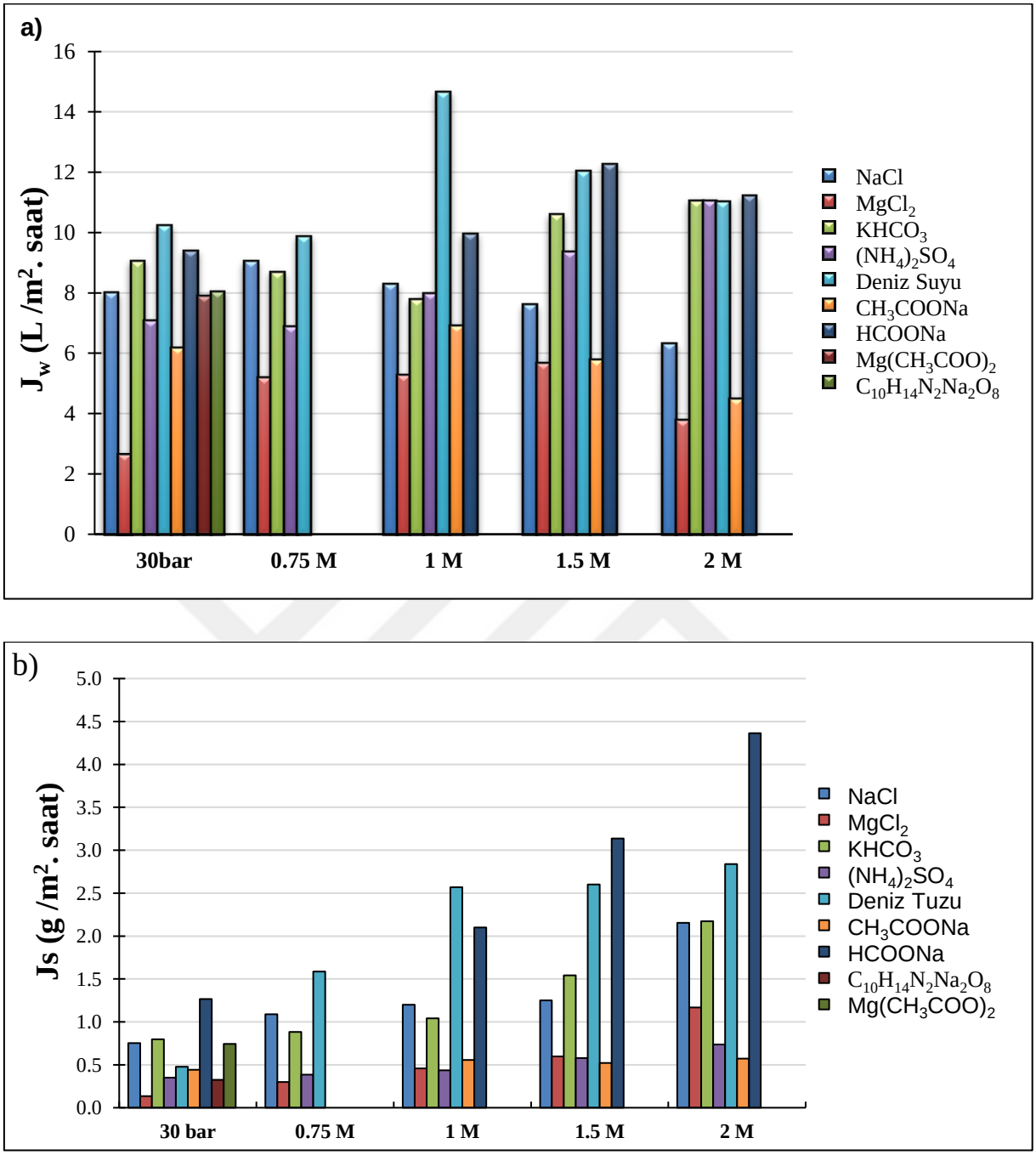
Şekil 4.14: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 2 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS.



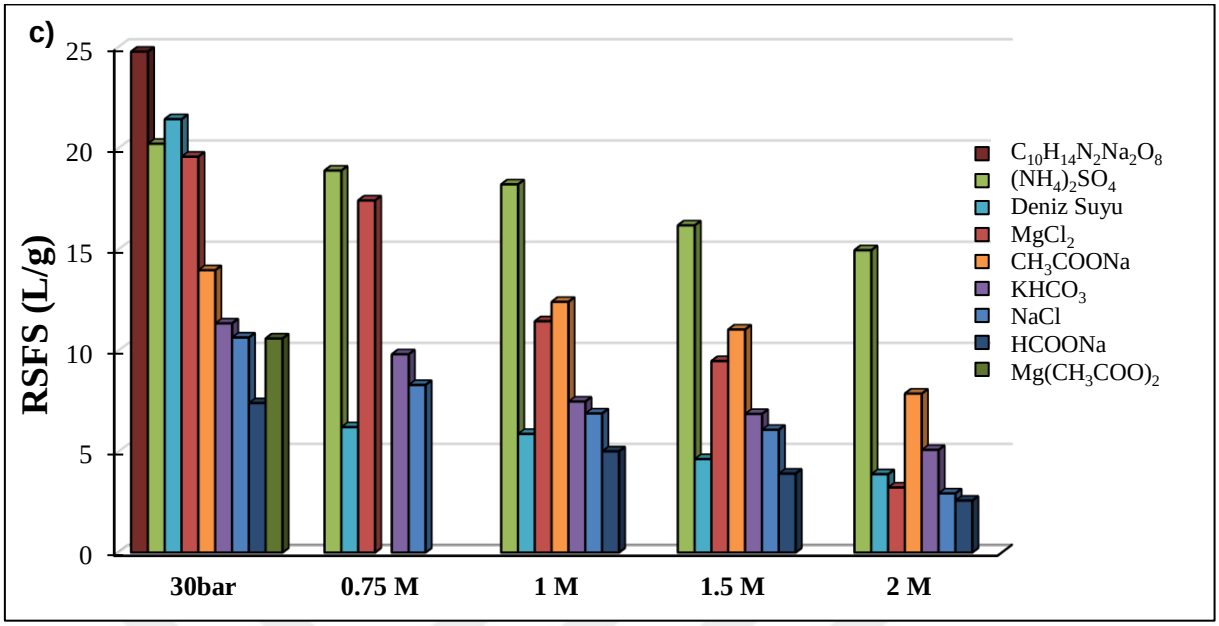
Şekil 4.14 (Devam): Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 2 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS.

2 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performanslarının araştırıldığı deney sonunda en düşük J_W değeri $MgCl_2$(3.76 L/m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilirken en yüksek J_W değeri HCOONa (11.2 L/m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında, en yüksek J_S değeri HCOONa (4.36 g/ m^2·saat), en düşük J_S değeri CH_3COONa (0.57 g/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri $(NH_4)_2\ SO_4$ (14.96 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise HCOONa (2.57 L/g) ile elde edilmiştir.

$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ ve $Mg(CH_3COO)_2$'nin 0.75, 1, 1.5 ve 2 M konsantrasyonlarında ve HCOONa ve CH_3COONa ÇÇ'leri için 0.75 M konsantrasyonunda çalışma yapılmadığından diğer tüm ÇÇ'ler için ilgili konsantrasyonlarda yapılan çalışmaların sonuçları 30 bar osmotik basınç ve farklı ÇÇ konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kesikli deneylerden 6 saat sonunda elde edilen J_W, J_S ve RSFS değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.15'te gösterilmektedir.



Şekil 4.15: Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı farklı ÇÇ konsantrasyonlarında (30 bar, 0.75, 1, 1.5, 2 M) kesikli İO performans test sonuçları; a) J_W, b) J_S, c) RSFS.



Şekil 4.15 (Devam): Saf suyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı farklı ÇÇ konsantrasyonlarında (30 bar, 0.75, 1, 1.5, 2 M) kesikli İO performans test sonuçları; a) J_W, b) J_S, c) RSFS.

Şekil 4.15'te görüldüğü üzere, 30 bar basınçta en yüksek ve en düşük J_W değerleri sırasıyla deniz suyu ve $MgCl_2$ (10.22 ve 2.66 L/m^2.saat) ile elde edilirken; en yüksek J_S değeri HCOONa (1.27 g/ m^2·saat); en düşük J_S değeri ise $MgCl_2$ (0.14 g/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada gözlemlenmiştir. RSFS değerlerine bakıldığında ise, en yüksek RSFS değeri $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ile (24.76 L/g), en düşük RSFS değeri HCOONa (7.4 L/g) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir.

0.75 M konsantrasyonda yapılan çalışmada en yüksek ve en düşük J_W değerleri sırasıyla deniz suyu ve $MgCl_2$de (9.86 ve 5.19 L/ m^2·saat) elde edilmiş iken; en yüksek J_S değeri deniz suyu (1.59 g/ m^2·saat); en düşük J_s değeri ise $MgCl_2$ (0.30 g/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. RSFS değerlerine bakıldığında ise en yüksek RSFS değeri $(NH_4)_2\ SO_4$ (18.89 L/g) ile, en düşük RSFS değeri deniz suyu (6.21 L/g) ile yapılan çalışmada görülmektedir.

1 M konsantrasyonda hazırlanan çözeltiler ile yapılan kesikli deneyler sonucunda en yüksek J_w değeri deniz suyu (14.65 L/ m^2·saat) ile en düşük J_W değeri $MgCl_2$ (5.26 L/ m^2·saat) ile elde edilmiştir. 1 M konsantrasyonda gerçekleştirilen çalışma sonucunda J_S değerleri sırasıyla deniz suyu (2.5 g/ m^2·saat), HCOONa (1.99 g/ m^2·saat), NaCl (1.2 g/ m^2·saat), $KHCO_3$ (1.04 g/m^2.saat),

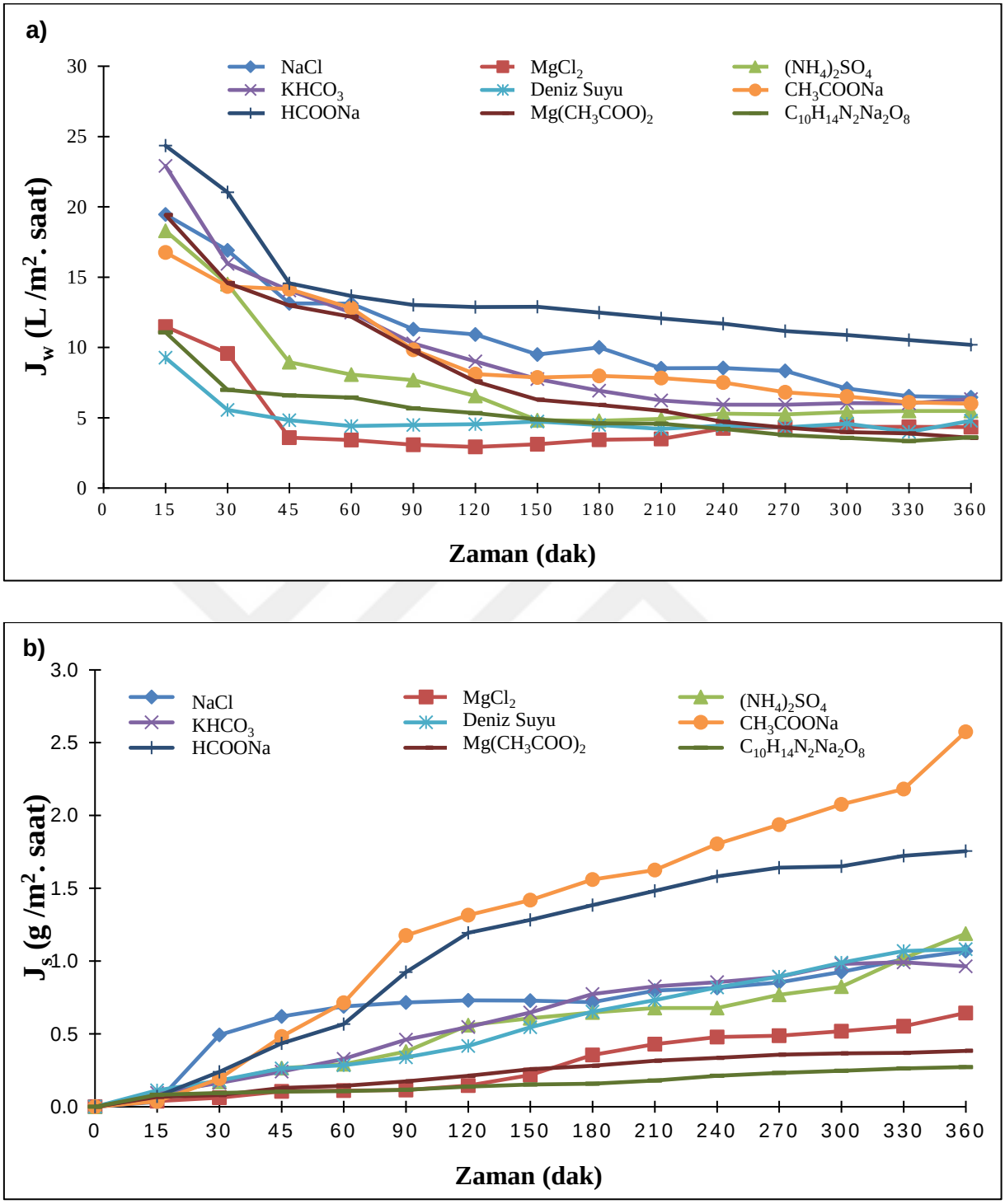
CH_3COONa (0.56 g/ m^{2}·saat), $MgCl_2$ (0.46 g/ m^{2}·saat) ve $(NH_4)_2\,SO_4$ (0.44 g/ m^{2}·saat) ÇÇ'lerinde bulunmuştur. RSFS değerlerine bakıldığında ise en yüksek RSFS değeri $(NH_4)_2\,SO_4$ (18.21 L/g) ile, en düşük RSFS değeri HCOONa (5.01 L/g) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir.

1.5 M konsantrasyonda hazırlanan çözeltiler ile yapılan kesikli deneyler sonucunda en yüksek J_W değeri HCOONa (12.25 L/ m^{2}·saat) ile, en düşük J_W $MgCl_2$ (5.67 L/ m^{2}·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. 1.5 M konsantrasyonda gerçekleştirilen çalışma sonucunda J_S'nin en yüksek değeri HCOONa ile (3.14 g/ m^{2}·saat) en düşük değeri ise CH_3COONa (0.52 g/ m^{2}·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. RSFS değerlerine bakıldığında ise en yüksek RSFS değeri $(NH_4)_2\,SO_4$ (16.18 L/g) ile, en düşük RSFS değeri HCOONa (3.91 L/g) ile yapılan çalışmada görülmektedir.

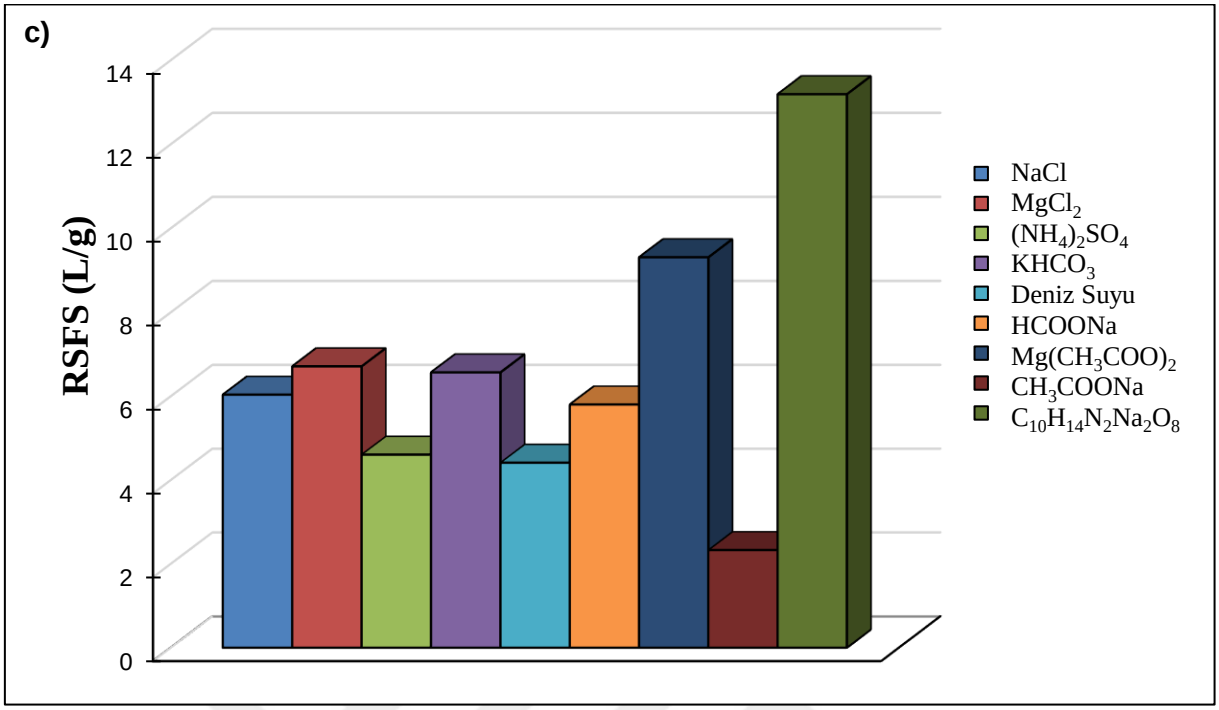
2 M konsantrasyonda gerçekleştirilen çalışma sonucunda en yüksek J_W değeri 11.2 L/ m^{2}·saat ile HCOONa ile yapılan çalışmada, en düşük J_W değeri ise 3.76 L/ m^{2}·saat ile $MgCl_2$ ile yapılan çalışmada bulunmuştur. 2 M konsantrasyonda gerçekleştirilen çalışma sonucunda en yüksek J_S değeri 4.36 g/ m^{2}·saat ile HCOONa, en düşük J_S değeri 0.57 g/ m^{2}·saat ile CH_3COONa ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. RSFS değerlerine bakıldığında ise en yüksek RSFS değeri $(NH_4)_2\,SO_4$ (14.96 L/g) ile, en düşük RSFS değeri HCOONa (2.57 L/g) ile yapılan çalışmada görülmektedir.

4.2.2.2.Sentetik Mezbaha Atıksuyu ile Yapılan Kesikli İO Çalışmaları

30 bar osmotik basınç altında sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı kesikli İO performans deneylerine ait J_W, J_S ve RSFS değerleri Şekil 4.16'da verilmektedir.



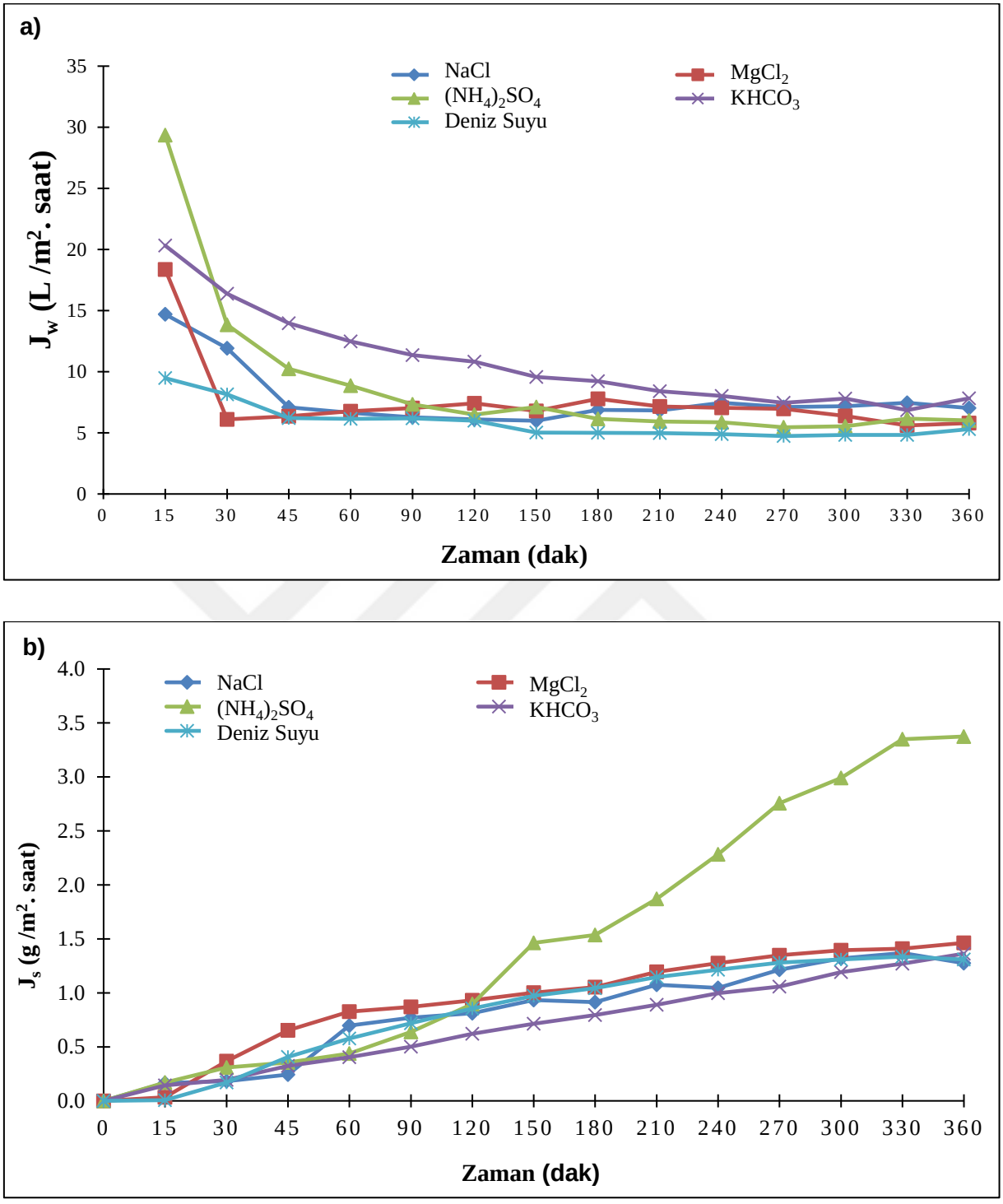
Şekil 4.16: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 30 bar osmotik basınç altındaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS.



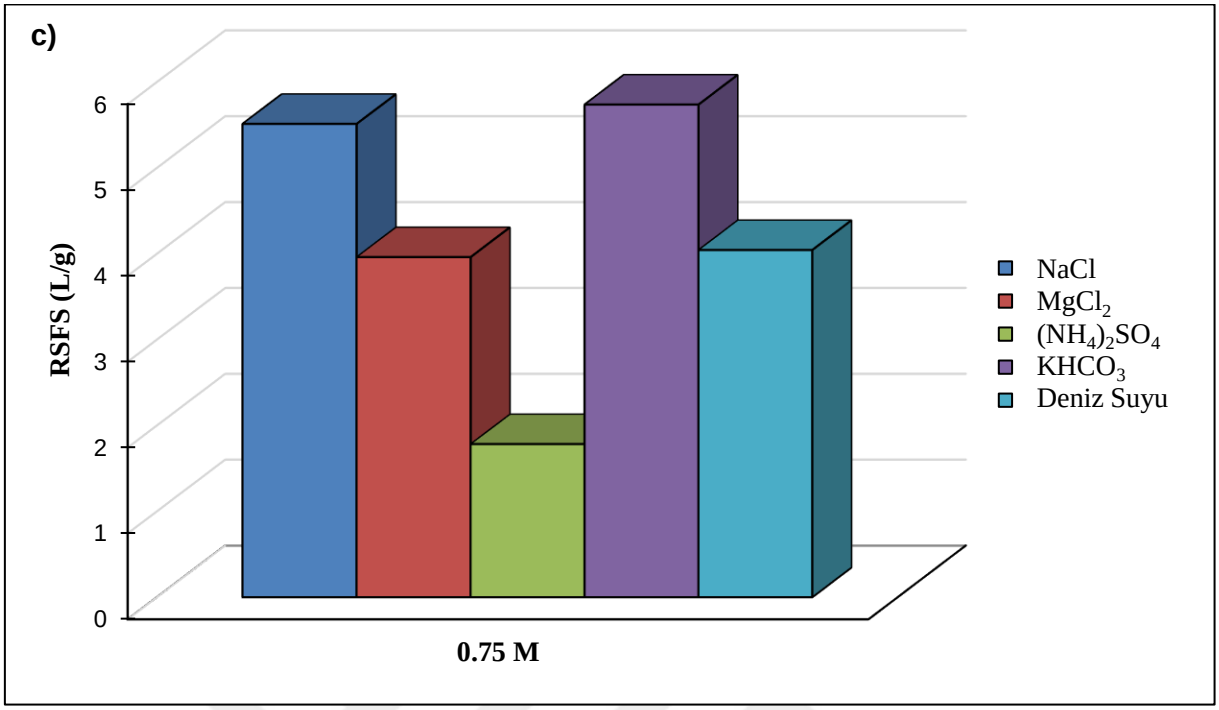
Şekil 4.16 (Devam): Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 30 bar osmotik basınç altındaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS.

Şekil 4.16'da görüldüğü üzere, 30 bar osmotik basınç altında yapılan deneyler sonucunda en düşük J_W değeri $Mg(CH_3COO)_2$ (3.57 L/ m^2·saat) ve $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (3.60 L/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilirken en yüksek J_W değeri HCOONa (10.19 L/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada gözlemlenmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında, en yüksek J_S değeri CH_3COONa (2.58 g/ m^2·saat), en düşük değeri $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (0.27 g/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En düşük RSFS değeri CH_3COONa'da (2.33 L/g); en yüksek RSFS değeri ise $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'da (13.19 L/g) gözlemlenmiştir.

0.75 M konsantrasyonda kesikli dahili İO performans testleri gerçekleştirilmiştir. $Mg(CH_3COO)_2$, CH_3COONa ve HCOONa ÇÇ'lerinin 30 bar basınca karşılık gelen molar konsantrasyon değerleri 0.75 M'a yakın veya az daha büyük olduğundan bu ÇÇ'ler için 0.75 M'da kesikli İO performans testleri gerçekleştirilmemiştir. Gerçekleştirilen kesikli dahili İO performans deneylerine ait J_W, J_S ve RSFS değerleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



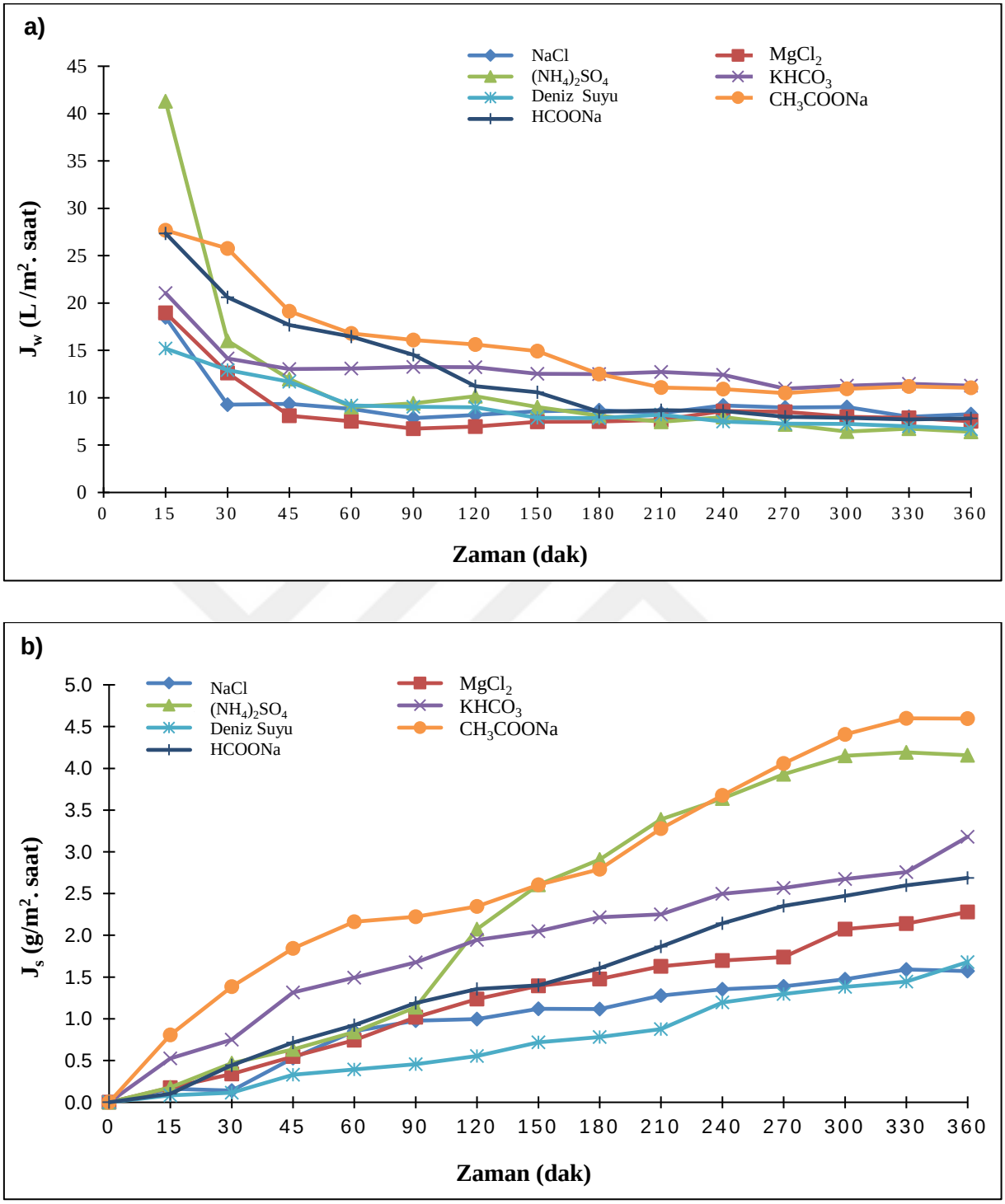
Şekil 4.17: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 0.75 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.



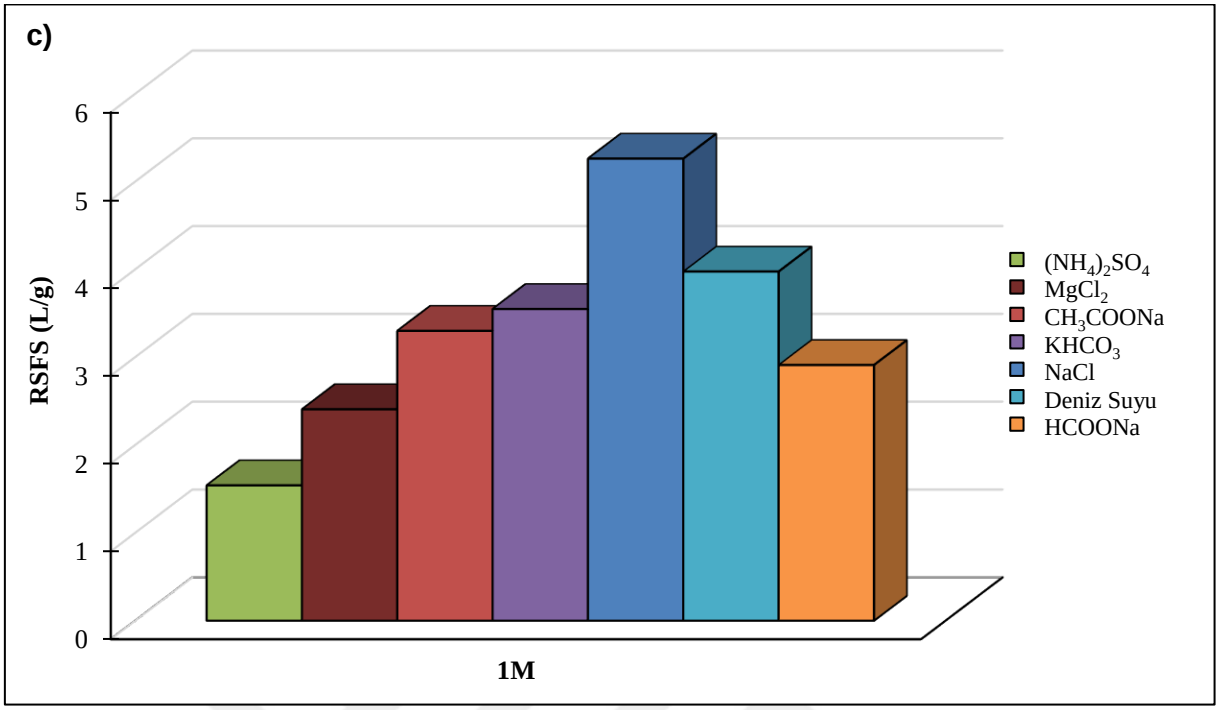
Şekil 4.17 (Devam): Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 0.75 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.

İO performans deneyleri kapsamında 0.75 M konsantrasyonda yürütülen çalışma sonucunda en yüksek J_W değeri (7.82 L/ m^2·saat) $KHCO_3$, en düşük J_W değeri deniz suyu (5.29 L/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek J_S değeri 3.37 g/ m^2·saat ile $(NH_4)_2\ SO_4$ ile en düşük değer ise 1.31 g/ m^2·saat ile deniz suyu ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri $KHCO_3$ ile (5.74 L/g), en düşük RSFS ise $(NH_4)_2\ SO_4$ile (1.78 L/g) yapılan çalışmada elde edilmiştir.

Kesikli İO performans deneyleri sonucunda deniz suyu ve diğer ÇÇ'lerin 1.0 M'daki performansları Şekil 4.18'de verilmektedir.



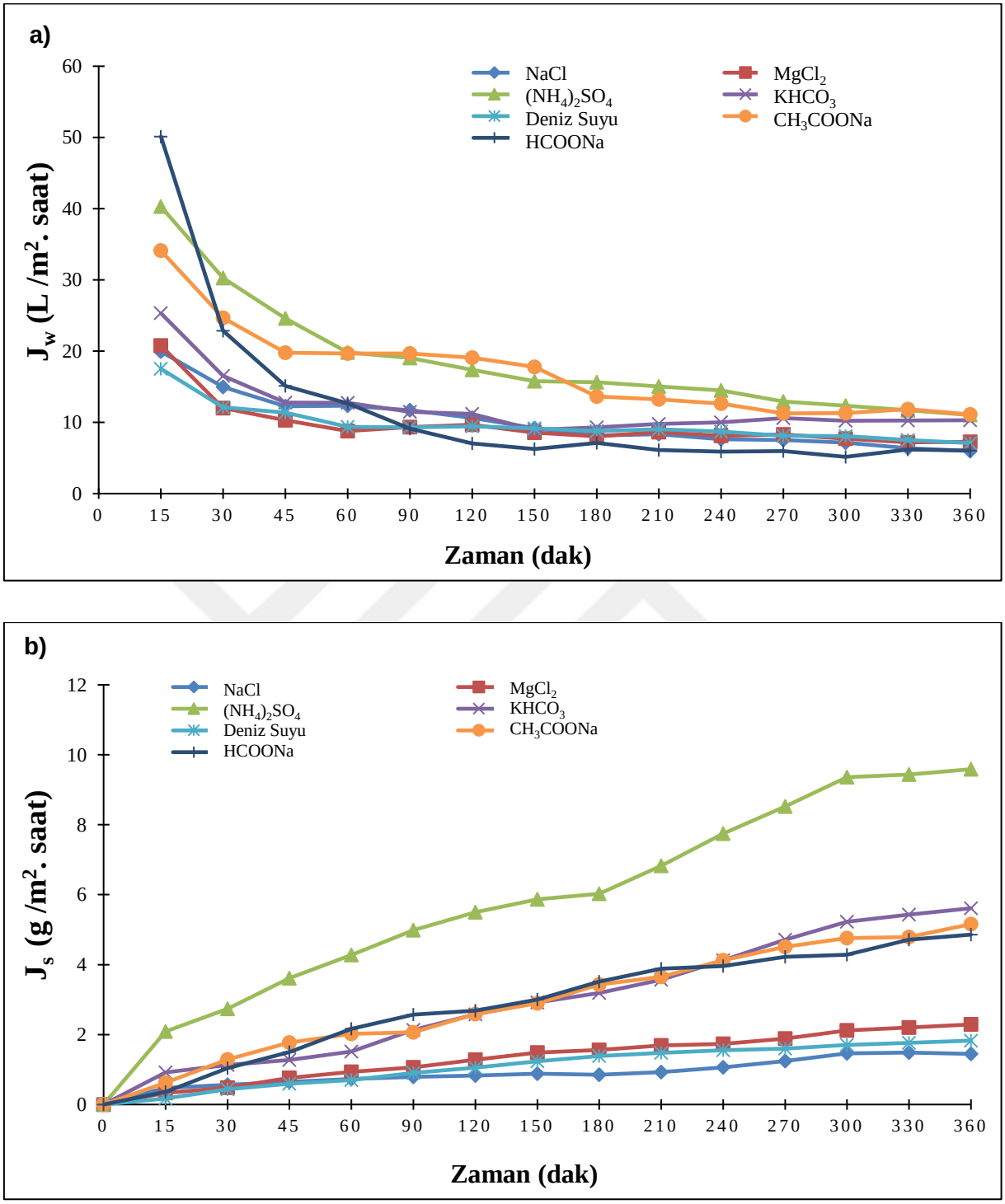
Şekil 4.18: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.



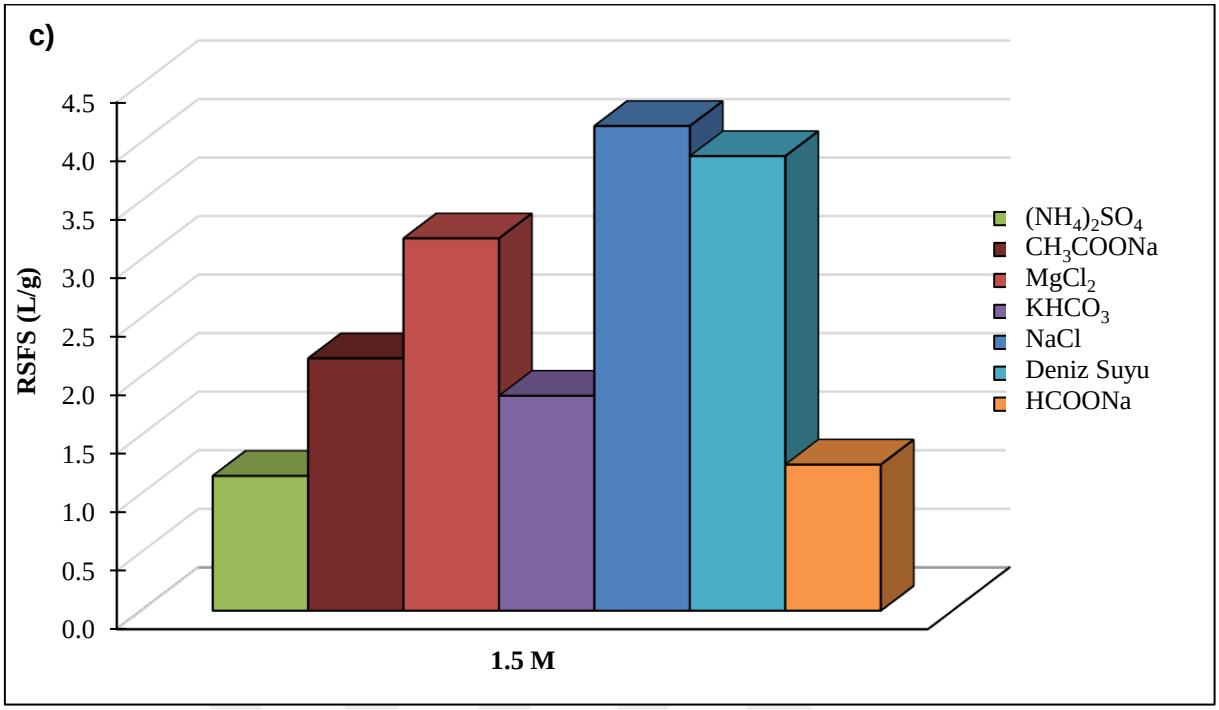
Şekil 4.18 (Devam): Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS

Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, deney sonunda en düşük J_W değeri $(NH_4)_2\ SO_4$ (6.40 L/ m^2·saat) ve deniz suyu (6.68 L/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilirken; en yüksek J_W değeri $KHCO_3$ (11.28 L/ m^2·saat) ve CH_3COONa (11.06 L/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında, en yüksek J_S değeri CH_3COONa (4.6 g/ m^2·saat), en düşük J_S değeri NaCl (1.57 g/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri NaCl (5.26 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise $(NH_4)_2\ SO_4$ (1.54 L/g) ile elde edilmiştir.

Kesikli İO performans deneyleri sonucunda deniz suyu ve diğer ÇÇ'lerin 1.5 M'daki performansları Şekil 4.19'da verilmiştir.



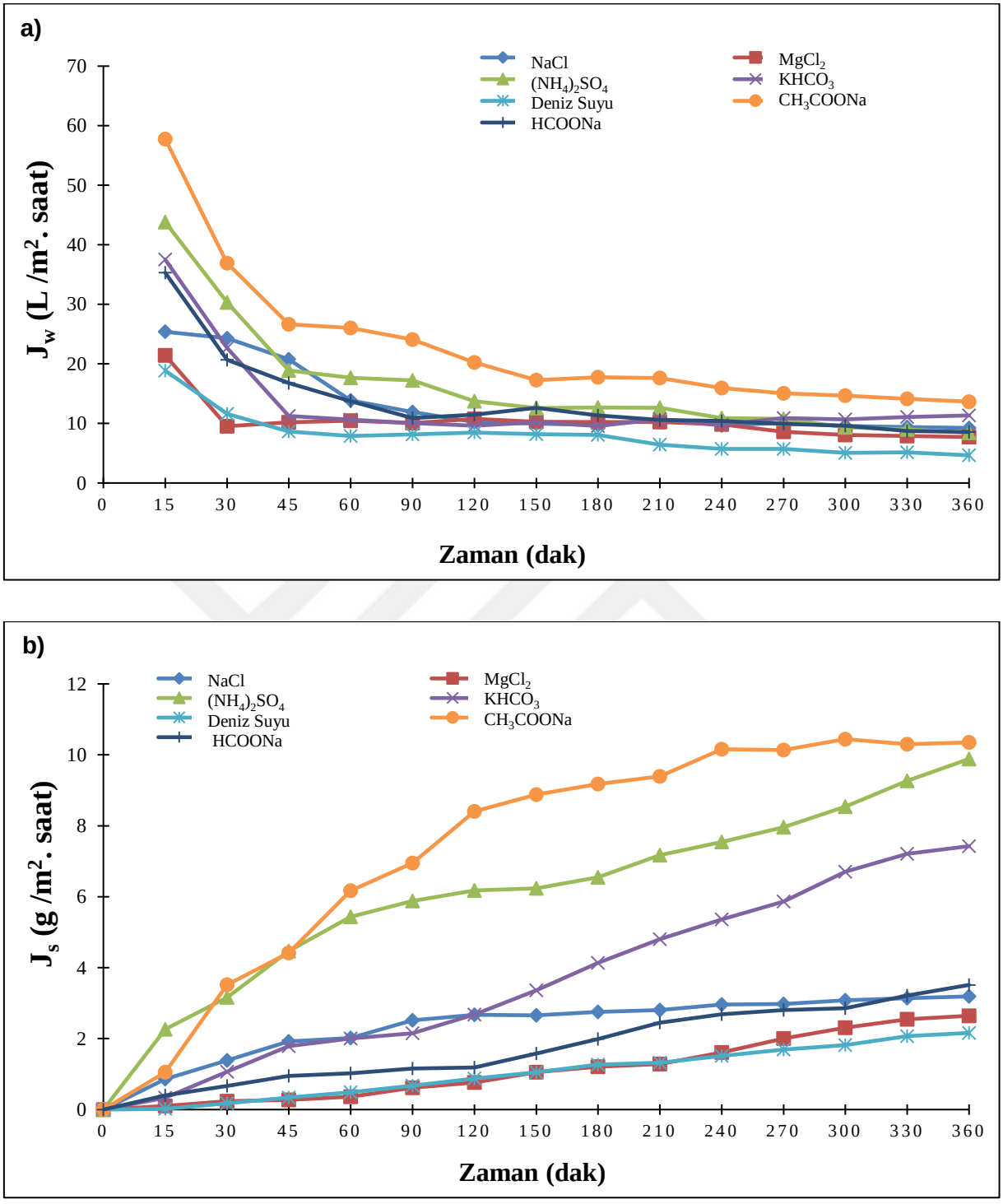
Şekil 4.19: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1.5 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS .



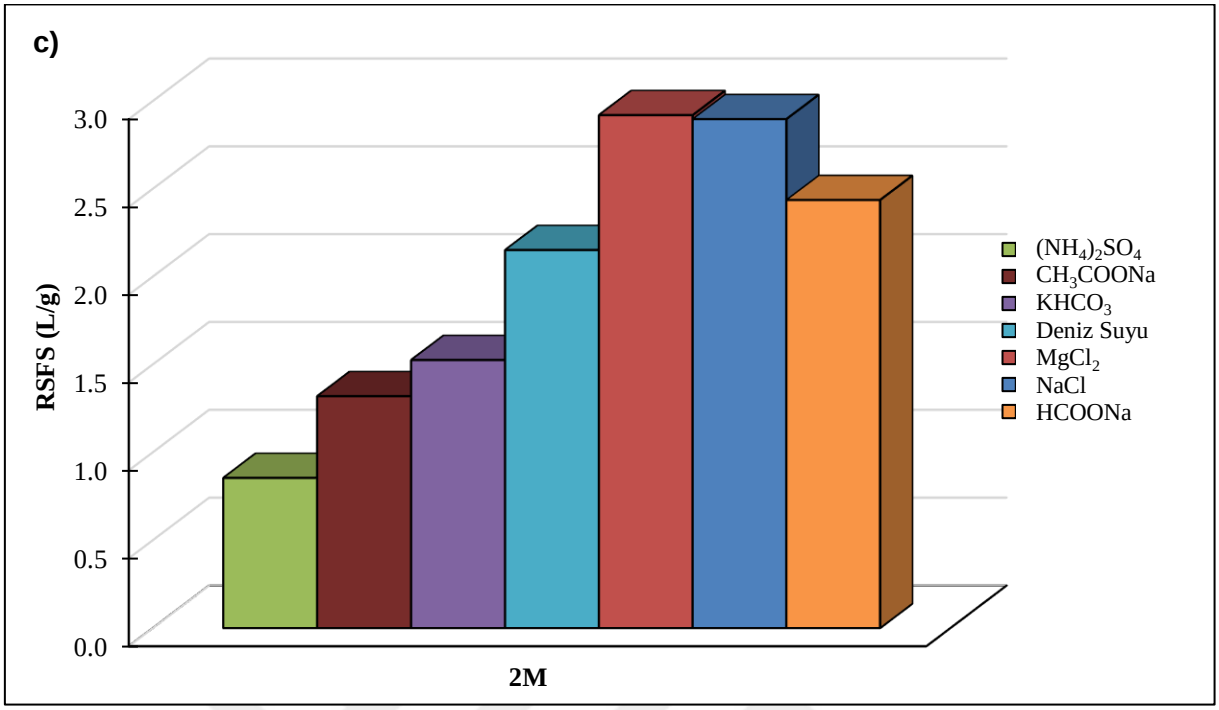
Şekil 4.19 (Devam): Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 1.5 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) Jw, (b) Js, (c) RSFS .

1.5 M konsantrasyonda gerçekleşen İO performans deneyleri sonunda, en düşük J_W değeri NaCl (5.98 L/ m^2·saat) ve HCOONa (6.06 L/m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilirken; en yüksek J_W değeri CH_3COONa (11.11 L/m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında, en yüksek J_S değeri $(NH_4)_2\ SO_4$ (9.59 g/ m^2·saat), en düşük J_S değeri NaCl (1.44 g/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri NaCl (4.14 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise $(NH_4)_2\ SO_4$ (1.15 L/g) ile elde edilmiştir.

Kesikli İO performans deneyleri sonucunda deniz suyu ve diğer ÇÇ'lerin 2 M'daki performansları Şekil 4.20'de verilmektedir.



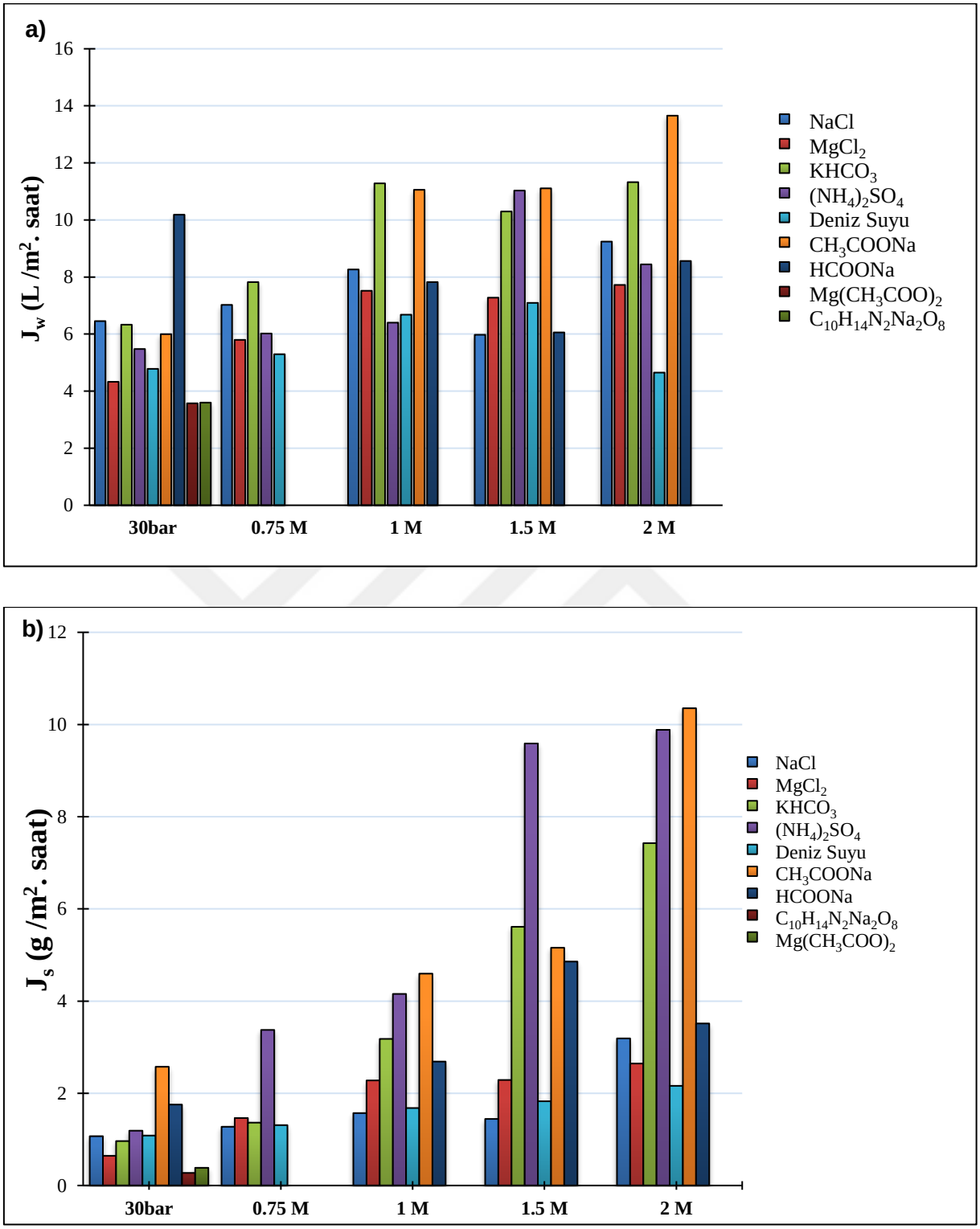
Şekil 4.20: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 2 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.



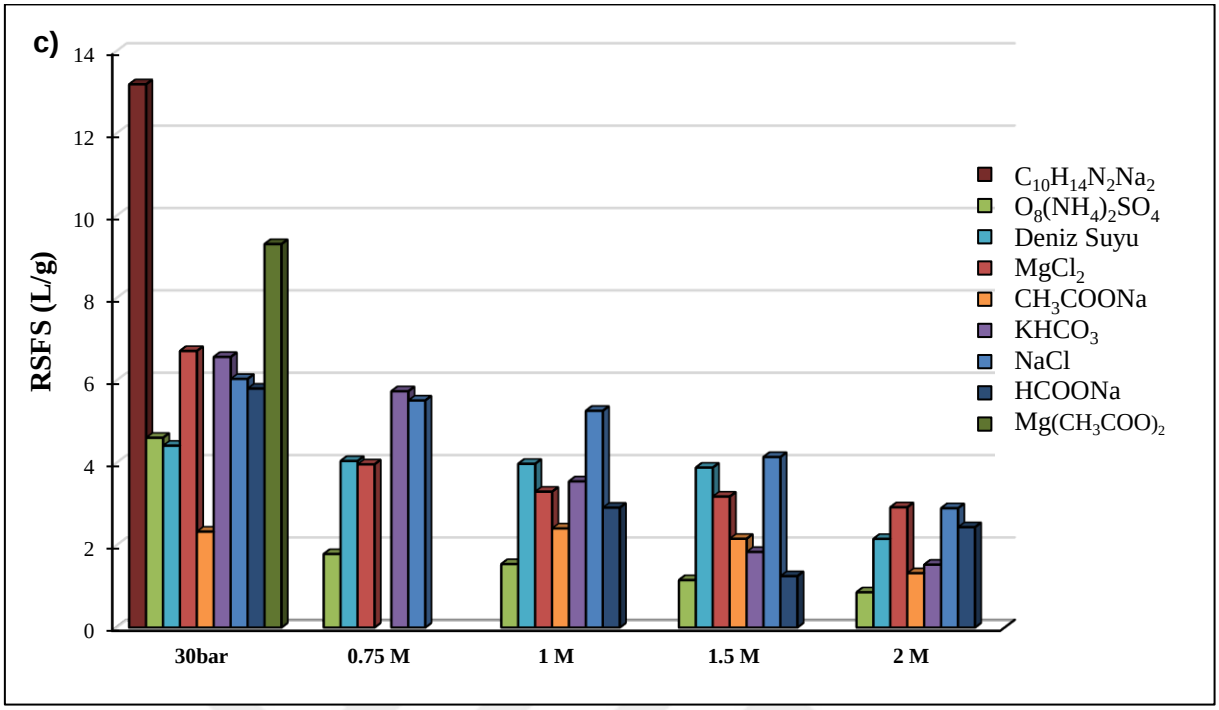
Şekil 4.20 (Devam): Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı 2 M konsantrasyondaki ÇÇ'lerin İO performansları; (a) J_W, (b) J_S, (c) RSFS.

Şekil 4.20'de görüldüğü gibi, deney sonunda en düşük J_W değeri deniz suyu (4.65 L/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilirken en yüksek J_W değeri CH_3COONa (13.66 L/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında, en yüksek J_S değeri CH_3COONa (10.35 g/ m^2·saat), en düşük J_S değeri deniz suyu (2.16 g/ m^2·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri $MgCl_2$ (2.92 L/g) ve NaCl (2.92 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise $(NH_4)_2\ SO_4$ (0.85 L/g) ile elde edilmiştir.

Şekilde 6 saat süren kesikli dahili İO performans testleri sonucunda farklı konsantrasyonlardaki ÇÇ'lerin J_W, J_S ve RSFS değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ ve $Mg(CH_3COO)_2$'ın 0.75, 1, 1.5 ve 2 M konsantrasyonlarında ve CH_3COONa ve HCOONa ÇÇ'leri için 0.75 M konsantrasyonunda çalışma yapılmamıştır. Bu nedenle diğer tüm ÇÇ'ler için ilgili konsantrasyonlarda yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.21: Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı farklı ÇÇ konsantrasyonlarında (30 bar, 0.75, 1, 1.5, 2 M) kesikli İO performans test sonuçları; a) J_W, b) J_S, c) RSFS .



Şekil 4.21 (Devam): Sentetik atıksuyun besleme çözeltisi olarak kullanıldığı farklı ÇÇ konsantrasyonlarında (30 bar, 0.75, 1, 1.5, 2 M) kesikli İO performans test sonuçları; a) J_W, b) J_S, c) RSFS .

Şekil 4.21'de görüldüğü üzere, 30 bar osmotik basınç altında yapılan deneyler sonucunda en yüksek ve en düşük J_W değerleri HCOONa ve $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$, $Mg(CH_3COO)_2$ ile (10.19 ve 3.60, 3.57 L/m^{2}·saat) ile yapılan çalışmada gözlemlenmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında en yüksek ve en düşük J_S değerleri CH_3COONa ve $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (2.58 ve 0.27 g/m^{2}·saat) ile elde edilmiştir. En düşük RSFS değeri CH_3COONa'da (2.33 L/g); en yüksek RSFS değeri ise $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'da (13.19 L/g) elde edilmiştir.

0.75 M konsantrasyonda yürütülen çalışma sonucunda en yüksek ve en düşük J_W değerleri $KHCO_3$ ve deniz suyu (7.82 ve 5.29 L/m^{2}·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek J_S değeri 3.37 g/ m^{2}·saat ile $(NH_4)_2SO_4$ ile en düşük değer ise 1.31 g/m^{2}·saat ile deniz suyu ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri $KHCO_3$ ile (5.74 L/g), en düşük RSFS ise $(NH_4)_2$ SO_4ile (1.78 L/g) yapılan çalışmada elde edilmiştir.

1 M konsantrasyonda yapılan çalışma sonucunda en düşük J_W değeri $(NH_4)_2SO_4$ (6.40 L/m^{2}·saat) ile yapılan çalışmada elde edilirken; en yüksek J_W değeri $KHCO_3$ (11.28 L/m^{2}·saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında, en yüksek ve en düşük J_S

değerleri CH_3COONa ve NaCl (4.6 ve 1.57 g/m$^{2\cdot}$saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri NaCl (5.26 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise $(NH_4)_2\ SO_4$ (1.54 L/g) ile elde edilmiştir.

1.5 M konsantrasyonda yapılan çalışma sonucunda en düşük ve en yüksek J_W değerleri NaCl ve CH_3COONa (5.98 ve 11.11 L/m$^{2\cdot}$saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında, en yüksek J_S değeri $(NH_4)_2\ SO_4$ (9.59 g/m$^{2\cdot}$saat), en düşük J_S değeri NaCl (1.44 g/m$^{2\cdot}$saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri NaCl (4.14 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise $(NH_4)_2\ SO_4$ (1.15 L/g) ile elde edilmiştir.

2 M konsantrasyonda gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda ise en düşük J_W değeri deniz suyu (4.65 L/ m$^{2\cdot}$saat) ile yapılan çalışmada elde edilirken en yüksek J_W değeri CH_3COONa (13.66 L/ m$^{2\cdot}$saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Tuz akıları dikkate alındığında, en yüksek J_S değeri CH_3COONa (10.35 g/ m$^{2\cdot}$saat), en düşük J_S değeri deniz suyu (2.16 g/ m$^{2\cdot}$saat) ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. En yüksek RSFS değeri $MgCl_2$ (2.92 L/g) ve NaCl (2.90 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise $(NH_4)_2\ SO_4$ (0.85 L/g) ile elde edilmiştir.

4.3.BMP TESTİ SONUÇLARI

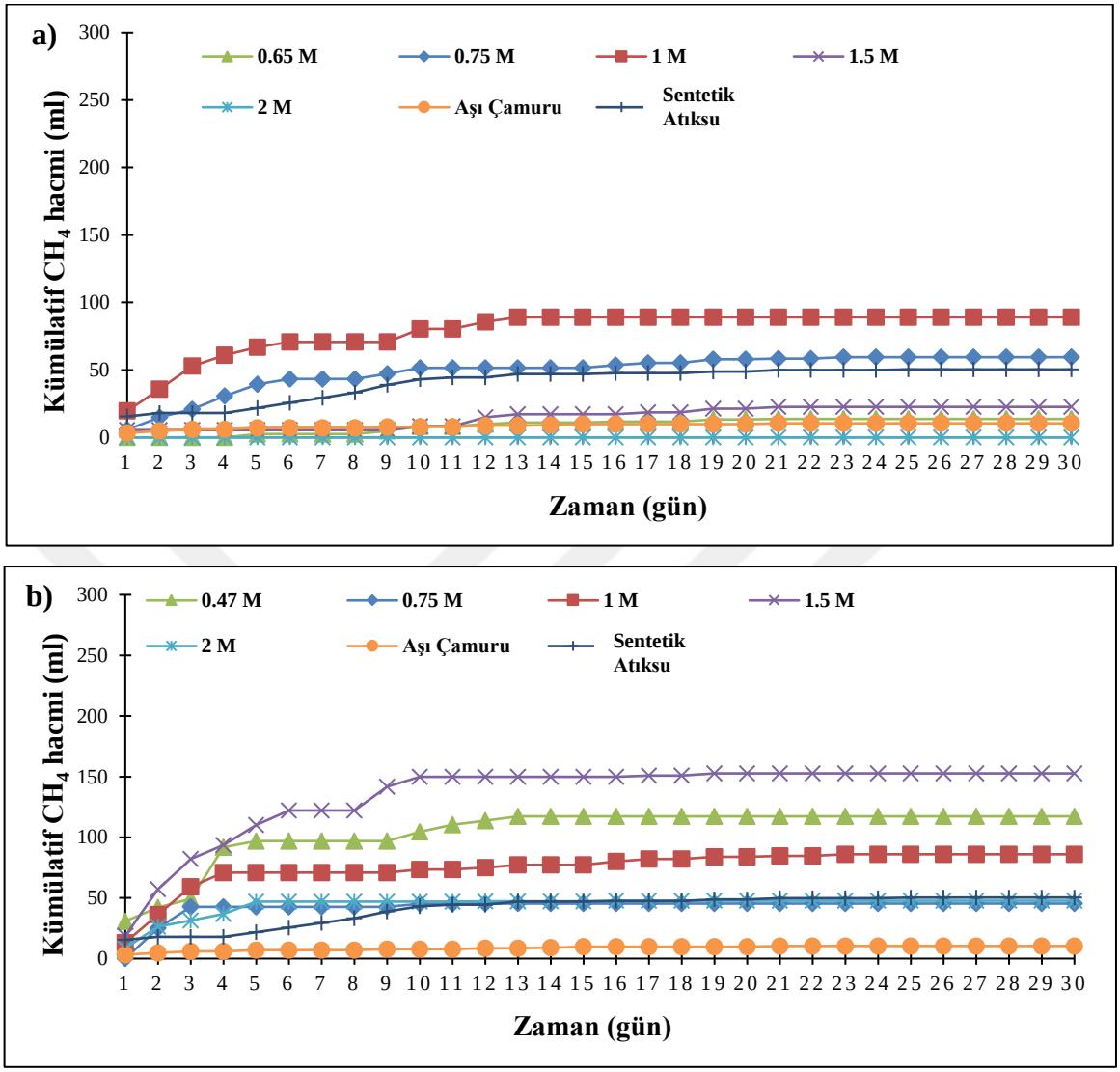
BMP testi, kesikli dahili İO çalışmalarında da kullanılan 30 bar basınca karşılık gelen ÇÇ konsantrasyonlarında ve farklı ÇÇ konsantrasyonlarında yapılmıştır. BMP çalışmaları, 250 mL'lik fermantasyon şişelerinde gerçekleştirilmiş olup, şişe içerisine 50 mL anaerobik aşı çamuru ve 100 mL sentetik mezbaha atıksuyu-ÇÇ karışımı eklenmiştir. Sentetik atıksu – ÇÇ karışımı, sentetik mezbaha atıksuyuna malzeme ve yöntemde yer alan C_R formülü ile hesaplanan ÇÇ miktarları eklenerek hazırlanmıştır. Belirlenen C_R değerleri Tablo 4.2'de verilmektedir.

Tablo 4.2: BÇ olarak saf su kullanılan ÇÇ'lerinin farklı konsantrasyonlarındaki elde edilen C_R değerleri.

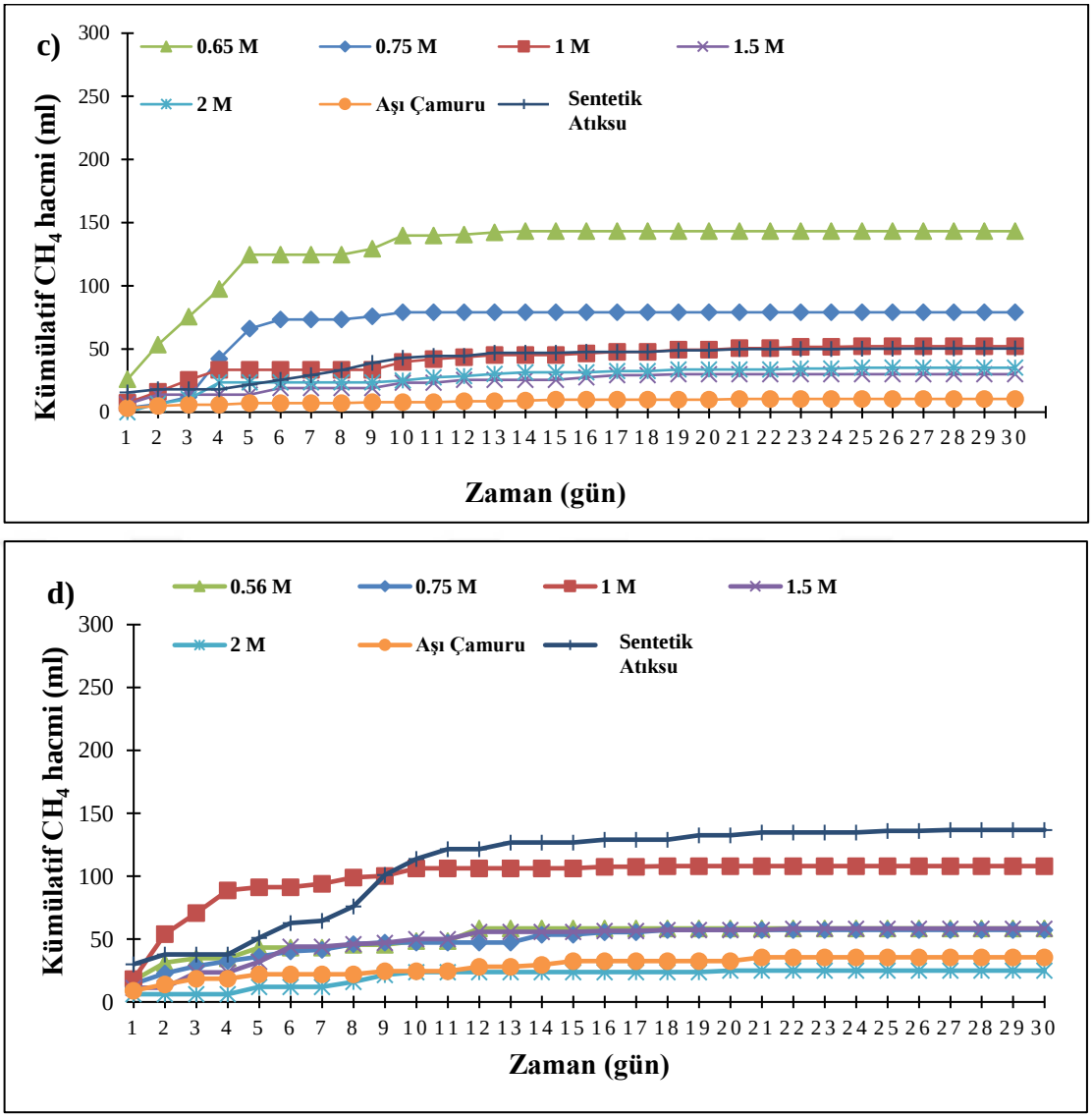
ÇÇ	C_R (g/L)				
	30 bardaki molar konsantrasyon	**0.75 M**	**1 M**	**1.5 M**	**2 M**
NaCl	0.38	0.48	0.58	0.66	1.37
$MgCl_2$	0.20	0.23	0.35	0.42	1.24
$(NH_4)_2SO_4$	0.20	0.21	0.22	0.25	0.27
$KHCO_3$	0.35	0.41	0.54	0.58	0.79
$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$	0.16	-	-	-	-
CH_3COONa	0.29	-	0.32	0.36	0.51
HCOONa	0.54	-	0.80	1.02	1.56
$Mg(CH_3COO)_2$	0.38	-	-	-	-
Deniz suyu	0.19	0.64	0.68	0.86	1.03

Bu ÇÇ'ler için BMP deney süreci gerçekleştirilmiş olup, 30 gün sonucunda elde edilen kümülatif metan hacimleri mL cinsinden verilmektedir.

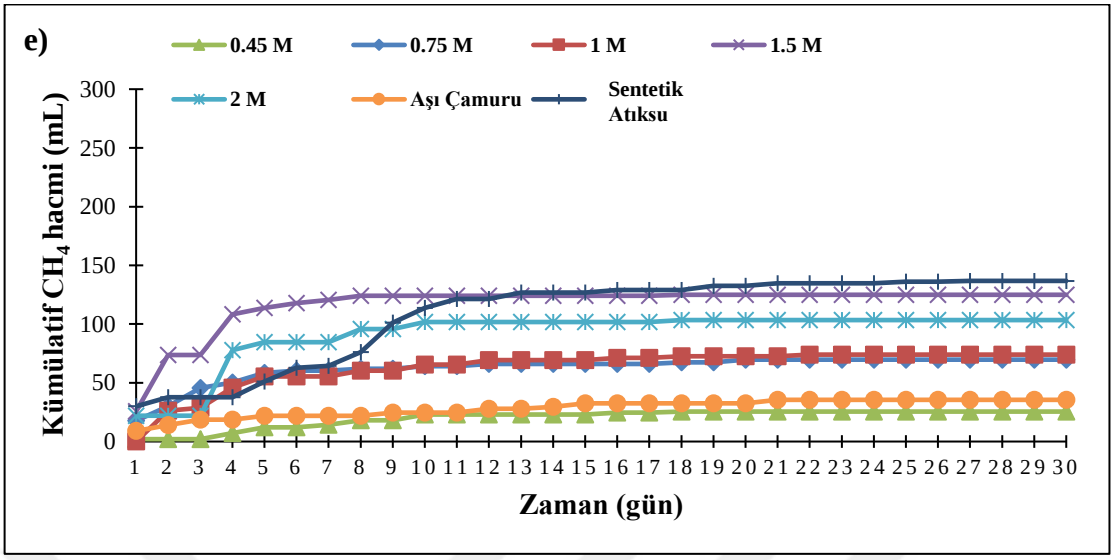
Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, inorganik ÇÇ'lerin (NaCl, $MgCl_2$, $KHCO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, deniz suyu) kullanıldığı durumda elde edilen kümülatif CH_4 hacimleri Şekil 4.22'de verilmektedir.



Şekil 4.22: İnorganik ÇÇ'lerin farklı konsantrasyonlarında kümülatif CH_4 miktarları; a) NaCl (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), b) $MgCl_2$ (0.47, 0.75, 1, 1.5, 2 M), c) $KHCO_3$ (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), d) $(NH_4)_2SO_4$ (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), e) Deniz suyu (0.45, 0.75, 1, 1.5, 2 M).



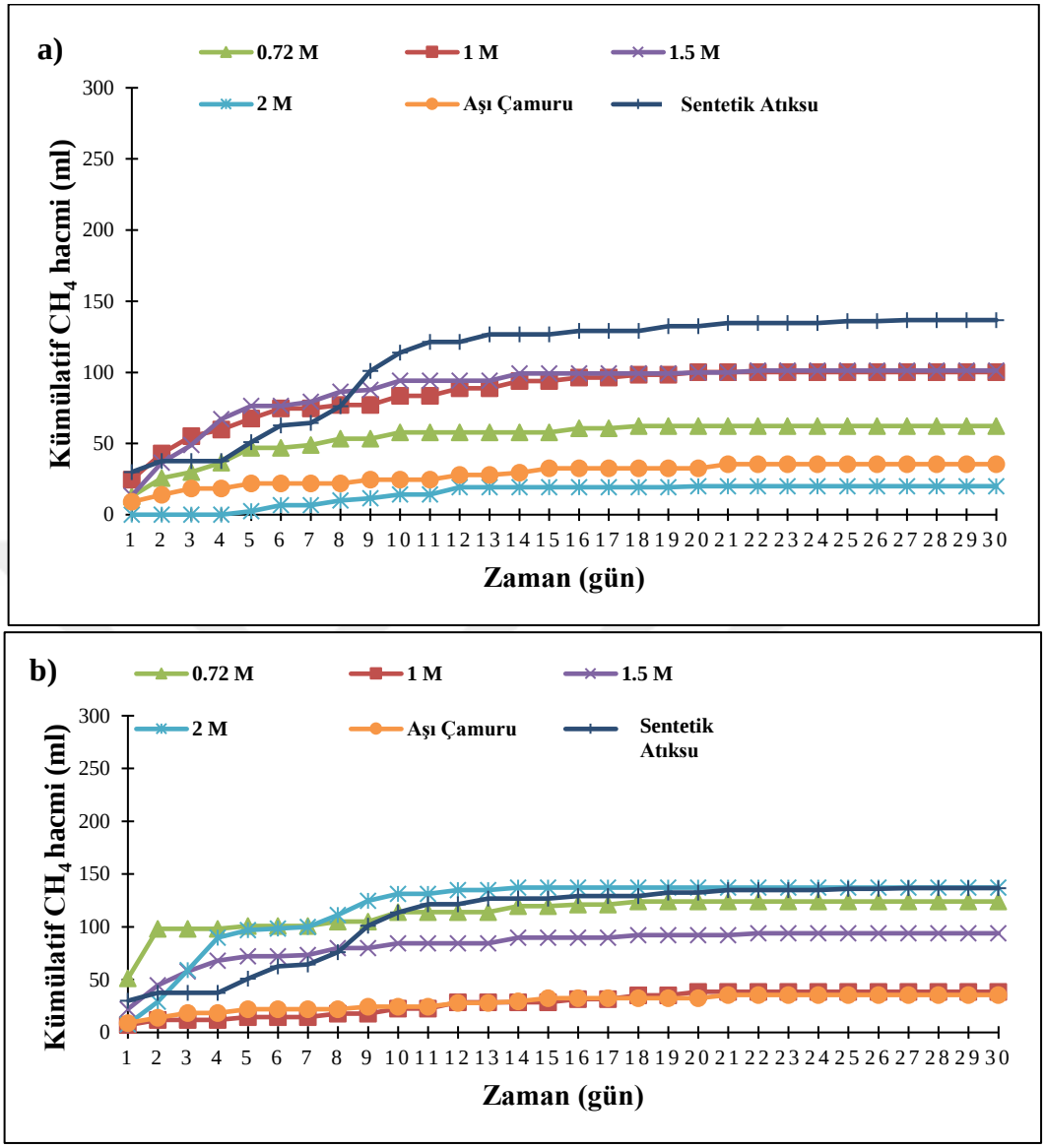
Şekil 4.22 (Devam): İnorganik ÇÇ'lerin farklı konsantrasyonlarında kümülatif CH_4 miktarları; a) NaCl (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), b) $MgCl_2$ (0.47, 0.75, 1, 1.5, 2 M), c) $KHCO_3$ (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), d) $(NH_4)_2SO_4$ (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), e) Deniz suyu (0.45, 0.75, 1, 1.5, 2 M).



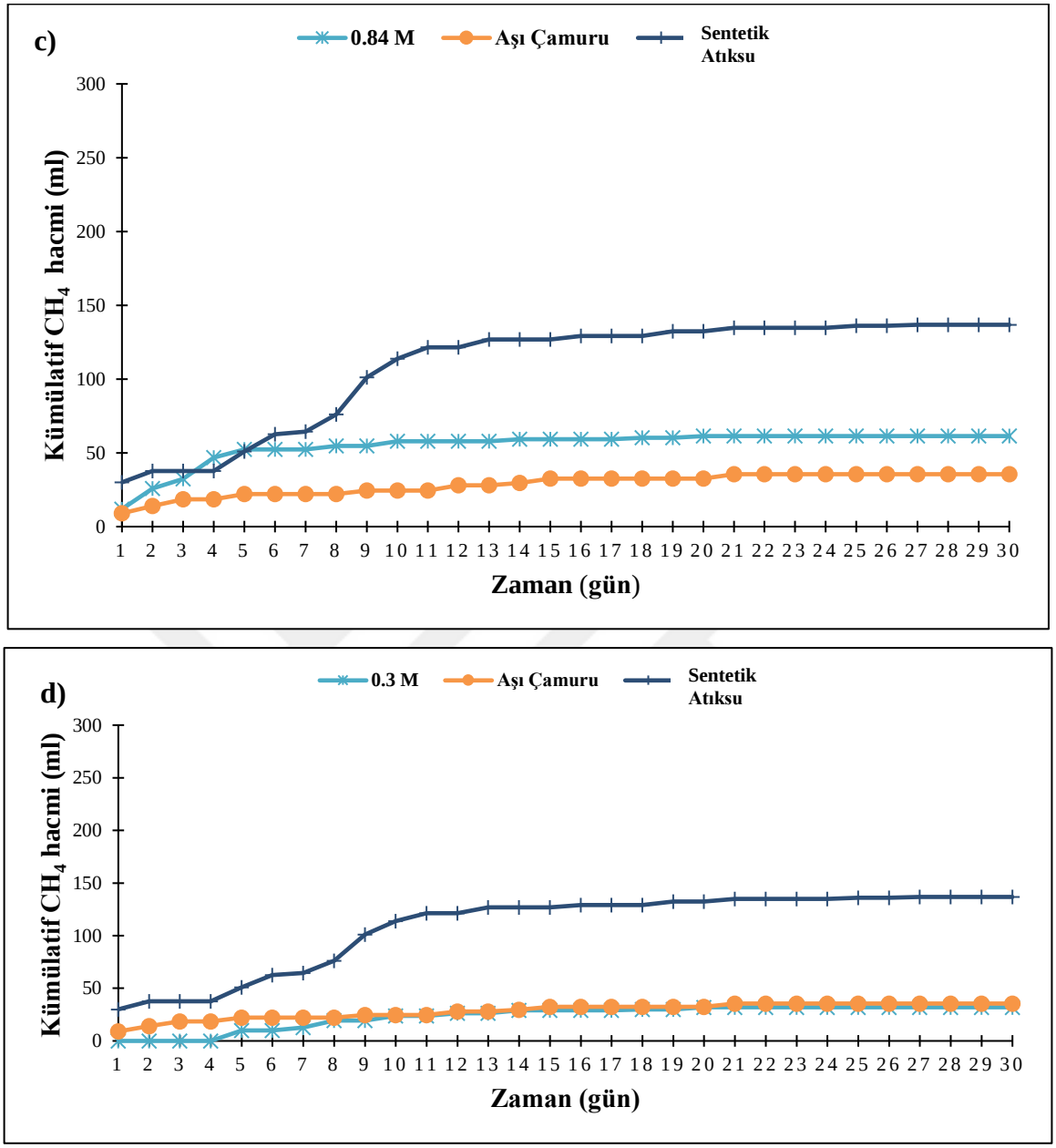
Şekil 4.22 (Devam): İnorganik ÇÇ'lerin farklı konsantrasyonlarında kümülatif CH_4 miktarları; a) NaCl (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), b) $MgCl_2$ (0.47, 0.75, 1, 1.5, 2 M), c) $KHCO_3$ (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), d) $(NH_4)_2SO_4$ (0.65, 0.75, 1, 1.5, 2 M), e) Deniz suyu (0.45, 0.75, 1, 1.5, 2 M).

Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, NaCl'nin 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 1 M ile yapılan çalışmada (89 mL) görülmüşken, en düşük CH_4 hacmi 2 M ile yapılan çalışmada (0 mL) görülmüştür. Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, $MgCl_2$'nin 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 1.5 M ile yapılan çalışmada (153 mL) görülmüşken, en düşük CH_4 hacmi 0.75 M ile yapılan çalışmada (45 mL) görülmüştür. Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, $KHCO_3$'ün ÇÇ olarak kullanıldığı en düşük ve en yüksek kümülatif CH_4 hacimleri sırasıyla 35 mL (2 M) ve 143 mL (0.65 M) olarak elde edilmiştir. Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, deniz suyunun 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 1.5 M ile yapılan çalışmada (125 mL) görülmüşken, en düşük CH_4 hacmi 0.45 M ile yapılan çalışmada (26 mL) görülmüştür. Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, $(NH_4)_2SO_4$'ün 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 1 M ile yapılan çalışmada (108 mL) görülmüşken, en düşük CH_4 hacmi 2 M ile yapılan çalışmada (25 mL) görülmüştür.

Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, organik ÇÇ'lerin kullanıldığı durumda elde edilen kümülatif CH_4 hacimleri Şekil 4.23'de verilmektedir.



Şekil 4.23: Organik ÇÇ'lerin farklı konsantrasyonlarında kümülatif CH_4 miktarları; a) CH3COONa (0.72, 1, 1.5, 2 M), b) HCOONa (0.72, 1, 1.5, 2 M), c) $Mg(CH3COO)_2$ (0.84 M), d) $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (0.3 M).



Şekil 4.23 (Devam): Organik ÇÇ'lerin farklı konsantrasyonlarında kümülatif CH_4 miktarları; a) CH_3COONa (0.72, 1, 1.5, 2 M), b) HCOONa (0.72, 1, 1.5, 2 M), c) $Mg(CH3COO)_2$ (0.84 M), d) $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (0.3 M).

Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, CH_3COONa'ın 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 1.5 M ile yapılan çalışmada (101 mL) görülmüşken, en düşük CH_4 hacmi 2 M ile yapılan çalışmada (20 mL) görülmüştür.

Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, HCOONa'ın 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 0.72 M ile yapılan çalışmada (124 mL) görülmüşken, en düşük CH_4 hacmi 1 M ile yapılan çalışmada (39 mL) görülmüştür.

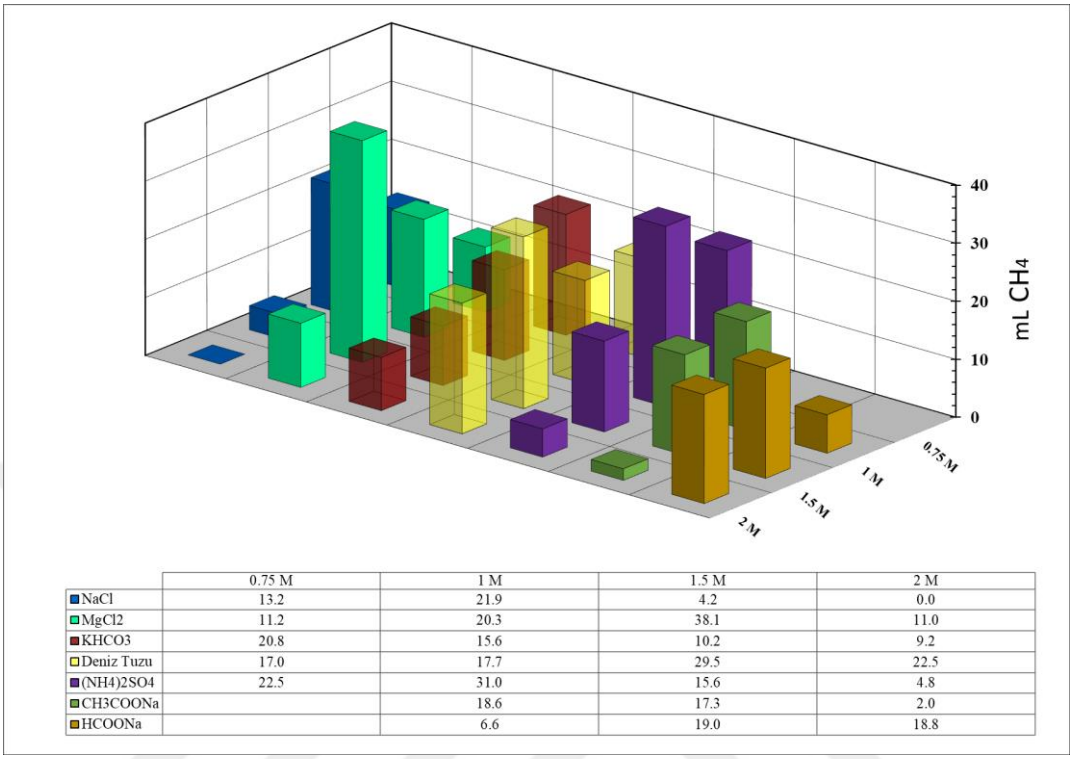
Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, $Mg(CH_3COO)_2$'ın 30 gün sonunda 0.84 M ile yapılan çalışmada 61 mL CH_4 hacmi elde edilmiştir. Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'nın 30 gün sonunda 0.3 M ile yapılan çalışmada 32 mL CH_4 hacmi elde edilmiştir.

AHP analizi sonucunda seçilen ÇÇ'ler ile çalışılan BMP deney setinde bitiş KOİ konsantrasyonları, KOİ giderim verimleri, biyogaz ve metan üretim miktarları ile pH-iletkenlik değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: BMP deneyi sonuçları.

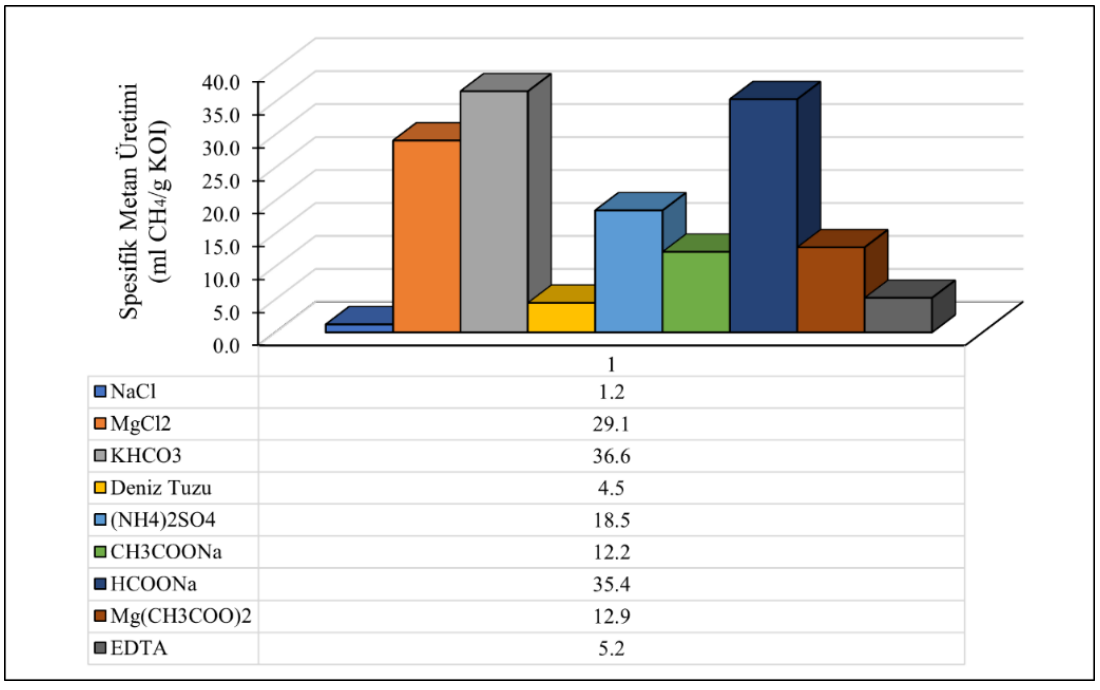
Deneme No	ÇÇ Türü	ÇÇ Konsantrasyonu	Eklenen ÇÇ Miktarı (mg/150 mL)	C_R (g/L)	KOİ (mg/L)	pH	İletkenlik (mS/cm)	mL CH_4 / g KOİ
1	Ham Çamur	-	-	-	430	8.33	3.5	-
2	Sentetik Atıksu	-	-	-	1800	8.65	11.23	15.6
3	NaCl	0.65 M	56.37	0.38	1740	8.37	9.75	1.2
4		0.75 M	72.35	0.48	775	8.4	9.79	13.2
5		1 M	87.15	0.58	970	8.44	9.95	21.9
6		1.5 M	98.75	0.66	1870	8.55	12.35	4.2
7		2 M	205.03	1.37	4980	8.67	12.54	0.0
8	$MgCl_2$	0.47 M	30.65	0.20	1000	8.25	10.4	29.1
9		0.75 M	34.45	0.23	1530	8.26	10.45	11.2
10		1 M	52.41	0.35	1100	8.18	10.49	20.3
11		1.5 M	63.30	0.42	1140	8.3	10.64	38.1
12		2 M	186.42	1.24	1610	8.32	11.89	11.0
13	$KHCO_3$	0.65 M	52.89	0.35	1120	8.29	10.54	36.6
14		0.75 M	61.15	0.41	1500	8.35	10.18	20.8
15		1 M	80.29	0.54	1640	8.38	10.32	15.6
16		1.5 M	87.43	0.58	2850	8.34	10.48	10.2
17		2 M	118.09	0.79	2150	8.27	10.64	9.2
18	Deniz suyu	0.45 M	28.00	0.19	1175	8.43	12.22	4.5
19		0.75 M	96.65	0.64	1345	8.44	12.66	17.0
20		1 M	102.20	0.68	1325	8.44	12.82	17.7
21		1.5 M	129.59	0.86	1185	8.45	12.99	29.5
22		2 M	154.77	1.03	975	8.46	13.04	22.5
23	$(NH_4)_2SO_4$	0.56 M	29.68	0.20	1780	9.05	11.05	18.5
24		0.75 M	31.76	0.21	2370	9.04	11.21	22.5
25		1 M	32.95	0.22	1430	8.95	11.23	31.0
26		1.5 M	37.07	0.25	1530	8.85	11.57	15.6
27		2 M	40.11	0.27	1770	8.78	11.89	4.8
28	CH_3COONa	0.72 M	42.94	0.29	1150	8.87	11.2	12.2
29		1 M	48.35	0.32	970	8.89	11.4	18.6
30		1.5 M	54.35	0.36	975	8.8	11.82	17.3
31		2 M	76.27	0.51	1875	8.82	12.09	2.0
32	HCOONa	0.72 M	81.12	0.54	1740	8.55	12.02	35.4
33		1 M	119.82	0.80	1190	8.6	12.32	6.6
34		1.5 M	153.57	1.02	1355	8.62	12.48	19.0
35		2 M	233.65	1.56	1190	8.51	12.95	18.8
36	$Mg(CH_3COO)_2$	0.84 M	56.62	0.38	1165	8.65	11.45	12.9
37	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$.	0.3 M	24.23	0.16	1340	8.7	11.41	5.2

AHP analizi sonucunda seçilen ÇÇ'ler ile çalışılan 30 günlük BMP deney setinde başlangıç ve bitiş KOİ konsantrasyonları ve üretilen CH_4 miktarları dikkate alınarak hazırlanan spesifik metan üretim miktarları 0.75, 1, 1.5 ve 2 M konsantrasyonlar için Şekil 4.24'te, 30 bar basınca karşılık gelen konsantrasyonlar için Şekil 4.25'te verilmektedir.



	0.75 M	1 M	1.5 M	2 M
NaCl	13.2	21.9	4.2	0.0
MgCl2	11.2	20.3	38.1	11.0
KHCO3	20.8	15.6	10.2	9.2
Deniz Tuzu	17.0	17.7	29.5	22.5
(NH4)2SO4	22.5	31.0	15.6	4.8
CH3COONa		18.6	17.3	2.0
HCOONa		6.6	19.0	18.8

Şekil 4.24: İnorganik ve organik ÇÇ'lerin spesifik metan üretim miktarları (0.75, 1, 1.5, 2 M).



	1
NaCl	1.2
MgCl2	29.1
KHCO3	36.6
Deniz Tuzu	4.5
(NH4)2SO4	18.5
CH3COONa	12.2
HCOONa	35.4
Mg(CH3COO)2	12.9
EDTA	5.2

Şekil 4.25: İnorganik ve organik ÇÇ'lerin spesifik metan üretim miktarları (30 bar basınca karşılık gelen konsantrasyonlar).

Şekil 4.24 ve 4.25'te yer alan NaCl'nin farklı konsantrasyonlarında spesifik metan üretimleri dikkate alındığında, en yüksek üretimin 1 M çalışmasında (21.9 mL CH_4/g KOİ) gerçekleştiği, en düşük üretimin ise 2 M çalışmasında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Biyogazdaki metan oranı ise 0.65, 0.75, 1, 1.5 ve 2 M için sırasıyla 0.29, 0.41, 0.59, 0.79 ve 0.66 mL CH_4/mL biyogaz olarak hesaplanmıştır. $MgCl_2$'nin farklı konsantrasyonlarında spesifik metan üretimleri dikkate alındığında 1.5 M konsantrasyonda (38.1 mL CH_4/g KOİ) en yüksek spesifik metan üretimi gözlemlenmiştir. En düşük spesifik metan üretimi ise 2 M konsantrasyonda (11.0 mL CH_4/g KOİ) gerçekleştirilen çalışmada gözlemlenmiştir. Biyogazdaki metan oranı ise 0.47, 0.75, 1, 1.5 ve 2 M için sırasıyla 0.67, 0.64, 0.64, 0.75, 0.62 mL CH_4/mL biyogaz olarak hesaplanmıştır. $KHCO_3$'ün farklı konsantrasyonlarında spesifik metan üretimleri dikkate alındığında ise en yüksek ve en düşük değerler sırasıyla 0.65 M (36.6 mL CH_4/g KOİ) ve 2 M (9.2 mL CH_4/g KOİ) konsantrasyonlarında elde edilmiştir. 30 günlük BMP deneyi sonucunda üretilen biyogazdaki metan oranı ise 0.65, 0.75, 1, 1.5 ve 2 M için sırasıyla 0.63, 0.77, 0.63, 0.66 ve 0.63 mL CH_4/mL biyogaz olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.24'de yer alan deniz suyunun farklı konsantrasyonlarında spesifik metan üretimleri dikkate alındığında, en yüksek üretimin 1.5 M çalışmasında (29.5 mL CH_4/g KOİ) gerçekleştiği, en düşük üretimin ise 0.45 M (4.5 mL CH_4/g KOİ) çalışmasında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Biyogazdaki metan oranı ise 0.65, 0.75, 1, 1.5 ve 2 M için sırasıyla 0.38, 0.55, 0.54, 0.57 ve 0.57 mL CH_4/mL biyogaz olarak hesaplanmıştır. $(NH_4)_2SO_4$'ün farklı konsantrasyonlarında spesifik metan üretimleri dikkate alındığında 1 M konsantrasyonda (31 mL CH_4/g KOİ) en yüksek spesifik metan üretimi gözlemlenmiştir. En düşük spesifik metan üretimi ise 2 M konsantrasyonda (4.8 mL CH_4/g KOİ) gerçekleştirilen çalışmada gözlemlenmiştir. Biyogazdaki metan oranı ise 0.47, 0.75, 1, 1.5 ve 2 M için sırasıyla 0.50, 0.52, 0.58, 0.55, 0.38 mL CH_4/mL biyogaz olarak hesaplanmıştır. CH_3COONa'nın farklı konsantrasyonlarında spesifik metan üretimleri dikkate alındığında ise en yüksek ve en düşük değerler sırasıyla 1 M (18.6 mL CH_4/g KOİ) ve 2 M (2.0 mL CH_4/g KOİ) konsantrasyonlarında elde edilmiştir. 30 günlük BMP deneyi sonucunda biyogazdaki metan oranı ise 0.72, 1, 1.5 ve 2 M için sırasıyla 0.52, 0.51, 0.57 ve 0.34 mL CH_4/mL biyogaz olarak hesaplanmıştır. HCOONa'nın farklı konsantrasyonlarında spesifik metan üretimleri dikkate alındığında 0.72 M konsantrasyonda (35.4 mL CH_4/g KOİ) en yüksek spesifik metan üretimi gözlemlenmiştir. En düşük spesifik metan üretimi ise 1 M konsantrasyonda (6.6 mL CH_4/g KOİ) gerçekleştirilen çalışmada gözlemlenmiştir. Biyogazdaki metan oranı ise 0.72, 1, 1.5 ve 2 M için sırasıyla 0.57,

0.46, 0.53, 0.55 mL CH_4/mL biyogaz olarak hesaplanmıştır. $Mg(CH_3COO)_2$'ün 0.84 M konsantrasyonda yapılan BMP çalışması sonucunda 12.9 mL CH_4/g KOİ elde edilmişken, biyogazdaki metan oranı 0.51 mL CH_4/mL biyogaz olarak bulunmuştur. $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'nın 0.3 M konsantrasyonda yapılan BMP çalışması sonucunda 5.2 mL CH_4/g KOİ elde edilmişken, biyogazdaki metan oranı 0.44 mL CH_4/mL biyogaz olarak bulunmuştur.

4.4.KESİKLİ İO ÇALIŞMALARI VE BMP TEST SONUÇLARININ AHP ANALİZİ İLE DEĞERLENDİRİLMESİ

BMP deneyinde kümülatif olarak elde edilen CH_4 değerleri (mL), besleme çözeltisi olarak saf su ve sentetik atıksu kullanılan 6 saatlik kesikli İO çalışmaları sonucu elde edilen J_W ve J_S değerleri ve bu değerler ile oluşturulan RSFS değerleri dikkate alınarak 2. AHP analizi gerçekleştirilmiştir. Bu AHP analizinde farklı senaryolar oluşturulmuştur. Bu senaryolarda kriter parametrelerin alt kriterleri, önem dereceleri ve seçenek olarak verilen ÇÇ'lerin ÇÇ bazında ya da ÇÇ molaritesi bazında sonuçlarının alınacağı 6 farklı senaryo oluşturulmuştur. Bu senaryolar ve içerikleri Tablo 4.4'te yer almaktadır.

Tablo 4.4: En uygun ÇÇ seçimi için gerçekleştirilen AHP analizi senaryoları.

Senaryo No	İO Performansı			Anaerobik Arıtma Performansı		ÇÇ Bazında/ Molarite Bazında
	Önem Derecesi	Sentetik / Saf Su	Alınan Değer	Önem Derecesi	Alınan Değer	
1	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf :7	Sentetik & Saf Su	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	ÇÇ Bazında*
2	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf :7	Sentetik	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	ÇÇ Bazında
3	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf :7	Saf	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	ÇÇ Bazında
4	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf :7	Sentetik & Saf Su	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	Molarite Bazında**
5	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf :7	Sentetik	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	Molarite Bazında
6	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf :7	Saf	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	Molarite Bazında

*ÇÇ bazında: Senaryolar, seçenek olarak yalnızca ÇÇ türü olacak şekilde hazırlanmıştır. ÇÇ'lerin tüm konsantrasyonları ilgili ÇÇ türüne dahil edilmiştir.
** Molarite bazında: Senaryolar, seçenek olarak yalnızca ÇÇ molaritesi dikkate alınacak şekilde hazırlanmıştır. ÇÇ'lerin tüm molariteleri ayrı bir seçenek olarak dahil edilmiştir.

İO performansı dikkate alındığında, sentetik atıksu ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen edilen J_W ve J_S değerleri kullanılarak oluşturulan RSFS (J_W/J_S) ayrı senaryolarda değerlendirilmiştir. İO performansı direkt olarak membran kirlenmesi ve verimi etkilediğinden en yüksek önem derecesinde yer almaktadır. Sentetik atıksu ile yapılan çalışmalar saf su ile yapılan çalışmalara nazaran pratikte kullanımı daha yüksek olacağından birbirlerine kıyasla sentetik atıksu yüksek (8) önem derecesi ile; saf su ile yapılan çalışmalardan elde edilen İO

performans değeri ise yüksek önem derecesi (7) ile değerlendirilmiştir. Ayrıca İO performansı kriteri alt kriterlere ayrılmış ve farklı senaryolarda farklı şekillerde dahil edilmiştir. Alt kriterler Tablo 4.5'te yer almaktadır.

Tablo 4.5: AHP Analizi İO performansı için alt kriterler.

Kriter Kod	Alt Kriter	Açıklama
İO-AK-1	RSFS-Sentetik Atıksu	Sentetik atıksu ile yapılan çalışmada kullanılan RSFS(Jw/Js) değerlerine göre dahil edilmiştir.
İO-AK-2	RSFS-Saf Su	Saf su ile yapılan çalışmada kullanılan RSFS(Jw/Js) değerlerine göre dahil edilmiştir.

Anaerobik performans kriterinde, tüm molaritelerde BMP testleri gerçekleştirilmiş ve bu testler sonucu elde edilen mL CH_4 değerleri dikkate alınmıştır. Önem derecesi ise en yüksek önem derecesinde (9) değerlendirilmiştir. Tüm ÇÇ'ler, hem tüm konsantrasyon değerlerinin dahil edilerek AHP analizine alındığı, hem de konsantrasyon bazında en uygun ÇÇ ve molaritesi bulunması amacıyla konsantrasyon bazında hesaplanmıştır.

Senaryo 1 için kesikli İO denemeleri sonuçları ile elde edilen J_W ve J_S değerleri kullanılarak RSFS (J_W/J_S) değerleri elde edilmiş ve AHP analizine RSFS değeri olarak işlenmiştir. Farklı senaryolarda besleme çözeltisi olarak sentetik atıksu ile yapılan çalışmaların RSFS sonuçları, besleme çözeltisi olarak saf su ile yapılan çalışmaların RSFS sonuçları birlikte değerlendirilmiştir. Önem dereceleri, sentetik atıksu ile yapılan çalışmalar için "8"; saf su ile yapılan çalışmalar için "7" önem derecesi verilerek hazırlanmıştır. Senaryo 1, ÇÇ bazında karşılaştırma yapılarak hazırlanmıştır. Bu AHP analizi kapsamında kriterler Tablo 4.6'da kriterlerin kendi aralarında sıralandığı matris Tablo 4.7'de ve her bir ÇÇ'nin kriterlere göre aldığı skorlar Tablo 4.8'de verilmektedir.

Tablo 4.6: AHP analizinde Senaryo-1 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri.

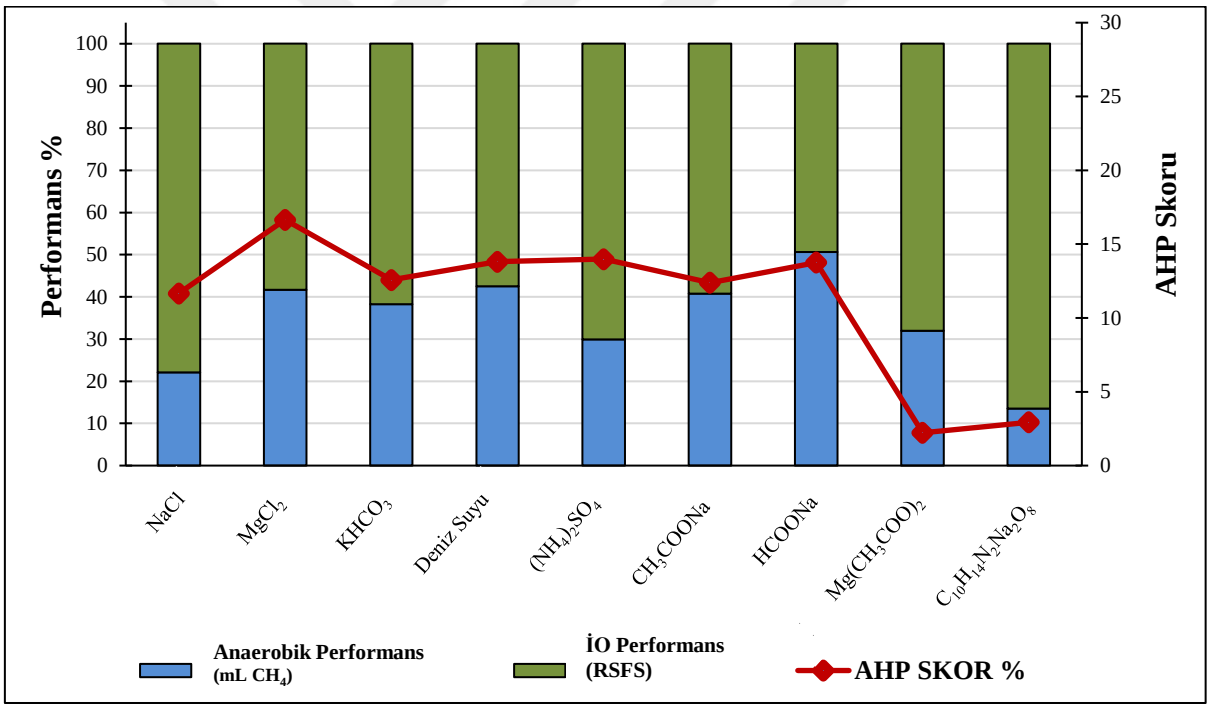
Kod	Parametre	Ağırlık Katsayısı	Öz Vektör
K_1	Üretilen CH_4 (mL)- 30 bar	9	0.075
K_2	Üretilen CH_4 (mL)- 0.75 M	9	0.075
K_3	Üretilen CH_4 (mL)- 1 M	9	0.075
K_4	Üretilen CH_4 (mL)- 1.5 M	9	0.075
K_5	Üretilen CH_4 (mL)- 2 M	9	0.075
K_6	Sentetik Atıksu-RSFS-30 bar	8	0.067
K_7	Sentetik Atıksu-RSFS-0.75 M	8	0.067
K_8	Sentetik Atıksu-RSFS-1 M	8	0.067
K_9	Sentetik Atıksu-RSFS-1.5 M	8	0.067
K_{10}	Sentetik Atıksu-RSFS -2 M	8	0.067
K_{11}	Saf Su-RSFS-30 bar	7	0.058
K_{12}	Saf Su -RSFS-0.75 M	7	0.058
K_{13}	Saf Su -RSFS-1 M	7	0.058
K_{14}	Saf Su -RSFS-1.5 M	7	0.058
K_{15}	Saf Su -RSFS-2 M	7	0.058

Tablo 4.7: AHP analizinde Senaryo-1 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL) - 30 bar	Üretilen CH_4 (mL) - 0.75 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1.5 M	Üretilen CH_4 (mL) - 2 M	Sentetik Atıksu-RSFS-30 bar	Sentetik Atıksu-RSFS-0.75 M	Sentetik Atıksu-RSFS - 1 M	Sentetik Atıksu-RSFS-1.5 M	Sentetik Atıksu-RSFS-2 M	Saf Su-RSFS-30 bar	Saf Su -RSFS-0.75 M	Saf Su -RSFS-1 M	Saf Su -RSFS -1.5 M	Saf Su - RSFS -2 M
	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	K_{11}	K_{12}	K_{13}	K_{14}	K_{15}	K_{16}	K_{17}	K_{18}	K_{19}	K_{20}
K_6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
K_7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
K_8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
K_9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
K_{10}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
K_{11}	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
K_{12}	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
K_{13}	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
K_{14}	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
K_{15}	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
K_{16}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{17}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{18}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{19}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{20}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Tablo 4.8: AHP analizinde Senaryo-1 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL) - 30 bar	Üretilen CH_4 (mL) - 0.75 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1.5 M	Üretilen CH_4 (mL) - 2 M	Sentetik Atıksu-RSFS-30 bar	Sentetik Atıksu-RSFS-0.75 M	Sentetik Atıksu-RSFS -1 M	Sentetik Atıksu-RSFS-1.5 M	Sentetik Atıksu-RSFS-2 M	Saf Su-RSFS-30 bar	Saf Su - RSFS-0.75 M	Saf Su - RSFS-1 M	Saf Su - RSFS-1.5 M	Saf Su - RSFS-2 M
ÇÇ Türü	**K_6**	**K_7**	**K_8**	**K_9**	**K_{10}**	**K_{11}**	**K_{12}**	**K_{13}**	**K_{14}**	**K_{15}**	**K_{16}**	**K_{17}**	**K_{18}**	**K_{19}**	**K_{20}**
NaCl	0.019	0.122	0.162	0.038	0.002	0.102	0.189	0.229	0.235	0.205	0.076	0.105	0.102	0.104	0.072
$MgCl_2$	0.266	0.093	0.156	0.259	0.151	0.114	0.136	0.144	0.181	0.207	0.140	0.220	0.170	0.163	0.079
$KHCO_3$	0.202	0.162	0.095	0.051	0.131	0.111	0.197	0.155	0.104	0.108	0.081	0.124	0.111	0.118	0.125
Deniz suyu	0.036	0.143	0.135	0.212	0.257	0.075	0.139	0.173	0.220	0.152	0.153	0.079	0.087	0.079	0.096
$(NH_4)_2SO_4$	0.082	0.117	0.196	0.099	0.062	0.078	0.061	0.067	0.065	0.060	0.144	0.239	0.270	0.278	0.369
CH_3COONa	0.088	0.182	0.182	0.172	0.050	0.039	0.080	0.105	0.122	0.093	0.100	0.087	0.184	0.190	0.194
HCOONa	0.175	0.176	0.070	0.166	0.341	0.098	0.199	0.127	0.071	0.173	0.053	0.145	0.074	0.067	0.063
$Mg(CH_3COO)_2$	0.087	0.002	0.002	0.002	0.002	0.158	0.000	0.000	0.001	0.001	0.076	0.000	0.000	0.000	0.000
$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8.2Na$	0.045	0.002	0.002	0.002	0.002	0.224	0.000	0.000	0.001	0.001	0.177	0.000	0.000	0.000	0.000



Şekil 4.26: AHP analizinde Senaryo-1 için AHP skorları.

AHP skorları, toplam 1 olacak şekilde hesaplanmış fakat şekil üzerinde 100 ile çarpılarak gösterilmiştir. En uygun ÇÇ seçimi için yapılan AHP analizi sonucunda, en yüksek skor $MgCl_2$'de görülmüştür.

Senaryo 2 için kesikli İO denemeleri sonuçları ile elde edilen Jw ve Js değerleri kullanılarak RSFS (Jw/Js) değerleri elde edilmiş ve AHP analizine RSFS değeri olarak işlenmiştir. Farklı

senaryolarda besleme çözeltisi olarak Sentetik atıksu ile yapılan çalışmaların RSFS sonuçları değerlendirilmiştir. Önem dereceleri, sentetik atıksu ile yapılan çalışmalar için "8" önem derecesi verilerek hazırlanmıştır. Senaryo 2, ÇÇ bazında karşılaştırma yapılarak hazırlanmıştır. Bu AHP analizi kapsamında kriterler Tablo 4.9'da, kriterlerin kendi aralarında sıralandığı matris Tablo 4.10'da ve her bir ÇÇ'nin kriterlere göre aldığı skorlar Tablo 4.11'de verilmektedir.

Tablo 4.9: AHP analizinde Senaryo-2 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri.

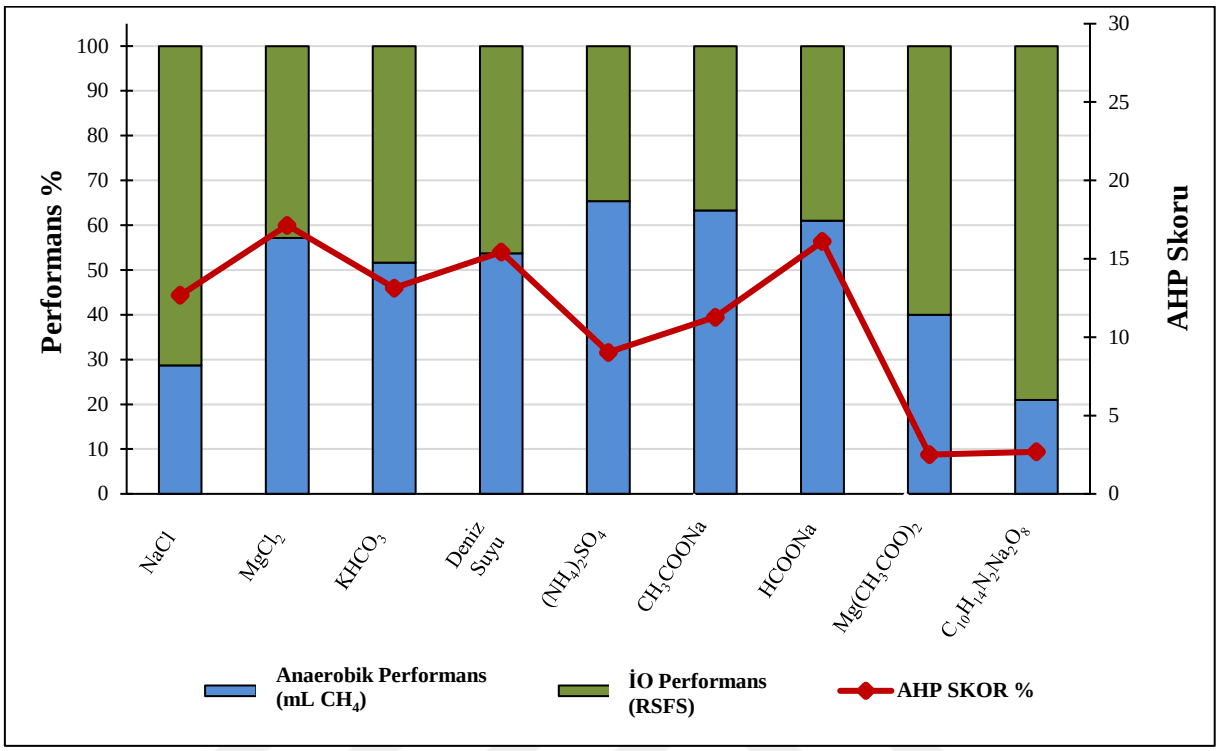
Kod	Parametre	Ağırlık Katsayısı	Öz Vektör
K_1	Üretilen CH_4 (mL) - 30 bar	9	0.1059
K_2	Üretilen CH_4 (mL) - 0.75 M	9	0.1059
K_3	Üretilen CH_4 (mL) - 1 M	9	0.1059
K_4	Üretilen CH_4 (mL) - 1.5 M	9	0.1059
K_5	Üretilen CH_4 (mL) - 2 M	9	0.1059
K_6	Sentetik Atıksu-RSFS-30 bar	8	0.0941
K_7	Sentetik Atıksu-RSFS-0.75 M	8	0.0941
K_8	Sentetik Atıksu-RSFS-1 M	8	0.0941
K_9	Sentetik Atıksu-RSFS-1.5 M	8	0.0941
K_{10}	Sentetik Atıksu-RSFS-2 M	8	0.0941

Tablo 4.10: AHP analizinde Senaryo-2 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL) - 30 bar	Üretilen CH_4 (mL) - 0.75 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1.5 M	Üretilen CH_4 (mL) - 2 M	Sentetik Atıksu-RSFS-30 bar	Sentetik Atıksu-RSFS-0.75 M	Sentetik Atıksu-RSFS -1 M	Sentetik Atıksu- -RSFS-1.5 M	Sentetik Atıksu-RSFS-2 M
	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	K_{11}	K_{12}	K_{13}	K_{14}	K_{15}
K_6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
K_7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
K_8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
K_9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
K_{10}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
K_{11}	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{12}	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{13}	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{14}	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{15}	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Tablo 4.11: AHP analizinde Senaryo-2 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL) - 30 bar	Üretilen CH_4 (mL) - 0.75 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1.5 M	Üretilen CH_4 (mL) - 2 M	Sentetik Atıksu-RSFS-30 bar	Sentetik Atıksu-RSFS-0.75 M	Sentetik Atıksu-RSFS -1 M	Sentetik Atıksu-RSFS-1.5 M	Sentetik Atıksu-RSFS-2 M
ÇÇ Türü	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	K_{11}	K_{12}	K_{13}	K_{14}	K_{15}
NaCl	0.019	0.122	0.162	0.038	0.002	0.102	0.189	0.229	0.235	0.205
$MgCl_2$	0.266	0.093	0.156	0.259	0.151	0.114	0.136	0.144	0.181	0.207
$KHCO_3$	0.202	0.162	0.095	0.051	0.131	0.111	0.197	0.155	0.104	0.108
Deniz suyu	0.036	0.143	0.135	0.212	0.257	0.075	0.139	0.173	0.220	0.152
$(NH_4)_2SO_4$	0.082	0.117	0.196	0.099	0.062	0.078	0.061	0.067	0.065	0.060
CH_3COONa	0.088	0.182	0.182	0.172	0.050	0.039	0.080	0.105	0.122	0.093
HCOONa	0.175	0.176	0.070	0.166	0.341	0.098	0.199	0.127	0.071	0.173
$Mg(CH_3COO)_2$	0.087	0.002	0.002	0.002	0.002	0.158	0.000	0.000	0.001	0.001
$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$	0.045	0.002	0.002	0.002	0.002	0.224	0.000	0.000	0.001	0.001
Kontrol:	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000



Şekil 4.27: AHP analizinde Senaryo-2 için AHP skorları.

Senaryo 2 sonucunda AHP skorları, toplam 1 olacak şekilde hesaplanmış fakat şekil üzerinde 100 ile çarpılarak gösterilmiştir. En uygun ÇÇ seçimi için yapılan AHP analizi sonucunda, en yüksek skor $MgCl_2$'de görülmüştür. Bu skorun %57.15'lik kısmı anaerobik performansından, %42.85'lik kısmı İO performansından ileri gelmektedir.

Senaryo 3 için kesikli İO denemeleri sonuçları ile elde edilen Jw ve Js değerleri kullanılarak RSFS (Jw/Js) değerleri elde edilmiş ve AHP analizine RSFS değeri olarak işlenmiştir. Farklı senaryolarda besleme çözeltisi olarak saf su ile yapılan çalışmaların RSFS sonuçları değerlendirilmiştir. Önem dereceleri, saf su ile yapılan çalışmalar için "7" önem derecesi verilerek hazırlanmıştır. Senaryo 3, molarite bazında karşılaştırma yapılarak hazırlanmıştır. Bu AHP analizi kapsamında kriterler Tablo 4.12'de, kriterlerin kendi aralarında sıralandığı matris Tablo 4.13'te ve her bir ÇÇ'nin kriterlere göre aldığı skorlar Tablo 4.14'te verilmektedir.

Tablo 4.12: AHP analizinde Senaryo-3 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri.

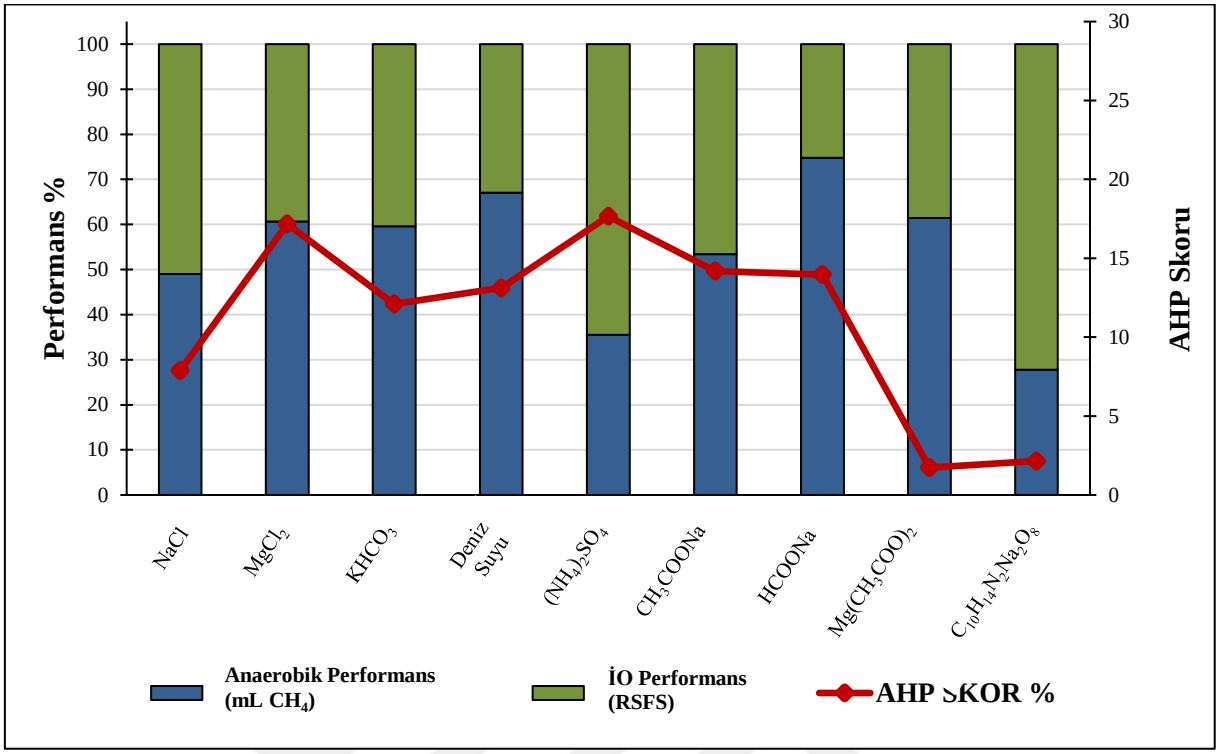
Kod	Parametre	Ağırlık Katsayısı	Öz Vektör
K_1	Üretilen CH_4 (mL)- 30 bar	9	0.1125
K_2	Üretilen CH_4 (mL)- 0.75 M	9	0.1125
K_3	Üretilen CH_4 (mL)- 1 M	9	0.1125
K_4	Üretilen CH_4 (mL)- 1.5 M	9	0.1125
K_5	Üretilen CH_4 (mL) – 2 M	9	0.1125
K_{11}	Saf Su-RSFS-30 bar	7	0.0875
K_{12}	Saf Su -RSFS-0.75 M	7	0.0875
K_{13}	Saf Su -RSFS-1 M	7	0.0875
K_{14}	Saf Su -RSFS-1.5 M	7	0.0875
K_{15}	Saf Su -RSFS-2 M	7	0.0875

Tablo 4.13: AHP analizinde Senaryo-3 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL) - 30 bar	Üretilen CH_4 (mL) - 0.75 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1.5 M	Üretilen CH_4 (mL) - 2 M	Saf Su-RSFS-30 bar	Saf Su - RSFS-0.75 M	Saf Su - RSFS-1 M	Saf Su - RSFS-1.5 M	Saf Su - RSFS-2 M
	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	K_{16}	K_{17}	K_{18}	K_{19}	K_{20}
K_6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
K_7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
K_8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
K_9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
K_{10}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
K_{16}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{17}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{18}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{19}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K_{20}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Tablo 4.14: AHP analizinde Senaryo-3 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL) - 30 bar	Üretilen CH_4 (mL) - 0.75 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1 M	Üretilen CH_4 (mL) - 1.5 M	Üretilen CH_4 (mL) - 2 M	Saf Su-RSFS-30 bar	Saf Su - RSFS-0.75 M	Saf Su - RSFS-1 M	Saf Su - RSFS-1.5 M	Saf Su - RSFS-2 M
ÇÇ Türü	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	K_{16}	K_{17}	K_{18}	K_{19}	K_{20}
NaCl	0.019	0.122	0.162	0.038	0.002	0.076	0.105	0.102	0.104	0.072
$MgCl_2$	0.266	0.093	0.156	0.259	0.151	0.140	0.220	0.170	0.163	0.079
$KHCO_3$	0.202	0.162	0.095	0.051	0.131	0.081	0.124	0.111	0.118	0.125
Deniz suyu	0.036	0.143	0.135	0.212	0.257	0.153	0.079	0.087	0.079	0.096
$(NH_4)_2SO_4$	0.082	0.117	0.196	0.099	0.062	0.144	0.239	0.270	0.278	0.369
CH_3COONa	0.088	0.182	0.182	0.172	0.050	0.100	0.087	0.184	0.190	0.194
HCOONa	0.175	0.176	0.070	0.166	0.341	0.053	0.145	0.074	0.067	0.063
$Mg(CH_3COO)_2$	0.087	0.002	0.002	0.002	0.002	0.076	0.000	0.000	0.000	0.000
$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$	0.045	0.002	0.002	0.002	0.002	0.177	0.000	0.000	0.000	0.000
Kontrol:	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000



Şekil 4.28: AHP analizinde Senaryo-3 için AHP skorları.

Senaryo 3 sonucunda AHP skorları, toplam 1 olacak şekilde hesaplanmış fakat şekil üzerinde 100 ile çarpılarak gösterilmiştir. En uygun ÇÇ seçimi için yapılan AHP analizi sonucunda, en yüksek skor $(NH_4)_2SO_4$'de görülmüştür. Bu skorun %35.51'lik kısmı anaerobik performansından, %64.39'luk kısmı ise İO performansından ileri gelmektedir.

Senaryo 4 için kesikli İO denemeleri sonuçları ile elde edilen Jw ve Js değerleri kullanılarak RSFS (Jw/Js) değerleri elde edilmiş ve AHP analizine RSFS değeri olarak işlenmiştir. Farklı senaryolarda besleme çözeltisi olarak sentetik atıksu ile yapılan çalışmaların RSFS sonuçları, besleme çözeltisi olarak saf su ile yapılan çalışmaların RSFS sonuçları birlikte değerlendirilmiştir. Önem dereceleri, sentetik atıksu ile yapılan çalışmalar için "8"; saf su ile yapılan çalışmalar için "7" önem derecesi verilerek hazırlanmıştır. AHP analizi, molarite bazında hesaplanmıştır. Bu AHP analizi kapsamında kriterler Tablo 4.15'te, kriterlerin kendi aralarında sıralandığı matris Tablo 4.16'da ve her bir ÇÇ'nin kriterlere göre aldığı skorlar Tablo 4.17'de verilmektedir.

Tablo 4.15: AHP analizinde Senaryo-4 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri.

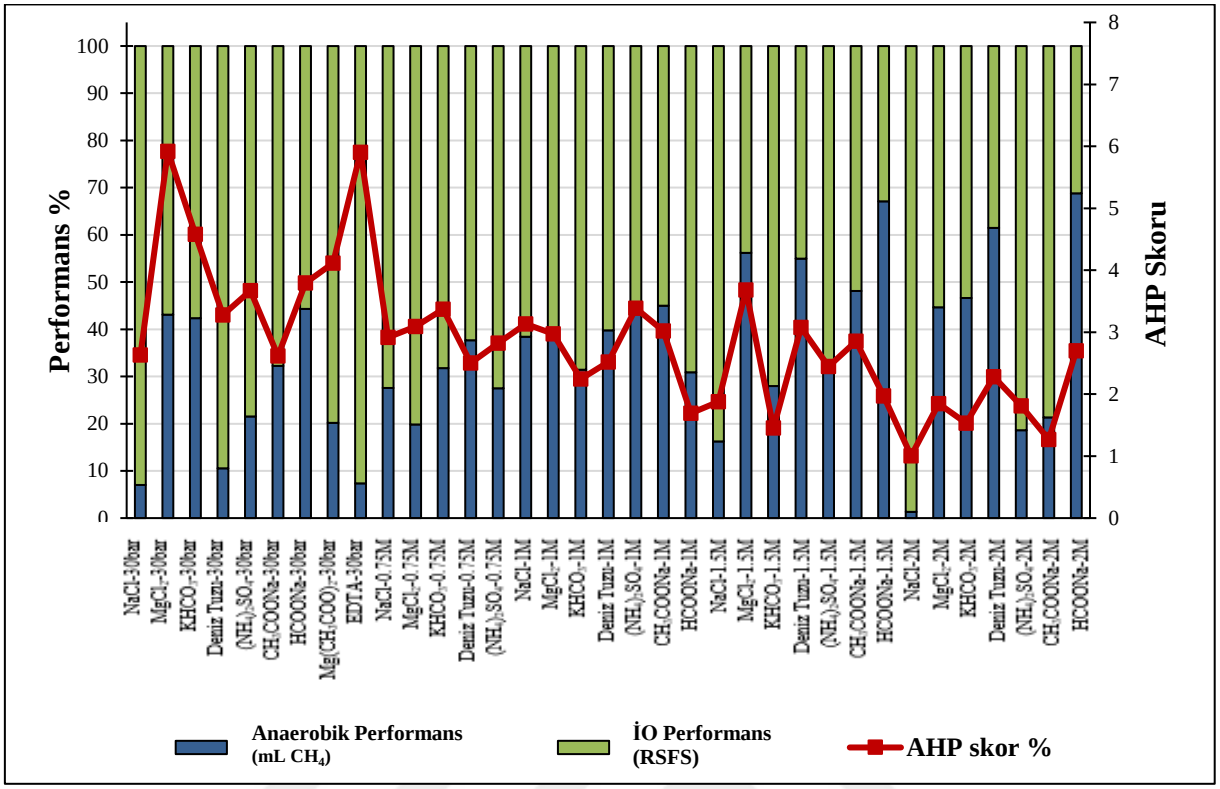
Kod	Parametre	Ağırlık Katsayısı	Öz Vektör
K_1	Üretilen CH_4 (mL)	9	0.375
K_2	Sentetik Atıksu-RSFS	8	0.33333
K_3	Saf Su-RSFS	7	0.29167

Tablo 4.16: AHP analizinde Senaryo-4 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL)-	Sentetik Atıksu-RSFS	Saf Su-RSFS
	K_2	K_3	K_4
K_1	1.0	1.1	1.3
K_2	0.9	1.0	1.1
K_3	0.8	0.9	1.0

Tablo 4.17: AHP analizinde Senaryo-4 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi.

ÇÇ Türü	Üretilen CH_4 (mL) -	Sentetik Atıksu-RSFS	Saf su-RSFS
NaCl-30bar	0.0053	0.0448	0.0290
$MgCl_2$-30bar	0.0737	0.0499	0.0534
$KHCO_3$-30bar	0.0560	0.0488	0.0309
Deniz Tuzu-30bar	0.0100	0.0328	0.0585
$(NH_4)_2SO_4$-30bar	0.0229	0.0342	0.0551
CH_3COONa-30bar	0.0244	0.0173	0.0381
HCOONa-30bar	0.0485	0.0431	0.0202
$Mg(CH_3COO)_2$-30bar	0.0240	0.0691	0.0289
$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$-30bar	0.0125	0.0980	0.0676
NaCl-0.75M	0.0233	0.0409	0.0226
$MgCl_2$-0.75M	0.0177	0.0294	0.0475
$KHCO_3$-0.75M	0.0309	0.0426	0.0268
Deniz Tuzu-0.75M	0.0273	0.0300	0.0169
$(NH_4)_2SO_4$-0.75M	0.0224	0.0132	0.0516
NaCl-1M	0.0348	0.0391	0.0188
$MgCl_2$-1M	0.0337	0.0245	0.0312
$KHCO_3$-1M	0.0204	0.0264	0.0204
Deniz Tuzu-1M	0.0290	0.0295	0.0161
$(NH_4)_2SO_4$-1M	0.0423	0.0114	0.0497
CH_3COONa-1M	0.0392	0.0179	0.0339
HCOONa-1M	0.0151	0.0216	0.0137
NaCl-1.5M	0.0088	0.0307	0.0166
$MgCl_2$-1.5M	0.0598	0.0236	0.0259
$KHCO_3$-1.5M	0.0118	0.0136	0.0187
Deniz Tuzu-1.5M	0.0489	0.0288	0.0126
$(NH_4)_2SO_4$-1.5M	0.0228	0.0085	0.0441
CH_3COONa-1.5M	0.0396	0.0160	0.0301
HCOONa-1.5M	0.0382	0.0093	0.0107
NaCl-2M	0.0004	0.0215	0.0080
$MgCl_2$-2M	0.0238	0.0217	0.0088
$KHCO_3$-2M	0.0206	0.0113	0.0139
Deniz Tuzu-2M	0.0405	0.0160	0.0106
$(NH_4)_2SO_4$-2M	0.0098	0.0063	0.0408
CH_3COONa-2M	0.0078	0.0098	0.0215
HCOONa-2M	0.0537	0.0181	0.0070



Şekil 4.29: AHP analizinde Senaryo-4 için AHP skorları .

Senaryo 4 sonucunda AHP skorları, toplam 1 olacak şekilde hesaplanmış fakat şekil üzerinde 100 ile çarpılarak gösterilmiştir. En uygun ÇÇ ve molarite seçimi için yapılan AHP analizi sonucunda, en yüksek skor $MgCl_2$'de ve 30 bar osmotik basınca karşılık gelen 0.47 M'de görülmüştür.

Senaryo 5 için kesikli İO denemeleri sonuçları ile elde edilen Jw ve Js değerleri kullanılarak RSFS (Jw/Js) değerleri elde edilmiş ve AHP analizine RSFS değeri olarak işlenmiştir. Farklı senaryolarda besleme çözeltisi olarak Sentetik atıksu ile yapılan çalışmaların RSFS sonuçları birlikte değerlendirilmiştir. Önem dereceleri, sentetik atıksu ile yapılan çalışmalar için "8" önem derecesi verilerek hazırlanmıştır. AHP analizi, molarite bazında hesaplanmıştır. Bu AHP analizi kapsamında kriterler Tablo 4.18'de, kriterlerin kendi aralarında sıralandığı matris Tablo 4.19'da ve her bir ÇÇ'nin kriterlere göre aldığı skorlar Tablo 4.20'de verilmektedir.

Tablo 4.18: AHP analizinde Senaryo-5 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri.

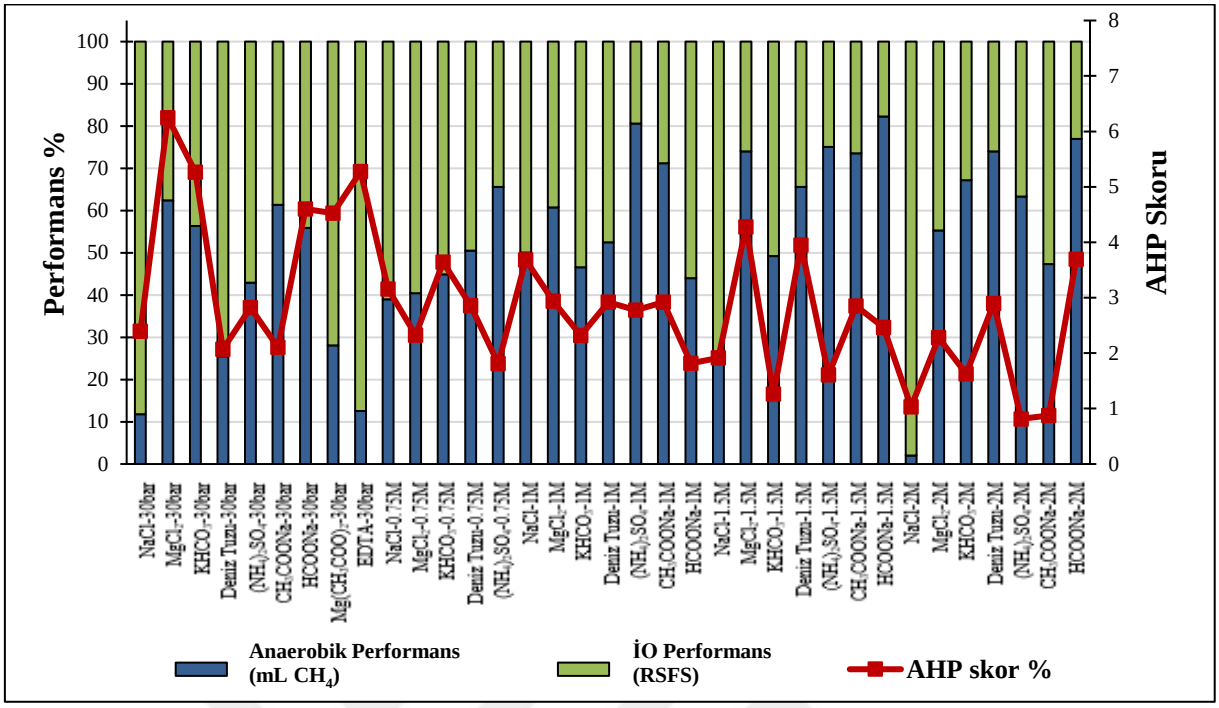
Kod	Parametre	Ağırlık Katsayısı	Öz Vektör
K_1	Üretilen CH_4 (mL)	9	0.529412
K_2	Sentetik Atıksu-RSFS	8	0.470588

Tablo 4.19: AHP analizinde Senaryo-5 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL)	Sentetik Atıksu- RSFS
	K_1	K_2
K_1	1.0	1.1
K_2	0.9	1.0

Tablo 4.20: AHP analizinde Senaryo-5 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL) -	Sentetik Atıksu- RSFS
ÇÇ Türü	K_1	K_2
NaCl-30bar	0.00535	0.04483
$MgCl_2$-30bar	0.07367	0.04986
$KHCO_3$-30bar	0.05605	0.04879
Deniz suyu-30bar	0.00998	0.03278
$(NH_4)_2SO_4$-30bar	0.02287	0.03421
CH_3COONa-30bar	0.02438	0.01729
HCOONa-30bar	0.04853	0.04309
$Mg(CH_3COO)_2$-30bar	0.02400	0.06915
$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$-30bar	0.01250	0.09797
NaCl-0.75M	0.02326	0.04093
$MgCl_2$-0.75M	0.01775	0.02942
$KHCO_3$-0.75M	0.03093	0.04261
Deniz suyu-0.75M	0.02728	0.03003
$(NH_4)_2SO_4$-0.75M	0.02243	0.01324
NaCl-1M	0.03482	0.03908
$MgCl_2$-1M	0.03367	0.02450
$KHCO_3$-1M	0.02042	0.02635
Deniz suyu-1M	0.02896	0.02952
$(NH_4)_2SO_4$-1M	0.04228	0.01141
CH_3COONa-1M	0.03923	0.01787
HCOONa-1M	0.01508	0.02161
NaCl-1.5M	0.00883	0.03074
$MgCl_2$-1.5M	0.05975	0.02361
$KHCO_3$-1.5M	0.01176	0.01362
Deniz suyu-1.5M	0.04889	0.02883
$(NH_4)_2SO_4$-1.5M	0.02284	0.00854
CH_3COONa-1.5M	0.03963	0.01599
HCOONa-1.5M	0.03825	0.00926
NaCl-2M	0.00039	0.02151
$MgCl_2$-2M	0.02381	0.02168
$KHCO_3$-2M	0.02063	0.01133
Deniz suyu-2M	0.04067	0.01598
$(NH_4)_2SO_4$-2M	0.00975	0.00635
CH_3COONa-2M	0.00783	0.00980
HCOONa-2M	0.05369	0.01809



Şekil 4.30: AHP analizinde Senaryo-5 için AHP skorları.

Senaryo 5 sonucunda AHP skorları, toplam 1 olacak şekilde hesaplanmış fakat şekil üzerinde 100 ile çarpılarak gösterilmiştir. En uygun ÇÇ ve molarite seçimi için yapılan AHP analizi sonucunda, en yüksek skor $MgCl_2$'de ve 30 bar osmotik basınca karşılık gelen 0.47 M'de görülmüştür.

Senaryo 6 için kesikli İO denemeleri sonuçları ile elde edilen Jw ve Js değerleri kullanılarak RSFS (J_W/J_S) değerleri elde edilmiş ve AHP analizine RSFS değeri olarak işlenmiştir. Farklı senaryolarda besleme çözeltisi olarak Saf su ile yapılan çalışmaların RSFS sonuçları birlikte değerlendirilmiştir. Önem dereceleri, saf su ile yapılan çalışmalar için "7" önem derecesi verilerek hazırlanmıştır. AHP analizi, molarite bazında hesaplanmıştır. Bu AHP analizi kapsamında kriterler Tablo 4.21'de, kriterlerin kendi aralarında sıralandığı matris Tablo 4.22'da ve her bir ÇÇ'nin kriterlere göre aldığı skorlar Tablo 4.23'de verilmektedir.

Tablo 4.21: AHP analizinde Senaryo-6 için kullanılan parametreler, ağırlık katsayıları ve öz vektörleri.

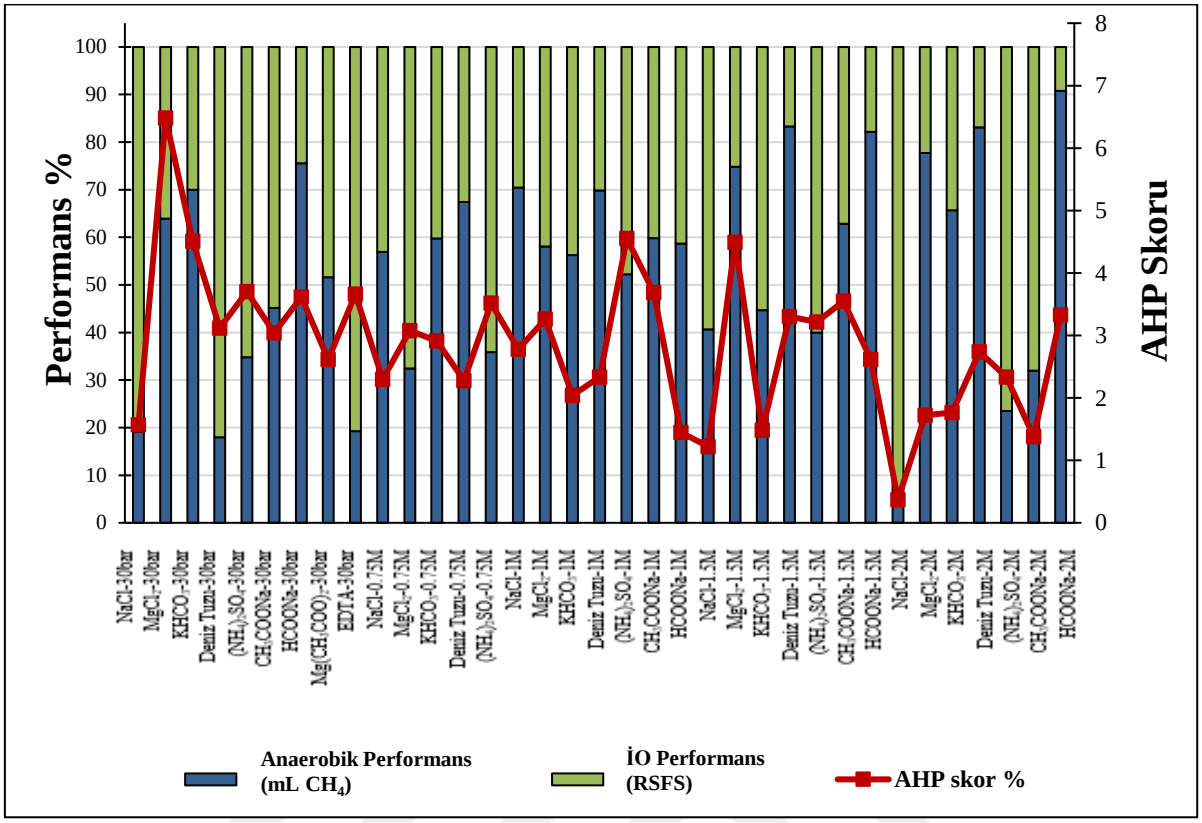
Kod	Parametre	Ağırlık Katsayısı	Öz vektör
K_1	Üretilen CH_4 (mL)	9	0.5625
K_3	Saf Su-RSFS	7	0.4375

Tablo 4.22: AHP analizinde Senaryo-6 için kriterler ve birbirleri arasındaki matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL)	Saf Su-RSFS
	K_1	K_3
K_1	1.0	1.3
K_3	0.8	1.0

Tablo 4.23: AHP analizinde Senaryo-6 için kriterler ve her bir ÇÇ'nin bu kriterlere göre sıralanma matrisi.

	Üretilen CH_4 (mL)	**Saf su-RSFS**
ÇÇ Türü	**K_1**	**K_2**
NaCl-30bar	0.005347	0.02904
$MgCl_2$-30bar	0.073677	0.05341
$KHCO_3$-30bar	0.056046	0.03094
Deniz suyu-30bar	0.009981	0.05846
$(NH_4)_2SO_4$-30bar	0.022877	0.05515
CH_3COONa-30bar	0.024384	0.03812
HCOONa-30bar	0.048532	0.02018
$Mg(CH_3COO)_2$-30bar	0.024009	0.02891
$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$-30bar	0.012508	0.06755
NaCl-0.75M	0.023265	0.02262
$MgCl_2$-0.75M	0.017748	0.04751
$KHCO_3$-0.75M	0.030926	0.02677
Deniz suyu-0.75M	0.027275	0.01693
$(NH_4)_2SO_4$-0.75M	0.022429	0.0516
NaCl-1M	0.034822	0.01878
$MgCl_2$-1M	0.033672	0.03123
$KHCO_3$-1M	0.020416	0.02039
Deniz suyu-1M	0.028958	0.01607
$(NH_4)_2SO_4$-1M	0.04228	0.04968
CH_3COONa-1M	0.039226	0.03385
HCOONa-1M	0.015083	0.01367
NaCl-1.5M	0.008829	0.01657
$MgCl_2$-1.5M	0.059754	0.02585
$KHCO_3$-1.5M	0.011757	0.01872
Deniz suyu-1.5M	0.048894	0.01262
$(NH_4)_2SO_4$-1.5M	0.02284	0.04415
CH_3COONa-1.5M	0.039633	0.03011
HCOONa-1.5M	0.038248	0.01066
NaCl-2M	0.000391	0.00798
$MgCl_2$-2M	0.023813	0.00878
$KHCO_3$-2M	0.020631	0.01386
Deniz suyu-2M	0.040468	0.01058
$(NH_4)_2SO_4$-2M	0.009753	0.04081
CH_3COONa-2M	0.007833	0.02146
HCOONa-2M	0.053694	0.007



Şekil 4.31: AHP analizinde Senaryo-6 için AHP skorları.

Senaryo 6 sonucunda AHP skorları, toplam 1 olacak şekilde hesaplanmış fakat şekil üzerinde 100 ile çarpılarak gösterilmiştir. En uygun ÇÇ ve molarite seçimi için yapılan AHP analizi sonucunda, en yüksek skor $MgCl_2$'de ve 30 bar osmotik basınca karşılık gelen 0.47 M'de görülmüştür**.** Tüm AHP senaryoları ve sonuçları Tablo 4.24'te yer almaktadır.

Tablo 4.24: En Uygun ÇÇ seçimi için gerçekleştirilen AHP analizi senaryo ve sonuçları.

Senaryo No	İO Performansı			Anaerobik Arıtma performansı		ÇÇ Bazında/ Molarite Bazında	En yüksek AHP Skoru Alan ÇÇ
	Önem Derecesi	Sentetik / Saf Su	Alınan Değer	Önem Derecesi	Alınan Değer		
1	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf 7	Sentetik & Saf Su	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	ÇÇ Bazında	$MgCl_2$
2	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf 7	Sentetik	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	ÇÇ Bazında	$MgCl_2$
3	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf 7	Saf	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	ÇÇ Bazında	$(NH_4)_2SO_4$
4	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf 7	Sentetik & Saf Su	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	Molarite Bazında	$MgCl_2$ – 30 bar (0.47 M)
5	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf 7	Sentetik	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	Molarite Bazında	$MgCl_2$ – 30 bar (0.47 M)
6	RSFS-Sentetik: 8 ; RSFS - Saf 7	Saf	RSFS	M30bar :9, M0.75 :9, M1.0 :9, M1.5 :9, M2.0 :9	mL CH_4	Molarite Bazında	$MgCl_2$ – 30 bar (0.47 M)

AHP senaryoları ve sonuçları dikkate alındığında Senaryo 3 hariç tüm senaryolarda benzer sonuç alınmıştır. Senaryo 3'te diğer senaryoların aksine $(NH_4)_2SO_4$'ün yüksek skor aldığı görülmüştür. Bunun sebebi saf su ile yapılan kesikli İO çalışmalarında $(NH_4)_2SO_4$'ün yüksek RSFS değeri elde etmesidir. Diğer tüm senaryolarda en yüksek AHP skoru alan ÇÇ'nin $MgCl_2$ olduğu görülmektedir. $MgCl_2$ ile yapılan kesikli İO ve BMP çalışmaları dikkate alınarak hazırlanan AHP analizlerinde AHP skorunu her iki parametrenin de birbirlerine yakın oranlarda etkilediği görülmektedir. Bu nedenle en uygun ÇÇ olarak $MgCl_2$'nin seçilmesine karar verilmiştir.

4.5.MEMBRAN OTOPSİ ANALİZİ SONUÇLARI

Membran otopsi çalışmaları, membranlardaki kirlenmenin değerlendirilmesi amacıyla yapılmaktadır. Bu tez kapsamında membran otopsi çalışmalarında, temiz İO membranı ile kesikli İO çalışmalarında kullanılan kirli İO membranları kullanılmıştır. Membranlarda otopsi analizleri; BÇ olarak sentetik mezbaha atıksuyunun kullanıldığı ÇÇ olarak da farklı $MgCl_2$ konsantrasyonlarının kullanıldığı membranlarda gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, membranların hidrofobik/hidrofilik özelliklerini belirlemek amacıyla temas açısı, membran yüzeyinde ve porlarında biriken kirleticilerin tespiti amacıyla SEM-EDX, membran yüzeyindeki kimyasal bağlar ve bu bağların değişiminin tespiti amacıyla FTIR ve membran yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi amacıyla AFM analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.5.1.1.Temas Açısı

Temiz ve kirli İO membranlarında temas açısı çalışması gerçekleştirilmiştir. Temas açısı çalışmaları membran yüzeyinin hidrofilik ya da hidrofobik özelliklerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmektedir. Temas açısı ölçümlerinde, membran yüzeyine damlatılan saf suyun yüzeyde oluşturduğu sağ ve sol açılarının ortalaması alınmıştır. Temas açısı analizi, beşer kez tekrarlanmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Analizler sonucu ölçülen temas açısı değerleri Tablo 4.25'te verilmektedir.

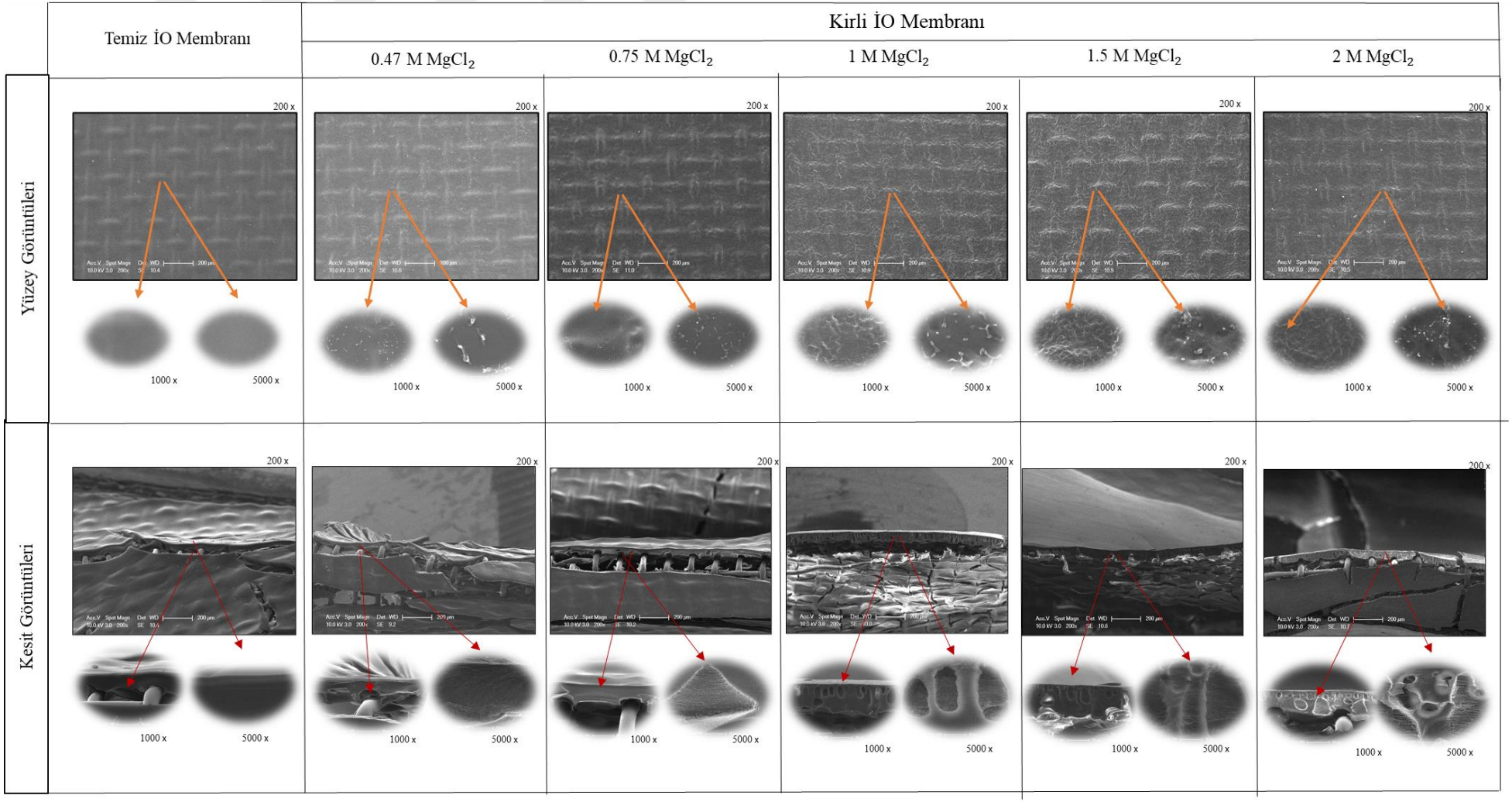
Tablo 4.25: Temiz ve Kirli İO membranlarına ait temas açıları.

İO Membranı	**Temas Açısı (θ^0)**
Temiz İO membranı	70.3
Kirli İO membranı (0.47 M $MgCl_2$)	71.5
Kirli İO membranı (0.75 M $MgCl_2$)	83.5
Kirli İO membranı (1 M $MgCl_2$)	85.7
Kirli İO membranı (1.5 M $MgCl_2$)	88.5
Kirli İO membranı (2 M $MgCl_2$)	89.5

Tablo 4.25'te görüleceği üzere, temiz İO membranının temas açısı 70.3^0 bulunmuştur. Kirli İO membranlarında temas açısı, en düşük konsantrasyon olan 30 bara karşılık gelen 0.47 M çalışmasında 71.5^0, en yüksek konsantrasyon olan 2 M çalışmasında 89.5^0 bulunmuştur. Artan konsantrasyon ile temas açısının da arttığı gözlemlenmektedir. Temas açısı ölçüm sonuçlarına göre, $MgCl_2$'nin artan konsantrasyonu ile, İO membranlarının daha hidrofobik hale geldiği söylenebilir.

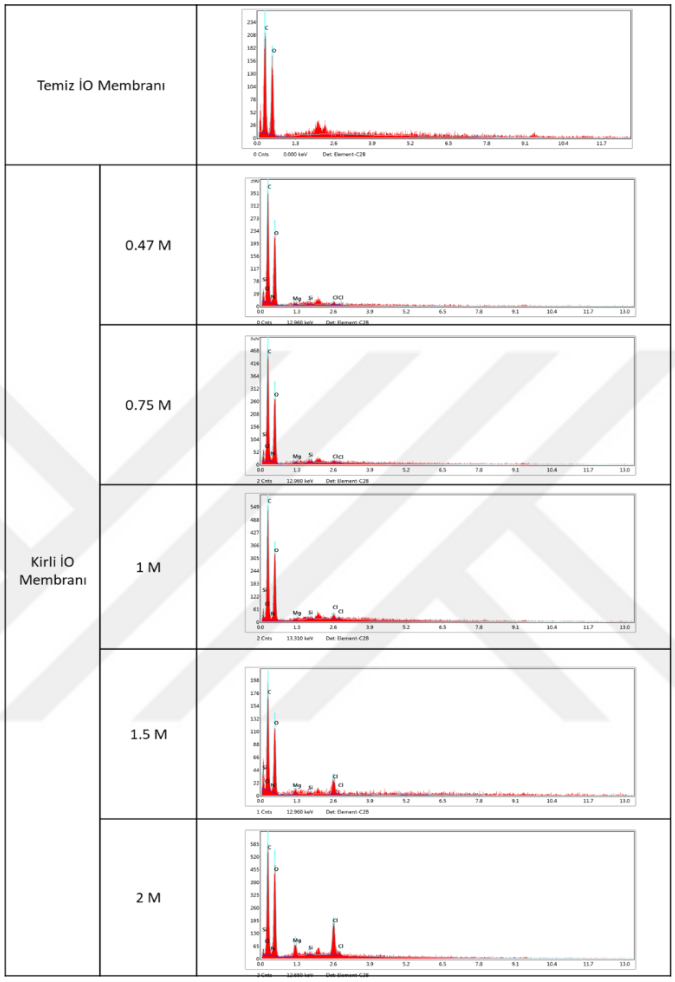
4.5.1.2.SEM- EDX Görüntüleri

Temiz ve kirli İO membranlarında ile 200x ile 50000x aralığında büyütme değerlerinde membran yüzeyinde ve membran kesitinde SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Temiz ve kirli İO membranlarına ait yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 4.32'te yer almaktadır.



Şekil 4.32: Temiz ve kirli İO membranında yüzey ve kesit SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri gerçekleştirilen temiz ve kirli İO membranlarının yüzeyinde EDX analizi gerçekleştirilmiştir. EDX analizi sonucu elde edilen elementlerin ağırlıkça yüzdeleri Tablo 4.26'da, EDX görüntüleri Şekil 4.33'te verilmektedir.



Şekil 4.33: Temiz ve kirli İO membranlarında EDX spektrumları.

Tablo 4.26: EDX analizinde elde edilen elementlerin ağırlık yüzdeleri.

Ağırlık Yüzdesi (%)	C	O	N	Mg	Cl	Si
Temiz İO Membranı	47.98	52.02	-	-	-	-
Kirli İO Membranı (0.47 M $MgCl_2$)	46.8	46.63	4.12	1.05	0.7	0.7
Kirli İO Membranı (0.75 M $MgCl_2$)	48	46.41	3.35	0.87	0.69	0.69
Kirli İO Membranı (1 M $MgCl_2$)	48.37	45.14	3.78	0.93	1.07	0.71
Kirli İO Membranı (1.5 M $MgCl_2$)	49.3	42.29	2.91	1.45	3.51	0.55
Kirli İO Membranı (2 M $MgCl_2$)	47.43	42.16	2.87	2.28	4.74	0.53

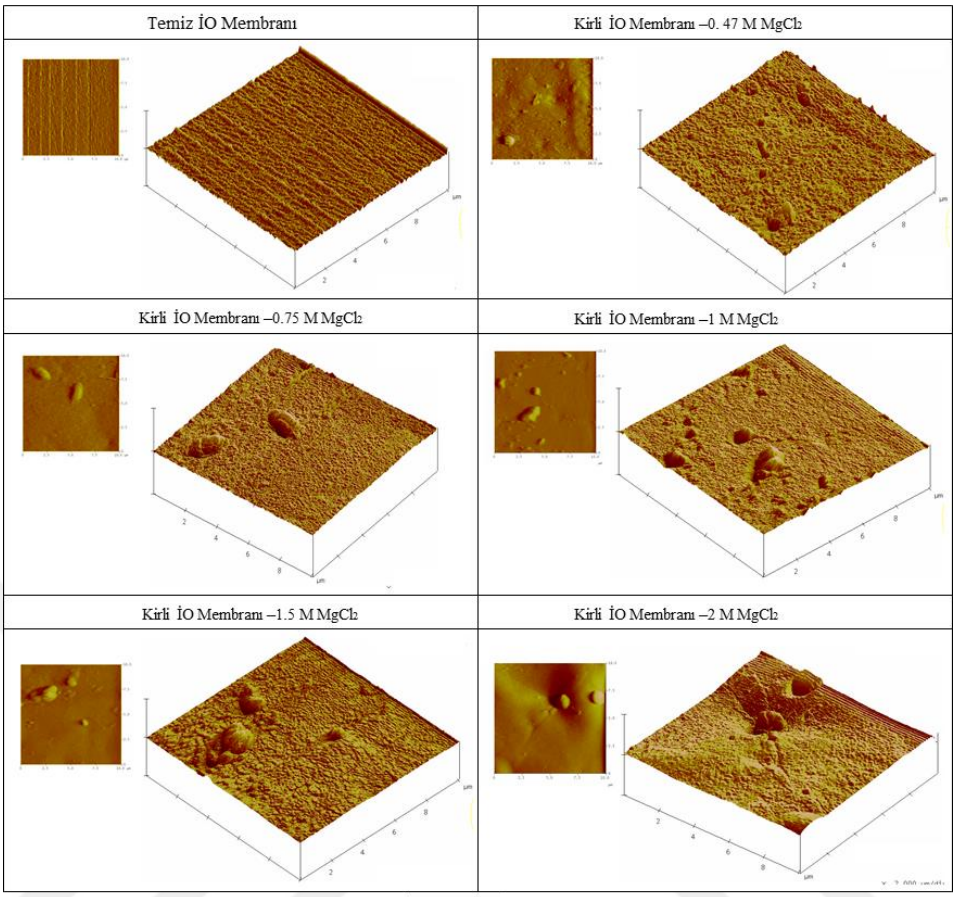
$MgCl_2$ ile yapılan çalışmalarda, artan konsantrasyon ile, membran yüzeyinde çökelekler oluştuğu, membran yüzeyinde tabakalar görüldüğü fakat membran sarmal yapısının bozulmadığı gözlemlenmiştir. Tablo 4.26'da görüldüğü üzere, temiz İO membranı yapısında %47.98 oranında C, %52.02 oranında O olduğu görülmüştür. Kirli İO membran yüzeyinde elde edilen EDX spektrumunda, en düşük konsantrasyon olan 0.47 M $MgCl_2$ ile gerçekleştirilen çalışmada kullanılan membranda, N (%4.12), Mg (%1.05), Cl (%0.7) ve Si (%0.7) elementlerinin bulunduğu görülmektedir. Kirli İO membran yüzeyinde elde edilen EDX spektrumunda, en yüksek konsantrasyon olan 2 M $MgCl_2$ ile gerçekleştirilen çalışmada kullanılan membranda, N (%2.87), Mg (%2.28), Cl (%4.74) ve Si (%0.53) elementlerinin bulunduğu görülmektedir. Membranlarda kirlenmeye bağlı olarak, C elementinin kütlece yüzdesi temiz İO membranının kütlece yüzdesine yakın değerler göstermekle birlikte, O elementinin kütlece yüzdesinde azalma meydana gelmiştir. Kirli membranların EDX spektrumlarında görülen N ve Si elementlerinin sentetik mezbaha atıksuyundan, Mg ve Cl elementlerinin ise hem ÇÇ hem de sentetik mezbaha atıksuyundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Artan Mg ve Cl element konsantrasyonlarının artan ÇÇ konsantrasyonu ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

4.5.1.3.AFM Analizi

AFM analizi, membran yüzeyindeki pürüzlülüğünün kirlenmeye bağlı olarak değerlendirilmesi amacıyla temiz ve kirli İO membranlarında gerçekleştirilmiştir. AFM analizi sonuç görüntüleri Şekil 4.34'te yer almaktadır. Temiz ve kirli İO membranlarında yüzey pürüzlülüğü sonuçları Tablo 4.27'de yer almaktadır.

Tablo 4.27: Temiz ve kirli İO membranlarında yüzey pürüzlülüğü sonuçları.

Konsantrasyon	**R_a (nm)**	**R_{rms} (nm)**	**R_z (nm)**
Temiz İO Membranı	4.49	6.11	65.70
Kirli İO (0.47 M $MgCl_2$)	5.49	8.34	191.38
Kirli İO (0.75 M $MgCl_2$)	5.75	9.91	138.06
Kirli İO (1 M $MgCl_2$)	8.86	12.60	127.70
Kirli İO (1.5 M $MgCl_2$)	7.69	13.59	220.42
Kirli İO (2 M $MgCl_2$)	19.13	20.00	322.76

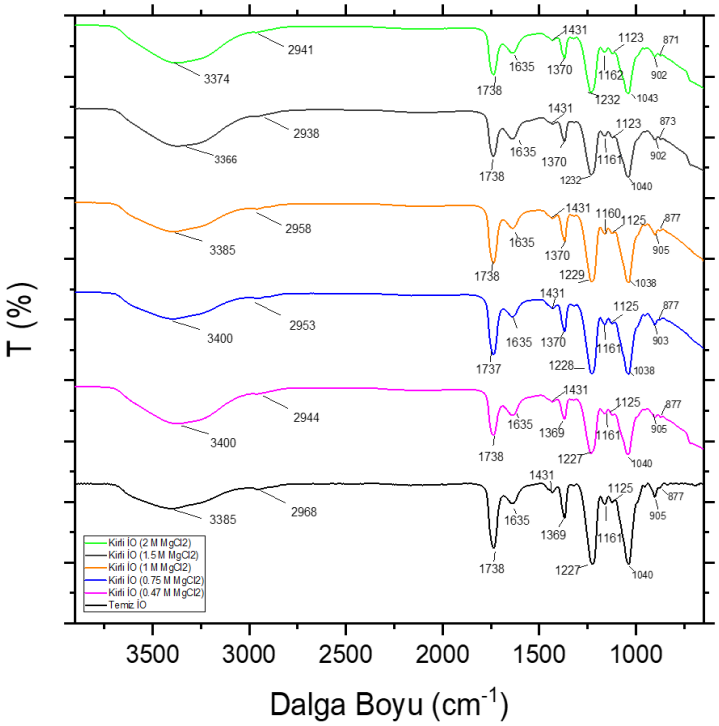


Şekil 4.34: Temiz ve kirli İO membranlarına ait AFM görüntüleri.

AFM görüntüleri dikkate alındığında, yapılan kesikli çalışmalar sonucunda kirli membran yüzeyinde çökeleklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Literatür çalışmalarında, yüzey pürüzlülüğü açısından R_{rms} değerinin dikkate alındığı görülmektedir (Boussu ve diğ., 2005; Kaya, 2009). Bu nedenle temiz ve kirli İO membranlarında yüzey pürüzlülüğü değerleri (R_a, R_{rms} ve R_z) arasından R_{rms} değerleri dikkate alınmıştır. Temiz İO membranında R_{rms} değerinin 6.11 nm olduğu görülmüştür. Kirli İO membranlarında, $MgCl_2$ ile gerçekleştirilen çalışmalarda en düşük konsantrasyon olan 0.47 M'da 8.34 nm, en yüksek konsantrasyon olan 2 M'da 20.00 nm olduğu görülmüştür. Kirli İO membranlarında artan konsantrasyon ile yüzey pürüzlülüğünün, böylece de membran yüzeyinde kirlenmenin arttığı gözlemlenmiştir.

4.5.1.4.FTIR

Temiz ve kirli İO membranlarının aktif tabakasında gerçekleştirilen FTIR spektrumları Şekil 4.48'de yer almaktadır. Bu spektrumlara ait fonksiyonel gruplar Tablo 4.27'de yer almaktadır.



Şekil 4.35: Temiz ve kirli İO membranlarının FTIR Spektrumları.

Tablo 4.28: Temiz ve kirli İO membranlarının FT−IR spektrumlarına ait fonksiyonel gruplar.

Temiz İO Membranı	**Kirli İO Membranı ($MgCl_2$)**					**Aralık (Dalga Boyu, cm^{-1})**	**Fonksiyonel Gruplar***
	0.47 M	**0.75 M**	**1 M**	**1.5 M**	**2 M**		
3385	3400	3400	3385	3374	3366	3300–3400	O-H bandı
2968	2944	2953	2958	2938	2941	2900-3000	C-H gerilim bandı
1738	1738	1737	1738	1738	1738	1650–1830	Karbonil gerilimi C=O bağı
1635	1635	1635	1635	1635	1635	1650–1700	C=C gerilimi
1431	1431	1431	1431	1431	1431	1300–1500	C-H bükülme bandı
1370	1370	1370	1370	1370	1370	1300–1500	C-H bükülme bandı CH_2 burkulma bandı
1227	1227	1228	1229	1232	1232	1100–1250	C-H gerilimi
1161	1161	1161	1160	1161	1162	1100–1300	C-O-C bağları
1125	1125	1125	1125	1123	1123	1100–1300	C-O bağları
1040	1040	1038	1038	1040	1043	950–1100	C-O eter gerilme bandı
905	905	903	905	902	902	600–900	C–H düzlem dışı gerilimi
877	877	877	877	873	871	873	C=CH bükülmesi
-	722	722	722	722	721	720	CH_2 sallanması

*Stuart,2004

Temiz ve kirli İO membranlarında elde edilen FTIR spektrumları sonucunda görülen 3300−3400 cm^{-1} bant aralığı O-H gerilim bandını ifade etmektedir. 2900-3000 cm^{-1} aralığında yer alan temiz İO membranında elde edilen 1738 cm^{-1}, 1370 cm^{-1}, 1227 cm^{-1} ve 1040 cm^{-1} bantları sırasıyla, C–C, C–H, C–CH_2, C–CH_3, C=O, C–O ve C–O–H bağlarına ait olup, CTA membranına ait karakteristik bantlar oldukları bilinmektedir (Sun ve diğ., 2016). İO membranları FTIR spektrumlarında görülen 1635 cm^{-1} bandı C=C gerilimini, 1431 cm^{-1} bandı C-H bükülmesini, 1370 cm^{-1} bandı C–H ve C-CH_3 bükülmesini ve 950-1100 cm^{-1} bandı aralığı ise C-O eter gerilme bantlarını ifade etmektedir. Bu bantlar CTA membranının yapısında yer alan selülozdan kaynaklanmaktadır (Stuart, 2004). Yine, 1100-1300 cm^{-1} bölgesindeki 1161 cm^{-1} ve 1125 cm^{-1} civarındaki bantlar, CTA yapısındaki C-O-C ve C-O bantlarını işaret etmektedir. FTIR spektrumundaki 905 cm^{-1} ve 877 cm^{-1} bantları ise sırasıyla C–H düzlem dışı bükülme gerilimini ve C=CH bükülmesini ifade etmektedir. Kirli İO membran FTIR spektrumları değerlendirildiğinde herhangi bir bant ya da bağın tamamen kaybolmadığı görülmektedir. Ancak bantların bir kısmında sınırlı düşük oranda başka dalga boyuna kayma ve/veya bant şiddetinde azalma göze çarpmaktadır. Sun ve diğ., 2016 çalışması, FTIR spektrumlarında değişikliğe yol açabilecek membran yüzeylerindeki organik bileşenlerin, esas olarak mikroorganizma kaynaklı maddelerden, özellikle polisakaritler ve proteinlerden oluştuğunu ortaya koymuştur. Kesikli İO çalışmaları 6 saat süre ile çalıştırılmış ve çamur eklenmeden yürütülmüş olduğundan kirli İO membranlarına ait FTIR spektrumlarında organik kaynaklı değişiklikler gözlenmediği düşünülmektedir. Literatür araştırması sonucunda da ÇÇ kaynaklı bir değişiklik rapor edilmemiştir (Bacaksız, 2019 ve Sun ve diğ., 2016).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, mezbaha atıksularının arıtımında kullanılacak AnOMBR sistemleri için uygun ÇÇ seçimi ve bu ÇÇ'lerin inhibisyona ve membran kirlenmesine etkisi araştırılmıştır. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Ön Eleme Çalışmaları:

- Literatür araştırması sonucunda AnOMBR prosesinde kullanılacak ÇÇ'ler belirlenerek, bir ön eleme prosedürüne tabii tutulmuştur. Yapılan literatür çalışmaları sonunda, konuyla ilgili 4 adet (Achilli ve diğ., 2010; Bowden ve diğ., 2012; Kim ve diğ., 2016; Bacaksız, 2019) çalışma bulunmuş olup, ön eleme prosedürü bu çalışmalardan yararlanılarak oluşturulmuştur. Ön eleme prosedüründe; İO membranı olarak CTA membranı kullanılması, ÇÇ'lerin 1 M konsantrasyondaki osmotik basınçlarının deniz suyunun osmotik basıncı olan 30 bardan daha yüksek olması, 30 bar basıncına karşılık gelen 1 L'lik konsantrasyonunun maliyetinin 1 €/L'den düşük olması, kolay ulaşılabilir, suda çözünebilir ve katı formda olması ile birlikte TD değerlerinin 2'den küçük olması ön eleme kriterleri dikkate alınmıştır. Ön eleme sonucunda 4 adet organik ve 14 adet inorganik olmak üzere toplamda 18 adet ÇÇ seçilmiştir.

Kesikli İO ve BMP Testi Çalışmaları için AHP analizi ile uygun ÇÇ Seçimi:

- Ön eleme çalışmaları sonrasında belirlenen 18 ÇÇ için AHP analizi uygulanmış ve en uygun ÇÇ seçimi hedeflenmiştir. AHP analizi kapsamında 18 ÇÇ'nin; 30 bar basınca denk gelecek (karşılık gelen) konsantrasyonundan 1 L hazırlamak için gereken maliyet (€/L), literatürde yer alan 1 M konsantrasyonda osmotik basınçları, maksimum çözünürlükleri, İO performans değeri (RSFS) ile İO performans değerlerinden J_S değerleri kullanılarak %50 inhibisyona neden olacak konsantrasyona ulaşma süreleri frekans cinsinden belirlenmiş ve inhibisyon değeri olarak dikkate alınmıştır. İnhibisyon değerleri, ÇÇ'lerin yapısında yer alan katyonların %100 inhibisyona neden olan konsantrasyon değerlerine göre hesaplanmıştır. En uygun ÇÇ seçiminde, ÇÇ'lerin osmotik basınçlarının, çözünürlüklerinin ve difüzyon katsayılarının yüksek; maliyetinin ve membran kirlenme potansiyelinin düşük olması istenmektedir (Achilli ve diğ., 2010; Chekli ve diğ., 2012; Ansari ve diğ., 2015). Maliyetleri karşılaştırıldığında en yüksek

maliyetin $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'da (0.24 €/L), en düşük maliyetin ise NaCl 'de(0.003 €/L) olduğu belirlenmiştir. Osmotik basınçları karşılaştırıldığında, en yüksek osmotik basıncın 101 bar basıncı ile $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'da, en düşük osmotik basıncın 35.72 bar ile $Mg(CH_3COO)_2$'de olduğu görülmüştür. Maksimum çözünürlükler karşılaştırıldığında en yüksek çözünürlüğe sahip olan ÇÇ'nin 8.62 M ile NaCl; en düşük çözünürlüğe sahip olan ÇÇ'nin ise 0.5 M ile $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ olduğu görülmüştür. Literatür araştırması sonucu elde edilen İO performansı değerleri RSFS cinsinden karşılaştırıldığında, en yüksek RSFS değerinin 5 L/g ile $KHCO_3$'te olduğu görülmektedir. En düşük RSFS değerlerinin ise 0.4 L/g ve 0.44 L/g ile sırasıyla NH_4HCO_3 ve KBr'de olduğu görülmüştür. İnhibisyon değerleri frekans cinsinden karşılaştırıldığında, en yüksek inhibisyon değerinin KBr (0.61 gün^{-1}), en düşük inhibisyon değerinin ise $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (0.002 gün^{-1}) için olduğu belirlenmiştir. AHP analizi sonucunda, inorganik ÇÇ'ler için en yüksek skor NaCl'de (9.8), en düşük skor Na_3PO_4'de (2.0) görülmüştür. NaCl'ye ait skorun %8.9'unu osmotik basınç, %15.4'ünü İO performansı (RSFS), %16.7'sini maksimum çözünürlük, %58.2'sini maliyet, %0.8'ini inhibisyon değeri oluşturmaktadır. NaCl'nin bu skoru almasında en önemli payın düşük maliyetli olması gösterilebilir. Na_3PO_4 skorunun %34.4'ünü osmotik basıncı, %40.6'sı İO performansı, %8.3'ünü maksimum çözünürlüğü, %10.2'ini maliyeti ve % 6.5'ini inhibisyon değeri oluşturmaktadır. Na_3PO_4 skorunun düşük olmasında İO performansının ve osmotik basıncının düşük olması etkili olmuştur. AHP analizi sonucunda, organik ÇÇ'ler için ise en yüksek skor $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'de (11.7), en düşük skor $Mg(CH_3COO)_2$'de (5.6) görülmüştür. $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ skorunun %14.2'sini osmotik basıncı, %17.6'sını İO performansı (RSFS), %0.8'ini maksimum çözünürlüğü, %0.6'sını maliyeti, %66.8'ini inhibisyon değeri oluşturmaktadır. $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ yüksek maliyet ve düşük çözünürlük özelliklerine rağmen düşük inhibisyon değerinin etkisi ile yüksek AHP skoru almıştır. $Mg(CH_3COO)_2$ skorunun %10.5'ini osmotik basıncı, %34.8'ini İO performansı, %18.8'ini maksimum çözünürlüğü, %1.7'sini maliyeti ve % 34.2'sini inhibisyon değeri oluşturmaktadır. $Mg(CH_3COO)_2$ skorunun oluşmasında, düşük İO performansı ve yüksek inhibisyon değeri diğer parametrelere göre daha etkili olmuştur. AHP skorları dikkate alınarak, 4 adet organik ve 4 adet inorganik olmak üzere toplamda 8 adet ÇÇ seçilmiştir. Bu çalışma sonucunda kesikli İO ve BMP çalışmaları için en uygun ÇÇ türleri ve AHP

skorları, NaCl (9.8), $MgCl_2$ (7.4), $(NH_4)_2\,SO_4$ (5.4), $KHCO_3$ (5.3), HCOONa (7.0) CH_3COONa (5.7), $Mg(CH_3COO)_2$ (5.6) ve ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (11.7) olarak belirlenmiş ve kesikli denemelerde bu ÇÇ'lerin kullanılmasına karar verilmiştir. AHP analizi sonucunda 2 adet inorganik ($MgCl_2$, NaCl) ve 2 adet organik (HCOONa, CH_3COONa) ÇÇ'nin, Bacaksız (2019) tarafından belirlenen ÇÇ'lerle ortak olduğu görülmüştür. Bu ÇÇ'lerin yüksek skor almasında düşük maliyet ve inhibisyon değerleri, yüksek osmotik basınçları ve yüksek İO performansları etkili olmuştur. Bu tez çalışmasında ÇÇ'lerin AHP değerleri dikkate alındığında, kriterler ve önem dereceleri kapsamında, organik ÇÇ'lerin, inorganik ÇÇ'lere oranla daha yüksek AHP skoru aldığı görülmüştür. Bu duruma, organik ÇÇ'lerin nispeten düşük inhibisyon değerlerine ve yüksek İO performansı (RSFS)'na sahip olmalarının neden olduğu düşünülmektedir.

Kesikli İO Çalışmaları:

- Kesikli İO çalışmaları, 25ºC'de ve farklı ÇÇ konsantrasyonlarında (30 bar osmotik basınca karşılık gelen konsantrasyon, 0.75, 1, 1.5, 2 M) gerçekleştirilmiştir. Kesikli çalışmalarda, ÇÇ olarak AHP analizi ile seçilen 8 ÇÇ'ye ek olarak deniz suyu kullanılmıştır. BÇ olarak ise saf su ve bir mezbahadan alınan gerçek atıksu değerleri dikkate alınarak hazırlanan sentetik mezbaha atıksuyu kullanılmıştır. Kesikli İO çalışmaları 6 saat sürmüştür. Çalışmalarda kullanılmak üzere iletkenlik ve TÇM değerlerinin ölçülmesi amaçlı farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda ÇÇ'lerin su (J_W) ve ters tuz akısı (J_S) değerleri elde edilmiştir. Bu değerler ile spesifik ters tuz akısı (RSFS (J_W/J_S)) değeri oluşturulmuştur. Reaktör içerisinde biriken tuz konsantrasyonu ise C_R olarak ifade edilmiştir. C_R değeri RSFS değerleri kullanılarak Kim ve diğ. (2016) çalışmasında belirtilen eşitliğe göre hesaplanmıştır.
- İletkenlik değerleri ölçümleri sonucunda tüm ÇÇ'lerin artan konsantrasyonları ile birlikte iletkenlik değerlerinin de arttığı görülmüş; en yüksek iletkenlik değerleri $(NH_4)_2\,SO_4$, $MgCl_2$ ve NaCl ÇÇ'leri için elde edilmiştir. En düşük iletkenlik değerleri ise organik ÇÇ'ler olan HCOONa, CH_3COONa ve $Mg(CH_3COO)_2$ ÇÇ'leri için elde edilmiştir. $Mg(CH_3COO)_2$ konsantrasyon - iletkenlik eğrisinde, iletkenlik değerinin 0.9 M konsantrasyonu sonrasında iletkenlik artışında azalma gösterdiği gözlemlenmiştir. Bowden ve diğ., (2012) tarafından yapılan çalışmada, benzer sonuçlar elde edilmiş ve

bazı tuzların iyonik etkileşimler sonucunda elektronlarının daha az kullanılabilir hale gelebildiği ve elektrik akımı akışını azaltabildiği ifade edilmiştir. Bu nedenle, bazı iyonların yüksek konsantrasyonlarda iletkenlik değerleri azalabilmektedir. $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'nın yalnızca 30 bar basınca karşılık gelen konsantrasyonu olan 0.3 M'a kadar çözeltileri hazırlanabilmiştir. Bunun sebebi, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'nın maksimum çözünürlüğünün 0.5 M olmasıdır. HCOONa ve CH_3COONa ÇÇ'lerinin 30 bar basınca karşılık gelen konsantrasyonları 0.72 M olarak belirlendiğinden, ilgili ÇÇ'lerin 0.75 M konsantrasyonları ile İO denemeleri gerçekleştirilmemiştir. Tüm ÇÇ'ler dikkate alındığında; İO performansını belirleyen RSFS'nin düşük olması konsantre BÇ'nin geri kazanımını zorlaştırmakta, sistemin itici güç olarak kullandığı net osmotik potansiyelini azaltmakta, membranın kirlenme potansiyelini arttırmaktadır (Phuntsho ve diğ., 2011). Bu nedenle, İO performansının değerlendirilmesinde RSFS değeri esas alınmıştır.

- BÇ olarak saf su kullanılan 30 bar osmotik basınca karşılık gelen konsantrasyonlar ile yapılan deneyler sonucunda en yüksek RSFS değeri $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (24.76 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise HCOONa (7.40 L/g) ile elde edilmiştir. Literatürde $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'ün RSFS değeri 2 L/g civarında rapor edilmiştir (Hau ve diğ., 2014). Bu farkın sebebinin farklı sıcaklık (24–35°C), süre (2 saat–6 saat), farklı membran alanı (40-100 cm^2) ve diğer farklı deney koşullarından ileri geldiği düşünülmektedir. Literatürde HCOONa ile yapılan bir çalışmada, RSFS değerinin 4 L/g civarında olduğu görülmüştür (Ansari ve diğ., 2015). Achilli ve diğ. (2010) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise deniz suyu osmotik basıncında HCOONa kullanılarak gerçekleştirilen 24 saatlik İO çalışması sonucunda yaklaşık 1.6 L/g RSFS elde edilmiştir. Bu farkın sebebinin farklı işletme koşulları (süre, membran alanı, membran türü, sıcaklık, deney koşulları) olduğu düşünülmektedir. 0.75 M konsantrasyonda yapılan çalışma sonucunda, en yüksek RSFS değeri $(NH_4)_2\ SO_4$ ile (18.89 L/g), en düşük RSFS ise deniz suyu ile (6.21 L/g) yapılan çalışmada, 1 M konsantrasyonda yapılan çalışma sonucunda, en yüksek değer $(NH_4)_2\ SO_4$ (18.21 L/g) ile, en düşük değer ise HCOONa (3.91 L/g) ile, 1.5 M konsantrasyonda yapılan çalışma sonucunda en yüksek RSFS değeri $(NH_4)_2\ SO_4$ (16.18 L/g) ile en düşük RSFS değeri ise HCOONa (3.91 L/g) ile, 2 M konsantrasyonda yapılan çalışma sonucunda en yüksek RSFS değeri $(NH_4)_2\ SO_4$ (14.96 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise HCOONa (2.57 L/g) ile elde edilmiştir. HCOONa'nın saf su ile yapılan çalışmalarında elde edilen düşük RSFS'nin düşük J_W ve nispeten yüksek J_S değerlerinden

kaynaklandığı düşünülmüştür. Bowden ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmada, 4 organik ÇÇ arasından en düşük RSFS değerine sahip ÇÇ'nin HCOONa olduğu bulunmuştur. $(NH_4)_2\ SO_4$ ile yapılan bir çalışmada, 10 saat süren kesikli İO çalışmaları sonunda 9 gübre özellikli ÇÇ arasından en yüksek RSFS değeri bu ÇÇ (yaklaşık 7.6 L/g) ile elde edilmiştir (Phuntsho ve diğ., 2011). Ayrıca aynı anyonlara sahip $NaCl-MgCl_2$ ve $CH_3COONa-Mg(CH_3COO)_2$ ÇÇ'leri karşılaştırıldığında, sırasıyla RSFS değerlerinin +2 değerlikli katyonlarda ($MgCl_2$ ve $Mg(CH_3COO)_2$) daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin büyük çaptaki katyonların J_S'nin azalmasına neden olması olduğu düşünülmekte ve bu durum literatür tarafından desteklenmektedir (Achilli ve diğ., 2010; Phuntsho ve diğ., 2011; Ansari ve diğ., 2015). Saf suyun BÇ olarak kullanıldığı çalışmalarda, aynı katyona sahip inorganik NaCl ve organik CH_3COONa'nun 30 bar osmotik basınca karşılık gelen konsantrasyonlarda gerçekleştirilen çalışmalardaki İO performansı karşılaştırıldığında; RSFS değeri, organik CH_3COONa (13.97 L/g) için inorganik ÇÇ NaCl'den (10.64 L/g) daha yüksek gözlemlenmiştir. Bu sonuç, Ansari ve diğ. (2015) tarafından bu iki ÇÇ ile benzer konsantrasyonlarında yapılan çalışma ile uyumludur. Ayrıca, aynı katyona sahip organik HCOONa da dikkate alındığında, difüzyon katsayısı sırasıyla büyükten küçüğe HCOONa, NaCl ve CH_3COONa olarak sıralanmıştır (Ansari ve diğ., 2015). Yüksek difüzyon katsayısı düşük ICP oluşturmak ile birlikte yüksek J_W ve J_S değeri elde edilmesinde etkilidir. Fakat bu değerlerdeki artış farklı oranlarda gerçekleşmektedir. Bu farklılık, değişik RSFS değeri sıralamalarına sebep olmaktadır. Bu da literatür çalışmaları ile benzerlik taşımaktadır (Phuntsho ve diğ., 2011; Ansari ve diğ., 2015).

- Sentetik mezbaha atıksuyu ile 30 bar osmotik basınca karşılık gelen ÇÇ konsantrasyonları ile yapılan deneyler sonucunda en düşük RSFS değeri CH_3COONa'da (2.33 L/g); en yüksek RSFS değeri ise $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'da (13.19 L/g) elde edilmiştir. Ansari ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'ın RSFS değerinin 6 L/g civarında olduğu görülmüştür. $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ için bu değerden 2 kattan daha yüksek elde edilen RSFS değerinin düşük J_S değerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, farklı deney koşulları ve farklı BÇ kullanılması da RSFS değerini etkileyen ve dikkat edilmesi gereken kriterlerdir. 0.75, 1, 1.5 ve 2 M konsantrasyonlarında gerçekleştirilen İO denemelerinde; 0.75 M konsantrasyonda yürütülen çalışma sonucunda en yüksek RSFS değeri $KHCO_3$ (5.74 L/g) ile, en düşük RSFS ise $(NH_4)_2\ SO_4$

(1.78 L/g) ile elde edilmiştir. 1 M konsantrasyonda yürütülen çalışma sonucunda en yüksek RSFS değeri NaCl (5.26 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise $(NH_4)_2\ SO_4$ (1.54 L/g) ile elde edilmiştir. 1.5 M konsantrasyonda gerçekleşen İO performans deneyleri sonunda, en yüksek RSFS değeri NaCl (4.14 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise $(NH_4)_2\ SO_4$ (1.15 L/g) ile; 2 M konsantrasyonda kesikli deneyler sonucunda ise en yüksek RSFS değeri $MgCl_2$ (2.92 L/g) ve NaCl (2.92 L/g) ile, en düşük RSFS değeri ise $(NH_4)_2\ SO_4$ (0.85 L/g) ile elde edilmiştir. 1 M ve üzeri konsantrasyonlarda NaCl ve $MgCl_2$'nin yüksek RSFS değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Literatür araştırmaları sonucunda bu iki ÇÇ'nin en çok kullanılan ÇÇ'lerden olduğu, farklı konsantrasyonlarda yüksek RSFS değerleri elde edildiği görülmüştür (Chen ve diğ., 2014; Gu ve diğ., 2015; Hou ve diğ., 2017; Li ve diğ., 2017b; Wang ve diğ., 2017a; Wang ve diğ., 2017b; Wang ve diğ., 2018; Zhang ve diğ., 2019; Gao ve diğ., 2020; Arcanjo ve diğ., 2021; Gao ve diğ., 2021; Ricci ve diğ., 2021; Schneider ve diğ., 2021; Zhu ve diğ., 2021). NaCl ve $MgCl_2$'nin yüksek J_W ve nispeten düşük J_S değerleri nedeniyle yüksek RSFS değerleri elde ettikleri düşünülmektedir.

- Genel olarak karşılaştırma yapıldığında, sentetik mezbaha atıksuyu kullanılan kesikli İO çalışmalarında elde edilen İO performansı (RSFS) sonuçlarının saf su kullanılan kesikli İO çalışmalarından daha düşük olduğu görülmüştür. AL-FS modunda çalıştırılan kesikli İO sisteminde, J_W'yi ve dolayısı ile J_S'yi belirleyen parametre membran tabakası boyunca etkili osmotik basınç farkını azaltan ICP'dir (Phuntsho ve diğ., 2011). Sentetik mezbaha atıksuyunun BÇ olarak kullanıldığı çalışmalarda, RSFS değerlerinin daha düşük olmasının sebebi daha yüksek ICP görülmesinden kaynaklı düşük J_W ve RSFS değerine sahip olması olarak gösterilebilir. Yapılan kesikli İO denemeleri sonrasında, artan ÇÇ konsantrasyonunun yarattığı osmotik basınç yükselmesi ile daha yüksek J_W değerlerine ulaşıldığı, aynı zamanda artan ÇÇ konsantrasyonu ile J_S konsantrasyonunun da arttığı ve bu nedenle de ÇÇ'lerin RSFS değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar literatür çalışmaları ile benzerlik taşımaktadır (Achilli ve diğ., 2010; Bowden ve diğ., 2012; Bacaksız, 2019).

BMP Testi Çalışmaları:

- Saf su kullanılarak yapılan kesikli İO çalışması sonucunda elde edilen C_R değerleri kullanılarak BMP testi gerçekleştirilmiştir. Kümülatif CH_4 hacimlerine bakıldığında,

NaCl için 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 1 M ile yapılan çalışmada (89 mL) görülmüştür. NaCl'nin 2 M çalışmasında CH_4 üretiminin olmadığı gözlemlenmiştir. Çalışılan konsantrasyon (1.37 g/L) metanojenik mikroorganizmaların rapor edilen (Feijoo ve diğ., 1995; Ansari ve diğ., 2015) toksik değerinden (3 g/L) düşük olsa da, yarattığı osmotik basınç nedeniyle bakteri hücrelerinin dehidrasyonu ve sentetik mezbaha atıksuyunda bulunan elementler ile sinerjistik etki yaratıp anaerobik aktivitede inhibisyona neden olma ihtimali bu sonuca sebep olarak gösterilebilir. $MgCl_2$ için 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 1.5 M ile yapılan çalışmada (153 mL), en düşük CH_4 hacmi 0.75 M ile yapılan çalışmada (45 mL) görülmüştür. 1.5 M konsantrasyon sonrasında inhibisyon oluştuğu düşünülmektedir. Literatürde yer alan bir çalışmada, 1 ve 2 M $MgCl_2$ ile yapılan BMP testi sonucunda sırasıyla 14 ve 27 mL CH_4 elde edildiği rapor edilmiştir (Bacaksız, 2019). Çalışma kapsamında ise $MgCl_2$ ile çok daha yüksek CH_4 hacimlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu tez kapsamında BMP testinde kesikli İO çalışmalarından elde edilen C_R değerlerinin kullanılması; söz konusu literatür çalışmasında ise direkt olarak ilgili konsantrasyonlarda çözelti hazırlanmasının bu farklılığa sebep olduğu düşünülmüştür. $KHCO_3$ için 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 0.65 M ile yapılan çalışmada (30 mL), en düşük CH_4 hacmi 1.5 M ile yapılan çalışmada (30 mL); deniz suyu için 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 1.5 M ile yapılan çalışmada (125 mL), en düşük CH_4 hacmi 0.45 M ile yapılan çalışmada (26 mL) görülmüştür. Tüm ÇÇ'lerin 30 bara denk gelen konsantrasyonlarında yapılan BMP testi sonucunda, deniz suyunun NaCl'den daha yüksek bir performans gösterdiği görülmüştür. Bunun sebebinin, deniz suyu içeriğinde farklı elementlerin de yer alması olduğu düşünülmüştür. $(NH_4)_2SO_4$ için 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 1 M ile yapılan çalışmada (108 mL), en düşük CH_4 hacmi 2 M ile yapılan çalışmada (36 mL) gözlemlenmiştir. CH_3COONa'ın 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 1.5 M ile yapılan çalışmada (101 mL), en düşük CH_4 hacmi 2 M ile yapılan çalışmada (20 mL) görülmüştür. Ansari ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada, daha yüksek konsantrasyonlarda (2.41 g/L) inhibisyon görülmemiş olmasına rağmen, bu tez kapsamında CH_3COONa ile yapılan çalışmada yaklaşık 1 g/L konsantrasyonun inhibisyona sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin, CH_3COONa'da bulunan asetat içeriğinin sinerjistik etki ile inhibisyona sebep olması olarak düşünülmüştür. HCOONa' ın 30 gün sonunda en yüksek CH_4 hacmi 0.72 M ile yapılan çalışmada (124

mL), en düşük CH_4 hacmi 1 M ile yapılan çalışmada (39 mL) gözlemlenmiştir. Bacaksız (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, HCOONa ile yapılan BMP testi sonucunda 71−365 mL aralığında CH_4 üretimi olduğu rapor edilmiştir. Bu tez kapsamında elde edilen CH_4 üretiminde BMP testinde kesikli İO çalışmalarından elde edilen C_R değerlerinin kullanılması çalışmasında ise direkt olarak ilgili konsantrasyonlarda çözelti hazırlanması olduğu düşünülmüştür. Ansari ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada, belirlenen HCOONa konsantrasyonu (5.45 g/L) ile yapılan BMP testi sonucunda daha yüksek bir CH_4 üretimi rapor edilmiştir. BMP testinin uygulanışındaki farklılıklar ile birlikte eklenen konsantrasyonların birbirinden farklı olmasının bu farklılığa neden olduğu düşünülmüştür. $Mg(CH_3COO)_2$ için 30 gün sonunda 0.84 M ile yapılan çalışmada 62 mL CH_4, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ için 30 gün sonunda 0.3 M ile yapılan çalışmada ise 32 mL CH_4 hacmi elde edilmiştir. $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'nın biyolojik olarak parçalanabilirliliğinin yüksek olması nedeniyle metan üretiminde artış göstermesine rağmen (Vintiloui ve diğ., 2013; Ansari ve diğ., 2015); BMP testi sonucunda yüksek bir performans göstermediği görülmüştür. Bunun sebebinin, yapılan çalışmalar arasındaki deneysel farklılıklar ile birlikte $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$'nın kullanılan konsantrasyonunun anaerobik aktiviteye yararlı kabul edilen konsantrasyonun çok altında kalması olduğu düşünülmektedir. Ansari ve diğ. (2015) tarafından 30 bar basınca karşılık gelen konsantrasyon ile kesikli İO çalışmalarından elde edilen konsantrasyondaki $Mg(CH_3COO)_2$ ile yapılan çalışmada, yüksek bir kümülatif CH_4 üretimi gözlemlenmesine karşın, tez kapsamında yapılan çalışma sonucunda daha düşük bir CH_4 üretimi gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin, ilgili çalışmadan çok daha düşük konsantrasyonda $Mg(CH_3COO)_2$ eklenmesi olduğu düşünülmüştür. Kullanılan molar konsantrasyonlardan bağımsız olarak BMP testi sonuçları dikkate alındığında, inorganik ÇÇ'ler arasından en yüksek CH_4 üretimi $MgCl_2$ ile; organik ÇÇ'ler arasında en yüksek CH_4 üretimi HCOONa ile yapılan çalışmada görülmektedir. 30 gün sonunda 30 bar basınca karşılık gelen konsantrasyonlarda organik ÇÇ'lerin BMP testi sonuçlarının, inorganik ÇÇ'lerden daha yüksek olduğu, diğer konsantrasyonlar dikkate alındığında ise literatürün aksine inorganik ÇÇ'lerin organik ÇÇ'lerden daha yüksek performans gösterdiği gözlemlenmiştir. Literatürde organik ve inorganik ÇÇ'lerin yer aldığı ve anaerobik aktiviteye etkisinin araştırıldığı 2 çalışmaya (Ansari ve diğ., 2015; Bacaksız, 2019) rastlanmıştır. İki çalışmada da organik ÇÇ'lerin, inorganik ÇÇ'lerden

daha yüksek CH_4 üretimine sahip olduğu belirlenmiştir. Fakat, bu çalışmalardan Ansari ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada, farklı BMP deney seti kullanmış ve tez çalışması kapsamında BMP testinde kullanılan konsantrasyonların çok daha yüksek konsantrasyonda ÇÇ eklenmiştir. Diğer bir çalışma olan Bacaksız (2019) doktora tezi kapsamında, ilgili ÇÇ'lerin 0.1 – 2 M konsantrasyonlarına karşılık gelen miktarda ve farklı C_R hesabı ile oluşturulan konsantrasyonlarda deneyler gerçekleştirilmiştir.

Kesikli İO ve BMP çalışmaları sonuçları ile gerçekleştirilen ÇÇ Seçimi:

- BMP deneyi sonrası elde edilen CH_4 değerleri ile besleme çözeltisi olarak saf su ve sentetik atıksu kullanılan 6 saatlik kesikli İO çalışmaları sonucu elde edilen RSFS değerleri dikkate alınarak farklı senaryolar oluşturulmuştur. Yapılan senaryolarda sentetik atıksu en yüksek "8" önem derecesi ile; saf su ile yapılan çalışmalardan elde edilen İO performans değeri ise en yüksek "7" önem derecesi ile değerlendirilmiş olup; BMP deneyi sonrası elde edilen CH_4 hacimleri ise en yüksek "9" önem derecesi ile değerlendirilmiştir. Sentetik mezbaha atıksuyu ve saf su kullanılan çalışmalardan elde edilen RSFS değerleri, farklı senaryolarda değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu seçilecek ÇÇ, AnOMBR sisteminde kullanılması planlandığından anaerobik aktiviteye olan etkisi daha yüksek önem derecesi ile değerlendirilmiştir. Bu senaryolarda değişken parametre olarak kullanılan BÇ (sentetik atıksu ve saf su, sentetik atıksu, saf su) çeşidi ve değerlendirme türü (uygun ÇÇ bazında/uygun ÇÇ ve molarite bazında) olacak şekilde 6 adet senaryo tasarlanmıştır. BÇ olarak sentetik atıksu ve saf suyun kullanıldığı çalışmalardan alınan RSFS değerleri ile ÇÇ bazında tasarlanan senaryo sonucunda 100 üzerinden 16.7 skor ile en yüksek AHP skoru $MgCl_2$'de gözlemlenmiştir. Bu skorun %58.3'sini İO performansı, %41.7'lik kısmını ise anaerobik performansı oluşturmaktadır. BÇ olarak sentetik atıksu kullanılan çalışmalardan alınan RSFS değerleri ile ÇÇ bazında tasarlanan senaryo sonucunda 100 üzerinden 16.7 skor ile en yüksek AHP skoru $MgCl_2$'de gözlemlenmiştir. Bu skorun %42.9'unu İO performansı, %57.2'lik kısmını ise anaerobik performansı oluşturmaktadır. BÇ olarak saf suyun kullanıldığı çalışmalardan alınan RSFS değerleri ile ÇÇ bazında tasarlanan senaryo sonucunda 100 üzerinden 16.7 skor ile en yüksek AHP skoru $(NH_4)_2SO_4$'te gözlemlenmiştir. Bu skorun %64.5'ini İO performansı, %35.5'lik kısmını ise anaerobik performansı oluşturmaktadır. BÇ olarak sentetik atıksu

ve saf suyun kullanıldığı çalışmalardan alınan RSFS değerleri ile ÇÇ-molarite bazında tasarlanan senaryo sonucunda %5.9 skor ile en yüksek AHP skoru $MgCl_2$'nin 30 bar basınca karşılık gelen 0.47 M'sinde gözlemlenmiştir. Bu skorun %56.9'u İO performansı, %43.1'i anaerobik performanstan kaynaklanmaktadır. BÇ olarak sentetik atıksu kullanıldığı çalışmalardan alınan RSFS değerleri ile ÇÇ-Molarite bazında tasarlanan senaryo sonucunda 100 üzerinden 6.3 skor ile en yüksek AHP skoru $MgCl_2$'nin 30 bar basınca karşılık gelen 0.47 M'sinde gözlemlenmiştir. Bu skorun %37.6'sı İO performansı, %62.4'ü anaerobik performanstan kaynaklanmaktadır. BÇ olarak sentetik atıksu kullanıldığı çalışmalardan alınan RSFS değerleri ile ÇÇ-Molarite bazında tasarlanan senaryo sonucunda 100 üzerinden 6.5 skor ile en yüksek AHP skoru $MgCl_2$'nin 30 bar basınca karşılık gelen 0.47 M'sinde gözlemlenmiştir. Bu skorun %36.1'i İO performansı, %63.9'u ise anaerobik performanstan kaynaklanmaktadır. Tüm senaryolar dikkate alındığında, senaryoların çoğunda $MgCl_2$'nin en yüksek AHP skoru aldığı görülmektedir. Literatürde $MgCl_2$ ile yapılan çalışmalarda, $MgCl_2$'nin su ve atıksu arıtımı uygulamaları için uygun bir ÇÇ olduğu, reaktör içerisinde tuz birikiminin az olması ile anaerobik aktiviteye olumsuz bir etkisinin görülmediği belirlenmiştir (Ge ve diğ., 2013; Ansari ve diğ., 2015; Hu ve diğ., 2017; Zhu ve diğ., 2021). Literatür araştırması sonucunda, İO proseslerinde ÇÇ seçimi hakkındaki çalışmalar arasından 3 adet çalışmada ÇÇ olarak $MgCl_2$'nin kullanıldığı görülmüştür (Achilli ve diğ, 2010; Law ve diğ., 2017; Bacaksız ve diğ., 2021). Bu çalışmaların 2'sinde en uygun ÇÇ'nin $MgCl_2$ olduğuna karar verilmiştir(Achilli ve diğ., 2010; Law ve diğ., 2017). İO prosesleri anaerobik arıtmaya etkisinin incelendiği çalışmalarda yalnızca 1 adet çalışmada ÇÇ olarak $MgCl_2$'nin kullanıldığı görülmüştür (Bacaksız ve diğ., 2021). Bu çalışmada, AHP analizi kullanılmış ve en yüksek AHP skoru alan ÇÇ'lerden birinin $MgCl_2$ olduğu belirlenmiştir. Tez çalışmasının gerçekleştirildiği sentetik mezbaha atıksuyun pH'ının 9'dan düşük olduğu görülmektedir. Mg^+ iyonlarının $Mg(OH)_2$ halinde çökelmesi için pH>9 olmalıdır. Bu nedenle yapılan çalışmada yüksek İO performansı göstermiş ÇÇ'ler arasından membran üzerinde inorganik kirlenme riskinin daha az olduğu belirtilen ÇÇ, $MgCl_2$'dir (Achilli ve diğ., 2010). Law ve diğ., (2017) yaptıkları çalışmada, NaCl ve $MgCl_2$'yi karşılaştırmış ve $MgCl_2$'nin nispeten düşük J_S'sinin sebebinin katyon çapının büyüklüğü olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, mezbaha atıksularının AnOMBR ile arıtımı için en uygun

ÇÇ'nin $MgCl_2$ olduğuna karar verilmiştir. Uzun süreli AnOMBR çalışmaları kapsamında, 2 adet çalışmada ÇÇ olarak $MgCl_2$ kullanıldığı görülmüştür (Li ve diğ., 2017b; Zhu ve diğ., 2021). Bu çalışmalardan Li ve diğ. (2017b), $MgCl_2$'nin kullanılma sebebinin Mg gibi iki değerlikli metallerin klorürlerinin, Na ve K gibi tek değerli metallerin klorürlerinden daha fazla biyokütle büyümesini desteklediği belirtilmiştir. Zhu ve diğ. (2021) yaptıkları çalışmada, NaCl ve $MgCl_2$'yi uzun süreli AnOMBR sisteminde kullanarak karşılaştırmış ve $MgCl_2$ ile yapılan AnOMBR çalışmasında sistemin içinde tuz birikmesinin NaCl'ye nazaran daha az olduğu, arıtma performansı olarak aralarında bir fark olmamasına rağmen $MgCl_2$ ile CH_4 üretiminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Aynı çalışmada $MgCl_2$'nin J_W değerinde hızlı bir düşüşe sebep olduğu, bunun sebebinin $MgCl_2$'nin daha yüksek membran kirlenmesi ve ICP'ye neden olduğunu belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada EPS yapısı dikkate alınmış ve $MgCl_2$'de daha yüksek EPS konsantrasyonunun bulunmasının $MgCl_2$'deki Mg iyonlarının EPS ile katyonik bağ oluşturarak biyokirlenmeyi arttırabildiği, yapılan analizler sonucunda $MgCl_2$ ile gerçekleşen çalışmada protein benzeri maddelerin membran kirlenmesinde daha etkili olduğu, mikrobiyal analizler sonucunda ise $MgCl_2$'nin mikrobiyal çeşitliliğe katkı sağladığı belirtilmiştir.

Membran Otopsi Analizi Çalışmaları:

- Temiz ve kirli İO membranlarında yapılan SEM analizi sonucunda, temiz İO membranının yüzeyinin sarmal yapıda olduğu görülmüştür. Kirli İO membranlarında yüzey görüntüleri dikkate alındığında, membran yüzeyinde çökeleklerin olduğu fakat membranın sarmal yapısının bozulmadığı görülmektedir. Bunun sebebinin, İO membranların yüksek iyon giderimine sahip olması ve sonuç olarak +2 değerlikli Mg iyonlarının membran yüzeyinde tutulmuş olması olduğu düşünülmektedir (Achilli ve diğ., 2010; Bacaksız, 2019). Ayrıca, kesit görüntüleri dikkate alındığında kirlenmenin membran porlarında ve yüzeyinde gerçekleştiği görülmüştür. EDX analizi sonucunda CTA membranı içeriğini oluşturan C ve O elementlerinin yanısıra ÇÇ'den kaynaklı Mg ve Cl elementlerinin de bulunduğu gözlemlenmiştir. Artan ÇÇ konsantrasyonu ile EDX spektrumunda Mg ve Cl elementlerinin kütlece yüzdelerinde artış olduğu görülmüştür.
- Temiz ve kirli İO membranlarının FT-IR spektrumları dikkate alındığında hem temiz hem de kirli İO membranlarının CTA membranının karakteristik bant piklerine sahip

olduğu görülmüştür. Artan ÇÇ konsantrasyonunun membran yapısında kalıcı bir değişiklik yaratmadığı, FT-IR spektrumlarını değiştirecek kadar bir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir.

- Temas açıları dikkate alındığında, temiz İO membranının temas açısının 70.3^0 ile literatürde yer alan CTA membranı çalışmalarında belirlenen aralıkta olduğu görülmüştür. Kirli İO membranlarında artan konsantrasyon ile temas açısı değerinin arttığı ve böylece membranın daha hidrofobik hale geldiği belirlenmiştir.
- AFM analizi sonucunda ise, membran yüzeyinde birikme gözlemlenmiş ve R_{rms} değerinin artan ÇÇ konsantrasyonu ile artış gösterdiği ve yüzeyin daha pürüzlü hale geldiği belirlenmiştir. Artan yüzey pürüzlülüğü membranın daha hidrofobik hale gelmesine sebep olmaktadır (Balcıoğlu, 2019). Temas açısı ve AFM analizinin bu sebeple benzer sonuçlar gösterdiği belirlenmiştir.
- Yapılan membran otopsi analizleri sonucunda, kirli İO membranlarında kirlenmenin membranın yüzey ve kesitinde $MgCl_2$'nin birikmesi ile gerçekleştiği ve bu kirlenmenin membran yapısına ciddi bir zarar vermemekle birlikte membran yüzeyinin daha hidrofobik ve pürüzlü hale geldiği görülmüştür.

Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar neticesinde;

- AnOMBR sistemleri için kullanılabilecek bir ön eleme prosedürü geliştirilmiş, en uygun ÇÇ seçimi konusunda AHP analizinin uygulanabilir bir analiz olduğu belirlenmiştir.
- AHP analizi ile 18 ÇÇ arasından 8 ÇÇ'nin; osmotik basınç, maliyet, İO performansı ve inhibisyon değeri açısından öne çıktığı gözlemlenmiştir.
- 8 ÇÇ'nin farklı konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kesikli İO ve BMP testi çalışmaları sonuçları ile gerçekleştirilen AHP analizi sonucunda mezbaha endüstrisi atıksularının AnOMBR sistemleri ile arıtımında kullanılabilecek en uygun ÇÇ'nin $MgCl_2$ olduğu belirlenmiştir.

Gelecek çalışmalar için;

- İleriki çalışmalarda, mezbaha endüstrisi atıksularının AnOMBR sistemleri ile arıtımında $MgCl_2$ ile uzun süreli AnOMBR çalışmalarının gerçekleştirilmesinin araştırılması; arıtma verimi, membranda kirlenmesi, süzüntü kalitesi vb. parametreler

dikkate alınarak ilgili ÇÇ'nin uzun süreli çalışmalarda uygulanabilirliğinin araştırılması önerilmektedir.

- Mezbaha endüstrisi gibi yüksek oranda kirletici konsantrasyonuna sahip endüstriyel atıksuların AnOMBR sistemleri ile arıtılmasında yüksek İO performansı gösteren inorganik ÇÇ'ler ile, anaerobik arıtma performansı yüksek organik ÇÇ'lerin farklı oranlarda karışımlarını içeren karışım ÇÇ'leri ve sentez ÇÇ'lerin AnOMBR sistemlerinde uygulanabilirliğinin araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Achilli, A., Cath, T.Y., 2010, Selection of inorganic–based draw solutions for forward osmosis applications, *Journal of Membrane Science*, 364, 233–241.
- Alvarez, M.J., 2003, *Biomethanization of The Organic Fraction Of Municipal Solid Wastes*, Iwa Publishing, London, 1–43.
- Amani, T., Nosrati, M., Sreekrishnan, T.R., 2010, Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects — a review, *Environmental Reviews*, 18, 255–278.
- Anderson, G.K., Donnelly, T., McKeown, K.J., 1982, Identification and control of inhibition in anaerobic treatment of industrial wastewaters, *Process Biochemistry*, 17, 28–32.
- Ansari, A.J., Faisal, I.H., Wenshan, G., Hao, H., William, E.P., Long, D., 2015, Selection of forward osmosis draw solutes for subsequent integration with anaerobic treatment to facilitate resource recovery from wastewater, *Bioresource Technology*, 191, 30–36.
- Aquino, S.F., Stuckey, D.C., 2007, Bioavailability and toxicity of metal nutrients during anaerobic digestion, *Journal of Environmental Engineering*, 133(1), 28–35.
- Arcanjo, G.S., Ricci, B.C., dos Santos C.R., Costa, F.C.R., Silva, U.C.M., Mounteer, A.H., Koch, K., da Silva, P.R., Santos, V.L., Amaral, M.C.S., 2021, Effective removal of pharmaceutical compounds and estrogenic activity by a hybrid anaerobic osmotic membrane bioreactor – membrane distillation system treating municipal sewage, *Chemical Engineering Journal*, 416, 129151.
- Aslan, M., 2006, *Membran Teknolojileri*, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Ankara.
- Astals, S., Batstone, D.J., Tait, S., Jensen, P.D., 2015, Development and validation of a rapid test for anaerobic inhibition and toxicity, *Water Research*, 81, 208–215.
- Awad, A., Jalab, R., Minier-Matar, J., Adham, S., Nasser, M.S., Judd, S.J., 2019, The status of forward osmosis technology implementation, *Desalination*, 461, 10–21.
- Babich, H., Stotzky, G., 1983, Toxicity of nickel to microbes: environmental aspects, *Advance Application of Microbiology*, 195–265.

- Bacaksız, A.M., 2014, Anaerobik Membran Biyoreaktörde (AnMBR) membran kirlenme mekanizmalarının araştırılması: İlaç endüstrisi uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Bacaksız, A.M., 2019, Bira endüstrisi atıksularının anaerobik osmotik membran biyoreaktörlerde arıtımı, Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Bacaksız, A.M., Kaya, Y., Aydıner, C., 2021, Techno-economic preferability of cost-performance effective draw solutions for forward osmosis and osmotic anaerobic bioreactor applications, *Chemical Engineering Journal*, 410, 127535.
- Balch, W.E., Fox, G.E., Magnum, L.J., Woese, C.R., Wolfe, R.S., 1979, Methanogenesis: Reevaluation of a unique biological group, *Microbiology Reviews*, 143, 260–296.
- Blandin, G., Verliefde, A.R., Tang, C.Y., Childress, A.E., Clech, P.L., 2013, Validation of assisted forward osmosis (AFO) process: impact of hydraulic pressure, *Journal of Membrane Science*, 447, 1–11.
- Borsalani, A., Ghomsheh, S.M.T., Mirzaei, M., Azimi, A., 2019, Evaluation of direct osmosis high salinity (DO HS) method by nitrate salts as draw solution in fouled RO membrane cleaning, *Eurasian Chemical Communications*, 491–504.
- Bowden, K.S., Achilli, A., Childress, A.E., 2012, Organic ionic salt draw solutions for osmotic membrane bioreactors, *Bioresource Technology*, 122, 207–216.
- Boussu, B., Van der Bruggen, B., Volodin, A., Snauwaert, J., Haesendonck, C.V., Vandecasteele, C., 2005, Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (2), 632-638.
- Bozkurt, H., 2013, Mezbaha ve Sızıntı Sularının Anaerobik Yukarı Akışlı Reaktörde Arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa.
- Burn, S., Muster, T., Kaksonen, A., Tjandraatmadja, G., 2013. Resource Recovery from Wastewater: A Research Agenda. *Water Environment Research Foundation.*
- Cath, T.Y., Childress, A.E., Elimelech, M., 2006, Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, *Journal of Membrane Science*, 281, 70–87.

- Chang, H. M., Sun, Y.C., Chien, I.C., Chang, W. S., Ray, S. S., Cao, D. T. N, Duong, C.C., Chen, S.S., 2019, Innovative upflow anaerobic sludge osmotic membrane bioreactor for wastewater treatment, *Bioresource Technology*, 287, 121466.
- Chang, H.M., Chen, S.S., Lu, M.Y., Duong, C.C., Nguyen, N.C., Chang, W.C., Ray, S.S., 2018, Mesophilic microfiltration–anaerobic osmotic membrane bioreactor–membrane distillation hybrid system for phosphorus recovery, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94 (4), 1230−1239.
- Chekli, L., Kim, Y., Phuntsho, S., Li, S., Ghaffour, N., Leiknes, T.O., Shon, H.K., 2017, Evaluation of fertilizer–drawn forward osmosis for sustainable agriculture and water reuse in arid regions, *Journal of Environmental Management*, 187, 137–145.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008, Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technology*, 99, 4044–4064.
- Chen, J. L., Ortiz, R., Steele, T.W.J., Stuckey, D. C., 2014(a), Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review, *Biotechnology Advances*, 32, 1523–1534.
- Chen, L., Gu, Y., Cao, C., Zhang, J., Ngb, J. W., Tang, C., 2014(b), Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low–strength wastewater treatment, *Water Research*, 50, 114–123.
- Chen, L., Hou, Q., Zhang, X., Chen, Z., Wang, Y., Liu, S., 2019, Effects of salinity on the biological performance of anaerobic membrane bioreactor, *Journal of Environmental Management*, 238, 263–273.
- Cheng, Z.L., Lib, X., Chung, T.S., 2018, The forward osmosis-pressure retarded osmosis (FOPRO) hybrid system: A new process to mitigate membrane fouling for sustainable osmotic power generation, *Journal of Membrane Science*, 559, 63–74.
- Chun Y., Mulcahy, D., Zou, L., Kim, I.S., 2017, A short review of membrane fouling in forward osmosis processes, *Membranes*, 7(2), 3−23.
- Chung, T.S., Luo, L., Wan, C.F., Cui, Y., Amy, G., 2015, What is next for forward osmosis (FO) and pressure retarded osmosis (PRO), *Separation and Purification Technology*, 156, 856–860.
- Cornelissen, E.R., Harmsen, D.J.H., Beerendonk, E.F., Qin, J.J., Kappelhof, J.W.M.N., 2011, Effect of draw solution type and operational mode of forward osmosis with lab-scale membranes and a spiral wound membrane module, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 1 (3), 133–140.

- Demir, A., Kanat, G., Debik., 2000, *Atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar*, Y.T.Ü. Kütüphane ve Dökümantasyon Merkezi, Sayı: YTÜ. indk-2000.0586 ISBN: 975-461-256-2.
- Duncan, l., Foster, E.M., 1968, Effect of sodium nitrite, sodium chloride, and sodium nitrate on germination and outgrowth of anaerobic spores, *American Society for Microbiology*, 16–2, 406–411.
- Eldem, N.Ö., 2004, Anaerobik arıtmada amonyak inhibisyonu, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Erkuş, F.Ş., 2012, Anaerobik arıtma Prosesinde Ağır Metal İnhibisyonu/Toksisitesi Kontrolü, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Eyvaz, M., 2016, Treatment of brewery wastewater with electrocoagulation: ımproving the process performance by using alternating pulse current, *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 4988−5008.
- Gao, Y., Fang, Z., Chen, C., Zhu, X., Liang, P., Qiu, Y., Zhang, X., Huang, X., 2020, Evaluating the performance of inorganic draw solution concentrations in an anaerobic forward osmosis membrane bioreactor for real municipal sewage treatment, *Bioresource Technology*, 307, 123254.
- Gao, T., Zhang, H., Xu, X., Teng, J., Lu, M., 2021, Enhanced water and energy recovery from anaerobic osmotic membrane bioreactors treating waste activated sludge based on the draw solution concentration and temperature regulation, *Chemical Engineering Journal*, 417, 129325.
- Ge, Q., Su, J., Amy, G.L., Chung, T.S., 2012, Exploration of polyelectrolytes as draw solutes in forward osmosis processes, *Water Research*, 46, 1318–1326.
- Ge, Q., Ling, M., Chung, T.S., 2013, Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future, *Journal of Membrane Science*, 442, 225–237.
- Gençsoy, E.B., 2003, Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Grady, C.P.I., Daigger, G.T., Lim, H.C., 1999, *Biological wastewater treatmen*t, Marcel Dekker Inc., New York.

- Gu, Y., Chen, L., Ng, J.W., Lee, C., Chang, V.W., Tang, C.T., 2015, Development of anaerobic osmotic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment at mesophilic condition, *Journal of Membrane Science*, 490, 197–208.
- Guizani, M, Endo T., Ito, R., Funamizu, N., 2020, Polyethylene Glycol-Coated Magnetic Nanoparticles-Based Draw Solution for Forward Osmosis, *Sanitation Value Chain*, 4, 027–037.
- Guo, W., Ngo, H.H., Li, J., 2012, A mini-review on membrane fouling, *Bioresource Technology*, 122, 27–34.
- Hamdan, M., Sharif, A.O., Derwish, G., Al–aibi, S., 2015, Draw solutions for forward osmosis process: Osmotic pressure of binary and ternary aqueous solutions of magnesium chloride, sodium chloride, sucrose and maltose, *Journal of Food Engineering*, 155, 10–15.
- Hancock, N.T., Xu, P., Heil, D.M., Bellona, C., Cath, T.Y., 2011, Comprehensive bench–and pilot–scale investigation of trace organic compounds rejection by forward osmosis, *Environmental Science and Technology*, 45(19), 8483–8490.
- Haupt, A., Lerch, A., 2018, Forward osmosis application in manufacturing ındustries: a short review, *Membranes*, 8, 47.
- He, Z., Geng, S., Wang, L., Cai, C., Wang, J., 2016, Improvement of mineral nutrient concentrations and pH control for the nitrite–dependent anaerobic methane oxidation process, *Separation and Purification Technology*, 162, 148–153.
- Heo, J., Chu, K.H., Her, N., Im, J., 2016, Organic fouling and reverse solute selectivity in forward osmosis: Role of working temperature and inorganic draw solutions, *Desalination*, 389, 162–170.
- Holloway, R. W., Childress, A. E., Dennett, K. E., Cath, T. Y., 2007, Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate, *Water Research*, 41, 4005–4014.
- Hou, D., Lu, L., Sun, D., Ge, Z., Huang, X., Cath, T.Y., Ren, Z.J., 2017, Microbial electrochemical nutrient recovery in anaerobic osmotic membrane bioreactors, *Water Research*, 114, 181–188.
- Hu, T., Wang, X., Wang, C., Li, X., Ren, Y., 2017, Impacts of inorganic draw solutes on the performance of thin-film composite forward osmosis membrane in a microfiltration assisted anaerobic osmotic membrane bioreactor, *The Royal Society of Chemistry*, 7, 16057–16063.

- Huang, H., 2012, Treatment of anaerobic digester effluents of nylon wastewater through chemical precipitation and a sequencing batch reactor process, *Journal of Environmental Management*, 101, 68–74.
- Islam, S., Sultana, S., McCutcheon, J. R., Rahaman, S., 2019, Treatment of fracking wastewaters via forward osmosis: Evaluation of suitable organic draw solutions, *Desalination*, 452, 140–158.
- Jamil, S., Jeong, S., Vigneswaran, S., 2016, Application of pressure assisted forward osmosis for water purification and reuse of reverse osmosis concentrate from a water reclamation plant, *Separation and Purification Technology*, 171, 182–190.
- Jin, B., Wang, S., Xing, L., Li, B., Peng, Y., 2016, Effect of salinity on enhancing waste activated sludge alkaline fermentation at different temperatures, *Water Resources*, 45, 18–27.
- Kargı, F., 1998, *Çevre mühendisliğinde biyoprosesler*, 7. bs., Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Kim, S., 2014, Scale-up of osmotic membrane bioreactors by modeling salt accumulation and draw solution dilution using hollow−fiber membrane characteristics and operation conditions, *Bioresource Technology*, 165, 88–95.
- Kim, Y., Chekli, L., Shim, W.G., Phuntsho S., Li., Ghaffour, N., Leiknes, T.O., Shon, H.K., 2016, Selection of suitable fertilizer draw solute for a novel fertilizer–drawn forward osmosis–anaerobic membrane bioreactor hybrid system, *Bioresource Technology*, 210, 26–34.
- Kim, Y., Li, S., Chekli, L., Phuntsho, S., Ghaffour, N., Leiknes, T.O., Shon, H.K., 2017, Influence of fertilizer draw solution properties on the process performance and microbial community structure in a side-stream anaerobic fertilizer-drawn forward osmosis– ultrafiltration bioreactor, *Bioresource Technology*, 240, 149–156.
- Krishnanand, Y., Maillacheruvu, Y., Parkin, G.F., Peng, C. Y., Kuo, W.C., Oonge, Z. I., Lebduschka, V., 1993, Sufilde toxicity in anaerobic systems fed sulfate and various organics, *Water Environment Research*, 65, 100–109.
- Lay, W.C.L., Zhang, J., Tang, C., Wang, R., Liu, Y., Fane, A.G., 2012, Factors affecting flux performance of forward osmosis systems, *Journal of Membrane Science*, 294–295, 151–168.

- Lee, L.W., Zhu, X., Liu, Z., Gao, Y., Chen, C., Huang, X., 2021, Probing the key foulants and membrane fouling under increasing salinity in anaerobic osmotic membrane bioreactors for low-strength wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 413, 127450.
- Lew, B., Tarre, S., Beliavski, M., Dosoretz, C., Green, M., 2009, Anerobic membran bioreactor (AnMBR) for domestic wastewater treatment, *Desalination*, 242, 251–257.
- Li, S., Kim, Y., Phuntsho, S., Chekli, L., Shon, H. K., Leiknes, T., Ghaoffour, N., 2017(a), Methane production in an anaerobic osmotic membrane bioreactor using forward osmosis: Effect of reverse salt flux, *Bioresource Technology*, 239, 285–293.
- Li, F. Xia, Q., Gao, Y., Cheng, Q., Ding, L., Yang, B., Tian, Q., Ma, C., Sand, W., Liu, Y., 2017(b), Anaerobic biodegradation and decolorization of a refractory acid dye by a forward osmosis membrane bioreactor, *Water Resource Technology*, 4, 272–280.
- Linares, R., Li, Z., Quintanilla, V.Y., Li, Q., 2013, Cleaning protocol for a FO membrane fouled in wastewater reuse, *Desalination and Water Treatment*, 1, 3–4.
- Liu, W, Song, X., Zhang B., Luo, W., 2020, Anaerobic osmotic membrane bioreactor for wastewater treatment and reclamation, *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 241–258.
- Lutchmiah, K., Verliefde, A.R.D., Roest, K., Rietveld, L.C., Cornelissen, E.R., 2014, Forward osmosis for application in wastewater treatment: a review, *Water Research*, 58, 179–197.
- Martinetti, C.R., Childressa, A.E., Cath, T.Y., 2009, High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 31, 31–39.
- Mazlan, N.M., Marchetti, P., Maples, H.A., Gu, B., Karan, S., Bismarck, A., Livingston, A.G., 2016, Organic fouling behaviour of structurally and chemically different forwardosmosis membranes- a study of cellulose triacetate and thin film composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 520, 247–261.
- McCartney, D.M., Oleskiewicz, J.A., 1993, Competition between methanogens and sulfate reducers: effect of COD-sulfate ratio and acclimation, *Water Environment Research*, 65 (6), 655–664.
- McCarty, P.L., McKinney, R.E., 1961(a), Salt toxicity in anaerobic digestion, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 33, 399–415

- McCarty, P.L., McKinney, R. E.,1961(b), Volatile acid toxicity in anaerobic digestion, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 33(3), 223–232.
- McCarty, P.L., 1964, Anaerobic waste treatment Fundamentals, Part III, *Toxic materials and their control*, Public Works, 95, 91–94.
- Mi, B., Elimelech, M., 2010, Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents, *Journal of Membrane Science*, 348, 337–345.
- Mohammadifakhr, M., Grooth, J., Roesink, H.D.W., Kemperman, A.J.B, 2020, Forward osmosis: a critical review, *Processes*, 8, 404.
- Mudhoo, A., Kumar, S., 2013, Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10, 1383–1398.
- Nguyen, H.T., 2015, A newclass of draw solutions for minimizing reverse salt flux to improve forward osmosis desalination, *Science of the Total Environment*, 538, 129–136.
- Nguyen, N. C., Duong, H. C., Chen, S. S., Nguyen, H. T., Ngo, H. H., Guo, W., Le, H. Q., Duong, C. C., Trang, L. T., Le, A. H., Bui, X. T., Nguyen, P. D., 2020, Water and nutrient recovery by a novel moving sponge – Anaerobic osmotic membrane bioreactor – Membrane distillation (AnOMBR-MD) closed-loop system, *Bioresource Technology*, 312, 123573.
- Oleszkiewicz, J.A., Sharma, V.K., 1990, Stimulation and inhibition of anaerobic process by heavy metals – a review, *Biological Wastes*, 3145, 67.
- Öztürk, İ., 1999, *Anaerobik biyoteknoloji ve atık arıtımındaki uygulamaları*, s.11–46, Su Vakfı Yayınları, Istanbul.
- Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., 2005, *Atıksu arıtmının esasları, evsel, endüstriyel atıksu arıtımı ve arıtma çamurlarının kontrolü*, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları.
- Öztürk, İ., 2007, *Anaerobik arıtma ve uygulamaları*, Su Vakfı Yayınları.
- Parveen, F., Hankins N., 2019, Comparative performance of nanofiltration and forward osmosis membranes in a lab-scale forward osmosis membrane bioreactor, *Journal of Water Process Engineering*, 28, 1–9.

- Phuntsho, S., 2011, A novel low energy fertilizer driven forward osmosis desalination for direct fertigation: Evaluating the performance of fertilizer draw solutions, *Journal of Membrane Science*, 375, 172–181.
- Rodrigues, F., 2005, Sugar metabolism in yeasts: an overview of aerobic and anaerobic glucose catabolism, Clinical Mycology Group, Life and Health Sciences Research Institute, 6, 101–120.
- Saaty, T.L., 2008, Decision making with the analytic hierarchy process, *International Journal of Services Sciences*, 1, 83–97.
- Sakthivel, P.C., Kamra, D.N., 2012, Effect of sodium nitrate and nitrate reducing bacteria on in vitro methane production and fermentation with buffalo rumen liquor, *Journal of Animal Science*, 6, 812–817.
- Schuchmann K, Müller V., 2016, Energetics and application of heterotrophy in acetogenic bacteria, *Application of Environmental Microbiology*, 82, 4056–4069.
- Shaffer, D. L., Werber, J. R., Jaramillo, H., Lin, S., Elimelech, M., 2015, Forward osmosis: Where are we now, *Desalination*, 356, 271–284.
- Show, K.Y., Lee, D.J., 2017, Anaerobic Treatment versus Aerobic Treatment, Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, *Biological Treatment of Industrial Effluents*, 205–230.
- Song, Y.C., Kim, M., Shon, H., Jegatheesan, V., Kim, S., 2018, Modeling methane production in anaerobic forward osmosis bioreactor using a modified anaerobic digestion model No:1, *Bioresource Technology*, 264, 211–218.
- Speece, R. E., 1996, *Anaerobic Biyotechnology For Industrial Wastewaters*, pp. 36, Archae Press, USA.
- Straub, A.P., Yip, N.Y., Elimelech, M., 2014, Raising the bar: increased hydraulic pressure allows unprecedented high power densities in pressure-retarded osmosis, *Environmental Science and Technology*, 1, 55–59.
- Stuart, B., 2004, *Infared spectroscopy: fundamentals and applications*, Wiley, 4, 1−208.
- Sun, Y., Tian, J., Zhao, Z., Shi, W., Liu, D., Cui, F., 2016, Membrane fouling of forward osmosis (FO) membrane for municipal wastewater treatment: A comparison between direct FO and OMBR, *Water Research*, 104, 330−339.

- Suwaileh, W., Johnson, D., Hilal, N., 2019, Brackish water desalination for agriculture: Assessing the performance of inorganic fertilizer draw solutions, *Desalination*, 456, 53–63.
- Thomas, S., 2011, Differing effects of glycerin on anaerobic codigestion of mixed substrates in bench–scale assays and sub pilot–scale reactors, *Agricultural and Biosystems Engineering*, 519, 1–13.
- Tian, H., Fotidis, I.A., Kissas, K., Angelidaki, I., 2017, Effect of different ammonia sources on aceticlastic and hydrogenotrophic methanogens, *Bioresource Technology*, doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.081.
- Ülkü, A.B., 2006, Anaerobik Arıtma Sisteminin Modellenmesi ve Kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Van den Berg, L., Lentz, C. P., Athey, R. J., Rooke, E. A., 1974, Assesment of methanogenic activity in anaerobic digestion: apparatus and method, *Biotechnology Bioengineering*, 16, 1459–1469.
- Wang, X., Wang, C., Tang, C.Y., Hu, T., Li, X., Ren, Y., 2017(a), Development of a novel anaerobic membrane bioreactor simultaneously integrating microfiltration and forward osmosis membranes for low strength wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, 527, 1–7.
- Wang, X., Hu, T., Wang, Z., Li, X., Ren, Y., 2017(b), Permeability recovery of fouled forward osmosis membranes by chemical cleaning during a long−term operation of anaerobic osmotic membrane bioreactors treating low−strength wastewater, *Water Research*, 123, 505–512.
- Wang, H., Wang, X., Meng, F., Li, X., Ren Y., She, Q., 2019, Effect of driving force on the performance of anaerobic osmotic membrane bioreactors: New insight into enhancing water flux of FO membrane via controlling driving force in a two-stage pattern, *Journal of Membrane Science*, 569, 41–47.
- Wang, X., Zhang, J., Chang, W.C., She, Q., Tang, C.Y., 2018, Removal of cytostatic drugs from wastewater by an anaerobic osmotic membrane bioreactor, *Chemical Engineering Journal*, 339, 153–161.
- Wang, X., Wang, H., Xie, M., 2020, Secret underneath: Fouling of membrane support layer in anaerobic osmotic membrane bioreactor (AnOMBR), *Journal of Membrane Science*, 614, 1185530.

- Wu, Y., Wang, X., Xiang Tay, M. Q., Oh, S., Yang, L., Tang, C., Cao, B., 2017, Metagenomic insights into the influence of salinity and cytostatic drugs on the composition and functional genes of microbial community in forward osmosis anaerobic membrane bioreactors, *Chemical Engineering Journal*, 326, 462–469.
- Yadav, S., Ibrar, I., Bakly, S., Khanafer, D., Altaee, A., Padmanaban, V.C., Samal, A. K., Hwari, A. H., 2020, Organic fouling in forward osmosis, a comprehensive review, *Water*, 12, 1505.
- Yenigün, O., Demirel, B., 2013, Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review, *Process Biochemistry*, 48, 901–911.
- 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.
- Yüzer, B., 2012, Investigation of heavy metals and ammonia inhibition on anaerobic reactor, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Zhang, H., Jiang, W., Cui, H., 2017, Performance of anaerobic forward osmosis membrane bioreactor coupled with microbial electrolysis cell (AnOMEBR) for energy recovery and membrane fouling alleviation, *Chemical Engineering Journal*, 321, 375–383.
- Zhang, H., Zhang, X., Yu, M., Wang, Y., Yang, F., 2019, Performance of anaerobic forward osmosis membrane bioreactor (AnOMBR) for dissolved gases transfer and energy recovery, *Journal of Cleaner Production*, 235, 943–952.
- Zhao, S., Zou, L., Tang, C. Y., Mulcahy, D., 2012, Recent developments in forward osmosis: opportunities and challenges, *Journal of Membrane Science*, 396, 1–21.
- Zhu, X., Lee, L. W., Song, G., Zhang, X., Gao, Y., Yang, G., Luo, S., Huang, X., 2021, Deciphering mono/multivalent draw solute-induced microbial ecology and membrane fouling in anaerobic osmotic membrane bioreactor, *Water Research,* 352–361.